



Universidad de Granada
Departamento de Química Orgánica

**Estudio Computacional sobre la Naturaleza del
Enlace Carbono-Metal: Análisis Topológico
QTAIM y ELF**

Por

Isaac Vidal Daza

Licenciado en Química

Los abajo firmantes:

José Antonio Dobado Jiménez (Director y Tutor) y Santiago Melchor Ferrer (Director)

CERTIFICAN que la presente Tesis, titulada:

Estudio Computacional sobre la Naturaleza del Enlace Carbono-Metal: Análisis Topológico QTAIM y ELF

ha sido realizada por Isaac Vidal Daza en el Departamento de Química Orgánica, y autorizan su presentación para defensa pública para optar al grado de Doctor.

Fdo. _____

José Antonio Dobado Jiménez

Fdo. _____

Santiago Melchor Ferrer

Agradecimientos.

Primero, quiero agradecer al Ministerio de Ciencia y Tecnología (BQU2002-01207) la financiación recibida sin la cual parte de este trabajo no habría sido posible. De igual modo agradecer los medios suministrados por la Universidad de Granada, a través del Centro de Servicios de Informática y Redes de Comunicaciones (CSIRC), quienes han suministrado el valioso tiempo de cálculo necesario para este trabajo. Agradecer también el inestimable apoyo aportado por la Junta de Andalucía al FQM-174 GMDM (Grupo de Modelización y Diseño Molecular). También quiero expresar mi agradecimiento a los profesores B. Silvi y R. F. W. Bader por el desarrollo de los programas empleados para analizar la densidad electrónica.

Una vez resuelto el trámite de los agradecimientos oficiales, voy contar cómo han sido estos cuatro años de tesis para posteriormente pasar a los agradecimientos.

Durante estos años, la ilusión y las ganas por aprender cosas nuevas han sido algo fundamental. Ha sido como volver a ser niño, cuando quería hacer los inventos del equipo A, saber como funcionaba el “coche fantástico” o imitar a McGyver con sus experimentos. En aquella época siempre iba por mi casa con el destornillador, desmontando todo aparato que se plantaba por delante. Esto suponía un disgusto para mis padres (*era más peligroso que McGyver en un ferretería*), porque siempre me sobraban tornillos y terminaba rompiendo las cosas. Por lo que de vez en cuando, me daban veinte duros para que me comprara un reloj en lo de *morenito* para desmontarlo, apaciguando así mi sed de conocimiento, jejeje.

Pero me fui haciendo grande, y esa curiosidad por conocer como funcionaban las cosas, se perdió.

Durante los dos primeros años de carrera, esa ilusión por aprender volvió a aparecer, sobre todo cuando escuché hablar por vez primera del GMDM. Estaba en segundo de Química y la asociación de alumnos había organizado unas jornadas de divulgación. En estas, varios profesores exponían sus líneas de investigación. La que más me impresionó, y a su vez me pareció más rara, fue la de un profesor del departamento de Química Orgánica que tenía barba (Pepe Molina) y que llegó acompañado por la profesora de Química Orgánica II (Lola). Ese hombre, que en un principio yo esperaba que hablase sólo de Química Orgánica, empezó a hablar de muchas cosas menos de eso, que si átomos en moléculas, complejos inorgánicos, nanotubos de carbono. En ese momento pensé, “*que cosas más raras hace este hombre, si es Orgánico, ¿por qué hace cosas de Química Inorgánica o Química Física?*”. Al terminar la charla, me surgió la duda de si algún día yo podría llegar a entender lo que había dicho ese hombre.

Pero después de esto, vinieron los años oscuros de la carrera, en los que intentaron convertirme en una fotocopiadora humana. Terminando tercero, otro que se resistía a ser fotocopiadora (Dani) y yo, nos enteramos de que la Universidad daba unas becas que te permitían entrar en un departamento e iniciarte en eso de la investigación. Llego la hora de solicitarlas, y fui a hablar con la profesora que había tenido en Química Orgánica II, para ver si me aceptaban o no. Todavía recuerdo los nervios que pasé.

Una vez dentro del grupo, y ya siendo un presagio de lo que iba a ser mi futuro, la primera palabra que aprendí no estaba relacionada con la química, si no con la informática. Era la palabra demonio, Santiago y Jose me la explicaron, pero no entendí nada, en eso momento dije ¡ay que ver donde me he metido!.

Una vez terminada la carrera, y ya dentro del GMDM, tenía claro que lo próximo que quería hacer era la tesis, aunque eso estaba difícil, ya que el castigo que tuve por no convertirme en una fotocopidora fue un expediente normal y no sobresaliente, no consiguiendo beca para hacer la tesis en el GMDM. Por esto, durante estos cuatro años se puede decir que he hecho la tesis a media jornada. Durante el primer año, estuve cuatro meses con Alfonso en la EEZ, dónde desde el primer momento me sentí como en casa. El segundo año estuve de casa en casa dando clases particulares.

En el comienzo del tercero, se me presentaron tres posibilidades, una, ir a Finlandia de estancia, dos, volver a la EEZ con Alfonso durante seis meses, y la última, coger una beca del Servicio de Informática (CSIRC) de la Universidad. La elección no era fácil, pero al final, como siempre, guiado por los buenos consejos de Jose, Lola y Santiago, opté por la última opción.

Cómo resumen de estos cuatro años, no solo he tenido la posibilidad de aprender muchas cosas, si no también de conocer a personas estupendas, a las que tengo mucho que agradecer.

Primero, agradecer a mis padres, a mi hermana y a Cristina todo el apoyo que me han dado durante este tiempo. Por entender y aguantar los cabreos que me cogía cuando no me salía algo, y por estar ahí para cuando me han hecho falta. A Cristina, por aguantar mis “ausencias presentes”, esos momentos en los que ella me hablaba pero yo no la escuchaba porque estaba inmerso en mis moléculas, o cuando le iba a decir algo cariñoso, y le decía “*vanadio*” en vez de decir...jejeje, que no lo digo eh!. A Josema, por el interés que ha mostrado siempre por como llevaba la tesis.

A toda mi familia, abuela, tíos y tías, por estar siempre interesados por mi bienestar y por como me iban las cosas.

También, agradecer a todos los del área de Sistemas de Investigación (Jesús, Jose, Juan, Antonio, Juan Miguel, Alfonso y María Angustias) del Servicio de Informática no solo por todas las cosas que me han enseñado, si no también por toda la confianza depositada en mí desde el primer momento que entré al CSIRC.

Cómo no, a Diego, Juanma, Javi y Guille, por haber estado siempre ahí para resolver alguna duda o problema.

A todos los de Loja, Manolo (Gámiz y Astorga), Ripoll, Francis, Raúl, Pike, David, Polo, Sandra, Paqui, Gómez, ... por esos fines de semana anti-estrés, además de por su amistad. (Seguro que se me olvida mucha gente, pero a estas alturas de tesis todas mis neuronas están ocupadas).

Agradecer a Alfonso Hernández Laguna toda la confianza que me dió durante los cuatro meses que estuve allí.

Y por último, agradecer al GMDM todo lo que me ha enseñado. A Jose y a Santiago, mi agradecimiento infinito, por su paciencia, amistad y por estar siempre ahí que los he necesitado. A Fran, Alonso, Angel, Henar y Lola por estar siempre ahí para echar una mano, además de estar siempre dispuestos a un rato de charla distendida.

Índice de Contenidos

1. Introducción.....	13
2. Objetivos.....	19
3. Antecedentes.....	23
3.1 Introducción al enlace Carbono-Metal.....	25
3.2 Moléculas con enlace múltiple metal-carbono: carbenos y carbinos.....	29
3.2.1 Enlace en carbenos de Fischer y Schröck.....	29
3.2.2 Enlace en carbinos de Fischer y Schröck.....	30
3.2.3 Situación actual.....	31
3.3 Enlaces agósticos.....	36
3.4 Enlaces C-C anormalmente largos.....	45
4. Metodología.....	51
4.1 Métodos ab initio.....	53
4.1.1 Aproximación de Born-Oppenheimer.....	54
4.1.2 Aproximación de la función de onda multielectrónica.....	55
4.1.3 Función de onda antisimétrica, determinante de Slater.....	55
4.1.4 Método Hartree-Fock.....	56
4.1.5 Funciones base.....	58
4.1.6 Interacción de configuraciones.....	60
4.2 Teoría del funcional de la densidad (DFT).....	63
4.3 Métodos perturbacionales.....	65
4.4 Análisis topológico de la densidad electrónica: $\rho(r)$	67
4.4.1 Teoría cuántica de Átomos en Moléculas (QTAIM).....	67
Índice de Deslocalización $\delta(X,Y)$	71
4.4.2 Función de Localización Electrónica (ELF).....	72
Índice de Jansen $J(X,Y)$	75
5. Detalles computacionales.....	77
5.1 Validación del método B3LYP/6-311++G(3df,2p).....	81
5.2 Definición del ángulo de cabeceo γ	85
5.3 Nomenclatura de los compuestos estudiados en el Capítulo 6.2.....	86
5.4 Enlaces carbono-carbono a gran distancia ($>2.7 \text{ \AA}$).....	90
6. Resultados y discusión.....	91
6.1 Naturaleza del enlace carbono-metal.....	93
6.1.1 Metilidinos.....	93
6.1.2 Metilidenos (MCH ₂).....	102
6.1.3 Metilos metálicos (MCH ₃).....	109
6.1.4 Comparativa entre metilidinos, metilidenos y metilos metálicos.....	115
6.2 Origen de la distorsión agóstica en enlaces C-M.....	118
6.2.1 Discusión sobre la presencia de enlace α -agóstico en ScCH ₂ y TiCH ₂	118
6.2.2 Aspectos geométricos.....	123
6.2.3 Aspectos electrónicos.....	131
Análisis QTAIM.....	131
Análisis ELF.....	139

6.2.4 Comparativa global α y β -agóstico ¿corresponden las geometrías α a enlaces agósticos?.....	142
Existencia de enlaces agósticos intermoleculares.....	145
6.3 Enlaces carbono-carbono a gran distancia ($>2.7 \text{ \AA}$).....	148
6.3.1 1,3-dimetaldiinos.....	148
Geometrías.....	148
Análisis QTAIM y ELF.....	157
7. Conclusiones.....	179
8. Trabajos publicados.....	185
8.1 Artículo nº1: J. Phys. Chem. A 2005, 109, 7500.....	187
8.2 Artículo nº2: Organometallics 2006, 25, 5638.....	202
8.3 Artículo nº2: J. Phys. Chem. A 2008, 112, 3414.....	215

1. Introducción

Aparte de la experimentación, se pueden estudiar las características fisicoquímicas de la materia desde un punto de vista teórico, para lo cual se deben construir modelos para explicar racionalmente el fenómeno que ocurre en el laboratorio. En esta tarea ha jugado y juega un papel relevante la Teoría Cuántica. A partir de ésta, ha sido posible desarrollar herramientas que permiten caracterizar las propiedades incluso de compuestos desconocidos, o racionalizar fenómenos sin explicación aparente. Un ejemplo de esto último se puede encontrar en la explicación propuesta por Woodward y Hoffmann del mecanismo de las reacciones pericíclicas mediante la conservación de la simetría orbitalica.¹

Una de las teorías que ha tenido un mayor éxito en Química ha sido la Teoría de Orbitales Moleculares (TOM),² que, basándose en la Mecánica Cuántica, permite determinar de manera precisa cualquier magnitud. Es tal su grado de aceptación, que muchos de sus conceptos están totalmente incorporados en el lenguaje químico convencional.^{2,3} Uno de estos conceptos es el de orbital molecular (OM), una función matemática que, aunque no es un observable desde el punto de vista mecanocuántico, se ha aplicado frecuentemente para caracterizar multitud de fenómenos, como por ejemplo, interacciones interatómicas y las reacciones pericíclicas,¹ o proponer mecanismos de reacción^{3,4} e incluso describir el enlace químico.⁵

Sobre este último punto, la TOM ha permitido desarrollar conceptos tan extendidos como los de orbital enlazante, orden de enlace y otros. Sin embargo, el con-

1 Woodward, R. B., Hoffmann, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 395.

2 Levine, I. N. *Quantum Chemistry (5ª Ed.)*, Prentice-Hall International Edition, **2000**.

3 Carey, F. A.; Sundberg, R. J. *Advanced Organic Chemistry: Part B* Kluwer Academic / Plenum Publishers, Nueva York **2001**.

cepto “enlace químico” ha estado sujeto a múltiples interpretaciones incluso hasta hoy, donde la definición de Pauling sigue manteniendo un elemento subjetivo. Dentro de la teoría mecanocuántica, el concepto de “enlace” no está basado en ningún observable físico, por lo que la TOM no puede cuantificarlo. Sin embargo, ante la evidente utilidad de este concepto, han sido numerosos los intentos para definir el concepto “enlace” dentro del marco mecanocuántico. Por ello, se han desarrollado índices que pueden ser asociados a cada enlace. Así, para los profesores Silvi y Savin,⁵ la caracterización de un enlace es una tarea cualitativa más que cuantitativa. Hasta la publicación de los trabajos del profesor Bader,⁶⁻⁸ la interpretación más habitual del enlace químico se basaba fundamentalmente en el estudio de OM, adoleciendo de una conexión clara y directa con magnitudes experimentales. Desde este punto de vista, es más razonable usar una teoría del enlace que esté fundamentada en magnitudes que en último extremo puedan ser obtenidas experimentalmente, o, al menos, observables físicos bien definidos. Este principio excluye cualquier modelo que intente explicar el enlace químico en términos de orbitales. Sin embargo, debido a que la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ es un observable, e incluso puede ser obtenida experimentalmente, es un excelente candidato para desarrollar dicho modelo de enlace químico, algo que se lleva a cabo mediante la teoría de átomos en moléculas (QTAIM)⁶⁻⁸ y el análisis de la función de localización electrónica (ELF).⁹

4 Gomez Gallego, M.; Sierra, M. A. *Organic Reaction Mechanisms*, Springer, Berlin, **2004**

5 Frenking, G.; Fröhlich N. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 717.

6 Bader, R.F.W. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Clarendon Press: Oxford, **1990**.

7 Bader, R.F.W. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 893.

8 Bader, R.F.W. in *Encyclopedia of Computational Chemistry*: Schleyer, P.v.R (Ed.), Wiley: Chichester, **1998**.

Por lo que respecta a la familia de compuestos sobre los cuales trata esta Tesis, los compuestos organometálicos han sido estudiados a través de modelos teóricos derivados de la TOM,⁵ lo que ha permitido aclarar algunos de sus mecanismos de reacción, y contribuir a la mejora de los procesos industriales que involucran metales de transición. Sin embargo, como ya se ha dicho anteriormente, el uso de estas herramientas de análisis tradicionales, al no estar basadas en un observable mecanocuántico, puede hacer que las magnitudes derivadas de estos análisis sean parcialmente arbitrarias. Esto se ve reflejado en que se pueden llegar a encontrar abundantes discrepancias en bibliografía sobre algunos compuestos a la hora de interpretar la naturaleza del enlace químico, dependiendo de qué tipo de análisis se realice (OM, NBO, análisis del carácter iónico o covalente y sobre la multiplicidad del enlace, etc.)

En la presente memoria se estudia el enlace químico en compuestos organometálicos que contienen metales de transición tempranos a través del análisis topológico de la densidad electrónica mediante la teoría QTAIM y la función ELF, con el objeto de determinar qué tipo de propiedades poseen los enlaces que forman dichos metales y su entorno. Asimismo, se aborda una investigación de los enlaces α - y β -agósticos que se dan para algunos tipos de metal específicos de ellos, así como el análisis del papel de los átomos metálicos (titanio y zirconio) en el curso de la reacción de acoplamiento oxidativo.

9 Silvi, B.; Savin, A. *Nature* **1994**, 371, 683.

2. Objetivos

Por todo lo anteriormente mencionado, aún hoy la caracterización del enlace químico en los compuestos organometálicos sigue siendo objeto de debate, en gran parte debido a las diferencias en las metodologías y técnicas computacionales aplicadas.

Los objetivos principales de la presente Tesis Doctoral son:

- Analizar desde un punto de vista teórico las propiedades de los enlaces carbono-metal con objeto de comprender la causa de la formación de estos enlaces y sus implicaciones en los mecanismos de reacción en los que se ven involucrados.
- Caracterizar el enlace químico en metilidinos, metilidenos y metilos metálicos formados por metales de transición tempranos usando el análisis de la densidad electrónica (QTAIM y ELF).
- Determinar el origen de interacciones débiles mediadas por la presencia de metales de transición, como las interacciones de tipo agóstico.
- Estudiar la reactividad de algunos compuestos organometálicos que presentan unas características de enlace especiales, en los que la naturaleza del enlace químico presente es un factor determinante en el curso de la reacción.

- Comparar y evaluar los diferentes niveles de teoría (métodos y funciones base) para realizar un correcta investigación computacional, que nos ayude a identificar y explicar el enlace químico en los compuestos objeto de estudio.

3. *Antecedentes*

3.1 Introducción al enlace Carbono-Metal

Los compuestos derivados de los metales poseen enlaces polarizados, ya que normalmente el metal posee carga positiva debido a su menor electronegatividad. Por ello, esta situación puede ser considerada análoga a la Química Orgánica^{10,11} de elementos como fósforo o silicio. Otra característica de los metales es la formación de enlaces relativamente débiles con los elementos de los grupos principales, lo que, unido al carácter carbaniónico que muestra el carbono, hace que sean muy útiles en síntesis.^{12,13} La aplicación de los metales de transición en síntesis orgánica ha supuesto una nueva manera de entender la Química Orgánica, debido a que los mecanismos de las reacciones en los que intervienen son totalmente distintos a los considerados en la Química tradicional, sobre todo en lo que respecta a la catálisis. Uno de los ejemplos de su aplicación en síntesis se puede encontrar en las reacciones de formación de enlaces carbono-carbono; antes del uso de metales de transición, el número de reacciones usadas en Química Orgánica para formar estos enlaces era muy limitado y se hacía mayoritariamente a través de enolatos, por lo que resultaba difícil controlar la estereoquímica de los productos formados. Con el uso de Pd,^{14,15} se consiguió un método sencillo de formación de enlaces carbono-carbono, pudiéndose controlar a la vez la estereoquímica de los productos resul-

10 Smith, M. B.; March, J. *March's Advanced Organic Chemistry: reactions, mechanisms, and structure-5 Ed.*, John Wiley & Sons, **2001**.

11 Vollhardt, Peter C.; Sihore, N. E. *Química Orgánica* (Editorial Omega)

12 Groth, U. Jung, Marc; Vogel, T. *Chemistry-A European Journal* **2005**, *11*, 3127

13 Xu, J.; Burton, D. J. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 4346.

tantes, debido al uso de ligandos quirales unidos al metal. De este modo, se llegó a conseguir un elevado número de reacciones estereoespecíficas.¹⁶⁻¹⁸

Por la estereoespecificidad de las reacciones en los que intervienen, y por sus propiedades catalíticas, los compuestos que contienen metales de transición han sido objeto de estudio permanente en casi todas las disciplinas de la Química, tanto desde el punto de vista experimental como teórico.¹⁹⁻²⁰

Debido a las características de los enlaces formados con el metal, los compuestos organometálicos suelen presentar unas estructuras más similares a las de compuestos inorgánicos (compuestos de coordinación) que a las de los compuestos orgánicos. Sin embargo, los compuestos inorgánicos suelen ser más lábiles que los orgánicos. Por todo esto, es necesario conocer su naturaleza. Aunque han pasado muchos años desde la primera síntesis de un compuesto organometálico, sigue sin clarificarse la naturaleza de ese enlace. Para entender por qué, repasemos brevemente cómo ha sido descrito este tipo de enlace a lo largo de la historia.

En el año 1830 fue aislado el primer compuesto que contenía un enlace C-M, la sal de Zeise,²¹ cuya fórmula molecular es $\text{KPtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$, (**Figura 1**) cuyo anión es un complejo de Pt obtenido a través de la investigación de la reacción de PtCl_4 con etanol. Se afirmó que el compuesto resultante se componía de una molécula de etileno unida al metal, algo que fue duramente criticado por los científi-

14 Heck, R. F. *Palladium Reagent in Organic Syntheses*; Academic Press, Nueva York, **1985**.

15 Sohn, J.; Waizumi, N.; Zhong, H. M.; Rawal, V. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7290.

16 Evans, P. A.; Baum, E. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11150.

17 Strauch, J. W.; Faure, J.; Bredeau, S.; Wang, C.; Kehr, G.; Froehlich, R.; Luftmann, H.; Erker, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2089.

18 Xia, Q.-H.; Ge, H.-Q.; Ye, C.-P.; Liu, Z.-M.; Su, K.-X. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1603.

19 Fruhauf, H.W. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 523.

20 Cundari, T.R.; Dekker, M. *Computational Organometallic Chemistry*, New York, **2001**

3. Antecedentes

cos de aquella época, puesto que entonces se consideraba inviable que un metal llevase unido un compuesto orgánico. Se pensó que en el experimento realizado por Zeise había errores, hasta que en 1868 se obtuvo un compuesto similar partiendo de etileno como reactivo, lo que llevó a reconsiderar la propuesta de Zeise.

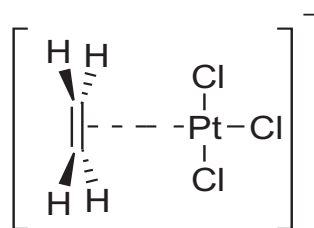


Figura 1. Estructura del anión de la sal de Zeise.

Más adelante, en torno al año 1900, fueron sintetizados los compuestos de Grignard, que serían los primeros compuestos organometálicos con utilidad en síntesis orgánica. Poco tiempo después del descubrimiento de estos compuestos, a principios del siglo XX, se inició el desarrollo de la teoría cuántica, que posteriormente daría paso las teorías sobre enlace químico que se aplican hoy en día. Por ello, una vez que se desarrolló la Teoría del Enlace de Valencia (TEV) y la posterior Teoría de Orbitales Moleculares (TOM), ésta última obtuvo una gran relevancia en la Química porque consiguió racionalizar un gran número de estructuras desconocidas hasta ese momento, como la configuración tetraédrica del carbono o la estructura plana del benceno. Debido a tal éxito, pronto se aplicaron tanto la TEV como la TOM a algunos compuestos organometálicos, proponiéndose la presencia de enlaces múltiples M-C en función del tipo de ligando. Por ejemplo, si el metal se une a un metilo, se consideraba un enlace sencillo, mientras que si es un metileno

21 Zeise, W. C. *Annalen der Physik und Chemie* 1831, 97, 497-541.

o un metilidino, esto se realizaría a través de enlaces dobles y triples, respectivamente. Esto se debió en parte a la necesidad inmediata de conocer y entender la estructura de estos compuestos, por su importante aplicación en síntesis y en procesos industriales. Veamos cuales son los modelos que se aplican hoy en día.

3.2 Moléculas con enlace múltiple metal-carbono: carbenos y carbinos.

Los primeros compuestos sintetizados a los que se les atribuye frecuentemente un doble enlace metal-carbono fueron los carbenos metálicos. Éstos fueron sintetizados por Fischer²² en 1964, y se caracterizan por poseer un carbono con carácter electrófilo, motivo por el cual éste tipo de carbenos recibe el nombre de "carbenos de Fischer". Posteriormente, Schröck²³ sintetizó en el laboratorio un carbeno metálico en el que el átomo de carbono era nucleófilo, denominándose éstos carbenos de Schröck. La diferencia entre los carbenos de Schröck y los de Fischer radica en que su reactividad viene determinada por el tipo de sustituyentes que presenta. Esto se origina de manera natural si consideramos que los carbenos de Fischer poseen electrones de valencia no compartidos, mientras que los de Schrock, no. Para dar una explicación teórica a este fenómeno se utilizaron modelos derivados de la TOM. (Véase la **Figura 2**).

3.2.1 Enlace en carbenos de Fischer y Schröck

Basándose en la TOM, se postuló que en los carbenos de Fischer los sustituyentes con electrones no compartidos, disponibles para ser cedidos, estabilizan el estado singulete del carbeno, en el que un orbital sp^2 doblemente ocupado del carbono interacciona con el orbital vacío d_z^2 del metal, y éste cede un par de electrones

22 Maasböl, A.; Fischer, E.O. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1964**, 3, 580.

23 Schröck, R.R. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 6796.

a un orbital p_z vacío del carbeno a través de un enlace π -dativo, que se conoce también como un enlace por retrodonación. En la **Figura 2**, se ve un esquema de este enlace, donde las flechas indican los orbitales que ceden y reciben los electrones.

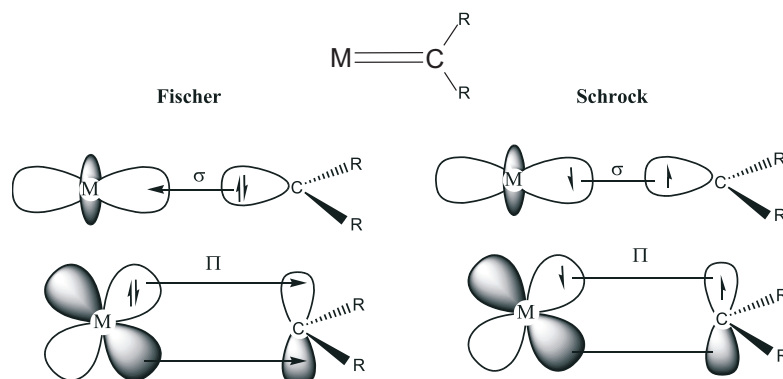


Figura 2. Modelo basado en la TOM que explica el enlace doble (enlaces σ, π) C=M en los carbenos de Fischer y Schröck.

Por otra parte, en los carbenos de Schröck, el átomo de carbono está en un estado triplete en vez de singulete y por tanto ya no forma un enlace por retrodonación como ocurría con los de Fischer, sino que forma, en el sentido tradicional de la Química, dos enlaces covalentes puros, o sea, un enlace doble en el que cada uno de los orbitales que participan comparten un electrón cada uno. En la **Figura 2**, se puede ver ahora cómo las flechas indican la compartición de electrones.

3.2.2 Enlace en carbinos de Fischer y Schröck

Otras moléculas para las que se han descrito enlaces múltiples metal-carbono son los carbinos metálicos, a cuyo enlace central se le atribuye habitualmente carácter triple. Similarmente a los carbenos, existen dos tipos de carbinos, de Schröck y de Fischer. Éstos fueron sintetizados por los mismos que obtuvieron los

carbenos metálicos, y poseen sus mismas propiedades: los carbinos de Fischer son electrófilos y los de Schröck, nucleófilos. En la **Figura 3** se puede ver el modelo TOM para la interacción de los orbitales responsables de la formación del enlace, lo que justificaría un triple enlace. El mecanismo del enlace es análogo al de sus respectivos carbenos, con la diferencia de que el carbono posee hibridación sp , para, en principio, poder permitir la interacción de los dos orbitales p del carbono con dos orbitales d del metal, considerándose por ello un enlace triple.

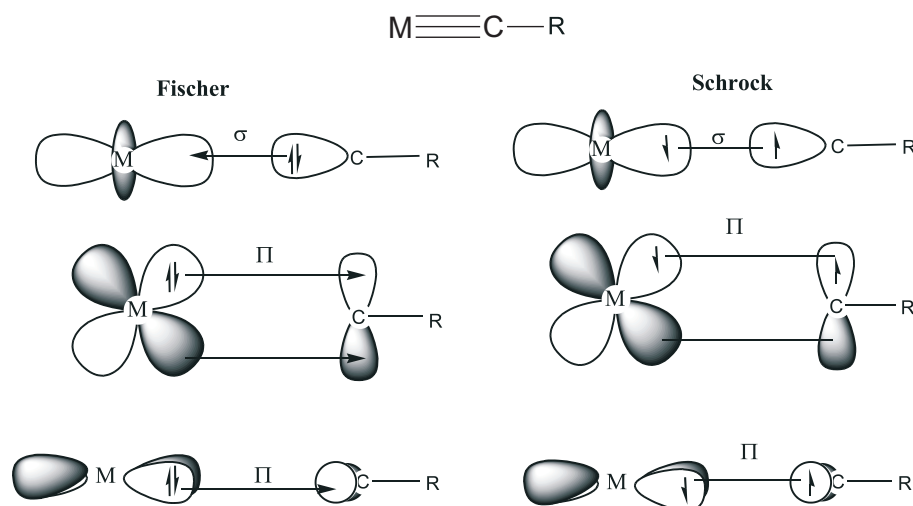


Figura 3. Modelo basado en la TOM que explica el enlace triple (enlaces σ, π, π) $C \equiv M$ en los carbinos de Fischer y Schröck.

3.2.3 Situación actual

La mayoría de los trabajos realizados hasta la fecha sobre la naturaleza del enlace M-C, donde M es un metal de transición temprano, se basan en el estudio de parámetros geométricos, modos normales de vibración²⁴⁻²⁷ o en el análisis de orbitales moleculares,²⁸ obteniendo a veces resultados contradictorios sobre la naturaleza covalente o iónica del enlace, o sobre la multiplicidad del enlace C-M, etc.

En el presente trabajo se ha caracterizado el enlace C-M en el que el M es un *metal de transición temprano* de la primera serie. Además, se ha realizado el estudio de compuestos análogos con K y Ca, de modo que sea posible realizar un estudio comparativo con compuestos que presenten enlaces prototípicamente iónicos. En la siguiente figura se pueden ver las estructuras de los compuestos que se van a ser estudiados.

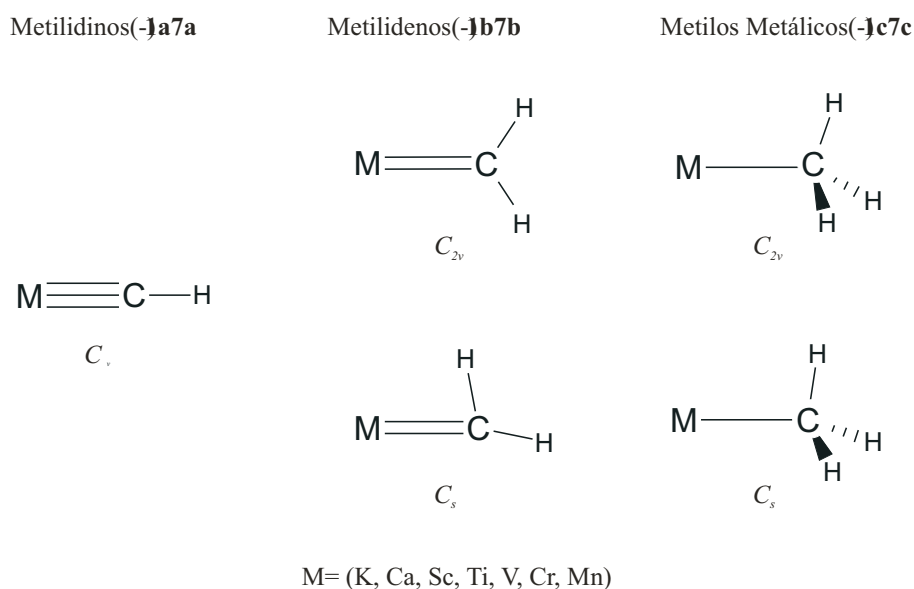


Figura 4. (1.1.3). Distintas conformaciones de metilidinos, MCH, metilidenos, MCH₂, y metilos metálicos, MCH₃, estudiadas en este trabajo.

Los avances en química computacional han hecho que una mayoría de estos compuestos organometálicos hayan sido primero estudiados teóricamente y luego caracterizados experimentalmente. Tyerman²⁹ estudió la estructura electrónica de

24 Dao, N. Q. *J. Organomet. Chem.* **2003**, 684, 82.

25 Wang, C. C.; Wang, Y.; Liu, H. J.; Lin, K. J.; Chou, L. K.; Chan, K. S. *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 8887.

26 Manna, J.; Dallinger, R. F.; Miskowski, V. M.; Hopkins, M. D. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 10928.

27 Cundari, T. R.; Harvey, J. N.; Klinckman, T. R.; Fu, W. T. *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 5611.

28 Dötz, K. H.; Fischer, H.; Hofmann, P.; Kreissl, F. R.; Schubert, U.; Weiss, K. *Transition Metal Carbene Complexes*; VCH: Weinheim, Alemania, **1988**.

29 Tyerman S.C.; Corlett G.K.; Ellis, A.M.; Caxton, T.A. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1996**, 373, 107.

los compuestos **1-3(a-c)** a nivel Hartree-Fock y MP2, calculando propiedades como el momento dipolar así como la energía de disociación del enlace C-M. Posteriormente, los compuestos **1a**,³⁰ **1c**,³¹ y **2c**³² fueron estudiados experimentalmente usando métodos espectroscópicos. A pesar de todos estos estudios, en ninguno de ellos se realizó un análisis de la naturaleza del enlace C-M.

De los estudios realizados con compuestos de metales de transición, sólo existe información experimental espectroscópica para los compuestos **4a**,³³ **5a**,³⁴ **6b**³⁵ y **7b**³⁶, los cuales proporcionan solo parámetros geométricos. En estudios teóricos posteriores existen algunas discrepancias sobre la estructura del mínimo global de algunos compuestos, algo que requiere una explicación. Por lo que respecta a la estructura del compuesto TiCH_2 , ésta es cuestionada en dos trabajos diferentes. Sosa *et al.*³⁷ concluyen que pertenece al grupo puntual C_{2v} , mientras Dalmazio *et al.*³⁸ le asignan el grupo puntual C_s . Por tanto, hay que ser cauto a la hora del estudio de la geometría de estos compuestos, puesto que pueden aparecer geometrías que se correspondan con los conceptos tradicionales para estos compuestos. Un estudio similar para los cationes ScCH_2^{2+} y TiCH_2^{2+} realizado por Ricca *et al.*³⁹ a diferentes niveles de teoría (B3LYP, CCSD(T) y CASSCF), concluye que la ge-

30 Xin, J.; Ziurys, L.M. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 3360.

31 Grotjahn, D.B.; Pesh, T.C.; Brewster, M.A.; Ziurys, L.M. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4735.

32 Namiki, K.C.; Steimle, T.C. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 11309.

33 Barnes, M.; Merer, A.J.; Metha, G.F. *J. Mol. Spectrosc.* **1997**, *181*, 168.

34 Barnes, M.; Hajigeorgiou, P.G.; Kasrai, R.; Merer, A.J.; Metha, G.F. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2096.

35 Billups, W.E.; Chang, S.C.; Hauge, R.H.; Margrave, J.L. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1529.

36 Billups, W. E.; Chang, S.C.; Margrave, J.L.; Hauge, R.H. *Organometallics* **1999**, *18*, 3551.

37 Sosa, R.M.; Gardiol, P.; Beltrame, G. *Int. J. Quantum Chem.* **1998**, *69*, 371.

38 Dalmazio, I.; Duarte, H.A. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 1747.

39 Bauschlicher, C.W.; Ricca, A. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 3219.

40 Gillespie, R. J.; Noury, S.; Pilmé, J.; Silvi, B. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3248.

ometría de más baja energía es la estructura C_s y no la C_{2v} , con una diferencia de energía entre ambas de aproximadamente 2 Kcal/mol. Esto resalta las especiales características de los compuestos de Sc y el Ti. Los resultados del presente trabajo también corroboran que la estructura C_{2v} es un mínimo relativo a nivel CASSCF, mientras que a otros niveles de teoría se corresponde con un estado de transición. Este resultado indica que la determinación teórica de la estructura de estos compuestos es muy sensible ante el nivel de teoría usado, por lo que los cálculos han de hacerse con precaución..

Tabla 1. Resumen de los resultados teóricos y experimentales de los compuestos **1-7(a-c)** existentes en bibliografía.

	M	MCH (a)		MCH ₂ (b)		MCH ₃ (c)	
		sim.	Ref. ^a	sim.	Ref. ^a	sim.	Ref. [*]
1	K	$C_{\infty v}$	a,(j)	C_{2v}	a	C_{3v}	a,b,c,(k)
2	Ca	$C_{\infty v}$	a	C_{2v}	a	C_{3v}	a,c,d,(l)
3	Sc	$C_{\infty v}$	este trabajo	C_s	e	C_{3v}	c
4	Ti	$C_{\infty v}$	f,(m)	C_{2v}	g	C_{3v}	c
				C_s	e		
5	V	$C_{\infty v}$	h,(n)	C_{2v}	este trabajo	C_{3v}	c
				C_s	e	C_s	este trabajo
6	Cr	$C_{\infty v}$	este trabajo	C_{2v}	e,(ñ)	C_{3v}	c
						C_s	este trabajo
7	Mn	$C_{\infty v}$	este trabajo	C_{2v}	i,(o)	C_{3v}	c
				C_s	e	C_s	este trabajo

* Referencias entre paréntesis indican trabajos experimentales.

a ref. 29; b ref 48; c ref 49, d ref 50,52; e ref 38; f ref 52; g ref 37; h ref 54; i ref 55; j ref 38; k ref 31; l ref 32; m ref 33; n ref 34; ñ ref 35; o ref 36

A pesar de todos estos estudios, en ninguno de ellos se realizó un análisis de la naturaleza del enlace C-M, hasta que en 2004, Silvi y cols.⁴⁰ analizaron la función de localización electrónica (ELF) de compuestos d^0 de los metales del periodo 4 (Ca-Mn) y estudiaron la naturaleza de este enlace en un compuesto derivado de

1c, con fórmula $K(CH_3)$, **2c** $Ca(CH_3)_2$, **3c** $Sc(CH_3)_3$, **4c** $Ti(CH_3)_4$, **5c** $V(CH_3)_5$ y **6c** $Cr(CH_3)_6$.

Excepto en la referencia comentada en párrafo anterior, en ningún trabajo se han utilizado herramientas topológicas para el análisis de la densidad electrónica para el estudio de la naturaleza del enlace en los compuestos arriba indicados. Estas herramientas permiten discernir, por ejemplo si existe o no el enlace carbono metal, tal como se muestra en el trabajo de Bader y Matta,⁴¹ sobre el estudio de agregados metálicos y en el estudio de Andrés y cols. para el enlace metal-metal de elementos de la segunda serie de metales de transición.⁴² La naturaleza del enlace puede ser, por tanto, identificada a través del análisis QTAIM y ELF. Particularmente, el análisis ELF proporciona un conocimiento más profundo del orden de enlace,⁴²⁻⁴⁵ y ha sido también aplicado al estudio de enlaces de hidrógeno⁴⁶ y los formados por gases nobles.⁴⁷

41 Bader, R.F.W.; Matta, C. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5603.

42 Bersky, S.; Gutsev, G.L.; Mochena, M.D.; Andrés, J. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 6025.

43 Llusar, R.; Beltrán, A.; Andrés, J.; Fuster, F.; Silvi, B. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 9460.

44 Grutzmacher, H.; Fassler, T.F. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2317.

45 Chesnut, D.B. *Chem. Phys.* **2001**, *271*, 9.

46 Fuster, F.; Silvi, B. *Theor. Chem. Acc.* **2000**, *104*, 13.

47 Berski, S.; Latajka, Z.; Silvi, B.; Lundell, J. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 4349.

48 Hammadi, A.E.; Mouhtadi, M.E.; Cardy, H.; Dargelos, A. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **2003**, *624*, 1.

49 Bauschlicher, C.W.; Langhoff, S.R.; Partridge, H.; Barnes, L.A. *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 2399.

50 Brazier, C.R.; Bernath, P.F. *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 4548.

51 Pendiente

52 Ortiz, J.V. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *92*, 6728.

53 Kalemios, A.; Dunning, T.H.; Harrison, J.F.; Mavridis, A. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 3745.

54 Bytheway, I.; Metha, G.F. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *326*, 151.

55 Brooks, B.R.; Schaefer, H.F. *Mol. Phys.* **1977**, *34*, 193.

56 La IUPAC define el término agóstico como aquel "en el que un átomo de hidrógeno está enlazado a un átomo de carbono y a otro metálico". Este termino también se usa para caracterizar la interacción entre un enlace C-H y un centro metálico insaturado, y para describir un enlace similar entre un metal de transición y compuestos y un grupo Si-H.

57 Brookhart, M.; Green, M.L.H.; Wong, L.-L. *Prog. Inorg. Chem.* **1988**, *36*, 1

58 Bochmann, M. *Organometallics: Complexes with Transition Metal-carbon Pi-bonds Vol 2.*

59 Clot, E.; Eisenstein, O. *Struct. Bonding* **2004**, *113*, 1.

3.3 Enlaces agósticos

El término *agóstico* proviene de la palabra griega *agios* que se refiere a una presencia próxima, como la proximidad de un escudo sobre el cuerpo que protege. En Química, esta palabra se aplica a la proximidad de átomos de hidrógeno a un centro metálico⁵⁶ y normalmente adjetiva a las palabras “enlace” o “interacción”, dependiendo de cómo se interprete la aproximación entre un enlace C-H y un metal de transición en algunos compuestos organometálicos.

El término agóstico⁵⁷ es muy utilizado en química organometálica.⁵⁸ Se emplea cuando un átomo de hidrógeno está unido a un átomo de carbono y a un metal de transición, distorsionándose la geometría del grupo unido al átomo de carbono. Experimentalmente, esto se confirmó estudiando el espectro ^1H de RMN, en el que aparecía una señal que denotaba la presencia de un hidrógeno con carácter de hidruro, y se relacionó con el acercamiento hacia el metal del hidrógeno unido al carbono.^{58,59}

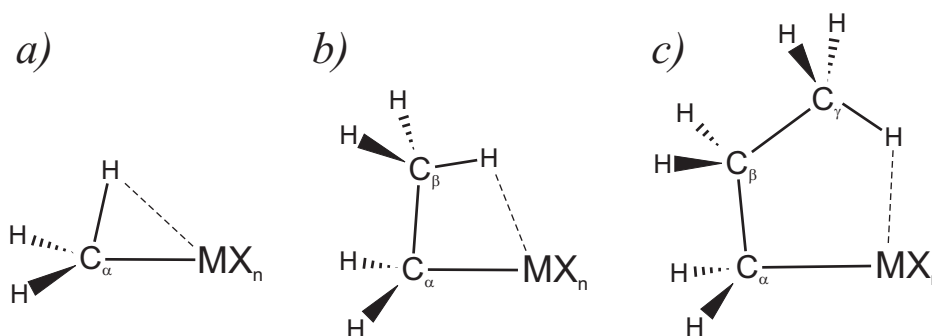
Este concepto, que describe como el átomo metálico retiene el hidrógeno alquílico en una posición cercana, ha sido también progresivamente extendido a más enlaces polares, incluyendo la atracción de los enlaces Si-H o N-H. Ya incluso cuando el término agóstico fue empleado por primera vez,^{57,59} se evidenció que este tipo de interacción requería una especial atención. Aunque su naturaleza había sido previamente explicada en términos de radios de van der Waals,⁶⁰ o como

3. Antecedentes

enlaces de tres centros y dos electrones,⁶¹ todavía no se conocen satisfactoriamente las causas que provocan esta interacción.

Los compuestos que presentan interacciones agósticas son de relevancia en síntesis orgánica, ya que la proximidad del átomo H al metal viene acompañado por la activación del enlace C-H,⁶² siendo, por lo tanto, compuestos que aparecen como intermedios en reacciones de deshidrogenación,⁶³⁻⁶⁵ procesos de polimerización,⁶⁶ e incluso en reacciones estereoespecíficas.⁶⁷

Figura 5. Esquema de los diferentes tipos de interacciones H···M agósticas: a) α -agóstica, b) β -agóstica y c) γ -agóstica.



Aunque los enlaces C-H son generalmente considerados inertes,⁶⁸ bajo ciertas condiciones, estos enlaces pueden verse atraídos hacia un átomo metálico,⁶⁹ como los metales de transición que se pueden insertar fácilmente en enlaces presentes en moléculas orgánicas en varios procesos de formación de alquenos. Dentro de los

60 La Placa, S. J.; Ibers, J. A. *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 778

61 Cotton, F. A.; LaCour, T.; Stanislawski, A. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 754.

62 Schneider, J. J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1068.

63 Fellmann, J. D.; Schröck, R. R.; Traficante, D. D. *Organometallics*, **1982**, *1*, 481.

64 Brookhart, M.; Lincoln, D. M.; Bennett, M. A.; Pelling, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2691.

65 Burger, B. J.; Thompson, M. E.; Cotter, W. D.; Bercaw, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1566.

66 Grubbs, R. H.; Coates, G. W. *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 85.

67 Hirano, M.; Shibasaki, T.; Komiya, S.; Bennett, M. A. *Organometallics* **2002**, *21*, 5738.

metales de transición, algunos de ellos son más propensos a inducir interacciones agósticas que otros, tales como los del grupo del Ti, Zr, y Hf y el grupo VIII, aunque para éstos últimos, las interacciones agósticas se dan con mayor frecuencia para los metales de la segunda serie (Ru, Rh, y Pd). En general, la investigación teórica se ha centrado en el primer grupo, mientras que para el segundo son más abundantes los datos experimentales.

Aunque esta clase de compuestos recibieron su nombre en los años ochenta,⁵⁷ incluso hoy la discusión continúa por lo que respecta a qué modelo puede predecir y racionalizar mejor las interacciones agósticas. En un estudio reciente⁷⁰ se revisa el modelo de enlace, señalando que las condiciones que se creía que causaban la interacción,⁵⁷ no son poseen poder predictivo suficiente para explicar la ausencia del enlace agóstico en algunos compuestos, que en principio, mostrarían las condiciones apropiadas. Entre éstos figuran aquellos que tienen pocos electrones de valencia y un carácter ácido para el átomo metálico. McGrady, en su día, estableció las condiciones requeridas para denominar como agóstica una interacción determinada.⁷¹ Sin embargo, aún hace falta⁷² recopilar información procedente de estudios teóricos que ofrezcan un análisis topológico de la estructura electrónica, para profundizar en la naturaleza y las causas de las interacciones agósticas.

Experimentalmente, las interacciones agósticas son comúnmente reconocidas por una frecuencia más baja de estiramiento CH,⁷³ y un desplazamiento químico

68 Hall, C.; Perutz, R. N. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 3125.

69 Collman, J. P.; Hegedus, L. S.; Norton, J. R.; Finke, R. G. *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*; University Science Books; Mill Valley, CA, **1987**.

70 Scherer, W.; McGrady, G. S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 1782.

71 McGrady, G. S.; Downs, A. J. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *197*, 95.

RMN ^1H a campo bajo.⁷⁴ Es conocido que la fuerza resultante de esta interacción tiene entidad suficiente como para impedir la rotación del ángulo diedro de los enlaces sencillos C-C.⁷⁵ Dependiendo del orden del átomo de carbono que se enlaza con el hidrógeno con carácter agóstico, la interacción se denomina como enlaces agóstico de tipo α , β , γ ... (véase **Figura 5**). A pesar de todo lo mencionado anteriormente, existen situaciones en las que nos podemos plantear si estas interacciones deben ser consideradas enlaces o no.

Tradicionalmente, los enlaces (o interacciones) agósticos han sido caracterizados principalmente a través de conceptos geométricos, y más concretamente por la deformación en uno de los ángulos de valencia que forma el metal con alguno de sus ligandos. Sin embargo, en este trabajo se distinguirán de modo separado las consideraciones geométricas y químicas del enlace agóstico, lo que nos lleva a utilizar el término “*geometrías agósticas*” para referirnos a aquellas situaciones en las que un enlace C-H se localiza cerca del metal, sin entrar en analizar su estructura electrónica. Reservamos el término “*interacciones agósticas*” para calificar solamente aquellas situaciones de enlace o interacciones atractivas en las que la deformación agóstica tenga una justificación electrónica. Como se mostrará en la presente memoria, no todas las geometrías agósticas se corresponden con una interacción agóstica.

72 Pillet, S.; Wu, G.; Kulsomphob, V.; Harvey, B. G.; Ernst, R. D.; Coppens, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1937.

73 Trofimenko, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 4754.

74 Trofimenko, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 6288.

75 Derome, A. E.; Green, M. L. H.; Wong, L. L. *New J. Chem.* **1989**, *13*, 747.

Entre las interpretaciones anteriores del enlace agóstico, destacan las de Popelier y Logothetis⁷⁶ que afirman que las aproximaciones agósticas del hidrógeno y el metal son enlaces propiamente dichos, y por ello no deberían ser malinterpretadas como un tipo de enlace de hidrógeno especial, tal y como se había sugerido con anterioridad.⁷⁷ A los esquemas agósticos de coordinación múltiple les sucedieron los esquemas de enlace de tres centros⁷⁸ para explicar las cortas distancias entre metal, carbono e hidrógeno, distinguiendo éstos modelos entre esquemas *clásicos* con coordinación η^2 y otros de reciente descubrimiento con η^2 . De modo curioso, hay que mencionar que el término *enlace agóstico* esta siendo gradualmente reemplazado por el término mas cauteloso de *interacción agóstica*. Es más, existen en bibliografía discusiones abiertas sobre las supuestas naturaleza agóstica de interacciones recientemente descubiertas.⁷⁹ Eisenstein y Jean⁸⁰ demostraron que la deficiencia electrónica del metal no es condición suficiente para inducir una interacción agóstica con enlaces CH vecinos.⁷⁰ Este resultado es especialmente relevante para aquellas geometrías agósticas (que no posean origen estérico) que no muestran los síntomas convencionales atribuidos a las interacciones agósticas, por lo que el origen electrónico de estas geometrías se pone en cuestión.

76 Popelier, P. L. A.; Logothetis, G. *J. Organomet. Chem.* **1998**, *555*, 101.

77 Bailey, N. A.; Jenkins, J. M.; Mason, R.; Shaw, B. L. *Chem. Commun.* **1965**, *11*, 237.

78 Enlace de tres centros y dos electrones en analogía con el diborano.

79 Thakur, T. S.; Desiraju, G. R. *Chem. Commun.* **2006**, *5*, 552

80 Eisenstein, O; Jean, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1177.

81 Jaffart, J.; Etienne, M.; Maseras, F.; McGrady, J. E.; Eisenstein, O. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6000.

82 Guo, Z.; Swenson, D. C.; Jordan, R. F. *Organometallics*, **1994**, *13*, 1424.

83 Etienne, M. *Organometallics*, **1994**, *13*, 410.

84 Clot, E.; Eisenstein, O. *Struct. Bond.* **2004**, *113*, 1.

85 Cho, H.-G.; Andrews, L. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 6294.

86 Cho, H.-G.; Andrews, L. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 5253.

87 Cho, H.-G.; Andrews, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10485.

88 Cho, H.-G.; Andrews, L. *Organometallics* **2004**, *23*, 4357.

3. Antecedentes

De entre los datos conocidos sobre las interacciones agósticas, destaca el hecho, comúnmente aceptado, de que las geometrías β -agósticas prevalecen sobre las α ,⁸¹ lo que sugiere que siempre que exista un hidrógeno β , éste se unirá al metal antes que el α , salvo en ambientes donde haya impedimento estérico.^{82,83} Por otra parte, Clot y Eisenstein⁸⁴ han descrito numerosas diferencias entre las geometrías α - y β -agósticas recientemente, remarcando:

- las dificultades en predecir la existencia o no de complejos α , en contraste con las β agósticos.
- que las interacciones directas $M\cdots C-H$ no son responsables de las distorsiones encontradas en alquilidenos y complejos alquilos α agósticos.
- la interacciones $M\cdots C-H$, en caso de haberlas, juegan un papel secundario en las geometrías α agósticas. Diferentes complejos de titanio, tales como los metilidenos de titanio⁸⁵ y sus derivados fluorados,⁸⁶ fueron analizados tanto experimentalmente como computacionalmente con anterioridad, así como los metilidenos de Zr y Hf,^{87, 88} donde ha habido importantes avances.

A pesar de la gran atención prestada a esta clase de complejos, tanto experimental como teóricamente,⁸⁹ incluso hoy quedan cuestiones por dilucidar, tales como si las interacciones agósticas deben ser considerados enlaces o no, y si lo son, determinar cuáles son los átomos que participarían en dicho enlace. Otros asuntos sin determinar incluyen las condiciones necesarias para que las distorsiones agósticas permanezcan o desaparezcan.

Desde una perspectiva computacional, la *Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas* (QTAIM) y el análisis de la *Función de Localización Electrónica* (ELF) son dos metodologías que han sido utilizadas ampliamente en el grupo de investigación donde esta Tesis ha sido desarrollada, con el objeto de estudiar y comprender la naturaleza, multiplicidad, existencia o ausencia de enlaces de la más diversa índole.^{94,95} Estas herramientas fueron usadas por Popelier and Logothetis en un trabajo pionero,⁷⁶ donde aplicaron la teoría QTAIM para caracterizar varias moléculas con geometrías agósticas, concluyendo que éstas no sólo pueden ser identificadas solamente por técnicas de IR,⁹⁰ RMN^{91, 92} y los datos de rayos-X,⁹³ sino que también lo son, a través de la densidad electrónica (tanto experimental como calculada), puesto que dichas geometrías agósticas pueden caracterizarse por la existencia de un camino de enlace QTAIM, cuyas propiedades en el punto crítico de enlace (BCP) fueron estimadas del orden de $0.05 \text{ e} \cdot \text{a}_0^{-3}$ para la densidad electrónica y $0.20 \text{ e} \cdot \text{a}_0^{-5}$ para su Laplaciana. A su vez, el átomo de hidrógeno más cercano al metal se caracteriza por poseer una población electrónica mayor de la habitual. Sin embargo, estos estudios se limitaron a complejos de alquilo de $[\text{RTiCl}]^{2+}$, donde sí aparecen caminos de enlace entre los átomos de H y de Ti. Desafortunadamente, esto no ocurre en todas las geometrías agósticas, como se verá en el desarrollo de esta memoria.

89 Haaland, A.; Scherer, W.; Ruud, K.; McGrady, G. S.; Downs, A. J.; Swang, O. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3762

90 Stuart, B. H. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, Wiley, **2004**

91 Abraham, R.J.; Fisher, J.; Loftus, P., *Introduction to NMR Spectroscopy*, John Wiley, **1990**.

92 Breitmaier, E., *Structure Elucidation by NMR in Organic Chemistry, A Practical Guide*, John Wiley, **1993**.

93 . Agarwal, B. K.; Shimoda, K.; Tamir, T.; Siegmann, A. E.; MacAdam, D. L. *X-Ray Spectroscopy: An Introduction*, Springer-Verlag, Nueva York, **1991**.

94 Dobado, J.A.; Martínez-García, H.; Molina, J.; Sundberg, M.R. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1144.

95 Sánchez-González, A.; Martínez-García, H.; Melchor, S.; Dobado, J.A. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 9188.

Como se discutirá en el apartado correspondiente a los metilos metálicos, los compuestos de Sc y Ti son capaces de formar geometrías α -agósticas en alquilidenos metálicos, pero en estos compuestos no se encuentran BCPs. Es por eso que las causas que provocan la corta distancia H-Ti en alquilidenos de Ti aún son desconocidas. Por eso, para determinar si las geometrías agósticas se deben a las características del enlace C-M, o si bien es un enlace entre el hidrógeno alquílico y el átomo de Ti, se van a llevar a cabo cálculos *ab initio* sobre diferentes complejos de tipo α y β .

Por lo tanto, no sólo el uso del término *enlace* en geometrías α -agósticas está en cuestión sino que, hasta la fecha, no se conoce una explicación clara de las causas que provocan los enlaces agósticos. Se han propuesto algunas hipótesis, tales como asimilarlos a enlaces de hidrógeno,⁹⁶ o explicarlos a través de interacciones de tipo electrostático. La primera de estas hipótesis fue descartada por Popelier y Logothetis,⁷⁶ tanto desde un punto de vista geométrico como electrónico.

A pesar del desconocimiento sobre los orígenes de la deformación agóstica, existe un modelo con amplia aceptación por parte de la comunidad científica, que se basa en la teoría de OM. Éste afirma que el origen del enlace está en el solapamiento de un orbital *d* del metal con otro del hidrógeno. Esta hipótesis es plausible, ya que los orbitales *d* son los que dominan la química de los metales de transición, pero esto no explica que este tipo de interacciones no aparezca también para enlaces intermoleculares con la misma tipología. En un artículo de revisión re-

⁹⁶ Jeffrey, G. A. *An Introduction to Hydrogen Bonding (Topics in Physical Chemistry)*. Oxford University Press, USA (March 13, 1997)

cienta de Barata *et al.*,⁹⁷ se realizó una búsqueda exhaustiva en la *Cambridge Structural Database*⁹⁸ de compuestos donde pudiera existir una interacción H···M intermolecular, dando como resultado sólo dos estructuras.^{16,99}

97 Baratta, W.; Mealli, C.; Herdtweck, E.; Ienco, A.; Mason, S. A.; Rigo, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5549.

98 F. H. Allen, *Acta Cryst.*, **B58**, 380-388, 2002

99 Cotton, F. A.; Hillard, E. A.; Murillo, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5658.

3.4 Enlaces C-C anormalmente largos.

Más allá de los enlaces agósticos, en esta memoria se estudian además enlaces de carácter débil que ocurren en las cercanías de los átomos de titanio y circonio. Como se verá posteriormente, se trata de enlaces C-C con una distancia de enlace extremadamente larga. Con anterioridad se han descrito otro tipo de enlaces C-C a largas distancias, aunque nunca con la mediación de elementos de transición. Concretamente, se han hallado enlaces C-C con una distancia de enlace que se encuentra en el rango 1.6 y 3.5 Å, en moléculas orgánicas tales como derivados de closo-1,2-dicarbododecaborano (orto-carboranos),¹⁰⁰ derivados de 3,8-dicloroclobuta-b-naftaleno¹⁰¹ y dímeros formados por tetracianoetileno.¹⁰² Este tipo de

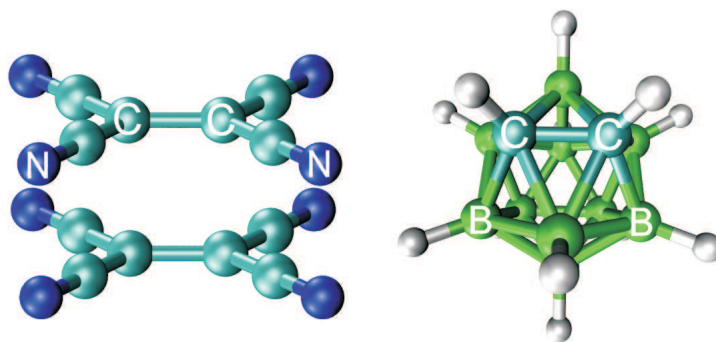


Figura 6. Dímero de tetracianoetileno (izquierda) y closo-1,2-dicarbododecaborano (derecha) que presentan enlaces C-C de extraordinaria longitud.

100 Cotton, F. A.; Hillard, E. A.; Murillo, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5658.

enlaces suponen un gran reto para los modelos de enlace convencionales, ya que su extraordinaria longitud es incompatible con los conceptos contemporáneos sobre enlace químico.¹⁰³

Hay que remarcar que la existencia de dichos enlaces no solo se ha postulado, sino que estas interacciones han sido caracterizadas tanto energética como topológicamente (QTAIM).^{100,102}

Los compuestos organometálicos en cuya estructura se han hallado estos tipos de enlaces son los 1,3-dititanadiinos. Este nuevo tipo de interacción será descrito con detalle en esta Tesis, y tal y como muestra la **Figura 7** este compuesto muestra un enlace C-C de 2.7 Å de longitud, algo que no había sido descrito hasta ahora.

Respecto a estos compuestos, es conocida su aparición como intermedios en el acoplamiento oxidativo de alquinos¹⁰⁴ a través de la mediación de átomos de Ti. Estos compuestos fueron aislados por primera vez por Teuben,¹⁰⁵ y tienen aplicación en ciertos procesos industriales¹⁰⁶ donde intermedian en la reacción de acoplamiento oxidativo (**Figura 8**) de dos aniones feniletinilo en presencia de dos grupos Cp₂Ti. Durante su actuación, dos átomos de Ti acaban formando un meta-

101 Oliva J. M.; Allan N. L.; Schleyer P. v. R.; Vinas C.; Teixidor F. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 13538.

102 Toda, F.; Tanaka, K.; Watanabe, M.; Tamura, K.; Miyahara, I.; Nakai, T.; Hirotsu, K. *J. Org. Chem.*, **1999**, *64*, 3102.

103 Novoa J. J.; Lafuente, P.; Del Sesto, R. E.; Miller, J. S. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 2540.

104 Brückner, R. *Advanced Organic Chemistry*; Academic Press, **2002**

105 Sekutowski, D.G.; Stucky, G.D. *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, *98*, 1376.

106 Teuben, J.H.; de Liefde Meijer, H.J. *J. Organomet. Chem.*, **1969**, *17*, 87.

107 Crabtree, R.H. *The Organometallic Chemistry of Transition Metal*; John Wiley: Nueva York, **1994**.

3. Antecedentes

laciclo que, aunque permanece tensionado, es estable y da lugar al fenilbuta-1,3-dieno como producto, tal y como se interpreta hasta ahora.

Para estos compuestos y otros metalaciclos, la representación de la conectividad de enlace siempre ha sido un tema en consideración, porque resulta difícil averiguar qué átomos son los que se enlazan. Varios modelos han sido propuestos para explicar las interacciones que mantienen ese metalaciclo tal como es.

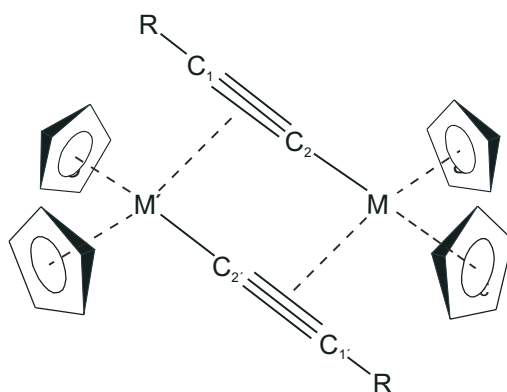


Figura 7. Estructura del 1,3-dimetaldiino.

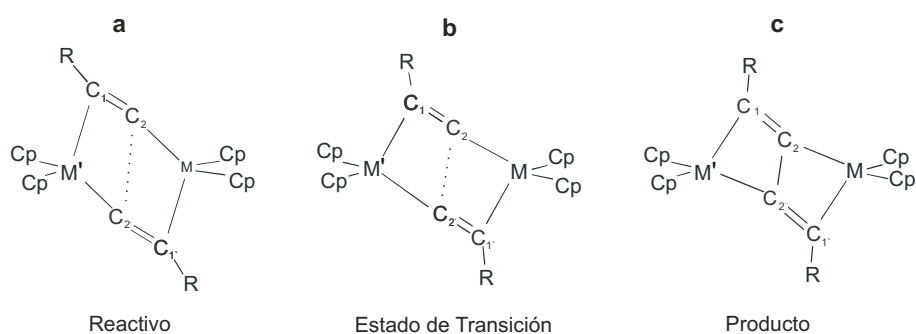


Figura 8. Representación esquemática de las geometrías adoptadas por reactivos (a), estado de transición (b) y productos (c) durante la reacción de acoplamiento oxidativo.

Dependiendo de la fortaleza de la interacción C··Ti, estos compuestos pueden ser vistos como dímeros o como metalaciclos,¹⁰⁴ debido a que siempre existen dos de los enlaces C-M que son más débiles que el resto, y con una longitud de coordinación mayor. A pesar la ambigüedad de la estructura de estos compuestos, presentan una notable estabilidad, demostrada en su obtención experimental. Además, otra consecuencia de la presencia de enlaces débiles hace que la reactividad de estos compuestos no haya sido totalmente entendida.

