



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**ANÁLISIS EXPERIMENTAL DE LA DENSIDAD DE CARGA EN ANILLOS  
INORGÁNICOS**

**PROYECTO DE INVESTIGACIÓN  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

**MAESTRO EN CIENCIAS**

PRESENTA

QUÍMICO JUAN DE DIOS GUZMÁN HERNÁNDEZ

DR. VOJTECH JANCIK  
INSTITUTO DE QUÍMICA, UNAM

Ciudad de México, Ciudad Universitaria, junio del 2023



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS  
QUÍMICAS**

**ANÁLISIS EXPERIMENTAL DE LA DENSIDAD DE CARGA EN ANILLOS  
INORGÁNICOS**

**PROYECTO DE INVESTIGACIÓN**

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIAS**

PRESENTA

Q. JUAN DE DIOS GUZMÁN HERNÁNDEZ

DR. VOJTECH JANCIK  
INSTITUTO DE QUÍMICA, UNAM



Ciudad de México, Ciudad Universitaria, junio del 2023



## **Jurado Asignado**

**Presidente** Dra. María del Jesús Rosales Hoz

**Vocal** Dr. J. Jesús Hernández Trujillo

**Vocal** Dr. Fernando Cortés Guzmán

**Vocal** Dr. José Enrique Barquera Lozada

**Secretario** Dr. Diego Solís Ibarra

**Sitio donde se desarrolló el tema:** Laboratorio de Inorgánica 1, Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM, Campus “El Rosedal”, carretera km 14.5, Unidad San Cayetano, Toluca-Atlacomulco 50200, Toluca de Lerdo, México.

## **Asesor del Tema**



Dr. Vojtech Jancik

Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México

## **Sustentante**



Juan de Dios Guzmán Hernández

## **Artículo publicado**

Merino-Garcia, M.D.R., Soriano-Agueda, L.A., Guzmán-Hernández, J.D.D., Martínez-Otero, D., Landeros-Rivera, B., Cortés-Guzmán, F., Barquera-Lozada, J.E., Jancik, V. Benzene and Borazine, so Different, yet so Similar: Insight from Experimental Charge Density Analysis. *Inorg. Chem.* 2022, 61, 18, 6785–6798. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c03923>

## **Agradecimiento**

Quiero agradecer al Dr. Vojtech Jancik por su dirección, tiempo, dedicación y paciencia al realizar este proyecto.

A mis padres y hermanos, por alentarme cada día a esforzarme y mejorar. Sin ustedes nada de esto sería posible.

Estoy especialmente agradecido con Daniela Cardona, Oscar Fernando, Belén Sánchez, Marco V. Mena, Daniel Pérez, Ángel F. Uribe, Teresa A. Barrera y Alfonso Gallardo por su apoyo y compañerismo que me ofrecieron mientras realizaba mis estudios.

Al personal técnico-académico del Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM: M. en C. María de las Nieves Zavala Segovia, M. en C. Alejandra Núñez, M. en C. Lizbeth Triana, L.I.A María Citlálit Martínez, Uvaldo Hernández Balderas, M. en C. Melina Tapia Tapia y en especial al Dr. Diego Martínez Otero por la recolección de los datos de alta resolución de difracción de rayos-X de monocristal.

Al personal académico de la Universidad Nacional Autónoma de México por el tiempo que dedicaron en mi formación académica.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca de maestría número de CVU 855697 y financiamiento para llevar a cabo la realización de este trabajo (proyecto FC 2328).

A DGTIC-UNAM por el tiempo otorgado en la supercomputadora Miztli (LANCAD-UNAM-DGTIC-372).

Investigación realizada gracias al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la UNAM IN206421. Agradezco a la DGAPA-UNAM la beca recibida.

A mis sinodales Dra. María del Jesús Rosales Hoz, Dr. J. Jesús Hernández Trujillo, Dr. Fernando Cortés Guzmán, Dr. Jose Enrique Barquera Lozada y Dr. Diego Solís Ibarra por sus comentarios y opiniones para poder mejorar este trabajo.

## Contenido

1. Introducción .....	1
2. Antecedentes .....	1
2.1 Benceno .....	1
2.2 Anillos de fósforo-nitrógeno .....	3
2.4 Anillos de azufre-nitrógeno .....	3
2.3 Anillos de boro-nitrógeno .....	4
3. Justificación .....	5
4. Hipótesis .....	6
5. Objetivos .....	6
6. Sección experimental y computacional .....	6
7. Discusión de resultados .....	7
7.1 Compuestos con anillos formados por azufre y nitrógeno.....	7
7.2 Compuestos con anillos formados por boro y nitrógeno .....	17
8. Conclusiones .....	23
9. Referencias .....	24

## 1. Introducción

Desde que Faraday descubrió y aisló por primera vez el benceno<sup>(1, 2)</sup> pasaron más de cien años para lograr elucidar correctamente su estructura electrónica. Numerosas investigaciones y teorías en las que resaltan el modelo estructural de Kekulé y la teoría de orbitales de Hückel ayudaron en la comprensión de la naturaleza química del benceno y sus análogos estructurales.<sup>(3-9)</sup> Actualmente, gracias a los grandes avances de la química teórica, se conoce que la alta estabilidad y las propiedades físicas y químicas particulares de las especies orgánicas análogas al benceno, se deben a lo que hoy conocemos como la aromaticidad.<sup>(10, 11)</sup> Al remplazar todos los átomos de carbono en la estructura del benceno por otros elementos del bloque *p* obtenemos sistemas heterocíclicos inorgánicos. Los sistemas heterocíclicos inorgánicos que destacan son los ciclo-trifosfacenos, ciclo-tiacenos y la boracina,<sup>(12-14)</sup> los cuales poseen propiedades físicas y estructurales similares a la molécula de benceno. Este descubrimiento demostró que el fenómeno de la aromaticidad probablemente no es exclusivo de sistemas orgánicos. Sin embargo, recientemente, en el grupo de investigación, se demostró utilizando datos experimentales obtenidos desde difracción de rayos-X que los compuestos (Cl<sub>2</sub>PN)<sub>3</sub> y (Cl<sub>2</sub>PN)<sub>4</sub> poseen deslocalización de la densidad electrónica como resultado de la hiperconjugación negativa y no por tener carácter aromático.<sup>(15)</sup>

En este trabajo se estudió la estructura electrónica de los ciclo-tiacenos [S<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Cl]Cl, S<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>, [S<sub>4</sub>N<sub>3</sub>]Cl y boracinas B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub> y B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub> para elucidar la naturaleza química de los enlaces S–N y B–N, respectivamente, utilizando datos experimentales obtenidos por difracción de rayos-X de monocristal de alta resolución. El análisis experimental de la densidad de carga demuestra la presencia de deslocalización de la densidad electrónica en los anillos de los sistemas estudiados. Además, la evaluación de las interacciones intermoleculares en el empaquetamiento de estos anillos muestra la presencia de interacciones comunes en sistemas con carácter aromático indicando que estas especies posiblemente tienen cierto carácter aromático.

## 2. Antecedentes

### 2.1 Benceno

El benceno ha sido ampliamente utilizado por las grandes industrias desde el siglo XIX debido a que es uno de los mejores disolventes en la síntesis de compuestos orgánicos<sup>(16)</sup> y fue aislado por primera vez en 1825 por Faraday desde una mezcla de hidrocarburos.<sup>(1, 2)</sup> El benceno presenta propiedades físicas y químicas particulares, alta estabilidad termodinámica, reactividad inusual, geometría característica (todas las distancias de enlace C–C iguales y anillo plano)<sup>(17, 18)</sup>, propiedades espectroscópicas y



magnéticas distintivas en comparación con sus análogos olefínicos<sup>(11, 19-24)</sup> y cumple con la regla de aromaticidad de Hückel ( $4n + 2 e^- \pi$ ).<sup>(8)</sup>

El análisis de la estructura electrónica del benceno ha permitido generar teorías y modelos que describen adecuadamente la naturaleza química de sus análogos orgánicos. Uno de los conceptos más importantes que describen a esta clase de sistemas es la aromaticidad. La IUPAC define la aromaticidad como un concepto de estructura espacial y electrónica de sistemas moleculares cíclicos que muestran efectos de deslocalización cíclica de electrones que proporcionan un aumento en la estabilidad termodinámica (en comparación con sus análogos estructurales acíclicos) y la tendencia a retener el tipo de estructura durante las transformaciones químicas.<sup>(24)</sup>

La aromaticidad no es un observable físico, al ser una propiedad que no se puede medir experimentalmente es necesario definir un conjunto de criterios para determinar el grado de deslocalización de la densidad electrónica en diferentes tipos de sistemas. Actualmente, el concepto de deslocalización se ha extendido a nuevos tipos de compuestos que poseen propiedades como: antiaromaticidad,<sup>(25)</sup> aromaticidad de Hückel,<sup>(26)</sup> Möbius,<sup>(27)</sup> homoaromaticidad,<sup>(28)</sup> aromaticidad 2D y 3D,<sup>(29)</sup> aromaticidad- $\sigma$ , aromaticidad- $\pi$ ,<sup>(30)</sup> entre otros. El amplio rango de tipos de aromaticidad requiere del uso de parámetros que permitan establecer una medida del grado de deslocalización y el tipo de aromaticidad que se esté observando, los criterios reportados en la literatura que destacan son: orbitales moleculares de Hückel (HMO),<sup>(31)</sup> energía de estabilización aromática (ASE),<sup>(32, 33)</sup> propiedades magnéticas (NICS, ACID, CRD),<sup>(34-37)</sup> medida de la aromaticidad por oscilador armónico (HOMA), índice de deslocalización (DI, PDI, MDI, ODI),<sup>(38, 39)</sup> índice de fluctuación (FLU),<sup>(40)</sup> elipticidad ( $\epsilon$ ),<sup>(41)</sup> entre otros.

Al reemplazar completamente todos los átomos de carbono en un anillo por otro elemento del bloque  $p$  da origen a sistemas heterocíclicos inorgánicos. Algunos sistemas que presentan una significativa estabilización y propiedades estructurales y electrónicas similares a las observadas en el benceno son especies como:  $P_3N_3X_6$  (ciclo-trifosfacenos),<sup>(12)</sup>  $S_xN_y$  (ciclo-tiacenos),<sup>(42)</sup>  $B_3N_3R_6$  (boracina),<sup>(43)</sup>  $B_3O_3R_3$  (boroxina),  $Si_6R_6$  (hexasilabenceno),<sup>(44)</sup>  $P_3B_3R_6$  (anillos P-B),  $P_6$  (ciclo-fosfenos),  $Al_3N_3R_6$  (anillos Al-N), entre otros.<sup>(45)</sup> Este descubrimiento demostró que el fenómeno de la deslocalización de la densidad electrónica no es exclusivo de compuestos orgánicos extendiéndose al campo de estudios de compuestos que no contienen átomos de carbono.

## 2.2 Anillos de fósforo-nitrógeno

El fósforo y nitrógeno forman un gran número de compuestos lineales y cíclicos basados en enlaces fósforo–nitrógeno.<sup>(46–49)</sup> El primer heterociclo inorgánico reportado fue el hexacloro-ciclo-trifosfaceno ( $\text{Cl}_2\text{PN}$ )<sub>3</sub> en 1834. Los ciclo-fosfacenos constituyen una clase importante de moléculas inorgánicas conocidas que han sido ampliamente utilizados en la preparación de materiales térmicos,<sup>(50, 51)</sup> bloques de construcción de compuestos supramoleculares<sup>(52)</sup> y en reacciones de polimerización.<sup>(53–55)</sup> El enlace P–N le proporciona estabilidad térmica y química particular a estos materiales y los sustituyentes del átomo de fósforo permiten la manipulación de sus propiedades físicas.<sup>(56, 57)</sup>

Recientemente, en el grupo de investigación se analizó la densidad de carga experimental de los ciclo-fosfacenos ( $\text{Cl}_2\text{PN}$ )<sub>3</sub> y ( $\text{Cl}_2\text{PN}$ )<sub>4</sub> mediante el modelo multipolar de Hansen-Coppens y la teoría del funcional de la densidad (DFT). En este estudio se analizó la distribución de la densidad electrónica mediante parámetros topológicos de la densidad electrónica y la función fuente (SF) para demostrar que existe una deslocalización de la densidad electrónica significativa en los enlaces P–Cl y P–N como evidencia experimental de la hiperconjugación negativa, mientras que en la región de enlace  $\pi$  no hay contribución de la densidad electrónica del átomo de fósforo excluyendo la presencia del carácter aromático de los anillos  $\text{P}_3\text{N}_3$  y  $\text{P}_4\text{N}_4$ .<sup>(15)</sup> Esto demuestra las ventajas de la evaluación de las propiedades electrónicas experimentales en la elucidación de la estructura electrónica de sistemas con anillos inorgánicos.

## 2.4 Anillos de azufre-nitrógeno

Los compuestos heterocíclicos con enlaces azufre–nitrógeno han sido de gran interés teórico y experimental.<sup>(58)</sup> El  $\text{S}_4\text{N}_4$  fue preparado por primera vez en 1835 y fue el primer compuesto cíclico con únicamente enlaces S–N reportado.<sup>(13)</sup> La familia de compuestos basados en anillos con enlaces S–N abarca una gran variedad de sistemas cíclicos clasificados en ciclos neutros como  $\text{S}_2\text{N}_2$  y  $\text{S}_4\text{N}_4$ , catiónicos como  $[\text{S}_2\text{N}_3]^+$ ,  $[\text{S}_3\text{N}_2]^{2+}$ ,  $[\text{S}_3\text{N}_3]^+$ ,  $[\text{S}_4\text{N}_3]^+$ ,  $[\text{S}_4\text{N}_4]^+$  y  $[\text{S}_5\text{N}_5]^+$ , haluros como  $[\text{S}_3\text{N}_2\text{Cl}]\text{Cl}$ ,  $\text{S}_3\text{N}_3\text{X}_3$ ,  $\text{S}_4\text{N}_4\text{X}_2$  y  $\text{S}_4\text{N}_4\text{X}_4$  (X = halógenos), y aniones como  $[\text{S}_3\text{N}_3]^-$ .<sup>(13, 59–61)</sup> Éstos han sido utilizados como bloques de construcción en el diseño de materiales conductores,<sup>(62)</sup> magnéticos<sup>(63)</sup> y síntesis de compuestos orgánicos.<sup>(64–66)</sup> Sin embargo, en la actualidad no se conoce con profundidad la naturaleza química de los enlaces S–N en estos anillos.

Las investigaciones sobre las propiedades químicas de los compuestos cíclicos con enlaces S–N juegan un rol importante en el entendimiento de estos elementos. Banister propuso que esta familia pertenece a una clase de compuestos ricos en electrones que cumplen con la regla de aromaticidad de Hückel, y actualmente la estructura electrónica de estas especies se describe a través de las siguientes consideraciones: a) cada átomo

de azufre y nitrógeno dona dos electrones  $\sigma$ , b) cada átomo de azufre dona dos electrones  $\pi$  y cada átomo de nitrógeno dona un electrón  $\pi$  y, c) cada átomo presenta un par de electrones libres.<sup>(67)</sup> Generalmente, las distancias de enlace S–N en estos anillos son aproximadamente iguales y son un intermedio entre un enlace sencillo (1.74 Å) y doble (1.54 Å) de forma consistente con estructuras con enlaces deslocalizados.<sup>(68, 69)</sup>

Los compuestos más importantes en la familia de anillos con enlaces S–N son los haluros de  $[\text{S}_3\text{N}_2\text{Cl}]\text{Cl}$ ,  $\text{S}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$  y  $[\text{S}_4\text{N}_3]\text{Cl}$  que son ampliamente utilizados en la preparación de otros heterociclos con enlaces S–N y también en algunas transformaciones de sistemas orgánicos.<sup>(61)</sup> Los primeros estudios basados en la teoría de orbitales moleculares de Hückel permitieron predecir la composición de compuestos cíclicos estables con enlaces S–N.<sup>(13, 69, 70)</sup> Geerlings y colaboradores analizaron especies como  $\text{S}_2\text{N}_2$ ,  $[\text{S}_3\text{N}_3]^-$ ,  $[\text{S}_4\text{N}_3]^+$  y  $[\text{S}_5\text{N}_5]^+$  mediante cálculos teóricos de parámetros magnéticos mostrando que estas especies exhiben propiedades correspondientes a sistemas con densidad electrónica deslocalizada.<sup>(71)</sup> Schleyer y colaboradores estudiaron la geometría, estabilidad y carácter aromático de los cationes  $[\text{S}_2\text{N}_3]^+$ ,  $[\text{S}_3\text{N}_2]^{2+}$  y análogos isoelectrónicos, encontrando que, mediante el análisis de orbitales moleculares canónicos y los valores de NICS, el catión  $[\text{S}_2\text{N}_3]^+$  posee mayor carácter aromático que su análogo orgánico  $\text{C}_5\text{H}_5^-$  y que el catión  $[\text{S}_3\text{N}_2]^{2+}$  tiene menor carácter aromático que el mismo análogo orgánico.<sup>(72)</sup> El catión de  $[\text{S}_4\text{N}_3]^+$  ha sido estudiado mediante modelos computacionales para demostrar el posible carácter aromático de estas especies. Estudios teóricos de la densidad de deformación mostraron que el anillo de  $[\text{S}_4\text{N}_3]\text{Cl}$  presenta interacciones  $\pi$ -facial y transferencia de carga entre el anillo de  $[\text{S}_4\text{N}_3]^+$  y el anión de cloro.<sup>(73, 74)</sup> Por otro lado, se ha demostrado que el tricloruro  $\text{S}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$  es capaz de retener su geometría durante algunas transformaciones químicas.<sup>(75)</sup> Desafortunadamente, los estudios reportados no son suficientes para definir las características electrónicas de esta familia de compuestos.

### 2.3 Anillos de boro-nitrógeno

La boracina ( $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ ) se preparó por primera vez en 1926<sup>(76)</sup> y es probablemente uno de los heterociclos inorgánicos de mayor interés científico en el estudio de compuestos cíclicos análogos al benceno, ya que ésta es isoelectrónica, isoestructural y posee propiedades físicas similares a la molécula de benceno.<sup>(77)</sup> Al remplazar los átomos de carbono de la molécula de benceno por pares boro–nitrógeno se obtiene un compuesto cíclico semejante a la molécula de benceno. Esta propuesta se basa en que el enlace B–N es isoelectrónico ( $5 + 3 = 8e^-$ ) con el enlace C–C ( $4 + 4 = 8e^-$ ), además, los radios covalentes de los átomos de boro (82 pm) y nitrógeno (75 pm) son cercanos al del átomo de carbono (77 pm), por ello a la boracina también se le conoce como el “benceno inorgánico”.<sup>(78)</sup>

Al igual que en el benceno el anillo  $B_3N_3$  es plano y las distancias de enlaces B–N son todas iguales (1.43 Å). Sin embargo, existen diferencias significativas en la estructura electrónica de la boracina, dado que existe una gran diferencia de electronegatividades entre el átomo de boro (2.0) y nitrógeno (3.0) confiriendo carácter polar al enlace B–N.<sup>(79)</sup> En este sentido, estudios teóricos señalan que la distribución de la densidad electrónica en el anillo de  $B_3N_3$  se describe como “islas” de densidad electrónica centradas en los átomos más electronegativos.<sup>(80)</sup> Esto ha generado gran controversia en el estudio de esta molécula y un gran número de investigaciones se han enfocado en determinar si la boracina es o no aromática.