Otra propiedad inesperada de estos compuestos es que son diamagnéticos. Esto fue explicado por Stucky *et al.*¹⁰⁴ asumiendo la existencia de un enlace Ti··Ti, pasando por alto la posibilidad de la existencia de un enlace C··C, como aquí veremos, puesto que la distancia de separación de unos 2.7 Å, es habitualmente considerada incompatible con la presencia de un enlace¹⁰⁹ Sin embargo, en los años 80, en un estudio pionero realizado por Jemmis, éste utiliza conceptos de analogía isobular para esbozar la posibilidad de una interacción enlazante C··C, a partir de cálculos Hückel¹¹⁰ extendidos y MNDO sobre estos compuestos de Ti. Según sus propias palabras “*parece que ya se ha empezado a desarrollar una interacción ligeramente enlazante*”.¹¹¹ Así, de acuerdo con lo que estos autores indican en dicho artículo, los compuestos de Zr no tienen la posibilidad de alojar este enlace C-C, pero si los compuestos de Ti. En posteriores trabajos, ni Jemmis ni otros auto-

108 Erker, G.; Frömberg, W.; Reinhard, B.; Richard, M.; Angermund, K.; Krüger, C. *Organometallics*, **1989**, 8, 911.

109 Cuenca, T.; Gómez, R.M Gómez-Sal, P.; Rodríguez, G.M.; Royo, P. *Organometallics*, **1992**, 11, 1229.

110 Pauling, L. *The Nature of the Chemical Bond*. Cornell University Press.

111 Hoffmann, R. J. *Chem. Phys* **1963**, 39, 1397

112 "there is a slight bonding interaction that seems to develop already"

3. Antecedentes

res han continuado la investigación sobre esta posibilidad, aunque esta idea será retomada en esta Tesis.

4. Metodología

4.1 Métodos ab initio

Para calcular la estructura electrónica de una molécula se usan métodos mecano-cuánticos, lo que permite predecir cualquier variable del sistema a partir de constantes fundamentales y universales. Es por eso que estos métodos reciben la denominación de “ab-initio”. El postulado principal de la Mecánica Cuántica afirma que las propiedades de un sistema asociadas a un operador bien definido (observables del sistema), se pueden determinar según la expresión:

$$\hat{G} \Psi = \gamma \Psi \quad (1)$$

donde \hat{G} es un operador, Ψ es la función de onda (información del estado del sistema) y γ es el autovalor asociado al operador, o valor esperado. Por ejemplo, para calcular la energía total del sistema, se calcula el valor esperado del operador Hamiltoniano, asociado a esa energía, quedando:

$$\hat{H} \Psi (R_e, R_N) = E \Psi (R_e, R_N) \quad (2)$$

que es la denominada ecuación de Schrödinger para estados estacionarios,¹¹² donde R_e representa el conjunto de coordenadas de los electrones y R_N la de los núcleos.

Para construir el Hamiltoniano, hay que considerar tanto la energía cinética como la potencial de los electrones, así como las de los núcleos. Por tanto, la expresión se transforma en:

113 Schrödinger, E. *Ann. Physik.* **1926**, 79, 361.

$$(\hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eN})\Psi(R_e, R_N) = E\Psi(R_e, R_N) \quad (3)$$

Dónde \hat{T}_N representa la energía cinética de los núcleos, \hat{T}_e la de los electrones, \hat{V}_{NN} es la energía de interacción núcleo-núcleo \hat{V}_{ee} representa la repulsión interelectrónica y \hat{V}_{eN} la interacción electrón-núcleo.

Dicha ecuación sólo ha sido resuelta analíticamente para el átomo de hidrógeno monoeléctrico. Para sistemas multielectrónicos, esto no es posible debido a la aparición del término de energía potencial interelectrónico, \hat{V}_{ee} , puesto que su valor depende de la posición de los demás electrones, algo que solo puede conocerse una vez resuelta la ecuación. Es este tipo de acoplamiento, o correlación, la que dificulta la resolución analítica. Por ello, para sistemas polielectrónicos, se han introducido una serie de aproximaciones para lograr una resolución iterativa.

4.1.1 Aproximación de Born-Oppenheimer.

Esta aproximación considera que los núcleos permanecen inmóviles en comparación a los electrones debido a que la velocidad de los núcleos es unos tres órdenes de magnitud menor que la de los e⁻ debido a su mayor masa. Por lo tanto, las posiciones atómicas pueden dejar de considerarse variables y pasan a ser parámetros, de modo que se asume que si un núcleo cambia de posición, los electrones se reajustan inmediatamente a esta nueva situación. Por esto, la componente de la energía cinética nuclear del Hamiltoniano se anula $\hat{T}_N = 0$ y la componente de la repulsión núcleo-núcleo permanece constante. De esta manera simplificamos el problema construyendo una función de onda exclusivamente electrónica, con un

Hamiltoniano reducido exclusivamente electrónico. Sin embargo, la solución es sólo válida para una posición concreta de los núcleos.

4.1.2 Aproximación de la función de onda multielectrónica

El término interelectrónico es el más difícil de determinar, debido a que para su evaluación hay que conocer previamente la posición relativa de los electrones, algo que sólo es posible tras la resolución del sistema. Para solventar este inconveniente, se asume que todos los electrones se mueven en un campo electrónico medio, igual para todos los electrones, de modo que se convierte en un parámetro más de la ecuación, lo que permite expresar la función de onda multielectrónica en un producto de n funciones de onda monoeléctricas (dependen de un sólo electrón), desacoplándose todas las variables electrónicas entre sí. Esto se conoce como la aproximación orbital o productorio de Hartree.¹¹³

$$\Psi_N(r_1 \dots r_n) = \prod_i^N \Psi_i(r_i) \quad (4)$$

4.1.3 Función de onda antisimétrica, determinante de Slater

Para un sistema fermiónico, como son los constituidos por electrones, la función de onda ha de ser antisimétrica con respecto al intercambio de parejas de éstos. Una función resultante de la aproximación orbital (Ec. 4) no es antisimétrica, puesto que intercambiar dos electrones no resulta en un cambio de signo de la función resultante. Para que esto suceda, Slater¹¹⁴ expresó la función de onda como

114 Hartree, D. R. *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **1928**, 24, 89.

115 Slater, J. C. *Quantum Theory of Molecules and Solids*, Vol. 4, The self-consistent field for molecules and solids, McGraw-Hill, New York, **1974**.

un determinante, que para el caso de un sistema bielectrónico toma la forma siguiente:

$$\Psi(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi(1)\alpha(1) & \phi(1)\beta(1) \\ \phi(2)\alpha(2) & \phi(2)\beta(2) \end{vmatrix} \quad (5)$$

De esta manera, si se realiza una permutación del electrón 2 por el 1, el determinante cambia de signo, y, la función de onda resulta antisimétrica. A la resolución de la ecuación de Schrödinger con éste determinante se le llama método Hartree-Fock (HF).

4.1.4 Método Hartree-Fock

A partir de una función de onda arbitraria, construida como un determinante de Slater, se puede obtener la energía de un sistema siguiendo el principio variacional, que afirma que la energía calculada para una función de onda cualquiera siempre será mayor que el autovalor correspondiente a la función de onda solución del sistema. De este modo, a través de variaciones finitas en la función de onda de entrada, si la energía resultante se reduce, la función de onda se aproxima a su vez a la solución de la ecuación de autovalores. Esto se hace mediante funciones de onda prueba parametrizadas. Cada uno de los orbitales de la función de onda prueba se expresa como una suma de funciones de onda monoeléctricas multiplicadas por unos coeficientes,¹¹⁵ es decir, una combinación lineal de éstas. Variando los coeficientes se puede obtener una gran variedad de funciones de prueba, pudiendo hallar una función de onda mejorada con energía mínima.

¹¹⁵ Roothaan, C. C. J. *Rev. Mod. Phys.* **1951**, 23, 69

Expresando de esta manera la función de onda, pasamos de una ecuación con n electrones a n ecuaciones monoeléctricas del tipo:¹¹⁵

$$\hat{F} \Psi_i(R_e) = \varepsilon_i \Psi_i(R_e) \quad (6)$$

donde \hat{F} es el operador de Fock y ε_i es el autovalor energético del orbital. Estas funciones monoeléctricas están acopladas entre sí, ya que en el operador de Fock aparecen operadores de repulsión Coulombiana $J_j(r)$ y de intercambio $K_j(r)$, que dependen a su vez del resto de los electrones.

$$\hat{F} = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_a \frac{Z_a}{r-r_a} + \sum_j [J_j(r) - K_j(r)] \quad (7)$$

$$J_j(r) = \int \frac{X_j^*(r') X_j(r')}{|r-r'|} dr' \quad (8)$$

$$K_j(r) = \int \frac{X_j^*(r') X_i(r')}{|r-r'|} dr' \quad (9)$$

El método HF posee una limitación importante: por muy exacta que sea la función de onda que introduzcamos en las ecuaciones HF, el valor calculado de la energía nunca podrá llegar a igualarse a la solución real, al no haber tenido en cuenta toda la correlación entre los electrones, a pesar de que una parte ya ha sido considerada al hacer antisimétrica la función de onda. Como consecuencia habrá una diferencia entre la energía HF calculada y la real. Esta diferencia se llama *energía de correlación*, y está definida como:

$$E_{corr} = E - E_{HF} \quad (10)$$

4.1.5 Funciones base

La probabilidad de encontrar a un electrón es máxima en zonas cercanas al núcleo y va disminuyendo progresivamente a medida que nos alejamos. Esto se tiene en cuenta para hallar la función de onda en las ecuaciones HF. Lo que se hace es descomponer la función de onda en un conjunto de funciones base centradas en las posiciones de los núcleos, conjunto que ha de ser lo más completo posible, de modo que con una combinación adecuada se pueda reproducir de forma precisa cualquier función de onda. En Química Cuántica se suelen usar funciones Gaussianas de la forma

$$\phi = Ae^{-\alpha r^2} \quad (11)$$

para expresar los orbitales atómicos (OA). En concreto se utilizan las llamadas funciones Gaussianas generalizadas de Boys:

$$\phi_{ijk} = (X^i X^j X^k) e^{-\alpha r^2} \quad (12)$$

que, dependiendo de los índices i , j , k , presentan los planos nodales necesarios para reproducir funciones con un número cuántico angular distinto de 0. Las funciones que más se asemejan a las soluciones analíticas no son funciones Gaussianas, sino funciones de tipo Slater (STO) con la forma:

$$\phi_{ijk} = (X^i X^j X^k) e^{-\alpha|r|} \quad (13)$$

Una opción sencilla de conseguir funciones de forma similar a las de Slater, pero sin el inconveniente de tener que realizar unas integrales de mayor complejidad es usar el conjunto de funciones base mínima STO-3G,^{116,117} en el que, a través de la

¹¹⁷ Hehre, W. J.; Stewart, R. F.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1969**, *51*, 2659.

suma de tres funciones Gaussianas de diferentes exponentes, se logra de modo aproximado la forma de las funciones de Slater.

Sin embargo, el conjunto base mínimo STO-3G está bastante limitado por su falta de flexibilidad variacional. El desarrollo más significativo de esta base consistió en la aparición de las bases llamadas *split-valence* o de funciones de capa de valencia desdobladas.^{118,119} Se distinguen por la notación K-LMG, donde K, L y M son números enteros. K representa el número de funciones Gaussianas contraídas para los orbitales de las capas internas, mientras que para la capa de valencia se usan dos funciones, siendo L y M el número de Gaussianas que componen cada uno de estos conjuntos de orbitales. Los conjuntos de funciones base *split-valence* necesitan mayor tiempo de cálculo, pero su rendimiento es mayor debido a la flexibilidad variacional conseguida con el orbital GTO adicional. Estos conjuntos de base también son llamados del tipo *doble zeta* por disponer de dos conjuntos de orbitales para los electrones de valencia. Una continuación de estas bases la constituyen las bases *triple zeta*, en las que, de modo análogo, se incluyen más funciones para describir los electrones de valencia. Por ejemplo 6-311G, el cual usa 6 funciones Gaussianas primitivas para los electrones internos y para los electrones de valencia una combinación de 3 conjuntos de funciones, una contraída de 3 primitivas y 2 Gaussianas primitivas sin contraer.

Aún se puede aumentar más la calidad de los cálculos, si se prevé que la nube electrónica puede estar distorsionada y perder su simetría. Para describir esto, a

118 Collins, J. B.; Schleyer, P. v. R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1976**, *64*, 5142.

119 Binkley, J. S.; Pople, J. A.; Hehre, W. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1980** *102*, 939.

120 Gordon, M. S.; Binkley, J. S.; Pople, J. A.; Pietro, W. J.; Hehre, W. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2979.

los OA de los electrones de valencia se les añaden funciones de momento angular mayor, (funciones p , d , f o g) que permiten la rotura de la simetría de la función de onda. A estos conjuntos de base modificados de este modo se les llama *conjuntos de base polarizados*. El uso de funciones de polarización se denota añadiendo un asterisco o dos, dependiendo de si se añaden funciones d a los átomos pesados (helio en adelante) o si además se añaden funciones p a los hidrógenos. En cambio, las funciones de polarización para metales de transición consisten en funciones f o g .

Aún hay otra mejora necesaria para la descripción de iones, en los que la nube electrónica que lo rodea puede aparecer expandida o contraída, debido al exceso o defecto de carga. En este caso, se añaden las llamadas funciones *difusas*, que generalmente poseen exponentes mayores, con lo que corrigen el tamaño de la nube electrónica, permitiendo a su vez un mejor ajuste de la energía del sistema. El uso de estas funciones difusas se denota con el signo ‘+’ si se quiere implementar solamente en átomos pesados, y ‘++’ si además queremos añadirlas a los átomos de hidrógeno.

4.1.6 Interacción de configuraciones

Debido a sus limitaciones, el método SCF es insuficiente para describir correctamente muchos sistemas. La principal desventaja de los métodos SCF reside en la aproximación de que los electrones se mueven en un campo medio idéntico para todos los electrones, con lo que no se describe bien la correlación de los movimientos electrónicos entre sí. Para corregir esta limitación, a través de los métodos

IC se expande la función de onda como combinación de varios determinantes, cada uno de ellos construido a partir de los orbitales virtuales obtenidos a partir de un cálculo con una función de onda monodeterminantal. Por tanto, cada uno de los determinantes construidos se corresponde con un estado excitado de la molécula. De este modo, se pretenden recoger los cambios originados en la estructura electrónica debidos al desplazamiento/excitación de los electrones considerados.

Si se usa una función de onda como la comentada anteriormente:

$$\Phi = c_0 \Psi_0 + \sum c_I \Psi_I + \sum c_{II} \Psi_{II} + \sum \dots \quad (14)$$

Ψ_0 se corresponde al determinante del estado fundamental, Ψ_I son los determinantes que se obtienen de las monoexcitaciones del estado fundamental a un estado excitado, Ψ_{II} corresponden a las excitaciones dobles, etc.

La energía obtenida a través de este método vendrá dada por la siguiente expresión:

$$E = \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle = \langle c_0 \Psi_0 + \sum c_I \Psi_I + \sum \dots | \hat{H} | c_0 \Psi_0 + \sum c_I \Psi_I + \sum \dots \rangle \quad (15)$$

Aplicando el principio variacional se obtienen los coeficientes de cada uno de los determinantes en los que se ha expandido la función de onda a través de un método SCF.

Para averiguar cada uno de los elementos $\langle c_n \Psi_n | H | c_m \Psi_m \rangle$ existen un serie de reglas, conocidas como reglas de Slater-Condon,¹²⁰ que indican cuales son nulos y cuales no.

121 Andrés, J.; Beltrán, J. *Química Teórica y Computacional: Capítulo 2*. Castellón de la Plana, **2000**.

4.2 Teoría del funcional de la densidad (DFT).

Debido a que el principal defecto de los métodos HF reside en la falta de consideración de la correlación electrónica, varios autores propusieron la descripción del sistema sólo a través de la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$, obviando la función de onda, ya que se reemplaza el término de repulsión electrónica por funciones dependientes exclusivamente de $\rho(\mathbf{r})$. Estas funciones se llaman *funcionales de la densidad*, e intentan incorporar en la medida de lo posible la energía de correlación del sistema. Cada funcional se crea de un modelo concreto, lo que incluye cierto grado de arbitrariedad. También incluyen parámetros que se ajustan empíricamente ante un conjunto de sistemas de referencia, motivos por los cuales se podrían clasificar como métodos semi-empíricos. Sin embargo, esta estrategia se ha demostrado muy útil, debido a que recobran gran parte del término de correlación electrónica, y por su reducido coste computacional.

Esta teoría fue desarrollada por Hohenberg y Kohn,¹²¹ los cuales demostraron que la energía de un sistema de n electrones siempre puede representarse a través de un funcional dependiente de $\rho(\mathbf{r})$ que opera sobre su densidad electrónica, que resulta independiente del potencial externo. El problema es que este funcional no es conocido, y lo único que se puede hacer es buscar funcionales que se le aproximen lo mejor posible. Como los métodos Hartree-Fock (HF) no implementan la energía de correlación, el autovalor de la ecuación de HF, E_{HF} , está siempre por encima

122 Hohenberg, P.; Kohn, H. *Phys. Rev. B.* **1964**, *136*, 864

del valor real de la energía y consta de los términos cinético, Coulombiano nuclear, y el de interacción electrón-núcleo.

$$E \leq E_{HF} = E_T + E_V + E_J \quad (16)$$

Lo que le falta a la expresión para ajustarse a la energía real del sistema es la *energía de correlación* que, por definición, no es posible obtenerla por los métodos HF. Los métodos DFT, en cambio, pueden implementar parte de esta energía que falta, y dependiendo del funcional que se utilice, es posible incluso que se sobrestime alguno de los términos que calculan los métodos HF. Se han propuesto una gran variedad de funcionales. Por ejemplo el funcional de Becke88¹²² (ec. 17). Está basado en una corrección del funcional de Dirac:

$$E_x = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int \rho^{\frac{4}{3}}(r) dr \quad (17)$$

Uno de los funcionales más utilizado en los últimos años es el funcional híbrido de intercambio de Becke con el funcional de correlación de tres parámetros de Lee, Yang y Parr, más conocido como B3LYP,^{123,124} que tiene la forma:

$$-\alpha \int \left[\frac{\rho}{1 + d\rho^{\frac{-1}{3}}} - \frac{11b}{24} \rho^2 |\nabla\rho|^2 + b \left[\frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \rho^{\frac{8}{3}} + |\nabla\rho|^2 \left(\frac{5}{12} - \frac{7\delta}{72} \right) \right] \alpha d\rho \right] dr \quad (18)$$

123 Becke, A. D. *Phys. Rev. Lett.* **1988**, 38, 3098

124 Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648.

125 Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B.* **1988**, 37, 785.

4.3 Métodos perturbacionales.

Los procedimientos Møller-Plesset¹²⁵ son métodos post-HF que surgen para recuperar parte de la energía de correlación ausente en los métodos HF. El tratamiento del sistema considera parte del Hamiltoniano como una perturbación sobre un Hamiltoniano reducido, para lo cual ha de cumplirse que la magnitud de esta perturbación sea inferior a la del Hamiltoniano completo.

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}^{(')} \quad (19)$$

Como resultado de esta descomposición, tanto los autovalores energéticos como la función de onda queda pueden expresarse como una expansión de las soluciones (autovalores y autovectores) del Hamiltoniano reducido.

$$E_i = E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} + \dots \quad (20)$$

$$\Psi_i = \Psi_i^{(0)} + \Psi_i^{(1)} + \Psi_i^{(2)} + \dots \quad (21)$$

Pudiendo hallarse las energías correspondientes a cada término n de la siguiente manera.

$$E_i^n = \langle \Psi_i^{(0)} | \hat{H} | \Psi_i^{(n-1)} \rangle \quad (22)$$

126 Møller, C.; Plesset, M.S. *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618.

En particular, los términos de segundo orden quedan expresados de la siguiente manera:

$$E_i^{(2)} = \langle \Psi_0^{(0)} | \hat{H} | \Psi_0^{(1)} \rangle \quad (23)$$

$$E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = \langle \Psi_0^{(0)} | \hat{H}^{(0)} | \Psi_0^{(0)} \rangle + \langle \Psi_0^{(0)} | \hat{H} | \Psi_0^{(0)} \rangle = \langle \Psi_0^{(0)} | \hat{H}^{(0)} + \hat{H} | \Psi_0^{(0)} \rangle = E_{HF} \quad (24)$$

$$E_{MP2} = E_{HF} + E^{(2)} \quad (25)$$

Si nos quedamos con el segundo término, el método que resulta es el llamado MP2. Se puede aumentar el número de correcciones, pero el porcentaje de energía de correlación que proporciona este método llega aproximadamente entre un 60% y 70%. Un aumento del número de correcciones puede hacer que la energía final fluctúe en torno a la solución real.

4.4 Análisis topológico de la densidad electrónica: $\rho(\mathbf{r})$.

Una vez realizados los cálculos basados en OM, y obtenida la función de onda, podemos caracterizar las moléculas mediante un análisis topológico de la densidad electrónica. Este análisis se realiza a través de la teoría cuántica de Átomos en Moléculas (QTAIM) que a continuación se detalla.

4.4.1 Teoría cuántica de Átomos en Moléculas (QTAIM).

La función de onda ψ contiene toda la información del sistema mecanocuántico, pero posee el grave inconveniente de no ser un observable, y por tanto no tiene un sentido físico único, y está sujeto a rotaciones arbitrarias de la base. Sin embargo, lo que sí tiene sentido físico es el cuadrado de la función de onda. Si se integra el cuadrado de la función de onda sobre todas las coordenadas espaciales y de espín de los electrones salvo una coordenada espacial, el resultado es una función llamada *densidad de probabilidad* $P(\mathbf{r})$, que informa de la probabilidad de encontrar un electrón de los descritos por la función de onda integrada en cada punto del espacio. Si esta densidad se multiplica por el número de electrones N que la componen, obtendremos la *densidad electrónica* $\rho(\mathbf{r})$, función en la que se basan todas las ideas de la teoría QTAIM.⁶⁻⁸

Existen distintas maneras de representar la densidad electrónica: se pueden hacer mapas de contorno de dos dimensiones, mapas de relieve, y representaciones en 3D. El más empleado suele ser el mapa de contorno, en el que se muestra la

densidad electrónica, en un plano que intersecta la molécula, mediante líneas que unen aquellos puntos que poseen la misma densidad. Por ejemplo, en la **Figura 9** se muestra un mapa de contorno del formaldehído.

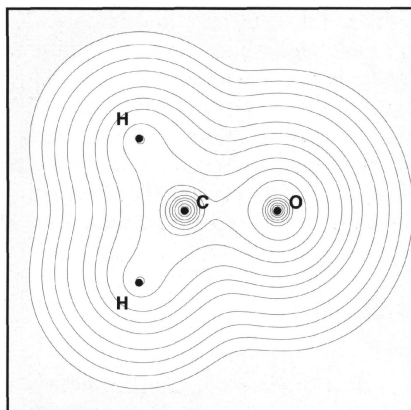


Figura 9. Mapas de contorno de la distribución de $\rho(r)$ en el plano molecular del formaldehído.

En principio, en el espacio molecular, puede parecer imposible determinar los límites que separan unos átomos de otros, pero sí puede hacerse, si se hace una separación topológica basándose en $\rho(r)$. Debido a la atracción electrostática entre electrones y núcleos, $\rho(r)$ habitualmente presenta máximos en las posiciones cercanas a los núcleos. Esos puntos se denominan atractores, y podemos conectar cada punto del espacio con un único atractor si trazamos los caminos de máxima pendiente. De este modo, podemos agrupar todos los puntos entre sí, en función del atractor con el que esten conectados a través de las líneas marcadas por el vector gradiente. El vector gradiente es un vector que muestra el camino de máxima variación del campo escalar analizado, que en nuestro caso es $\rho(r)$. Una propiedad característica del gradiente es su perpendicularidad respecto a la isosuperficie del campo escalar estudiado. Si se trazan los caminos de gradiente de manera que

se dirijan en la dirección creciente de $\rho(r)$, éstos se originarán en el infinito y terminarán en los átomos. Estos caminos no se cruzan, y, si nos fijamos en la **Figura 10**, apreciaremos su significado físico, y cómo los puntos del espacio quedan clasificados según el atractor al que están asociados a través de las líneas de gradiente.

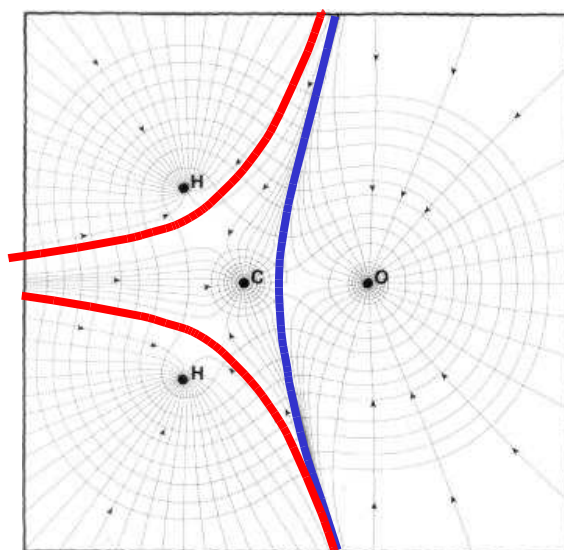


Figura 10. Mapa del gradiente de $\rho(r)$ en el plano molecular del formaldehído. Las líneas de color indican la localización de las superficies de flujo cero

De este modo, un átomo se define como el espacio formado por los puntos conectados a un mismo atractor a través de las líneas de gradiente. Las fronteras entre dos regiones poseen la característica de que el vector gradiente no la cruza, por lo que reciben el nombre de *superficie de flujo cero*, y en todos puntos de esta superficie se cumple la condición:

$$\nabla\rho(r) \cdot \hat{n}(r) = 0 \quad (26)$$

donde \hat{n} es el vector perpendicular a la superficie en cada punto.

Estas superficies definen la frontera de cada átomo con los restantes de la molécula. En la superficie de flujo cero hay puntos especiales en los que el gradiente se anula, y éstos son llamados *puntos críticos*. Estos puntos críticos se caracterizan por su matriz Hessiana de segundas derivadas espaciales.

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial^2 \rho(r)}{\partial x^2} & \frac{\partial^2 \rho(r)}{\partial x \partial y} & \frac{\partial^2 \rho(r)}{\partial x \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho(r)}{\partial y \partial x} & \frac{\partial^2 \rho(r)}{\partial y^2} & \frac{\partial^2 \rho(r)}{\partial y \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho(r)}{\partial z \partial x} & \frac{\partial^2 \rho(r)}{\partial z \partial y} & \frac{\partial^2 \rho(r)}{\partial z^2} \end{pmatrix} \quad (27)$$

Tras una reorientación de los ejes, esta matriz puede ser diagonalizada, y los elementos de la diagonal principal λ_1 , λ_2 , y λ_3 se denominan *curvaturas*, y suelen estar ordenados de mayor a menor. Estas curvaturas son las tasas máximas de aumento o disminución de la carga en tres direcciones perpendiculares entre sí. Si λ es positivo, en esa dirección la función posee un mínimo, y viceversa. Si por el contrario es cero, presentará un punto de inflexión. El rango y la firma de esta matriz caracterizan el punto crítico, de entre los cuales los más comunes son:

- (3,-3) Presentan un máximo en tres direcciones, y se corresponden con un máximo local de los atractores (núcleos).

-
- (3,-1) Presenta un máximo en un plano, y un mínimo en la dirección perpendicular a éste. Este punto crítico se localiza entre átomos enlazados y se llama punto crítico de enlace (BCP).
 - (3,+1) Presenta un máximo y dos mínimos. Representa a los puntos críticos de anillo.
 - (3,+3) Mínimo local en las tres direcciones. Es un punto crítico de caja.

En cada uno de los puntos (3,-1) el gradiente genera un par de trayectorias que acaban generalmente en dos atractores o núcleos (3,-3). Ambas trayectorias marcan un camino que une dos núcleos, indicando la presencia de un enlace, y esta línea se llama *línea de interacción atómica*. Dentro de esta línea, el punto (3,-1) constituye el mínimo de $\rho(r)$. El conjunto de líneas de enlace, atractores y puntos críticos forman lo que se llama un *grafo molecular*. Todo grafo molecular debe de cumplir la ecuación de Poincaré-Hopf:⁶⁻⁸

$$n - b + r - c = 1 \quad (28)$$

Donde n es el número núcleos, b el número de puntos críticos de enlace, r , número de puntos críticos de anillo y c el número de puntos críticos de caja.

Índice de Deslocalización $\delta_{(x,y)}$

El análisis de la densidad de pares de electrones, junto con la definición cuántica de un átomo en una molécula, permite determinar los electrones que están loca-

lizados en un átomo y cuáles están deslocalizados entre dos átomos.¹²⁶ El apareamiento electrónico es consecuencia del principio de exclusión de Pauli, y la localización espacial de un par de electrones viene determinada por las propiedades correspondientes de la densidad del hueco de Fermi. Estas ideas se pueden cuantificar a través de la integración de la densidad de pares condicional para determinar la correlación de Fermi dentro de dos cuencas atómicas, $F(A,B)$. Esta cantidad es una medida de cómo los electrones de cierto espín de un átomo A están deslocalizados en otro átomo B. Teniendo en cuenta que $F(A,B) = F(B,A)$, a la suma $F(A,B) + F(B,A) = \delta(A,B)$ se le denomina índice de deslocalización,¹²⁶ y es una medida de los pares de electrones compartidos entre dos átomos A y B.

La correlación de Fermi dentro de dos cuencas atómicas, para una función de onda Hartree-Fock, se determina a partir de la siguiente expresión,

$$F(A,B) = F(B,A) = -\sum_i \sum_j S_{ij}(A) S_{ij}(B) \quad (29)$$

donde $S_{ij}(A)$ es la integral de solapamiento de los orbitales i y j calculada en la cuenca atómica A.

4.4.2 Función de Localización Electrónica (ELF)

Dentro de las funciones que se han propuesto para describir la localización electrónica, se suele comparar la movilidad de un hueco de Fermi en un sistema de capa cerrada con la respectiva movilidad de un gas de electrones homogéneo, que

¹²⁶ Fradera, X.; Austen, M. A.; Bader, R. F. W. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 304.

se toma como referencia. La diferencia entre el valor de ambas movilidades en un punto determinado indica la posibilidad de encontrar o no un par de electrones apareados. De entre ellas, la función más empleada para este fin es la *función de localización electrónica* (ELF) introducida por Becke y Edgecombe. Esta función se interpreta como una medida de la probabilidad de encontrar en un punto del espacio dos electrones con espín antiparalelo y mismos números cuánticos, o lo que es lo mismo, apareados. Dicha función está acotada por definición entre 0 y 1, tomando valores próximos a 1 cuando el apareamiento es máximo. La función está definida de la siguiente manera:

$$\eta(r) = \frac{1}{1 + \left(\frac{D(r)}{D_h(r)} \right)^2} \quad (30)$$

Según la interpretación de Savin,⁹ $D(r)$ representa la densidad del exceso de energía cinética, como la diferencia entre la densidad de energía cinética del sistema y la del funcional de Weizsäcker. $D_h(r)$ representa el exceso de energía cinética para un gas homogéneo de electrones con densidad igual a la existente en el sistema para el punto marcado por r . Por su definición, la función ELF es una función que oscila entre los valores 0 y 1, y para un gas de electrones su valor es 0.5. Debido a que la función ELF posee un carácter escalar y acotado, presenta máximos locales, que son llamados *atractores*, asociados a cuencas, que son aquellas zonas del espacio desde las cuales siguiendo el camino marcado por el gradiente se alcanza el mismo atractor.

La región finita del espacio limitada por una isosuperficie de $\eta(r)$ a un valor determinado, recibe el nombre de *volumen de localización*, y dicha isosuperficie puede contener uno o más atractores de ELF. Si contiene solamente uno, se dice que la isosuperficie es *irreducible*. Pero si es *reducible*, es decir, tiene más de un atractor, disminuyendo el valor de la isosuperficie, ésta se descompone en volúmenes de localización irreducibles.

La clasificación de las cuencas ELF obedece al tipo de electrones que contengan, es decir, si contienen electrones cercanos al núcleo o si por el contrario contienen electrones que se corresponden a los de valencia. De esta manera, las cuencas se clasifican en *nucleares* (también conocidas como cuencas de *core*) y cuencas de *valencia*. A su vez, las cuencas de valencia se clasifican según su *orden sináptico*, que no es más que el número de cuencas nucleares con las que delimita la cuenca de valencia, así reciben el nombre de cuencas monosinápticas, disinápticas, etc. Se denotan con $V(X_1 \dots X_n)$ donde X_i son los símbolos químicos de los elementos con los que conecta la cuenca de valencia.

De una manera análoga a la empleada en la teoría AIM para calcular la carga de una cuenca atómica, la población de una cuenca de ELF se define como la integral de la densidad electrónica en el volumen de dicha cuenca.

$$N(\Omega) = \int_{\Omega} \rho(r) dr \quad (31)$$

Índice de Jansen $J_{(X,Y)}$

El concepto de polaridad de enlace es muy útil en Química y siempre se ha estudiado a partir de propiedades tales como la electronegatividad. La teoría QTAIM junto con el análisis ELF pueden ser unas buenas herramientas para cuantificar la polaridad de un enlace. Para esto, Jansen¹²⁷ propuso que la polarización puede ser medida a través de la población de las cuencas resultantes tras la partición de las cuencas de enlace ELF en dos, dependiendo en qué región atómica QTAIM esté localizado cada punto de la cuenca de enlace ELF. Por tanto, un enlace covalente no polarizado tendrá la cuenca ELF igualmente distribuida entre las dos regiones atómicas QTAIM, dando lugar a un índice de Jansen del 50%, mientras que en un enlace puramente iónico, la cuenca de enlace ELF se encontrará casi en su totalidad localizada dentro de una de las regiones atómicas de QTAIM.

El índice de Jansen $J_{(A,B)}$ se define por tanto como el porcentaje de la población de una cuenca de enlace ELF que está contenida en una cuenca atómica AIM.

5. Detalles computacionales

Los cálculos ab-initio y DFT han sido realizados con Gaussian03.¹²⁸ Las funciones de onda obtenidas con Gaussian03 han sido utilizadas para analizar la densidad electrónica con la teoría QTAIM⁶⁻⁸ y ELF. Los programas AIMPAC,¹²⁹ AIM2000¹³⁰ y MORPHY98¹³¹ para QTAIM, y ToPMoD¹³² se han utilizado para el análisis ELF. Las graficas de ELF han sido elaboradas con el programa SCIAN.¹³³ Las optimizaciones se han llevado a cabo en coordenadas cartesianas o en matriz usando los criterios por defecto de Gaussian03 a menos que se especifique lo contrario. Todos los puntos estacionarios han sido caracterizados mediante el cálculo de frecuencias, no presentando ninguna frecuencia imaginaria. Las funciones de base que no están implementadas en Gaussian03 han sido obtenidas de la *Basis Set Database*.¹³⁴ A menos que se especifique lo contrario, se usaron los valores por defecto en todos programas empleados para los cálculos.

-
- 129 Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 03*, revision B.05; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2004.
- 130 Biegler-Koning, F. W.; Bader, R. F. W.; Tang, T. H. *J. Comput. Chem.* **1982**, *3*, 317.
- 131 Biegler-Konig, F.; Schonbohm, J.; Bayles, D. *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 545.
- 132 a) MORPHY98, a program written by P. L. A. Popelier with a contribution from R. G. A. Bone; UMIST, Manchester, U.K., 1998. b) Popelier, P. L. A. *Comput. Phys. Commun.* **1996**, *93*, 212. c) Popelier, P. L. A. *Chem. Phys. Lett.* 1994, *228*, 160.
- 133 Noury, S.; Krokidis, X.; Fuster, F.; Silvi, B. ToPMoD; Laboratoire de Chimie Theorique, Universite Pierre et Marie Curie, Paris, **1999**.
- 134 Pepcke, E.; Lyons, J. SciAn 1.2; SCRI, Florida State University, Tallahassee, FL, **1996**.
- 135 *Basis Set Exchange: A Community Database for Computational Sciences* Schuchardt, K.L., Didier, B.T., Elsethagen, T., Sun, L., Gurumoorthi, V., Chase, J., Li, J., Windus, T.L. *J. Chem. Inf. Model.*, **2007**, *10.1021/ci600510j*

Aunque para las optimizaciones geométricas y los cálculos de frecuencias se han usado funciones base de tipo g y debido a que la mayoría del software para el análisis topológico QTAIM no soportan este tipo de Gaussianas, se ha omitido deliberadamente dichas funciones del análisis. Para asegurarnos de que no hay diferencias sustanciales entre los resultados obtenidos con o sin Gaussianas de tipo g, se compararon las diferencias tanto energéticas como electrónicas en algunos compuestos. Dichas diferencias estuvieron siempre por encima de 10^{-6} hartree en las energías, haciendo cálculos puntuales, y diferencias de $10^{-4} e \cdot a_0^{-3}$ en la densidad electrónica.

5.1 Validación del método B3LYP/6-311++G(3df,2p).

Para el estudio de los metales de transición, la energía de correlación electrónica juega un papel fundamental, por lo que el método Hartree-Fock no es apropiado para este propósito. Sin embargo, los métodos DFT han demostrado su eficiencia en compuestos con metales de transición,¹³⁵ por lo que han sido usados en los cálculos que se detallan en la presente memoria. Complementariamente, los resultados obtenidos han sido contrastados con otras metodologías que también incluyen la energía de correlación electrónica, como son los métodos MP2¹²⁵ y CISD.

^{136,137}

Respecto a las funciones base usadas, con el propósito de encontrar aquellas que reproduzcan con mayor fidelidad la estructura electrónica de todos los compuestos, se ha hecho una comparativa con varios niveles y bases. Las bases evaluadas son las siguientes:

- base m6-31G* reoptimizada para los metales de transición.¹³⁸
- bases con mayor flexibilidad como las bases de Pople¹¹⁶ como la 6-311++G** y 6-311++G(3df,2p).
- base de Bauschlicher.⁴⁹
- base ANO para metales de transición junto con la aug-cc-PVQZ de Dunning.¹³⁹

¹³⁶ Pilme, J.; Silvi, B.; Alkhanni, M.E. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 4506.

¹³⁷ Head-Gordon, M.; Rico, R. J.; Oumi, M.; Lee, T. J. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *219*, 21.

¹³⁸ Head-Gordon, M.; Maurice, D.; Oumi, M. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *246*, 114.

¹³⁹ Mitin, A.V.; Baker, J.; Pulay, P. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 7775.

¹⁴⁰ Dunning Jr., T.H., *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007.

Tabla 2. Comparación entre las distancias de enlace C-M calculadas y experimentales (Å) para los compuestos **1a**, **4a**, **5a**, **6b**, **1c** y **2c** con distintas funciones base y niveles de teoría. También se indica el estado electrónico del nivel fundamental.

M-C		Base	Método		
			B3LYP	MP2	CISD
1a KCH ($C_{\infty v}$)	<i>Calc.</i> ($^3\Sigma^-$)	6-311++G**	2.530	2.552	2.560
		6-311++G(3df,2p)	2.523	2.536	2.550
	<i>Exptl.</i> ($^3\Sigma^-$)		2.530		
4a TiCH ($C_{\infty v}$)	<i>Calc.</i> ($^2\Sigma^+$)	m6-31G*	1.700	1.699	1.695
		6-311++G**	1.688	1.717	1.698
		6-311++G(3df,2p)	1.686	1.703	1.691
		BD ^a	1.686	-	1.691
	<i>Exptl.</i> ($^2\Sigma^+$)		1.728		
5a VCH ($C_{\infty v}$)	<i>Calc.</i> ($^3\Delta$)	m6-31G*	1.605	1.748	1.662
		6-311++G**	1.682	1.787	1.662
		6-311++G(3df,2p)	1.697	1.752	1.650
		BD ^a	1.697	-	1.647
	<i>Exptl.</i> ($^3\Delta$)		1.703		
6b CrCH ₂ (C_{2v})	<i>Calc.</i> (5B_1)	m6-31G*	1.897	1.954	1.961
		6-311++G**	1.912	1.942	1.958
		6-311++G(3df,2p)	1.910	1.933	1.954
		BD ^a	1.910	-	
	<i>Exptl.</i>		1.9		
1c KCH ₃ (C_{3v})	<i>Calc.</i> (1A_1)	6-311++G**	2.677	2.677	2.683
		6-311++G(3df,2p)	2.671	2.669	2.676
	<i>Exptl.</i>		2.633		
2c CaCH ₃ (C_{3v})	<i>Calc.</i> (2A_1)	6-311++G**	2.373	2.410	2.416
		6-311++G(3df,2p)	2.357	2.386	2.393
	<i>Exptl.</i> (2A_1)		2.359		

^a Combinación de la base Bauschlicher ANO para M y Dunning aug-cc-PVQZ para C y H.

En la **Tabla 2** se muestra la distancia de enlace M-C para los compuestos **1a**, **4a**, **5a**, **6b**, **1c** y **2c**, que son aquellos para los cuales existen resultados experimentales, por lo que se toma como índice para comparar la aproximación de los métodos considerados.

Hay que resaltar que todos los niveles de teoría empleados coinciden en determinar correctamente qué multiplicidad de espín constituye el estado fundamental

5. Detalles computacionales

del sistema. Las distancias de enlace calculadas presentan un elevado grado de dispersión y son claramente dependientes del nivel de teoría usado. Sin embargo, la elección de la base juega un papel menos significativo, aunque se puede apreciar que generalmente el incremento de la flexibilidad variacional de la base, (uso de funciones de polarización d y f) tiende a obtener valores de distancia de enlace menores, exceptuando el compuesto VCH, **5a**, calculado a nivel B3LYP. Esta tendencia se encuentra en todos los métodos usados, aunque la variación es mayor para MP2 y CISD que para B3LYP. Esta tendencia sirve para apreciar la calidad de la base m6-31G*, puesto que proporciona valores similares o incluso menores que la 6-311++G(3df,2p), mostrando un elevado rendimiento. Por norma general, las diferencias encontradas entre las bases m6-31G* y 6-311++G(3df,2p) son cercanas a 0.01 Å, pudiendo ser en ocasiones algo mayor. Concretamente, a nivel B3LYP/m6-31G* se produce una disminución de la distancia de enlace C-M de 0.1 Å para el compuesto **5a**.

De los resultados mencionados anteriormente se puede deducir que, aunque la base m6-31G* posee un menor flexibilidad variacional, la calidad de esta base es comparable con 6-311++G(3df,2p), aunque presenta algunas limitaciones. Además, algunas de las geometrías calculadas con esta base no se ajustan de modo correcto al valor experimental, por lo que para el análisis comparativo que se realizará entre metales de transición, será necesario emplear una base de calidad alta. Con respecto a la metodología elegida, no se aprecia que CISD y MP2 mejoren sustancialmente los resultados B3LYP. Por todo lo anterior el nivel de cálculo elegido para posteriores análisis es B3LYP/6-311++G(3df,2p). Su capacidad de re-

producir resultados experimentales queda demostrada en la **Figura 11**, donde se comparan las frecuencias de deformación del enlace C-M, tanto experimentales como calculadas. En dicha figura se aprecia una excelente correlación entre ambas magnitudes, lo que garantiza la fiabilidad de los resultados obtenidos. La pendiente de la recta no coincide con la unidad, debido principalmente a la aproximación armónica incluida en el cálculo de los modos normales de vibración.

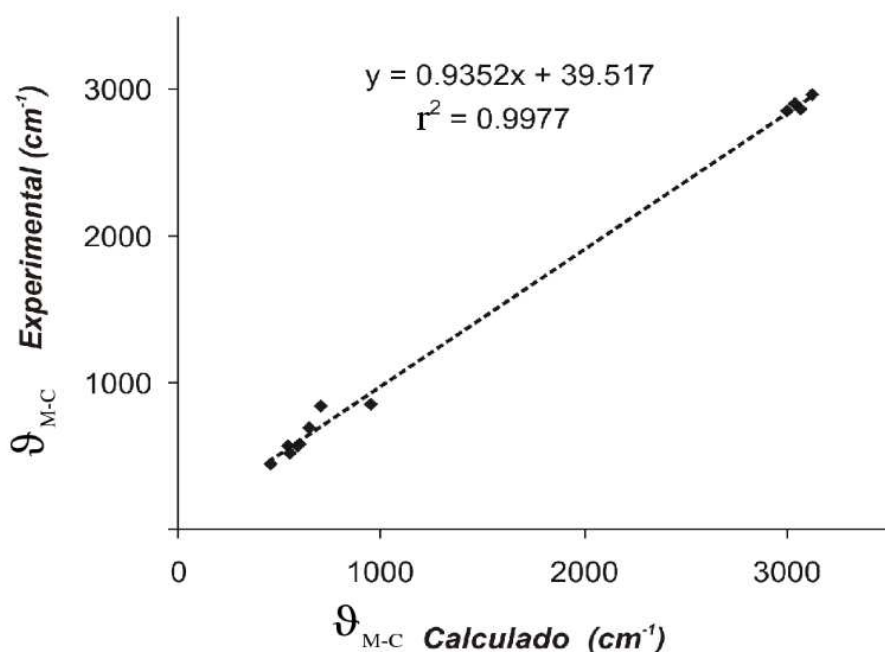


Figura 11. Correlación entre las frecuencias de deformación de enlace C-M calculadas y experimentales para los compuestos **1a**, **4a**, **5a**, **6b**, **1c** y **2c**, a nivel B3LYP/6-311++G(3df,2p).

5.2 Definición del ángulo de cabeceo γ .

Se ha definido un parámetro común para las tres familias de compuestos con el objeto de comparar de una manera sencilla la distorsión geométrica existente en algunos de los compuestos estudiados. Este parámetro se denomina ángulo de cabeceo, γ , y corresponde al ángulo formado entre el enlace C-M y un vector que indica la orientación del conjunto de los sustituyentes del carbono como un bloque (**Figura 12**). Para el caso de tres sustituyentes (CH_3), este vector (A) se define como el que tienen su origen en el átomo de C, y posee el mismo ángulo con todos los enlaces C-H, siendo éste el mínimo posible. Para los compuestos **1a-7a**, el vector A coincide con el enlace C-H, y para **1b-7b**, con la bisectriz de los dos enlaces C-H.

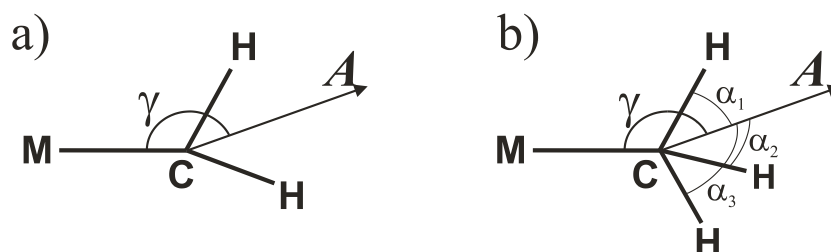


Figura 12. Definición del ángulo γ de cabeceo y del vector A de orientación, en el caso de los compuestos con dos y tres sustituyentes.

5.3 Nomenclatura de los compuestos estudiados en el Capítulo 6.2.

Las estructuras estudiadas en el Capítulo 6.2 de la parte de resultados y discusión, van a ser notadas de la siguiente manera:

- El número de átomos de flúor unidos al átomo de Ti está indicado con letras (a-d), que indican en orden creciente su número.
- La conformación eclipsada o alternada de la estructura se indica con el superíndice e y a, respectivamente.
- El átomo unido al Ti que está en el plano de simetría se indica poniendo su símbolo como subíndice. Para aquellas conformaciones eclipsada, esta letra indica cual es el sustituyente más cercano al enlace C-H que interviene en el enlace agóstico, por lo que es relevante a la hora de identificar posibles interacciones

Por ejemplo, el compuesto **5b^e_F** se refiere al etilideno de titanio con dos átomos de F, donde uno de ellos está eclipsado con respecto al enlace C-H aproximado al Ti, que es el que se toma como referencia.

En las siguientes dos figuras se representan y nombran todas las moléculas estudiadas así como sus proyecciones de Newman (**Figura 13, 14 y 15**) para una mayor claridad.

5. Detalles computacionales

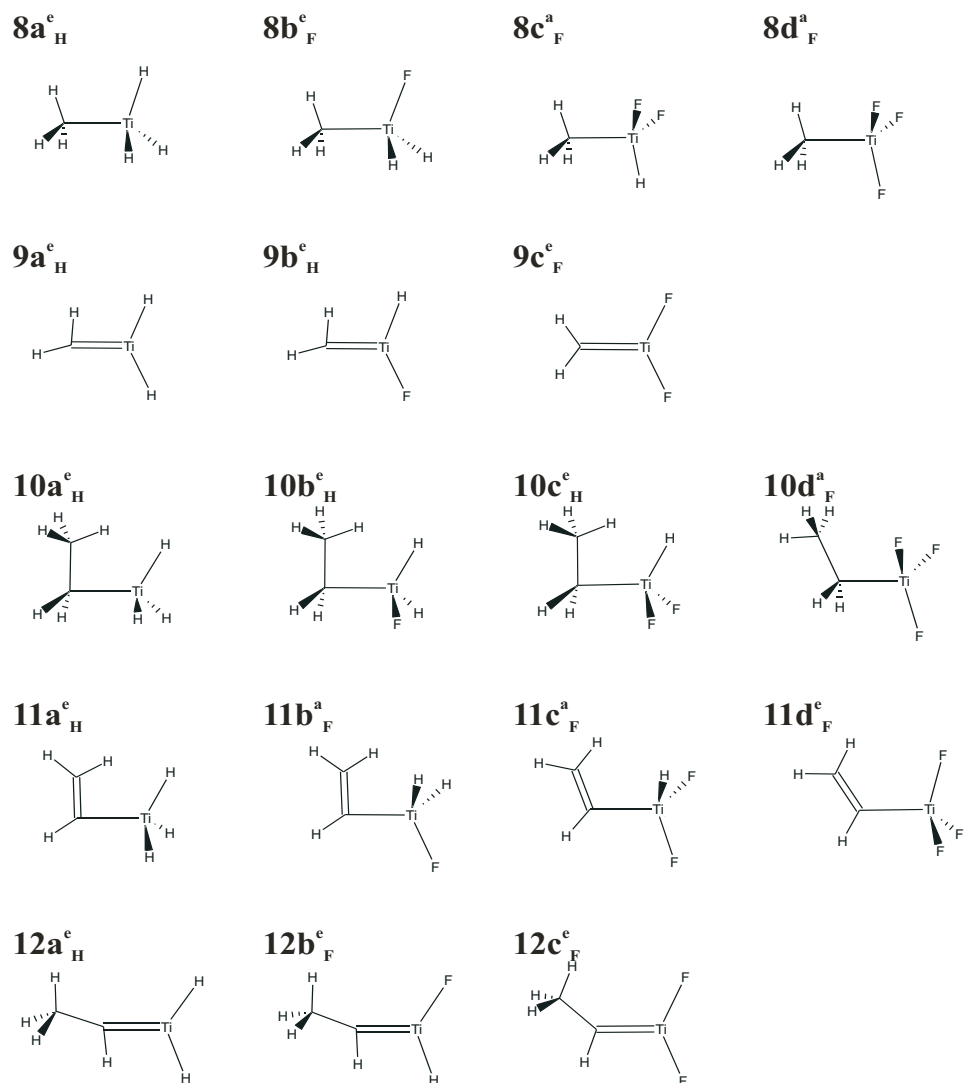


Figura 13. Representación de las geometrías optimizadas de todos los compuestos estudiados calculados a B3LYP/6-311++G(3df,2p).

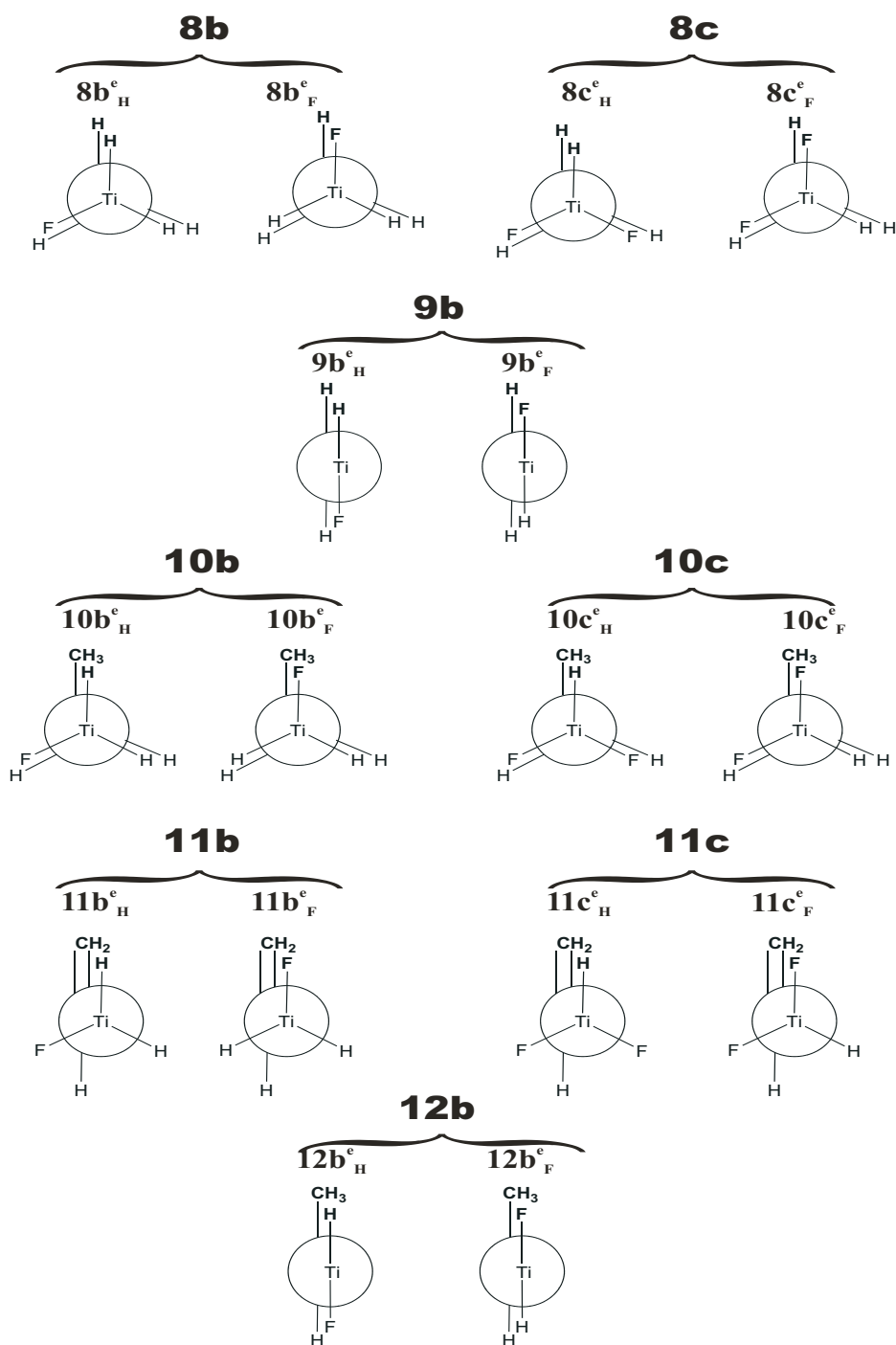


Figura 14. Proyecciones de Newman para todos los compuestos a los que se ha examinado la distorsión agóstica.

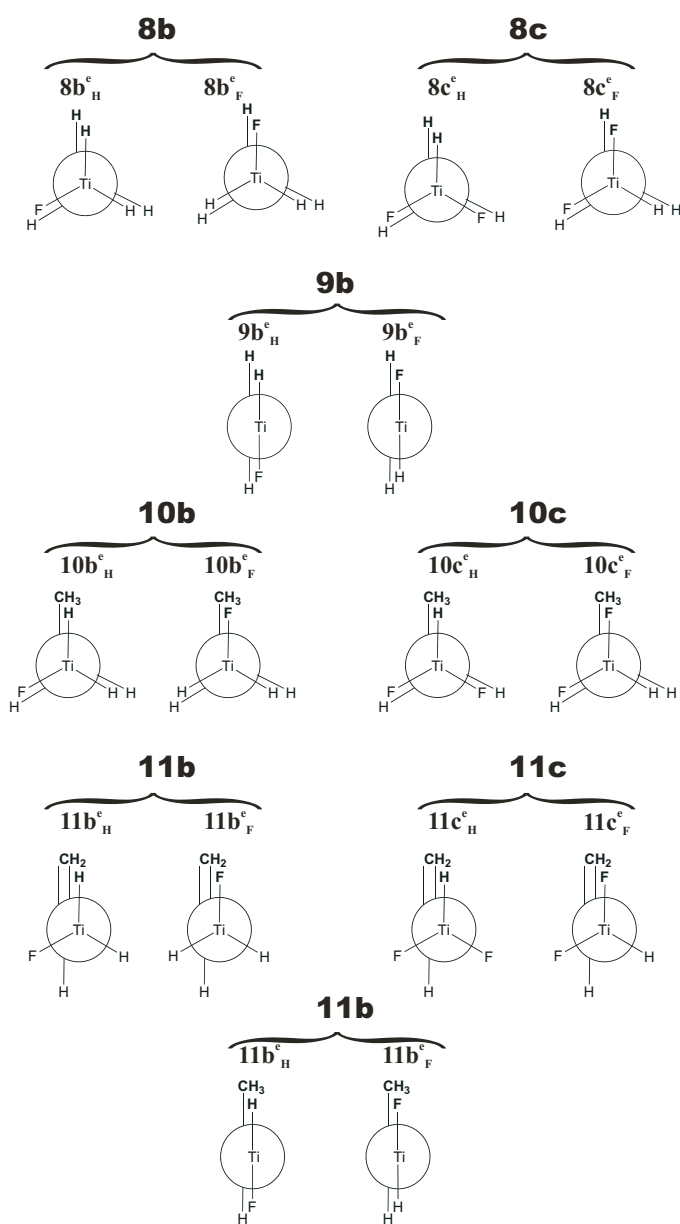


Figura 15. Ejemplo de la notación usada para nombrar los compuestos estudiados: proyecciones de Newman para las posibles conformaciones de **1b**, **1c**, **2b**, **3b**, **3c**, **4b**, **4c** y **5b** con átomos de H y F como sustituyentes del metal en conformaciones eclipsadas.

5.4 Enlaces carbono-carbono a gran distancia (>2.7 Å).

Se han realizado una serie de cálculos con funciones base que incluyen efectos relativistas y con pseudopotenciales para el Zr. Los resultados se indican en la **Tabla 3**, no encontrándose diferencias significativas.

Tabla 3. Comparación entre las geometrías no relativistas (base DGDZVP) y relativistas (usando la base y pseudopotencial SBKJC ECP para el Zr y la DGDZVP para el resto de átomos) optimizadas de los compuestos **17a-20a**. Distancias dadas en Angstrong.

		C ₂ -C _{2'}	Zr-Zr'	C ₁ -C ₂	Zr'-C ₁	Zr'-C ₂	Zr-C ₂	RC ₁ C ₂
17a	DGDZVP	3.037	3.661	1.282	2.326	2.549	2.194	140.0
	SBKJC	3.021	3.668	1.283	2.317	2.552	2.186	139.1
18a	DGDZVP	3.040	3.553	1.270	2.415	2.467	2.202	148.8
	SBKJC	3.024	3.554	1.271	2.403	2.465	2.194	147.9
19a	DGDZVP	3.042	3.602	1.270	2.389	2.502	2.203	146.2
	SBKJC	3.025	3.603	1.271	2.378	2.500	2.195	145.5
20a	DGDZVP	3.020	3.602	1.273	2.432	2.486	2.206	148.0
	SBKJC	3.009	3.598	1.274	2.422	2.484	2.199	147.6

6. *Resultados y discusión*

6.1 Naturaleza del enlace carbono-metal

En este capítulo se caracteriza el carbono-metal para una serie de compuestos organometálicos de fórmula molecular MCH_n , donde $M = K, Ca, Sc, Ti, V, Cr$ y Mn . Dependiendo de n , estos compuestos se corresponden con metilidinos si $n = 1$, metilidenos si $n = 2$ y metilos metálicos si $n = 3$. (véa su estructura y nomenclatura en la sección de detalles computacionales).

6.1.1 Metilidinos.

Todas las estructuras optimizadas pertenecen al grupo puntual $C_{\infty v}$, tanto en su estado fundamental como en el primer estado excitado, con la sola excepción del $ScCH$ **3a** que en su estado excitado singulete posee una geometría angular con un valor de $\angle MCH$ siendo unas $5.3 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ más inestable respecto del estado fundamental triplete. Las geometrías calculadas a B3LYP/6-311++G(3df,2p) concuerdan con los resultados experimentales disponibles, siendo las diferencias inferiores a 0.007 \AA para **1a** y **5a**, salvo para **4a**, donde las diferencias rondan los 0.04 \AA . La **Tabla 4** recoge los parámetros geométricos y electrónicos (QTAIM y ELF) más relevantes para todos los compuestos estudiados en este apartado.

El análisis QTAIM indica que los valores de $\rho(r)$ para el BCP del enlace C-M son relativamente bajos para estos compuestos, donde, en principio se espera que exista un triple enlace.

Tabla 4. Parámetros geométricos y datos electrónicos QTAIM y ELF del enlace M-C en metilidinos **1a-7a** ($C_{\infty v}$) calculados al nivel B3LYP/6-311++G(3df,2p). Distancias de enlace, M-C, frecuencia de vibración del enlace M-C, ω_s , momento dipolar, μ , energía de disociación, D_0 , densidad electrónica, $\rho(r)$, su Laplaciana, $\nabla^2\rho(r)$, elipticidad, ε , densidad de energía electrónica, $E_d(r)$, índice de deslocalización, $\delta_{(M,C)}$, carga electrónica integrada sobre la cuenca atómica, Q_M , e índice de Jansen, $^a J_{(M,C)}$.

	1a	2a	3a	4a	5a	6a	7a
	KCH	CaCH	ScCH	TiCH	VCH	CrCH	MnCH
Estado Electrónico	$^3\Sigma^-$	$^4\Sigma^-$	$^3\Pi$	$^2\Sigma^+$	$^3\Delta$	$^4\Sigma^-$	$^3\Delta$
C-M (Å)	2.523	2.445	1.893	1.686	1.697	1.752	1.743
C-M (Å) <i>Exptl.</i>	2.530	-	-	1.728	1.703	-	-
ω_s (cm $^{-1}$)	384	463	797	945	701	624	597
μ (D)	8.19	3.67	3.17	3.00	2.90	3.15	3.11
D_0 (kcal/mol)	47.2	44.3	89.4	106.4	101.4	82.8	44.5
$\rho(r)$ (e $\cdot a_0^{-3}$)	0.030	0.035	0.139	0.203	0.203	0.174	0.172
$\nabla^2\rho(r)$ (e $\cdot a_0^{-5}$)	0.111	0.166	0.336	0.444	0.428	0.412	0.441
ε	0.000	0.000	0.569	0.000	0.000	0.000	0.000
E_d (hartree $\cdot a_0^{-3}$)	0.003	0.003	-0.062	-0.148	-0.139	-0.100	-0.095
$\delta_{(C,M)}$	0.30	0.30	1.60	2.70	2.30	1.80	1.80
Q_M (e $^-$)	0.8	0.9	1.0	0.9	0.8	0.6	0.6
$J_{(M-C)}$ (%)	2.40	3.12	9.31	19.05	15.38	18.25	14.58

La densidad toma valores dentro del rango de 0.17-0.20 e $\cdot a_0^{-3}$ para los metales de transición, mientras que para KCH y CaCH tiene un valor mucho menor, cercano a 0.03 e $\cdot a_0^{-3}$, presentando el compuesto ScCH un valor intermedio de 0.139 e $\cdot a_0^{-3}$. Estos valores de $\rho(r)$ aumentan rápidamente al pasar del compuesto **1a** hasta el **4a**, según aumenta el número atómico, donde alcanza un máximo para el compuesto TiCH. Posteriormente estos valores se estabilizan, apreciándose una leve disminución en los valores de la densidad. Esto es coherente con los valores siempre positivos de $\nabla^2\rho(r)$ en los BCP, mostrando la existencia de una clara zona de dispersión de carga en el enlace C-M, lo que indica un carácter netamente iónico

para todos los compuestos. Esto se puede apreciar gráficamente en la **Figura 16**, donde los mapas de contorno de la $\nabla^2\rho(r)$ muestran una gran zona de dispersión de carga en torno a la línea que une el átomo metálico y el carbono.

La densidad de energía electrónica, $E_d(r)$, en el BCP puede proporcionar información adicional sobre la naturaleza del enlace C-M, junto con los índices de deslocalización, $\delta_{(C,M)}$, que son listados en la **Tabla 4**. Para **1a** y **2a**, los valores de $E_d(r)$ son positivos, aunque apreciablemente bajos. En cambio, para los metales de transición, $E_d(r)$ no sólo toma valores negativos, sino que además el índice de deslocalización, $\delta_{(M,C)}$, es siempre mayor que 1.5, mostrando ambos parámetros que la interacción C-M posee mayor carácter estabilizante y, por consiguiente, se puede decir que presentan un mayor grado de covalencia, siempre en comparación con los compuestos **1a** y **2a**. Hay que ser cauto a la hora de interpretar el índice de deslocalización $\delta_{(M,C)}$ ya que puede inducir a confusión si se considera directamente como un orden de enlace. Según recientes interpretaciones,¹²⁶ los valores de $\delta_{(M,C)}$ para aquellos enlaces en que existe una gran transferencia de carga de un átomo a otro no pueden ser interpretados como tal, sino más bien como el número de electrones compartidos entre dos átomos. Ambos conceptos coinciden si los compuestos poseen enlaces típicamente homopolares, pero cuando los electrones no están igualmente compartidos, según se aproximan al límite iónico, esta identificación no es válida. Sin embargo, es significativo que $E_d(r)$ y $\delta_{(M,C)}$ presentan la misma tendencia que $\rho(r)$ y $\nabla^2\rho(r)$. Todas estas magnitudes muestran sus valores

más reducidos, cercanos a cero para KCH y CaCH, y se ven incrementadas rápidamente según se pasa de ScCH a TiCH, alcanzando ahí los valores máximos.

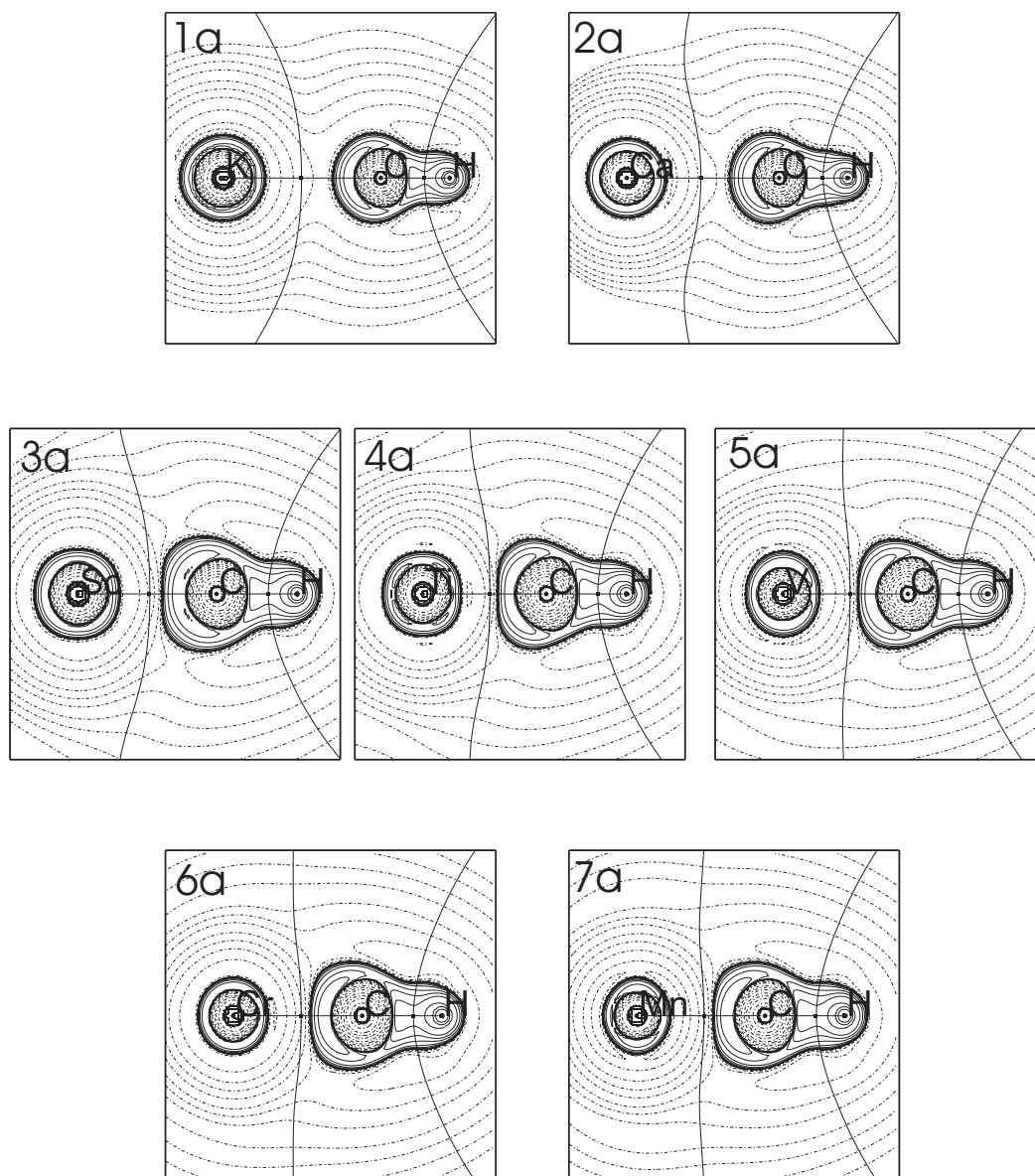


Figura 16. Mapas de contorno de $\nabla^2\rho(r)$, para los compuestos **1a-7a** calculados a nivel B3LYP/6-311++G(3df,2p). Los valores de las líneas de contorno son ± 0.02 , ± 0.04 , ± 0.08 , ± 0.2 , ± 0.4 , ± 0.8 , ± 2.0 , ± 4.0 y ± 8.0 $e \cdot a_0^{-5}$. Las líneas continuas corresponden a valores negativos.

6. Resultados y discusión

A partir de este punto, todos los parámetros disminuyen gradualmente para números atómicos superiores. Las cargas QAIM calculadas en el metal (Q_M) indican que para todos los compuestos existe siempre una transferencia de carga de casi $1 e^-$ desde el metal hacia el carbono, aunque ésta disminuye a medida que aumenta el número atómico del metal, siendo mínima para el compuesto **7a** ($0.6 e^-$).

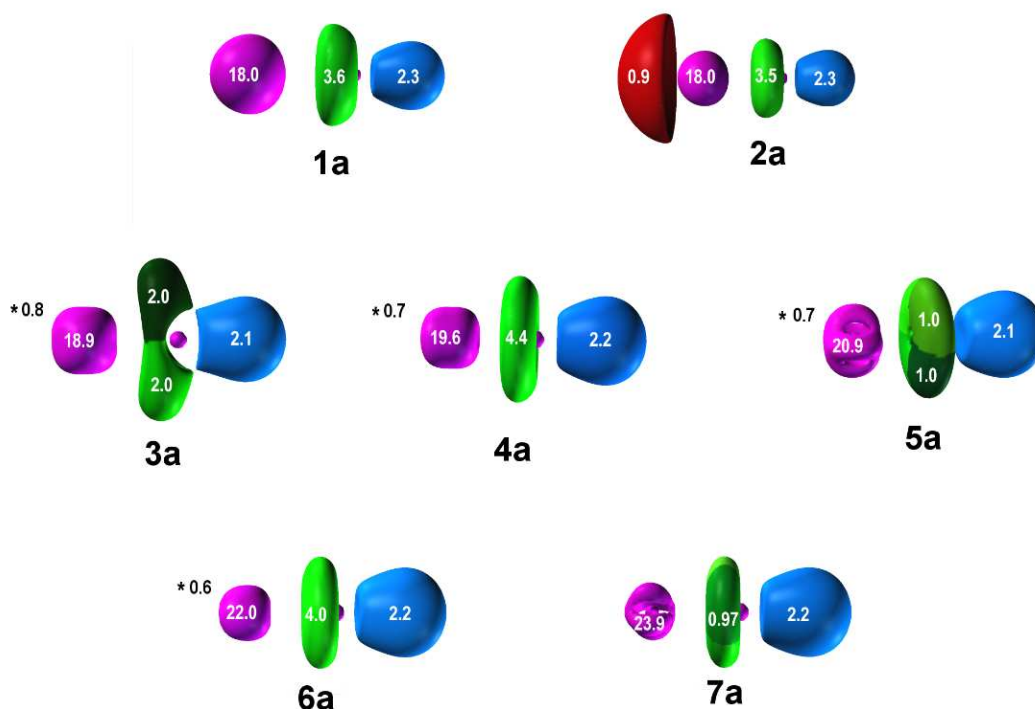


Figura 17. Isosuperficies de la función ELF y población de las cuencas de apareamiento electrónico para las geometrías optimizadas de los compuestos MCH **1a-7a**, calculadas a un valor de 0.75. Los asteriscos indican la existencia de cuencas con valor de ELF inferior a 0.75, por lo que no son visibles. El número que acompaña al asterisco indica la carga electrónica asociada a estas cuencas. La convención de colores comúnmente aceptada representa las cuencas de core en color magenta, mientras que para las demás cuencas (de valencia) éstas son clasificadas en función del número de contactos que establecen con las cuencas de core (orden sináptico). Si las cuencas de valencia presentan una sola conexión, reciben el nombre de cuencas monosinápticas y se representan en rojo, mientras que las disinápticas se representan en verde. Las cuencas que contienen un protón se denominan cuencas hidrogenadas, y se representan en azul celeste.

La **Figura 17** muestra la representación de la función ELF para los metilidinos **1a-7a**, junto con la población de cada una de sus cuencas. A primera vista se apre-

cia que las cuencas tienen una distribución similar en todas ellas que se caracteriza por la sucesión, de izquierda a derecha, de una cuenca de *core* para el átomo metálico, seguida de una cuenca toroidal cercana al átomo de carbono y, finalmente, la cuenca hidrogenada. La cuenca de core del metal puede adoptar indistintamente formas esféricas o asimétricas con prominencias equiespaciadas, lo que denota un grado variable de estructuración interna del core metálico, debida a la distinto número de electrones que pueblan la capa *d* del metal. Por lo que respecta a la cuenca toroidal del carbono, éstas pueden aparecer divididas en varias cuencas, dependiendo del orden de simetría al que pertenece la función de onda. Nótese cómo esto ocurre cada vez que la cuenca de core del metal presenta deformaciones con simetría C_4 . Ocasionalmente, aparecen cuencas monosinápticas de valencia en torno a la cuenca de *core* del metal, que corresponden a electrones desapareados, por lo que muestran un bajo valor de ELF y no son visibles en las representaciones tomadas con un valor de isosuperficie alto (0.7).

La comparación de las zonas de apareamiento electrónico para los metilidinos, con las del anión aislado $[\text{CH}]^-$ o con las del radical neutro, $[\text{CH}]^\cdot$, pueden resultar útiles para extraer información adicional sobre las características del enlace no sólo para los compuestos MCH, sino para MCH_2 y MCH_3 . Por esta razón, se han calculado las isosuperficies de ELF para los radicales y aniones de CH, CH_2 , CH_3 . En la **Figura 18** se muestran las isosuperficies de la función ELF para el anión y el radical CH, mientras que las correspondientes a CH_2 y CH_3 se comentarán junto con los resultados para metilidinos y metilos metálicos, respectivamente.

6. Resultados y discusión

Para determinar la naturaleza de la interacción del enlace en los compuestos MCH se han considerado estados de alto y bajo espín. En la mayoría de los casos, en su estado triplete (**Figura 18**) existe una cuenca toroidal alrededor del átomo de carbono con estructura similar a la del anión $[\text{CH}]^-$, salvo para el compuesto **3a**. Esto indica que el enlace C-M en estas moléculas es el resultado de la interacción atractiva entre el catión M^+ y el anión $[\text{CH}]^-$.

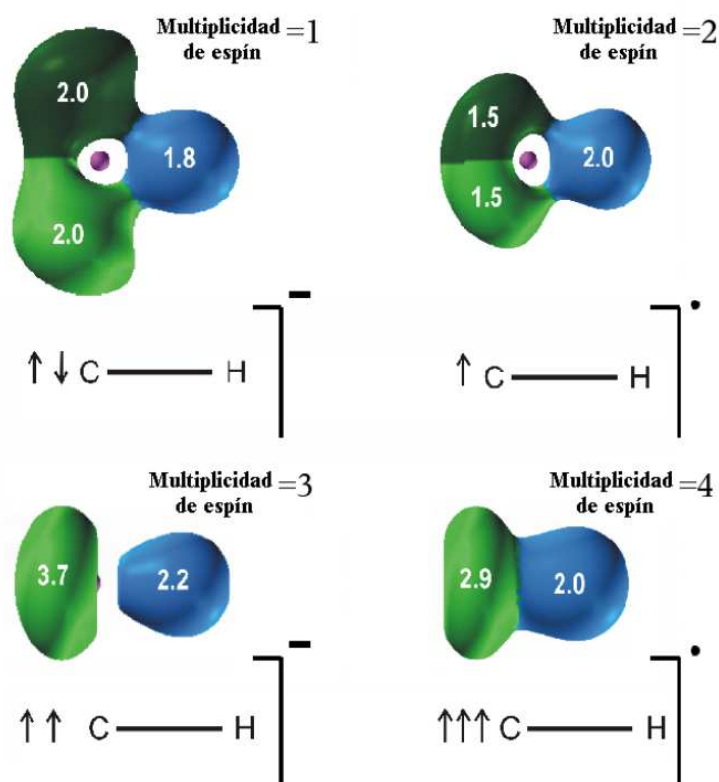


Figura 18. Isosuperficies calculadas a un valor de 0.75 de la función ELF para el anión CH^- y el radical neutro CH^\bullet , respectivamente, calculadas al nivel B3LYP/6-311++G(3df,2p).

La forma toroidal de la cuenca presenta ligeras modificaciones en su forma y población, si bien su posición en todos los compuestos considerados se mantiene. La única diferencia importante que se puede apreciar es la estructura de la cuenca to-

roidal, donde para **5a** y **7a**, aparece dividida en cuatro fragmentos de igual población. Esto viene originado por el significativo cambio de forma de las cuencas de core del Cr y Mn, al igual que por la diferente simetría del estado electrónico ($^3\Delta$) que rompe el atractor circular relativamente inestable contenido en todas las cuencas toroidales de ELF.

Según esta idea, la presencia de una cuenca C-M toroidal con una población de 4 e⁻ indica la presencia de 2 e⁻ desapareados localizados en el toroide, en la misma forma que en el anión CH⁻ en estado triplete. Si tenemos en cuenta que cuando hay un electrón desapareado más, el catión metálico presenta un número impar de electrones, y el estado electrónico final del sistema resulta ser cuadruplete. De nuevo, el compuesto ScCH (**3a**) y el compuesto TiCH (**4a**) constituyen la excepción, puesto que no aparece una cuenca toroidal en ellos. Esto último se ve reflejado en una mayor población de 4.4 e⁻ para la cuencas de valencia C-M, y además un estado electrónico diferenciado. Esto muestra que, aunque sea iónico, este enlace posee el mayor carácter covalente de todos los compuestos estudiados hasta ahora, confirmado con los altos valores de $\rho(r)$ y $E_d(r)$, con elevados valores de índices de deslocalización y de Jansen. Todo esto es compatible con una mayor compartición de la cuenca C-M entre el átomo de carbono y el metal.

Tal y como habíamos dicho antes, la situación es diferente en el compuesto **3a**. En éste, hay dos cuencas de valencia C-M que se sitúan a ambos lados del enlace, en posiciones muy próximas al carbono. La distribución de las cuencas de valencia es similar a las del anión [CH]⁻ en su estado excitado singulete. Las razones

por las que la estructura electrónica del compuesto **3a** se diferencia del resto se pueden encontrar en la localización espacial de los electrones desapareados. Para este compuesto, la principal causa de permanecer en estado triplete se encuentra en los dos electrones desapareados del metal que se repelen. Ésto se ve confirmado por la presencia de dos cuencas de ELF separadas, apreciables sólo con un valor de isosuperficie de 0.65 (**Figura 19**). Éstas presentan una población de 0.4 e⁻ cada una. Aunque sea éste un valor de integración menor que 1, hay que tener en cuenta que la función ELF está pensada para describir los electrones apareados, no los desapareados, como ocurre en este caso. Es por ello que la ELF no recoge en su totalidad la población de esos 2 e⁻ desapareados.

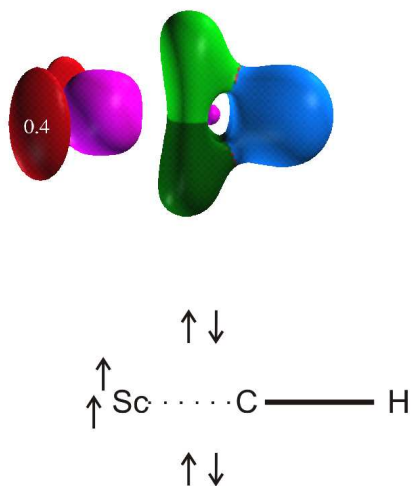


Figura 19. . Isosuperficie de la función ELF y para el compuesto **3a** ScCH, calculadas a un valor de 0.65, junto con la distribución electrónica deducida a partir de dicha ELF, calculadas a B3LYP/6-311++G(3df,2p).

La distribución de estos electrones desapareados es incompatible por motivos de simetría con una forma toroidal de la cuenca C-M con 4 e⁻ localizada entre Sc y C, por lo que se favorece el estado singulete de la especie [CH]⁻, en vez de su esta-

do fundamental triplete. La especie $[\text{CH}]^{\cdot}$ singulete posee dos cuencas de apareamiento electrónico con una población de $2 e^-$ cada una, que en el compuesto ScCH aparecen perpendiculares respecto a la línea que une los núcleos. A su vez, las cuencas monosinápticas de bajo ELF se localizan en un plano perpendicular a la línea formada por las anteriores cuencas de valencia. Todo esto permite concluir que la interacción entre M^+ y $[\text{CH}]^{\cdot}$ es el resultado de la excitación de su estado fundamental triplete al excitado singulete. La excitación conlleva un coste energético adicional, reflejado en la baja energía de excitación singulete-triplete ($5.3 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ para **3a**). La diferencia, por tanto, en la distribución de los pares de electrones en **3a** con respecto al resto de los compuestos se traduce en una anisotropía de la densidad electrónica en la región comprendida entre el C y el Sc, y más concretamente en el BCP, causando una alta elipticidad en el enlace.

6.1.2 Metilidenos (MCH_2)

La **Tabla 5** muestra los parámetros geométricos de las estructuras correspondientes a los mínimos globales para las moléculas **1b-7b**, junto a los datos relativos a su estructura electrónica.

Similarmente a lo obtenido por *Ricca et al.*,³⁹ nuestros datos indican que los compuestos que contienen Sc y Ti poseen una estructura con simetría C_s , caracterizados por la orientación de uno de los átomos de hidrógeno hacia el metal, con ángulos γ de 143.2 y 142.8° , respectivamente, no existiendo este tipo de aproximación para el resto de compuestos.

6. Resultados y discusión

Tabla 5. Parámetros geométricos y datos electrónicos QTAIM y ELF del enlace M-C en metilidinos **1b-7b** (C_{2v}) calculados al nivel B3LYP/6-311++G(3df,2p). Distancias de enlace, M-C, frecuencia de vibración del enlace M-C, ω_s , momento dipolar, μ , energía de disociación, D_0 , densidad electrónica, $\rho(r)$, su Laplaciana, $\nabla^2\rho(r)$, elipticidad, ε , densidad de energía electrónica, $E_d(r)$, índice de deslocalización, $\delta_{(M,C)}$, carga electrónica integrada sobre la cuenca atómica, Q_M , e índice de Jansen, $^a J_{(M,C)}$.

	1b	2b	3b	4b	5b	6b	7b
	KCH ₂	CaCH ₂	ScCH ₂	TiCH ₂	VCH ₂	CrCH ₂	MnCH ₂
Simetría	C_{2v}	C_{2v}	C_s	C_s	C_{2v}	C_{2v}	C_{2v}
Estado Electrónico	2B_1	3B_1	$^2A'$	$^3A'$	3B_2	4B_2	$4A_2$
C-M (Å)	2.590	2.318	1.880	1.824	1.881	1.893	1.910
C-M (Å) <i>Exptl.</i>						1.9	
γ (°)	180.0	180.0	142.3	142.8	180.0	180.0	180.0
$\angle HCH$ (°)	105.3	106.8	111.4	112.9	111.2	111.9	112.7
ω_s (cm ⁻¹)	342	466	b	b	584	537	541
μ (D)	7.77	2.14	3.48	2.88	2.51	2.45	2.63
D_0 (kcal/mol)	36.2	35.1	81.0	86.4	74.2	88.0	66.5
$\rho(r)$ (e·a ₀ ⁻³)	0.034	0.060	0.149	0.166	0.153	0.144	0.134
$\nabla^2\rho(r)$ (e·a ₀ ⁻⁵)	0.109	0.166	0.229	0.213	0.242	0.232	0.232
ε	0.081	0.107	0.586	0.487	0.331	0.267	0.224
E_d (hartree·a ₀ ⁻³)	0.000	-0.006	-0.075	-0.095	-0.080	-0.071	-0.059
$\delta_{(M,C)}$	0.4	0.5	1.7	1.6	1.6	1.4	1.2
Q_M (e ⁻)	0.7	0.8	0.9	0.8	0.8	0.6	0.6
$J_{(M-C)}$ (%)	3.7	5.5	10.8	15.7	17.0	16.2	16.8

a Ver metodología para definición. b Debido a su simetría no existe una frecuencia de vibración de ese enlace.

La única comparación posible entre los valores calculados y los experimentales sólo puede hacerse para el compuesto CrCH₂ (**6b**), y, aunque la distancia C-Cr posee una notable indeterminación experimental, la concordancia con la distancia de enlace calculada se puede calificar de buena y más si consideramos que el ángulo $\angle HCH$ obtenido experimentalmente (113 °) en **6b** es igual al calculado.

Para todos los metilidenos **1b-7b**, la distancia de enlace C-H resulta muy similar, independientemente del metal coordinado, en un intervalo de 1.09-1.10 Å, excepto para los mencionados **3b** y **4b**, que presentan enlaces C-H diferenciados.

Sólo se puede apreciar una ligera y progresiva reducción de la distancia de enlace C-H desde **1b** hasta **7b**. Además, el ángulo $\angle\text{HCH}$ permanece en un rango de 111-113 ° para los metales de transición y alrededor de 107 ° para los compuestos alcalinos y alcalinotérreos **1b** y **2b**. Es importante señalar que, aunque las geometrías de **3b** y **4b** están distorsionadas, el ángulo $\angle\text{HCH}$ permanece fijo.

Las cargas integradas sobre las cuencas atómicas indican que la transferencia de carga del metal al carbono es de nuevo casi constante, tomando un valor de aproximadamente 0.8 e⁻ para **1b-4b**, que va reduciéndose progresivamente hasta llegar a 0.5 e⁻ para **7b**. Los parámetros electrónicos calculados en el BCP muestran la misma tendencia que los metilidinos, ya que los valores de $\rho(r)$ son bajos, y los de $\nabla^2\rho(r)$ indican claramente el carácter iónico de los enlaces (véase la **Figura 20**). Sin embargo, para algunos compuestos se aprecia un ligero grado de covalencia, pues hay valores negativos (que son mayores para Ti y Sc) de $E_d(r)$.

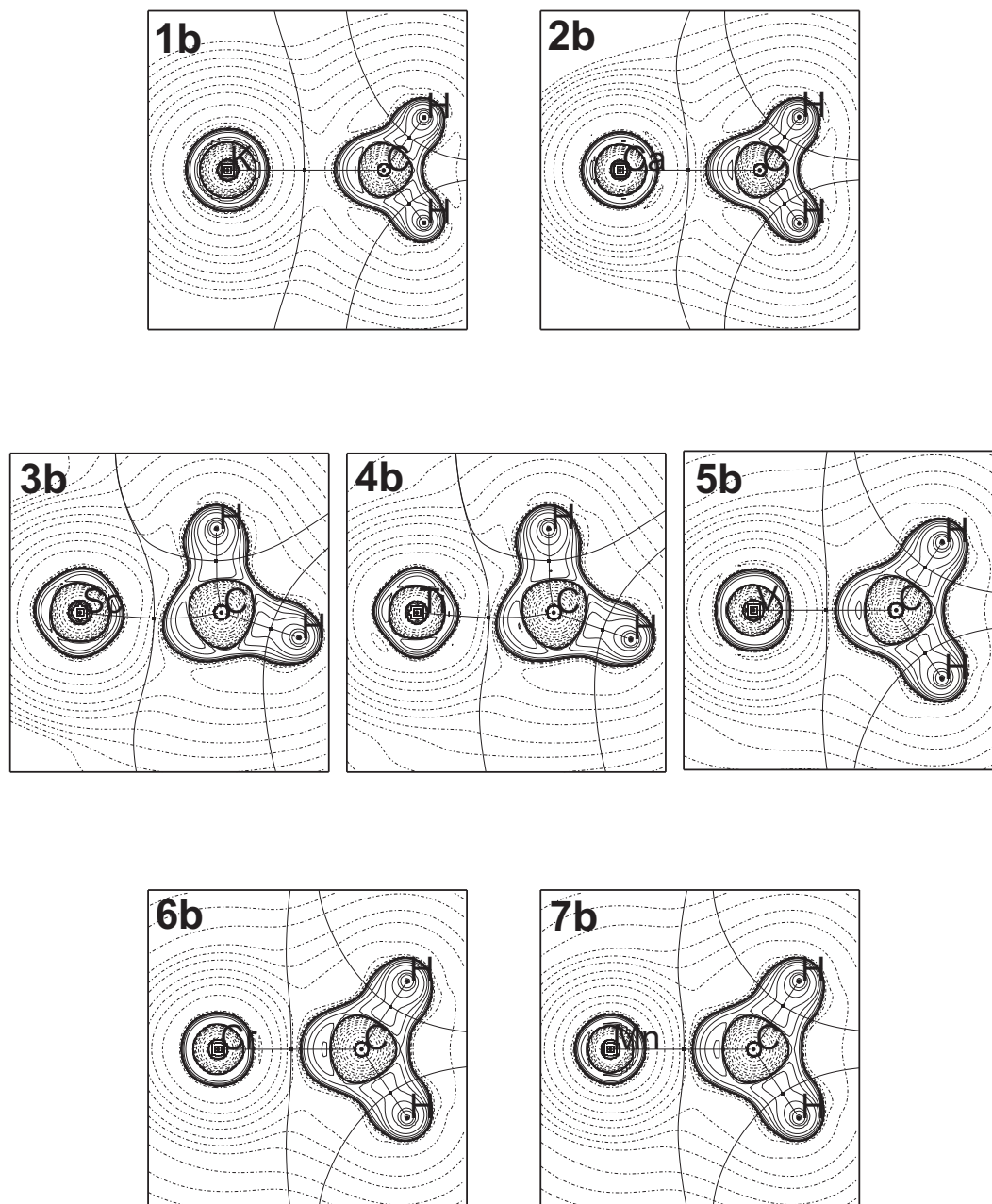


Figura 20. Mapas de contorno de $\nabla^2\rho(r)$, para los compuestos **1b-7b** calculados a nivel B3LYP/6-311++G(3df,2p). Los valores de las líneas de contorno son ± 0.02 , ± 0.04 , ± 0.08 , ± 0.2 , ± 0.4 , ± 0.8 , ± 2.0 , ± 4.0 y ± 8.0 $e \cdot a_0^{-5}$. Las líneas continuas corresponden a valores negativos.

Aquí, la elipticidad, ϵ , no es cero porque la simetría molecular cambia, aunque sus valores son bajos. En concreto, al elipticidad es mínima para los compuestos

1b y **2b**, mientras en los compuestos de Sc y Ti (**3b** y **4b**) se muestra una mayor anisotropía. Los índices de Jansen también indican que el enlace M-C posee un alto carácter iónico para todos los metilidenos. La contribución electrónica del metal a la cuenca de enlace ELF apenas llega al 17 %, perteneciendo el 83 % restante al carbono. En esta serie, el grado de apareamiento electrónico muestra una mayor similitud entre todos los compuestos. Con respecto a los metilidinos, las diferencias entre los compuestos alcalinos y alcalinotérreos con los metales de transición es mayor. Para estos, la forma del metileno, CH₂, es igual a la del anión [CH₂]⁻ en estado doblete (**Figuras 21** y **22**), una forma que se caracteriza por poseer una cuenca alargada de valencia con una población cercana a 3 e⁻ perpendicular al plano molecular, una cuenca en la que se localiza el electrón desapareado.

Aunque para **1b** y **2b** se puede apreciar un cierto grado de asimetría en la forma de la cuenca del carbono, existe una diferencia con respecto a las cuencas que aparecen con metales de transición: para **1b** y **2b** la cuenca de valencia se distribuye alrededor de un único atractor, similar al anión [CH₂]⁻, mientras que los compuestos de metales de transición poseen una cuenca de valencia que, aunque también contiene 3 e⁻, está claramente dividida en dos, inducido probablemente por la presencia del metal. Esto indicando que la interacción C-M es más pronunciada para éstos últimos, marcando un mayor grado de carácter covalente. La población de este tipo de cuencas disminuye desde un valor de 3.2 hasta 2.6 e⁻ a medida que el número atómico aumenta, en concordancia con la disminución de la transferencia de carga.

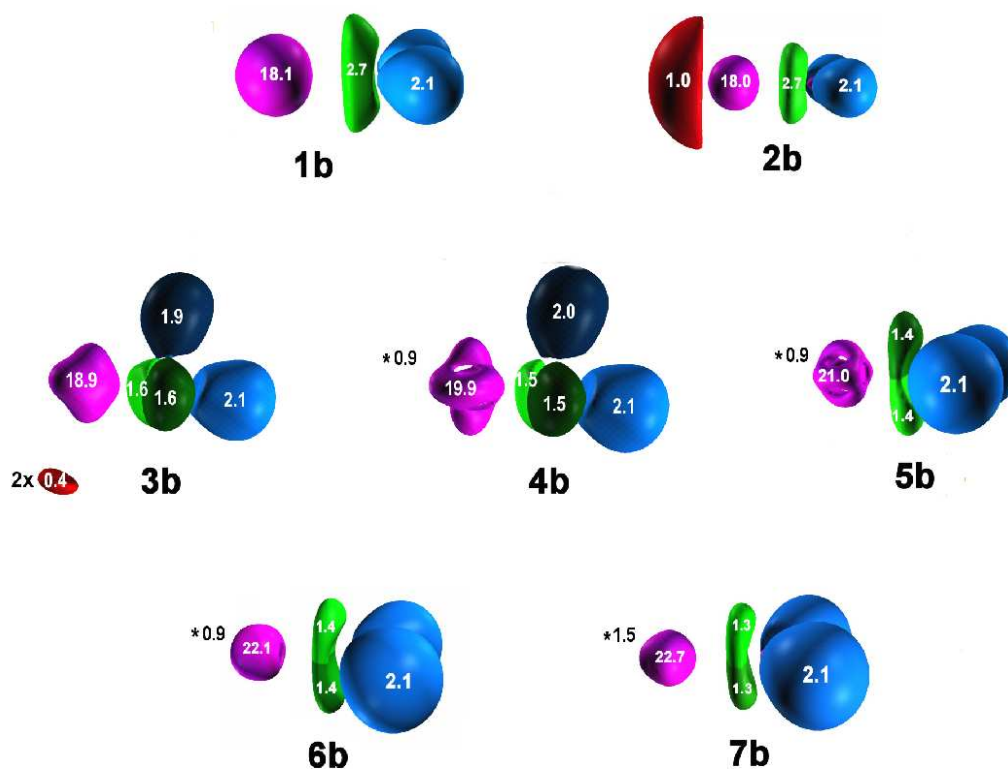


Figura 21. Isosuperficies de la función ELF y población de las cuencas de apareamiento para las estructuras de mínima energía de MCH₂ **1b-7b**, calculadas a un valor de 0.75. Los asteriscos indican la existencia de cuencas con valor de ELF inferior a 0.75, por lo que no son visibles. El número que acompaña al asterisco indica la carga electrónica asociada a estas cuencas. La convención de colores comúnmente aceptada representa las cuencas de core en color magenta, mientras que para las demás cuencas (de valencia) éstas son clasificadas en función del número de contactos que establecen con las cuencas de core (orden sináptico). Si las cuencas de valencia presentan una sola conexión, reciben el nombre de cuencas monosinápticas y se representan en rojo, mientras que las disinápticas se representan en verde. Las cuencas que contienen un protón se denominan cuencas hidrogenadas, y se representan en azul celeste.

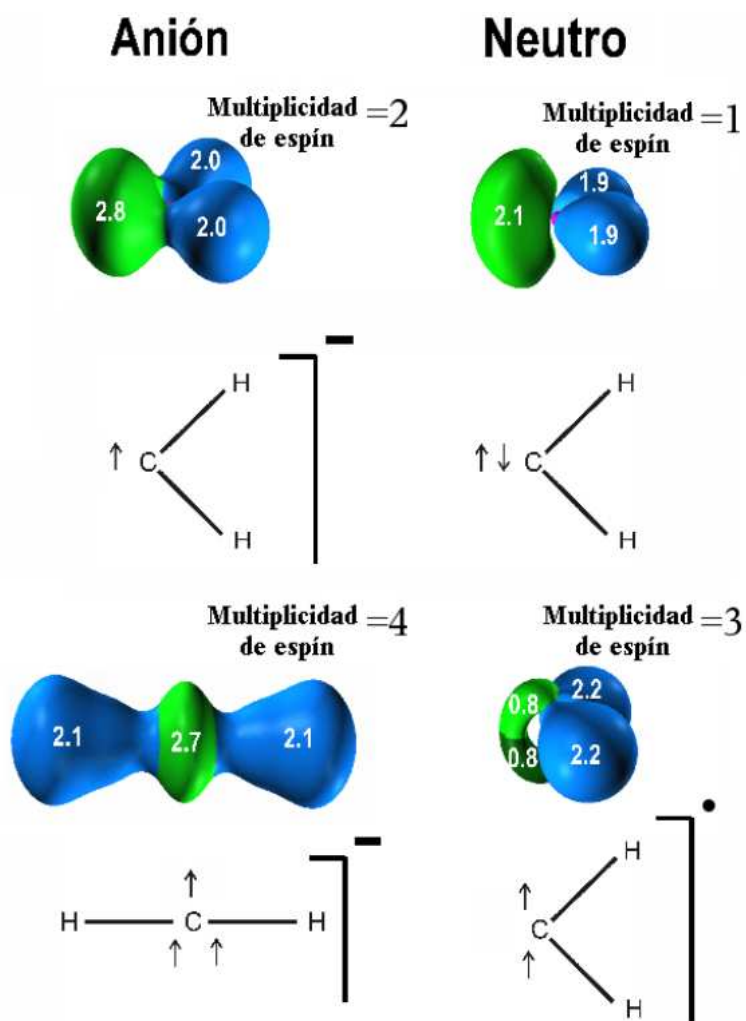


Figura 22. Isosuperficies calculadas a un valor de 0.75 de la función ELF para el anión CH_2^- y el radical neutro $\text{CH}_2\cdot$, respectivamente, calculadas al nivel B3LYP/6-311++G(3df,2p).

En contra de lo que se podría esperar, las diferencias geométricas apreciadas para los compuestos **3b** y **4b** no se ven reflejadas en la estructura electrónica de éstos, puesto que la forma de las cuencas de ELF (**Figura 21**) apenas presenta diferencias. La estructura electrónica del CH_2 permanece casi inalterada para todos los metilidenos de los metales de transición, la única diferencia es que aparece girada como un bloque a través de un eje perpendicular al plano HCH. Este giro

produce sólo una ligera distinción de los enlaces C-H, en sus distancias de enlace y en las poblaciones de las cuencas ELF, causado por la proximidad de uno de los enlaces al metal. Esto da lugar a un alargamiento del enlace y a una disminución de la población de la cuenca hidrogenada, tal y como los anteriores modelos de enlace agóstico indican. Una discusión más detallada sobre este compuesto se realizará en la segunda sección, dedicada a los enlaces agósticos.

6.1.3 Metilos metálicos (MCH₃)

Aunque muchas de estas estructuras han sido ya caracterizadas teóricamente, hasta ahora no se había realizado un estudio detallado de su estructura electrónica. Los trabajos teóricos publicados hasta la fecha señalan que las estructuras **1c-7c** presentan una simetría C_{3v} para el mínimo global en el estado fundamental. La **Tabla 6** muestra los datos geométricos calculados en este trabajo. Aunque es cierto que las estructuras **1c**, **2c**, **3c** y **4c** presentan simetría C_{3v} , sin embargo, para **5c**, **6c** y **7c** su geometría está ligeramente deformada, y su simetría se reduce a C_s debido a un leve giro del grupo CH₃. Esta deformación resulta mucho más visible para el compuesto **7c**. Esta deformación, que se mide con el ángulo γ resulta de 177.9, 175.7 y 165.8 ° para los compuestos **5c**, **6c** y **7c**, respectivamente.

Esta distorsión parece crecer con el número atómico del metal, pero, independientemente de que exista esta deformación o no, en todos los casos, el ángulo de piramidalización permanece constante, con una desviación inferior a 1°. Nótese

141 Como ejemplo comparativo indicar que este ángulo toma un valor de 70.5° (ángulo complementario \angle HCH en el metano, 109.45 °) para una disposición tetraédrica estándar.

que esta piramidalización resulta de 109.5° , extremadamente similar a la correspondiente a la configuración tetraédrica perfecta que presenta, por ejemplo, el metano, de 109.45° .

La levísima distorsión de la configuración tetraédrica de los metilos metálicos nos puede indicar que estamos en una situación similar a la que nos encontramos con los metilidenos, es decir, que el grupo CH_3 mantenga siempre una geometría tetraédrica, independiente del metal con el que se enlace o la distorsión que haya.

Si comparamos, para **5c**, **6c** y **7c**, sus geometrías con aquellas con mayor grado de simetría C_{3v} , podemos encontrar que, debido a su escasa distorsión geométrica, **5c** y **6c** presentan unas diferencias energéticas reducidas con respecto a las estructura C_{3v} , siendo éstas del orden de 2.4 y $5.3 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivamente. Para el compuesto de Mn, **7c**, las diferencias geométricas son más pronunciadas, así como las energéticas, que son del orden de $7.4 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Hay que especificar que todas las estructuras C_{3v} corresponden a un mínimo relativo diferenciado del mínimo global, y tanto unas como otras presentan frecuencias de vibración reales.

El análisis QTAIM muestra que todas las magnitudes calculadas para los enlaces centrales de estas moléculas toman valores inferiores a todos los homólogos anteriormente descritos. Los valores de $\nabla^2\rho(r)$ (**Tabla 6**), siguen mostrando un carácter marcadamente iónico, pero en un menor grado que en las otras series de compuestos, puesto que los valores de la Laplaciana toman valores más reducidos y la transferencia de carga baja a valores cercanos a medio electrón, en un rango de 0.4 y $0.7 e^-$. Los índices de Jansen también indican que un 80-90 % de la po-

6. Resultados y discusión

blación de la cuenca disináptica pertenece al átomo de carbono, y una cantidad aún mayor para KCH_3 y $CaCH_3$.

Tabla 6. Parámetros geométricos y datos electrónicos AIM y ELF para metilos metálicos **1c-7c** calculados al nivel B3LYP/6-311++G(3df,2p). Distancias de enlace M-C, ángulo $\angle HCM$, γ , ángulo de piramidalización, POAV1, frecuencia de vibración del enlace M-C, ω_s , momento dipolar, μ , energía de disociación, D_0 , densidad electrónica, $\rho(r)$, su Laplaciana, $\nabla^2\rho(r)$, elipticidad, ϵ , densidad de energía electrónica, $E_d(r)$, índice de deslocalización M-C, $\delta(C,M)$, carga electrónica integrada sobre la cuenca atómica, Q_M , e índice de Jansen,^a $J_{(M,C)}$.

	1c	2c	3c	4c	5c	6c	7c			
	KCH ₃	CaCH ₃	ScCH ₃	TiCH ₃	VCH ₃	CrCH ₃	MnCH ₃			
<i>Simetría</i>	C_{3v}	C_{3v}	C_{3v}	C_{3v}	C_s	C_{3v}	C_s	C_{3v}	C_s	C_{3v}
<i>Estado</i>	1A_1	2A_1	1A_1	4A_1	$^3A''$	3A_1	$^4A'$	4A_1	$^3A''$	3A_1
M-C (Å)	2.671	2.357	2.107	2.126	2.063	2.035	2.025	2.029	1.958	2.050
M-C (Å) <i>Exptl.</i>	2.633	2.349								
γ (°)	180.0	180.0	180.0	180.0	177.9	180.0	175.7	180.0	165.8	180.0
POAV1 (°)	69.0	67.9	70.3	69.2	70.2	71.2	71.1	70.8	70.7	68.7
ω_s (cm ⁻¹)	290	415	519	482	^b	474	^b	478	^b	465
μ (D)	7.12	2.40	0.85	2.02	1.30	0.80	0.96	0.95	1.75	2.73
D_0 (kcal/mol)	23.19	20.9	50.3	58.7	38.9	35.9	7.7	2.3	-29.7	-37.2
$\rho(r)$ (e·a ₀ ⁻³)	0.031	0.060	0.113	0.097	0.110	0.120	0.116	0.114	0.123	0.088
$\nabla^2\rho(r)$ (e·a ₀ ⁻⁵)	0.085	0.117	0.024	0.101	0.087	0.063	0.095	0.109	0.155	0.286
ϵ	0.000	0.000	0.000	0.000	0.255	0.000	0.179	0.000	0.490	0.000
E_d (hartree·a ₀ ⁻³)	0.000	-0.007	-0.050	-0.035	-0.043	-0.050	-0.045	-0.043	-0.049	-0.025
$\delta(M,C)$	0.4	0.5	0.9	0.8	0.9	1.0	0.9	1.0	1.1	1.0
Q_M (e ⁻)	0.6	0.5	0.6	0.6	0.5	0.5	0.6	0.4	0.4	0.5
$J_{(M,C)}$ (%)	7.0	8.1	11.2	11.3	13.7	12.8	14.6	17.9	22.1	28.3

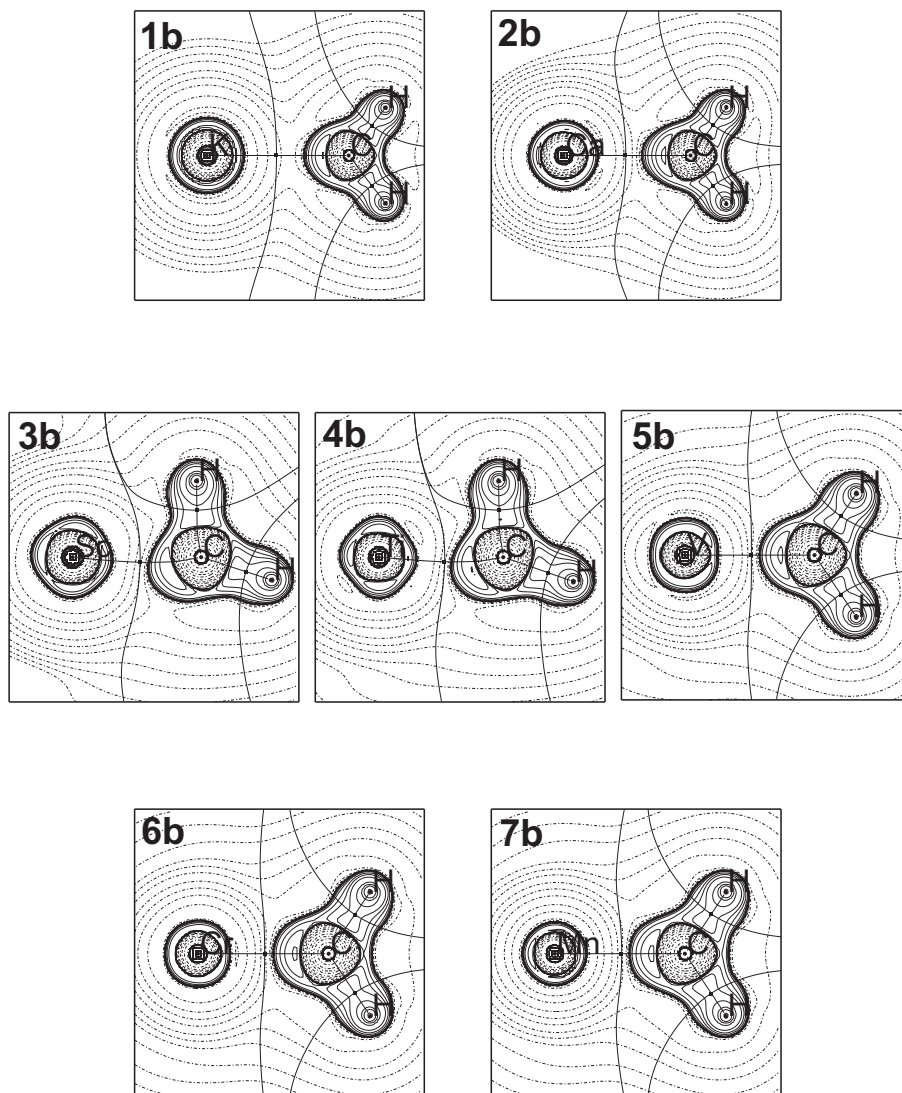


Figura 23. Mapas de contorno de $\nabla^2\rho(r)$, para los compuestos **1c-7c** calculados a nivel B3LYP/6-311++G(3df,2p). Los valores de las líneas de contorno son ± 0.02 , ± 0.04 , ± 0.08 , ± 0.2 , ± 0.4 , ± 0.8 , ± 2.0 , ± 4.0 y $\pm 8.0 \cdot 10^{-5}$, donde las líneas continuas corresponden a valores negativos.

La distribución de las cuencas de apareamiento electrónico es similar en todos ellos, independiente de que algunos posean simetría C_s o C_{3v} . Las tres cuencas hidrogenadas y la del carbono adoptan una configuración tetraédrica alrededor del carbono, donde la cuenca de valencia que está dirigida hacia metal contiene una población de $1.8 e^-$, y además presentan la misma forma (**Figuras 24 y 25**).

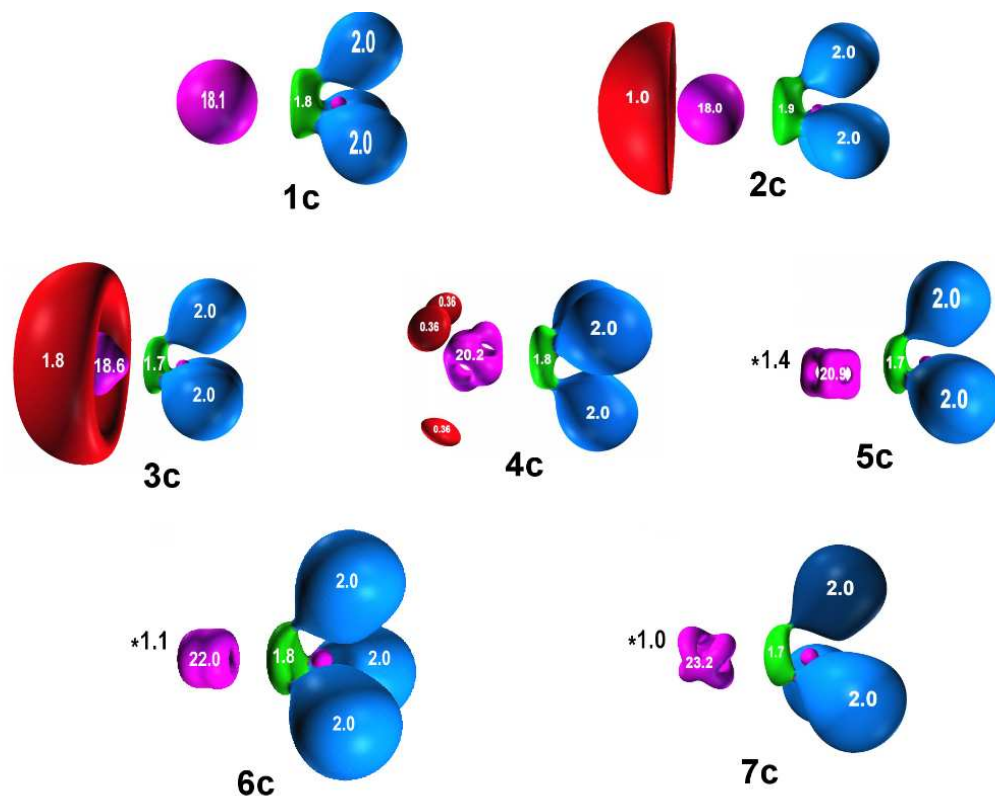


Figura 24. Isosuperficies de la función ELF y población de las cuencas de apareamiento para las estructuras de mínima energía de MCH3 **1c-7c**, calculadas a un valor de isosuperficie de 0.75. Los asteriscos indican la existencia de cuencas con valor de ELF inferior a 0.75, por lo que no son visibles. El número que acompaña al asterisco indica la carga electrónica asociada a estas cuencas. La convención de colores comúnmente aceptada representa las cuencas de core en color magenta, mientras que para las demás cuencas (de valencia) éstas son clasificadas en función del número de contactos que establecen con las cuencas de core (orden sináptico). Si las cuencas de valencia presentan una sola conexión, reciben el nombre de cuencas monosinápticas y se representan en rojo, mientras que las disinápticas se representan en verde. Las cuencas que contienen un protón se denominan cuencas hidrogenadas, y se representan en azul celeste.

Existe una clara semejanza entre las cuencas de ELF de los compuestos **1c-7c** con las del anión $[\text{CH}_3]^-$ (**Figura 25**) en su estado singulete, aunque la cuenca de valencia C-M está generalmente mucho más localizada (volumen reducido) y tiene una población algo menor que en el anión de metilo. Llama la atención observar cómo incluso en la geometría más distorsionada de **7c**, las cuencas de ELF no

presentan ninguna deformación, de modo análogo a la situación del metilideno 4b.

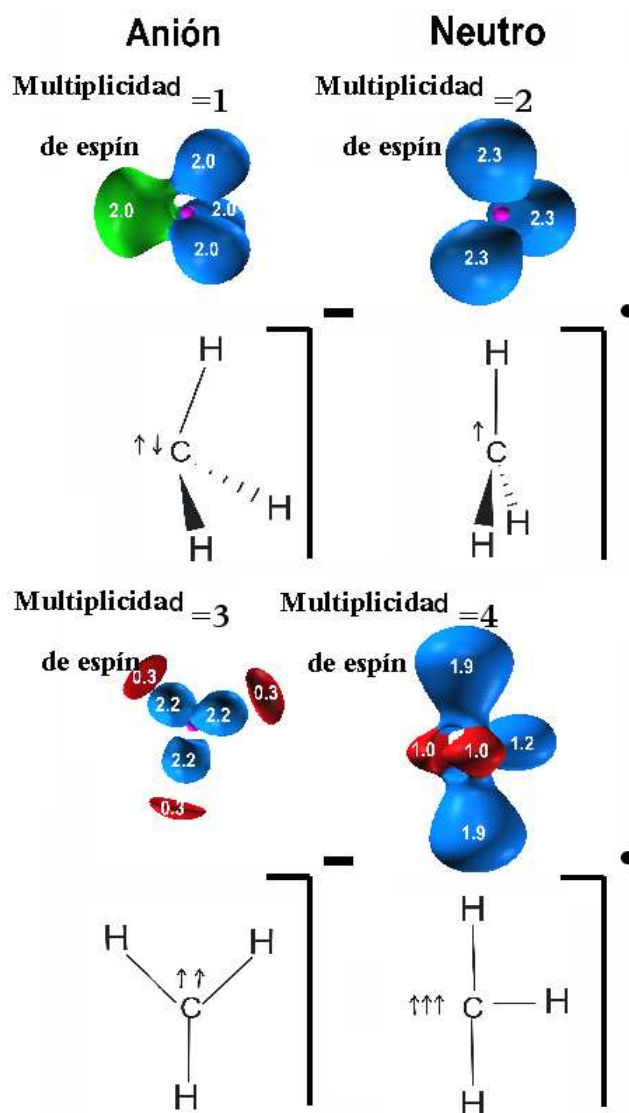


Figura 25. Isosuperficies (0.75) de la función ELF para el anión CH_3^- y el radical neutro CH_3^\bullet respectivamente, calculadas al nivel B3LYP/6-311++G(3df,2p). Con flechas se indica el número de electrones desapareados (paralelas) y apareados (antiparalelas).

6.1.4 Comparativa entre metilidinos, metilidenos y metilos metálicos

Aparte de las tendencias vistas en esta serie de compuestos, es necesario describir la influencia de la cantidad de hidrógenos unidos al átomo de carbono sobre el enlace C-M. Esto, que tradicionalmente ha conducido a asignar la diversas multiplicidades de enlace en estos compuestos, debe ser realizado con cautela, para determinar hasta qué punto el cambio de entorno del átomo de carbono es capaz de cambiar el régimen de enlace entre el carbono y el metal.

Los datos geométricos calculados señalan un progresivo incremento de la distancia M-C desde metilidinos a metilos metálicos. Este comportamiento es más pronunciado en algunos casos, como sucede en los compuestos de Ti, que muestran una progresión de 1.686, 1.832 y 2.134 Å para la serie de compuestos **4a**, **4b** y **4c**, respectivamente. Aunque las diferencias en las distancias de enlace se pueden interpretar como cambios consecutivos de enlace supuestamente triple, doble y sencillo. Sin embargo, estas asignaciones al enlace C-M han de ser corroboradas en el análisis de su estructura electrónica. De acuerdo a las propiedades electrónicas determinadas en el BCP, el alargamiento del enlace C-M se ve acompañado de una reducción en la fortaleza del enlace (valores más bajos de densidad electrónica en el BCP y de energía de disociación), disminuyendo la transferencia de carga del átomo metálico al carbono.

Este alargamiento se produce en mayor medida por la diferente distribución de las cuencas de apareamiento electrónico en la serie de aniones $[\text{CH}_n]^-$, ya que las cuencas de valencia de la función ELF van aproximándose progresivamente al

carbono según se reduce el número de sustituyentes del carbono, permitiendo un mayor acercamiento del metal al carbono. Este acercamiento está ligado también a un aumento de la transferencia de carga y el consiguiente aumento de atracción electrostática, lo que conduce a una interpretación iónica para este enlace. Sin embargo, se puede apreciar una pequeña contribución de carácter covalente en algunos casos, a través de un incremento en el número de electrones compartidos según pasamos de los metilos metálicos a los metilidinos (recordemos que estos presentan mayores índices de deslocalización y de Jansen). Sin embargo, este efecto no implica necesariamente un incremento cuantitativo del orden de enlace, como queda demostrado con **4b**. Este compuesto no sólo presenta los valores más altos de compartición electrónica de entre los metilidenos, sino que también presenta grandes diferencias con respecto a **4a** y **4c** en términos de tipología de enlace. A pesar de todo lo anterior, la posibilidad de un enlace doble en el compuesto **4b** queda descartada claramente desde el punto de vista electrónico y energético, dado que la distribución de pares electrónicos tal y como indica la función ELF permanece inalterada, incluso tras cambiar de simetría desde C_s hasta C_{2v} , con una diferencia energética prácticamente despreciable entre ambas estructuras.

Con respecto a los metilidinos, aunque éstos presentan cuencas de ELF con forma toroidal, no deben ser interpretadas como cuencas de enlace triple, debido a varias razones: la cuenca ELF C-M presenta una baja población (cerca de $4 e^-$ en vez de los típicos $6 e^-$ que se podrían encontrar de un enlace triple estándar), poseen la misma forma que la cuenca del par de electrones sin compartir del anión $[CH]^-$, y la transferencia de carga es alrededor de $1 e^-$, por lo que, en conjunto,

6. Resultados y discusión

todo indica la existencia de un enlace sencillo iónico, aunque posean una contribución menor covalente de grado variable.

6.2 Origen de la distorsión agóstica en enlaces C-M.

6.2.1 Discusión sobre la presencia de enlace α -agóstico en ScCH₂ y TiCH₂.

Desde el punto de vista geométrico, debido a la proximidad existente entre los átomos de M y H, se podría considerar que los compuestos **3b** y **4b** presentan un enlace α -agóstico, algo que necesita ser estudiado más detenidamente.¹ Por esta razón, en este trabajo se aborda su estudio con las teorías y herramientas topológicas disponibles. Las **Figuras 26** y **27** muestran los mapas de contorno de $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ de los compuestos **3b** y **4b**, en los que se indican las fronteras interatómicas con líneas gruesas.

A pesar de que las superficies de interacción C-H y M-C se acercan asintóticamente una a la otra, pero no llegan a tocarse, por lo que no existe BCP que conecte ambas cuencas. Esto indica que no hay una superficie común que permita la interacción entre las cuencas del metal e hidrogenada, y por tanto, no se detecta enlace α -agóstico.

¹⁴² Vidal, I.; Melchor, S.; Alkorta, I.; Elguero, J.; Sundberg, M.R.; Dobado, J.A. *Organometallics*, **2006**, *25*, 5638.

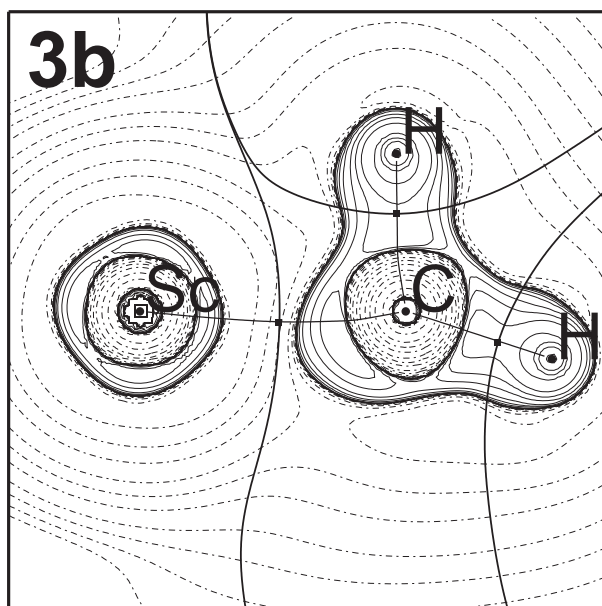


Figura 26. Mapa de contorno ampliado de $\nabla^2\rho$ para el compuesto **3b**.

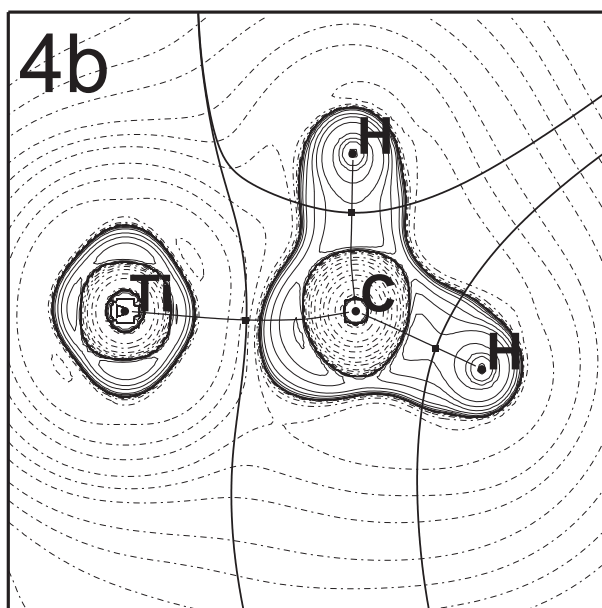


Figura 27. Mapa de contorno ampliado de $\nabla^2\rho$ para el compuesto **4b**.

Una vez descartada la existencia de un enlace α -agóstico, se deberían encontrar las causas que puedan justificar la cercanía entre el metal y el hidrógeno para **3b** y **4b**. Con este propósito se analiza también aquí el mínimo relativo con estructura

C_{2v} , que no presenta geometría agóstica, para comparar su estructura con el mínimo absoluto con simetría C_s . La estructura c sólo constituye un mínimo relativo para **4b**, mientras que para **3b**, esta estructura se corresponde con un estado de transición.

A pesar de tener una geometría tan diferenciada, la diferencia energética entre las geometrías C_s y C_{2v} para **4b** es baja ($0.55 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). El análisis de la estructura electrónica reveló que las propiedades de enlace en las conformaciones C_s de **3b** y **4b** están en concordancia con las del resto de metales de transición, no apreciándose diferencias en la densidad electrónica o en las cuencas de apareamiento de la función ELF, salvo aquellas derivadas del cambio de geometría. Esto indica que la rotación del metileno respecto a un eje localizado sobre el orbital pz no afecta a las características del enlace C-M. Todo lo anterior era compatible, como se comentó con anterioridad, con una naturaleza iónica para todos estos enlaces, lo que incluye a los compuestos formados con Ti y Sc, donde anión CH_2^- y catión M^+ se atraen por una interacción puramente electrostática.

Las diferencias geométricas son más notables que las electrónicas ante este cambio de geometría. Aparte del ángulo γ , que mide la torsión del grupo CH_2 , la geometría de **4b** tiene una característica adicional, que consiste en una elongación del enlace Ti-C 0.057 \AA respecto de la estructura C_s . Estas diferencias se pueden explicar considerando la estructura electrónica de **4b**. El cambio de conformación de C_s a C_{2v} requiere que la cuenca de enlace ELF para el carbono esté localizada directamente entre el átomo M y C. Si el enlace C-M fuera covalente, cuando el

ángulo γ es de 180° , el enlace debería verse reforzado por un incremento del solapamiento del orbital híbrido sp^2 del carbono, debiendo reducirse la distancia de enlace. Sin embargo, para los compuestos de Sc y Ti, **3b** y **4b**, la distancia de enlace aumenta, reduciéndose el solapamiento. Esto indica que en el enlace M-C no existe contribución σ . Este comportamiento ha sido estudiado explorando la SEP del compuesto **4b**, con la variación el ángulo γ . En la **Figura 28**, se muestra la SEP calculada para cuatro distancias fijas del enlace Ti-C. Para distancias C-M similares a las de la estructura con simetría C_s (1.824 \AA), las curvas presentan dos mínimos separados por una barrera de $1 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. A medida que la distancia de enlace aumenta, esta barrera disminuye hasta desaparecer si la distancia se iguala a la de la estructura con simetría C_{2v} (curva marcada con cruces en la **Figura 28**). La presencia de estos dos mínimos y la forma plana de las curvas energéticas reflejan la inestabilidad de la estructura con simetría C_{2v} , y también la amplia libertad de movimiento del metileno, que puede rotar sin apenas coste energético alguno en un rango de 80° para el ángulo γ ; la única limitación a su movimiento es la repulsión que existe a distancias cortas entre las cuencas del metal M y las de valencia del carbono.