Inicialmente, investigaciones basadas en cálculos *ab initio* indican que la estructura del ácido conjugado  $B_3N_3H_7^+$  es similar al ion bencenonio  $C_6H_7^+$ .<sup>(81)</sup> Mientras que algunos criterios de aromaticidad como energía de estabilización (ASE),<sup>(82)</sup> susceptibilidad magnética,<sup>(83)</sup> NICS,<sup>(84)</sup> mapas de corriente de la densidad, corriente de la densidad total inducida por un campo magnético y espectro de descomposición de la corriente<sup>(85, 86)</sup> sugieren que la boracina no es aromática. Otros descriptores como energía de dimerización,<sup>(87)</sup> análisis de la energía de descomposición (EDA), análisis topológico de la función de localización electrónica (ELF), e índices de densidad de corriente<sup>(14)</sup> indican que la boracina tiene carácter aromático débil. Sin embargo, todos los criterios de aromaticidad mencionados anteriormente fueron analizados mediante cálculos DFT en fase gas de moléculas aisladas. No obstante, el análisis de la estructura electrónica de la boracina y sus interacciones no covalentes en estado sólido, como los diferentes tipos de interacciones  $\pi$  que rigen el empaquetamiento cristalino de los sistemas aromáticos no ha sido explorado con profundidad.

### 3. Justificación

El estudio de la distribución de la densidad electrónica presenta un campo activo de investigación debido a que permite explicar reactividad y propiedades de los sistemas de estudio. Históricamente, se ha estudiado ampliamente en sistemas orgánicos, permitiendo generar un gran número de conceptos, métodos e índices para la descripción de la distribución de la densidad electrónica. Un campo donde este tipo de estudios tuvo un gran impacto es el estudio de la aromaticidad. Mientras que los conceptos para describir este fenómeno en sistemas orgánicos son ampliamente aceptados por la comunidad científica y descritos en los libros de texto, las investigaciones sobre aromaticidad, generalmente descrita como la deslocalización de la densidad electrónica, en sistemas inorgánicos son mucho más escasos y complicados, y en su mayoría, se basan en cálculos DFT en fase gas o estado sólido. Sin embargo, recientemente se ha demostrado que con el acceso a fuentes de rayos-X más intensas, se pueden realizar experimentos de difracción de rayos-X de alta resolución para determinar experimentalmente la distribución de la densidad de carga en diferentes sistemas químicos. Especialmente en el caso de sistemas inorgánicos,

estos estudios son altamente atractivos, debido a que permiten explicar discrepancias entre los resultados reportados y en su caso, describir precisamente la naturaleza química de estos sistemas. Aplicar estos estudios a sistemas heterocíclicos inorgánicos tales como ciclo-tiacenos y boracinas permitirá determinar si estos sistemas poseen deslocalización de la densidad electrónica y así validar los resultados teóricos. Además, es posible obtener detalles de las interacciones intermoleculares en el cristal y su influencia sobre las propiedades de los compuestos. Especialmente, el formalismo multipolar de Hansen-Coppens y el refinamiento de átomos de Hirshfeld permiten obtener modelos de la densidad electrónica desde datos experimentales de DRX que son directamente comparables con los resultados obtenidos desde cálculos DFT.

#### 4. Hipótesis

El estudio experimental de la distribución de la densidad electrónica en los compuestos  $[S_3N_2Cl]Cl$ ,  $S_3N_3Cl_3$ ,  $[S_4N_3]Cl$ ,  $B_3N_3H_6$  y  $B_3Cl_3N_3H_3$  permitirá evidenciar la presencia de deslocalización de la densidad electrónica y el carácter aromático de dichas moléculas.

#### 5. Objetivos

##### General

Analizar y comprender la estructura electrónica de los heterociclos inorgánicos  $[S_3N_2Cl]Cl$  (**1**),  $S_3N_3Cl_3$  (**2**),  $[S_4N_3]Cl$  (**3**),  $B_3N_3H_6$  (**4**) y  $B_3Cl_3N_3H_3$  (**5**) utilizando datos experimentales de difracción de rayos-X de monocristal de alta resolución y su análisis mediante el modelo multipolar y refinamiento de átomos de Hirshfeld.

##### Específicos

1. Sintetizar los compuestos **1–5** y obtener cristales de calidad suficiente para su análisis por difracción de rayos-X de monocristal de alta resolución.
2. Obtener datos experimentales de los compuestos **1–5** adecuados para el estudio de la densidad de carga usando el modelo multipolar y el refinamiento de átomos de Hirshfeld.
3. Caracterizar las interacciones intra e intermoleculares de los compuestos de interés utilizando la teoría de átomos en moléculas de Bader.

#### 6. Sección experimental y computacional

Los compuestos  $[S_3N_2Cl]Cl$  (**1**),  $S_3N_3Cl_3$  (**2**),  $[S_4N_3]Cl$  (**3**),  $B_3N_3H_6$  (**4**) y  $B_3Cl_3N_3H_3$  (**5**) se sintetizaron de acuerdo con lo reportado en la literatura.<sup>(88-90)</sup> Los datos de difracción de rayos-X de alta resolución se recolectaron con APEX3<sup>(91)</sup> en un equipo Bruker APEX DUO

equipado con un detector APEX II CCD y una microfuelle Incoatec  $\mu$ S con espejos multicapa utilizando radiación de  $\text{MoK}_\alpha$  ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ). Los datos se integraron con SAINT V8.38A,<sup>(92)</sup> mientras que la corrección por absorción y escalamiento se realizaron utilizando SADABS.<sup>(93)</sup> Las estructuras cristalinas se resolvieron mediante métodos directos (SHELXT)<sup>(94)</sup> y el refinamiento se hizo usando el modelo de átomos independientes (IAM) con la matriz completa de mínimos cuadrados en  $F^2$  (SHELXL, ShelXle).<sup>(95, 96)</sup>

El refinamiento multipolar (MM) se llevó a cabo con  $F^2$  usando las densidades core y valencia esférica de Clementi y Roetti (CR bank file) incorporadas en XD2016.<sup>(97-99)</sup> MolecoolQT,<sup>(100)</sup> DRXplot<sup>(101)</sup> y el análisis de dimensión fractal<sup>(102)</sup> se utilizaron para evaluar y visualizar los resultados. El refinamiento de átomos de Hirshfeld (HAR) se llevó a cabo con los programas Olex2<sup>(103)</sup>, Orca 5.0.3.<sup>(104)</sup> y NoSpherA2.<sup>(105)</sup> Se utilizó el nivel de teoría PBE/def2-TZVPP<sup>(106-108)</sup> para los compuestos **1-3** y  $\omega$ -B97X/6-311G(d,p)<sup>(109, 110)</sup> para los compuestos **4** y **5**. Finalmente, se refinaron las posiciones y en caso de ser necesario los parámetros ADP anisotrópicos.<sup>(105)</sup>

La integración de átomos y el análisis topológico se realizó utilizando AIMALL.<sup>(111)</sup> Las isosuperficies del laplaciano de la densidad y deformación de la densidad generadas en XD2016 se visualizaron con Paraview.<sup>(112)</sup>

## 7. Discusión de resultados

### 7.1 Compuestos con anillos formados por azufre y nitrógeno

El principal reto en la obtención de resultados precisos para el análisis de la distribución de la densidad electrónica es la obtención de monocristales de alta calidad. Se obtuvo un cristal adecuado de alta calidad (%completitud = 99.2%, Redundancia = 29.74 y  $R_{\text{prom}} = 0.0218$ ) del compuesto  $[\text{S}_3\text{N}_2\text{Cl}]\text{Cl}$  (**1**) con dimensiones  $0.219 \times 0.232 \times 0.340 \text{ mm}^3$  desde la mezcla de reacción, el compuesto cristaliza en el grupo espacial monoclinico  $P2_1$  con una molécula en la unidad asimétrica. En el compuesto  $\text{S}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$  (**2**) se obtuvo un cristal adecuado de alta calidad (%completitud = 100%, Redundancia = 18.37 y  $R_{\text{prom}} = 0.0334$ ) con dimensiones  $0.090 \times 0.134 \times 0.264 \text{ mm}^3$  desde tetracloruro de carbono, el compuesto cristaliza en el grupo espacial monoclinico  $P2_1/m$  con la mitad de la molécula en la unidad asimétrica y para el compuesto  $[\text{S}_4\text{N}_3]\text{Cl}$  (**3**) se obtuvo un cristal adecuado de alta calidad (%completitud = 99.8%, Redundancia = 23.45 y  $R_{\text{prom}} = 0.0433$ ) con dimensiones  $0.054 \times 0.118 \times 0.190 \text{ mm}^3$  desde ácido fórmico concentrado, el compuesto cristaliza en el grupo espacial monoclinico  $P2_1/n$  con tres moléculas cristalográficamente independientes en la unidad asimétrica. Los modelos estructurales de los tres compuestos se obtuvieron mediante el formalismo del modelo multipolar (MM) de Hansen-Coppens implementado en el programa XD2016 para el refinamiento de la distribución de la densidad electrónica contra los datos de difracción de rayos-X de alta resolución ( $\sin\theta/\lambda = 1.25 \text{ \AA}^{-1}$  para **1**,  $1.11 \text{ \AA}^{-1}$  para **2** y  $1.25 \text{ \AA}^{-1}$  para **3**). Se utilizaron armónicos esféricos hasta hexadecapolos