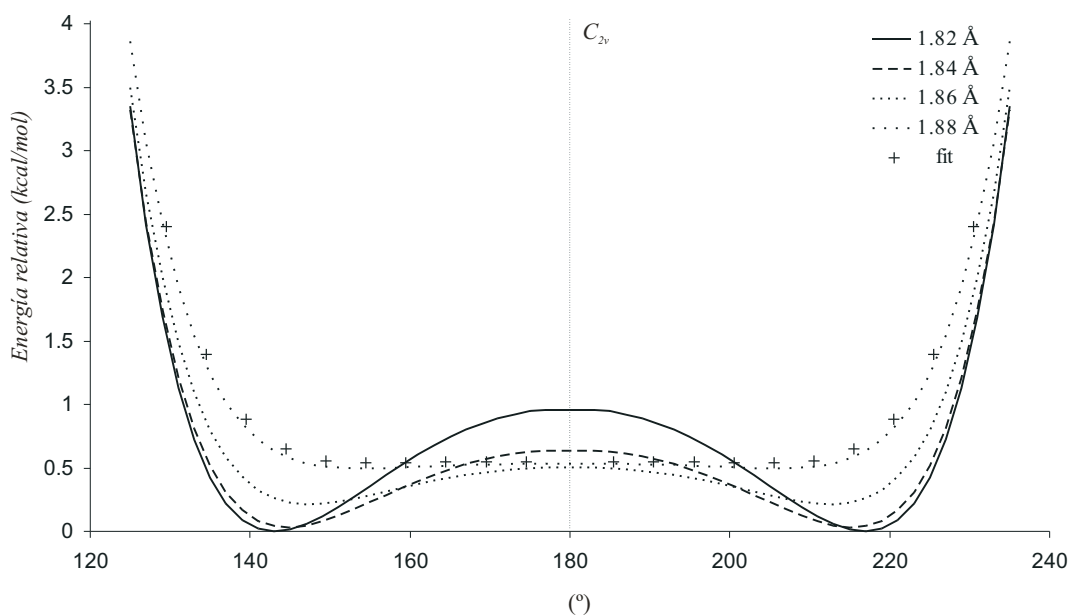


Figura 28. Variaciones de la energía del compuesto TiCH_2 (**4b**) con respecto al ángulo γ , calculadas para cuatro distancias de enlace Ti-C. Las cruces indican la variación cuando el resto de los parámetros geométricos están restringidos a los valores de la estructura C_{2v} .

Para determinar las causas que originan las geometrías agósticas, vamos a considerar diferentes sistemas modelo. Estos incluyen alquilidenos y alquilos de titanio, que fueron elegidos como representativos de las especies organometálicas que pueden presentar estructuras α y β agósticas. Estos compuestos son: metiltitanio 8, metilideno de titanio 9, etiltitanio 10, etileno de titanio 11 y etilideno de titanio 12.

Como ligandos (X) del metal fueron elegidos tanto átomos de H como de F, para investigar cómo las variaciones de la electronegatividad de X afectan al equilibrio electrónico en el enlace C-Ti. Estas variaciones permiten alterar gradualmente el entorno del titanio, regulando el desplazamiento electrónico desde/hacia el metal, y será de ayuda para entender qué condiciones son necesarias para la aparición de las geometrías agósticas. Debido a la gran cantidad de compuestos y conformaciones analizadas, se ha establecido una notación que permita cotejar rá-

pidamente cada una de las posibles conformaciones, descrita en el capítulo Detalles Computacionales

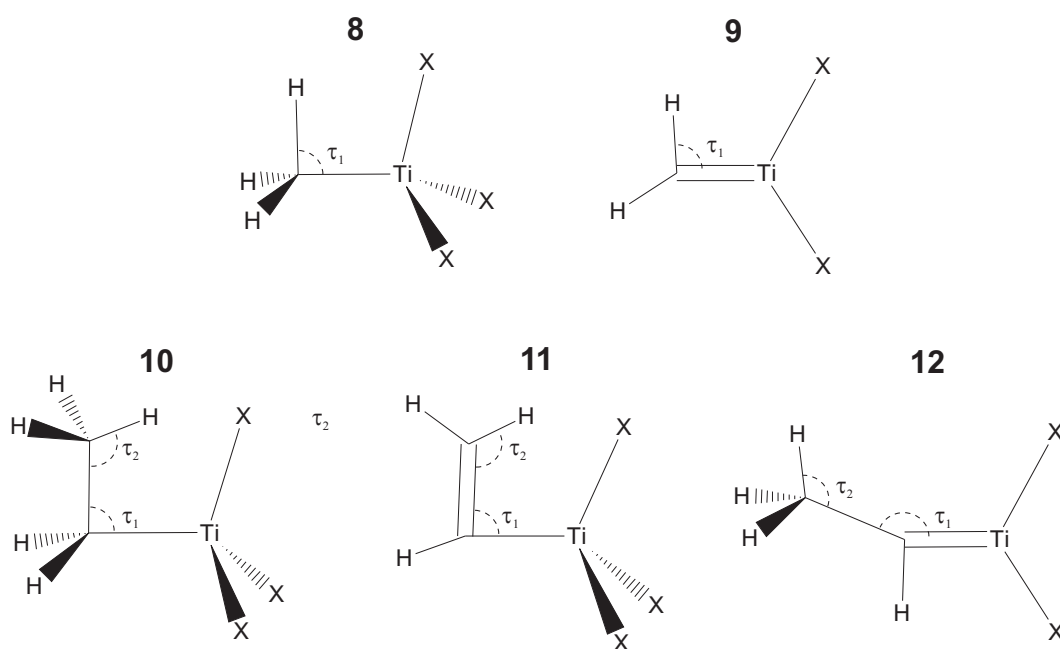


Figura 29. Compuestos de titanio estudiados: metiltitanio **8**, metilideno de titanio **9**, etiltitanio **10**, etileno de titanio **11** y etilideno de titanio **12**.

6.2.2 Aspectos geométricos

La **Tabla 7** lista los principales parámetros geométricos de los compuestos **8-12** con el mismo sustituyente ($X = H, F$) en el metal. La presencia de geometrías agósticas está claramente indicada por los valores del ángulo de valencia τ_1 (véase definición en la Figura 2.2.6) que muestra unos valores cercanos a 90° si existe dicha interacción (o valores de 160° en el caso de **12a**, a causa de su geometría agóstica alternativa). Cuando se comparan las geometrías agósticas y no agósticas, el ángulo τ_1 es el único parámetro que cambia claramente, mientras que los demás ángulos de valencia permanecen prácticamente inalterados. Por lo tanto este ángu

Tabla 7. Parámetros geométricos de los compuestos **1-5** (X = H, F) calculados al nivel de teoría B3LYP/(6-311++G(3df,2p): ángulos de valencia τ_1 y τ_2 (grados) y distancias de enlace (Å).

		Disposición	τ_1	τ_2	C $_{\alpha}$ -H	C $_{\beta}$ -H	C $_{\alpha}$ -C $_{\beta}$	C $_{\alpha}$ -Ti	Ti-X
8a	H ₃ CTiH ₃	-	109.0	-	1.095	-	-	2.034	1.708
8d	H ₃ CTiF ₃	-	108.9	-	1.092	-	-	2.052	1.767
9a	H ₂ CTiH ₂	α	91.3	-	1.115	-	-	1.811	1.739
9c	H ₂ CTiF ₂	-	123.3	-	1.090	-	-	1.852	1.797
10a	H ₃ CCH ₂ TiH ₃	β	88.7	112.3	1.089	1.133	1.511	2.050	1.717
10d	H ₃ CCH ₂ TiF ₃	-	113.5	110.9	1.095	1.093	1.527	2.054	1.771
11a	H ₂ CCHTiH ₃	β	87.7	120.1	1.081	1.121	1.323	2.019	1.721
11d	H ₂ CCHTiF ₃	-	121.1	122.2	1.090	1.084	1.334	2.040	1.769
12a	H ₃ CCHTiH ₂	α	160.4 ^b	111.2	1.128	1.090	1.490	1.814	1.744
12c	H ₃ CCHTiF ₂	-	137.3	112.4	1.099	1.090	1.499	1.858	1.806

^a Ver detalles computacionales para la definición de los ángulos τ_1 y τ_2 . ^b Para **12a**, la aproximación agóstica ocurre con el hidrógeno α en vez de con el átomo que está conectado a través del ángulo τ_1 , dando un ángulo \angle Ti-C $_{\beta}$ -H $_{\beta}$ de 83.6°.

lo será utilizado a lo largo de este capítulo como el parámetro que marque la aparición de geometrías susceptibles de presentar enlaces agósticos. Como se refleja en la **Tabla 7**, las geometrías agósticas aparecen sólo si X = H. Por el contrario, si X = F, no se observan, de modo que parece que este sustituyente inhibe la aparición de geometrías agósticas. Aunque comúnmente se admite que las interacciones de tipo β son más favorables que las de tipo α , la estructura del compuesto **12a**, (que en principio podría admitir cualquiera de las dos interacciones) no es de tipo β -agóstico, sino que su estructura de equilibrio es de tipo α . La geometría de

tipo β es inestable, como se verá más adelante en la exploración de la SEP de este compuesto. Esta situación diferente hará que comparando las estructuras **10a-12a** se pueda caracterizar el enlace agóstico.

Para aquellas cadenas carbonadas compuestas por dos unidades, aparte de τ_1 podemos definir el ángulo τ_2 ($\angle C_\alpha-C_\beta-H$) para medir la deformación del grupo alquilo originada por el posible enlace o interacción agóstica. En todos los casos, τ_2 presenta valores mayores que los habituales en cada hibridación (sp^2 o sp^3). Es más, los compuestos con H, incluso aquellos que presentan geometría β -agóstica, presentan un valor de τ_2 que no difiere más de 2° con respecto a sus homólogos con F, sin una tendencia definida. Esto indica que la tensión producida por los supuestos enlaces es bastante reducida. Sin embargo, sí se encontraron diferencias notables en la distancia de enlace Ti-C tras cambiar el átomo de H próximo al Ti por F. El enlace C-Ti es sistemáticamente de menor longitud si el sustituyente en la posición eclipsada es F, y esa reducción se encuentra en un rango que va desde 0.004 a 0.044 Å, siendo además independiente de la presencia o ausencia de geometrías agósticas. Sin embargo, el alargamiento es más alto para **9** y **12**, que son precisamente aquellos que tienen el mismo tipo de enlace C-Ti.

Como se ha dicho anteriormente, las distancias de enlace C-H parecen alargarse cuando éstas participan de una geometría agóstica, con unos valores cercanos a 1.120 Å cuando esta interacción está presente. Con los enlaces C-C ocurre lo contrario, pues su distancia es menor en unos 0.01 Å cuando presentan geometría

agóstica. Esto indica que un debilitamiento del enlace C-H puede favorecer un fortalecimiento del enlace C-C. Cuando se comparan los compuestos **8a** y **8d**, se ve que la presencia de los átomos de F unidos al Ti no produce enlaces C-C más cortos. En su lugar, la disminución de la distancia de enlace aparece de modo indirecto solamente cuando los átomos de F evitan la presencia de geometrías agósticas, devolviendo el enlace C-C a la normalidad.

Todas las estructuras calculadas que tienen el mismo sustituyente X en el Ti presentan una conformación eclipsada, excepto **8d** y **10d**, que presentan una conformación alternada. Ya que los átomos de F inhiben las geometrías agósticas, es posible comparar qué otros parámetros geométricos se ven afectados por el acercamiento del átomo de H al Ti. Por lo general, la distancia C-Ti aumenta cuando el sustituyente del metal es F, como se ve reflejado en **8a** y **1d** (cerca de 0.02 Å). Sin embargo, si además se produce la destrucción de la geometría agóstica, el aumento es mayor (0.04 Å). Más destacable es que la distancia del enlace C-H que está orientado hacia el metal aumenta en los compuestos que presentan geometría agóstica, cercano a 0.02 Å para las de tipo α , y 0.04 Å para las de tipo β . Otros cambios, como los que se observan en la longitud de los enlaces C-C, parece que son producidos por los cambios de hibridación (sp^2 o sp^3) que tienen lugar en el carbono α .

Ante las aproximaciones agósticas encontradas en estos compuestos, hay que distinguir dos tipos de efectos geométricos. Por una parte están las modificaciones inducidas únicamente por posible interacción agóstica, pero por otra existen efectos causados por el desplazamiento de la carga hacia los átomos de flúor. Para ais-

lar el primer tipo de efectos geométricos y evitar alterar el equilibrio en el enlace C-Ti por añadir un número creciente de F, también se han estudiado compuestos que tienen átomos de H y F a la vez en el Ti. Esto permite que, conservando el mismo número de sustituyentes F se pueda alterar, mediante un giro de los sustituyentes, la aparición de una aproximación agóstica. Las conformaciones se caracterizarán por el elemento que aparece eclipsado al enlace C-H. Se encontró que, por ejemplo, para compuestos con la fórmula química $\text{H}_3\text{CCH}_2\text{TiH}_2\text{F}$, correspondientes a las dos estructuras¹⁴² $\mathbf{10b}_\text{H}^\text{e}$ y $\mathbf{10b}_\text{F}^\text{e}$, siendo la primera $0.8 \cdot 10^{-3}$ a.u. más estable que la segunda. Valores similares fueron encontrados para $\mathbf{10c}_\text{H}^\text{e}$ y $\mathbf{10c}_\text{F}^\text{e}$, $1.2 \cdot 10^{-3}$ a.u. para $\mathbf{11b}_\text{H}^\text{e}$ y $\mathbf{11b}_\text{F}^\text{e}$, $2.3 \cdot 10^{-3}$ a.u. para $\mathbf{11c}_\text{H}^\text{e}$ y $\mathbf{11c}_\text{F}^\text{e}$, $0.03 \cdot 10^{-3}$ a.u. para $\mathbf{12b}_\text{H}^\text{e}$ y $\mathbf{12b}_\text{F}^\text{e}$. En todos estos compuestos la primera conformación siempre es la más estable, presentando geometrías agósticas.

También han sido estudiadas otras geometrías con $\tau_1 > 100^\circ$ en compuestos que presentan una geometría agóstica, pero ninguna de ellas era estable. Para descartar completamente la existencia de geometrías no agósticas para estos compuestos, se analizó la SEP de los compuestos **10-12**. Esto permitió la caracterización energética de las interacciones agósticas en compuestos donde ésta se encuentra presente. Además, este estudio incluye a los compuestos que tienen dos tipos de sustituyentes en el metal (H y F), permitiendo así la comparación de la estabilidad relativa

143 Véase la sección de detalles computacionales para una definición de la nomenclatura.

de los diferentes confórmers, que se distinguen sólo en el sustituyente X del Ti más cercano al enlace C-H.

Para ese propósito se varió el ángulo τ_1 desde 80 hasta 180 ° en pasos de 4 °, optimizando el resto de variables en cada paso. Los resultados para el compuesto **11** se describen en la **Figura 30**, y para los compuestos **10** y **12**, en la **Figura 31**. Los gráficos están agrupados, debido a su similitud, por el tipo de sustituyente eclipsado al enlace C-H.

El estudio de las SEP permite concluir que el progresivo incremento del número de átomos de flúor produce un estrechamiento del pozo de potencial en torno a la conformación estable, pero esto no implica necesariamente que la geometría agóstica sea eliminada. Es más, la cantidad de átomos de F no tiene relación alguna con la presencia o ausencia de geometrías agósticas, ya que en algunos casos, la presencia de un solo átomo de F es capaz de separar el H del titanio, si está en la posición adecuada, mientras que en otros, con un mayor número de F, la geometría agóstica se preserva. La aproximación agóstica es eliminada siempre y cuando el flúor esté colocado directamente delante del enlace C-H, sugiriendo que la repulsión entre los átomos H y F puede ser la responsable de la desaparición del enlace agóstico, en lugar de la detracción de carga en el metal por efecto de los sustituyentes.

6. Resultados y discusión

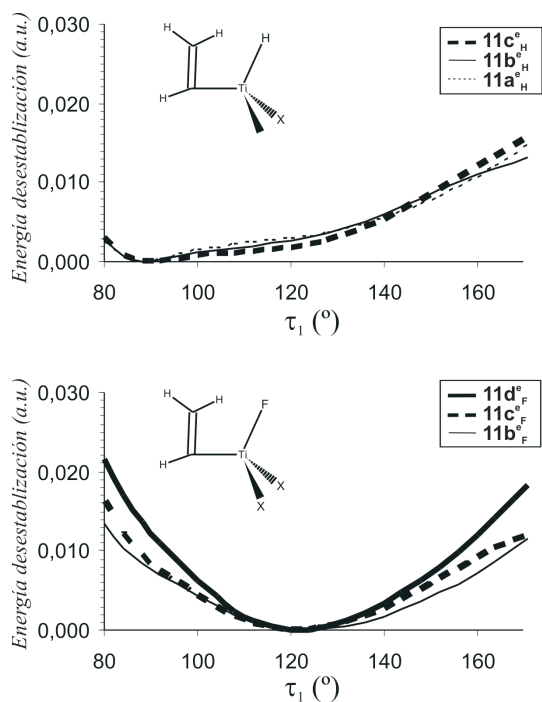


Figura 30. SEP correspondientes a la variación (en pasos de 4 °) del ángulo τ_1 de los compuestos derivados de la estructura 4.

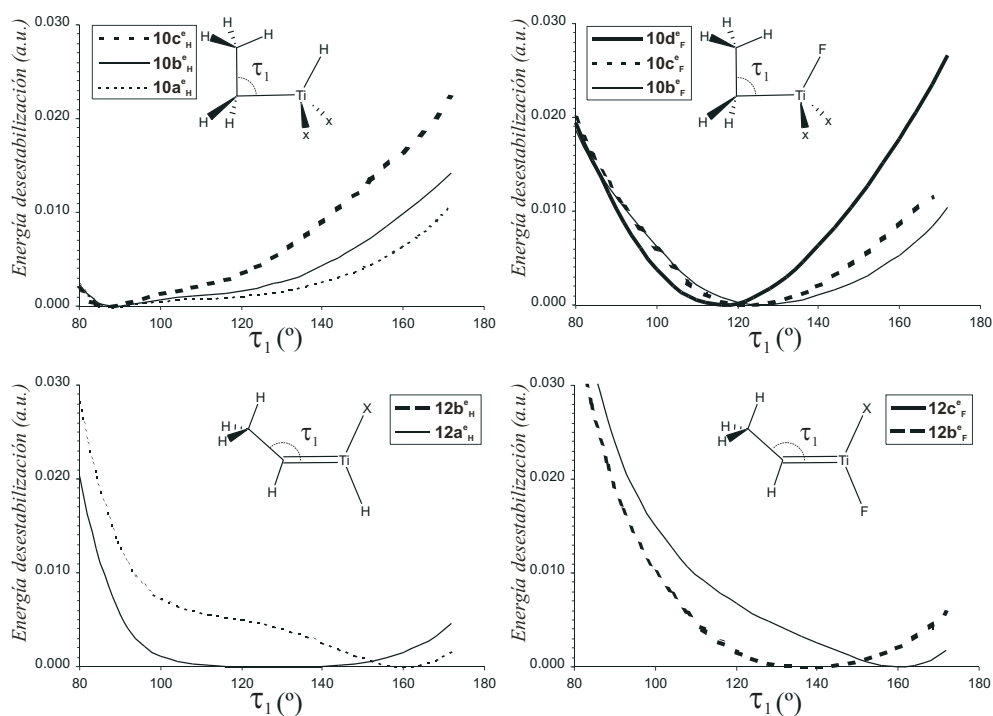


Figura 31. SEP correspondientes a la variación (en pasos de 4 °) del ángulo τ_1 de los compuestos derivados de las estructuras 10 y 12.

Los gráficos de las SEP muestran que en aquellas moléculas que presentan geometrías β -agósticas, la curvatura de la SEP alrededor de $\tau_1 \sim 90^\circ$ es más pronunciada que en otras zonas de la gráfica, existiendo una perceptible distorsión local de la curvatura SEP de aproximadamente 10° de ancho y $\sim 2 \cdot 10^{-3}$ a.u. de profundidad. Por tanto es posible que estas características sean la consecuencia energética de la presencia de una interacción enlazante, y que la curva de SEP sea el resultado de añadir dos contribuciones: la armónica, que resulta del movimiento del ángulo $\angle HCT_i$, que toma valores mínimos cuando $\tau_1 \sim 104$ o 120° , y la interacción agóstica, débil, con efectos visibles sólo a cortas distancias, con un mínimo a $\tau_1 \sim 90^\circ$. Este rasgo apreciado en geometrías β -agósticas, no está presente en la SEP de los compuestos que presentan geometrías α -agósticas, como **9a**¹⁴³ y **12a**, donde las curvas son mucho más suaves. En concreto, **9a** presenta dos mínimos equivalentes, y en **12a**, la forma de la SEP es muy similar a la de **9a**, pero con una inclinación que elimina el mínimo a 90° , y lo refuerza a 160° . El origen de esta inclinación será discutido más adelante. En ambos casos, las curvas no pueden descomponerse en dos componentes, la armónica y otra de efectos localizados, puesto que si a las curvas de **9a** o **12a** se le elimina la principal componente del pozo, no resulta un pozo localizado, como en las β -agósticas, sino una amplia barrera.

6.2.3 Aspectos electrónicos.

Análisis QTAIM.

La **Figura 32** muestra las curvas de nivel de $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$, junto a los caminos de enlace (asociados inequívocamente a la existencia interacciones enlazantes) así como los principales valores de los BCPs, y las cargas QTAIM de las cuencas atómicas más relevantes. Las propiedades de los BCP, cargas QTAIM y gráficos de las laplacianas del resto de compuestos se pueden ver en las Figuras 2.2.6 y 2.2.7, respectivamente. Una rápida ojeada a los mapas de la Laplaciana permite constatar que es difícil hacer una clasificación topológica sistemática para los compuestos con geometrías agósticas. Para las estructuras de tipo β **10a** y **11a**, la interacción agóstica puede ser fácilmente identificada a través del camino de enlace entre los dos hidrógenos que se encuentran enfrentados (enlazados con C y Ti, respectivamente), formando un anillo de 5 miembros H-C-C-Ti-H, anillo que también está identificado con la presencia de un RCP.

Sorprendentemente, la interacción agóstica de tipo β se caracteriza por la existencia de un BCP entre el hidrógeno alquílico y el H unido a Ti, ambos en **10a** y **11a**. Podemos preguntarnos sobre las consecuencias de este enlace particular, y si esto refleja realmente una interacción H \cdots H. Por lo que respecta a las principales características de estos caminos de enlace, podemos ver que éste es muy curvado, y que el BCP y RCP aparecen muy próximos entre sí. Esta proximidad indica una baja estabilidad del BCP, pues ante cualquier pequeña perturbación de $\rho(\mathbf{r})$, este camino podría desaparecer.

Sin embargo, aunque la diferencia entre los valores del RCP y el BCP H...H es pequeña, éstos son claramente distinguibles numéricamente, tanto en su posición como en los valores que toman; su existencia ha sido corroborada usando diferen

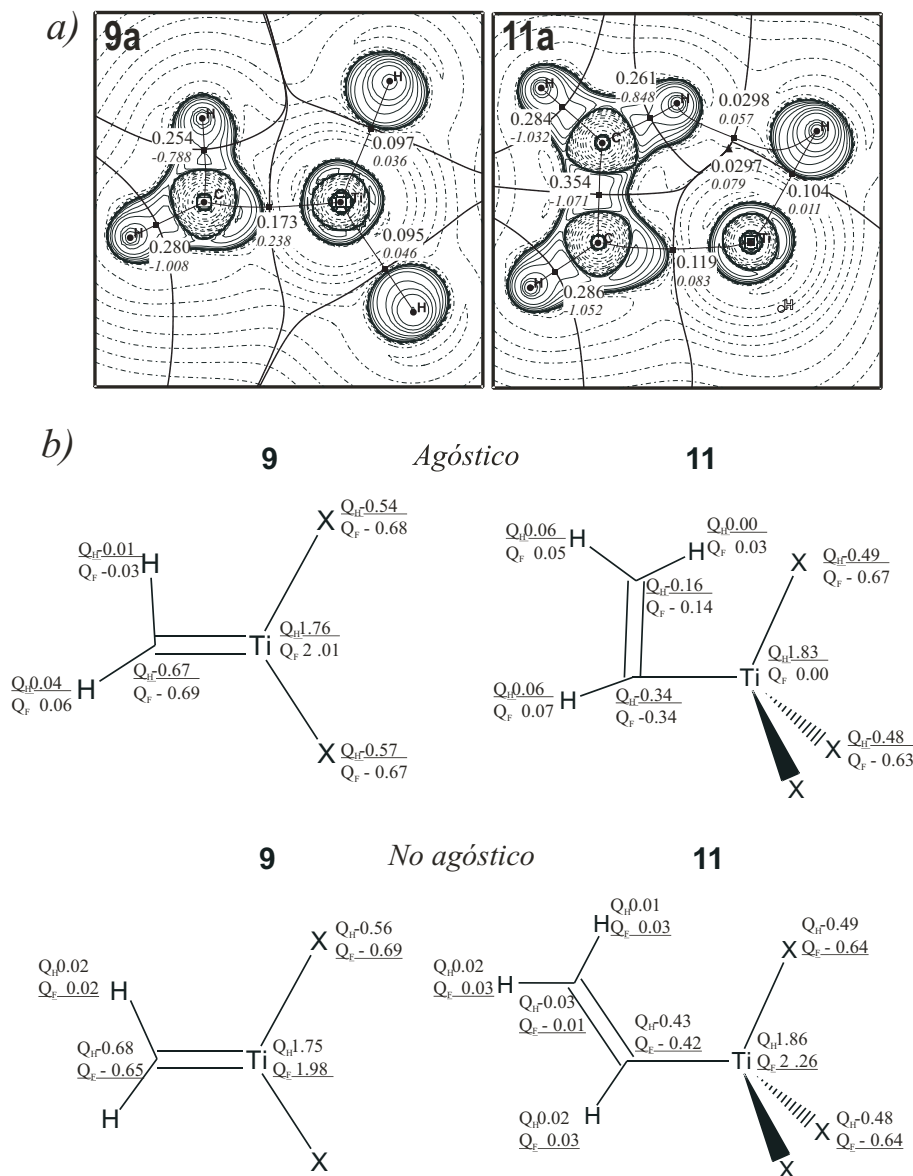


Figura 32. a) Propiedades de los BCPs de los compuestos 9 y 11, junto con la densidad electrónica $\rho(r)(e \cdot a_0^{-3})$ y su Laplaciana $\nabla^2\rho(r)(e \cdot a_0^{-5})$ (en cursiva): los caminos de enlace se marcan con líneas gruesas. Las líneas continuas denotan zonas de concentración de carga, mientras que las discontinuas se corresponden con zonas de dispersión. **b)** Cargas QTAIM.

tes metodologías (MP2 y CIS) y funciones de base variadas, incluyendo Gaussianas de tipo *d* para los átomos de H. En todos los casos se encuentra el mismo ca-

mino de enlace que une los dos H, por lo que podemos descartar que alguna deficiencia metodológica pudiera ser la causa de la aparición de ese camino de enlace.

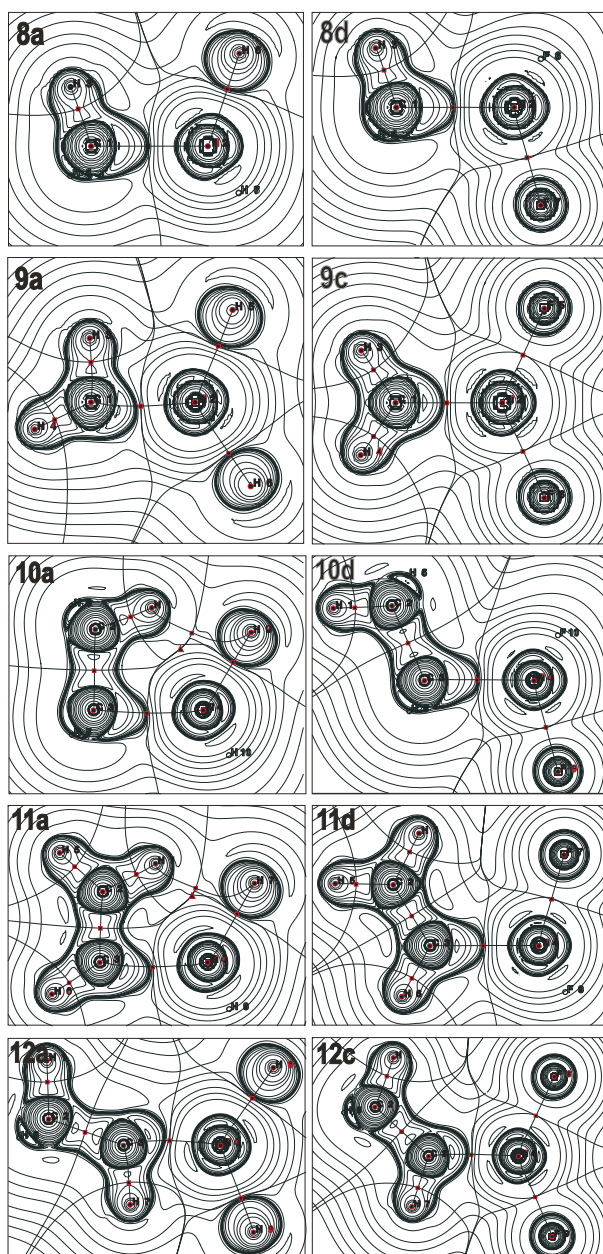


Figura 33. Representación gráfica de $\nabla^2\rho(r)$ para los compuestos **8a-12a**, **8d**, **9c**, **10d**, **11d** y **12c**. Los caminos de enlace se marcan con líneas gruesas. Las líneas continuas denotan zonas de concentración de carga, mientras que las discontinuas se corresponden con zonas de dispersión.

Contrasta esta situación para los complejos β con la que se encuentra en los de tipo α , que presentan ángulos τ_1 de alrededor de 88° e incluso la misma elongación del enlace C-H. Mientras que para los primeros hay camino de enlace, para los complejos de tipo α no existe BCP alguno, ni con el átomo de Ti ni con cualquier átomo de H adyacente. Esto, junto con las diferentes curvaturas de la SEP, sugiere que los esquemas α y β agósticos presentan diferencias de fondo que deben llevar a su clasificación como interacciones de distinto tipo. La **Figura 32** muestra las principales características de los BCPs de los compuestos **9a** y **11a**, donde se puede apreciar la ausencia de camino de enlace

Sin embargo, a pesar de esta diferencia sustancial, la mayoría de los parámetros QTAIM en moléculas que presentan geometría tanto α como β son muy similares independientemente de la presencia o no del camino de enlace en el diagrama. En todos los casos, el BCP del enlace C-H cercano al Ti posee un menor valor de $\rho(r)$, de $\nabla^2\rho(r)$, y de $E_d(r)$, que cualquier otro BCP de los enlaces C-H de la misma molécula (o del correspondiente compuesto con F como sustituyente), algo que está acompañado de un aumento de la distancia de enlace y un debilitamiento de este enlace. Parece, pues, como si estos parámetros no describieran la interacción agóstica, sino la aproximación de un enlace C-H al metal, ya sea debido a interacción agóstica o no.

Aparte de la aparición/ausencia de camino de enlace, otro parámetro QTAIM diferenciado es la elipticidad del enlace C-Ti en **9a**, que se debe a una redistribución de los pares de electrones alrededor del carbono, algo muy similar a lo que

aparece en el anión metileno, CH_2^- . Esto se da incluso en los compuestos sin geometría agóstica, como en **9c**. De nuevo, vemos cómo la presencia de geometrías α -agósticas está asociado a un determinado tipo de enlace C-Ti, tradicionalmente asignado como doble enlace, idea que se discute en esta Tesis.

Debido a que el camino de enlace une directamente a los sustituyentes del C terminal y el Ti, es de esperar que ligando elegido para modelar los complejos de Ti pueda afectar a estos resultados. Por ello se consideran múltiples combinaciones de sustituyentes. El resto de datos para **8-12** teniendo como sustituyente tanto H como F se pueden ver en la **Tabla 8**.

Tabla 8. Propiedades de algunos BCPs de los compuestos **8-12**.

	<i>Enlace</i> ^{a,b}	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	ϵ	$E_d(r)$		<i>Enlace</i> ^{a,b}	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	ϵ	$E_d(r)$
8a	C $_{\alpha}$ -Ti	0.126	0.018	0.00	-0.060	8d	C $_{\alpha}$ -Ti	0.123	-0.002	0.00	-0.057
	Ti-H $_{X }$	0.108	-0.014	0.00	-0.049		Ti-F $_{X }$	0.153	0.837	0.03	-0.380
	Ti-H $_{X\perp}$	0.108	-0.014	0.00	-0.049		Ti-F $_{X\perp}$	0.153	0.837	0.03	-0.380
	C-H $_{\alpha }$	0.269	-0.900	0.05	-0.275		C-H $_{\alpha }$	0.273	-0.930	0.03	-0.281
	C-H $_{\alpha\perp}$	0.269	-0.900	0.05	-0.275		C-H $_{\alpha\perp}$	0.273	-0.930	0.03	-0.281
9a	C $_{\alpha}$ -Ti	0.173	0.238	0.68	-0.101	9c	C $_{\alpha}$ -Ti	0.167	0.199	0.84	-0.095
	Ti-H $_{X }$	0.097	0.036	0.08	-0.039		Ti-F $_{X }$	0.137	0.797	0.01	-0.026
	Ti-H $_{X\perp}$	0.095	0.046	0.02	-0.037		Ti-F $_{X\perp}$	0.137	0.797	0.01	-0.026
	C-H $_{\alpha }$	0.254	-0.788	0.03	-0.250		C-H $_{\alpha }$	0.274	-0.952	0.03	-0.284
	C-H $_{\alpha\perp}$	0.280	-1.008	0.00	-0.295		C-H $_{\alpha\perp}$	0.274	-0.952	0.03	-0.284
10a	C $_{\alpha}$ -Ti	0.120	0.027	0.04	-0.055	10d	C $_{\alpha}$ -Ti	0.124	-0.009	0.02	-0.059
	C $_{\alpha}$ -C $_{\beta}$	0.243	-0.513	0.13	-0.198		C $_{\alpha}$ -C $_{\beta}$	0.237	-0.504	0.05	-0.186
	Ti-H $_{X }$	0.104	0.012	0.12	-0.045		Ti-F $_{X }$	0.150	0.830	0.03	-0.036
	Ti-H $_{X\perp}$	0.107	-0.013	0.01	-0.048		Ti-F $_{X\perp}$	0.150	0.831	0.04	-0.036
	C $_{\beta}$ -H $_{\beta }$	0.250	-0.765	0.00	-0.239		C $_{\beta}$ -H $_{\beta }$	0.279	-0.971	0.01	-0.288
	C $_{\beta}$ -H $_{\beta\perp}$	0.282	-0.997	0.01	-0.294		C $_{\beta}$ -H $_{\beta\perp}$	0.273	-0.926	0.05	-0.281
	H $_{\beta }$ -H $_{X }$	0.0286	0.046	1.45	-0.003		H $_{\beta }$ -F $_{X }$	-	-	-	-
	RCP	0.0278	0.099	-	-		RCP	-	-	-	-
11a	C $_{\alpha}$ -Ti	0.119	0.083	0.01	-0.053	11d	C $_{\alpha}$ -Ti	0.126	0.021	0.08	-0.059
	C $_{\alpha}$ -C $_{\beta}$	0.354	-1.071	0.15	-0.427		C $_{\alpha}$ -C $_{\beta}$	0.347	-1.057	0.24	-0.408
	Ti-H $_{X }$	0.104	0.011	0.08	-0.045		Ti-F $_{X }$	0.152	0.833	0.02	-0.037
	Ti-H $_{X\perp}$	0.108	-0.017	0.01	-0.049		Ti-F $_{X\perp}$	0.153	0.837	0.02	-0.038
	C $_{\beta}$ -H $_{\beta }$	0.261	-0.848	0.02	-0.256		C $_{\beta}$ -H $_{\beta }$	0.290	-1.069	0.00	-0.306
	C $_{\beta}$ -H $_{\beta\perp}$	0.284	-1.032	0.01	-0.298		C $_{\beta}$ -H $_{\beta\perp}$	0.280	-0.994	0.02	-0.292
	H $_{\beta }$ -H $_{X }$	0.0298	0.057	3.09	-0.002		H $_{\beta }$ -F $_{X }$	-	-	-	-
	RCP	0.0297	0.079	-	-		RCP	-	-	-	-
12a	C $_{\alpha}$ -Ti	0.304	0.277	0.74	-0.095	12c	C $_{\alpha}$ -Ti	0.163	0.216	0.95	-0.090
	C $_{\alpha}$ -C $_{\beta}$	0.257	-0.613	0.01	-0.221		C $_{\alpha}$ -C $_{\beta}$	0.251	-0.580	0.00	-0.211
	Ti-H $_{X }$	0.091	0.056	0.03	-0.034		Ti-F $_{X }$	0.135	0.789	0.03	-0.025
	Ti-H $_{X\perp}$	0.095	0.042	0.09	-0.037		Ti-F $_{X\perp}$	0.134	0.778	0.01	-0.024
	C $_{\beta}$ -H $_{\beta }$	0.281	-0.991	0.01	-0.292		C $_{\beta}$ -H $_{\beta }$	0.282	-0.997	0.02	-0.294
	C $_{\beta}$ -H $_{\beta\perp}$	0.276	-0.958	0.01	-0.285		C $_{\beta}$ -H $_{\beta\perp}$	0.276	-0.954	0.01	-0.284
	C $_{\alpha}$ -H $_{\alpha}$	0.249	-0.744	0.01	-0.240		C $_{\alpha}$ -H $_{\alpha}$	0.270	-0.910	0.03	-0.275

Otro valor a analizar que cambia ante la presencia de una geometría agóstica es la elipticidad de los enlaces C_{α} - C_{β} en **10a** y **11a**, que presentan interacción β -agóstica. La anisotropía de estos enlaces, a pesar de que los enlaces presentan un marcado carácter doble y sencillo, respectivamente, presentan valores similares, cercanos a 0.15. Sin embargo, una vez que la interacción agóstica no está presente (debido a la aparición de sustituyentes de F) la elipticidad recupera su valor normal para enlaces sencillos y dobles (aproximadamente 0.0 y 0.3, respectivamente). Esto indica que la interacción agóstica tiene una fuerte influencia sobre el agrupamiento electrónico en los enlaces vecinos, algo que está relacionado con el fortalecimiento de los enlaces C_{α} - C_{β} que se observa en las geometrías de tipo β . Por todo esto se puede deducir que las interacciones agósticas no sólo debilitan los enlaces C-H, si no que también producen una reestructuración parcial del enlace vecino C_{α} - C_{β} .

La **Figura 32** y la **Tabla 9** muestran las cargas QTAIM de los compuestos **9a**, **9c**, **11a** y **11d**, tanto en conformación agóstica como no agóstica. Generalmente los compuestos solo presentan un único mínimo, por lo que casi siempre, sólo una de estas conformaciones corresponde a un mínimo de la SEP, y las otras son geometrías forzadas donde el ángulo τ_1 se mantiene a un valor fijo de 88 y 120 °, representando geometrías agósticas y no agósticas. Esto tiene como objeto analizar la estructura electrónica de estas moléculas en situaciones en las que el enlace C-H está próximo al Ti, a pesar de que incluso no exista enlace agóstico, y viceversa.

Tabla 9. Cargas QTAIM integradas en las cuencas atómicas sobre geometrías de mínima energía y otras con un valor de ángulo t_1 fijo para los compuestos **8a-12a**, **8d**, **9c**, **10d**, **11d** and **12d**.

	τ_1 ^a	H_{\parallel} ^b	H_{\perp}	C_{\parallel}	H_{\parallel}	H_{\perp}	C_{\parallel}	Ti	X_{\parallel}	X_{\perp}
8a	(88)	-	-	-	-0.02	0.02	-0.41	1.84	-0.48	-0.48
	109.0	-	-	-	0.01	0.01	-0.42	1.85	-0.48	-0.48
8d	(88)	-	-	-	0.00	0.03	-0.38	2.25	-0.65	-0.64
	108.9	-	-	-	0.01	0.01	-0.37	2.25	-0.64	-0.64
9a	91.3	-	-	-	-0.01	0.04	-0.67	1.76	-0.54	-0.57
	(120)	-	-	-	0.02	0.02	-0.68	1.75	-0.56	-0.56
9c	(88)	-	-	-	-0.03	0.06	-0.69	2.01	-0.68	-0.67
	123.3	-	-	-	0.02	0.02	-0.65	1.98	-0.69	-0.69
10a	88.7	-0.04	0.01	0.00	-	0.01	-0.35	1.82	-0.49	-0.49
	(104)	-0.03	0.00	0.05	-	0.00	-0.37	1.83	-0.50	-0.48
10	(88)	0.02	0.00	0.00	-	0.01	-0.32	2.23	-0.67	-0.63
	113.5	-0.01	-0.01	0.06	-	-0.01	-0.32	2.26	-0.65	-0.65
11a	87.7	0.00	0.06	-0.16	0.06	-	-0.34	1.83	-0.49	-0.48
	(120)	0.01	0.02	-0.03	0.02	-	-0.43	1.86	-0.49	-0.48
11d	(88)	0.03	0.05	-0.14	0.07	-	-0.34	2.26	-0.67	-0.63
	121.1	0.03	0.03	-0.01	0.03	-	-0.42	2.26	-0.64	-0.64
12a	(88)	-0.01	-0.01	0.09	-0.04	-	-0.62	1.72	-0.59	-0.55
	(120)	-0.01	-0.01	0.09	-0.04	-	-0.62	1.72	-0.59	-0.54
	160.6	-0.01	-0.01	0.09	-0.04	-	-0.62	1.72	-0.55	-0.59
12	(88)	0.00	0.00	-0.02	0.04	-	-0.58	1.97	-0.73	-0.68
	137.3	-0.01	-0.01	0.09	0.00	-	-0.60	1.94	-0.70	-0.70

^a Los valores entre paréntesis indican que el ángulo de de valencia es fijo, forzando las conformaciones agósticas y **NO** agósticas.

^b Los símbolos \parallel y \perp indican que átomo H (o X) está o no contenido en el plano de simetría, respectivamente, excepto en el caso de los compuestos que tienen que presentan doble enlace, (2 y 5), donde \parallel indentifica al átomo más cercano a la zona donde se produce la aproximación agóstica.

Las cargas de los compuestos con una conformación estable están subrayadas en la **Figura 32**, para facilitar su distinción. Observemos primero cómo la carga electrónica se distribuye y cómo ésta depende de la proximidad al átomo de Ti. El análisis de las cargas indica que, en cualquier enlace C-H que acerca al Ti, la carga del átomo de H cercano al Ti es mayor que el del átomo H que no está orientado hacia el metal. Esto, por tanto, no depende de que la geometría agóstica se

deba a la existencia de un enlace o no (como sucede en el caso de geometrías forzadas con $\tau_1 = 88^\circ$). Por ejemplo, en **9a**, donde la geometría de mínima energía presenta una estructura angular parecida a la agóstica, el H agóstico es $0.005 e^-$ más negativo que el átomo adyacente. Sin embargo, este efecto se ve incluso más pronunciado en **9c** con $\tau_1 = 88^\circ$, donde la conformación agóstica ha sido forzada. Esto es otra evidencia de que existen efectos, tradicionalmente asociados a la existencia de enlaces agósticos, que no son debidos a la presencia de un hipotético enlace agóstico, si no a un efecto derivado de la proximidad del átomo metálico.

Análisis ELF

Mediante la función ELF se logra un análisis complementario al de QTAIM acerca de la distribución de carga en estas moléculas. La **Figura 34** muestra estos resultados para los compuestos **8a-12a**. Ninguno de los compuestos que presentan geometría agóstica muestra cuencas de localización entre las cuencas de valencia C-H y la del *core* del metal. El único efecto visible es la reducción del su volumen de las cuencas hidrogenadas cercanas al metal y de su población. Sin duda, este efecto puede estar relacionado con el debilitamiento del BCP de este enlace C-H y su aumento de longitud descrito anteriormente. Para la geometrías β , la reducción de volumen es mayor, y además se observa una incipiente deformación de la cuenca hacía el metal, aunque este efecto es muy reducido.

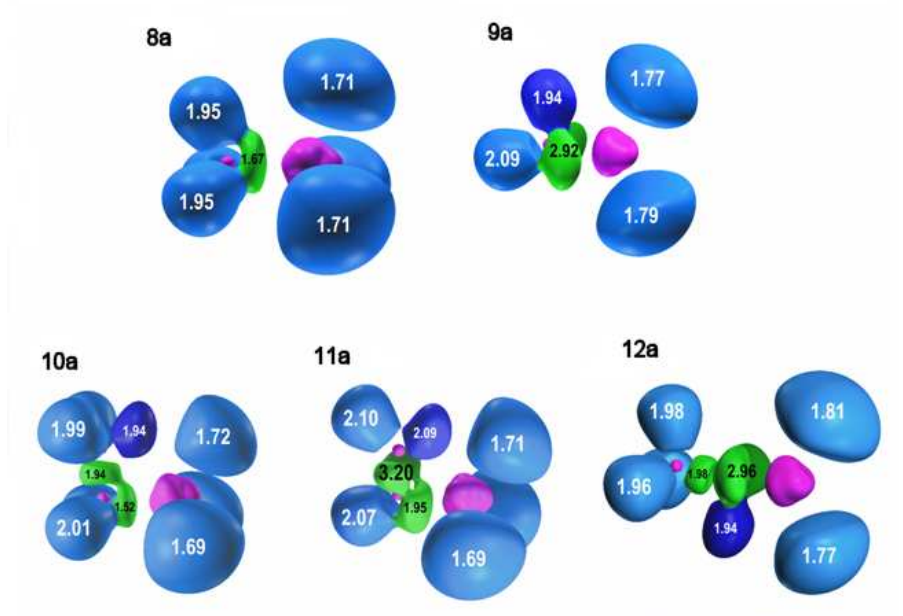


Figura 34. Isosuperficies de la función ELF y población de las cuencas de apareamiento para las estructuras de mínima energía de MCH3 1c-7c, calculadas a un valor de isosuperficie de 0.75. Los asteriscos indican la existencia de cuencas con valor de ELF inferior a 0.75, por lo que no son visibles. El número que acompaña al asterisco indica la carga electrónica asociada a estas cuencas. La convención de colores comúnmente aceptada representa las cuencas de core en color magenta, mientras que para las demás cuencas (de valencia) éstas son clasificadas en función del número de contactos que establecen con las cuencas de core (orden sináptico). Si las cuencas de valencia presentan una sola conexión, reciben el nombre de cuencas monosinápticas y se representan en rojo, mientras que las disinápticas se representan en verde. Las cuencas que contienen un protón se denominan cuencas hidrogenadas, y se representan en azul celeste.

Complementariamente a los diagramas de la función ELF mostrados las estructuras estables, se analizó de modo similar similar cada una de las estructuras resultantes de la exploración de la SEP¹⁴² de **9a**, con respecto a la variación del ángulo τ_1 . En esta animación,¹⁴³ se observa cómo las dos cuencas disinápticas de valencia del grupo CH₂ varían ligeramente su forma según cambia τ_1 . Las dos cuencas aparecen unidas a lo largo de su evolución, pero se puede apreciar que para ángu-

144 SEP obtenida optimizando el resto de variables manteniendo fijo el ángulo τ_1 .

145 La función ELF fue calculada y representada como una animación, que está disponible en http://www.ugr.es/~gmdm/supinf/74_om_25_5638si.swf. Las representaciones de ELF corresponden a un valor de isosuperficie de 0.7, para una mejor visualización de todas las cuencas, incluyendo las de core.

los cercanos a 120° , cuando estas cuencas están situadas exactamente entre los átomos de C y de Ti, la unión de estas cuencas, justamente la parte que más se aproxima al metal y se localiza exactamente entre los átomos de C y de Ti, parece más débil y tiene un perímetro más reducido. A su vez, las cuencas superior e inferior (siempre respecto al plano molecular) sufren un estiramiento, alejándose tanto del Ti como del C. A pesar de estos cambios de forma, las poblaciones de las cuencas permanecen casi constantes ($2.92 e^-$ ambas) lo que indica que a lo largo de la variación de τ_1 sólo ha habido un cambio de posición relativo de los electrones de la cuenca disináptica, que huyen de la línea directa C-Ti cuando $\tau_1=120^\circ$. Resulta llamativo que el movimiento del grupo CH_2 esté acompañado por un ligero cambio de orientación de los lóbulos de las cuencas de *core* del Ti, un cabeceo, de tal modo que las protuberancias del Ti se mantienen apuntado siempre hacia las cuencas de valencia CH_2 en vez de a las de *core* del carbono. Esto es muy similar a lo que ocurría con los alquilidenos metálicos, TiCH_2 ,¹⁴⁶ donde se encontraron también dos geometrías mínimas equivalentes. Que aparezca los dos mínimos en **4a** y en **9a** indica que esta deformación agóstica no puede deberse a la interacción con los sustituyentes del Ti, ya que no los hay en **4b**, con lo que parece un fenómeno independiente del tipo de sustituyente.

146 Vidal, I.; Melchor, S.; Dobado, J. A. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 7500.

6.2.4 Comparativa global α y β -agóstico ¿corresponden las geometrías α a enlaces agósticos?.

De todo lo comentado hasta ahora, se puede afirmar que existen muy pocos indicios de la presencia de enlace $H\cdots M$ en geometrías α -agósticas. Todos los análisis confirman que la causa de la corta distancia $H\cdots Ti$ en los compuestos **4a**, **9a** y **12a** se encuentra en la repulsión de corto alcance entre el *core* del metal y los pares de electrones no compartidos del C. Además, no aparecen ni α - ni β -geometrías cuando se une un átomo de flúor al Ti. ¿Qué mecanismo es el que interviene para destruir la geometría α -agóstica? Parece que el motivo principal que impide la geometría agóstica aquí es la repulsión entre los átomos de H y F, pero también, para los compuestos **9** y **12**, podría deberse al elevado desplazamiento de carga que hay desde el metal hacia los átomos de flúor, resultando en una menor población electrónica del Ti, pudiendo reducirse el tamaño de sus cuencas de *core* que causaban la repulsión anteriormente dicha. Sin embargo, este segundo motivo parece ser una contribución de segundo orden.

Las diferencias entre las estructuras α y β también se han determinado usando otros sistemas modelo. En principio, si tal como acabamos de afirmar, las geometrías α vienen determinadas por una repulsión a cortas distancias entre las cuencas del metal y la de valencia del carbono, las interacciones α y β deberían responder de un modo diferenciado ante una elongación artificial del enlace C-Ti. Por ello se han calculado las SEP de **9a**, **10a**, **11a** y **12a**, que se muestran en la **Figura 35**. Estas han sido calculadas a determinadas distancias fijas para el enlace C-Ti, que co-

6. Resultados y discusión

mienzan desde la distancia de equilibrio Ti-C de cada compuesto, aumentándose en pasos de 0.04 Å.

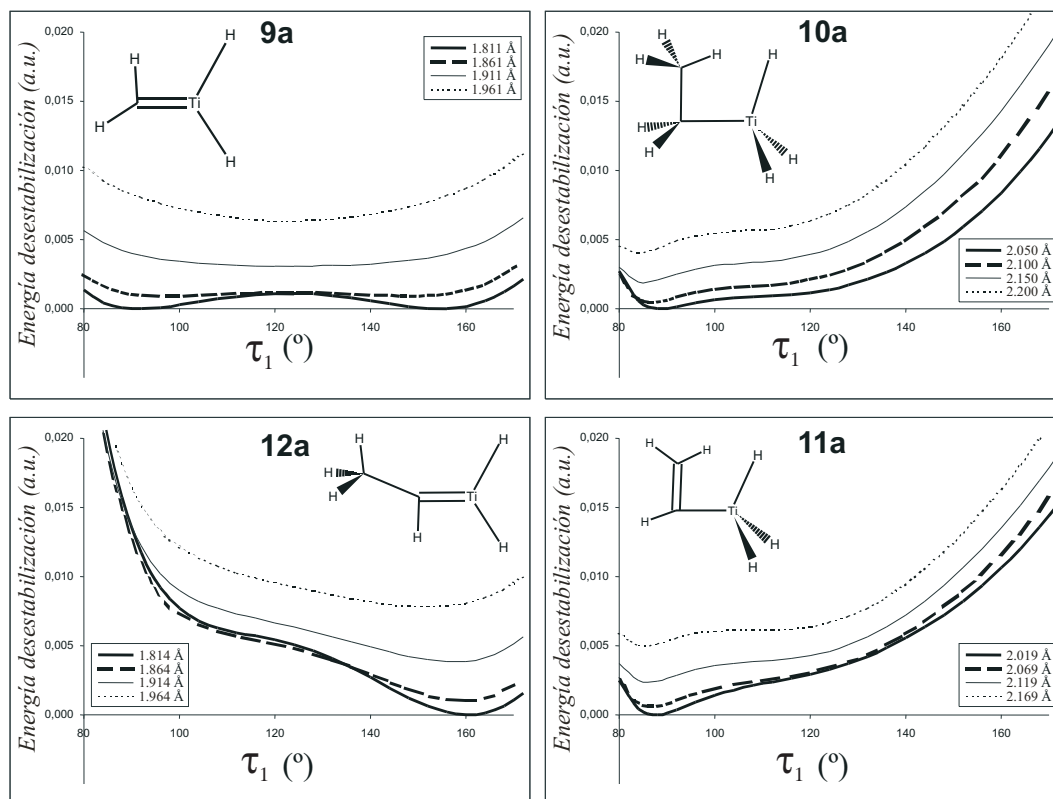


Figura 35. SEP correspondientes a la variación del ángulo τ_1 , obtenidas a distintas distancias de enlace C-Ti, en pasos de 0.05 Å partiendo de la distancia de enlace de equilibrio.

En efecto, para el enlace C-Ti, de **9a** y **12a**, de carácter muy flexible, su elongación del enlace permite reducir de modo notable la repulsión, eliminando la preferencia hacia una geometría agóstica. Sin embargo, para los otros compuestos, el aumento de la distancia de enlace no afecta a la existencia de la geometría agósticas, por lo que la causa de este enlace propiamente agóstico no se encuentra en las peculiaridades del enlace C-Ti. Del estudio detallado de la gráficas se obtiene que, para **9a**, el doble pozo desaparece debido a una sensible reducción del máximo

central, lo que indica un debilitamiento de la repulsión entre el *core* del Ti y los pares de electrones sin compartir del carbono. En cambio, en **10a** y **11a**, aquellos en los que aparece un camino de enlace, una elongación similar no afecta de manera significativa la atracción hacia el Ti, y se mantiene la corta distancia H...Ti. Es más, incluso las curvas muestran cómo el mínimo se ve ligeramente desplazado a ángulos más agudos, confirmándose que la interacción agóstica persiste en su intento de mantener el enlace C-H más próximo al Ti.

Para **12a**, el compuesto que a priori podía presentar geometrías de tipo α o β , el esquema es un tanto diferente, ya que para este compuesto podríamos esperar que una vez eliminadas las causas que favorecen la geometría de tipo α , debería aparecer una interacción β -agóstica. Sin embargo, tras alejar el átomo C _{α} del Ti hasta 0.150 Å, la curva pasa de mostrar dos regiones cóncavas y una convexa a contener una uniformemente cóncava. Aunque el mínimo de la curva no resulta ser de 120°, existe una amplia región en torno a 120° en la que la curva es lineal, muy similar a la que ocurre para **9a**. Por este cambio de curvatura, el ángulo τ_1 se ve reducido de 160 a 155°. Aún así, la geometría α sigue siendo la preferente, y parece que lo seguirá siendo incluso tras mayores elongaciones C-Ti. Existe una fuerza angular de valor constante que vuelca toda la cadena carbonada hacia un lado preferente, de un modo que no se asemeja a las geometrías agósticas descritas aquí. El hecho de que la geometría β no es la preferible incluso después de eliminar las causas de la geometría α en **12a** indica que las causas que producen los enlaces β -agósticos permanecen aún desconocidas, porque el carbono β (sp^2) tiene las mismas caracte-

rísticas que en **11a**, que presentaba una interacción agóstica, y sin embargo, parece que no existe la menor posibilidad de inducir una interacción β -agóstica en **9a**.

Existencia de enlaces agósticos intermoleculares.

En un intento continuado para encontrar pruebas que evidenciaran o descartaran el carácter de enlace para las interacciones de tipo α , se exploró la posibilidad de la formación de enlaces agósticos intermoleculares, es decir, buscar una interacción débil que mantuviera a distancias próximas de un átomo de Ti un enlace C-H que no perteneciera a la misma molécula. Esto condujo a la búsqueda de dímeros dónde pudieran existir dos interacciones simultáneas $H\cdots Ti$, para lo cual se buscaron sistemas en los cuales enlaces C-H se aproximaran lateralmente al metal. No obstante, dichas búsquedas resultaron infructuosas, aunque de modo notable, una de ellas condujo a una estructura estable, que dió pie al descubrimiento de un nuevo tipo de enlaces C-C a largas distancias, algo que se detallará en el siguiente capítulo.

Otro tipo de dímeros organometálicos sí que se pueden encontrar si no presentan geometrías susceptibles de considerarse como agósticas. En particular, se consideraron los dímeros formados por la interacción entre el metal y el carbono terminal de sendos compuestos organometálicos. La disposición de los monómeros se caracteriza por el alineamiento de los enlaces C-Ti y C-C, y por la orientación de los sustituyentes, tanto del metal como del hidrógeno terminal, que se encuentran confrontados. Esta interacción no puede considerarse como agóstica, ya que no presenta la geometría adecuada para ello, pero a pesar de eso, se encuentra que

existe atracción, y estos dímeros son estables. Queda, sin embargo, por determinar si la atracción en estos dímeros se debe a la confrontación del Ti con el C o la confrontación de los átomos de hidrógeno que están unidos a éstos, que, de hecho, se encuentran mas cerca y además existen caminos de enlace entre los hidrógenos.

En estos dímeros se encuentra que la atracción entre el metal y el carbono es preferente si el grupo terminal es de tipo α , siendo casi despreciable la atracción con grupos de tipo β . Esto puede tener relación con la forma de la SEP de **12a**. Recordemos que esta curva es similar a la de **9a**, pero inclinada, y podía tener un posible origen electrostático entre los sustituyentes del Ti y los hidrógenos alquílicos, que vendría explicada por el comportamiento de los dímeros anteriormente mencionados.

La curva de **9a** la SEP es simétrica, debido también a la equivalencia de las interacciones H \cdots H para una u otra geometría. Sin embargo, para **12a** curva de SEP indica que existe un balance neto hace que haya una mayor atracción de hidrógenos α . No debe confundirse esta atracción con una interacción agóstica, pues como vimos anteriormente, las interacciones agósticas se manifiestan con una atracción que se da sólo a distancias cortas H \cdots Ti, visibles en un pozo de potencial estrecho. Sin embargo, la atracción electrostática que se da en **12a** se constata a grandes distancias, puesto que la curva de potencial de **12a** con τ_1 cercano a 120 muestra una pendiente prácticamente constante.

6. Resultados y discusión

Tanto en **12a**, como **9a**, debido a las características del enlace C-Ti, el doble pozo simétrico aparece, pero debido a la atracción mencionada anteriormente, esto no se traduce en la aparición de 2 mínimos relativos para **12a**. El balance de atracciones electrostáticas con los sustituyentes H_α y H_β hace que la geometría α sea más favorable que la β , pero en ningún caso corresponde a un enlace H-Ti.

6.3 Enlaces carbono-carbono a gran distancia ($>2.7 \text{ \AA}$).

6.3.1 1,3-dimetaladiinos.

Geometrías.

Con el objetivo de caracterizar los orígenes y las consecuencias de este tipo de enlaces en 1,3-dimetaladiinos, se seleccionaron diversos compuestos modelo de Ti y Zr con diferentes sustituyentes $R = F, CH_3, H,$ y SiH_3 . Como ligandos de cada metal se eligieron dos unidades de ciclopentadienilo (Cp), para modelizar del modo más preciso posible aquellos compuestos que se han determinado experimentalmente. Estas estructuras se pueden ver como dímeros formados a partir del compuesto $Cp_2M-C\equiv C-R$.

Además de la caracterización del enlace a gran distancia C-C, aquí se estudiará el intermedio final de la reacción de acoplamiento oxidativo C-C. Por eso se han identificado las estructuras correspondientes¹⁴⁷ a reactivos, estados de transición y productos de este paso de la reacción, para observar si la aparición de estos enlaces tiene consecuencias en la reactividad. Para verificar el nivel de teoría elegido, se compararán las geometrías calculadas con las obtenidas experimentalmente a través de difracción de rayos-X. Los datos que resultan de esta comparación se listan en la **Tabla 10**. Los datos experimentales de rayos-X corresponden a com-

147 Notados con las iniciales **r**, **t** y **p**, respectivamente.

148 Wood, G. L.; Knobler, C. B.; Hawthorne, M. F. *Inorg. Chem.*, **1989**, 28, 282.

149 Allen, F. H. *Acta Crystallogr.*, **2002**, B58, 380.

6. Resultados y discusión

puestos similares de Ti¹⁴⁸ y Zr,¹⁴⁹ que sólo se diferencian en el sustituyente R, Si(CH₃)₃. Se puede observar cómo ni los métodos MP2 ni el aumento de calidad de las funciones base para el Ti mejoran la reproducción de los datos geométricos experimentales, por lo cual todo el análisis se hace al nivel B3LYP/DGDZVP.

Tabla 10. Comparativa de las distancias de enlace experimentales y teóricas de los compuestos **14a-20a**, obtenidos al nivel de teoría B3LYP/DGDZVP. También se muestra los resultados obtenidos al nivel de teoría MP2/DGDZVP (**16a^a**) y B3LYP/TZ (**16a^b**).

		C ₂ -C _{2'}	Ti'-Ti	C ₁ -C ₂	Ti'-C ₁	Ti'-C ₂	Ti-C ₂	RC ₁ C ₂
14a	[Cp ₂ Ti(CCMe)] ₂	2.761	3.489	1.269	2.273	2.391	2.044	147.0
15a	[Cp ₂ Ti(CCH)] ₂	2.721	3.603	1.272	2.227	2.454	2.042	143.5
16a	[Cp ₂ Ti(CCSiH ₃)] ₂	2.702	3.594	1.275	2.282	2.432	2.047	143.1
16^a		2.818	3.654	1.281	2.426	2.461	2.141	156.3
16a^b		2.707	3.577	1.266	2.287	2.424	2.046	144.0
<i>Exptl.</i> ^c		2.706	3.550	1.253	2.312	2.395	2.077	141.4
		C ₂ -C _{2'}	Zr'-Zr	C ₁ -C ₂	Zr'-C ₁	Zr'-C ₂	Zr-C ₂	RC ₁ C ₂
17a	[Cp ₂ Zr(CCF)] ₂	3.037	3.661	1.282	2.326	2.549	2.194	140.0
18a	[Cp ₂ Zr(CCMe)] ₂	3.040	3.553	1.270	2.415	2.467	2.202	148.8
19a	[Cp ₂ Zr(CCH)] ₂	3.042	3.602	1.270	2.389	2.502	2.203	146.2
20a	[Cp ₂ Zr(CCSiH ₃)] ₂	3.020	3.602	1.273	2.432	2.486	2.206	148.0
<i>Exptl.</i> ^d		2.990	3.522	1.249	2.419	2.419	2.190	143.4

^a Parámetros geométricos calculados a MP2/DGDZVP.

^b Calculado usando el funcional B3LYP. Para H y C se han usado la base 6-311++G**, y la Wachters-Hay para Ti.

^c Wood, G.L.; Knobler, C.B.; Hawthorne, M.F. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 282.

^d Metzler, N.; Noeth, H. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *454*, C5.

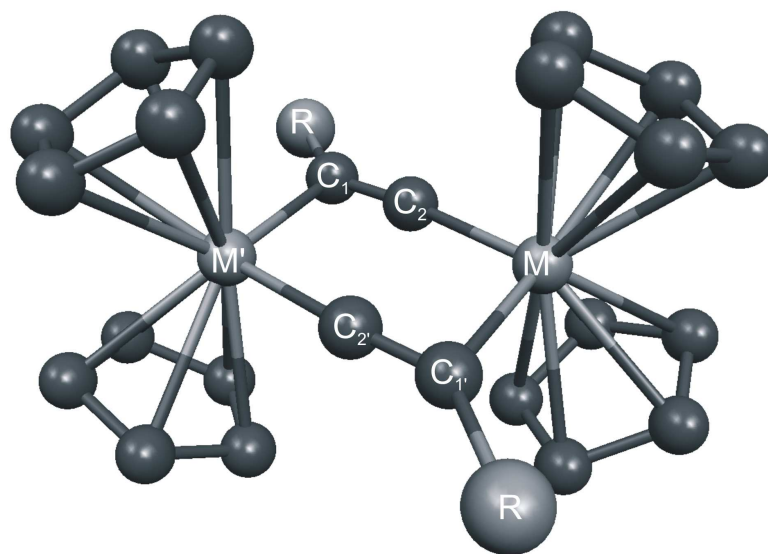


Figura 36. Estructura base de los 1,3-dimetaldiinos estudiados en esta memoria. Los parámetros geométricos se pueden ver en la **Tabla 10**.

Todas las estructuras de la reacción de acoplamiento oxidativo analizadas aquí (**r**, **t** y **p**) tanto para compuestos de Ti como de Zr poseen geometrías similares, permaneciendo ambas unidades CCM en el mismo plano. Los anillos de Cp están localizados por encima y debajo de ese plano, con los átomos de hidrógeno alternados como en un engranaje. Los compuestos correspondientes a los reactivos contienen diferentes tipos de interacciones entre átomos de C y M, y pueden ser considerados como dímeros, puesto que existen uniones C-M fuertes, como con el átomo C₂, pero existen otros enlaces de carácter mucho más débil, como con el átomo C₁ que es sólo atraído ligeramente por el átomo M del otro monómero (**Figura 36**). A medida que la reacción de acoplamiento avanza, los átomos C₂ se atraen mutuamente, dando como resultado una estructura tipo butadieno (**p**) con

dos moléculas MCp_2 unidas a ambos lados de la cadena carbonada. Como se verá más adelante, todas las estructuras (**r**, **t** y **p**) se pueden considerar como metalaciclos, ya que la teoría QTAIM nos ha permitido localizar por lo menos un RCP en todos ellos.

En general, las geometrías calculadas se ajustan correctamente a los valores experimentales. Si se comparan con los cálculos MP2 usando la misma base (**Tabla 10**), los cálculos B3LYP dan geometrías incluso más parecidas a las experimentales que MP2. En general, las diferencias entre los datos experimentales y los calculados en los compuestos que mejor se ajustan a los datos experimentales (**16r** y **20r**) se encuentran en torno a los 0.03 Å, excepto para las distancias $\text{M}\cdots\text{M}$, donde las diferencias aumentan a 0.08 Å. Los resultados demuestran que esta distancia $\text{M}\cdots\text{M}$ es muy sensible a los cambios en el sustituyente R, y oscila en un rango de 3.49-3.60 Å para los compuestos de Ti, y 3.55-3.66 Å para los de Zr.

Se podría pensar que las diferencias entre los resultados experimentales y teóricos se pueden deber al uso de una base doble- ζ . Para comprobarlo se han realizado cálculos adicionales con una base triple- ζ sobre el compuesto **16r** ($\text{R}=\text{SiH}_3$), que ha sido optimizado con una base que contiene funciones base de tipo f y g. Para esta comparación en particular, se han usado dos tipos de bases, la 6-311++G** (TZ) para los átomos de H, C, y Si, y la Wachters-Hay para el átomo de Ti, esta última con forma (15s11p6d3fg)/[10s7p4d3fg]. La **Tabla 10** muestra cómo se obtienen valores muy similares a los resultantes de la base doble- ζ . La mayor dife-

rencia se encuentra en la distancia Ti'-Ti, pero para el resto de parámetros la diferencia queda por debajo de 0.01 Å.

La **Tabla 10** muestra las principales características de los compuestos correspondientes a los reactivos (**14r-20r**).¹⁵⁰ El resultado más significativo se obtiene de la comparación de las proporciones del grupo central M-C₂-M'-C₂. Cuando se comparan las proporciones de los complejos de Ti y Zr, los de Ti resultan más anchos que los de Zr, porque, mientras las distancias M··M son similares en ambos, (en promedio 3.56 Å para **21r-23r** y 3.60 Å para **24r-27r**), la distancia C₂··C₂, para los compuestos de Zr es 0.3 Å mayor que en los de Ti. Esto resulta en un ensanchamiento del anillo central en las estructuras de Ti. Esta tendencia se observa también en las estructuras de rayos-X.¹⁴⁸ La distancia M··M es siempre de 3.5 Å, pero la distancia C₂··C₂, es 0.3 Å mayor en los compuestos de Zr.

Otros parámetros geométricos que aumentan de Ti a Zr son las distancias de enlace M'-C₁ y M-C₂, pero en menor magnitud. Ambas aumentan cerca de 0.16 Å al pasar de Ti a Zr, un valor muy similar a la diferencia de los radios covalentes de Ti y Zr (0.13 Å). La distancia C₁··C₂ permanece casi inalterada ante los cambios del sustituyente R y del metal. Si estas diferencias en la geometría se debiesen al aumento del tamaño del átomo al pasar de Ti a Zr, esto se debería ver reflejado en un redimensionamiento global de toda la estructura. Sin embargo, sólo las

¹⁵⁰ El reactivo homólogo con R=F no se pudo encontrar (compuesto **13r**), algo que será discutido más adelante cuando se comenten los perfiles de reacción.

distancias del metal a los átomos cercanos aumentan, permaneciendo la distancia $M\cdots M$ prácticamente constante. Este efecto fue discutido anteriormente por Kumar y Jemmis en 1988,¹⁵¹ cuando planteó la posible existencia de enlaces $M\cdots M$, que en principio debería ser más fuerte para los complejos de Zr que para los de Ti. Sin embargo, aunque la reducción de la distancia $C_2\cdots C_2$, al pasar de Zr a Ti ya fué enunciado por Jemmis, dejó sin respuesta la cuestión de si esta diferencia de distancia se podía atribuir a un posible enlace C_2-C_2 .

La reacción de acoplamiento oxidativo ocurre tal como se refleja en la **Figura 8**. Simultáneamente a la aproximación de los átomos C_2 y C_2 , el ángulo $\angle RC_1-C_2$ se ve reducido a casi 130° en las estructuras correspondientes a los estados de transición **13t-20t** (véase **Tabla 11**).

Tabla 11. Distancias de enlace de los compuestos **13t-20t** calculadas al nivel de teoría B3LYP/DGZVP.

		C_2-C_2	Ti'-Ti	C_1-C_2	Ti'- C_1	Ti'- C_2	Ti- C_2	RC_1C_2
14t	$[Cp_2Ti(CCM_e)]_2$	2.205	3.924	1.298	2.127	2.452	2.029	133.2
15t	$[Cp_2Ti(CCH)]_2$	2.140	3.984	1.301	2.109	2.465	2.037	129.8
16t	$[Cp_2Ti(CCSiH_3)]_2$	2.016	4.021	1.306	2.132	2.434	2.047	131.1
		C_2-C_2	Zr'-Zr	C_1-C_2	Zr'- C_1	Zr'- C_2	Zr- C_2	RC_1C_2
17t	$[Cp_2Zr(CCF)]_2$	2.357	4.260	1.314	2.229	2.664	2.179	-
18t	$[Cp_2Zr(CCM_e)]_2$	2.055	4.290	1.317	2.230	2.559	2.184	127.9
19t	$[Cp_2Zr(CCH)]_2$	2.008	4.326	1.321	2.219	2.564	2.190	123.6
20t	$[Cp_2Zr(CCSiH_3)]_2$	1.880	4.368	1.326	2.236	2.541	2.204	-

151 Kumar, P. N. V. P.; Jemmis, E. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 125.

Se pueden apreciar otros pequeños efectos en la evolución de la reacción: el enlace C_1-C_2 ha aumentado 0.03 Å para los compuestos de Ti, (0.04 Å en los de Zr). También, la distancia $M'-C_1$ se reduce al pasar de los reactivos al estado de transición (sobre 0.14 y 0.18 Å para los compuestos de Ti y Zr, respectivamente). Esta tendencia continúa hasta la estabilización final del producto: se obtienen mayores distancias C_1-C_2 y menores para $M'-C_1$, incluso con un menor ángulo de valencia (**Tabla 12**). Toda esta evolución parece ser resultado de la destrucción progresiva del triple enlace $C_1\equiv C_2$, convirtiéndose gradualmente en uno doble. Como consecuencia de esta reducción en el orden de enlace, los enlaces que rodean a este enlace C_1-C_2 se ven reforzados, fortaleciéndose y acortándose el enlace $M'-C_1$ y creándose como resultado un nuevo enlace C_2-C_2 .

Tabla 12. Distancias de enlace de los compuestos **13p-20p** calculadas al nivel de teoría B3LYP/DGZVP.

	C_2-C_2	Ti'-Ti	C_1-C_2	Ti'- C_1	Ti'- C_2	Ti- C_2	RC_1C_2
13p [Cp ₂ Ti(CCF)] ₂	1.507	4.243	1.339	2.038	2.383	2.113	-
14p [Cp ₂ Ti(CCMe)] ₂	1.520	4.169	1.338	2.056	2.328	2.104	128.5
15p [Cp ₂ Ti(CCH)] ₂	1.540	4.181	1.337	2.055	2.346	2.103	125.2
16p [Cp ₂ Ti(CCSiH ₃)] ₂	1.558	4.174	1.336	2.087	2.349	2.100	130.6
	C_2-C_2	Zr'-Zr	C_1-C_2	Zr'- C_1	Zr'- C_2	Zr- C_2	RC_1C_2
17p [Cp ₂ Zr(CCF)] ₂	1.512	4.519	1.349	2.180	2.505	2.254	120.4
18p [Cp ₂ Zr(CCMe)] ₂	1.538	4.461	1.349	2.194	2.468	2.246	125.6
19p [Cp ₂ Zr(CCH)] ₂	1.561	4.468	1.350	2.191	2.485	2.242	121.4
20p [Cp ₂ Zr(CCSiH ₃)] ₂	1.558	4.466	1.346	2.217	2.493	2.241	127.7

6. Resultados y discusión

Las diferencias en las distintas estructuras que aparecen a lo largo del camino de reacción no parecen muy evidentes, pero el perfil energético de la reacción es marcadamente diferente para los compuestos de Ti y Zr, como se puede ver en la **Figura 37**. Para los complejos de Ti la reacción es exotérmica, pero por contra, la mayoría de los compuestos de Zr dan una reacción endotérmica. Además, las barreras energéticas para los compuestos de Ti son generalmente más bajas (en torno a $3 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$), que las de los compuestos de Zr, siendo éstas superiores a $15 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, salvo para el compuesto **17**, que tiene una barrera energética de $5 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.

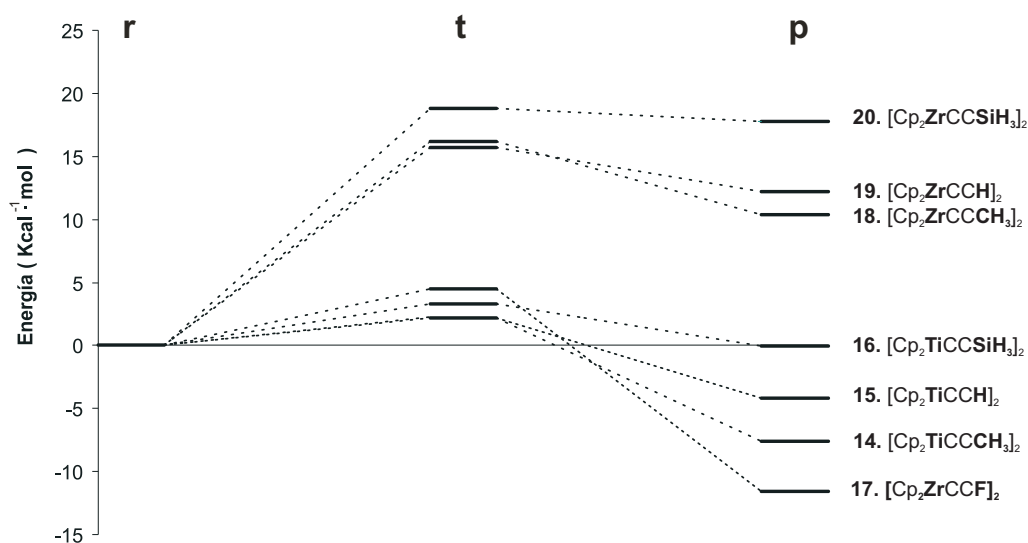


Figura 37. Perfiles de reacción de los compuestos **14-20** en el último paso de la reacción de acoplamiento oxidativo CC del dímero $[\text{Cp}_2\text{MCCR}]_2$. Como referencia se ha tomado la energía de los reactivos (**r**). Los perfiles han sido corregidos con la energía de vibración del punto cero (ZPVE).

Para determinar las causas que impiden que no se encuentre el compuesto **20r** (complejo de Ti con $\text{R}=\text{F}$), se calculó la SEP de este compuesto, comparándose con la de su análogo con $\text{R} = \text{H}$ **22r** (**Figura 38**). La SEP se obtuvo variando pro-

gresivamente la distancia C_2-C_2' , y optimizando el resto de parámetros geométricos a cada paso. El rango de distancias C_2-C_2' , desde los productos hasta los reactivos se encuentra entre 1.5 y 2.9 Å, de modo aproximado, la diferencia más llamativa entre las SEP de **13** y **15** reside en el número de mínimos que presenta cada curva. Mientras **15** tiene dos mínimos, (**15r** y **15p**), la curva de **13** indica que ni **13r** ni **13t** existen, pero sí una depresión característica en torno a 2.9 Å en una zona de curvatura cóncava, que, sin llegar a constituir un mínimo relativo, apunta a la existencia de dos zonas de régimen diferente, que estarían asociados a la hipotética presencia de **13r** y **15t**. Lo que ocurre es que la presencia de F hace que la pendiente de la curva aumente considerablemente, causando la destrucción de la barrera entre reactivos y productos, y por ende del mínimo superior, permaneciendo en la curva sólo los diferentes grados de concavidad y convexidad correspondientes a los hipotéticos **13r** y **13t**.

De todo lo anterior se puede entender que parece que los distintos perfiles de reacción se deben a la presencia del Ti o el Zr en estos complejos. La distancia entre C_2 y C_2' , depende del metal de transición elegido, pero su diferencia es superior a la diferencia de los radios atómicos de los metales. Por ello, nos podemos preguntar si las distancias $C_2 \cdots C_2'$, que son menores en los complejos de Ti, se deben a la presencia de un enlace C_2-C_2' . Para responder a esta pregunta se analizó la densidad electrónica en estas moléculas.

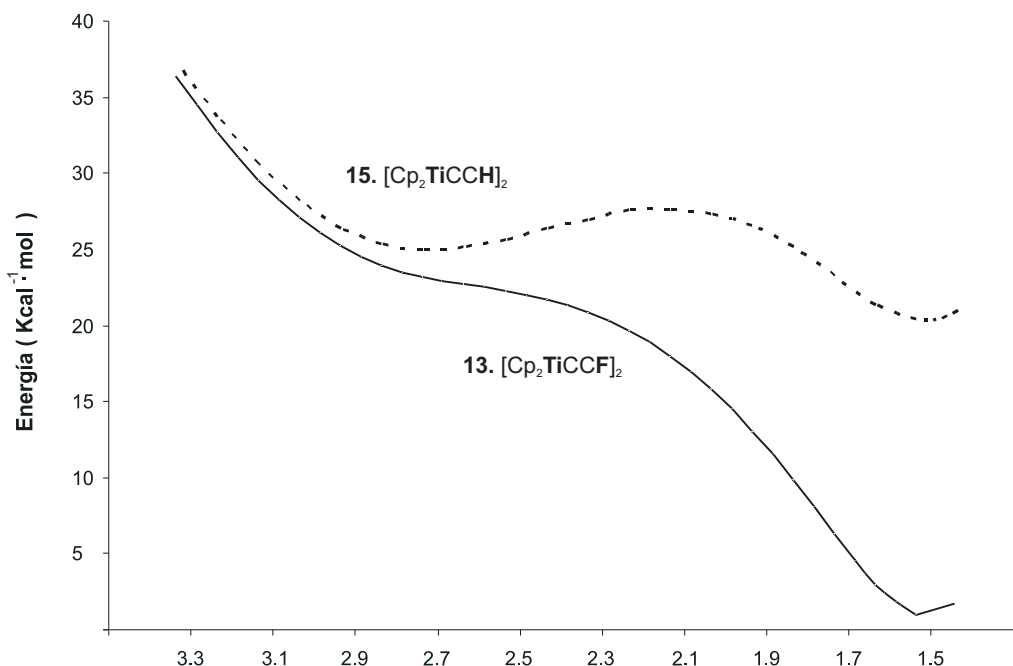


Figura 38. SEP resultante de la variación de la distancia $C_2 \cdots C_2$, en pasos de 0.1 Å desde el valor de 3.33 a 1.43 Å, para los compuestos **13** y **15**. Se ha invertido el eje x por concordancia con la **Figura 37**.

Análisis QTAIM y ELF.

Los enlaces que están presentes en estos compuestos van a ser caracterizados de acuerdo con la teoría QTAIM y el análisis de la función ELF. Si los enlaces de estas moléculas son asignados siguiendo sólo criterios geométricos, tal y como consta en la literatura,¹⁵²⁻¹⁵⁹ esto debería resultar en que los átomos C_1 y C_2 están

152 Rosenthal, U.M.; Pellny, P.M.; Kirchbauer, F.G.; Burlakov, V.V. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 119.

153 Baumann, W.; Pellny, P.M.; Rosenthal U. *Magn. Reson. Chem.* **2000**, *38*, 515.

154 Pellny, P.M.; Peulecke, N.; Burlakov, V.V.; Baumann, W.; Spannenberg, A.; Rosenthal, U. *Organometallics*, **1999**, *19*, 1198.

155 Rosenthal, U. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 1794.

156 Rosenthal, U.; Arndt, P.; Baumann, W.; Burlakov, V.V.; Spannenberg, A. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *670*, 84.

157 Rosenthal, U.; Arndt, P.; Baumann, W.; Burlakov, V.V.; Spannenberg, A. *Organometallics* **1999**, *24*, 456.

158 Burlakov, V.V.; Arndt, P.; Baumann, W.; Spannenberg, A.; Rosenthal, U.; Parameswaran, P.; Jemmis, E.D. *Chem. Commun.* **2004**, 2074.

159 Scoles, L.; Minhas, R.; Duchateau, R.; Jubb, J.; Gambarotta, S. *Organometallics* **1994**, *13*, 4978.

unidos a M', formando un anillo de tres miembros, en un enlace que conecta los dos átomos metálicos. Sin embargo, QTAIM no muestra ningún camino de enlace entre M' y C₂, o entre M y M', en ninguna de las moléculas estudiadas. Al contrario, en algunos compuestos se encuentra un enlace que conecta los átomos C₂ y C₂. Este enlace aparece en todos los compuestos de Ti y sólo en uno de Zr (**17r**). En la **Figura 37** se puede ver que las energías relativas de los productos se pueden clasificar en dos grupos que se distinguen claramente. Todas las reacciones cuyo reactivo (**r**) presenta un enlace C₂-C₂, (incluyendo el compuesto de Zr, **17**) están considerablemente más favorecidas que aquellas donde no está presente. Esto indica que existe una clara asociación entre la presencia de este enlace a gran distancia y la termodinámica de los perfiles de reacción. Las consecuencias de este enlace y sus propiedades deben ser aclaradas, y es por eso que se va a realizar una caracterización de este enlace a través de un análisis QTAIM y ELF. La **Figura 39** muestra los diagramas de $\nabla^2\rho(r)$ para los compuestos de Ti y Zr, **14r** y **18r** (R = CH₃), tomados como representantes de los compuestos aquellos donde hay y falta el camino de enlace, respectivamente.

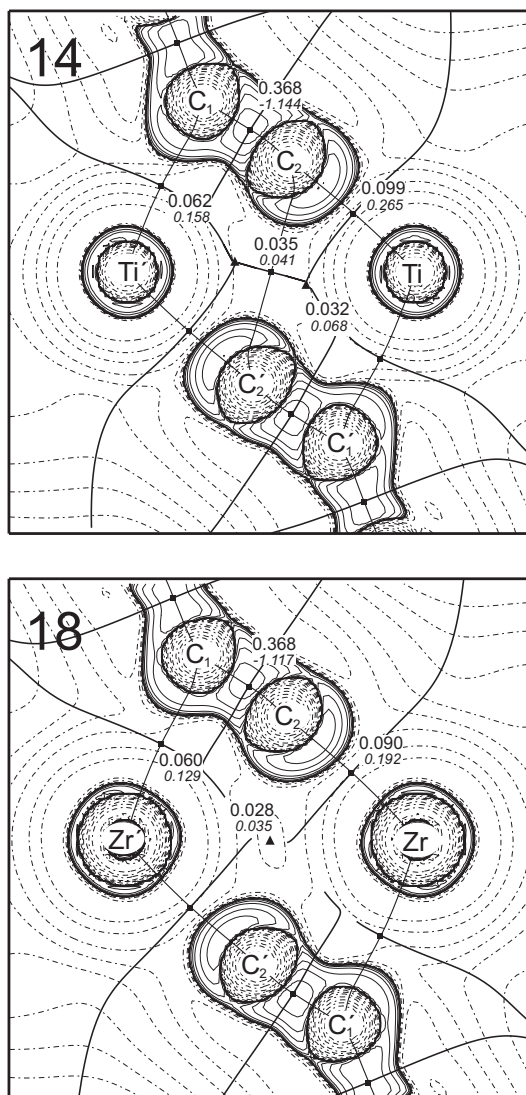


Figura 39. Representación de mapas de contorno de $\nabla^2\rho(r)$ para los compuestos **14r** (Ti) y **18r** (Zr), incluyendo los valores de $\rho(r)$ ($e\cdot a_0^{-3}$), y, en cursiva, el valor de $\nabla^2\rho(r)$ ($e\cdot a_0^{-5}$) en el BCP. Las líneas de contorno de $\nabla^2\rho(r)$ empiezan con un valor de 0.00 y van incrementándose (línea discontinua) y decreciendo (línea continua) en intervalos de ± 0.02 , ± 0.04 , ± 0.08 , ± 0.2 , ± 0.4 , ± 0.8 , ± 2.0 , ± 4.0 and ± 8.0 . Las líneas gruesas representan los caminos de enlace que unen los núcleos, mientras que los cuadrados representan los BCPs, y los triángulos, RCPs.

En estos diagramas se incluyen los caminos de enlace y los BCPs encontrados.

En esta figura el BCP aparece siempre en el centro geométrico de los átomos M, M', C₂ y C₂', pero conecta sólo los dos átomos de carbono. La presencia de este

BCP central se ve también reflejada en la aparición de dos RCP a ambos lados del enlace C_2-C_2 .

En los otros compuestos de Zr, donde no hay camino de enlace, **18r-20r**, el BCP es reemplazado por un RCP localizado en la misma posición central. Aunque el Zr parece que evita la presencia de este enlace, se encuentra una excepción en el compuesto **17r**, donde aparece un BCP que conecta los átomos C_2 y C_2 , (**Tabla 13**). Esto se debe a la presencia de los átomos de F, como se explica más adelante.

Estas diferencias entre Ti y Zr deben sumarse a las comentadas anteriormente sobre su capacidad para promover la reacción de acoplamiento oxidativo, las cuales parecen estar relacionadas, algo que necesita ser investigado. Hay que mencionar que la presencia del enlace entre los átomos C_2 y C_2 , no sólo da una idea de la distribución local de $\rho(r)$ en ese punto, sino que también sus respectivas cuencas atómicas comparten una superficie de flujo cero, una condición de contorno que está directamente asociada con la interacción de los electrones que pertenecen a cada cuenca.⁶⁻⁸ Los valores de la densidad electrónica en los BCPs parecen, en efecto, bajos, pero hay que señalar que desde el átomo C_2 al C_2 , la línea de interacción atómica cruza unas zonas muy cercanas a los átomos metálicos. Por eso, si comparamos sus valores con las zonas de alta densidad electrónica que tienen su origen en los átomos metálicos, la existencia de un máximo en el plano perpendicular al enlace C_2-C_2 , precisamente entre los dos átomos metálicos, da una idea de la relativa fortaleza de estos enlaces, puesto que en el centro de la molécula ha

sido posible encontrar un máximo relativo de densidad electrónica (el BCP) entre dos mínimos situados a derecha e izquierda del enlace, justo en dirección a los metales (los RCP).

Tabla 13. Parámetros de algunos BCPs para los compuestos **13r-20r** calculados al nivel de teoría B3LYP/DGDZVP. Densidad electrónica $\rho(r)$ ($e \cdot a_0^{-3}$), Laplaciana, $\nabla^2\rho(r)$ ($e \cdot a_0^{-5}$), densidad de energía electrónica, $E_d(r)$ (hartree $\cdot a_0^{-3}$), y elipticidad, ϵ . Entre paréntesis parámetros de los compuestos de Zr.

[Cp ₂ MCCR] ₂	R	$\rho(r)$ ($e \cdot a_0^{-3}$)		$\nabla^2\rho(r)$ ($e \cdot a_0^{-5}$)		$E_d(r)$ (hartree $\cdot a_0^{-3}$)		ϵ		
		M=	Ti	Zr	Ti	Zr	Ti	Zr	Ti	Zr
C ₂ -C ₂										
13r (17r)	F	-	(0.027)	-	(0.033)	-	(-0.011)	-	(6.581)	
14r (18r)	CH ₃	0.035	-	0.041	-	-0.019	-	1.246	-	
15r (19r)	H	0.034	-	0.042	-	-0.018	-	1.185	-	
16r (20r)	SiH ₃	0.035	-	0.045	-	-0.019	-	1.247	-	
C ₁ -C ₂										
13r (17r)	F	-	(0.358)	-	(-1.062)	-	(-0.679)	-	(0.277)	
14r (18r)	CH ₃	0.368	(0.368)	-1.144	(-1.117)	-0.689	(-0.701)	0.166	(0.130)	
15r (19r)	H	0.367	(0.368)	-1.145	(-1.160)	-0.678	(-0.684)	0.156	(0.121)	
16r (20r)	SiH ₃	0.367	(0.369)	-1.108	(-1.161)	-0.698	(-0.682)	0.091	(0.061)	
C ₁ -M'										
13r (17r)	F	-	(0.070)	-	(0.137)	-	(-0.068)	-	(0.173)	
14r (18r)	CH ₃	0.062	(0.060)	0.158	(0.129)	-0.052	(-0.055)	0.423	(0.612)	
15r (19r)	H	0.067	(0.061)	0.160	(0.128)	-0.056	(-0.056)	0.236	(0.435)	
16r (20r)	SiH ₃	0.058	(0.055)	0.153	(0.131)	-0.048	(-0.051)	0.429	(0.806)	
C ₂ -M										
13r (17r)	F	-	(0.090)	-	(0.200)	-	(-0.101)	-	(0.212)	
14r (18r)	CH ₃	0.099	(0.090)	0.265	(0.192)	-0.105	(-0.099)	0.232	(0.268)	
15r (19r)	H	0.099	(0.089)	0.273	(0.197)	-0.107	(-0.100)	0.231	(0.276)	
16r (20r)	SiH ₃	0.099	(0.089)	0.269	(0.194)	-0.106	(-0.099)	0.224	(0.262)	

La interacción C₂-C₂ se puede caracterizar por las propiedades de los correspondientes BCPs; los valores de $\rho(r)$ están siempre en torno a $0.035 e \cdot a_0^{-3}$, (ver **Tabla 13**). Este es un valor relativamente bajo, pero su orden de magnitud es mucho mayor que el encontrado en otras interacciones débiles, tales como enlaces de hidrógeno (sobre $0.014 e \cdot a_0^{-3}$).¹⁶⁰ El valor de $\nabla^2\rho(r)$ es positivo, indicando la presencia

¹⁶⁰ Dobado, J. A.; Molina, J. M. *J. Phys. Chem.*, **1994**, 98, 1819.

de una zona de dispersión de carga asociada a este BCP, tal y como ocurre en todas las interacciones débiles conocidas. A pesar de las diferencias topológicas, (diferente número de BCPs, RCPs y caminos de enlace) entre **14r** y **18r**, el resto de BCPs presentan valores similares, pero se puede ver una ligera diferencia en el enlace C_2-M' , donde $\rho(r)$ es mayor en el compuesto **14r**.

La **Tabla 13** muestra las propiedades de los principales enlaces, incluyendo los del BCP C_2-C_2 , de los compuestos **14r-20r**. Llamativamente, el único compuesto de Zr que tiene un BCP que une los dos átomos C_2 y C_2 , es **17r** ($R = F$). Como vemos, la presencia de flúor es capaz no sólo de hacer aparecer un BCP en los compuestos de Zr, sino que también impide encontrar el compuesto **13r**.

Efectivamente, ambos fenómenos son modos diferentes en los que se manifiesta la estabilización de los productos por parte del F. Para **17**, esta estabilización se puede observar fácilmente en su perfil energético, pero para **13**, donde **13r** no existe como una estructura estable, se puede estimar el perfil hipotético a partir de la curva de exploración de la SEP (**Figura 38**) y ver la energía de caída desde un hipotético **13r** hasta **13p**. Este valor se estima en unos $25 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.¹⁶¹

Comparando el incremento de estabilidad desde los compuestos con $R = H$ y $R = F$, encontramos que para los compuestos de Ti (**13** y **15**), la estabilidad adicional que proporcionan los átomos de F se sitúa alrededor de las $22 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, muy si-

¹⁶¹ Este valor fue calculado como la diferencia entre el producto estable **20p** y otro con una geometría de no equilibrio con una distancia de enlace C_2-C_2 , parecida a la mayoría de las estructuras de los reactivos (2.9 Å).

milar al valor de estabilización equivalente entre los compuestos de Zr (**17** y **19**), donde la energía de los productos es cercana a $20 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. La diferencia está en que, mientras que en los compuestos de Ti la reacción mantiene (aunque aumenta) su carácter exotérmico, para los compuestos de Zr, la reacción cambia y pasa de endotérmica a exotérmica, justamente cuando aparece el BCP.

Hay que resaltar que las reacciones en cuyos reactivos se muestra un camino de enlace poseen siempre un perfil exotérmico. Por ello se puede concluir que existe una correlación directa entre la distinta reactividad y la presencia de un enlace, y que la presencia de este nuevo tipo de enlace C-C es la razón que justifica la formación del butadieno en la reacción de acoplamiento oxidativo con complejos basados en Ti, algo que no sucede con Zr. Además, las diferencias topológicas entre **14r-17r** y **18r-20r** están relacionadas con los diferentes perfiles energéticos (energías de reacción menores para los de Ti), ya que el pasar de reactivos a productos en los compuestos **18-20** requiere la formación de un punto de catástrofe (normalmente asociado a estructuras con una alta inestabilidad) lo que conllevaría valores de energías de reacción más elevados, previos a la formación del enlace C-C. En este mismo punto, esta condición ya la cumplían los compuestos **14** y **17**; la topología no tiene que cambiar al pasar de las estructuras **r** a la **p**, y por tanto, la barrera de activación de la reacción es menor. Este cambio de topología se puede ver en la siguiente figura.

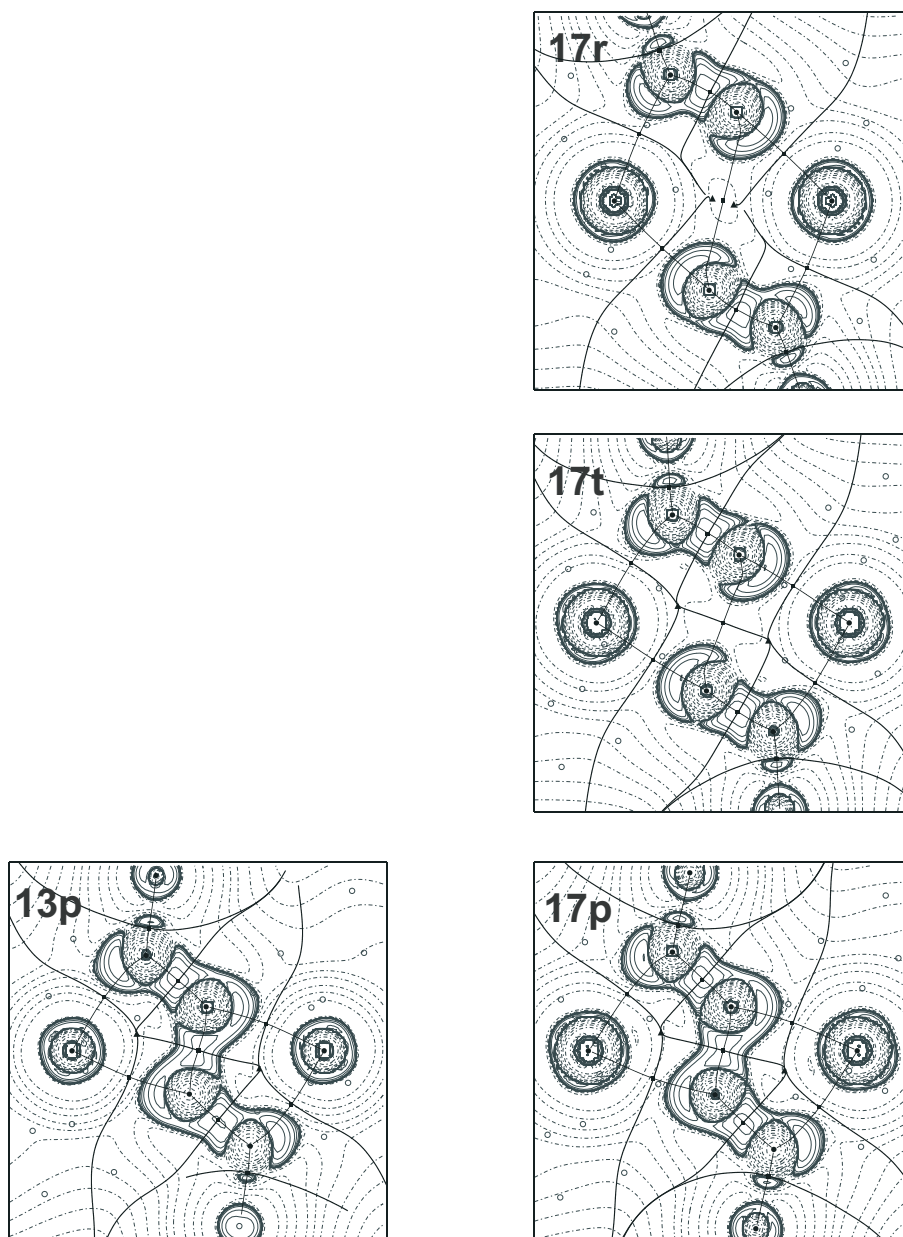


Figura 40. Representación de la Laplaciana de la densidad electrónica de **13p-17(r-p)**. Las líneas de contorno de $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ empiezan con un valor de 0.00 y van incrementándose (línea discontinua) y decreciendo (línea continua) en intervalos de ± 0.02 , ± 0.04 , ± 0.08 , ± 0.2 , ± 0.4 , ± 0.8 , ± 2.0 , ± 4.0 and ± 8.0 . Las líneas gruesas representan los caminos de enlace que unen los núcleos, mientras que los cuadrados representan los BCPs, y los triángulos RCPs.

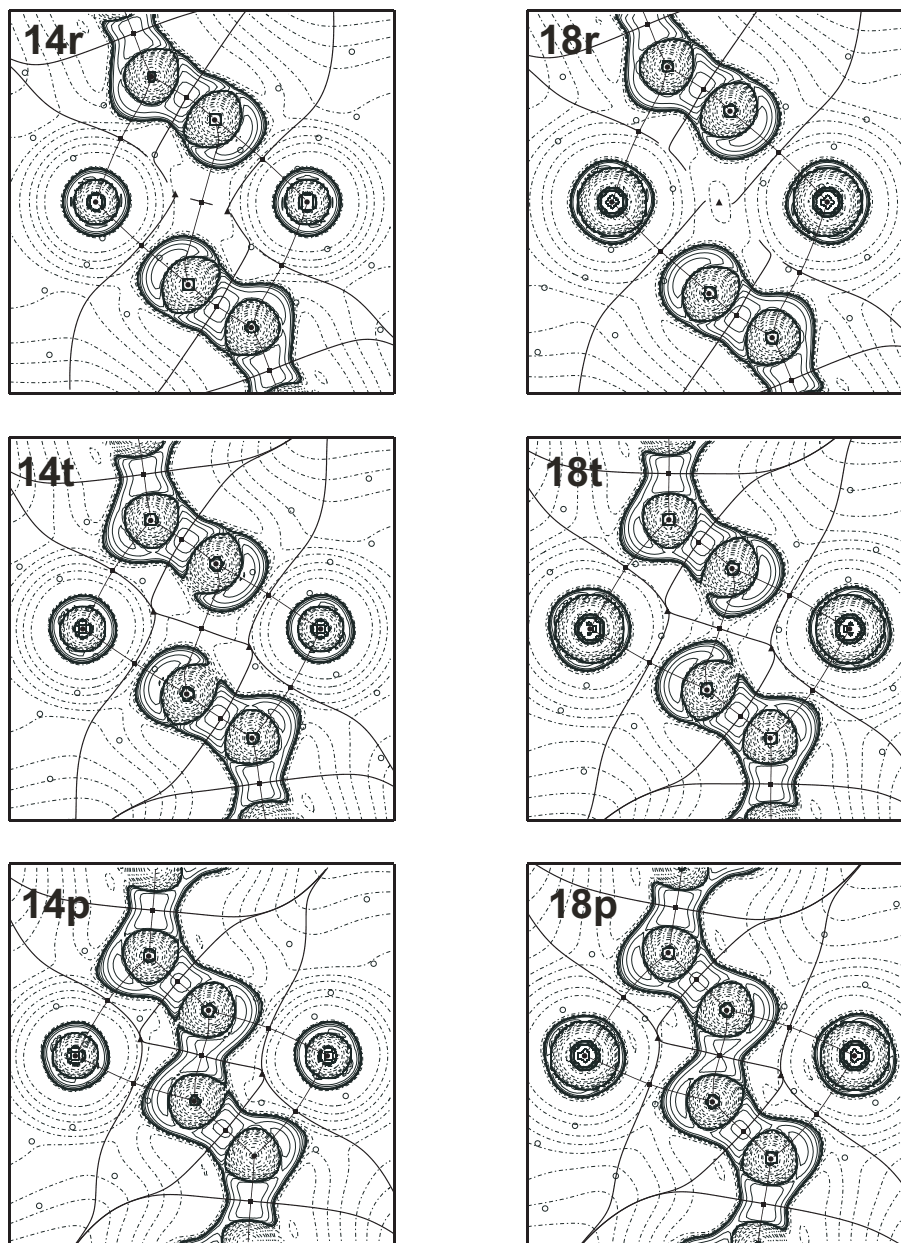


Figura 41. Representación de la Laplaciana de la densidad electrónica de **14(r-p)-18(r-p)**. Las líneas de contorno de $\nabla^2\rho(r)$ empiezan con un valor de 0.00 y van incrementándose (línea discontinua) y decreciendo (línea continua) en intervalos de ± 0.02 , ± 0.04 , ± 0.08 , ± 0.2 , ± 0.4 , ± 0.8 , ± 2.0 , ± 4.0 and ± 8.0 . Las líneas gruesas representan los caminos de enlace que unen los núcleos, mientras que los cuadrados representan los BCPs, y los triángulos RCPs.

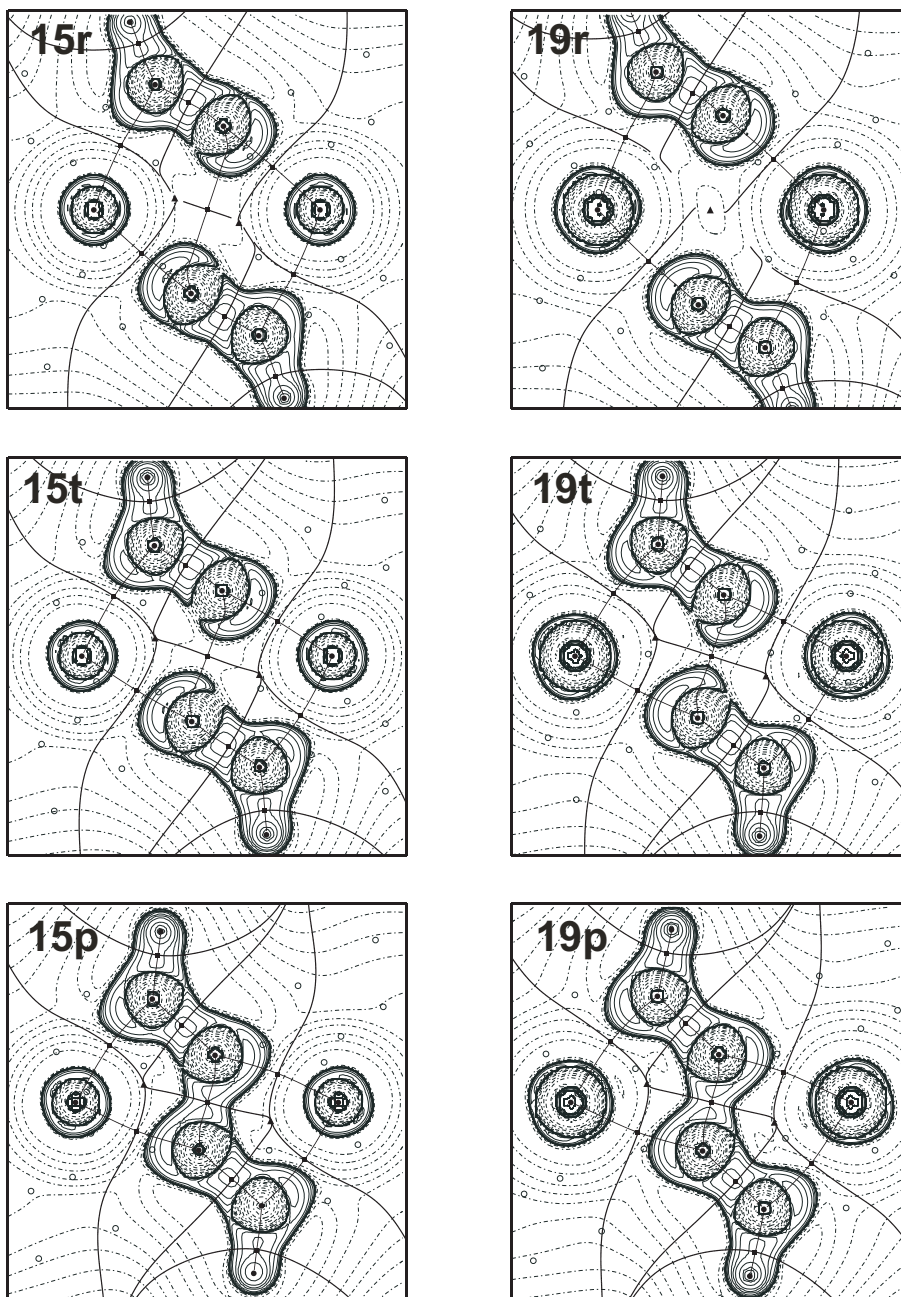


Figura 42. Representación de la Laplaciana de la densidad electrónica de **15(r-p)-19(r-p)**. Las líneas de contorno de $\nabla^2\rho(r)$ empiezan con un valor de 0.00 y van incrementándose (línea discontinua) y decreciendo (línea continua) en intervalos de ± 0.02 , ± 0.04 , ± 0.08 , ± 0.2 , ± 0.4 , ± 0.8 , ± 2.0 , ± 4.0 and ± 8.0 . Las líneas gruesas representan los caminos de enlace que unen los núcleos, mientras que los cuadrados representan los BCPs, y los triángulos RCPs.

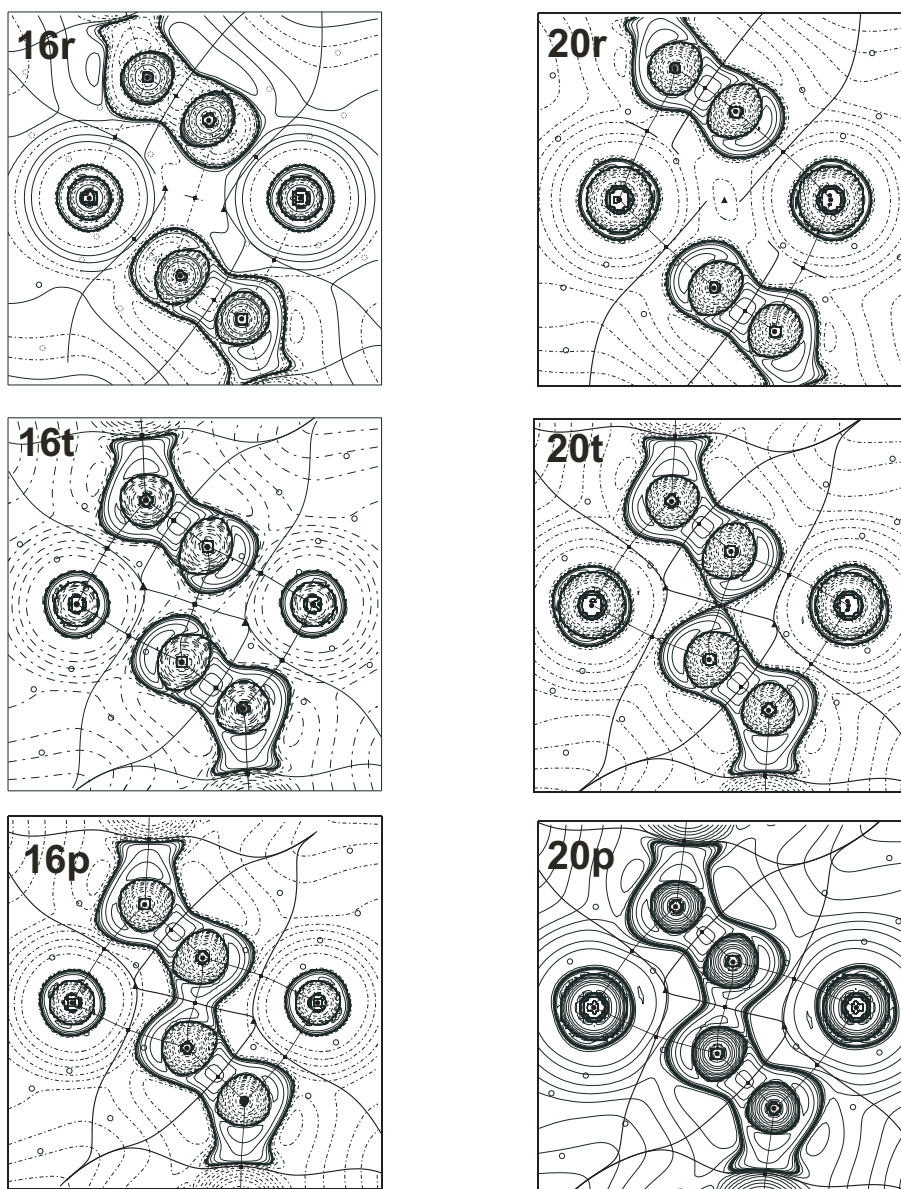


Figura 43. Representación de la Laplaciana de la densidad electrónica de **16(r-p)-20(r-p)**. Las líneas de contorno de $\nabla^2\rho(r)$ empiezan con un valor de 0.00 y van incrementándose (línea discontinua) y decreciendo (línea continua) en intervalos de ± 0.02 , ± 0.04 , ± 0.08 , ± 0.2 , ± 0.4 , ± 0.8 , ± 2.0 , ± 4.0 and ± 8.0 . Las líneas gruesas representan los caminos de enlace que unen los núcleos, mientras que los cuadrados representan los BCPs, y los triángulos RCPs.

Tabla 14. Parámetros de algunos BCPs para los compuestos **13t-20t** calculados al nivel de teoría B3LYP/DGDZVP. Densidad electrónica $\rho(r)$ ($e \cdot a_0^{-3}$), Laplaciana, $\nabla^2\rho(r)$ ($e \cdot a_0^{-5}$), densidad de energía electrónica, $E_d(r)$ (hartree $\cdot a_0^{-3}$), y elipticidad, ϵ . Entre paréntesis parámetros de los compuestos de Zr.

[Cp ₂ MCCR] ₂	R	$\rho(r)$ ($e \cdot a_0^{-3}$)		$\nabla^2\rho(r)$ ($e \cdot a_0^{-5}$)		$E_d(r)$ (hartree $\cdot a_0^{-3}$)		ϵ	
		Ti	Zr	Ti	Zr	Ti	Zr	Ti	Zr
C ₂ -C ₂									
13t (17t)	F	-	(0.050)	-	(0.040)	-	(-0.026)	-	(0.206)
14t (18t)	CH ₃	0.063	(0.082)	0.057	(0.033)	-0.038	(-0.052)	0.379	(0.147)
15t (19t)	H	0.069	(0.089)	0.054	(0.026)	-0.043	(-0.059)	0.348	(0.152)
16t (20t)	SiH ₃	0.086	(0.112)	0.048	(-0.004)	-0.058	(-0.083)	0.293	(0.146)
C ₁ -C ₂									
13t (17t)	F	-	(0.353)	-	(-1.138)	-	(-0.598)	-	(0.308)
14t (18t)	CH ₃	0.354	(0.344)	-1.081	(-1.046)	-0.635	(-0.593)	0.189	(0.162)
15t (19t)	H	0.351	(0.341)	-1.051	(-1.017)	-0.633	(-0.591)	0.174	(0.144)
16t (20t)	SiH ₃	0.346	(0.334)	-0.999	(-0.963)	-0.630	(-0.579)	0.109	(0.087)
C ₁ -M'									
13t (17t)	F	-	(0.087)	-	(0.138)	-	(-0.089)	-	(0.009)
14t (18t)	CH ₃	0.086	(0.088)	0.174	(0.128)	-0.074	(-0.087)	0.093	(0.077)
15t (19t)	H	0.087	(0.088)	0.181	(0.135)	-0.077	(-0.088)	0.087	(0.081)
16t (20t)	SiH ₃	0.081	(0.084)	0.180	(0.134)	-0.071	(-0.083)	0.148	(0.132)
C ₂ -M									
13t (17t)	F	-	(0.095)	-	(0.193)	-	(-0.106)	-	(0.073)
14t (18t)	CH ₃	0.103	(0.095)	0.263	(0.181)	-0.110	(-0.105)	0.119	(0.098)
15t (19t)	H	0.101	(0.094)	0.260	(0.178)	-0.107	(-0.103)	0.112	(0.102)
16t (20t)	SiH ₃	0.099	(0.091)	0.253	(0.170)	-0.104	(-0.098)	0.105	(0.095)

Recordemos que para el caso de **13r**, los átomos de F no sólo producen el enlace C₂-C₂, si no que además estabilizan la estructura del producto **13p**, desapareciendo la barrera de la reacción e imposibilitando la existencia del estado de transición **13t** y del reactivo **13r**.

Todos los BCPs C₂-C₂, tienen propiedades similares a los BCPs descritos anteriormente. Sin embargo, otro parámetro que tiene un valor singular es el de la elipticidad, que presenta valores mayores que 6.6 en el compuesto **17r**. Estos altos valores se pueden explicar si se considera la fuerte anisotropía que presenta la densidad en el plano perpendicular al enlace.

6. Resultados y discusión

Tabla 15. Parámetros de algunos BCPs para los compuestos **13p-20p** calculados al nivel de teoría B3LYP/DGDZVP. Densidad electrónica $\rho(r)$ ($e \cdot a_0^{-3}$), Laplaciana, $\nabla^2\rho(r)$ ($e \cdot a_0^{-5}$), densidad de energía electrónica, $E_d(r)$ (hartree $\cdot a_0^{-3}$), y elipticidad, ϵ . Entre paréntesis parámetros de los compuestos de Zr.

[Cp ₂ MCCR] ₂	R	$\rho(r)$ ($e \cdot a_0^{-3}$)		$\nabla^2\rho(r)$ ($e \cdot a_0^{-5}$)		$E_d(r)$ (hartree $\cdot a_0^{-3}$)		ϵ	
		Ti	Zr	Ti	Zr	Ti	Zr	Ti	Zr
C ₂ -C ₂									
13p (17p)	F						(-0.278)		
		0.232	(0.231)	-0.471	(-0.465)	-0.282)	0.064	(0.076)
14p (18p)	CH ₃						(-0.256)		
		0.226	(0.220)	-0.434	(-0.405)	-0.272)	0.090	(0.091)
15p (19p)	H						(-0.096)		
		0.218	(0.211)	-0.396	(-0.364)	-0.254)	0.100	(0.080)
16p (20p)	SiH ₃						(-0.214)		
		0.210	(0.199)	-0.350	(-0.303)	-0.238)	0.114	(0.108)
C ₁ -C ₂									
13p (17p)	F						(-0.525)		
		0.331	(0.327)	-0.990	(-0.978)	-0.542)	0.298	(0.261)
14p (18p)	CH ₃						(-0.521)		
		0.326	(0.320)	-0.940	(-0.916)	-0.541)	0.190	(0.163)
15p (19p)	H						(-0.520)		
		0.327	(0.320)	-0.940	(-0.913)	-0.545)	0.176	(0.148)
16p (20p)	SiH ₃						(-0.529)		
		0.326	(0.320)	-0.920	(-0.897)	-0.549)	0.119	(0.095)
C ₁ -M'									
13p (17p)	F						(-0.100)		
		0.100	(0.093)	0.218	(0.161)	-0.099)	0.037	(0.015)
14p (18p)	CH ₃						(-0.097)		
		0.099	(0.094)	0.198	(0.140)	-0.093)	0.080	(0.073)
15p (19p)	H						(-0.035)		
		0.098	(0.093)	0.203	(0.145)	-0.092)	0.084	(5.448)
16p (20p)	SiH ₃						(-0.089)		
		0.091	(0.088)	0.194	(0.138)	-0.083)	0.133	(0.122)
C ₂ -M									
13p (17p)	F						(-0.080)		
		0.083	(0.080)	0.206	(0.146)	-0.079)	0.095	(0.111)
14p (18p)	CH ₃						(-0.083)		
		0.085	(0.082)	0.213	(0.148)	-0.081)	0.146	(0.143)
15p (19p)	H						(-0.084)		
		0.086	(0.083)	0.211	(0.147)	-0.082)	0.134	(0.131)
16p (20p)	SiH ₃						(-0.085)		
		0.087	(0.084)	0.213	(0.148)	-0.083)	0.118	(0.114)

Por un lado, existe una disminución de la densidad electrónica desde el BCP hacia las dos direcciones perpendiculares al plano molecular, pero la disminución de densidad en la línea contenida en el plano molecular, por tener los dos átomos de titanio a derecha e izquierda, es mucho más reducida. Aun así, en esa línea la den-

sidad electrónica sigue siendo un máximo. Estos valores altos de elipticidad han sido asociados por Bader¹⁶² a enlaces que están cercanos a un proceso de rotura o formación (conocidos también por el nombre de puntos de catástrofe). Esto se ve reflejado en estas moléculas en la corta distancia que existe entre el BCP y los RCPs cercanos a él. El compuesto más cercano a esta situación de formación/rotura de ese enlace es **17r**, donde el enlace C₂-C₂, es el más débil (bajos valores de $\rho(r)$, y la elipticidad presenta el valor más grande. El hecho de que el átomo de flúor promueva la existencia de este enlace con un metal que normalmente no permite esta interacción C-C, resulta en un enlace C₂-C₂, muy débil, aunque de existencia patente.

Las siguientes tablas condensan la información sobre las poblaciones electrónicas integradas sobre las cuencas atómicas QTAIM de los átomos M, C₁ and C₂. Estas tablas revelan dos tendencias: la primera es el incremento de la carga del átomo C₁ al pasar de los compuestos de Ti a los de Zr. Este incremento es relativamente pequeño (sobre 0.1 e⁻), y está relacionado con la diferente fortaleza de los enlaces M-C. La otra tendencia marca la relación entre las cargas de C₁ y C₂ y el carácter electrón-atrayente de los sustituyentes (R = F, CH₃, H y SiH₃). De modo llamativo, la atracción de carga originada por R no sólo provoca una disminución en los átomos C₁ a los que está enlazado sino que también se extienden sus

162 Wiberg, K. B.; Bader, R. F. W.; Lau, C. D. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 985.

6. Resultados y discusión

efectos a C_2 . Esto indica que la carga ha sido desplazada no sólo desde uno de los dos átomos de carbono, sino principalmente del enlace C_1-C_2 , lo que es compatible con la destrucción parcial de este enlace por sustituyentes con un alto carácter electrón-atrayente. Por contra, la carga de los átomos metálicos permanece indiferente al cambio de R.

Tabla 16. Población electrónica de algunas cuencas seleccionadas QTAIM para los compuestos **13r-20r** calculadas al nivel de teoría B3LYP/DGDZVP. Véase **Figura 36** para la numeración de los átomos.

		C_1	C_2	M
13r	$[\text{Cp}_2\text{TiCCF}]_2$	-	-	-
14r	$[\text{Cp}_2\text{TiCCCH}_3]_2$	6.54	6.41	20.26
15r	$[\text{Cp}_2\text{TiCCH}]_2$	6.48	6.54	20.26
16r	$[\text{Cp}_2\text{TiCCSiH}_3]_2$	6.91	6.68	20.27
17r	$[\text{Cp}_2\text{ZrCCF}]_2$	6.05	6.33	38.08
18r	$[\text{Cp}_2\text{ZrCCCH}_3]_2$	6.61	6.40	38.11
19r	$[\text{Cp}_2\text{ZrCCH}]_2$	6.63	6.46	38.11
20r	$[\text{Cp}_2\text{ZrCCSiH}_3]_2$	7.01	6.64	38.11

Tabla 17. Población electrónica de algunas cuencas seleccionadas QTAIM para los compuestos **13t-20t** calculadas al nivel de teoría B3LYP/DGDZVP. Véase **Figura 36** para la numeración de los átomos.

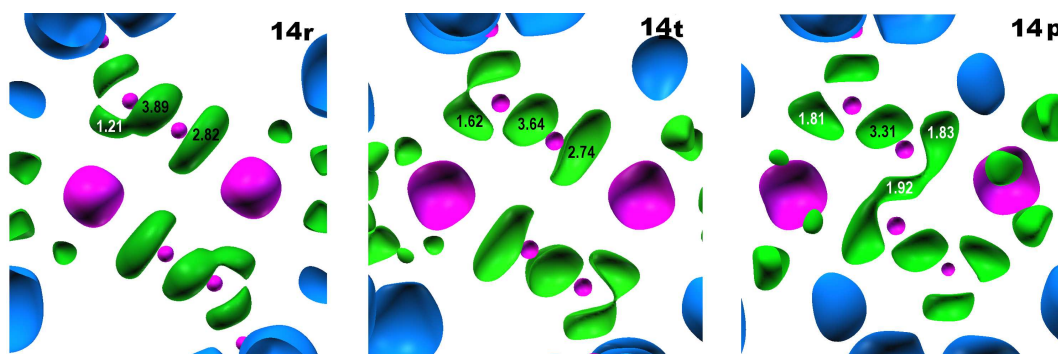
		C_1	C_2	M
13t	$[\text{Cp}_2\text{TiCCF}]_2$	-	-	-
14t	$[\text{Cp}_2\text{TiCCCH}_3]_2$	6.30	6.60	20.26
15t	$[\text{Cp}_2\text{TiCCH}]_2$	6.35	6.63	20.25
16t	$[\text{Cp}_2\text{TiCCSiH}_3]_2$	6.93	6.61	20.27
17t	$[\text{Cp}_2\text{ZrCCF}]_2$	5.93	6.50	38.08
18t	$[\text{Cp}_2\text{ZrCCCH}_3]_2$	6.32	6.64	38.09
19t	$[\text{Cp}_2\text{ZrCCH}]_2$	6.40	6.65	38.08
20t	$[\text{Cp}_2\text{ZrCCSiH}_3]_2$	6.99	6.61	38.11

Tabla 18. Población electrónica de algunas cuencas seleccionadas QTAIM para los compuestos **20p-27p** calculadas al nivel de teoría B3LYP/DGDZVP. Véase **Figura 36** para la numeración de los átomos.

		C_1	C_2	M
13p	$[\text{Cp}_2\text{TiCCF}]_2$	5.88	6.40	20.57
14p	$[\text{Cp}_2\text{TiCCCH}_3]_2$	6.32	6.50	20.30

15p	$[\text{Cp}_2\text{TiCCH}]_2$	6.40	6.51	20.29
16p	$[\text{Cp}_2\text{TiCCSiH}_3]_2$	6.98	6.50	20.30
17p	$[\text{Cp}_2\text{ZrCCF}]_2$	5.90	6.45	38.08
18p	$[\text{Cp}_2\text{ZrCCCH}_3]_2$	6.35	6.55	38.13
19p	$[\text{Cp}_2\text{ZrCCH}]_2$	6.43	6.57	38.11
20p	$[\text{Cp}_2\text{ZrCCSiH}_3]_2$	7.01	6.55	38.13

El análisis ELF, como a lo largo de toda la memoria, proporcionará información adicional sobre las principales efectos que ocurren a lo largo de la reacción. La **Figura 44** muestra la evolución de las cuencas ELF al pasar del compuesto **14r** al **14p**. Aquí se puede ver, para **14r**, cómo el enlace triple C-C adopta una configuración muy similar a la de un doble enlace, evidenciada por tener sus cuencas una población de $3.89 e^-$ y una forma alargada perpendicular al plano molecular.¹⁶³ Éste es el resultado de la aproximación de un átomo de Ti hacia un enlace triple $\text{C}\equiv\text{C}$, que se traduce en la destrucción parcial del su carácter triple. Este proceso está acompañado por un cambio en la distribución de los electrones que se localizan alrededor de los átomos que formaban el triple enlace: la cuenca correspondiente al átomo C_1 empieza a tener una forma similar a la del etileno (dos cuencas contenidas en el plano molecular). El aumento de volumen de esta cuenca empuja al sustituyente R hacia un lado (dentro del plano molecular), causando la reducción del ángulo $\angle\text{RC}_1\text{C}_2$.