( $nl_{(max)} = 4$ ). Después del refinamiento multipolar de los tres compuestos se encontró densidad electrónica residual significativa alrededor de algunos átomos, por lo tanto, se refinó la anarmonicidad de 3° y 4° orden resultando en modelos finales y mapas de densidad electrónica residual prácticamente insignificantes. El refinamiento de átomos de Hirshfeld se llevó a cabo utilizando un cúmulo explícito de 22 (**1**), 27 (**2**) y 20 (**3**) moléculas, respectivamente, considerando las moléculas vecinas más relevantes en orden de simular completamente el ambiente cristalino de la molécula central y todas sus posibles interacciones intermoleculares. Para el compuesto **3**, se utilizó un cúmulo para cada molécula cristalográficamente independiente (**3a**, **3b** y **3c**) como molécula central del cúmulo, debido a que el cúmulo que engloba a las tres moléculas cristalográficamente independientes como moléculas centrales es muy grande y el refinamiento no converge. Los detalles de cada refinamiento están resumidos en la tabla 1. En el compuesto **3**, las distancias y ángulos de enlace, así como las propiedades topológicas de las tres moléculas cristalográficamente independientes son prácticamente idénticas, por lo tanto, en este trabajo se analiza sólo una de las tres moléculas (**3a**). Adicionalmente, los valores de distancias y ángulos de enlace, cargas atómicas, número de electrones, volumen y parámetros topológicos experimentales (MM) y teóricos [HAR] obtenidos para los compuestos **1–3**, respectivamente, son comparables entre sí, validando la metodología utilizada en este trabajo.

	Compuesto 1			Compuesto 2		
	IAM	MM	HAR	IAM	MM	HAR
No. de parámetros refinados	64	267	214	46	117	151
Índice R/wR final	0.011, 0.032	0.009, 0.023	0.008, 0.022	0.015, 0.043	0.017, 0.022	0.012, 0.024
GOF en F <sup>2</sup>	1.179	2.357	1.808	1.124	1.767	1.116
Máx. y Min. densidad residual (e·Å <sup>-3</sup> )	0.556, -0.457	0.380, -0.330	0.273, -0.321	0.756, -0.451	0.263, -0.342	0.224, -0.228

	Compuesto 3				
	IAM	MM	HAR (3a)	HAR (3b)	HAR (3c)
No. de parámetros refinados	217	336	292	292	292
Índice R/wR final	0.018, 0.048	0.020, 0.042	0.017, 0.033	0.017, 0.033	0.017, 0.033
GOF en F <sup>2</sup>	1.093	1.794	1.096	1.040	1.040
Máx. y Min. densidad residual (e·Å <sup>-3</sup> )	0.513, -0.483	0.417, -0.352	0.511, -0.359	0.540, -0.362	0.540, -0.358

Tabla 1. Comparación entre el refinamiento IAM, MM y el modelo final obtenido desde HAR para 1–3.

En primer lugar, se analizaron las distancias y ángulos de enlace obtenidas desde MM[HAR] de los compuestos **1–3** (Fig. 1). En el compuesto **1**, la distancia de enlace S–S (2.137[2.136] Å) es comparable a la distancia de enlace promedio para compuestos con la unidad RS–S<sup>+</sup>R<sub>2</sub> (2.148 Å) reportada en la base de datos cristalográfica de Cambridge (CSD),<sup>(113)</sup> todas las distancias de enlace S–N (1.551–1.626[1.548–1.634] Å) son comparables a la distancia de enlace promedio para compuestos con la unidad RS<sup>+</sup>=NR (1.590 Å) reportada en la CSD. La distancia de enlace S(1)–Cl(1) (2.137[2.177] Å) es significativamente menor a las distancias S(1,2)–Cl(2) (3.031[3.030] y 2.951[2.918] Å) confirmando que mientras que el enlace S(1)–Cl(1) es covalente, las distancias de enlace S(1,2)–Cl(2) corresponden a interacciones electrostáticas. En el compuesto **2**, las distancias de enlace S–N (1.601–1.608[1.599–1.606] Å) son comparables con la distancia de enlace S–N del compuesto **1**. La distancias de enlace S–Cl (2.092[2.092] y 2.156[2.155] Å) son similares entre sí y son comparables a la distancia de enlace S(1)–Cl(1) (2.137[2.177] Å) del compuesto **1**, indicando que los enlaces S–Cl del compuesto **2** también son covalentes. En el compuesto **3**, la distancia de enlace S–S (2.090[2.088] Å) es comparable a la distancia de enlace promedio para compuestos con la unidad RS–SR (2.050 Å) reportada en la CSD, las distancias de enlace S–N (1.551–1.582[1.540–1.579] Å) son comparables a las distancias de enlace S–N del compuesto **1**, mientras que las distancias de enlace S(1,2)–Cl (2.923[2.927] y 2.810[2.815] Å) son comparables a las distancias de enlace S(1,2)–Cl(2) del compuesto **1** apuntando a que se trata de interacciones electrostáticas. La descripción de la naturaleza covalente y electrostática de estos enlaces se analizará más adelante (Fig. 7 y 8). El ángulo diedro más prominente del anillo S<sub>3</sub>N<sub>2</sub> del compuesto **1** es S(2)–S(1)–N(2)–S(3) 11.926[11.829]°, en el anillo S<sub>3</sub>N<sub>3</sub> del compuesto **2** es N(1)–S(1)–N(1)<sub>a</sub>–S(2)<sub>a</sub> 27.237[27.179]° y en el anillo S<sub>4</sub>N<sub>3</sub> del compuesto **3** es S(1)–S(2)–N(1)–S(3) 2.810[2.831]°. Además, la suma de los ángulos internos del anillo MM[HAR] del compuesto **1** es 538.33[538.34]°, en el anillo del compuesto **2** es 709.95[709.95]° y en el anillo del compuesto **3** es 899.96[899.96]° (valores teóricos para anillos planares 540, 720 y 900.00°, respectivamente) indicando que el anillo S<sub>4</sub>N<sub>3</sub> es plano y el anillo S<sub>3</sub>N<sub>2</sub> es plano distorsionado (tres átomos adyacentes en el plano y dos átomos fuera del plano). Por otro lado, el anillo S<sub>3</sub>N<sub>3</sub> posee conformación de silla.



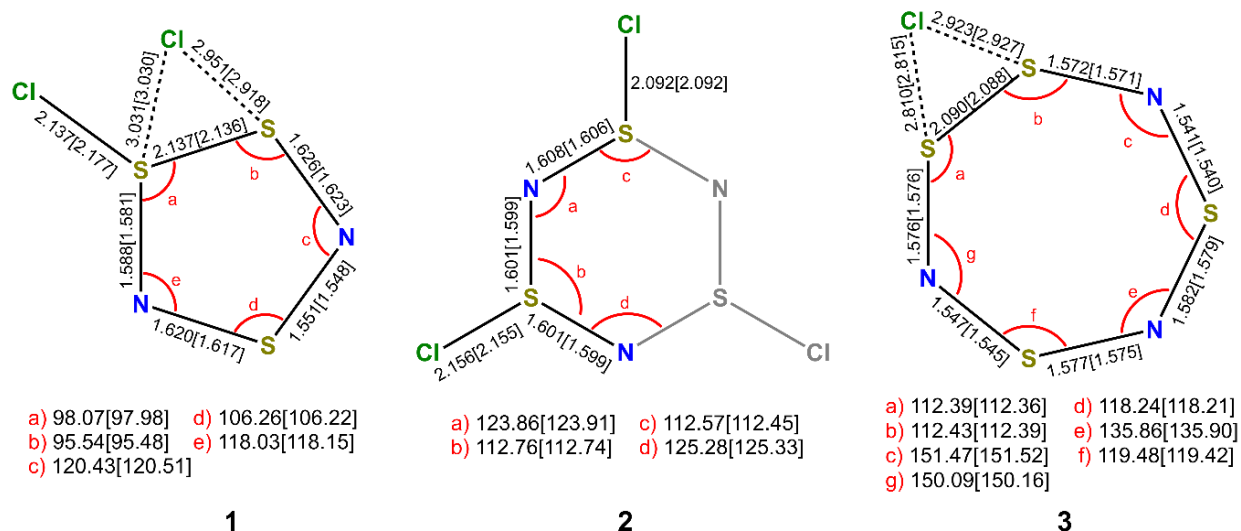


Figura 1. Distancias (Å) y ángulos ( $^{\circ}$ ) de enlace MM[HAR] selectos de los compuestos **1–3**.