6. Resultados y discusión

Figura 44. Isosuperficies de la función ELF calculadas a un valor de 0.75 de los compuestos **14r-14p**. Los números indican la población electrónica de cada cuenca. La colores de las cuencas indican: en magenta cuencas de *core*, y el resto de cuencas de valencia se clasifican dependiendo del número de conexiones a los atractores de *core* (orden sináptico): rojo para monosinápticas, verde para disinápticas, y azul celeste para las cuencas disinápticas hidrogenadas. Los ligandos Cp han sido omitidos para hacer más clara la figura.

Tabla 19. Población electrónica de las cuencas ELF de los compuestos **14r-20r** calculadas al nivel de teoría B3LYP/DGDZVP. Véase **Figura 36** para la numeración de los átomos.

		C ₁ -C ₂	M-C ₂	M ⁺ -C ₁
14r	[Cp ₂ TiCCCH ₃] ₂	3.89	2.82	1.21
15r	[Cp ₂ TiCCH] ₂	3.83	2.78	1.26
16r	[Cp ₂ TiCCSiH ₃] ₂	3.77	2.77	1.04
17r	[Cp ₂ ZrCCF] ₂	3.64	3.07	1.77
18r	[Cp ₂ ZrCCCH ₃] ₂	3.79	3.04	1.24
19r	[Cp ₂ ZrCCH] ₂	3.77	2.98	1.25
20r	[Cp ₂ ZrCCSiH ₃] ₂	3.75	2.98	1.03

Tabla 20. Población electrónica de las cuencas ELF de los compuestos **14t-20t** calculadas al nivel de teoría B3LYP/DGDZVP. Véase **Figura 36** para la numeración de los átomos.

		C ₁ -C ₂	M-C ₂	M ⁺ -C ₁
14t	[Cp ₂ TiCCCH ₃] ₂	3.64	2.74	1.62
15t	[Cp ₂ TiCCH] ₂	3.59	2.74	1.63
16t	[Cp ₂ TiCCSiH ₃] ₂	3.52	2.70	1.51
17t	[Cp ₂ ZrCCF] ₂	3.46	2.97	2.11
18t	[Cp ₂ ZrCCCH ₃] ₂	3.44	2.90	1.89
19t	[Cp ₂ ZrCCH] ₂	3.42	2.87	1.91
20t	[Cp ₂ ZrCCSiH ₃] ₂	3.34	2.84	1.80

Tabla 21. Población electrónica de las cuencas ELF de los compuestos **13p-20p** calculadas al nivel de teoría B3LYP/DGDZVP. Véase **Figura 36** para la numeración de los átomos.

		C ₁ -C ₂	M-C ₂	M ⁺ -C ₁	C ₂ -C _{2'}
13p	[Cp ₂ TiCCF] ₂	3.34	1.85	2.13	1.92
14p	[Cp ₂ TiCCCH ₃] ₂	3.31	1.83	1.81	1.87
15p	[Cp ₂ TiCCH] ₂	3.29	1.85	1.82	1.79
16p	[Cp ₂ TiCCSiH ₃] ₂	3.26	1.9	1.65	1.70
17p	[Cp ₂ ZrCCF] ₂	3.24	1.96	2.31	1.95
18p	[Cp ₂ ZrCCCH ₃] ₂	3.21	1.98	2.01	1.86
19p	[Cp ₂ ZrCCH] ₂	3.18	2.00	2.03	1.79
20p	[Cp ₂ ZrCCSiH ₃] ₂	3.18	2.07	1.88	1.67

Este efecto, que es más evidente alrededor del átomo C₁, también es visible para el átomo C₂, aunque en menor grado. Se puede apreciar cómo se ven modifi-

cadadas las cuencas de valencia C_2 -M en comparación con las de otros compuestos organometálicos, como los metilos metálicos estudiados anteriormente. (Capítulo 6.1.3).¹⁴³ En los metilos metálicos, hemos visto que los enlaces M-C tienen un alto carácter iónico, con una transferencia cercana a $1 e^-$ desde el metal al metilo, localizado en la cuenca M-C. Además, esta cuenca tenía poblaciones cercanas a $2 e^-$, se sitúa mucho más cerca del C que del M, y su tamaño era relativamente pequeño, con una forma bastante simétrica, (C_3) agrupada en torno a la línea C-M.

Pues bien, si comparamos esta situación con la que se da en los reactivos **13r-20r**, las cuencas de valencia C-M en éstos poseen una mayor población (cerca de $3 e^-$), un mayor volumen, y una forma más alargada, extendida a lo largo del plano molecular (y, por tanto, perpendicular a la cuenca C_1 - C_2), (véase **Figura 44**). El incremento de población, volumen y anisotropía son precisamente los mismos efectos que tienen lugar alrededor de C_2 . La cuenca ELF ha ganado alrededor de $0.8 e^-$, procedentes de la cuenca de valencia C_1 - C_2 , y su forma se difumina como un paso previo a la formación de “*protocuenas*”, lo mismo que ya pasó para el átomo C_1 , aunque esta vez una de las cuencas permanece orientada al metal, y la otra se orienta hacia el carbono lejano con el que forma este inusual enlace. Hay que remarcar que la reducción de la población de las cuencas C_1 - C_2 (alrededor de $2 e^-$) es la suma de lo que aumenta la de la cuenca C_1 -M' ($1.2 e^-$) y la de

la cuenca C_2 -M ($0.8 e^-$). Dada la posición de la cuenca alargada, está claro que un nuevo enlace se está formando, y debido a la proximidad de las cuencas, el enlace C_2 - C_2 , está siendo posibilitado. Sin embargo, aunque QTAIM indica la presencia de un enlace, la interacción no es tan fuerte como para que exista una cuenca ELF que corresponda al enlace C_2 - C_2 , *per se* en los complejos reactivos.

De los análisis geométricos, energéticos y electrónicos hechos hasta ahora, queda claro que la interacción que existe entre los dos monómeros depende de dos tipos de interacción M-C: la M- C_2 y la M- C_1 . Estas dos difieren principalmente en su distribución geométrica: la primera puede ser etiquetada como frontal, ya que en los compuestos reactivos, los átomos M, C_2 and C_1 están casi alineados, mientras que la segunda puede ser calificada como lateral, porque M se coloca de una manera tangencial al enlace C-C del otro monómero.

Mientras que el enlace lateral es el responsable de mantener los monómeros juntos y de la destrucción del triple enlace, el enlace frontal permite el incremento de población en la cuenca C_2 -M que resulta de dicha destrucción. Esto es así porque el enlace iónico C_2 -M no se ve alterado sensiblemente, a pesar del incremento de carga resultante de la destrucción parcial del triple enlace. Si ese enlace fuera covalente, el flujo de electrones no habría sido posible de un modo tan favorable, ya que llevaría al sistema a un estado de mayor inestabilidad y, consecuentemente, reduciría el grado de destrucción del triple enlace por parte del metal.

Comparando el entorno de los dos enlaces M-C, se encuentra que aunque los dos enlaces son relativamente débiles y de carácter iónico, uno depende del tipo de metal al que está unido, mientras que el otro no. Las características del enlace M-C₁ son casi idénticas (bajos valores de de los BCP y la misma población de la cuenca ELF, en torno a 1.2 e⁻) para los dos compuestos equivalente de Ti y Zr. Por lo que respecta al enlace Zr-C₂, la población de su cuenca de valencia ELF es sistemáticamente un 10 % mayor que la del enlace Ti-C₂, a pesar de que, de modo invertido, la densidad electrónica de los BCPs C-M es un 10 % menor. Esto remarca la diferente naturaleza de estas dos interacciones M-C enlazantes.

La discusión sobre la naturaleza del inusual enlace C₂-C₂, se centra no solo en la caracterización de éste, sino en las causas que provocan su aparición. Se pueden intentar hallar respuestas basadas en los diferentes radios de los metales, el poder electrón-aceptor de R, y todo lo que concierne a los metales de transición, tanto su estructura orbitalica como sus sustituyentes. Sin embargo, a pesar de los diferentes escenarios considerados (variación de metal y sustituyentes) existe un punto en común en todos ellos, que es la destrucción parcial del triple enlace C≡C, independiente de que se forme o no el enlace central C-C de gran longitud.

Es evidente que la condición necesaria para que aparezca el enlace largo C-C es el debilitamiento del enlace triple, pero debe haber otros factores más que contribuyan y favorezcan la presencia de este enlace. Uno de ellos es el puramente geométrico, la distancia mínima a la cual los dos átomos C₂ se pueden acercar. En

este sentido, ya en 1988,¹⁵¹ se sugirió que el tamaño diferente de los dos metales podría explicar la reactividad diferenciada de los compuestos de Ti y Zr.

Por el menor tamaño del metal, la posibilidad de formar un enlace C_2-C_2 es mayor para los compuestos formados con Ti, ya un tamaño excesivo limitaría la aproximación entre los dos átomos C_2 (aprox. 2.7 Å). La correspondiente distancia para los compuestos basados en Zr es mayor, lo que debe dificultar la formación del enlace, pero esto no llega a ser un impedimento. El análisis de ELF ha revelado que, efectivamente, en los compuestos de Zr el triple enlace $C\equiv C$ se ve debilitado de una forma similar a la de los compuestos de Ti, pero como las dos cuencas C_2-M (de alta población, lo que pueden reaccionar con cualquier radical que pudiera aproximarse) están demasiado lejos, no llegan a interactuar lo suficiente para formar un enlace. Otros factores, de hecho, pueden ayudar a su formación, como los sustituyentes electrón-atrayentes (flúor). Estos sustituyentes contribuyen a retirar carga del triple enlace, debilitándolo antes incluso de su aproximación al metal, con lo que se aumenta globalmente el grado de destrucción de este triple enlace. Esto es visible en la progresiva reducción de la cuenca de valencia ELF C_1-C_2 a medida que el poder electrón-atrayente del sustituyente R aumenta, un efecto que se ve acompañado por una mayor elongación de la cuenca, que a su vez causa el incremento de la elipticidad del enlace C-C, alcanzando valores cercanos a los de un doble enlace estándar.

Como resultado de la destrucción parcial del enlace triple $C\equiv C$, la distribución de la densidad electrónica en torno a C_2 cambia, la cantidad de carga entre C_2 y M aumenta y se distribuye de tal manera que se empiezan a formar dos cuencas en el plano molecular, formando un ángulo de alrededor de 120° con el átomo C_2 , en una conformación similar a la sp^2 , con lo que aumentan las posibilidades de formar un enlace entre C_2 y C_2 . Esta mejora de las condiciones de formación de enlace C-C causa, por tanto, un aumento de la distancia mínima para la cual el enlace largo C-C puede aparecer.

7. Conclusiones.

7. Conclusiones.

Vistos los resultados obtenidos en la presente memoria, se puede concluir que:

1. Los resultados tanto estructurales como electrónicos para los compuestos ScCH, CrCH, MnCH, VCH₂, VCH₃, CrCH₃ y MnCH₃ (**3a**, **6a**, **7a**, **5b**, **5c**, **6c** y **7c**, respectivamente indican que estos compuestos muestran una rotación libre del grupo CH_n, estando este movimiento favorecido especialmente para los metilidenos **1b-7b**, donde el grupo CH₂ puede oscilar en un rango de 80 ° sobre el eje p_z .
2. La naturaleza de todos los enlaces M-C en metilidinos, metilidenos y metilos metálicos es similar, con grado variable. Todos ellos muestran un alto carácter iónico, marcado por un BCP localizado siempre en una zona de dispersión de carga entre el metal y la unidad CH_n. Se distinguen de los compuestos de K y Ca en que el enlace M-C es más estabilizante, (valores negativos de $E_d(r)$), en una gran deslocalización electrónica $\delta_{(M,C)}$ y en general una mayor participación en el enlace, no siendo obstáculo para identificar a estos enlaces como sencillos con carácter iónico. Esto pone en duda la naturaleza múltiple de estos enlaces.
3. Los resultados aquí descritos refuerzan la idea ya propuesta por Silvi, Gillespie, Noury y Pilmé,⁴⁴ que afirma que la repulsión entre el *core* metálico y los ligando es responsable del origen de las geometrías de moléculas que no siguen la teoría de repulsión de pares de electrones de la capa de valencia.

4. Para evitar confusiones sobre la implicación o no de enlace $H\cdots M$, se propone sustituir, en los compuestos aquí estudiados, el término enlace α -agóstico por *distorsión α -agóstica*, o bien por *geometría α -agóstica*, ya que la ausencia, tanto de un BCP entre el hidrógeno y el metal, como del característico pozo de potencial que sí está presente en la SEP de los compuestos β -agósticos certifica que no existe ningún tipo de enlace en los compuestos estudiados. La fuerza responsable de dicha geometría α -agóstica reside en la repulsión entre las cuencas de valencia del carbono con la del *core* del metal, como se desprende de los resultados del análisis ELF.
5. Por primera vez, en compuestos organometálicos, se ha caracterizado un enlace C-C anormalmente largo. Este enlace se ha encontrado en compuestos que tienen relevancia en síntesis orgánica, en concreto para las reacciones de acoplamiento oxidativo. Se han establecido las condiciones necesarias y los factores que aumentan la actividad del metal de transición para destruir o favorecer la formación de dichos enlaces C-C, abriendo la posibilidad de mejorar el diseño de compuestos organometálicos.
6. El enlace C-C de gran longitud presenta características apolares y longitudes próximas a 2.7 Å para los complejos de titanio (3.0 Å para uno de zirconio), y su existencia está íntimamente ligada con el carácter termodinámico de las reacciones. Las reacciones en las que los reactivos presentan dicho enlace están favorecidas aproximadamente en 20 kcal·mol⁻¹, suficiente para cambiar su carácter de endotérmico a exotérmico.

7. Conclusiones.

7. La presencia de este enlace se observa no sólo en la estabilidad de los productos, sino en las propiedades electrónicas de los sistemas en los que se encuentra. La teoría QTAIM encuentra un camino de enlace que une a los dos átomos de carbono, y éste cruza el espacio que hay entre los dos átomos metálicos, lo cual enfatiza su relativa estabilidad.
8. Dicho enlace se fundamenta en la destrucción parcial del enlace triple del alquilidino, causado por la presencia de los átomos de titanio y zirconio, que reducen el orden de enlace de triple a doble. Se encuentra que el enlace es posible a distancias cercanas a 2.7 Å pero no a 3.0 Å, para la mayoría de compuestos de zirconio. Sin embargo, esta distancia puede ser aumentada si el alquilidino presenta sustituyentes muy electronegativos.

8. Trabajos publicados

8.1 Artículo nº1: *J. Phys. Chem. A* 2005, 109, 7500.

On the Nature of Metal–Carbon Bonding: AIM and ELF Analyses of MCH_n ($n = 1–3$) Compounds Containing Early Transition Metals

Isaac Vidal, Santiago Melchor, and José A. Dobado*

Grupo de Modelización y Diseño Molecular, Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, Granada, E-18071, Spain

Received: January 10, 2005; In Final Form: June 28, 2005

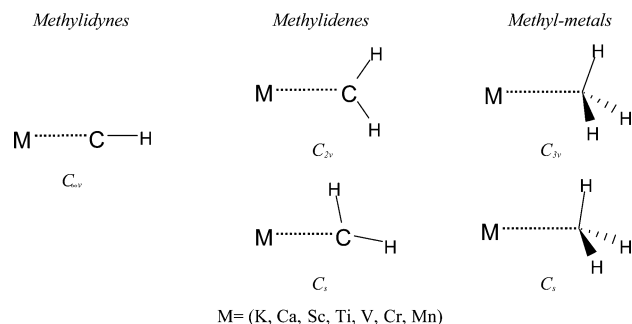
Ab initio and DFT calculations have been performed on a series of organometallic compounds, according to the formula MCH_n , where $M = K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, \text{ or } Mn$ and $n = 1–3$. Various theoretical methods are compared, the B3LYP level yielding the same agreement with the experimental geometries available as the correlated MP2 and CISD methods, with the 6-311++G(3df,2p) basis set for C and H and Wachter's (15s11p6d3f1g)/[10s7p4d3f1g] basis set for transition metals. The main geometric and electronic features of the molecules studied are described, analyzing the M–C bonding characteristics in terms of the atoms in molecules theory (AIM) and the electron localization function (ELF). Although multiple bonding is expected from the Lewis bonding scheme, the results indicate an almost pure ionic bond for all of the systems studied. The net charge transfer from the metal to the carbon atom ranges from 0.5 to 1 e^- , and the electronic structure of the CH_n^- moiety is unaltered after the interaction with the metal cation, showing little or no effect on the shape of the electron pairing. The bond paths corresponding to a possible α -agostic bond for these systems are not present.

Introduction

Organometallic compounds play a key role in various fields of chemistry, including homogeneous and heterogeneous catalysis,^{1,2} polymerization,³ and relevant biological processes.⁴ In the last few decades, large advances have been achieved in the synthesis of transition-metal carbenes^{5,6} and carbynes⁷ and their application in synthesis, such as olefin metathesis.⁸ For these compounds, the most characteristic feature is the interaction of carbon with the metal, which shows different energetic and electronic properties^{7,9} depending on the ligand attached to the carbon atom (Fischer¹⁰ and Schrock¹¹ types). Most theoretical studies performed previously on the nature of M–C bonds rely on geometric parameters, vibrational modes,^{12–15} or molecular orbital (MO) analyses⁵ instead of using a well-defined physical observable such as the electron density. From these MO analyses, the bonding scheme is defined as a consequence of an interaction between the p and d orbitals of the carbon and metal atoms, respectively,^{16–18} but this does not explain the high polarization and charge transfer between the metal and the carbon, which points to a mostly ionic bond.

Although many theoretical studies are reported in the literature,^{19–29} and experimental data is also available,^{30–36} a general topological analysis of their electronic structure is required to describe correctly the nature of the interaction between the carbon and the transition metal. Therefore, in the current study we perform a comparative characterization of the M–C bonding in model systems that are assumed to have standard triple, double, and single bonds from a classical Lewis scheme, corresponding to the general formula MCH_n , where $n = 1–3$, respectively (Scheme 1). The metals were chosen with atomic numbers ranging from 19 to 25, allowing a direct comparison between standard ionic bonds with K or Ca, and those with early first-row transition metals, highlighting their

SCHEME 1: Different Conformations for the Studied Methylidyne, MCH, Methylidenes, MCH_2 , and Methyl–Metals, MCH_3



similarities. Discrepancies in the geometry of some of these compounds still persist. In particular, two separate studies determined two different geometries for the ground state of $TiCH_2$, with C_{2v} and C_s symmetries.^{25,27}

One of our main goals consists of a comparative and systematic description of the primary characteristics of the electronic structure of these compounds within the framework of the atoms in molecules theory (AIM)^{37–39} in order to describe the interaction between the carbon and the transition-metal atoms. Apart from the AIM theory data, additional information about the character of the M–C bond can be extracted from the analysis of the electron pairing in the molecule. Electron pairing can be visualized adequately via the electron localization function (ELF),⁴⁰ allowing the measure of the spatial distribution and the number of paired electrons. Within this framework, a complete set of topological tools has been applied successfully for the determination of the bonding nature in many systems.^{41–46}

In the past few years there have been several studies on the bonding nature of transition metals, based on topological analyses of the electron density.⁴⁷ These analyses can distin-

* Corresponding author. E-mail: dobado@ugr.es.

guish, even under complex bonding situations, the existence or not of metal–carbon bonds⁴⁸ and have been applied to metallic clusters⁴⁹ and even to systems containing second-row transition metals, such as metal–metal bonds⁵⁰ or metals adsorbed on oxide surfaces.⁵¹ It is remarkable that a correlation between bond distance and delocalization indices has been found,⁵⁰ challenging the interpretations based on the standard MO picture that yields bond orders ranging from 0 to 4. The bond nature is identified readily within the AIM and ELF analysis. Particularly, ELF topological analysis provides insight into the bond order,^{40,50,52–54} and it has also been applied to characterize hydrogen bonds⁵⁵ and bonds formed with rare-gas atoms.⁵⁶

For complexes containing transition metals, electron correlation has to be accounted adequately. This can be accomplished in several ways: DFT methods have been demonstrated to be useful in the studies of similar systems^{44,57–63} and are of wide applicability in larger systems because of their lower computational cost. For corroboration of the DFT results, other methodologies accounting the electron correlation, such as MP2,⁶⁴ and CISD⁶⁵ methods are employed here. In the present work we also use several basis sets, including the m6-31G^{*66} and others with higher variational flexibility, such as Wachters and Hay⁶⁷ and Bauschlicher⁶⁸ basis sets.

Therefore, the goal of this work is the complete and systematic analysis of the geometries of a whole family of small organometallic compounds, the characterization of their electronic structure in terms of the electron distribution and pairing, and the description of the potential energy surface for these molecules, to determine whether the M–C bond can be considered multiple.

Methodology

All of the calculations were performed with the Gaussian 03⁶⁹ software package. Different methodologies were employed to test the reliability of the calculations and the reproduction of the experimental data available. These include DFT and post-Hartree–Fock procedures, the widely accepted Becke's three-parameter hybrid functional B3LYP,⁷⁰ the second-order corrected MP2 method,⁶⁴ and the configuration interaction method with single and double excitations CISD.⁶⁵

Although more precise methodologies can be used over these systems,^{71,72} it has been demonstrated that methods based on single-determinants are adequate for the reproduction of experimental data, especially the DFT methods,⁵⁷ including pure^{59,60} and hybrid^{58,60–62,73} functionals. These methods have been applied to determine binding energies⁶¹ and to characterize catalytic processes⁵⁹ and reactivity⁶¹ in systems containing transition metals. Some of the systems studied include bonds between metal and nitrogen group atoms,⁶⁰ second-row transition metals,⁶³ and even organolanthanide compounds.⁶² Their performance has been compared with MRCI calculations for all first-row transition-metal monocarbides and monoxides,⁵⁷ leading to a similar accuracy for B3LYP and MRCI methodologies.

Four combinations of basis sets with different variational flexibility were compared (called BS1–BS4) in order to select the most adequate one in terms of reliability and computational cost. The basis set chosen ranged from simple double- ζ basis sets to more extended Bauschlicher basis sets. This includes the specially parametrized m6-31G^{*66} for transition metals, the extended Pople's 6-311++G^{*74} and those developed by Wachters and Hay⁶⁷ and Bauschlicher.⁶⁸ The BS1 set, designed for low computational cost for transition metals uses m6-31G^{*66} basis set,⁶⁶ of the form (22s16p4d1f)/[5s4p2d1f], giving a balanced description of C and H, with the 6-311++G^{*74} basis

set. The BS2 basis set, coded under Gaussian 03 as 6-311++G^{*74}, also employs the Pople's 6-311++G^{*74} basis set for C and H, whereas for transition-metal atoms the Wachters–Hay⁶⁷ one is used (15s11p6d1f)/[10s7p4d1f] and for K and Ca (15s12p4d)/[9s8p2d] is used. The BS3 basis set, labeled in Gaussian 03 as 6-311++G(3df,2p), adds extra polarization functions to BS2, thus using 6-311++G(3df,2p) for C and H, and adding 2f and g functions for the metal atoms, and extra 2d and f functions for K and Ca. Finally, the BS4 refers to Dunning's⁷⁵ aug-cc-pVQZ basis set for C and H, and the much more accurate Bauschlicher basis set for transition-metal atoms, (21s16p9d6f4g) for Sc and Ti, and (20s15p10d6f4g) for V, Cr, and Mn, contracted to [7s6p4d3f2g].

Because of the highly unoccupied d shell of early first-row transition metals, their electrons are allowed to remain unpaired, and therefore the spin multiplicity of the molecule cannot be determined a priori. For its correct determination, various multiplicities were explored for each compound, ranging up to the octet state for Mn compounds. All of the structures were fully optimized for each methodology employed, and the nature of the stationary points were determined through the Hessian matrix of second derivatives (normal-mode frequency calculation), finding true minima with no imaginary frequencies for all of the structures. For each molecule, two different geometries were explored on their PES (see Scheme 1) corresponding to high and low symmetry structures, the latter presenting a hydrogen atom closer to the metal atom. Because of the different symmetries of methylidynes, methylidenes, and methyl–metals, we measure the rocking of the CH_n group with an angle γ defined in such manner that is comparable for all of them. Bending angle γ is 180° for straight structures (with *C*_∞, *C*_{2v}, and *C*_{3v} symmetries, respectively) and reduces as the rocking increases, leading to *C*_s symmetric structures. For details on its definition, see the Supporting Information (Figure S-1)

The electronic structure resulting from the calculations was analyzed in terms of the AIM theory^{37–39} and, complementarily, through the distribution of the electron localization function. This function was first introduced by Becke and Edgecombe⁷⁶ and reinterpreted by Silvi and Savin⁴⁰ as a measure of the excess of local kinetic energy due to Pauli's exclusion principle, in comparison to a uniform electron gas. The ELF definition, which is found elsewhere,⁴⁰ yields values between 0 and 1. Values close to 1 indicate electron pairing at that point, whereas values near 0 are usually found in regions between electron pairs. As in AIM analysis, it is possible to divide the molecular domain in basins grouped around the ELF attractors. From a chemical standpoint, basins can be classified as being of core, valence, or hydrogenated. If the basin does not contain a nuclei, it is called a valence basin, whereas if it contains a nucleus other than a proton it is called a core basin, or hydrogenated if a proton is inside the basin. Valence basins are characterized by the number of core basins with which they are connected and this is known as the synaptic order.⁷⁷

Other parameters also employed here for the characterization of the M–C bond are the delocalization indices and the Jansen indices. The delocalization index $\delta(A, B)$ provides a quantification of the total Fermi correlation between two basins, corresponding to the number of shared electron pairs between basins A and B. In addition, a quantification of a chemical concept such as bond polarity can be derived from both AIM theory and the ELF. Combining the partitioning of the molecular space in AIM and ELF basins, it is possible to establish a measure of how the bond is polarized toward a particular atom. As pointed out by Jansen,⁷⁸ bond polarity can be measured with the

TABLE 1: Selected Geometrical Parameters and Electronic AIM and ELF Data for Methylidyne at Their Ground State ($C_{\infty v}$) Calculated at the B3LYP/BS3 Level^a

	KCH	CaCH	ScCH	TiCH	VCH	CrCH	MnCH
electronic state	$^3\Sigma^-$	$^4\Sigma^-$	$^3\Pi$	$^2\Sigma^+$	$^3\Delta$	$^4\Sigma^-$	$^3\Delta$
M–C (Å)	2.523	2.445	1.893	1.686	1.697	1.752	1.743
M–C (Å) exptl	2.530 ^b			1.728 ^c	1.703 ^d		
ω_s (cm ⁻¹)	384	463	797	945	701	624	597
μ (D)	8.19	3.67	3.17	3.00	2.90	3.15	3.11
D_0 (kcal/mol)	47.2	44.34	89.4	106.4	101.4	82.8	44.5
$\rho(r)$ ($e \cdot a_0^{-3}$)	0.030	0.035	0.139	0.203	0.203	0.174	0.172
$\nabla^2\rho(r)$ ($e \cdot a_0^{-5}$)	0.111	0.166	0.336	0.444	0.428	0.412	0.441
ϵ	0.000	0.000	0.569	0.000	0.000	0.000	0.000
E_d (hartree $\cdot a_0^{-3}$)	0.003	0.003	-0.062	-0.148	-0.139	-0.100	-0.095
$\delta(M, C)$	0.30	0.30	1.60	2.70	2.30	1.80	1.80
Q_M (e ⁻)	0.8	0.9	1.0	0.9	0.8	0.6	0.6
$J_{(M-C)}$ (%)	2.40	3.12	9.31	19.05	15.38	18.25	14.58

^a See methodological section for definitions. Carbon–metal bond distances, M–C, stretching-mode frequencies, ω_s , dipole moments, μ , dissociation energies, D_0 , electron density, $\rho(r)$, its Laplacian, $\nabla^2\rho(r)$, ellipticities, ϵ , and electron energy density $E_d(r)$ calculated at the BCP, M–C delocalization indices $\delta(C, M)$, electron charges integrated over the metal basin Q_M , and the Jansen indices, $J_{(M,C)}$. ^b See ref 30. ^c See ref 33. ^d See ref 34.

percentage of valence-bonding ELF basin placed between the C and M atoms (M–C) that is contained in the metal AIM basin. This index is known as the Jansen index, $J_{(M-C)}$. A covalent nonpolarized bond can be detected if the bonding ELF basin is distributed equally between two AIM atomic basins, with a Jansen index near 50%, whereas a prototypical ionic bond can be characterized by an ELF basin being almost contained in one of the two AIM atomic basins forming the bond.

The AIM and ELF analyses were carried out from the computed B3LYP/BS3//B3LYP/BS3 electron density, with the AIMPAC⁷⁹ and ToPMoD⁸⁰ software packages, respectively. Jansen indices are also extracted from the ToPMoD output, and the $\nabla^2\rho(r)$ plots were produced with the MORPHY98 software.⁸¹

Results and Discussion

In the first stage of the investigation, a comparison between the different method/basis set combinations and the experimental data available was made in order to test the methodologies employed and to find the best one to be applied. The geometric data calculated at these computational levels for KCH, TiCH, CrCH, VCH₂, KCH₃, and CaCH₃ are compared with the experimental data in the Supporting Information (Table S-2). The calculated bond distances vary with the theoretical level, but the differences due to the basis set size are less significant. Overall, the BS1 basis set yields intermediate M–C bond distances between those calculated with the BS2 and BS3 basis sets, or even lower than those obtained with BS3. Generally, the differences between the BS1 and BS3 basis sets resulted in small differences in bond distances (about 0.01 Å), although considerable gaps appeared under specific circumstances. Therefore, it can be deduced that although the BS1, using the m6-31G* basis set, is the smallest one in this work, its quality is comparable to BS3, although it may provide inaccurate geometries. Additionally, the larger BS4 basis set yields almost the same bond distances as BS3 at the B3LYP and CISD levels. This and the huge computational resources needed for the BS4 basis set (about 60 times higher in CPU time) resulted in choosing BS3 for the remaining investigation.

A. Methylidyne Compounds (MCH). The optimized structures for all methylidyne belong to the $C_{\infty v}$ and agree with the experimental values available, with differences smaller than 0.007 Å for KCH and VCH but presenting a pronounced deviation of 0.04 Å for TiCH. This particular structure has been calculated previously at higher correlated levels, providing a better agreement.²⁶ Nevertheless, these data will allow a

discussion of their differences in terms of the electronic structure. Table 1 summarizes the main geometrical data, together with selected electronic properties from the AIM and ELF analyses.

The AIM analysis indicates that $\rho(r)$ for the M–C BCP is relatively low for these compounds, where a triple bond is expected, being in the 0.17–0.20 $e \cdot a_0^{-3}$ range for all early transition metals. The $\rho(r)$ values increase rapidly from KCH to TiCH with the atomic number, reaching a maximum for TiCH, and decrease slowly after it. The $\nabla^2\rho(r)$ values at the BCP's are always positive and indicate a clear ionic character of all of the methylidyne compounds. These $\nabla^2\rho(r)$ values follow the same trend as the $\rho(r)$ ones, increasing from KCH to TiCH and remaining almost constant beyond TiCH. The charge dispersion is higher for transition metals, indicating a strong charge depletion around the BCP and a sharp decrease in the electron density when crossing the interatomic surface between M and C atoms.

Although these bonds are ionic, not all of the bonds showed an isotropic electron distribution at the BCP, as would have been expected, but rather some ellipticity values were nonzero. In particular, ScCH showed an abnormally high ϵ value, which will be explained below. Additional information on the nature of the M–C interaction is provided by the electron energy density, $E_d(r)$, and the delocalization indices, $\delta(M, C)$, also listed in Table 1. For KCH and CaCH, $E_d(r)$ values are positive and very low. On the contrary, for the early transition metals, $E_d(r)$ is negative, evidencing the excess of electron kinetic energy at the BCP and therefore how the M–C interaction stabilizes the whole system, when compared to the M–C bonding in KCH and CaCH. Additionally, $\delta(M, C)$ values are always greater than 1.5 for transition-metal derivatives, indicating a higher electron sharing between M and C basins, and thus a higher covalent character in the M–C bond. Nevertheless, the $\delta(M, C)$ values should be considered carefully in order to avoid misunderstanding: following recent interpretations,⁸² the $\delta(X, Y)$ values for those bonds presenting charge transfer cannot be interpreted as the Lewis bond order but rather as the number of electrons shared between two atoms. These concepts coincide in homopolar bonds, but when the electrons participating in the bond are very unequally shared, approaching the ionic limit, this is not true. Nevertheless, both $E_d(r)$ and $\delta(M, C)$ present the same trend as $\rho(r)$ and $\nabla^2\rho(r)$: minimum, almost zero values were found for KCH and CaCH, increasing rapidly from ScCH to

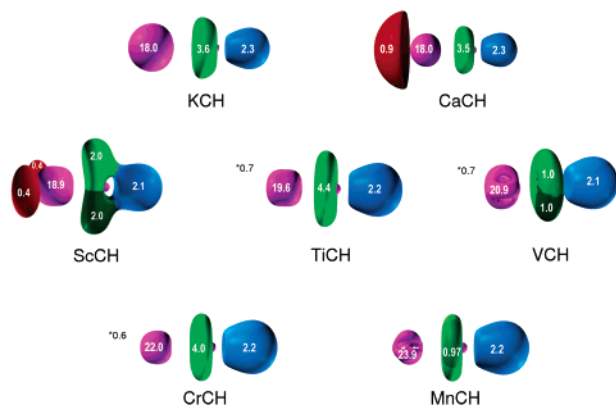


Figure 1. ELF isosurfaces and electron-pairing basin populations for the MCH overall minima, computed at a value of 0.75, except for ScCH, which is displayed with a 0.65 value in order to show the two monosynaptic basins. Asterisks denote the existence and the population of basins with ELF values below 0.75. The color convention represents core basins in magenta, and the remaining valence basins are classified depending on the number of connections to core nuclear basins (synaptic order): red for monosynaptic, green for disynaptic, and cyan for disynaptic hydrogenated basins.

TiCH, where maximum values were found, and then a slow decrease for higher atomic numbers.

The AIM charge at the metal atom (Q_M) for these molecules indicates clearly that, in all compounds, there is always a charge transfer of about $1 e^-$ from the metal to the carbon atom, although this was slightly and progressively reduced as the atomic number increased, being minimum for MnCH and CrCH ($0.6 e^-$).

Figure 1 shows the spatial distribution of the ELF for all methylidyne, together with the basin population values. The overall inspection of their ELF basins reveals that most of them share the same distribution, consisting of a core basin for the metallic atom, which adopts spherical and structured shapes (depending on the d shell occupation), a toroidal basin, the center of which is located very close to the carbon atomic position, and the hydrogenated basin. Eventually, external monosynaptic valence basins may appear around the metal-core basin, corresponding to unpaired electrons.

The comparison of the electron pairing present in the studied molecules, with that of the isolated anion CH^- or the neutral radical CH, provides extra information about the bond characteristics in MCH compounds, as will similar comparisons for MCH_2 and MCH_3 . For this purpose, the ELF isosurfaces of CH^- , CH, CH_2^- , CH_2 , CH_3^- , and CH_3 have been computed and are provided as Supporting Information (Figure S-3). To determine the nature of the interaction that takes place in MCH_n compounds, both low and high spin states were considered.

In most cases, the toroidal basin around the C atom was found to present a very similar structure to that of CH^- at the triplet state, except for ScCH. This arrangement suggests that these molecules are formed by the electrostatic interaction between M^+ and CH^- fragments. The toroidal shape presents slight modifications in its shape and population, but its position in all cases remains unaltered. The only noticeable differences in the structure of the toroidal basin were observed for VCH and MnCH, where it appears divided into four fragments of equal population. This is caused by a significant change of shape of the Cr and Mn core basins, which breaks the relatively unstable circular attractor that appears in every toroidal ELF basin.

In accordance with this idea, a toroidal M–C basin populated with $4 e^-$ indicates the presence of two unpaired electrons located there. Additionally, if the metal cation, resulting from

transferring an electron to the CH unit, presents an odd number of electrons, the number of unpaired electrons in the whole system would be three. This results in alternated triplet and quartet spin multiplicities as the atomic number increases, except for the ScCH, where no toroidal basin appears, and TiCH. The latter presents a remarkably different population of $4.4 e^-$ for the M–C electron-pairing basin, together with its double spin multiplicity. This reveals that, although ionic, its bond presents the most covalent character of all bonds studied in this work. This is also confirmed by the largest $\rho(r)$ and $E_d(r)$ values, as well as the greatest delocalization and Jansen indices, revealing that this highly populated basin is shared partially between the M and C atoms by about 20%.

The situation was different for ScCH, where two separate basins with a population of $2.0 e^-$ synaptically connected to the M and C core basins are located at both sides of the bond, but appearing very close to the carbon nucleus. This arrangement closely resembles that of the CH^- at the singlet excited state. The reasons that compound ScCH differs in its electronic structure can be found in the spatial localization of the unpaired electrons. For ScCH, the triplet characteristics are located at the metal center, presenting two unpaired electrons that tend to repel each other maximally. This is noticed in the presence of two separate ELF basins with an ELF value slightly higher than 0.65. Their population is of $0.4 e^-$ each, this magnitude not accounting for the whole population of the two unpaired electrons, because ELF does not describe unpaired electrons correctly. The arrangement of these unpaired electrons is incompatible with the toroidal shape for the four electrons located between M and C, thus favoring the singlet state for the CH^- moiety instead of its triplet ground state. The CH^- singlet state presents two pairing basins with $2 e^-$ each, which in ScCH appear perpendicularly to both external ELF basins of Sc^+ . Therefore, it may be concluded that the interaction between M^+ and CH^- moieties is the result of excitation from the CH^- triplet to the singlet state, which is reflected in a very low triplet–singlet excitation energy (5.3 kcal/mol for ScCH). This situation is possible only if the number of unpaired electrons in the metal is two, as in ScCH. This difference in the bonding for ScCH, and more specifically in the electron-pairing distribution around the carbon atom, results in an anisotropy for the electron density in the regions between the metal and the carbon, causing the abnormally high ellipticity value in the Sc–C BCP. The Jansen indices for methylidyne are also listed in Table 1 and indicate that the percentage of the M–C ELF basin that belongs to the metal atomic basin is minimal for K and Ca and is always below 20%.

B. Methylidene Compounds (MCH_2). Some of these compounds have been studied theoretically elsewhere,^{19,25,27,29} but there are some discrepancies concerning their reported symmetries. For example, the structure of $TiCH_2$ is questioned in two different studies. Sosa et al. found C_{2v} symmetry²⁷ for $TiCH_2$, whereas Dalmazio et al. assigned it to the C_s point group.²⁵ Therefore, special attention will be paid here to the geometry of $TiCH_2$. A similar study of $ScCH_2^+$ and $TiCH_2^+$ cations by Ricca et al.⁷³ at various levels of theory (B3LYP, CCSD(T), and CASSCF) also found the bent C_s structure as the global minimum instead of the C_{2v} one, where the energy difference between C_s and C_{2v} geometries is less than 2 kcal/mol . This highlights the special behavior of Sc and Ti atoms. The geometry of $TiCH_2^+$ was also undetermined in that work, as CASSCF methodology found the C_{2v} structure to be a relative minimum with no imaginary frequencies, whereas other theoretical levels revealed it to be a transition state.⁷³ These results

TABLE 2: Selected Geometrical Parameters and Electronic AIM and ELF Data for Methylidenes at Their Ground State, Calculated at the B3LYP/BS3 Level^a

	KCH ₂	CaCH ₂	ScCH ₂	TiCH ₂	VCH ₂	CrCH ₂	MnCH ₂
symmetry	<i>C</i> _{2v}	<i>C</i> _{2v}	<i>C</i> _s	<i>C</i> _s	<i>C</i> _{2v}	<i>C</i> _{2v}	<i>C</i> _{2v}
electronic state	² B ₁	³ B ₁	² A'	³ A'	³ B ₂	⁴ B ₂	⁵ B ₁
M–C (°)	2.590	2.318	1.880	1.824	1.881	1.893	1.910
M–C (°) exptl							1.9 ^b
γ (°)	180	180	142.3	142.8	180	180	180
∠HCH (°)	105.3	106.8	111.4	112.9	111.2	111.9	112.7
ω _s (cm ⁻¹)	342	466			584	537	541
μ (D)	7.77	2.14	3.48	2.88	2.51	2.45	2.63
D ₀ (kcal/mol)	36.2	35.1	81.0	86.4	74.2	88.0	66.5
ρ(<i>r</i>) (e ⁻ a ₀ ⁻³)	0.034	0.060	0.149	0.166	0.153	0.144	0.134
∇ ² ρ(<i>r</i>) (e ⁻ a ₀ ⁻⁵)	0.109	0.166	0.229	0.213	0.242	0.232	0.232
ε	0.081	0.107	0.586	0.487	0.331	0.267	0.224
E _d (hartree·a ₀ ⁻³)	0.000	-0.006	-0.075	-0.095	-0.080	-0.071	-0.059
δ(M,C)	0.4	0.5	1.7	1.6	1.6	1.4	1.2
Q _M (e ⁻)	0.7	0.8	0.9	0.8	0.8	0.6	0.6
J _(M-C) (%)	3.7	5.5	10.8	15.7	17.0	16.2	16.8

^a See methodological section for definitions. Carbon–metal bond distances, M–C, bending angles, γ, ∠HCH angles, stretching-mode frequencies, ω_s, dipole moments, μ, dissociation energies, D₀, electron density, ρ(*r*), its Laplacian, ∇²ρ(*r*), ellipticities, E, and electron energy density, E_d(*r*), calculated at the BCP, M–C delocalization indices δ(C, M), electron charges integrated over the metal basin, Q_M, and the Jansen indices, J_(M,C)

^b See ref 35.

indicate the great importance of the level used in the determination of the geometric characteristics for these compounds.

The geometrical parameters of the overall minima for methylidenes are listed in Table 2 along with parameters related to their electronic structure. Similar to the results of Ricca et al.,⁷³ ScCH₂ and TiCH₂ have *C*_s geometries with one of the H atoms oriented toward the metal, yielding γ angles of 143.2° and 142.8°, respectively, but 180° for the rest of the molecules. Comparison between calculated and experimental values is only possible for CrCH₂. Although Cr–C distances show considerable experimental uncertainty, the agreement with the calculated bond distances can be considered acceptable. The experimental ∠HCH angle of 113° is in perfect agreement with our calculated value of 112.7°.

For all of the methylene compounds, the C–H bond distance is almost unaffected by the coordinated metal, remaining in a narrow 1.09–1.10 Å range, except for the ScCH₂ and TiCH₂ molecules, which present differentiated C–H bonds. Only a slight and progressive C–H bond length reduction from KCH₂ to MnCH₂ is observed. In addition, the ∠HCH angle is in a 111–113° narrow range for transition metals and about 107° for KCH₂ and CaCH₂. It is interesting that even for the ScCH₂ and TiCH₂ distorted geometries, this ∠HCH angle remains in the same range.

The integrated charges over the atomic basins indicate that the charge transfer from the metal to the carbon is again almost constant, being about 0.8 e⁻ from KCH₂ to TiCH₂, and then reduces progressively to 0.5 e⁻ in MnCH₂. The AIM and ELF data measured at the BCP showed behavior similar to that of the methylidyne, in the sense that ρ(*r*) values are small, and the Laplacian clearly indicates the ionic character of the bond, although a slight degree of covalent character can be detected in the negative values (stronger for Ti and Sc compounds) of E_d(*r*). The ε values are low for KCH₂ and CaCH₂, whereas ScCH₂ and TiCH₂ show the greatest anisotropy. Jansen indices also clearly point to the M–C ionic bond character in all methylidenes. The metal AIM contribution to the ELF bonding basin hardly reaches 17%, the remaining 83% belonging to the carbon atom. In Figure 2, the differences in the ELF distribution between alkali and alkali-earth with the transition-metal compounds are more pronounced. For these, the CH₂ group best matched the shape of the CH₂⁻ anion at the doublet state, (See

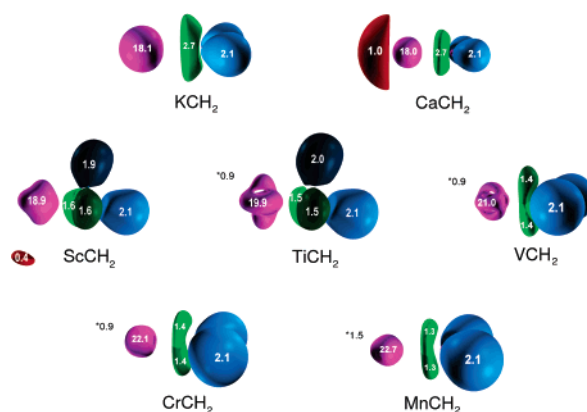


Figure 2. ELF isosurfaces and electron-pairing basin populations for the MCH₂ overall minima, computed at a value of 0.75. Asterisks denote the existence and the population of basins with ELF values below 0.75. See Figure 1 caption for the color convention.

Supporting Information Figure S-3) characterized by an elongated carbon-valence basin with a population close to 3 e⁻; thus, the unpaired electron is localized in that basin. Although a certain degree of asymmetry can be seen in this basin's shape, it is organized around a single attractor for KCH₂ and CaCH₂, in a way similar to the CH₂⁻ anion. On the contrary, the early transition-metal compounds present a M–C basin that still contains three electrons, but is clearly divided in two, presumably induced by the presence of the metal, also indicating a higher degree of covalent character. The population of this basin decreases from 3.2 to 2.6 e⁻, as the metal atomic number increases, in accordance with the decrease in the above-mentioned charge transfer.

The readily visible geometric differences presented in ScCH₂ and TiCH₂ with respect to the linear structures are not reflected in the ELF pairing distribution, as might be expected. The electronic structure of the CH₂ moiety remains almost the same for all of the transition-metal methylidenes, and only their pairing basins are displaced together around the carbon p_z axis. The change in the geometry is reflected merely in a very slight distinction between both C–H bonds, such as in their bond lengths and in the ELF basin population, caused by the proximity

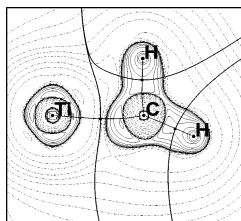


Figure 3. Laplacian $\nabla^2\rho(r)$ contour maps, in the molecular structure of TiCH_2 computed at the B3LYP/6-311++G(3df,2p) level. The contour values correspond to $\pm 0.02, \pm 0.04, \pm 0.08, \pm 0.2, \pm 0.4, \pm 0.8, \pm 2.0, \pm 4.0,$ and $\pm 8.0 e^-a_0^{-5}$, where the dashed lines indicate negative values.

of one H atom to the metal atom, resulting in its bond lengthening and a decrease in the hydrogenated ELF basin population.

From the geometrical standpoint, the proximity of the M and H atoms can be considered to be an α -agostic bond,⁸³ but this needs to be examined thoroughly. For that purpose, Figure 3 plots the diagram of the Laplacian, together with the interatomic surfaces (thick lines) for TiCH_2 . The $\nabla^2\rho(r)$ plots for all of the compounds studied in this work is provided as Supporting Information (Figure S-4). The corresponding C–H and M–C surfaces get asymptotically closer to each other, but there is no BCP connecting them. This indicates that there is no surface shared between the M and H basins, and therefore, no α -agostic bonding was detected. Similar behavior was also found for ScCH_2 .

Once the presence of an α -agostic bond linking both M and H atoms has been ruled out, the approach between the metal and one of the hydrogen atoms in ScCH_2 and TiCH_2 requires further investigation. For that purpose, although these compounds present geometries of lower symmetry (C_s) as their overall minima, C_{2v} relative minima were also sought. A minimum was found only for TiCH_2 , presenting no imaginary frequencies, whereas for ScCH_2 , on the contrary, the C_{2v} geometry constitutes a transition state. Nevertheless, the energy difference between C_s and C_{2v} structures for TiCH_2 , is extremely low (0.55 kcal/mol). The AIM and ELF analyses revealed that the bond properties of ScCH_2 and TiCH_2 are in line with the rest of early transition-metal methylidene compounds, and no differences were found in either the electron density or the ELF basin distribution. It appears that the severe rotation of the CH_2 moiety around the carbon p_z axis has no effect on the M–C bonding characteristics. This is compatible with the idea of an ionic bond, where the Ti and Sc atoms are attracted merely electrostatically to the CH_2 unit, regardless of the relative position of the substituents.

The TiCH_2 geometry presents an additional characteristic feature, consisting of the elongation of the Ti–C bond distance in 0.057 Å relative to the C_s conformer. These differences can be explained considering the electronic structure of TiCH_2 . The conformation change from C_s to C_{2v} symmetries requires the ELF valence basins for the carbon to be placed directly between the M and the C atoms.

If the bonding between M and C were covalent, then the hybrid carbon sp^2 orbital would tend to overlap maximally with those orbitals from the metal, by aligning the symmetry axis of the carbon sp^2 orbital with the metal atom. The axis orientation is noticed in the position of the substituents around carbon, leading to a bending angle, γ , of 180° when the metal nucleus is aligned with the carbon sp^2 orbital. But for ScCH_2 and TiCH_2 , the metal core is not aligned, evidencing the absence of σ contribution to the M–C bonding. Even more, apart from the

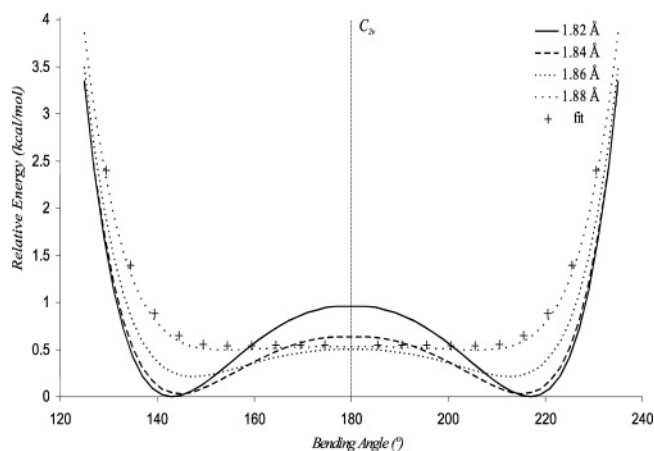


Figure 4. Energy variations of TiCH_2 with the bending angle γ , calculated at four different M–C bond-distance values. Scattered points indicate the variations when the remaining geometric parameters are fitted to those of the C_{2v} structure.

energetic destabilization resulting from aligning the carbon sp^2 orbital and the metal, the C_{2v} configuration with $\gamma = 180^\circ$ results in an elongation of the M–C bond distance, indicating that the σ interaction does not contribute to the bond stability. This behavior has been investigated complementarily by exploring the potential energy surface of TiCH_2 . Figure 4 plots the energetic destabilization resulting from the variations of the γ angle at four different Ti–C bond-length values. For Ti–C distances similar to those on the C_s conformer (1.824 Å), the curves present two equivalent minima separated by a barrier of ca. 1 kcal/mol. As the bond-length parameter increases, the minima are lifted and the barrier reduced simultaneously, up to a distance of 1.88 Å, where the curve reaches an almost planar shape from 150 – 210° , but with a true minimum at $\gamma = 180^\circ$. The scattered dots in Figure 4 represent the corresponding curve with all geometric parameters fitted to that of the C_{2v} structure, yielding almost no difference. These double minima and the very planar energetic curves reflect the high instability of the C_{2v} conformer, and also the wide freedom of movement for the CH_2 group, which can rotate almost freely in a range of 80° for the γ angle, the only limitations to its movement being the relative repulsion at short-distances between the M and carbon-valence basins.

C. Methyl–Metal Compounds (MCH_3). Although most of these compounds have been characterized theoretically, no analysis of their electronic structure has been performed yet, and therefore they are included in this work. The previous theoretical studies report C_{3v} geometries at their ground state for all methyl–metal compounds. Table 3 lists the geometries obtained as well as data relative to the electronic structure for the optimized geometries. KCH_3 , CaCH_3 , ScCH_3 , and TiCH_3 present C_{3v} symmetry, whereas for the remaining, their symmetry is reduced to C_s because of a weak rocking of the CH_3 , more noticeable for MnCH_3 . This rocking can be measured with the γ bending angle formed with the M–C bond and the pyramidalization vector of the CH_3 group (see Supporting Information Figure S-1). This results in γ values of $177.9, 175.7,$ and 165.8° for VCH_3 , CrCH_3 , and MnCH_3 , respectively. Such distortion is increased progressively with the atomic number of the metal, but in all cases the pyramidalization angle of the CH_3 unit is always about 70° , with an approximate dispersion range of 1° . For comparison, this angle for a pure sp^3 hybridization such as that in methane is 70.5° . This allows us to conclude that the distorted structures for methyl–metal compounds behave similar to those of the methylidene series.

TABLE 3: Selected Geometrical Parameters and Electronic AIM and ELF Data for Methyl–Metals at Their Ground State, Calculated at the B3LYP/BS3 Level^a

	KCH ₃	CaCH ₃	ScCH ₃	TiCH ₃	VCH ₃	CrCH ₃	MnCH ₃
symmetry	<i>C</i> _{3v}	<i>C</i> _{3v}	<i>C</i> _{3v}	<i>C</i> _{3v}	<i>C</i> _s	<i>C</i> _{3v}	<i>C</i> _s
electronic state	¹ A ₁	² A ₁	¹ A ₁	⁴ A ₁	³ A ^{''}	³ A ₁	⁴ A ₁
M–C (Å)	2.671	2.357	2.107	2.126	2.063	2.035	2.025
M–C (Å) exptl	2.633 ^b	2.349 ^c					
γ (°)	180.0	180.0	180.0	180.0	177.9	180.0	175.7
POAV1 (°)	69.0	67.9	70.3	69.2	70.2	71.2	71.1
ω _s (cm ⁻¹)	290	415	519	482		474	478
μ (D)	7.12	2.40	0.85	2.02	1.30	0.80	0.96
D ₀ (kcal/mol)	23.19	20.9	50.3	58.7	38.9	35.9	7.7
ρ(<i>r</i>) (e ⁻ a ₀ ⁻³)	0.031	0.060	0.113	0.097	0.110	0.120	0.116
∇ ² ρ(<i>r</i>) (e ⁻ a ₀ ⁻⁵)	0.085	0.117	0.024	0.101	0.087	0.063	0.095
e	0.000	0.000	0.000	0.000	0.255	0.000	0.179
E _d (hartree·a ₀ ⁻³)	0.000	-0.007	-0.050	-0.035	-0.043	-0.050	-0.045
δ(M, C)	0.4	0.5	0.9	0.8	0.9	1.0	0.9
Q _M (e ⁻)	0.6	0.5	0.6	0.6	0.5	0.5	0.6
J _(M-C) (%)	7.0	8.1	11.2	11.3	13.7	12.8	14.6

^a See methodological section for definitions. Carbon–metal bond distances, M–C, bending angles, γ, pyramidalization angles, POAV1, stretching-mode frequencies, ω_s, dipole moments, μ, dissociation energies, D₀, electron density, ρ(*r*), its Laplacian, ∇²ρ(*r*), ellipticity, *E*, and electron energy density, E_d(*r*) measured at the BCP, M–C delocalization indices δ(C, M), electron charges integrated over the metal basin Q_M, and the Jansen indices, J_(M,C). ^b See ref 33. ^c See ref 34.

The CH₃ moiety preserves an almost perfect tetrahedral geometric configuration, with pyramidalization deviations of less than 0.5°.

The distortion in VCH₃ and CrCH₃ was small, and therefore the energetic differences with respect to the *C*_{3v} structures are also small, about 2.4 and 5.3 kcal/mol, respectively, for VCH₃ and CrCH₃. For MnCH₃, the differences are more pronounced, resulting to an energy difference of 7.4 kcal/mol. Nevertheless, all of the *C*_{3v} geometries constitute real minima without imaginary frequencies. The geometric and electronic characteristics of these *C*_{3v} geometries are also listed in Table 3.

The AIM parameters corresponding to the M–C bond for all of these compounds are the less significant from all standpoints, with the lowest ρ(*r*) values, stabilizing character and delocalization indices. The ionic character of all MCH₃ compounds is sensibly lower than that of MCH₂ and MCH, indicated with a lower net charge transfer of about half an electron, in a range between 0.4 and 0.7 e⁻, and lower Jansen indices, showing that less charge is contained in the carbon atom. ∇²ρ(*r*) also shows their ionic character, but to a lesser degree, with appreciably lower values.

The arrangement of ELF electron-pairing basins for MCH₃ compounds is very similar for all of them, regardless of whether they are of *C*_{3v} or *C*_s symmetries. The three hydrogenated basins and the carbon-valence basin adopt a tetrahedral configuration around the carbon atom, where the valence basin directed toward the metal contains about 1.8 e⁻, presenting the same shape for all MCH₃ compounds. (see Supporting Information Figure S-5). There is a clear resemblance between the ELF distribution of MCH₃ and that of the CH₃⁻ singlet state, but, in comparison with the distribution for the CH₃⁻ anion, the M–C valence basin is much more spatially localized, and its population is slightly below 2 e⁻, in accordance with the lower charge transfer. Even in the highly distorted geometry of MnCH₃, its ELF distribution shows almost no distortion, similar to the situation for methyldiene TiCH₂.

Conclusions

The main electronic characteristics of methyldynes, methyldienes, and methyl–metals have been described for first-row early transition metals, together with alkali and alkali-earth

compounds for comparison. Different methodologies were employed and compared with the experimental data available, concluding that the best performance was provided by the B3LYP/BS3 method. The basis set developed recently, m6-31G*, for first-row transition metals, often yields data similar to those obtained with the other basis set, but larger discrepancies arise with certain metals, such as in VCH.

The previous discrepancies about their geometry have been discussed in terms of the PES, finding planar curves that indicate the reported difficulties in finding the correct minima. It is found that these compounds show an almost free rotation of the CH_n group as a whole, especially for methyldienes MCH₂, where the CH₂ group can oscillate over a range of 80° around the carbon p_z axis.

The nature of all of the M–C bonds in methyldynes, methyldienes, and methyl–metal compounds have been demonstrated to be very similar, but in different degrees. They consistently show a clear ionic character, marked by a BCP located in the charge-dispersion zone located between the paired electrons from the metallic core and the CH₂ moiety. Also, there is a charge transfer from the metal to the carbon atom invariably larger than 0.5 e⁻. This transfer is highest for methyldynes (ca. 1 e⁻) and lowest for methyl–metal compounds, this difference being caused mainly by the electron vacancy on the carbon-valence shell. Nevertheless, there is always a slight distinction between K and Ca compounds and the early transition-metal derivatives: for the latter ones, the M–C bond is more stabilizing, being supported by the negative E_d(*r*) values, larger delocalization indices, δ(M,C), and larger Jansen indices, J_(M-C), indicating a higher degree of electron sharing between the metal and the carbon. This is no obstacle for considering these bonds as single ionic ones.

Several of the structures studied presented bent geometries ScCH₂, TiCH₂, VCH₃, CrCH₃, and MnCH₂ and therefore constitute candidates to present α-agostic bonds. This was investigated in terms of AIM and ELF analyses, and there was no evidence to support such a bonding scheme. The AIM result showed that the approach between the H and the metal atoms does not result in a BCP, whereas ELF pairing basins show the same electron-pairing distribution, shape, and population as in the other molecules. This, accompanied by a clear electronic

and geometric resemblance between the CH_n moiety and the CH_n[−] anion, indicates the absence of σ contribution to this bonding. This is also manifested in a great torsional flexibility of the CH_n moiety for methylidenes, this behavior being maximal for TiCH₂, where two different symmetries with an energy difference below 1 kcal/mol are present. From the above AIM and ELF analyses, the existence of multiple bonding is questioned for these organometallic compounds, which resemble purely ionic adducts, with a small covalent contribution.

Acknowledgment. This work was financed by the Spanish Ministerio de Ciencia y Tecnología (BQU2002-01207). I.V. acknowledges Ministerio de Ciencia y Tecnología (beca de colaboración) and Universidad de Granada (beca de iniciación a la investigación) grants, respectively. Computing time was provided by the Universidad de Granada. We are grateful to Professors R. F. W. Bader and B. Silvi for supplying us a copy of the AIMPAC and ToPMoD software packages. Mr. David Nesbitt reviewed the original English manuscript.