Se determinaron las cargas atómicas desde la integración de la densidad electrónica en las cuencas atómicas. En el compuesto **1**, las cargas MM[HAR] de los átomos de azufre del enlace S(1)–S(2) (0.840[1.094] y 0.771[0.735] e, respectivamente) son significativamente menores a la del átomo de azufre del fragmento N–S–N (1.268[1.660] e). La carga experimental del átomo de N(1) (–1.016 e) es moderadamente mayor a la carga experimental del N(2) (–1.192 e), mientras que las cargas teóricas son prácticamente idénticas ([–1.331] y [–1.333] e). La carga del átomo de cloro del enlace S(1)–Cl(1) (–0.220 [–0.276] e) es ligeramente mayor a la del átomo de Cl(2) (–0.466 [–0.547] e). En el compuesto **2**, las cargas de los átomos de azufre (1.365[1.659] y 1.378[1.691] e) son muy similares entre sí y son comparables a las del átomo de azufre del fragmento N–S–N del compuesto **1**. Finalmente, en el compuesto **3**, las cargas de los átomos de azufre del enlace S–S (0.712[0.869] y 0.695[0.857] e) son significativamente menores a las cargas de los átomos de azufre de los fragmentos N–S–N (1.369[1.679] y 1.364[1.675] e) pero son comparables a las cargas de los átomos de azufre de las unidades S–S y N–S–N del compuesto **1**, respectivamente. La distribución de las cargas positivas y negativas en los átomos de S, N y Cl son coherentes con sus respectivas electronegatividades. La superficie de potencial electrostático obtenida desde MM (Fig. 2) muestra que las regiones donde hay menor densidad de carga (azul) se encuentran sobre los átomos de azufre y las regiones donde hay mayor densidad de carga (rojo) se encuentran sobre los átomos de nitrógeno y cloro.

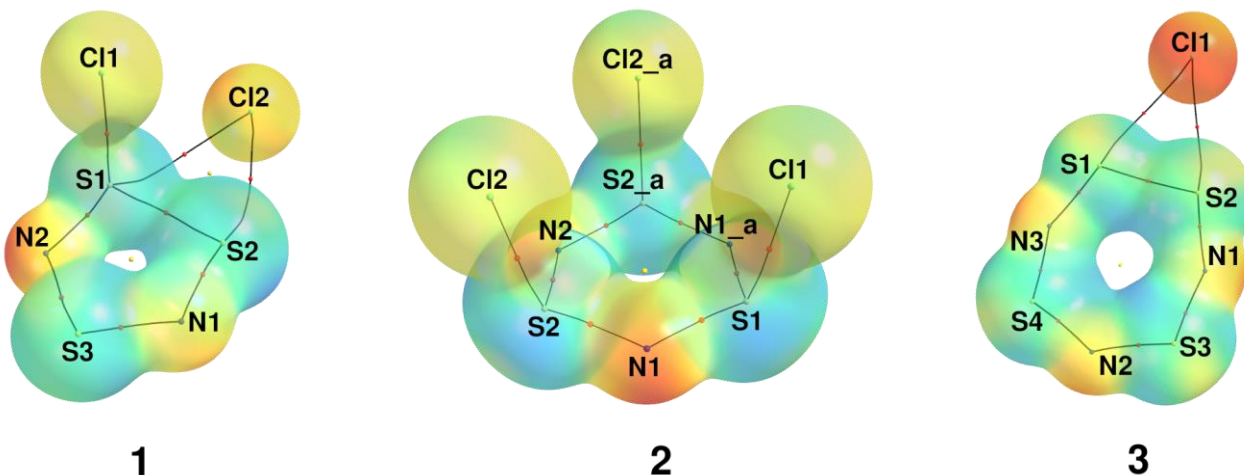


Figura 2. Superficie del potencial electrostático de los compuestos 1–3. Las regiones color rojo representan la mayor densidad de carga y la azul la menor densidad de carga.

Los gráficos moleculares muestran la distribución de los puntos críticos de enlace (BCP, 3,-1), puntos críticos de anillo (RCP, 3,+1) y caminos de enlace (BP) (Fig. 3) en los compuestos 1–3.

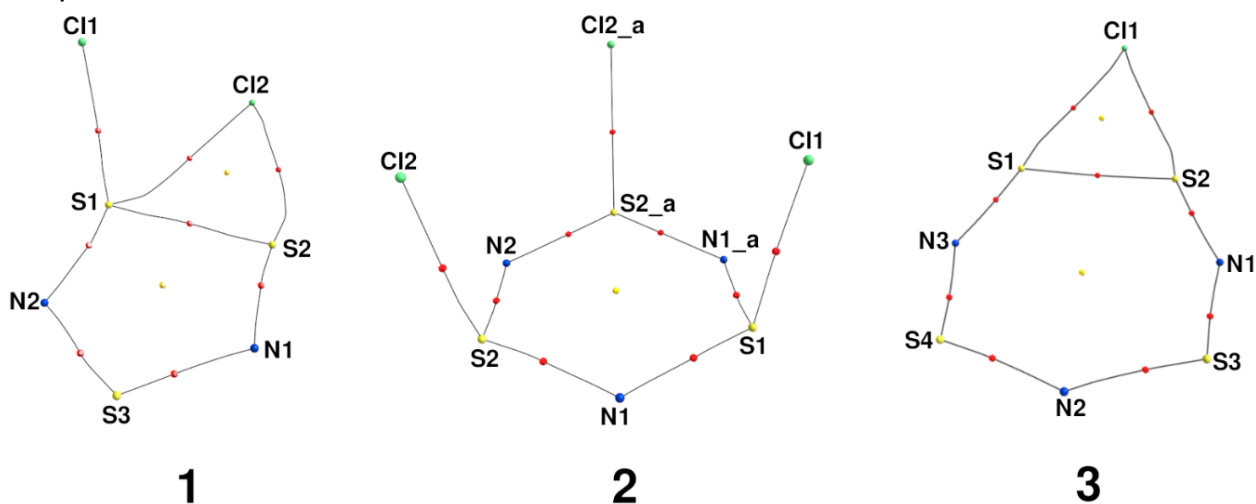


Figura 3. Diagramas moleculares de los compuestos 1–3. Las esferas rojas representan los BCP, las esferas amarillas los RCP y las líneas negras los BP.

El análisis topológico de la distribución de la densidad electrónica fue analizado mediante la teoría de átomos en moléculas (AIM). La topología de la densidad electrónica se analizó utilizando WINXD (MM), AIMALL (HAR) y los mapas de deformación de la densidad y laplaciano de la densidad se analizaron usando Paraview. Todos los puntos críticos de enlace (3, -1) y anillo (3, +1) se caracterizaron y revelan información importante de las interacciones intramoleculares (Fig. 4).

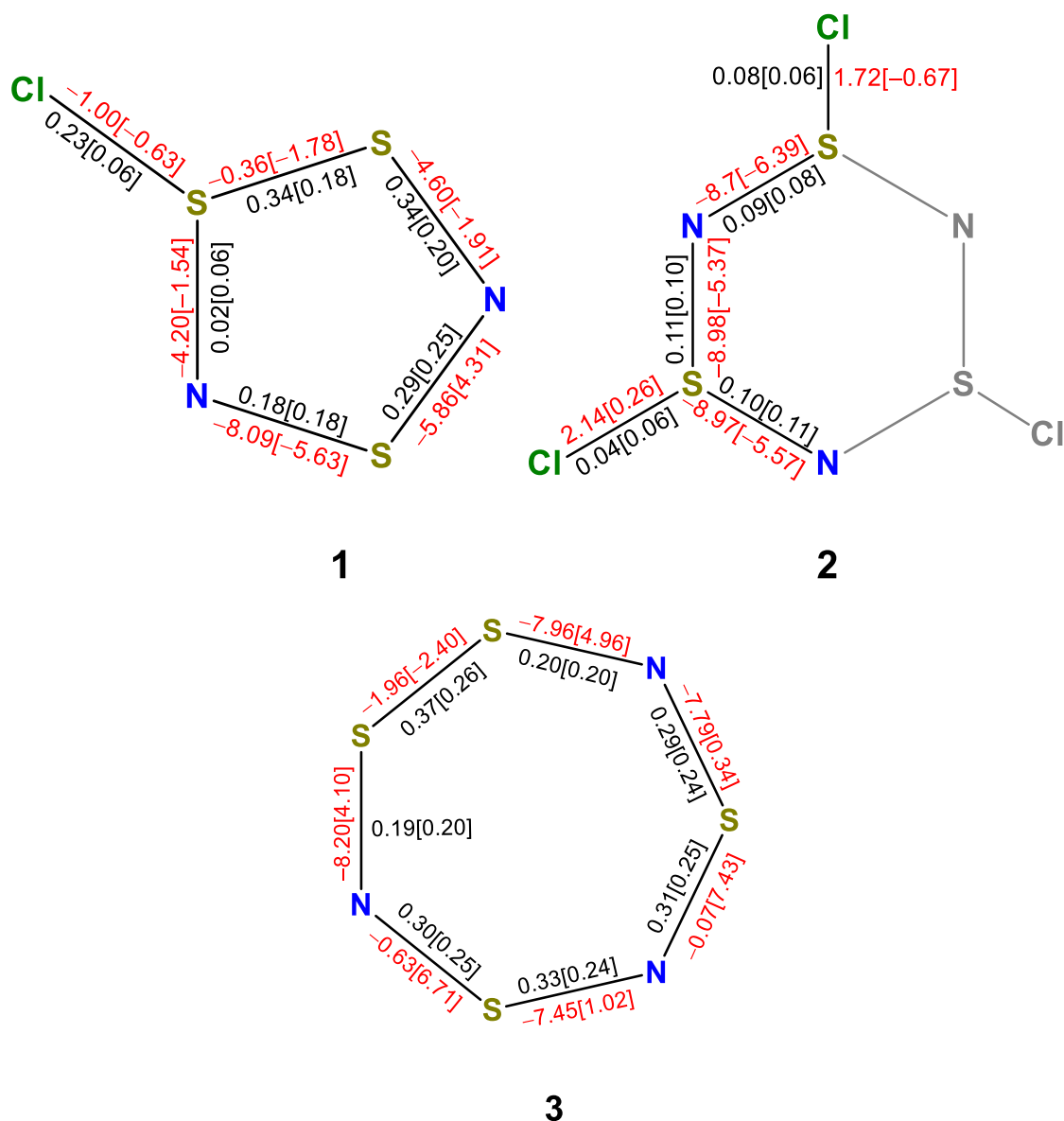


Figura 4. Laplaciano ( $e\cdot\text{\AA}^{-5}$ ) en rojo y elipticidad ( $\epsilon$ ) en negro MM[HAR] de los compuestos 1–3.