Supporting Information Available: Scheme and description of rocking angle γ (Figure S-1), comparative table of all combinations of methods/basis sets with the experimental data (Table S-2), ELF isosurfaces for CH_n[−] anions and CH_n neutral species (Figure S-3), Laplacian plots for methylidynes, methylidenes, and methyl–metals (Figure S-4), and ELF isosurfaces for methyl–metal compounds (Figure S-5). This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

References and Notes

- (1) Fruhauf, H. W. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 523.
- (2) Frenking, G.; Fröhlich, N. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 717.
- (3) Ziegler, K.; Zink, J. I. *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 541.
- (4) Bertini, I.; Gray, H. B.; Lippard, S. J.; Valentine, J. S. *Bioinorganic Chemistry*; University Science Books, 1994.
- (5) Dötz, K. H.; Fischer, H.; Hofmann, P.; Kreissl, F. R.; Schubert, U.; Weiss, K. *Transition Metal Carbene Complexes*; VCH: Weinheim, Germany, 1988.
- (6) Fischer, H.; Hofmann, P.; Kreissl, R. R.; Schrock, R. R.; Schubert, U.; Weiss, K. *Carbyne Complexes*; VCH: New York, 1988.
- (7) Fischer, E. O.; Kreis, G.; Kreiter, C. G.; Müller, J.; Huttner, G.; Lorenz, H. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 564.
- (8) Herndon, J. W. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *206*, 237.
- (9) Nugent, W. A.; Mayer, J. M. *Metal–Ligand Multiple Bonds*; Wiley: New York, 1988.
- (10) Maasböl, A.; Fischer, E. O. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*, 580.
- (11) Schrock, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6796.
- (12) Dao, N. Q. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *684*, 82.
- (13) Wang, C. C.; Wang, Y.; Liu, H. J.; Lin, K. J.; Chou, L. K.; Chan, K. S. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 8887.
- (14) Manna, J.; Dallinger, R. F.; Miskowski, V. M.; Hopkins, M. D. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 10928.
- (15) Cundari, T. R.; Harvey, J. N.; Klinckman, T. R.; Fu, W. T. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5611.
- (16) Ziegler, T.; Tschinke, V.; Becke, A. J. *Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1351.
- (17) Vyboishchikov, S. F.; Frenking, G. *Chem.—Eur. J.* **1998**, *4*, 1428.
- (18) Vyboishchikov, S. F.; Frenking, G. *Chem.—Eur. J.* **1998**, *4*, 1439.
- (19) Tyerman, S. C.; Corlett, G. K.; Ellis, A. M.; Caxton, T. A. *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **1996**, *373*, 107.
- (20) Hammadi, A. E.; Mouhadi, M. E.; Cardy, H.; Dargelos, A. J. *Mol. Struct.: THEOCHEM* **2003**, *624*, 1.
- (21) Bauschlicher, C. W.; Langhoff, S. R.; Partridge, H.; Barnes, L. A. *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 2399.
- (22) Brazier, C. R.; Bernath, P. F. *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 4548.
- (23) Barckholtz, T. A.; Powers, D. E.; Miller, T. A.; Bursten, B. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2576.
- (24) Ortiz, J. V. *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 6728.
- (25) Dalmázio, I.; Duarte, H. A. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 1747.
- (26) Kalemios, A.; Dunning, T. H.; Harrison, J. F.; Mavridis, A. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 3745.
- (27) Sosa, R. M.; Gardiol, P.; Beltrame, G. *Int. J. Quantum Chem.* **1998**, *69*, 371.
- (28) Bytheway, I.; Metha, G. F. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *326*, 151.
- (29) Brooks, B. R.; Schaefer, H. F. *Mol. Phys.* **1977**, *34*, 193.
- (30) Xin, J.; Ziurys, L. M. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 3360.
- (31) Grotjahn, D. B.; Pesch, T. C.; Brewster, M. A.; Ziurys, L. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4735.
- (32) Namiki, K. C.; Steimle, T. C. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 11309.
- (33) Barnes, M.; Merer, A. J.; Metha, G. F. *J. Mol. Spectrosc.* **1997**, *181*, 168.
- (34) Barnes, M.; Hajigeorgiou, P. G.; Kasrai, R.; Merer, A. J.; Metha, G. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2096.
- (35) Billups, W. E.; Chang, S. C.; Hauge, R. H.; Margrave, J. L. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1529.
- (36) Billups, W. E.; Chang, S. C.; Margrave, J. L.; Hauge, R. H. *Organometallics* **1999**, *18*, 3551.
- (37) Bader, R. F. W. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*; Clarendon Press: Oxford, U.K., 1990.
- (38) Bader, R. F. W. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 893.
- (39) Bader, R. F. W. In *Encyclopedia of Computational Chemistry*; Schleyer, P. v. R., Ed.; Wiley: Chichester, U.K., 1998.
- (40) Silvi, B.; Savin, A. *Nature* **1994**, *371*, 683.
- (41) Dobado, J. A.; Martínez-García, H.; Molina, J. M.; Sundberg, M. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3156.
- (42) Dobado, J. A.; Martínez-García, H.; Molina, J. M.; Sundberg, M. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1144.
- (43) Sánchez-González, A.; Martínez-García, H.; Melchor, S.; Dobado, J. A. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 9188.
- (44) Pilme, J.; Silvi, B.; Alikhanni, M. E. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 4506.
- (45) Chevreau, H.; Martinsky, C.; Sevin, A.; Minot, C.; Silvi, B. *New J. Chem.* **2003**, *27*, 1049.
- (46) Malcolm, N. O. J.; Gillespie, R. J.; Popelier, P. L. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, *17*, 3333.
- (47) Macchi, P.; Sironi, A. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *238–239*, 383.
- (48) Bader, R. F. W.; Matta, C. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5603.
- (49) Bersky, S.; Gutsev, G. L.; Mochena, M. D.; Andres, J. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 6025.
- (50) Llusar, R.; Beltran, A.; Andres, J.; Fuster, F.; Silvi, B. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 9460.
- (51) Gomes, J. R. B.; Illas, F.; Silvi, B. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *388*, 132.
- (52) Grutzmacher, H.; Fassler, T. F. *Chem.—Eur. J.* **2000**, *6*, 2317.
- (53) Chesnut, D. B. *Chem. Phys.* **2001**, *271*, 9.
- (54) Chesnut, D. B. *Heteroat. Chem.* **2003**, *14*, 175.
- (55) Fuster, F.; Silvi, B. *Theor. Chem. Acc.* **2000**, *104*, 13.
- (56) Berski, S.; Latajka, Z.; Silvi, B.; Lundell, J. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 4349.
- (57) Gutsev, G. L.; Andrews, L.; Bauschlicher, C. W. *Theor. Chem. Acc.* **2003**, *109*, 298.
- (58) Bauschlicher, C. W.; Ricca, A. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 3219.
- (59) Wondimagegn, T.; Vanka, K.; Xu, Z.; Ziegler, T. *Organometallics* **2004**, *23*, 5737.
- (60) Pandey, K. K.; Frenking, G. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *22*, 4388.
- (61) Gracia, L.; Andres, J.; Safont, V. S.; Beltran, A.; Sambrano, J. R. *Organometallics* **2004**, *23*, 730.
- (62) Motta, A.; Lanza, G.; Fragala, I. L.; Marks, T. J. *Organometallics* **2004**, *23*, 4097.
- (63) Pandey, K. K.; Lein, M.; Frenking, G. *Organometallics* **2004**, *23*, 2944.
- (64) Møller, C.; Plesset, M. S. *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618.
- (65) Head-Gordon, M.; Rico, R. J.; Oumi, M.; Lee, T. J. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *219*, 21.
- (66) Mitin, A. V.; Baker, J.; Pulay, P. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 7775.
- (67) Wachtters, J. H. *J. Chem. Phys.* **1970**, *52*, 1033; Hay, P. *J. Chem. Phys.* **1977**, *67*, 4377.
- (68) Bauschlicher, C. W. *Theor. Chim. Acta* **1995**, *92*, 183.
- (69) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, Jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 03*, Revision C.02; Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- (70) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.

- (71) Grotjahn, D. B.; Halfen, D. T.; Ziurys, L. M.; Cooksy, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12621.
- (72) Kalemios, A.; Mavridis, A.; Harrison, J. F. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 755.
- (73) Ricca, A.; Bauschlicher, C. W. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *245*, 150.
- (74) Hehre, W. J.; Ditchfield, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 41.
- (75) Dunning, T. H. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007.
- (76) Becke, A. D.; Edgecombe, K. E. *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 5397.
- (77) Noury, S.; Krokidis, X.; Guster, F.; Silvi, B. *Comput. Chem.* **1999**, *23*, 597.
- (78) Raub, S.; Jansen, G. *Theor. Chem. Acc.* **2001**, *106*, 223.
- (79) Biegler-Köning, F. W.; Bader, R. F. W.; Tang, T. H. *J. Comput. Chem.* **1982**, *3*, 317.
- (80) Noury, S.; Krokidis, X.; Fuster, F.; Silvi, B. *ToPMoD*; Laboratoire de Chimie Théorique, Université Pierre et Marie Curie: Paris, 1999.
- (81) *MORPHY98*, a program written by P. L. A. Popelier with a contribution from R. G. A. Bone; UMIST: Manchester, England, 1998.
- (82) Fradera, X.; Austen, M. A.; Bader, R. F. W. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 304.
- (83) Scherer, W.; McGrady, G. S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 1782.

8.2 Artículo nº2: *Organometallics* 2006, 25, 5638.

On the Existence of α -Agostic Bonds: Bonding Analyses of Titanium Alkyl Complexes

Isaac Vidal,[†] Santiago Melchor,[†] Ibón Alkorta,[‡] José Elguero,[‡] Markku R. Sundberg,[§] and José A. Dobado^{*,†}

Grupo de Modelización y Diseño Molecular, Departamento de Química Orgánica, Universidad de Granada, Av. Fuentenueva, s/n E-18071 Granada, Spain, Instituto de Química Médica CSIC, c/ Juan de la Cierva 3, E-28006 Madrid, Spain, and Laboratory of Inorganic Chemistry, Department of Chemistry, University of Helsinki, P.O. Box-55 (A.I. Virtasen Aukio 1) FIN-00014, Helsinki, Finland

Received September 7, 2006

The main characteristics of the so-called “agostic bonding” in titanium complexes were computationally investigated in terms of diverse analyses, including the quantum theory of atoms in molecules (QTAIM) and the electron localization function (ELF). Computations on a set of titanium-based molecular models that were presumably able to present α - and β -like bonding showed a clear distinction between α - and β -bonding schemes. In view of the geometric, energetic, and electronic data of these molecules, we concluded that the geometries presenting a Ti \cdots H approximation similar to α bonding are not the result of a bonding attraction. On the contrary, their origin arises from a short-range repulsion between the metal core and the lone pairs of the alkylidene group, the latter pivoting in its own plane around carbon and thereby allowing simultaneously a closer approach between the Ti and the C atoms and indirectly resulting in a short Ti \cdots H distance. Additionally, we found that the electronic and geometric distortion of the C–H bond present in the agostic bonding are not univocally linked to this kind of bonding; instead, this originates in the close distance of the C–H bond and any metal center, independently of whether it is due to an agostic bond or not. Therefore, the lengthening of the C–H bond and the reduction of its electron density at the bond critical point should not be considered as indication of agostic bonding but as a side effect.

Introduction

In chemistry, the term agostic¹ is normally linked to the words “bonding” or “interaction”, depending on how the approximation between a C–H bond and a transition-metal atom in some organometallic compounds is interpreted. This concept, describing how the metal atom retains the alkyl hydrogen in a nearby position, has been also progressively extended to more polar bonds, including the attraction of Si–H or N–H bonds. Even at the time when the term “agostic” was coined,² it was evidenced that this interaction required special attention, and although its nature has been previously explained in terms of van der Waals radii³ or as three-center–two-electron bonds,⁴ a satisfactory determination of the causes that bring about this interaction is still missing.

Compounds presenting agostic interactions are of high relevance in organic synthesis, as the proximity of the H atom to the metal is accompanied by the activation of the C–H bond,⁵

thus constituting intermediate compounds in dehydrogenation reactions,^{6,7} polymerization processes,⁸ and even in stereospecific reactions.⁹ Although C–H bonds are generally considered inert,¹⁰ under specific conditions these bonds can be attracted toward a metal atom,¹¹ and transition metals are also easily inserted into organic bonds in several alkene metathesis processes. Within transition metals, some are more likely to induce agostic interactions than others, such as those from the IV group, Ti, Zr, and Hf, and the VIII group, whereas the agostic interactions are much more frequent for the second-row metals, Ru, Rh, and Pd. In general, the literature abounds with experimental data for second-row transition metals, while theoretical investigation is more focused on the first row.

Although these kinds of compounds received their name in the 1980s,² even today discussion continues regarding which model can best predict and rationalize agostic interactions. In a recent review,¹² the bonding model is revisited, pointing out that the conditions believed to cause the interaction² are not predictive enough to explain the absence of agostic bonding in

* To whom correspondence should be addressed. E-mail: dobado@ugr.es.

[†] Universidad de Granada.

[‡] Instituto de Química Médica CSIC.

[§] University of Helsinki.

(1) The IUPAC defines the agostic term as those “in which a hydrogen atom is bonded to both a carbon atom and a metal atom. The term is also used to characterize the interaction between a CH bond and an unsaturated metal centre, and to describe similar bonding of a transition metal with Si-H compounds.”

(2) (a) Brookhart, M.; Green, M. L. H.; Wong, L. L. *Prog. Inorg. Chem.* **1988**, *36*, 1. (b) Brookhart, M.; Green, M. L. H. *J. Organomet. Chem.* **1983**, *250*, 395.

(3) La Placa, S. J.; Ibers, J. A. *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 778.

(4) Cotton, F. A.; LaCour, T.; Stanislawski, A. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 754.

(5) Schneider, J. J. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1068.

(6) Fellmann, J. D.; Schrock, R. R.; Traficante, D. D. *Organometallics* **1982**, *1*, 481.

(7) (a) Brookhart, M.; Lincoln, D. M.; Bennett, M. A.; Pelling, S. J. *Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2691. (b) Burger, B. J.; Thompson, M. E.; Cotter, W. D.; Bercaw, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1566.

(8) Grubbs, R. H.; Coates, G. W. *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 85.

(9) Hirano, M.; Shibasaki, T.; Komiya, S.; Bennett, M. A. *Organometallics* **2002**, *21*, 5738.

(10) Hall, C.; Perutz, R. N. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 3125.

(11) Collman, J. P.; Hegedus, L. S.; Norton, J. R.; Finke, R. G. *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*; University Science Books: Mill Valley, CA, 1987.

(12) Scherer, W.; McGrady, G. S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 1782.

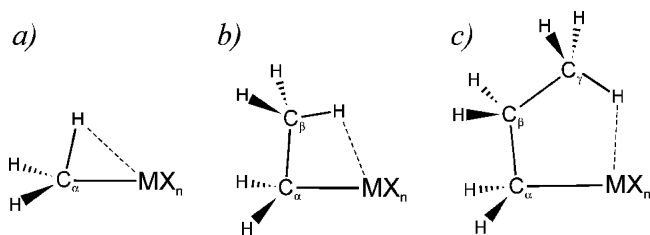


Figure 1. Different types of $\text{H}\cdots\text{M}$ interactions: (a) α -agostic; (b) β -agostic; (c) γ -agostic.

compounds that, in principle, show the appropriate conditions. Among others, these include a low valence electron count and an acidic character for the metal atom. A comprehensive list of these conditions can be found elsewhere.¹³ In particular, there is still need¹⁴ for theoretical studies providing a topological analysis of the electronic structure, to deepen general knowledge concerning the nature and causes of the agostic interactions.

Experimentally, agostic interactions are commonly recognized by a lower C–H stretching frequency¹⁵ and a low-field ^1H NMR chemical shift.¹⁶ It is known that the strength of this interaction is capable even of hindering the dihedral rotation of single C–C bonds.¹⁷ Depending on which carbon position links the H atom located close to the metal, the interaction is identified as α -, β -, or γ -agostic bonding, and so on (see Figure 1). However, we might ask whether all of these interactions should be considered bonds.

Traditionally, the agostic bonds (or interactions) have been characterized mainly according to geometric terms, this concept being reflected in a clear deformation of the molecules where this interaction is present. In this work, we separate the geometrical and the chemical considerations relative to agostic bonding, and therefore we use the term “agostic geometries” to refer to situations where a C–H bond is placed close to a metal atom and reserve the term “agostic interactions” only for bonds or attractive interactions that justify the close metal–hydrogen distances. As will be shown below, not every agostic geometry corresponds to an agostic interaction.

Popelier and Logothetis affirm¹⁸ that agostic hydrogen–metal approximations are indeed bonds and should not be misinterpreted as a special kind of hydrogen bonds, as was previously suggested.¹⁹ On the other hand, three-center bonding schemes⁴ have been proposed in addition to multiple-coordination agostic interactions,²⁰ distinguishing between “classical” arrangements with η^2 coordination and others of recent discovery with an η^3 arrangement. It should be mentioned that the term “agostic bonding” is being gradually replaced by the more cautious term “agostic interaction”. Even more, in the recent literature can be seen discussions about the presumed agostic nature of newly discovered $\text{H}\cdots\text{M}$ interactions.²¹

Eisenstein and Jean demonstrated²² that electron deficiency is not sufficient to induce an interaction with CH bonds. This

is especially relevant in those situations where a steric-free agostic geometry exists, but the conventional symptoms assigned to agostic interactions are not found.¹² Additionally, it is well accepted that β -agostic geometries prevail over the α ones,²³ suggesting that whenever a β -hydrogen may exist, this is more favorable, except in the presence of steric environments.^{24,25} Substantial differences between α - and β -agostic geometries have already been noted in a recent review by Clot and Eisenstein,²⁶ pointing out that (a) the difficulties in predicting the existence or absence of α -complexes, in contrast with β -complexes, (b) a direct $\text{M}\cdots\text{C}-\text{H}$ interaction is not responsible for the distortions found in alkylidene and alkyl α -agostic complexes, and (c) if present, the $\text{M}\cdots\text{C}-\text{H}$ interaction appears to be a second-order contribution in α -agostic geometries.

Different titanium complexes have been previously analyzed both experimentally and computationally, such as titanium methylidenes²⁷ and their fluorinated derivatives.²⁸ Important advances have been achieved also for Zr and Hf methylidene metal dihydride complexes.^{29,30}

Despite the experimental and theoretical attention drawn by these kind of complexes,³¹ even today some open issues persist, such as whether these should be considered proper bonds or how many atoms participate in the bonding. Other open topics refer to the conditions needed for the agostic distortions to appear.

From a computational perspective, the quantum theory of atoms in molecules (QTAIM)^{32–34} and the electron localization function (ELF) analysis³⁵ are two methodologies which have been proven to reveal the nature, multiplicity, existence, or absence of bonds.^{36,37} In a pioneering work, Popelier and Logothetis¹⁸ applied the QTAIM theory to characterize several molecules with agostic geometries, concluding that these can be identified not only by the IR, NMR, and X-ray data but also purely from the electron density (experimental or calculated), indicated by the presence of an QTAIM bond path, whose properties at the bond critical point (BCP) should be about 0.05 e a_0^{-5} for the electron density and about 0.20 e a_0^{-5} for its Laplacian, while the hydrogen atom closest to the metal was characterized by an increased electron population and higher dipolar polarization. Nevertheless, their relatively restricted subject of study were only the titanium chloride alkyl complexes RTiCl_2^+ , and as a result of this constricted environment around the Ti atom, their results always indicated that a clear bond path connected the H and Ti atoms. Unfortunately, this does not happen for every agostic geometry, as we show here.

In a recent comparative study on alkyl metals,³⁸ it was found that early transition metals such as Sc and Ti are able to form

(13) McGrady, G. S.; Downs, A. J. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *197*, 95.

(14) Pillet, S.; Wu, G.; Kulsomphob, V.; Harvey, B. G.; Ernst, R. D.; Coppens, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1937.

(15) Trofimenko, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 4754.

(16) Trofimenko, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 6288.

(17) Derome, A. E.; Green, M. L. H.; Wong, L. L. *New J. Chem.* **1989**, *13*, 747.

(18) Popelier, P. L. A.; Logothetis, G. J. *Organomet. Chem.* **1998**, *555*, 101.

(19) Bailey, N. A.; Jenkins, J. M.; Mason, R.; Shaw, B. L. *Chem. Commun.* **1965**, *11*, 237.

(20) Baratta, W.; Mealli, C.; Herdtweck, E.; Ienco, A.; Mason, S. A.; Rigo, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5549.

(21) Thakur, T. S.; Desiraju, G. R. *Chem. Commun.* **2006**, *5*, 552.

(22) Eisenstein, O.; Jean, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1177.

(23) Jaffart, J.; Etienne, M.; Maseras, F.; McGrady, J. E.; Eisenstein, O. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6000.

(24) Guo, Z.; Swenson, D. C.; Jordan, R. F. *Organometallics* **1994**, *13*, 1424.

(25) Etienne, M. *Organometallics* **1994**, *13*, 410.

(26) Clot, E.; Eisenstein, O. *Struct. Bonding* **2004**, *113*, 1.

(27) Cho, H.-G.; Andrews, L. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 6294.

(28) Cho, H.-G.; Andrews, L. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 5253.

(29) Cho, H.-G.; Andrews, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10485.

(30) Cho, H.-G.; Andrews, L. *Organometallics* **2004**, *23*, 4357.

(31) Haaland, A.; Scherer, W.; Ruud, K.; McGrady, G. S.; Downs, A. J.; Swang, O. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3762.

(32) Bader, R. F. W. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*; Clarendon Press: Oxford, U.K., 1990.

(33) Bader, R. F. W. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 893.

(34) Bader, R. F. W. In *Encyclopedia of Computational Chemistry*; Schleyer, P. v. R., Ed.; Wiley: Chichester, U.K., 1998.

(35) Silvi, B.; Savin, A. *Nature* **1994**, *371*, 683.

(36) Dobado, J. A.; Martínez-García, H.; Molina, J.; Sundberg, M. R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1144.

(37) Sánchez-González, A.; Martínez-García, H.; Melchor, S.; Dobado, J. A. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 9188.

α -type agostic geometries easily in metal alkylidenes, but in these compounds no bond path was found. Nevertheless, the bonding scheme between metal and carbon atoms was the same for all the transition metals studied, with Ti being the element that most participates in the bond, with an elevated ionic character, which allows a broad freedom of movement to the metal atom. This makes Ti a suitable benchmark for indicating the conditions and circumstances that induce or prevent the presence of agostic-like geometries in both α and β variants. In a previous investigation,³⁸ the causes of the close H–Ti distances in titanium alkylidenes were unknown, although the low profile of the potential energy curve on the rotation of the methyldiene unit was pointed out.

To determine fully whether the agostic geometries are caused by the Ti–C bond characteristics or whether there is a real bond participation of the alkyl hydrogen and the titanium atom, here we carry out a series of first-principles calculations on titanium complexes able to form α - and β -agostic geometries and interactions. The principal aim of this work seeks to clarify what the differences are between α - and β -agostic geometries, what the influence of the metal ligands is, and how the presence of agostic bonds translates into the existence of bond paths.

Methodology

For the determination of the geometries of the molecules studied, as well as for a further analysis of the resulting electronic structures, calculations based on density functional theory (DFT) were performed with the Gaussian03 package.³⁹ Due to the good results in previous calculations on similar organometallic compounds,³⁸ we continue using Becke's three-parameter functional⁴⁰ with the exchange potential of Lee, Yang, and Parr,⁴¹ B3LYP. Nevertheless, the most relevant data of this work have been calculated also at the MP2 level, yielding comparable data, which are provided as Table S-1 in the Supporting Information. Also, it was found that, for the best possible agreement with the experimental data, an accurate description of the electronic wave function has to be achieved through the insertion of additional polarization functions. To do so, we chose the 6-311++G(3df,2p) basis set (Pople's 6-311++G(3df,2p) basis set for C and H and the Wachters–Hay^{42,43} basis for Ti, the latter with form (15s11p6d3fg)/[10s7p4d3fg], which contains additional 2f and g functions). The stability of all structures was checked through the eigenvalues of the Hessian matrix of second derivatives. Unless specified, the structures constitute true minima with no imaginary frequencies.

For a correct interpretation of the bonding scheme present in these compounds, it is necessary to determine whether the titanium

center and the agostic hydrogen are bonded or not. This was achieved within the QTAIM framework,^{32–34} where the electron density topological analysis provides an accurate definition of the chemical concepts of atom, bond, and structure, as pointed out by Bader.^{32–34} This theory allows a partition of the molecular space into separate regions associated with atoms, and thus an atom in a molecule is defined as the region of the space delimited by zero flux surfaces. From the previous definition, the concept of a bond between two atoms arises naturally. In a molecule at equilibrium, two atoms are said to be bonded if they share a common interatomic surface through which they can interact, this condition being satisfied by the existence of a zero-flux surface between them.

On the other hand, the ELF³⁵ measures the amount of electron localization, compared to an uniform electron gas, provides valuable information about the shape, location, and multiplicity of bonds, and helps in determining the causes of the agostic geometries.

QTAIM data at the bond critical points (BCPs) were calculated with MORPHY98,^{44–46} while charges were integrated with AIM2000 software.⁴⁷ ELF was computed with ToPMoD,⁴⁸ and isosurfaces were rendered with the SciAn⁴⁹ visualization package. Although optimization and exploration of the PES was performed with the basis set specified above, due to the fact that most of the software used in the investigation does not support either input or output wave functions containing g functions, we performed the topological analyses from wave-functions without g functions.⁵⁰

Results and Discussion

To determine the causes that give rise to agostic geometries, we considered different molecular-model systems. These included selected titanium compounds, which were chosen as representatives of the organometallic species that may present α - and β -agostic-like behavior, such as titanium alkylidenes and alkyltitanium species. The compounds correspond to methyltitanium **1**, titanium methyldiene **2**, ethyltitanium **3**, titanium ethenylidene **4**, and titanium ethylidene **5** (see Figure 2). The metal's substituents (X) were chosen to be either H or F atoms, in order to investigate how variations of the electronegativity of X affect the electronic equilibrium in the C–Ti bond. These variations allow altering gradually the environment around titanium, regulating the electronic pull to the metal, and will be helpful in understanding the causes of the agostic geometries.

The structures are labeled according to the following notation. The number of F atoms next to Ti is denoted with letters (a–d), and the particular conformation (eclipsed or anti) is identified with superindices and subindices.⁵¹ For example, **5b_F^a** identifies titanium ethylidene with two F atoms, where a F atom is eclipsed with respect to the C–H bond agostically close to Ti, that is taken as a reference (see Figures S-2 and S-3 in the Supporting Information for complete representations of all molecules studied and the Newman projections of those compounds with different substituents next to titanium).

Table 1 gives the main geometric parameters for the uniformly substituted derivatives of **1–5** (X = H, F). The

(38) Vidal, I.; Melchor, S.; Dobado, J. A. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 7500.

(39) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A., Jr.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 03*, revision B.05; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2004.

(40) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.

(41) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.

(42) Wachters, J. H. *J. Chem. Phys.* **1970**, *52*, 1033.

(43) Hay, P. J. *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 4377.

(44) MORPHY98, a program written by P. L. A. Popelier with a contribution from R. G. A. Bone; UMIST, Manchester, U.K., 1998.

(45) Popelier, P. L. A. *Comput. Phys. Commun.* **1996**, *93*, 212.

(46) Popelier, P. L. A. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *228*, 160.

(47) Biegler-König, F.; Schonbohm, J.; Bayles, D. *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 545.

(48) Noury, S.; Krokidis, X.; Fuster, F.; Silvi, B. ToPMoD; Laboratoire de Chimie Théorique, Université Pierre et Marie Curie, Paris, 1999.

(49) Pepcke, E.; Lyons, J. SciAn 1.2; SCRI, Florida State University, Tallahassee, FL, 1996.

(50) In order to assure there is no substantial difference between the results obtained with and without the use of g functions, we compared the resulting energetic and electronic differences for **1a–5a**. These were always below 10^{-6} hartree for single-point energies and electron density differences were below 10^{-4} e a_0^{-3} .

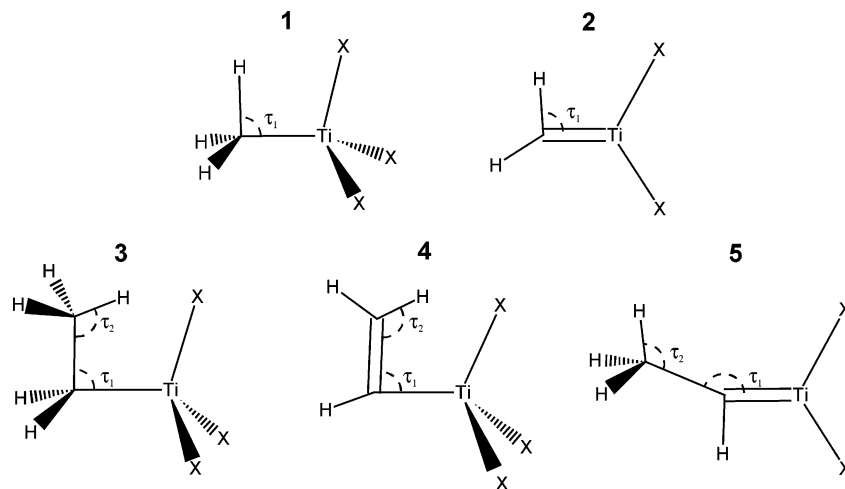


Figure 2. Organotitanium complexes studied: methyltitanium **1**, titanium methylidene **2**, ethyltitanium **3**, titanium ethenylidene **4**, and titanium ethylidene **5**.

Table 1. Selected Geometrical Parameters for **1–5** (X = H, F) Calculated at the B3LYP/6-311++G(3df,2p) Level: Valence Angles^a τ_1 and τ_2 (deg) and Selected Atomic Distances (Å)

	arrangement	τ_1	τ_2	$C_\alpha\text{--H}$	$C_\beta\text{--H}$	$C_\alpha\text{--}C_\beta$	$C_\alpha\text{--Ti}$	Ti–X
1a	H ₃ CTiH ₃	109.0		1.095			2.034	1.708
1d	H ₃ CTiF ₃	108.9		1.092			2.052	1.767
2a	H ₂ CTiH ₂	α 91.3		1.115			1.811	1.739
2c	H ₂ CTiF ₂	123.3		1.090			1.852	1.797
3a	H ₃ CCH ₂ TiH ₃	β 88.7	112.3	1.089	1.133	1.511	2.050	1.717
3d	H ₃ CCH ₂ TiF ₃	113.5	110.9	1.095	1.093	1.527	2.054	1.771
4a	H ₂ CCHTiH ₃	β 87.7	120.1	1.081	1.121	1.323	2.019	1.721
4d	H ₂ CCHTiF ₃	121.1	122.2	1.090	1.084	1.334	2.040	1.769
5a	H ₃ CCHTiH ₂	α 160.4 ^b	111.2	1.128	1.090	1.490	1.814	1.744
5c	H ₃ CCHTiF ₂	137.3	112.4	1.099	1.090	1.499	1.858	1.806

^a See Figure 2 for the definition of τ_1 and τ_2 angles. ^b For **5a**, the agostic approach occurs with the α -hydrogen instead of the atom connected through the τ_1 angle, yielding a $\angle\text{Ti--}C_\beta\text{--H}_\beta$ angle of 83.6°.

presence of agostic geometries is clearly indicated by the τ_1 valence-angle values (see definition in Figure 2), which show values close to 90° (or 160° in the case of **5a**, because of its alternative agostic geometry) when such interaction occurs. When agostic and nonagostic geometries are compared, the τ_1 angle is the only parameter that appreciably changes, the other valence angles remaining almost the same. Therefore, τ_1 will be used through this work as the key geometrical descriptor. As reflected in Table 1, agostic geometries appear only if X = H. In contrast, the presence of fluorine substituents seems to avoid these. From the common belief about β interactions being much more favorable than α ones,²³ it might be expected that the agostic structure in titanium ethylidene **5a** is formed with the β -hydrogen, but here the stable geometry presents an α geometry instead. The corresponding β -agostic geometry is found to be unstable, as will be shown below in the exploration of the potential energy surface (PES). The differences among structures **3a–5a** will allow a characterization of the agostic bonding, if this can be considered so.

For those alkyl chains made of two units, the angle τ_2 (valence angle $\angle C_\alpha\text{--}C_\beta\text{--H}$) measures the deformation of the alkyl chain

resulting from the bonding. In all cases, it presents values higher than the standard for each kind of hybridization (sp^2 or sp^3). Minimal differences below 2° in this angle are found when comparing the values of the hydrogen-substituted vs the fluorine-substituted compounds. This indicates that the strain induced by the supposed bonds is quite reduced. On the other hand, sharper differences were found in the titanium–carbon bond distance after replacing hydrogen with fluorine next to the Ti atom. These bonds are always shortened by an amount ranging from 0.004 to 0.044 Å, independent of whether there was an agostic geometry or not. Nevertheless, the lengthening proved highest for **2** and **5**, which have in common the same C–Ti bond type.

As previously reported,¹⁸ the C–H bond distances appeared to lengthen when this bond participated in the agostic arrangement, taking on values close to 1.120 Å. In contrast, C–C bonds were shortened by about 0.01 Å when any of their adjacent H atoms was close to Ti. This suggests a certain amount of C–C bond reinforcement resulting from the weakening of the C–H bond, which occurs in molecules with an agostic geometry. When **1a,d** are compared, the presence of F atoms bonded to Ti does not obviously induce shorter C–H bonds by itself. Instead, the shortening appears only when, indirectly, the F atoms cause the C–H bond to move away from the titanium atom.

All calculated conformers with homogeneous substituents at Ti presented an eclipsed conformation, except for **1d** and **3d**, which showed a staggered conformation. Because F atoms inhibit agostic geometries, it is possible to compare which geometrical parameters are also affected by the approach of the

(51) The rich variety of conformations requires also the notation of the particular arrangement of the substituents, because the presence or absence of agostic bonding is highly dependent on the positions on the substituents. For specifying this, we will use the superscripts “e” for eclipsed and “a” for anti conformations. Additionally, a subscript labels the X atom lying in the molecular symmetry plane. For eclipsed conformations, this letter indicates the nearest substituent to the C–H bond participating in the agostic bonding. For example, for **1a** there were two conformations studied (**1a^e_H** and **1a^a_H**), while for **1b** there were four (**1b^e_H**, **1b^e_F**, **1b^a_H**, and **1b^a_F**). See Figure S-3 in the Supporting Information for examples of the notation, with Newman projections.

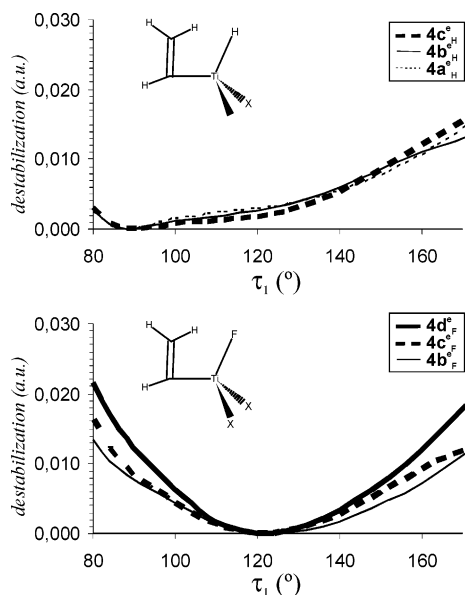


Figure 3. Potential energy curves corresponding to the variation of τ_1 angle for all possible combinations of X substituents of compound **4**.

H to the metal atom. In general, the C–Ti distance increases with the F substituents, as can be seen in compounds **1a,d** (about 0.02 Å). However, if this is accompanied by the destruction of the agostic geometry, this lengthening is more pronounced (about 0.04 Å). Most importantly, the C–H bond oriented toward the Ti atom is longer for molecules with an agostic geometry: about 0.02 Å for α -type and 0.04 Å for β -type geometries. Other minor changes, such as in the length of the C–C bonds, appear to be caused only by the deviation of the standard sp^2 or sp^3 hybridization schemes at the α -carbon.

To avoid the differences resulting from adding different substituents to the Ti atom (which could change the equilibrium in the C–Ti bond), and to distinguish the modifications induced solely by the supposed agostic interactions from those of pulling charge toward the fluorine atoms, we also studied compounds with mixed substituents at Ti, where several structures with the same number of F atoms may appear, being solely distinguished by their conformation, manifested in the element eclipsed to the closest C–H bond. It was found that, for example, for compounds with the chemical formula $H_3CCH_2TiFH_2$, corresponding to the two different **3b^e_H** and **3b^e_F** structures, the first was 0.8×10^{-3} au more stable than the second. Similar values were found for the other isomers: **3c^e_H** and **3c^e_F**, 1.2×10^{-3} au; **4b^e_H** and **4b^e_F**, 2.3×10^{-3} au; **4c^e_H** and **4c^e_F**, 0.03×10^{-3} au; **5b^e_H** and **5b^e_F**, 5.3×10^{-3} au. For all of these, the first conformation was more stable, presenting an agostic geometry.

Alternative geometries with $\tau_1 > 100^\circ$ were explored for those compounds presenting an agostic geometry, but no stable one was found. In order to rule out completely the existence of these geometries, we made a detailed analysis of the PES of **3–5**. This also enabled the characterization of the energetic aspects of the agostic interactions, whenever they are found. In addition, this exploration includes the structures with mixed substituents, allowing the comparison of the relative stability of conformers differing in the nature of the substituent X closest to the agostic C–H bond.

For that purpose, the angle τ_1 was scanned from 80 to 180° in steps of 4°, optimizing the other variables at each step. Results for compound **4** are depicted in Figure 3, and those from **3** and **5** are provided as Figure S-4 in the Supporting Information.

The graphs are grouped, because of their similarity, depending on which type of substituent is eclipsed to the C–H bond.

It was found that, for all of the compounds studied, increasing the number of F atoms narrowed the main potential well around the stable conformation, but this does not necessarily imply that the agostic geometry is removed. Moreover, the number of F atoms is not related to the presence or absence of agostic geometries. In some particular cases, the presence of a single F atom is able to separate the H from the titanium, if placed adequately. This occurs whenever fluorine is placed in front of the C–H bond, suggesting that the repulsion between F and H atoms may be responsible for the removal of the agostic bonding, instead of the amount of charge around the metal center.

The PES plots showed that, for those molecules presenting β -agostic geometries, the curvature of the PES around $\tau_1 \approx 90^\circ$ is more pronounced than that in other parts of the graph, there being a perceptible local distortion of the PES curve of about 10° width and $\sim 2 \times 10^{-3}$ au depth. It is feasible that this feature is the energetic consequence of the presence of a true bonding interaction and that the overall PES is the result of adding two contributions: the harmonic one, resulting from the main bending of the $\angle H-C-Ti$ valence angle, whose contribution is minimum at $\tau_1 \approx 104^\circ$ or 120° , and the agostic interaction one, with a minimum at $\tau_1 \approx 90^\circ$. This feature is not present in the PES of the compounds presenting an α geometry, such as **2a**³⁸ and **5a**, where the curve is much smoother. In particular, **2a** presents two equivalent minima, and in **5a**, the shape of the PES is very similar to that from **2a**, but with a bias that removes the minimum at $\sim 90^\circ$ and reinforces that at $\sim 160^\circ$. The origin of this bias will be discussed below.

The QTAIM theory, apart from partitioning the molecular space, allows quantifying the number of bonds present in these molecules and represents a valuable tool in determining the atomic interactions. Figure 4 depicts the Laplacian of the electron density, $\nabla^2\rho(r)$, together with the bond paths, which identify the existence of bonds, as well as the main data for the BCPs. Complete BCP data, QTAIM charges, and Laplacian maps are provided in Tables S-5 and S-6 and Figure S-7, respectively, in the Supporting Information. From a rapid inspection of the Laplacian maps and bond paths, it can be seen that there is no systematic topological classification for the systems where the agostic geometries appear. For the β -type structures **3a** and **4a**, an agostic interaction can be readily identified via a bond path, linking the hydrogen atoms bonded to C and Ti, respectively, forming a five-membered HCCTiH ring, marked also with a ring critical point (RCP).

Surprisingly, the agostic interaction results in a BCP that links the alkyl hydrogen with the H bonded to Ti, in both **3a** and **4a**. We may wonder about the consequences of this particular bond path and whether this reflects an exclusive $H\cdots H$ interaction. There are two characteristic features of this bond path: the proximity between the BCP and RCP and its highly curved shape. The first indicates a low stability of the ring topology upon perturbation of the electron density. Nevertheless, although the difference between the values of the RCP and the $H\cdots H$ BCP is small, these are clearly distinguished in both their position and density values and its nature has been corroborated.⁵² It is expected that the particular choice of ligands for modeling the Ti complexes may affect these results. In sharp

(52) The persistence of the $H\cdots H$ BCP in **3a** and **4a** was verified with different methodologies (MP2 and CIS) and larger basis sets, including d functions for H atoms. In all cases, the bond path links the two hydrogen atoms.

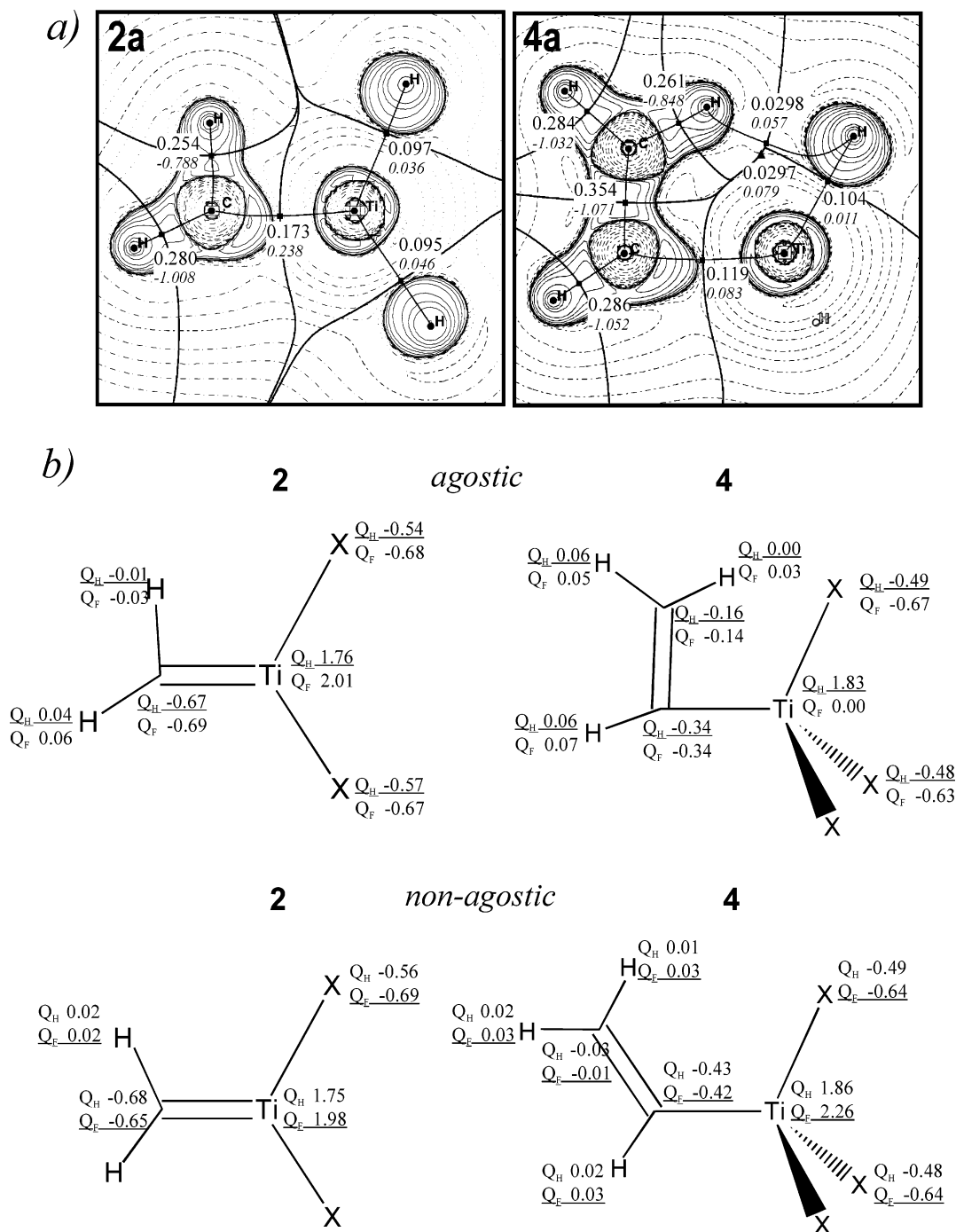


Figure 4. QTAIM data for **2** and **4**. (a) Laplacian plot of the electronic density for **2a** and **4a**, including the values of the electronic density $\rho(r)$ ($e a_0^{-3}$) and, in italics, its Laplacian $\nabla^2\rho(r)$ ($e a_0^{-5}$) measured at the BCP's. Bond paths are depicted with bold lines. Solid lines indicate charge-concentration zones, while dashed lines indicate charge-depletion zones. (b) QTAIM charges integrated over the atomic basins Q_H ($X = H$) and Q_F ($X = F$), for **2a,c** and **4a,d**, at agostic and nonagostic geometries. Depending on the compound, these correspond to the global minima or to frozen geometries, with fixed τ_1 values at 88 or 120°. Values resulting from the minimal structures are underlined.

contrast with the presence of bond paths in β complexes, α -type geometries (with similar τ_1 angles of about 88° and the same C–H bond lengthening as the β complexes) show no such bond path, neither with Ti nor with any adjacent H atom. This, accompanied by the distinct PES curves, prompts consistent differences between α - and β -agostic schemes.

Figure 4 shows the main characteristics of the BCPs found on compounds **2a** and **4a**. The remaining data for **1–5** with H and F substituents are given in Table S-5 in the Supporting Information. Regardless of whether the atomic diagram presents a bond path or not, most of the remaining QTAIM parameters were very similar for molecules with α - or β -agostic geometry.

In all cases, the BCP of the C–H bond closest to Ti presented a lower value of the electron density, $\rho(r)$, its Laplacian, $\nabla^2\rho(r)$, and energetic density, $E_d(r)$, than any other BCP for the C–H bonds of the same molecule (or in the corresponding compounds with F substituents), in agreement with a lengthened bond distance and a bond weakening. The only distinct feature is the highest ellipticity, ϵ , of the C–Ti bond in **2a**, but this is caused by the arrangement of the electron pairs around C, very similar to those present on the methylene anion CH_2^- . This occurs even for those compounds not showing agostic geometries, as in **2c**.

Other ellipticity values that merit attention are those of the C_α – C_β bonds in **3a** and **4a**, which show β -agostic interactions.

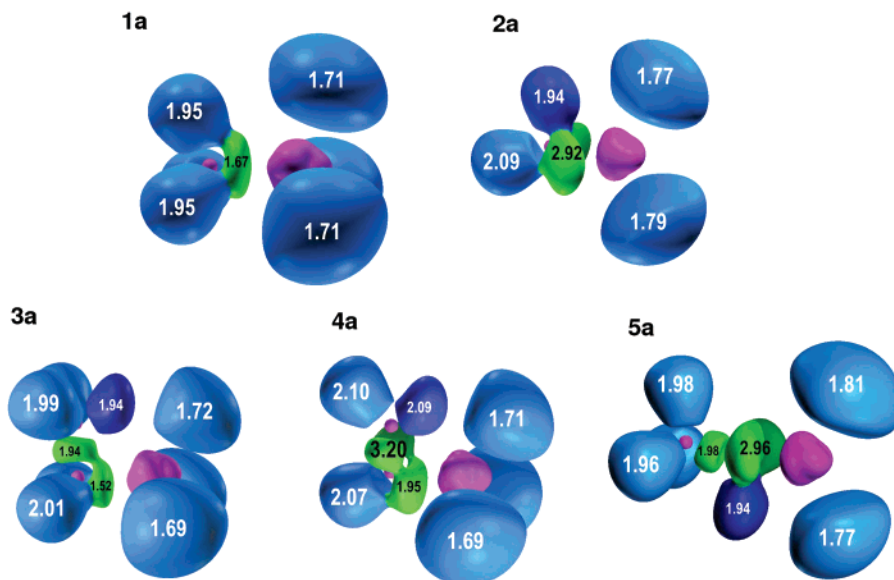


Figure 5. ELF isosurfaces of compounds **1a–5a** computed at a 0.7 ELF value. Numbering indicates the population of each basin. The color convention represents core basins in magenta, and the remaining valence basins are classified depending on the number of connections to core nuclear basins (synaptic order): red for monosynaptic, green for disynaptic, and cyan for disynaptic hydrogenated basins. Hydrogenated basins closest to Ti are highlighted in navy blue.

The anisotropy of these bonds is high and has a similar value, around 0.15. Nevertheless, comparing the values of those molecules with fluorine ligands, once the agostic interaction has been removed, the ellipticity recovers the nominal values for single and double bonds (ca. 0.0 and 0.3, respectively). This indicates that the agostic interaction has noticeable consequences in the neighbor bonds, and this is probably linked with the $C_{\alpha}-C_{\beta}$ bond reinforcement observed in β geometries. It can be concluded that agostic interactions result not only in a weakening of the C–H bond but also in a partial restructuring of the neighboring $C_{\alpha}-C_{\beta}$ bond. Determination of the causes of this feature is out of the scope of this article and requires further investigation.

Figure 4 also presents the population of the QTAIM atomic basins in **2a,c** and **4a,d**, in agostic and nonagostic conformations (see also Table S-6 in the Supporting Information). Depending on the compound, one of these conformations is the minimum of the PES, but the other constitutes a forced geometry with the angle τ_1 frozen at the arbitrary values of 88 and 120°, for agostic and nonagostic conformations, respectively. The charge values resulting from the stable conformation are underlined. This comparison is meant to elucidate how the charge is distributed and to show its dependence on the proximity to the titanium atom. The charge analysis indicates that, whenever a C–H bond approaches the titanium atom, the electronic population at the H atom closest to Ti is higher than that of the H not oriented toward the metal atom. This does not depend on whether or not the agostic geometry is caused by a bond (as in the case of forcing a conformation with $\tau_1 = 88^\circ$). For example, in **2a**, where the minimum geometry shows a agostic-like bent geometry, the agostic H is 0.05 e more negative than the neighboring H. Nevertheless, this effect is even more pronounced for **2c** with $\tau_1 = 88^\circ$, in which the agostic conformation has been forced artificially. Therefore, it can be assumed that this effect is not linked to the presence of a hypothetical agostic bond with titanium but, rather, is an effect of the proximity of any metal atom. This charge distinction is normally between 0.2 and 0.6 e.

Because of these differences, the ELF was also analyzed. ELF isosurfaces for **1a–5a** are plotted in Figure 5 for a complementary discussion of the electronic arrangement in these

molecules. ELF basins and population for compounds with X = F are plotted in Figure S-8 in the Supporting Information. For those compounds presenting agostic geometries, no basin appeared between the C–H valence basin and the metal-core basin. The only visible effect is a reduction in both the volume and population of the C–H valence basin closest to the metal (basins shown in navy blue). This agrees with the previously observed BCP weakening of this C–H bond and bond lengthening. For β geometries, the volume reduction is greater, and an incipient deformation of the basin toward the Ti atom is noticeable, although this effect is very reduced.

Therefore, the use of the term “bond” is questionable in qualifying the α -agostic geometries. To date, a clear rationalization of the causes that generate the agostic bonding has, in general, not been reported. Some hypotheses have been proposed, however, such as the assimilation to hydrogen bonding³ or the statement that the attraction is of an electrostatic nature. Hydrogen bonding has been ruled out by Popelier and Logothetis,¹⁸ from geometrical and electronic standpoints. However, the most accepted explanation is based on MO theory, which affirms that an interaction is caused by an overlapping of a d orbital from the metal with those from the hydrogen. This hypothesis, although plausible because metal d orbitals rule all of the behavior of transition metals, merits a rational confirmation. If it were true that overlapping of the metal’s d orbital with those of the hydrogen atoms is the cause of the bonding, this would be valid also for intermolecular bonding. From a recent review on hydrogen–metal interactions by Baratta et al.,²⁰ an exhaustive search for experimental crystallographic data in the Cambridge Structural Database for evidence of $H\cdots M$ interactions was performed, revealing only two structures where these were present.^{53,54}

This scarcity of experimental data prompted us to search for dimers where two simultaneous $H\cdots Ti$ interactions were present, but all attempts to find these failed. Complementary calculations on other kinds of dimers, where a maximum number of $H\cdots H$

(53) Evans, D. R.; Drovetskaya, T.; Bau, R.; Reed, C. A.; Boyd, P. D. *W. J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3633.

(54) Cotton, F. A.; Hillard, E. A.; Murillo, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5658.

contacts was present,⁵⁵ showed that long-range electrostatic attraction between the hydrogen atoms bonded to the titanium and those bonded to the carbon atoms was stronger if hydrogens were bonded to α -carbons, the attraction with β -hydrogens being negligible. This is compatible with the PES curve drawn for compound **5a**. This curve notably resembles that of **2a** but is skewed. The bias and, consequently, the differentiation of the two minima is caused by a greater long-range electrostatic attraction between the titanium substituents and the alkyl hydrogen atoms. The attraction is stronger for α -hydrogen atoms, thus making the α -agostic geometries preferable over the β ones, although the same curvature is still visible. In **5a**, as in **2a**, due to the characteristics of the C–Ti bond, the symmetric double well appears; however, due to the aforementioned attraction, the α arrangement is more favorable than the β one, but in neither case is there a bond linking these.

Given the fact that alkyl hydrogen atoms have been observed to be attracted toward the Ti center, it could have been expected that the methyl groups of **5a** have been directed toward the Ti atom, resulting in a β geometry with a τ_1 angle near 90° , this time being favored by two effects: the double minima of the alkylidene around Ti, because of the repulsion with the C lone pairs, and a possible agostic interaction. Surprisingly, this does not take place, as **5a** shows a τ_1 angle of 160.4° , preferring the α over the β geometry. According to the PES, it can be seen that the plot for **5a** resembles that of **2a**, but with a contribution that polarizes the graph, destabilizing the minimum at lower τ_1 values and stabilizing that at high values, similar to a long-range electrostatic attraction or repulsion. This is another example of how the presence or absence of agostic interactions is difficult to predict. In principle, **5a** showed the same or even more characteristics as **3a** for favoring a β -agostic geometry, but this was not found.

Complementary to the plot of the ELF for the stable structures, a similar analysis was performed over each individual structure resulting from the PES relaxed scan for **2a**, relative to the variation of the τ_1 angle. The ELF was computed, plotted, and added together as an animation, which is given in the Supporting Information. Here, ELF pictures were taken at a value of 0.8, for a better visualization of all basins, including the cores. In this animation, it is observed how the two CH₂ disynaptic valence basins vary their shape, depending on the orientation angle τ_1 . In all cases, the two basins appear fused together, but for angles close to 120° , when these basins are placed exactly between the C and Ti atoms, the junction between those basins becomes thinner while, simultaneously, the basins are lengthened. Nevertheless, during this process the population of the basins remains almost constant (2.92 e for both). Notably, the movement of the CH₂ unit is accompanied by a slight change of orientation of the lobes of the Ti core basins, in such a manner that these keep pointing to the CH₂ valence basins instead of to the carbon core. The situation is almost identical with that for the metal alkylidene, H₂CTi,³⁸ where two equivalent minima were also found, but these could not be caused by the interactions with the Ti substituents, because there are none.

From all the above, it can be affirmed that there are very low indications of the existence of a proper bonding in those α -agostic-like geometries. All analyses point to a short-range repulsion between the Ti core and the alkylidene C lone pairs as the cause of the close H \cdots Ti distances found in **2a** and **5a**.

Additionally, the F substituents bonded to titanium seem to disrupt α -agostic geometries as well as β -agostic interactions. The main cause of this is found in not only the repulsion between F and H atoms but also, for **2** and **5**, the higher electronic pull from the metal to the F atoms. This, in turn, results in a lower electron population at the Ti center, thereby reducing the size of its core basins and diminishing the close-range repulsion, with a consequent flattening of the double-well potential curve.

In a search for additional confirmation, the differences between α and β arrangements were examined. If the causes of α and β approximations were not the same, they would react differently to an artificial elongation of the C–Ti bond. For the more flexible C–Ti bonds present in **2a** and **5a**, if a short-range repulsion were the cause of the α interaction, lengthening the bond would reduce the repulsion and eliminate the H \cdots Ti approach. If, on the other hand, the two alternative and equivalent agostic bonds were the cause of the two minima, then stretching the bond would not affect the existence of the agostic conformations.

For this purpose, the PES curves were plotted and displayed in Figure 6 for **2a–5a**. These are determined at fixed Ti–C bond distances, considered here as parameters. The bond distances are fixed values starting from the equilibrium C–Ti bond distances for each compound, increased in steps of 0.05 Å.

From the curves, it can be seen that, for **2a**, the double well disappears as the C–Ti distance increases, with a sensible reduction in the central maximum, indicating a reduction of the repulsion between the titanium core and the carbon lone pairs. On the other hand, for **3a** and **4a** where a bond path appears, a similar elongation does not noticeably affect the attraction to the Ti center, as the close H \cdots Ti distances are preserved. Even more, the curves show how the minimum is slightly displaced to more acute angles, confirming the agostic interaction.

Nevertheless, for **5a**, the scheme is somewhat different, because of the presence of the aforementioned bias. After the C $_{\alpha}$ atom was retracted from the Ti up to 0.150 Å, the curve changes from having two concave regions and one convex region to a uniformly concave curve. Although the minimum of the curve does not turn out to be 120° , the τ_1 angle is reduced from 160 to 155° . The fact that the β geometry is not preferred even after eliminating the causes of the α geometry in **5a** indicates that the precise conditions to induce β -agostic bonding are still unknown, because the β carbon (sp²) presents the same characteristics as in **4a**, the latter presenting an agostic interaction.

Conclusions

Substantial differences between α - and β -agostic geometries for organotitanium compounds have been found from geometrical and electronic energy standpoints, together with the QTAIM and ELF analyses. From the data calculated, it can be concluded that the term “ α -agostic bond” should be avoided. We recommend using the alternative expression “ α -agostic geometry”. Here, the term agostic is preserved because hydrogen and metal atoms are close, but, in order to eliminate a possible misunderstanding, the absence of any kind of bond linking the two atoms should be stressed.

Three main reasons underlie this conclusion: the absence of QTAIM bond paths, the characteristic potential well present on the PES for β - but not for α -agostic geometries, and the repulsion between the carbon valence basins and the metal core shells, shown clearly by the ELF results. The differences found may apply to other transition metals, and research on this topic is under way.

(55) The geometries tested presented aligned C $_{\alpha}$ –Ti \cdots C $_{\beta}$ –C $_{\alpha}$ and C $_{\alpha}$ –Ti \cdots C $_{\alpha}$ –Ti bonds for each kind of interaction, in a manner that Ti substituents of the first monomer and H's of the second monomer are eclipsed with each other.

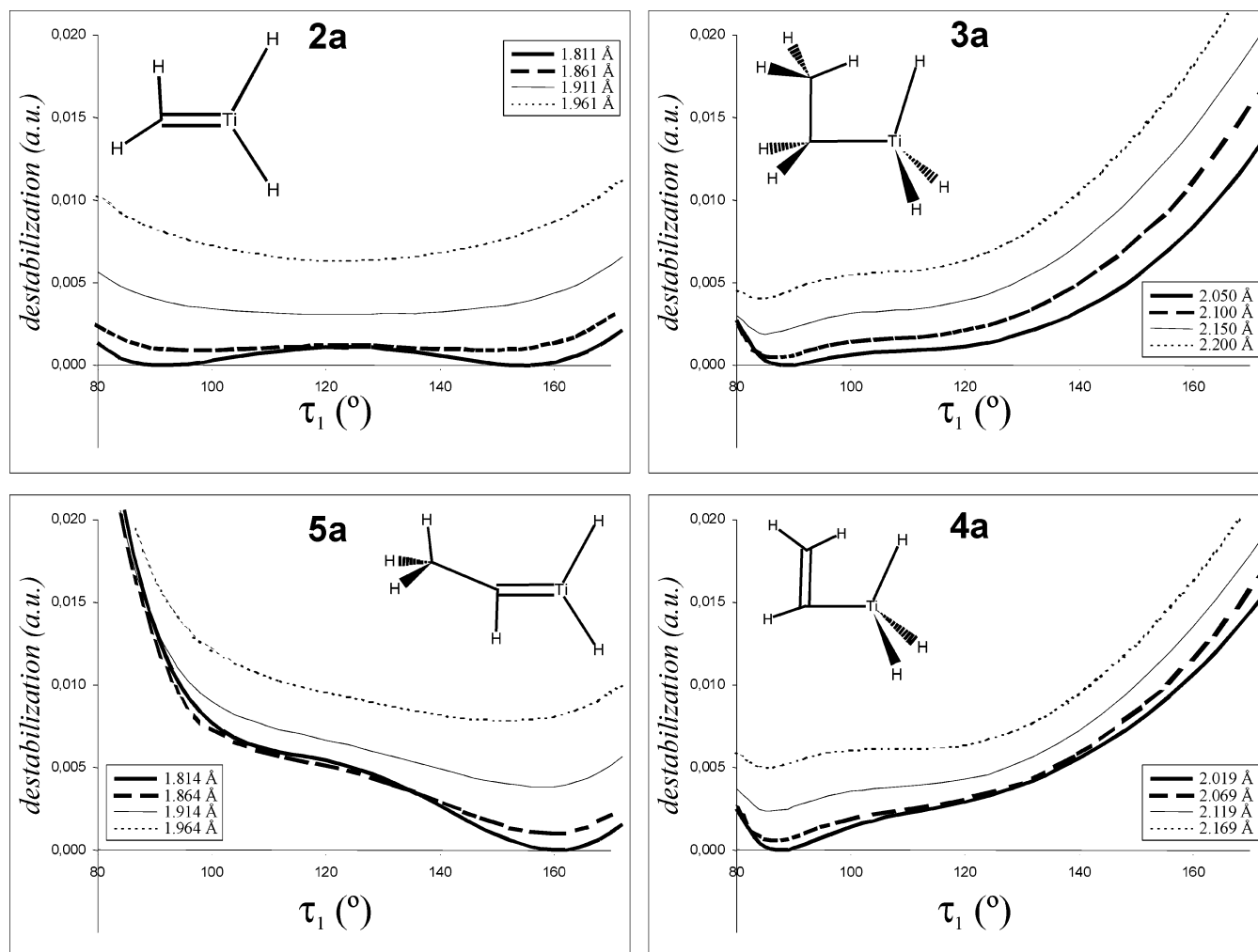


Figure 6. Potential-energy curves corresponding to the variation of τ_1 angle, measured at different C–Ti bond distances, in steps of 0.05 Å from the equilibrium bond distance, for **2a** and **4a**.

The α -agostic geometrical arrangement occurs only for alkylidenes **2** and **5**, for which the particular distribution of the C_α electron pairs conditions their whole behavior. Distinct from those alkylmetal compounds with a β -agostic bond, where a QTAIM bond path is measurable, α -agostic geometries do not show such a bond path, indicating the absence of interaction between the H and the metal or with any of its substituents.

With regard to the PES curves resulting from varying the $\angle Ti-C_\alpha-H$ (or $\angle Ti-C_\alpha-C_\beta$) valence angle (τ_1), those from α and β are remarkably different. While α -agostic geometries show a mostly symmetric and smooth PES with low curvature, the β ones show, contained in the main bending well, a secondary narrow potential well of about 5×10^{-3} au depth, at values of τ_1 near 90° , which correspond to the shallow agostic bonding contribution. Furthermore, this feature is shown to depend on the carbon–metal distance: for α geometries, after lengthening Ti– C_α by about 0.1 Å, the double-well curve turns into a single-well curve, while for β -agostic structures the described narrow potential well persists, even if the C–Ti bond length is increased by 0.2 Å. This indicates that the nature and causes of α and β are different because, while β -agostic bonds maintain their characteristics, independently from the C–Ti bond, the close $H \cdots Ti$ distances in α -agostic geometries are merely a phenomenon caused by the short-distance repulsion between the metal core and the carbon valence basins, this repulsion disappearing after a minor lengthening of the C–Ti bond.

Finally, the ELF analysis of **2** and **5** together with the fact that, while varying the τ_1 angle, the C–Ti bond distance is lengthened when the C_α ELF basins are placed directly between the Ti and C atom indicates a repulsion between the lone pairs from the carbon and the metal core. This repulsion is responsible for the α -agostic arrangement and therefore cannot be considered to be a bond. Instead, these conformations represent a particular form to stabilize the ionic C–Ti bond with the shortest possible bond distance, causing indirectly the α -hydrogen atoms to be placed close to Ti. Moreover, QTAIM results revealed that β -agostic interactions present a bond path, with a measurable ring critical point, while in α -agostic geometries these are missing, this stressing the differences between α and β geometries.

Overall, the effect of halide substituents next to the metal atom has two main consequences. First, the electronic pull from the Ti atom deepens the potential well for the bending of the τ_1 angle. This is caused by an increase in the positive charge at the Ti, thus reinforcing the electrostatic attraction in the C–Ti ionic bond. Second, the presence of a single F atom, placed in an eclipsed position, repels the H atom and destroys the β -agostic interactions and the α -agostic arrangement, yielding τ_1 angles near 104° or 120° .

Acknowledgment. This work has been financed by the Ministerio de Ciencia y Tecnología BQU2002-01207. I.V., S.M. and J.A.D. thank the Centro y Servicios de Informática, Redes y

Comunicación (CSIRC), Universidad de Granada, for providing the computing time. Mr. David Nesbitt revised the English manuscript.

Supporting Information Available: Tables giving geometric and QTAIM data calculated at the MP2 level, figures giving geometrical representations of all optimized geometries, examples

of Newman projections of possible conformers, PES of **3** and **5**, complete QTAIM data and Laplacian maps for **1–5**, and ELF isosurfaces for compounds with fluorine substituents, and an animation of the ELF isosurfaces for **2a**. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

OM0608197

8.3 Artículo nº2: *J. Phys. Chem. A* 2008, 112, 3414.

Evidence of an Unexpectedly Long C–C Bond ($>2.7 \text{ \AA}$) in 1,3-Metalladiyne Complexes $[\text{Cp}_2\text{MCCR}]_2$ (M = Ti, Zr): QTAIM and ELF Analyses

Isaac Vidal, Santiago Melchor, and José A. Dobado*

Grupo de Modelización y Diseño Molecular, Departamento de Química Orgánica, Universidad de Granada, Granada, Spain

Received: July 10, 2007; In Final Form: January 10, 2008

Topological analyses of the electron density using the quantum theory of atoms in molecules (QTAIM) and electron localization function (ELF) have been carried out, at the B3LYP/DGVZVP and MP2/DGVZVP theoretical levels, on different 1,3-metalladiyne cyclic compounds $[\text{Cp}_2\text{M}(\text{CCR})]_2$, (M = Ti, Zr; R = F, CH_3 , H, SiH_3). The QTAIM results indicate the presence of an extraordinarily long C–C bond (in a 2.7–3.0 \AA range) connecting the CCR moieties, contrary to the common geometrical assumption of a M–M bond in similar metallacycles. The existence of this C–C bond is also supported by the distinct consequences on the reaction profiles for the Ti and Zr complexes, the CC oxidative coupling reactions being favored only for the Ti complexes. Moreover, the consequences of this bonding in the coupling/cleavage reactions of these metallacyclic complexes are reported and analyzed, revealing the transcendence of these long-range bonds in the overall behavior of these compounds.

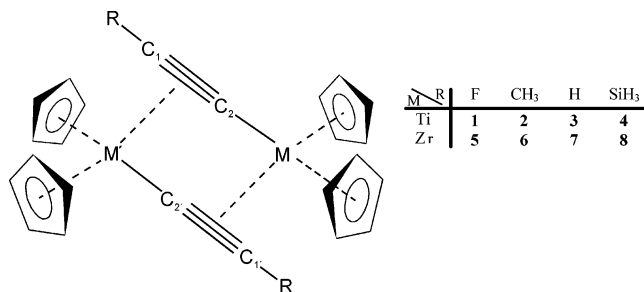
Introduction

The discovery of several long $\text{C}\cdots\text{C}$ bonds in the range of 1.6–3.5 \AA has been reported in organic molecules such as ortho-carboranes,¹ 3,8-dichlorocyclobuta[*b*]naphthalene derivatives,² and tetracyanoethylene anion dimers,³ which constitute a challenge to the conventional bonding models. When compared to the length of any standard C–C bond, these bonds seem to have extraordinary length, which generally causes them to be disregarded as proper bonds. Their potential relevance as long-range mediators prompts their study to discover whether these bonds are strong enough to play a role in molecular reactivity.

Usually, in organometallic compounds, the presence of a metal atom results in a complete disruption of the normal behavior of organic molecules. This is the reason underlying their numerous applications in many chemical processes, such as in organic synthesis,⁴ dehydrogenation reactions,⁵ polymerization reactions,⁶ and stereospecific reactions.⁴ It is also known that metal atoms may induce weak interactions which, as the determination of the bond connectivity, sometimes are hard to determine.⁷ For example, we have recently studied⁸ the nature of the agostic bonds,^{9,10} suggesting that some of the formerly considered α -agostic bonds are better viewed as agostic geometries, with no bonding to the metal, in which the hydrogen approximation is not caused by its bonding to the metal atom.

One of these reactions, in which weak interactions with metal atoms govern their geometrical structure, is the metal-catalyzed oxidative coupling of alkynes mediated by Ti atoms,¹¹ in which the 1,3-titanadiyne (see Scheme 1) plays a key role. These metallacyclic compounds, which were first isolated by Teuben,¹² participate also in other catalytic reactions applied to industrial processes,¹³ acting as intermediates in the oxidative coupling reaction (see Scheme 2) of two phenylethynyl anions in the presence of two $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$ groups and resulting in a strained but stable phenylbuta-1,4-diene product. Similar Zr-based complexes

SCHEME 1: General Molecular Arrangement of the Different 1,3-Metalladiyne Compounds Studied in This Work (1–8), Indicating the Specific Combination of R Groups and M Metal Atoms

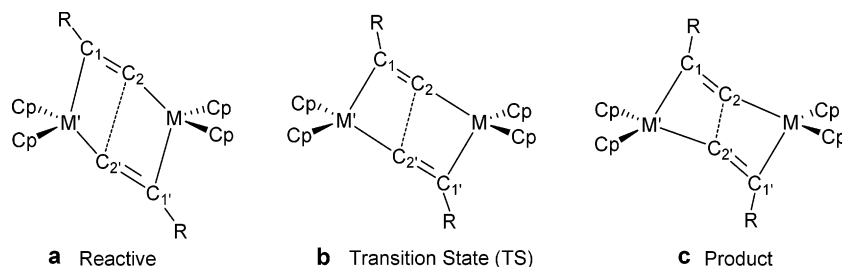


were prepared also by Erker,¹⁴ but in contrast to Ti analogues, these do not yield the oxidative coupling reaction.^{14,15}

Bonding connectivity has constantly been an issue for these compounds because of the difficult determination of bonding interactions. Several models have been proposed to explain the interactions that yield such structures. Depending on the strength of each $\text{C}\cdots\text{Ti}$ interaction, these molecules can be viewed as dimers or proper metallacycles.¹¹ Despite having an ambiguous bonding structure, these compounds present notable stability. Moreover, another consequence of such labile bonds is a not fully understood reactivity.

The existence of a possible $\text{Ti}\cdots\text{Ti}$ bond was suggested by Stucky et al. to explain the observed diamagnetism.¹¹ The presence of a $\text{C}\cdots\text{C}$ bond was implicitly rejected, possibly to the large interatomic $\text{C}\cdots\text{C}$ distance ($\sim 2.7 \text{ \AA}$), presumed incompatible with bonding.¹⁶ Nevertheless, in the 1980s, a pioneering study by Jemmis,¹⁷ using the isolobal analogy from Extended Hückel and MNDO calculations, suggested the presence of a long-distance slight $\text{C}\cdots\text{C}$ interaction in Ti compounds, stating: “There is a slight bonding interaction that seems to develop.” This, according to them does not lead to new C–C bond with Zr but does so with Ti. To the best of our

* Author to whom correspondence should be addressed. E-mail: dobado@ugr.es.

SCHEME 2: Schematic Structural Representation of the Geometries Adopted by the Reactive (a), TS (b), and Product (c) Molecules Calculated in the Present Work (1–8)

knowledge, no further studies supporting this idea, with links to the findings reported here, have been published.

Other comparative studies on these kinds of complexes were carried out by Rosenthal,¹⁸ who analyzed in depth the coupling reactivity with Ti and Zr, oriented to synthetic applications in the metathesis reaction of 1,3-diyne. Nevertheless, the reasons why the Ti complexes are able to conduct the coupling reactions, while Zr does not, are still unknown.

However, the problem of distinguishing a bond within a complex molecular structure is not only associated with organometallic complexes but is ubiquitous in chemistry. As happens for other structures,^{7,19} the existence of bonds is not always linked to the geometrical parameters (mainly short internuclear distances).

The bond concept, although being extremely useful for the chemist, is not an observable, in terms of quantum mechanics and therefore is subject to interpretation. Chemical models that include bonds as building blocks are usually forced to determine the existence or absence of bonds between atoms. Such theories are not always able to describe bonds properly, and therefore, determining the existence or absence of a bond could be somewhat arbitrary.

Geometric conditions are not the unique requirements for determine the presence of a bond, but electron arrangement has to be an integral part of the bond definition. Molecules are not a mere superposition of atoms, but atoms are glued together through bonds. The chemical ability of distinguishing an atom or functional group within a molecule implies that these retain their identity, so it is usually considered that bonds are entities that join atoms, these preserving part of their individual properties. At this point, given that molecular space can be divided into fragments (called open systems) in which the Schrödinger equation may be solved individually, it is reasonable to think that bonds are related to the boundary conditions between these open systems.

Based in these ideas, the theory that is able to identify the connectivity of bonds within molecules is the Quantum Theory of Atoms in Molecules (QTAIM), which has been also applied for characterization of long C–C bonds in tetracyanoethylene dimers³ and ortho-carboranes.¹ The QTAIM, together with the analysis of the electron localization function (ELF) are useful tools for the identification of chemical structures (including bonding connectivity) and coupled electron pairs, respectively. Both approaches have been applied successfully to the characterization of other organometallic compounds.^{8,20,21} Therefore, the main purpose of this work is to rationalize the bonding scheme for a set of different titana- and zirconadiyne complexes and uncover the causes of their distinct reactivity led by Ti and Zr atoms, within the framework of the QTAIM theory and ELF analysis. This has resulted in the identification of an uncommon C–C bond in 1,3-dimetallacycles, with bond lengths of about 2.7 Å. This finding corresponds to the above-mentioned

prediction made by Jemmis.¹⁷ Today, thanks to the availability of appropriate methodologies for the characterization of chemical bonding, we are able to uncover the presence of such bonds, which remained disregarded until now. Additionally, the consequences of this bonding in the reactivity of these metal-lacyclic complexes are reported and analyzed, revealing the transcendence of these long-range bonds in the overall behavior of these compounds.

Methodology

Calculations based on density functional theory (DFT) and MP2 were performed with the Gaussian03 package²² for the determination of the geometries of the studied molecules, as well as for the further analysis of the resulting wavefunction. We used Becke's three-parameter functional²³ with the exchange potential of Lee, Yang, and Parr²⁴ (B3LYP), as in previous calculations on related organometallic compounds.⁸ Nevertheless, the most relevant data of this work have been calculated also at the MP2 level (full core),²⁵ in order to validate the DFT results (see Table S-1). We chose the DGauss DZVP polarized DFT orbital basis sets for all atoms, coded in the Gaussian program as DGDZVP^{26,27} which for Ti and Zr atoms acquires the (15s9p5d)/[5s3p2d] and (18s12p9d)/[6s5p3d] form, respectively. Although DGDZVP basis set lacks f functions for Ti and Zr, the validity of the geometric results arising from this basis set have been compared for compound **4a** against a more complete basis set including f and g functions, such as the Wachters–Hay function, which presents the form (15s11p6d3fg)/[10s7p4d3fg], employing the 6-311++G** basis set for the rest of the molecule. Results (see Table S-1) indicate no substantial geometric difference arising from the use of f and g functions. Also, the inclusion of the relativistic effects was considered in this work performing calculations on Zr complexes, using SBKJC²⁸ relativistic effective core potentials for Zr atoms and the DGDZVP basis set for the remaining atoms. Nevertheless, the geometries resulting from these calculations do not vary substantially, the C₂–C_{2'} distances being even lower than those at B3LYP/DGDZVP, and the energetic reaction profiles present almost no differences in comparison to the theoretical level chosen for this work (B3LYP/DGDZVP). For instance, Zr–C distances are systematically shorter with SBKJC in about 0.01 Å, while activation energies in the case of Zr compounds presenting the long C–C bond is 0.2 kcal·mol⁻¹ higher with SBKJC, in the rest of the cases being 1 kcal·mol⁻¹ lower. In any case, no substantial difference can be appreciated. A complete geometrical comparison of these two methods can be found in Tables S-3 and S-4 in the Supporting Information.

The stability^{29,30} of the wavefunctions of all structures was checked through a relaxation of the wavefunction under various constraints: these comprise allowing an RHF determinant to become UHF or the orbitals to become complex. The results confirmed a singlet ground-state for all the structures. The local

stability of all structures was checked through the eigenvalues of the matrix of second derivatives (Hessian); all energetic minima presented no imaginary frequencies, while transition states (TS) presented a single imaginary frequency. Eventually the potential energy surface of these compounds were explored by performing a relaxed scan, in which the C₂–C_{2'} distance was fixed and the rest of the geometrical parameters optimized.

The study of the bonding scheme present in these compounds was performed with the QTAIM^{31–33} and ELF^{34–37} methodologies. In QTAIM theory, the electron density topological analysis provides an accurate definition of the chemical concepts of atom, bond, and structure, as pointed out by Bader.^{31–33} This theory allows the partition of the molecular space into separate regions associated with atoms, and thus an atom in a molecule is defined as the region of the space delimited by zero flux surfaces. For each point contained in the atomic basin, the gradient paths of the electron density lead to the atomic center with which the basin is associated. From the previous definition, the concept of bond between two atoms arises naturally: within a molecular system at equilibrium, two atoms are said to be bonded if they share a common interatomic surface (the zero-flux surface) through which they can interact, as is a common boundary condition for the independent resolution of the Schrödinger equation for each basin, this being the reason why atomic basins are also referred to as “*open systems*”. This bonding condition is satisfied when there is a point (contained into the zero-flux surface) where the electron density is a minimum in a specific direction in space but a maximum in the plane perpendicular to it. These points are known as bond critical points (BCP), and the pair of gradient paths that connect the BCPs with each nucleus is referred to as the atomic interaction line or bond path.

With respect to the ELF function, this was first introduced by Becke and Edgecombe³⁴ and reinterpreted by Silvi and Savin³⁵ as a measure of the excess of local kinetic energy due to Pauli's exclusion principle, in comparison to a uniform electron gas. The ELF analyses, which is found elsewhere,^{35–37} yield values are between 0 and 1. Values close to 1 indicate electron pairing at that point, whereas values near 0 are usually found in regions between electron pairs. As in QTAIM analysis, it is possible to divide the molecular domain in basins grouped around the ELF attractors. From a chemical standpoint, basins can be classified as being of core, valence, or hydrogenated. If the basin does not contain a nuclei, it is called a valence basin, whereas if it contains a nucleus other than a proton it is called a core basin, or hydrogenated if a proton is inside the basin. Valence basins are characterized by the number of core basins with which they are connected, and this is known as the synaptic order.³⁸ So, it provides valuable information about the location, size, population, and multiplicity of bonds, and most important, the degree of bond character reduction in those situations where the bond connectivity is not clear.

QTAIM data at the BCPs were calculated with MORPHY98,^{39–41} while charges were integrated with AIM2000 Software.⁴² ELF was computed with ToPMod,³⁸ and isosurfaces were rendered with SciAn⁴³ visualization package.

Theoretical calculations were performed within these selected systems, and the geometry resulting from the optimization was compared to the closest structures for which X-ray data are available,^{44,45} the formula differing only in the R substituent, Si(CH₃)₃. These structures (YATRAM, SAJCEL) were found in the Cambridge Structural Database (CSD).⁴⁶

Results and Discussion

A. Geometrical and Energetic Features. As mentioned in the Introduction, a long C–C bond has been identified in some

of 1,3-metalladiynes by the QTAIM analysis from B3LYP calculations. In addition, MP2 calculations were carried out for compound **4a**, in order to compare their results (See Table S-1 for geometric details and Figure S-14 for a representation of the C–C bond identified at the MP2 level). For the purpose of characterizing the origins and consequences of such bond, we have selected a set of model compounds with Ti and Zr modified with different substituents R = F, CH₃, H, and SiH₃. Two cyclopentadienyl (Cp) units were also attached to each metal atom as ligands, for a better modeling of the systems for which experimental data is available. Therefore, complexes can be viewed as the dimers of the organometallic compound Cp₂M–C≡C–R. The specific combination of metal atom M and substituent R are noted from **1** to **8**, corresponding **1–4** to Ti compounds and **5–8** to Zr ones, as indicated in Scheme 1.

In this work, we also seek to study the final step of the CC oxidative coupling reaction mechanism, and for that purpose, we characterized the molecular structures corresponding to reactives, TSs and products of this particular step. These are identified with Latin letters **a–c**, respectively. To verify the accuracy of the chosen methodological procedure, we compared calculated geometries with the experimental X-ray data in Figure 1. The X-ray data available correspond to similar Ti⁴⁵ and Zr⁴⁴ compounds, differing only in the R substituent, Si(CH₃)₃.

The structures of the CC oxidative coupling reaction analyzed here (**a–c**) present a similar geometry, both CCM moieties lying in the same plane. Additionally, the Cp rings are located above and below that plane, with their hydrogen atoms alternating as in a gear. For the reactives, resulting from the different interactions between C and M atoms, the structure of [Cp₂M(CCR)]₂ can be viewed as a dimer, where C₂ atoms are strongly attached to M, but C₁ atoms are attracted only to the M atom of the other monomer (see Figure 1). As the coupling reaction follows, the C₂ atoms are mutually attracted, finally resulting in a continuous butadiene-like structure (**c**) with two MCp₂ units joined to the carbon chain. All of these structures (**a–c**) can be considered also as metallacycles, because QTAIM identifies at least one ring in all of them.

In overall, the agreement of the calculated geometries with the experimental values can be qualified as good. In comparison with MP2 calculations performed with the same basis set (see Table S-1 for a methodological comparison for **4a**, B3LYP yields better geometries, closer to the experimental X-ray data. In general, differences between experimental and calculated data for **4a** and **8a** (molecules which best match the experimental molecules) are below 0.03 Å, except for M···M distances, where the differences rise to 0.08 Å. In general, MP2 results overestimate bond distances, up to 0.1 Å. Additionally, the M–M distance is shown to be very sensible to the specific substituent, lying in a range of 3.49–3.60 Å for Ti compounds, and 3.55–3.66 Å for Zr ones.

Figure 1 depicts the main geometrical features for the Ti and Zr reactive compounds (**2a–8a**). The F-substituted equivalent complex was not found for **1a**, but this issue is addressed below in the discussion of the reaction profiles. The most significant result arises from the comparison of the M–C₂–M'–C_{2'} central moiety proportions, when comparing Ti and Zr complexes: proportions of the Ti-based compounds are notably wider than Zr-based ones, because, while the M···M distance remains almost similar (in an average of 3.56 Å for **1a–4a** and 3.60 Å for **5a–8a**), the C₂···C_{2'} distance for Zr compounds is 0.3 Å longer than in Ti ones. This results in a broadening of the central ring in the Ti structures. This trend is also observed in the X-ray

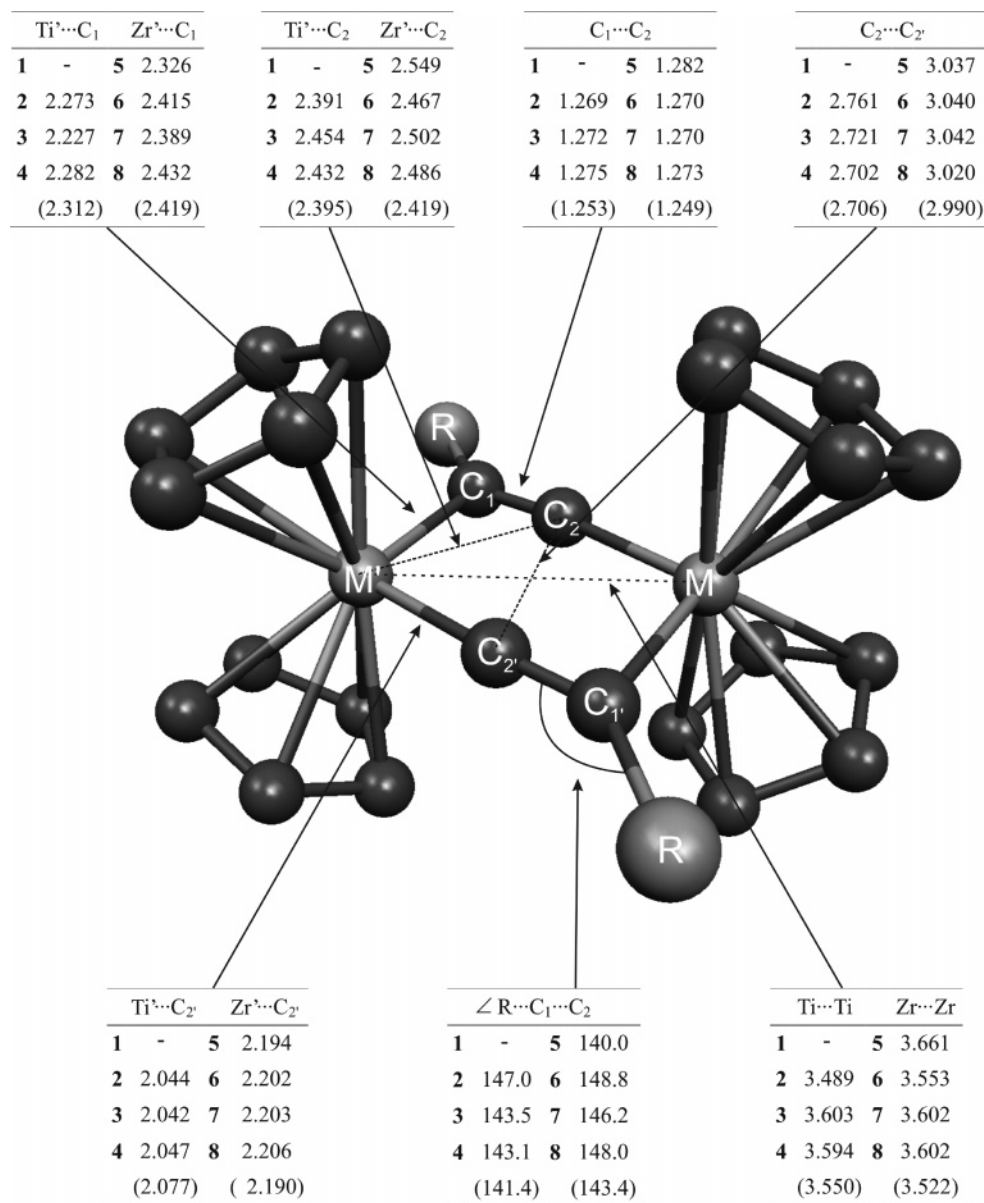


Figure 1. Geometrical parameters (angstroms and degrees) for **2a–8a** compounds calculated at the B3LYP/DGDZVP level. The experimental values appear in parentheses. All hydrogen atoms have been removed for clarity.

structures:^{44,45} M...M distance is always of about 3.5 Å, but the C₂...C_{2'} distance for Zr complexes is 0.3 Å greater.

Other geometric parameters that are increased from Ti to Zr are the M'–C₁ and M–C_{2'} bond distances but to a lesser magnitude. Both of these are increased from Ti to Zr by about 0.16 Å, a value very similar to the covalent bond radius difference for Ti and Zr (0.13 Å). The C₁...C₂ distance remains almost unchanged with the different R substituent and metal atoms studied.

If the above-mentioned differences in the geometries were caused by the increase in atom size from Ti to Zr, this would be reflected in an overall resizing of the whole structure. Instead, only distances from the metal to the nearest atoms augmented and the M...M distance remains constant. This was noticed by Jemmis in 1988,¹⁷ when it was associated with the possible existence of a M...M bond, which would be stronger for Zr than for Ti complexes. Nevertheless, although the strikingly C₂–C_{2'} distance reduction from Zr to Ti was still noticed by Jemmis in 1998,⁴⁷ the question of whether the different distances indicate a C₂–C_{2'} bond was left open.

The CC oxidative coupling reaction takes place following the compounds **a–c** indicated in Scheme 2. Simultaneous with the approaching of C₂ and C_{2'} atoms the ∠RC₁C₂ angle is reduced to almost 130° for the transition states **1b–8b** (see Table S-4, in the Supporting Information). Other minor effects may also be appreciated: the C₁–C₂ bond is lengthened by about 0.03 Å for Ti compounds, and more than 0.04 Å for Zr complexes. Also, M'–C₁ is reduced from **a** to **b** compounds to a higher degree (about 0.14 Å and 0.18 Å for Ti and Zr compounds, respectively). This trend continues until the final stabilization of the products **c**: larger C₁–C₂ and shorter M'–C₁ bond distances, with an even lower valence angle (See Table S-5, in the Supporting Information). All of this evolution seems to be the result of a progressive destruction of the C₁≡C₂ triple bond, this being converted gradually into a double bond. As a consequence of these bond-order reductions, the bonds surrounding the C₁–C₂ bond are reinforced, and thus the incipient M'–C₁ bond is strengthened (shortened) and a new C₂–C_{2'} is created.

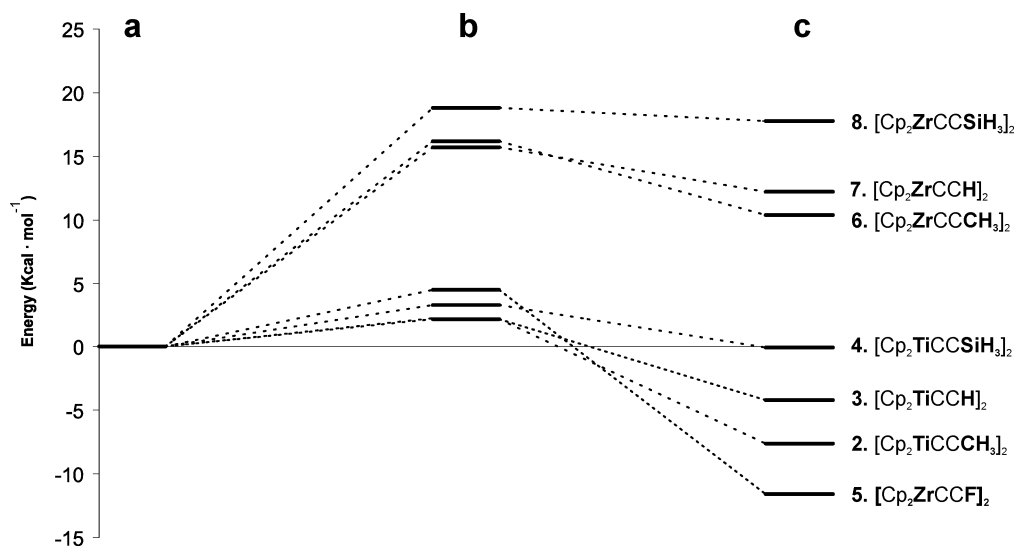


Figure 2. Relative energy profiles for **2–8** compounds in the last step of the CC oxidative coupling reaction of $[\text{Cp}_2\text{MCCR}]_2$ dimers, structures of TSs (b) and products (c). The reference origin is taken at the energy of the reactives (a). The values are corrected for the ZPVE.

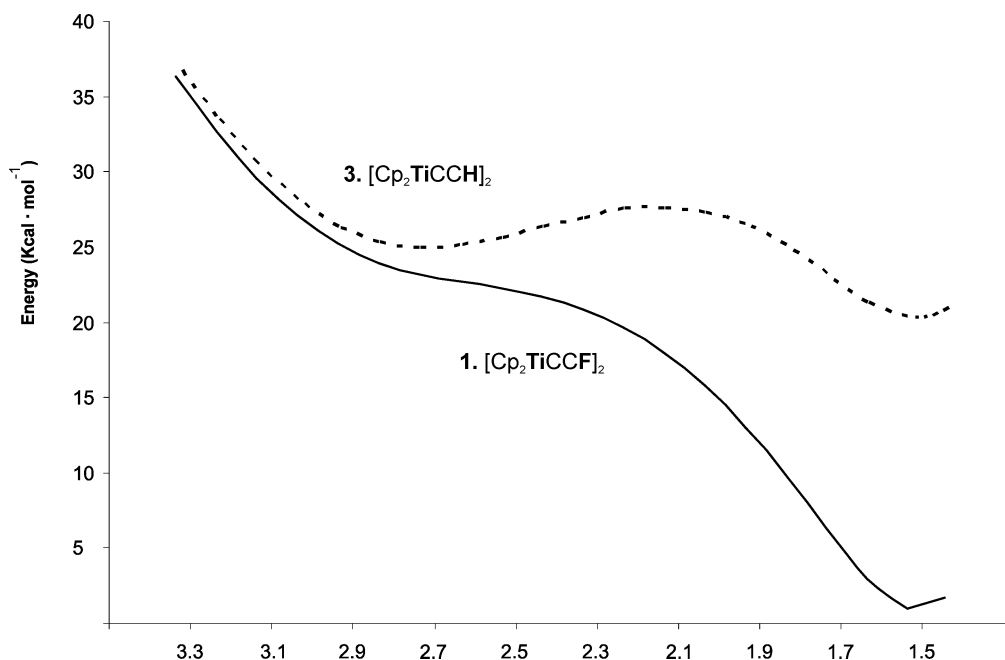


Figure 3. PES resulting from the variation of the $\text{C}_2\cdots\text{C}_2'$ distance in steps of 0.1 Å from 3.33 Å to 1.43 Å, for **1a** and **2a**. The x -axis is inverted for a better match with Figure 2.

Differences in the geometrical evolution of Ti and Zr compounds along the reaction path do not seem very evident, but the energetic profile of the reactions is appreciably different for all Ti and Zr compounds, as shown in Figure 2. For Ti complexes the reaction is exothermic, but by contrast, most Zr complexes yield to an endothermic reaction. Similarly, the reactions involving titanium yielded a low-energy barrier (about 3 kcal·mol⁻¹), while in most zirconium complexes these barriers were higher than 15 kcal·mol⁻¹, except for compound **5**, which presented an energy barrier of 5 kcal·mol⁻¹.

In order to determine the causes that avoided the finding of a reactive structure with fluorine within the Ti complexes (**1a**), an exploration of its potential energy surface (PES) has been carried out, and compared with that equivalent of structure **3a** with R = H (see Figure 3). In this picture, the energy of the system is calculated at fixed $\text{C}_2\text{--C}_2'$ distances, optimizing the remaining geometrical parameters. $\text{C}_2\text{--C}_2'$ distances for reactive structures (a) are about 2.9 Å, while distances for product structures (c) are near 1.5 Å. The main difference between PES

for **1** and **3** is found in the number of minima present in the curve. While **3** resulted in two minima (**3a** and **3c**), the curve for **1** resulted in a single minimum (**1c**). The shape of the curve corresponding to **1** indicates that neither **1a** nor **1b** exists, but an indentation near 2.9 Å and the deep energetic bias show the effects caused by the presence of fluorine. In comparison to **3**, F has promoted the reaction in such manner that has lowered the energy barrier below the former value of the reactive, stabilizing the products, and a PES curve with a single minimum is observed.

From all the above results, the different reaction profiles seem to be caused by the presence of Ti or Zr in these complexes. The distance between C_2 and C_2' depends strongly on the transition metal chosen, differing by a value much greater than the increase in atomic radius. Therefore, it might be asked whether the shorter $\text{C}_2\cdots\text{C}_2'$ distances for Ti complexes are related to the possible presence of a $\text{C}_2\text{--C}_2'$ bond. To answer this, we continue analyzing the arrangement of the electron distribution close to the center of the molecule.

B. Electronic Structure: QTAIM and ELF Analyses. The bond connectivity of these compounds is characterized within the QTAIM theory and the ELF analysis. If bonds were assigned using exclusively geometric criteria, as has been done implicitly in most of the literature,^{16,18} this would result in both C_1 and C_2 bonded to M' , forming a three-membered ring, and possibly a bond connecting both metal atoms. Nevertheless, QTAIM shows clearly neither a bond path connecting M' and C_2 nor a bond path connecting M and M' for all the molecules studied. Instead, for certain compounds, an *a priori* unexpected C_2 – C_2' bond is found. This bond is more frequent for Ti compounds than for Zr compounds. More precisely, all the Ti compounds studied present a bond path connecting C_2 and C_2' , while within the Zr compounds, only **5a** shows such a bond. Additionally, the complementary calculations carried with MP2 over **4a** results also in the presence of a C_2 – C_2' bond path. (See Figure S-14). From Figure 2, it can be seen that the relative energies for the products are grouped in two, with a clear energy gap between them. All reactions for which reactive compounds present a C_2 – C_2' bond (including **5**) are considerably more favorable than those which do not. This indicates that the presence of such a long bond is related to the distinct reaction profiles. For the consequences and properties of this unusual bond to be clarified, a comprehensive bond characterization through the QTAIM and ELF analysis has to be performed.

Figure 4 shows a plot of the Laplacian of the electron density, $\nabla^2\rho(r)$, for Ti and Zr compounds **2a** and **6a** ($R = \text{CH}_3$) as representatives of compounds where this bond is present or absent, which includes the bond paths and critical points found. In this plot, a BCP appears in the geometric center of M , M' , C_2 , and C_2' atoms, connecting the two carbon atoms. The presence of a central BCP is also reflected in the appearance of two RCP at both sides of the C_2 – C_2' bond. For the other compounds (mostly Zr-based compounds, **6a**–**8a**), the BCP is replaced by a ring critical point (RCP) located at the same position. Although Zr seems to avoid the presence of such bond, an exception can be found in compound **5a**, where a clear BCP connects C_2 and C_2' (see Table 1). This is due to the presence of the F atoms, as will be explained below.

These differences between Ti and Zr are added to the previously mentioned differing capability for yielding oxidative coupling reactions, properties which seem to be related to each other. Therefore, the possible link between these behaviors has to be addressed. It bears mentioning that the appearance of a BCP between C_2 and C_2' atoms does not solely constitute an indication of the local shape of the electron density but also points out that both carbon atomic basins share a zero-flux surface, a boundary condition that is directly associated with the interaction between the electrons belonging to each basin.^{31–33} The values of the electron density of this BCP may seem weak, but it has to be pointed out that, from the C_2 to the C_2' atom, the atomic interaction line crosses zones close to both metal atoms. Therefore, compared to the high-density zones arising from the presence of the metals, the existence of a maximum of the electron density in the plane perpendicular to the C_2 – C_2' bond (the BCP), precisely between the M atoms, emphasizes the relative strength of this interaction.

The C_2 – C_2' interaction can be characterized by the properties of the corresponding BCP; the value of the electron density is always about $0.035 \text{ e}\cdot\text{a}_0^{-3}$, (see Table 1 and Figure 4). This is a relatively low value, but its order of magnitude is even higher than those found in other weak interactions, such as hydrogen bonding (about $0.014 \text{ e}\cdot\text{a}_0^{-3}$).⁴⁸ The Laplacian of the electron density, $\nabla^2\rho(r)$, is positive, indicating the presence of a charge-

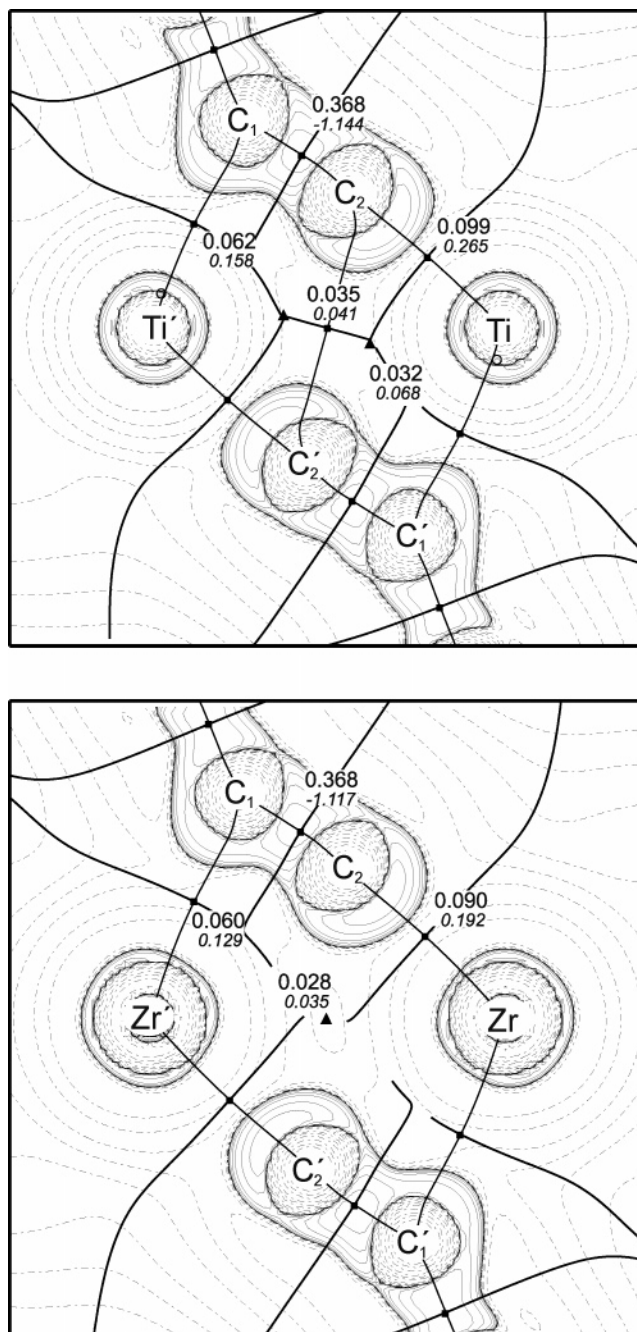


Figure 4. Laplacian plot of the electron density for **2a** (Ti) and **6a** (Zr), including the values of the electron density $\rho(r)$ ($\text{e}\cdot\text{a}_0^{-3}$), and, in italics, its Laplacian $\nabla^2\rho(r)$ ($\text{e}\cdot\text{a}_0^{-5}$) measured at the BCPs. The $\nabla^2\rho(r)$ contours begin at zero and increase (dashed contours) and decrease (solid contours) in steps of ± 0.02 , ± 0.04 , ± 0.08 , ± 0.2 , ± 0.4 , ± 0.8 , ± 2.0 , ± 4.0 , and ± 8.0 . The thick lines represent the atomic interaction lines joining the nuclei, solid squares represent the BCP, and solid triangles represent the RCP.

depletion zone associated with that BCP, as in most weak interactions. Despite the topological differences (different number of BCPs, RCPs, and bond paths) found between **2a** and **6a**, the remaining BCPs present similar values, but slight differences can be found in the C_2 – M' bond, where $\rho(r)$ is higher for compound **2a**.

Table 1 lists the properties of the main bonds, including the C_2 – C_2' BCPs for **2a**–**8a**. Noticeably, **5a** ($R = \text{F}$) is the only Zr compound where a BCP joins the C_2 and C_2' atoms. This raises the question as to whether the presence of a C_2 – C_2' bond

TABLE 1: Selected BCP Parameters for 1a–8a Calculated at the B3LYP/DZVP Level. Electron Density $\rho(r)$ ($e\cdot a_0^{-3}$), Its Laplacian, $\nabla^2\rho(r)$ ($e\cdot a_0^{-5}$), Electron Density Energy, $E_d(r)$ (hartree $\cdot a_0^{-3}$), and Ellipticity, ϵ . The Values for Zr Compounds Are in Parentheses

[Cp ₂ MCCR] ₂	R	$\rho(r)$ ($e\cdot a_0^{-3}$)		$\nabla^2\rho(r)$ ($e\cdot a_0^{-5}$)		$E_d(r)$ (hartree $\cdot a_0^{-3}$)		ϵ	
		Ti	Zr	Ti	Zr	Ti	Zr	Ti	Zr
				C_2-C_2'					
1a (5a)	F	–	(0.027)	–	(0.033)	–	(–0.01 1)	–	(6.581)
2a (6a)	CH ₃	0.035	–	0.041	–	–0.019	–	1.246	–
3a (7a)	H	0.034	–	0.042	–	–0.018	–	1.185	–
4a (8a)	SiH ₃	0.035	–	0.045	–	–0.019	–	1.247	–
				C_1-C_2					
1a (5a)	F	–	(0.358)	–	(–1.062)	–	(–0.679)	–	(0.277)
2a (6a)	CH ₃	0.368	(0.368)	–1.144	(–1.117)	–0.689	(–0.701)	0.166	(0.130)
3a (7a)	H	0.367	(0.368)	–1.145	(–1.160)	–0.678	(–0.684)	0.156	(0.121)
4a (8a)	SiH ₃	0.367	(0.369)	–1.108	(–1.161)	–0.698	(–0.682)	0.091	(0.061)
				$C1-M'$					
1a (5a)	F	–	(0.070)	–	(0.137)	–	(–0.068)	–	(0.173)
2a (6a)	CH ₃	0.062	(0.060)	0.158	(0.129)	–0.052	(–0.055)	0.423	(0.612)
3a (7a)	H	0.067	(0.061)	0.160	(0.128)	–0.056	(–0.056)	0.236	(0.435)
4a (8a)	SiH ₃	0.058	(0.055)	0.153	(0.131)	–0.048	(–0.051)	0.429	(0.806)
				C_2-M					
1a (5a)	F	–	(0.090)	–	(0.200)	–	(–0.101)	–	(0.212)
2a (6a)	CH ₃	0.099	(0.090)	0.265	(0.192)	–0.105	(–0.099)	0.232	(0.268)
3a (7a)	H	0.099	(0.089)	0.273	(0.197)	–0.107	(–0.100)	0.231	(0.276)
4a (8a)	SiH ₃	0.099	(0.089)	0.269	(0.194)	–0.106	(–0.099)	0.224	(0.262)

for **5a** is related to the absence of a Ti-based reactive structure **1a** (which would be equivalent to **5a**).

In both Ti and Zr complexes, the presence of fluorine causes the products to be much more stabilized. This can be seen for **1** in Figure 3, where although **1a** does not exist as a stable structure, one can extrapolate an estimate for the reaction energy from **1a** to **1c**. This value was estimated at about 25 kcal \cdot mol^{–1}, being exothermic.⁴⁹

On comparing the increase of product stability from compounds with R = H and R = F, we find that, for Ti compounds (**3** and **1**), the additional stabilization caused by F is of about 22 kcal \cdot mol^{–1}, very similar to the stabilization of Zr compounds (**7** and **5**), where the energy of the products is lower by about 20 kcal mol^{–1}. The difference is that, while for Ti compounds the reactions preserves (but increases) its exothermic character, for Zr, the reaction changes its reaction behavior from endothermic to exothermic one.

It is remarkable that reactions with a bond path in the reactive structures gave an exothermic energetic profile. Therefore, it can be concluded that there is a direct correlation between the distinct reactivity and the presence of a bond, and we can affirm that the presence of this new type of C–C bond is the reason behind the formation of the butadiene hydrocarbon in this particular oxidative coupling reaction with Ti-based complexes. Moreover, the topology differences between **2a–5a** and **6a–8a** is related to the different energetic profiles described (lower reaction barriers for the former), because passing from the reactives to the products for **6a–8a** requires the formation of a catastrophe point (usually structures with higher instability) leading to higher reaction barriers before the formation of the new C–C bond. This condition was already achieved in **2a–5a**; the topology does not need to be changed from **a** to **c**, and therefore the activation barrier of the reaction is lower.

In the case of **1a**, the F atom does not solely produce the C₂–C_{2'}, but overwhelmingly stabilizes the product structure **1c**, causing the disappearance of the reaction barrier and also avoiding the existence of the TS **1b** and the reactive **1a**.

All C₂–C_{2'} BCPs have properties similar to the BCP described above. Another parameter that shows remarkable values is ellipticity, with values up to 6.6 for compound **5a**.

TABLE 2: Integrated Electron Population over Selected QTAIM Atomic Basin of 1a–8a at the B3LYP/DGDZVP Level. See Scheme 1 for Atom Numbering.

		C ₁	C ₂	M
1a	[Cp ₂ TiCCF] ₂	–	–	–
2a	[Cp ₂ TiCCCH ₃] ₂	6.54	6.41	20.26
3a	[Cp ₂ TiCCH] ₂	6.48	6.54	20.26
4a	[Cp ₂ TiCCSiH ₃] ₂	6.91	6.68	20.27
5a	[Cp ₂ ZrCCF] ₂	6.05	6.33	38.08
6a	[Cp ₂ ZrCCCH ₃] ₂	6.61	6.40	38.11
7a	[Cp ₂ ZrCCH] ₂	6.63	6.46	38.11
8a	[Cp ₂ ZrCCSiH ₃] ₂	7.01	6.64	38.11

These high values are explained considering that the decay of the electron density from the BCP in the direction perpendicular to the molecular plane is much more pronounced than in the direction contained in the plane, because in the latter direction the presence of metal atoms smoothes out the curvature of $\rho(r)$, which becomes very reduced. These high ellipticity values have been associated by Bader⁵⁰ with a bond that is close to a formation or destruction process (also called catastrophe points). The proximity to this situation is reflected in the short distances between the BCP and the RCPs next to it, although the difference between them is measurable and well differentiated. The molecule nearest to that situation of bond creation/destruction is precisely **5a**, the molecule where $\rho(r)$ and its Laplacian are the weakest, and the ellipticity is the highest. The fact that F promoted the existence of a C₂–C_{2'} for a metal that usually does not allow this remote C–C interaction resulted in a very labile C₂–C_{2'} bond.

Table 2 summarizes the electron populations integrated over the M, C₁, and C₂ QTAIM atomic basins. This table reveals two clear trends. The first one is the increasing charge as C₁ passes from Ti to Zr compounds. This increase is comparatively small (about 0.1 e[–]) and is related to the different strength of the M–C bonds. The second trend correlates both C₁ and C₂ atomic charges with the substituents (R = F, CH₃, H, and SiH₃) electron-withdrawing character. Remarkably, the charge pull originated by R diminishes not only at its bonded atom (C₁) but also at C₂. This indicates that the charge has been transferred mainly from C₁–C₂ bonds, also supporting the above-described idea of partial bond destructions caused by highly electron-

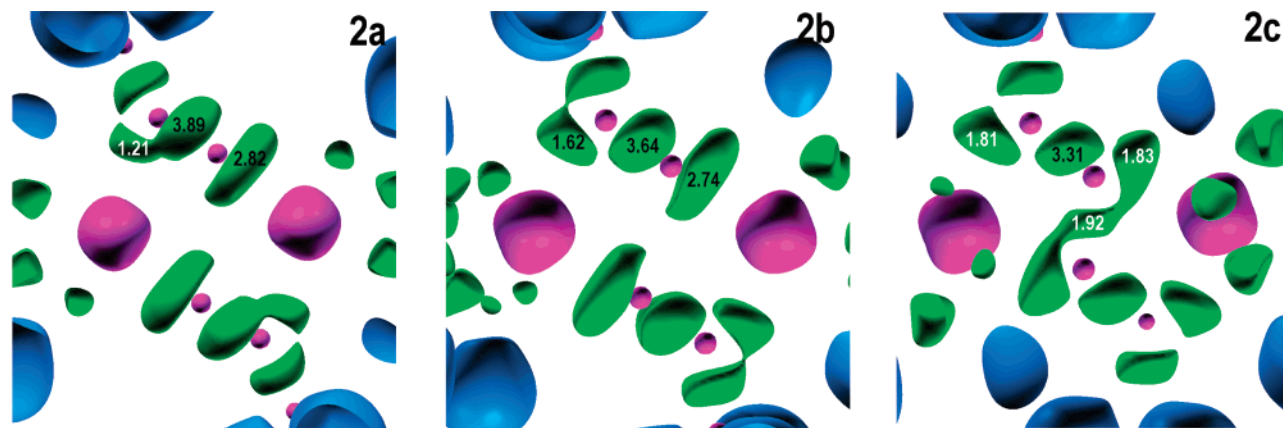


Figure 5. ELF isosurfaces of compound **2a–c** computed at a 0.75 ELF value. Numbers indicate the electron population of each basin. The color convention represents core basins in magenta, and the remaining valence basins are classified depending on the number of connections to core nuclear basins (synaptic order): red for monosynaptic, green for disynaptic, and cyan for disynaptic hydrogenated basins. Cp ligands have been omitted for clarity.

withdrawing substituents such as fluorine. By contrast, the metal atom charge remains almost unaltered by the different substituent, R.

An ELF analysis provides additional insight into the main effects that occur over the course of the reaction. Figure 5 displays the ELF basin evolution from **2a** to **2c**. Here, for **2a**, the formerly triple (in the monomer) C–C bond adopts a configuration very similar to a double bond, a basin population of 3.89 e^- with an elongated shape perpendicular to the molecular plane.⁵¹ This is the result of attaching a Ti atom next to a triple C≡C bond, the partial destruction of its triple bond character. This diminution in bond order increases following the reaction from **2a** to **2c** and is noticed in a reduction of the C₁–C₂ basin population. This has remarkable consequences in the electron arrangement around the atoms composing the former triple bond (C₁ and C₂). The C₁ begins to acquire a basin arrangement similar to that of ethylene (two basins contained in the molecular plane in a fashion very similar to that of sp² hybridization) resulting in the displacement of the R substituent and causing the reduction of the ∠RC₁C₂ angle.

This effect, which is clear around the C₁ atomic position, is less evident for C₂. The C₂–M basin presents minor changes upon evolution from **2a** to **2b**: In all cases, the basin is elongated and contained in the molecular plane, so this could be interpreted as a double bond between the C₂ and the M atoms, but the vicinity of C₂' atom may change this. A detailed view of the basin's shape reveals that the elongation is different in the areas next to C₂, adopting a more acute shape. As the reaction reaches the transition state **2b**, this is more pronounced, and an approach between equivalent basins is observed.

The particular effects in the C₂–M basin resulting from the dimerization of two RCCMCP₂ can be better viewed when comparing the C–M valence basins with other organometallic compounds such as methyl metals.⁵² For methyl metals, the M–C bonds present a high degree of ionic character. There is an electron transfer of about 1 e^- from the metal to the methyl group, located in the M–C basin. This basin presents a population near 2 e^- and is placed much nearer to C than to M, and it adopts a relatively small size with a C₃ symmetrical shape. When the situation of methyl metals is compared with the complexes studied here, the C–M basin of **1a–8a** shows a higher population (near 3 e^-), also a higher volume, and a prominently elongated shape along the molecular plane (and therefore, perpendicular to the C₁–C₂ basin); see Table-S8 in Supporting Information. The increase of population, volume,

and anisotropy are precisely the same effects that take place around C₁. The ELF basin has gained about 0.8 e^- from the C₁–C₂ valence basin, and its shape spreads as a step prior to the formation of two basins, the same as already happened for C₁. It is noteworthy that the population reduction of the C₁–C₂ basin (about 2 e^-) is the sum of the C₁–M' (1.2 e^-) basin and the increase of the C₂–M basin (0.8 e^-). Given the position of the elongated basin, it is clear that a new bond is being formed, and because of the proximity of the basins, the C₂–C₂' is promoted. Nevertheless, although QTAIM indicates the presence of a bond, no ELF basin corresponding to a C₂–C₂' bond was found in the reactive complexes.

From the geometric, energetic, and electronic analyses discussed above, it could be deduced that the interaction that takes place between the two monomers is driven by the two different types of M–C interactions: the M–C₂ and M–C₁. These two differ mainly in their geometrical arrangement: the first may be labeled as “frontal”, because in reactive compounds, M, C₂, and C₁ are almost aligned, and the second may be identified as “lateral”, because M gets closer to the opposite monomer sideways.

While the lateral bond results in the deterioration of the triple bond, the frontal bond allows an increase of population in the C₂–M basin resulting from the triple bond destruction. This is because the C₂–M ionic bond remains unchanged, regardless of the electrons pumped out from the former triple bond. If that bond was covalent, this electron flow would have not been favored, resulting in a destabilization of the system and, consequently, reducing the degree of destruction of the triple bond by the metal.

On comparing the behavior of the two M–C bonds, we find that, although the two bonds are relatively weak with an ionic character, one depends on the particular metal atom which it is bonded to, while the other does not. The bonding characteristics of M–C₁ remain almost identical (the same very low BCP values and same ELF population of about 1.2 e^-) for the equivalent Ti and Zr compounds. On the other hand, ELF population in Zr–C₂ bonds is systematically 10% higher than for Ti–C₂ bonds, but the respective density at their BCPs is 10% lower. This indicates that Zr frontal interactions are appreciably weaker than the Ti-equivalents, although the triple bond destruction induced by the Zr-lateral interaction is stronger than for Ti, a fact that again points out the differences in nature of these two bonding interactions.

The discussion of the nature of the long C_2-C_2' bond raises questions about the main causes originating this unusually long C–C bond. Possible answers lie on the different metal radius, the electron-withdrawing character of R, and the surrounding of a transition metal atom. The overall picture of this work is varied, because from all the compounds studied, the C–C bond was found with both metals (Ti and Zr) and various C–C distances and substituents. However, the common point in all of these is the destruction of the triple $C\equiv C$ bond, regardless of whether the long central C–C bond is formed or not.

It is evident that the condition necessary for the appearance of such a long C–C bond is the weakening of the triple bond, but there are also other factors that contribute and favor the presence of this bond. One of them is purely geometrical, the minimum distance to which both C_2 atoms are allowed to approach. In 1988, Jemmis¹⁷ had already suggested the different metal size as a possible explanation of the different reactivity for Ti and Zr compounds.

Therefore, the possibility of forming a C_2-C_2 bond is greater for Ti, because its smaller atom size limits the approach between both C_2 atoms (about 2.7 Å). The corresponding distance for Zr-based compounds is higher, thus hampering the bond formation, but this is not an impediment: ELF study reveals that for Zr compounds the triple $C\equiv C$ bond is also weakened in a fashion similar to that for Ti, but the two highly populated C_2-M basins (available to react with any radical) are too far apart to interact appropriately to form a bond. Therefore, other factors, such as the electron-withdrawing substituents (fluorine), are required to make the long C–C bond possible. These substituents pull charge from the triple bond, augmenting the destruction already started by the transition metal presence. This is readily visible in the reduction of the C_1-C_2 ELF valence basin as the electron-withdrawing character of R increases, an effect accompanied by an elongation of its shape, also translating as an increased ellipticity, reaching values close to those of standard double bonds.

As a result of the partial destruction of the $C\equiv C$ triple bond, the distribution of the electron density around C_2 positions changes and the amount of charge between C_2 and M increases and distributes in order to form two pairing basins in the molecular plane, forming an angle with the C_2 center of about 120°, in an sp^2 -like arrangement, and therefore increasing the possibility of forming a bond between C_2 and C_2' , increasing the minimum distance required to form this long bond.

Conclusions

The presence of an unexpected C–C bond of extraordinary length has been characterized for the first time in organometallic compounds with relevance to organic synthesis. This bond, which shows apolar characteristics and a length of about 2.7 Å for Ti complexes and 3.0 Å for Zr complexes, is found to be strongly correlated to the different thermodynamic character. The reactions in which this bond has been found (in the initial complexes) are favored in an average of 20 kcal·mol⁻¹, enough to change the reactions from endothermic to exothermic.

The presence of this bond is noticed not only in the relative stability of the products but also in the distribution of the electron density, where the QTAIM theory finds a bond path linking both C_2 atoms. The bond path crosses the area in between the two metal centers, a characteristic that stresses the relative strength, because the BCP has to constitute a maximum within the line that contains both metals, which is difficult due to the near presence of metal atoms.

The main cause of this bond is found in the partial destruction of the alkyldiyne triple bond, caused by the presence of the Ti

and Zr atoms, which reduce its bond order from triple to double. This destruction results in the development of new “lateral” bonding interactions between the C_1 and the metal atoms, while, simultaneously, the QTAIM and ELF characteristics indicate an increase in the accumulated charge of the “frontal” M– C_2 bond, in comparison to isolated metal alkyldynes. These modifications may take place only if the C_2-M bond is “flexible” enough to hold such accumulation of charge (increased in about 1 e⁻) originated from the triple bond. This excess of charge close to C_2 and oriented toward C_2' allows the formation of the incipient C_2-C_2' bond, driving the subsequent reaction toward the final products. It is demonstrated that having a preformed bond in the reactives yields reactions more energetically favored.

Once the triple bond character has been diminished, an appropriate $C\cdots C$ distance is also required to lead to the formation of a bond path. In most circumstances, this bond is possible with distances of 2.7 Å, but not for 3.0 Å, which results in Zr-based reactive compounds not presenting the C_2-C_2' bond. Nevertheless, the required values for the $C_2\cdots C_2'$ distance may change if highly electronegative substituents are attached to the alkyldiyne unit.

So, as pulling charge from the triple bond favors its destruction, the presence of electronegative substituents results in an increase in the amount of charge accumulated next to C_2 and therefore in an increase of the bond-formation probability, reducing at the same time the minimum distance required. Fluorine is one of these substituents that is capable of inducing the presence of a C_2-C_2' bond for Zr reactives (**5a**), where the C_2-C_2' distance is up to 3.0 Å. The effect of F atom is so strong that, for Ti compound **1**, the products are so stabilized that the potential energy surface presents no barrier and thus no reactive or TS structure (**1a** and **1b**).

Therefore, the conditions needed and the factors that augment the transition metal activity for destroying and favoring the formation of this kind of long C–C bonds have been discovered, thus opening the possibility of improving the design of organometallic compounds for their use in oxidative coupling reactions.

Acknowledgment. This work has been financed by the “Consejería de Innovación Ciencia y Empresa-Junta de Andalucía” (ref FQM-840). We thank the “Centro y Servicios de Informática y Redes de Comunicaciones” (CSIRC), Universidad de Granada, for providing the computing time. We are grateful to Professor B. Silvi for supplying us a copy of the ToPMod software package. Mr. David Nesbitt revised the English manuscript.

Supporting Information Available: Comparison between experimental and calculated bond distances of compounds **2a–8a** (Table S-1). Comparison between nonrelativistic and relativistic calculated bond distances of compounds **5a–8a** (Table S-2). Comparison between nonrelativistic and relativistic calculated activation energy of compounds **5a–8a** (Table S-3). Comparison between calculated bond distances of compounds **2b–8b** (Table S-4). Comparison between calculated bond distances of compounds **1c–8c** (Table S-5). Selected BCP parameters for **1b–8b** (Table S-6). Selected BCP parameters for **1c–8c** (Table S-7). ELF basin population of **2a–8a** (Table S-8). ELF basin population of **2b–8b** (Table S-9). ELF basin population of **1c–8c** (Table S-10). Integrated electron population over selected QTAIM atomic basins of **2b–8b** (Table S-11). Integrated electron population over selected QTAIM atomic basins of **1c–8c** (Table S-12). Laplacian of electron density

plot of **1(a–c)**–**8(a–c)** compounds (Figure S-13). Graphical representation of the bond path's, ring critical points and bond critical point of compound **4a** (Figure S-14). Optimized molecular structures of **1(a–c)**–**8(a–c)** (Table S-15). This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

References and Notes

- Oliva, J. M.; Allan, N. L.; Schleyer, P. v. R.; Vinas C.; Teixidor F. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13538.
- Toda, F.; Tanaka, K.; Watanabe, M.; Tamura, K.; Miyahara, I.; Nakai, T.; Hirotsu, K. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 3102.
- Novoa, J. J.; Lafuente, P.; Del Sesto, R. E.; Miller, J. S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 2540.
- Hirano, M.; Shibasaki, T.; Komiya, S.; Bennett, M. A. *Organometallics* **2002**, *21*, 5738.
- Fellmann, J. D.; Schrock, R. R.; Traficante, D. D. *Organometallics* **1982**, *1*, 481.
- Grubbs, R. H.; Coates, G. W. *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 85.
- Bader, R. F. W.; Matta, C. F. *Organometallics* **2002**, *23*, 6253.
- Vidal, I.; Melchor, S.; Alkorta, I.; Elguero, J.; Sundberg, M. R.; Dobado, J. A. *Organometallics* **2006**, *25*, 5638.
- Clot, E.; Eisenstein, O. *Struct. Bonding* **2004**, *113*, 1.
- Scherer, W.; McGrady, G. S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 1782.
- Sekutowski, D. G.; Stucky, G. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 1376.
- Teuben, J. H.; de Liefde Meijer, H. J. *J. Organomet. Chem.* **1969**, *17*, 87.
- Crabtree, R. H. *The Organometallic Chemistry of Transition Metal*; John Wiley: New York, 1994.
- Erker, G.; Frömberg, W.; Reinhard, B.; Richard, M.; Angermund, K.; Krüger, C. *Organometallics* **1989**, *8*, 911.
- Cuenca, T.; Gómez, R. M.; Gómez-Sal, P.; Rodríguez, G. M.; Royo, P. *Organometallics* **1992**, *11*, 1229.
- Scoles, L.; Minhas, R.; Duchateau, R.; Jubb, J.; Gambarotta, S. *Organometallics* **1994**, *13*, 4978.
- Kumar, P. N. V. P.; Jemmis, E. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 125.
- (a) Rosenthal, U. M.; Pellny, P. M.; Kirchbauer, F. G.; Burlakov, V. V. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 119. (b) Baumann, W.; Pellny, P. M.; Rosenthal, U. *Magn. Reson. Chem.* **2000**, *38*, 515. (c) Pellny, P. M.; Peulecke, N.; Burlakov, V. V.; Baumann, W.; Spannenberg, A.; Rosenthal, U. *Organometallics*, **1999**, *19*, 1198. (d) Rosenthal, U. *Angw. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 1794. (e) Rosenthal, U.; Arndt, P.; Baumann, W.; Burlakov, V. V.; Spannenberg, A. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *670*, 84. (f) Rosenthal, U.; Arndt, P.; Baumann, W.; Burlakov, V. V.; Spannenberg, A. *Organometallics* **1999**, *24*, 456. (g) Burlakov, V. V.; Arndt, P.; Baumann, W.; Spannenberg, A.; Rosenthal, U.; Parameswaran, P.; Jemmis, E. D. *Chem. Commun.* **2004**, 2074.
- Dobado, J. A.; Martínez-García, H.; Molina, J.; Sundberg, M. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1144.
- Dobado, J. A.; Molina, J.; Ugula, R.; Sundberg, M. R. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2831.
- Choukroun, R.; Donnadiu, B.; Zhao, J.; Cassoux, P.; Lepetit, C.; Silvi, B. *Organometallics* **2000**, *19*, 1901.
- Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A., Jr.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.;
- Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 03*, revision B.05; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2004.
- Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- Møller, C.; Plesset, M. S. *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618.
- Godbout, N.; Salahub, D. R.; Andzelm, J.; Wimmer, E. *Can. J. Chem.* **1992**, *70*, 560.
- Sosa, C.; Andzelm, J.; Elkin, B. C.; Wimmer, E.; Dobbs, K. D.; Dixon, D. A. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 6630.
- Stevens, W. J.; Krauss, M.; Basch, H.; Jasien, P. G. *Can. J. Chem.* **1992**, *70*, 612.
- Seeger, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*.
- Bauernschmitt, R.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 9047.
- Bader, R. F. W. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*; Clarendon Press: Oxford, U.K., 1990.
- Bader, R. F. W. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 893.
- Bader, R. F. W. *Encyclopedia of Computational Chemistry*; Schleyer, P. v. R., Ed.; Wiley: Chichester, U.K., 1998.
- Becke, A. D.; Edgecombe, K. E. *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 5397.
- Silvi, B.; Savin, N. *Nature* **1994**, *371*, 683.
- Sivi, B.; Fourré, I.; and Alikhani, M. E. *Monatsh. Chem.* **2005**, *136*, 855.
- Silvi, B. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 256.
- Noury, S.; Krokidis, X.; Fuster, F. and Silvi, B. *Comput. Chem.* **1999**, *23*, 597.
- MORPHY98, a program written by P. L. A. Popelier with a contribution from R. G. A. Bone; UMIST, Manchester, U.K., 1998.
- Popelier, P. L. A. *Comput. Phys. Commun.* **1996**, *93*, 212.
- Popelier, P. L. A. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *228*, 160.
- Biegler-König, F.; Schönbohm, J.; Bayles, D. *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 545.
- Pepcke, E.; Lyons, J. *SciAn* 1.2; SCRI, Florida State University, Tallahassee, FL, 1996.
- Metzler, N.; Noeth, H. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *454*, C5.
- Wood, G. L.; Knobler, C. B.; Hwathorne, M. F. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 282.
- Allen, F. H. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **2002**, *58*, 380.
- Jemmis, E. D.; Giju, K. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6952.
- Dobado, J. A.; Molina, J. M. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 1819.
- The value of the hypothetical reaction from **1a** to **1c** was calculated as the difference between the stable product structure **1c** and that of a nonequilibrium geometry with a C₂–C₂ bond distance similar to that of the most reactive structures (2.9 Å).
- Wiberg, K. B.; Bader, R. F. W.; Lau, C. D. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 985.
- This basin presents two different attractors, one above and other below the molecular plane. The value of the basin population displayed is the result of adding the corresponding charges for both attractors.
- Vidal, I.; Melchor, S.; Dobado, J. A. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 7500.