Todos los puntos críticos en la densidad electrónica total de los compuestos **1** (excepto S(1,2)–Cl(2)), **2** y **3** (excepto S(1,2)–Cl) corresponden a interacciones intramoleculares de capa compartida ( $\nabla^2\rho < 0$ ), confirmando que estos enlaces son de carácter covalente. El resto de los puntos críticos forman parte de interacciones no-covalentes ( $\nabla^2\rho > 0$ ). Generalmente, el incremento del valor de  $\rho_{\text{BCP}}$  y  $-\nabla^2\rho$  son indicativo del carácter covalente de un enlace. En este trabajo se demuestra que el grado de covalencia de los enlaces S–S y S–N en los tres compuestos es significativo. Por otro lado, los enlaces S(1)–Cl(1) en el compuesto **1** y los enlaces S–Cl del compuesto **2** poseen un carácter covalente polar significativo. Esto es consistente con la diferencia de electronegatividades entre estos elementos. La concentración de la densidad de carga asociada con enlaces covalentes

(pares de electrones compartidos) y pares libres se visualiza (en color azul) claramente en el mapa de deformación de la densidad electrónica (Fig. 5).

El análisis topológico muestra una diferencia considerable entre algunos valores del laplaciano de la densidad electrónica ( $e \cdot \text{\AA}^{-5}$ )  $MM[HAR]$  (en el compuesto **1**, S(3)–N(1)  $-5.862[4.309] e \cdot \text{\AA}^{-5}$ ; en el compuesto **2**, S(1)–Cl(1)  $1.721[-0.669] e \cdot \text{\AA}^{-5}$ ; en el compuesto **3**, S(4)–N(3)  $-7.785[0.344]$ , S(2)–N(1)  $-8.203[4.105]$ , S(4)–N(2)  $-0.627[6.714]$ , S(3)–N(2)  $-7.481[1.020]$  y S(1)–N(3)  $-7.958[4.959] e \cdot \text{\AA}^{-5}$ . Por lo anterior, se graficó la superficie cero del laplaciano de la densidad ( $\nabla^2\rho=0$ ) para visualizar el tipo de interacciones que presentan las moléculas (Fig. 6). La superficie del  $\nabla^2\rho=0$  muestra que hay acumulación de la densidad de carga en las regiones de enlace en los anillos de los tres compuestos, esto confirma que las interacciones S–N y S–S en los tres compuestos son de capa compartida, mientras que los BCP se localizan cerca de los límites de la superficie. Las variaciones entre los valores experimentales y teóricos son resultado de pequeñas diferencias en la densidad electrónica a lo largo del camino de enlace causando variaciones en la posición del BCP, que se ve acompañado por cambios en algunas propiedades topológicas, donde especialmente el signo del laplaciano puede cambiar en tan sólo  $0.06 \text{\AA}$  (Fig. 7). Es importante graficar el  $\nabla^2\rho$  para evaluar apropiadamente el tipo de interacciones que presentan los compuestos.

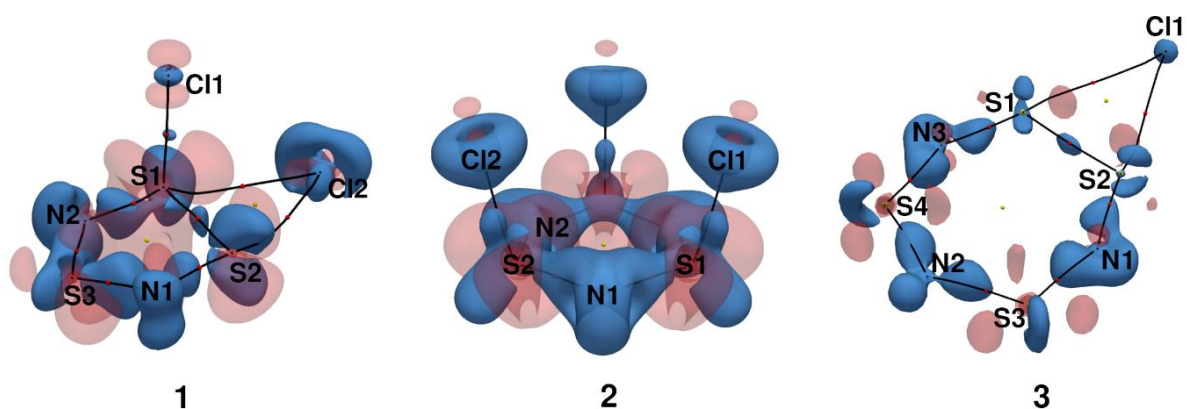


Figura 5. Superficie de la densidad electrónica de deformación ( $\Delta\rho=\rho_{\text{obs}}-\rho_{\text{esf}}$ ) de los compuestos **1–3** a  $0.01$ ,  $0.01$  y  $0.025 e \cdot \text{\AA}^{-3}$ , respectivamente.

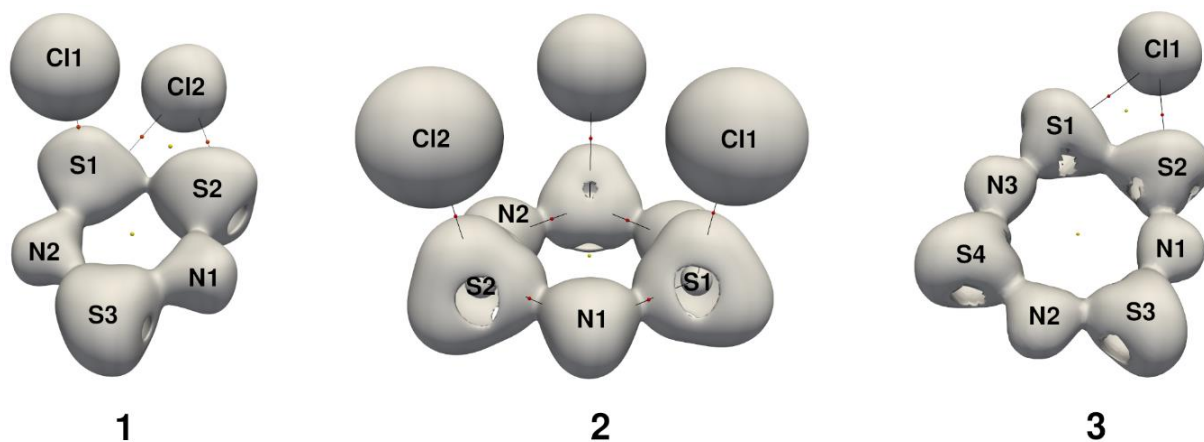


Figura 6. Superficie cero del laplaciano de la densidad ( $\nabla^2\rho=0$ ) de los compuestos **1–3**.

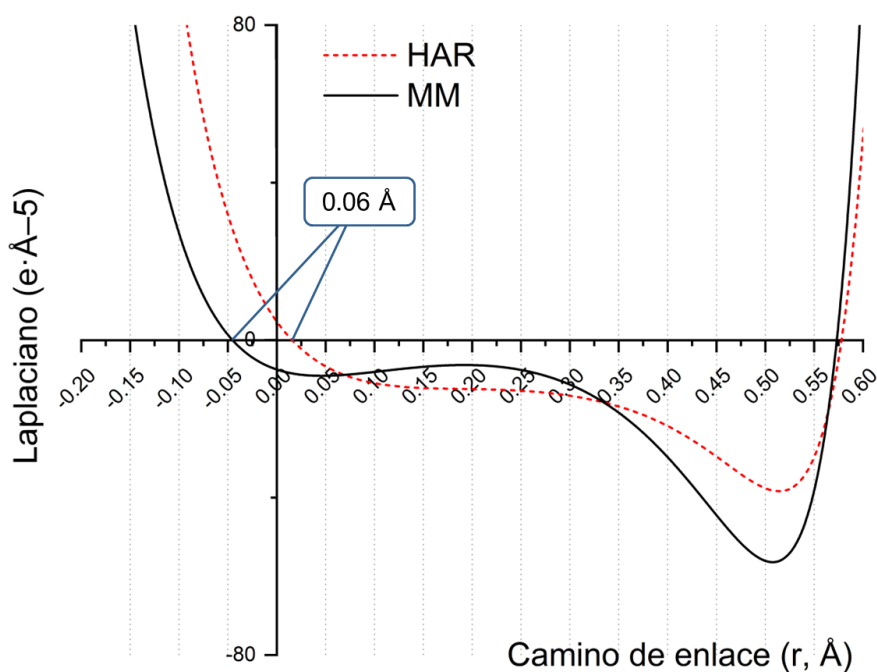


Figura 7. Perfil del laplaciano de la densidad electrónica ( $\nabla^2\rho$ ,  $e\cdot\text{\AA}^{-5}$ ) a lo largo del camino del enlace ( $r$ ,  $\text{\AA}$ ) S(3)–N(2) del compuesto **3** obtenido desde MM (línea negra) y HAR (línea punteada roja).

Se calculó el índice de deslocalización (DI) de la densidad electrónica desde HAR. Los índices de deslocalización en el compuesto **1** son S(1)–S(2) 0.982, S(2)–N(1) 1.276, N(1)–S(3) 1.391, S(3)–N(2) 1.181 y N(2)–S(1) 1.323. En el compuesto **2** son S(1)–N(1) 1.176, N(1)–S(2) 1.191, S(2)–N(2) 1.198, S(1)–Cl(1) 0.978 y S(2)–Cl(2) 0.898, además el MDI (índice de deslocalización en posición meta-) S $\cdots$ N es 0.083, N $\cdots$ N es 0.173 y PDI (índice de deslocalización en posición para-) S $\cdots$ N es 0.034. En el compuesto **3** son S(1)–S(2)

1.110, S(2)–N(1) 1.341, N(1)–S(3) 1.350, S(3)–N(2) 1.272, N(2)–S(4) 1.254, S(4)–N(3) 1.341 y N(3)–S(1) 1.327. En los compuestos **1** y **3**, los valores de índice de deslocalización para los enlaces S–N son comparables entre sí, mientras que en el compuesto **2** estos valores son menores. El valor del índice de deslocalización para el enlace S–S en el compuesto **1** es significativamente menor que en el compuesto **3**. De acuerdo con lo anterior, se sugiere que el compuesto **1** no presenta deslocalización cíclica de la densidad electrónica, siendo el compuesto **3** el que presenta mayor grado de deslocalización de la densidad electrónica.

Basado en propiedades como geometría, elipticidad e índice de deslocalización de los compuestos **1–3**, se propone que los enlaces S–N de los anillos S<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, S<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, S<sub>4</sub>N<sub>3</sub> tienen carácter de enlaces múltiples y, por lo tanto, un significativo grado de deslocalización electrónica entre los átomos que conforman el anillo, excepto el enlace S–S del compuesto **1** el cual presenta propiedades electrónicas típicas de un enlace sencillo (Fig. 8).

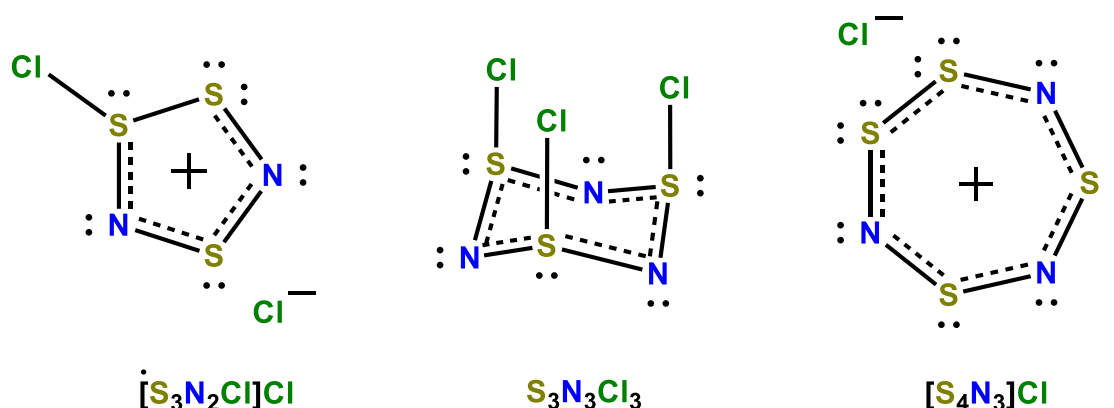


Figura 8. Representación estructural propuesta para los compuestos **1–3**.

La estructura cristalina, así como todas las interacciones intermoleculares se elucidaron analizando la superficie de Hirshfeld calculada con las  $\rho_{\text{esf}}$  de la molécula central y del cristal desde el módulo de XDPROP del software XD2016. Se realizó la búsqueda de los puntos críticos asociados a estas interacciones intermoleculares y se empleó la ecuación de Espinosa-Molis-Lacomte (EML) para estimar la energía de interacción.<sup>(115)</sup>

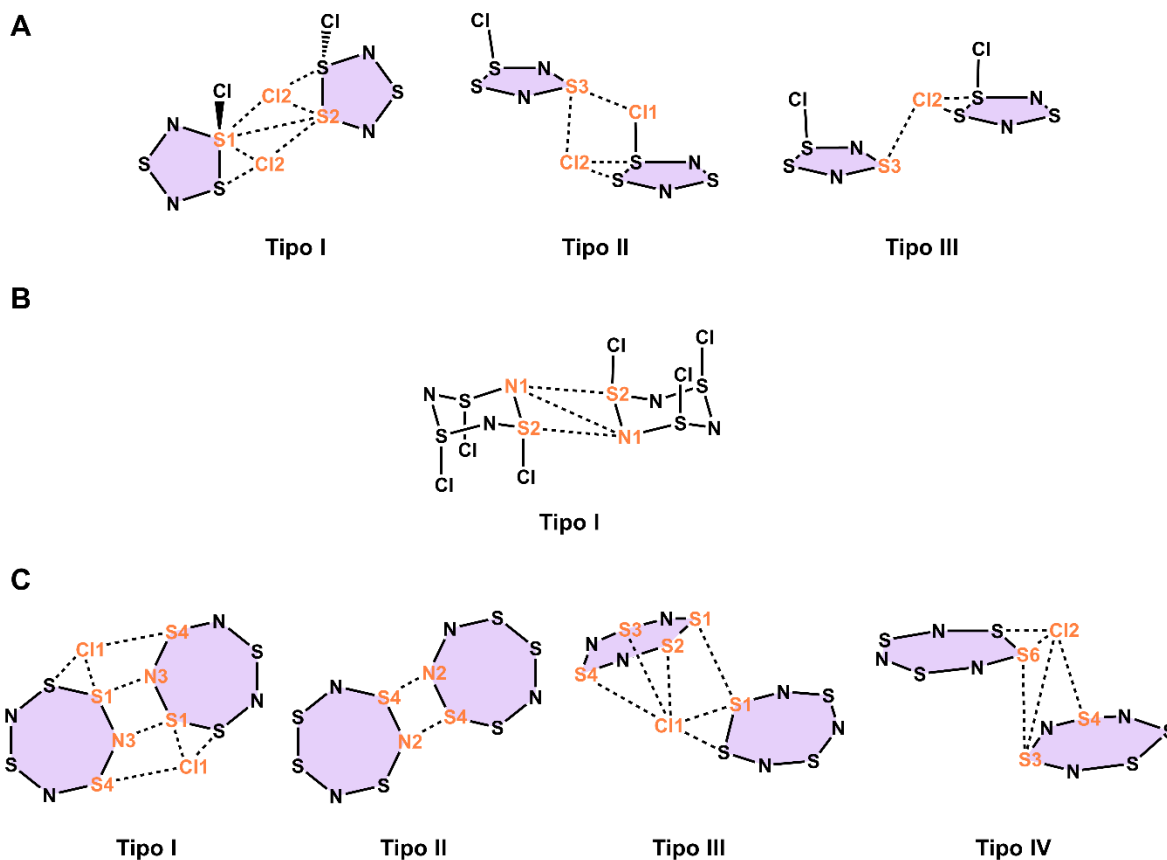


Figura 9. Interacciones intermoleculares más relevantes presentes en el empaquetamiento de los compuestos A) **1** B) **2** y C) **3**.

El análisis topológico reveló puntos críticos y caminos de enlace correspondientes a interacciones intermoleculares de capa cerrada ( $\nabla^2\rho > 0$ ). El compuesto **1** presenta cinco tipos de interacciones intermoleculares. La interacción tipo I ( $1-x, 1/2+y, -z$ ) presenta energías de interacción (MM[HAR])  $S(1)\cdots Cl(2) -2.770[-2.530]$  kcal·mol<sup>-1</sup>,  $S(2)\cdots Cl(2) -2.383[-2.135]$  kcal·mol<sup>-1</sup>, tipo II ( $+x, +y, 1+z$ )  $S(3)\cdots Cl(2) -6.079[-5.278]$  kcal·mol<sup>-1</sup>, y II ( $1+x, +y, 1+z$ )  $S(3)\cdots Cl(2) -3.292[-2.943]$  kcal·mol<sup>-1</sup>, asociadas a interacciones dipolo-dipolo (Fig. 9A), mientras que el resto de las interacciones son tipo Van der Waals (VdW). En el compuesto **2**, se encontraron cinco tipos de interacciones intermoleculares, donde solo la tipo I ( $1-x, 1-y, 1-z$ )  $S(2)\cdots N(1) -2.434[-2.367]$  kcal·mol<sup>-1</sup> y  $N(1)\cdots N(1) -2.384[-2.428]$  kcal·mol<sup>-1</sup>, presenta energías de interacción asociadas a interacciones dipolo-dipolo (Fig. 9B), el resto de las interacciones son de tipo VdW. Finalmente, en el compuesto **3**, se encontraron múltiples interacciones intermoleculares distintas para cada molécula cristalográficamente independiente. Las interacciones más relevantes (molécula **3a**) son el tipo I ( $2-x, 1-y, 2-z$ )  $S(1)\cdots N(3) -2.329[-2.165]$  kcal·mol<sup>-1</sup>, tipo II ( $1-x, 1-y, 2-z$ )  $S(4)\cdots N(2) -2.181[-2.211]$  kcal·mol<sup>-1</sup>, tipo III (molécula **3c**)  $S(2)\cdots Cl(3) [-0.871]$  kcal·mol<sup>-1</sup>,  $S(3)\cdots Cl(3) [-1.277]$  kcal·mol<sup>-1</sup>,  $S(4)\cdots Cl(3) -1.463[-1.554]$  kcal·mol<sup>-1</sup> y  $S(1)\cdots S(9) -1.931[-1.683]$  kcal·mol<sup>-1</sup>, y tipo IV (molécula **3b**)  $S(3)\cdots Cl(2) [-1.266]$  kcal·mol<sup>-1</sup>,

$S(4)\cdots Cl(2) -1.557[-1.635]$  kcal·mol<sup>-1</sup> y  $S(3)\cdots S(6) -1.187[-1.065]$  kcal·mol<sup>-1</sup>, donde las interacciones I y II están asociadas a interacciones dipolo-dipolo y las interacciones III y IV a interacciones tipo anión $\cdots\pi$  comunes en sistemas deslocalizados (Fig. 9C).<sup>(116)</sup> El resto de las interacciones están relacionadas a interacciones de VdW. Todas las interacciones presentes en el empaquetamiento de los compuestos **1–3** son coherentes con la distribución de cargas negativas y positivas observadas en la superficie de potencial electrostático (Fig. 3). Los átomos involucrados en las interacciones intermoleculares se encuentran marcados en color naranja y los anillos que son esencialmente planos en violeta (Fig. 9).

## 7.2 Compuestos con anillos formados por boro y nitrógeno

La boracina B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (**4**), es un líquido altamente volátil con un punto de fusión de -58 °C, por lo cual el compuesto se cristalizó dentro de un capilar de borosilicato sellado utilizando el sistema de *cryostream* del difractor. Se obtuvieron dos cristales adecuados de alta calidad (%completitud = 99.3%, Redundancia = 31.33 y R<sub>prom</sub> = 0.0197, para **4a** y %completitud = 99.9%, Redundancia = 27.31 y R<sub>prom</sub> = 0.0239, para **4b**) con dimensiones 0.431 x 0.432 x 1.453 y 0.372 x 0.394 x 0.927 mm<sup>3</sup>, respectivamente, el compuesto **4** cristaliza en los dos grupos espaciales enantiomórficos del sistema tetragonal P4<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2 (**4a**) y P4<sub>3</sub>2<sub>1</sub>2 (**4b**) con la mitad de la molécula en la unidad asimétrica y para la B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub> (**5**) se obtuvieron cristales adecuados de alta calidad (%completitud = 99.9%, Redundancia = 20.77 y R<sub>prom</sub> = 0.0132) desde una mezcla tolueno/clorobenceno/acetonitrilo, el compuesto cristaliza en el grupo espacial ortorrómbico Pnma con la mitad de la molécula en la unidad asimétrica. Los modelos estructurales de los dos compuestos se obtuvieron mediante el formalismo de modelo multipolar (MM) de Hansen-Coppens implementado en el paquete de datos del programa XD2016 para el refinamiento de la distribución de la densidad electrónica contra los datos de difracción de rayos-X de alta resolución ( $\sin\theta/\lambda = 1.05 \text{ \AA}^{-1}$  para **4a** y **4b** y  $1.16 \text{ \AA}^{-1}$  para **5**). Se utilizaron armónicos esféricos hasta hexadecapolos ( $nl_{(max)} = 4$ ) para los átomos de boro, nitrógeno y cloro, y cuadrupolos ( $nl_{(max)} = 2$ ) para los átomos de hidrógeno. Después del refinamiento multipolar de los dos compuestos se encontró densidad electrónica residual significativa alrededor de algunos átomos, por lo tanto, se refinó la anarmonicidad de 3° y 4° orden resultando en modelos finales y mapas de densidad electrónica residual prácticamente insignificantes. El refinamiento de átomos de Hirshfeld se llevó a cabo utilizando un cúmulo explícito de 15 (**4a** y **4b**) y 13 (**5**) moléculas, respectivamente, considerando las moléculas vecinas más relevantes. Los detalles de cada refinamiento están resumidos en la tabla 2. Las propiedades estructurales y electrónicas de los compuestos **4a** y **4b** son prácticamente idénticas entre sí, por lo tanto, en este trabajo se discute únicamente la estructura electrónica del compuesto **4a** (**4**). Adicionalmente, los valores de distancia y ángulo de enlace, cargas atómicas, número de electrones, volumen y parámetros topológicos experimentales (MM) y teóricos [HAR] obtenidos para los



compuestos **4a**, **4b** y **5**, respectivamente, son prácticamente idénticos, validando la metodología utilizada en este trabajo.

	Compuesto 4a			Compuesto 4b		
	IAM	MM	HAR	IAM	MM	HAR
No. de parámetros refinados	37	91	57	37	56	57
Índice R/wR final	0.0295, 0.0980	0.0174, 0.0259	0.0122, 0.0427	0.0299, 0.1049	0.0192, 0.0356	0.0123, 0.0386
GOF en F <sup>2</sup>	1.139	1.032	1.300	1.124	0.995	1.604
Máx. y Min. Densidad residual (e·Å <sup>-3</sup> )	0.419, -0.151	0.101, -0.054	0.097, -0.107	0.385, -0.168	0.087, -0.093	0.077, -0.052

	Compuesto 5		
	IAM	MM	HAR
No. de parámetros refinados	51	131	141
Índice R/wR final	0.0176, 0.0563	0.0148, 0.0288	0.0079, 0.0225
GOF en F <sup>2</sup>	1.082	0.990	1.103
Máx. y Min. Densidad residual (e·Å <sup>-3</sup> )	0.464, -0.472	0.228, -0.224	0.108, -0.118

Tabla 2. Comparación entre el refinamiento IAM, MM y el modelo final obtenido desde HAR para **4a**, **4b** y **5**.

Se analizaron las distancias de enlace B–N, B–H/Cl y N–H promedio obtenidas desde el refinamiento MM[HAR] (Fig. 10). En el compuesto **4** son: 1.4286[1.4279], 1.1822[1.1915] y 1.0519 [0.9985] Å y en el compuesto **5**, las distancias de enlace B–N, B–Cl y N–H promedio son: 1.4223[1.4214], 1.7773[1.1.7776] y 1.0192[1.003] Å. Para ambos compuestos, todas las distancias de enlace B–N son iguales. El ángulo diedro más prominente del anillo B<sub>3</sub>N<sub>3</sub> del compuesto **4** es B(1)–N(1)–B(2)–N(2) 1.238[1.353]° y en el anillo B<sub>3</sub>N<sub>3</sub> del compuesto **5** es B(1)–N(1)–B(2)–N(2) 1.702[1.588]°. Además, La suma de los ángulos internos del anillo B<sub>3</sub>N<sub>3</sub> en el compuesto **4** (719.979 [719.991]°) y **5** (719.982[720]°) indican que los anillos son esencialmente planos (valor teórico de 720°).

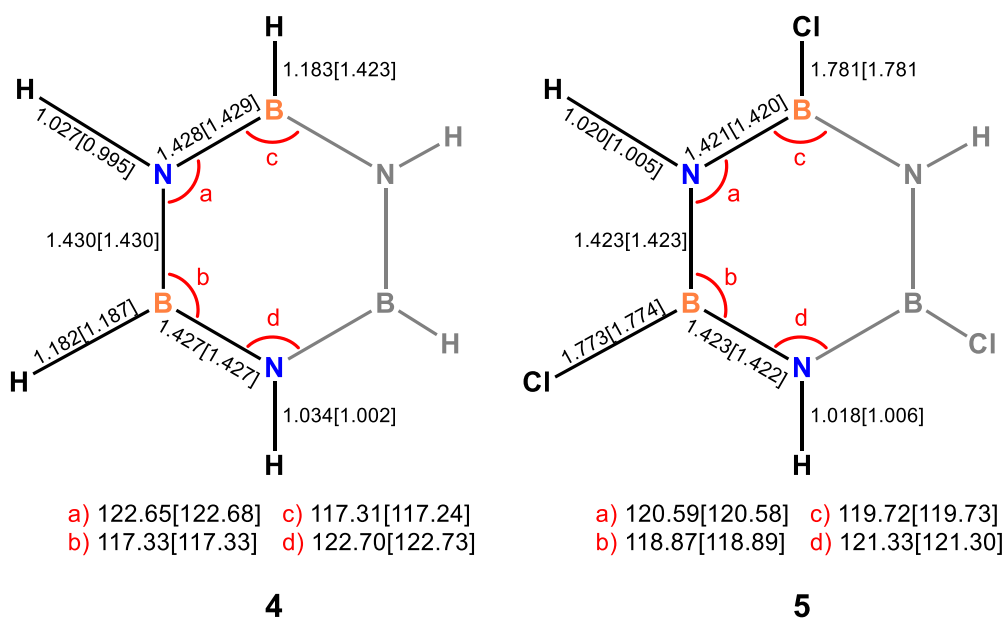


Figura 10. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace MM[HAR] selectos de los compuestos **4** y **5**.

Los gráficos moleculares muestran la distribución de los puntos críticos de enlace (BCP, 3, -1), puntos críticos de anillo (RCP, 3, +1) y caminos de enlace (BP) (Fig. 11) en los compuestos **4** y **5**.

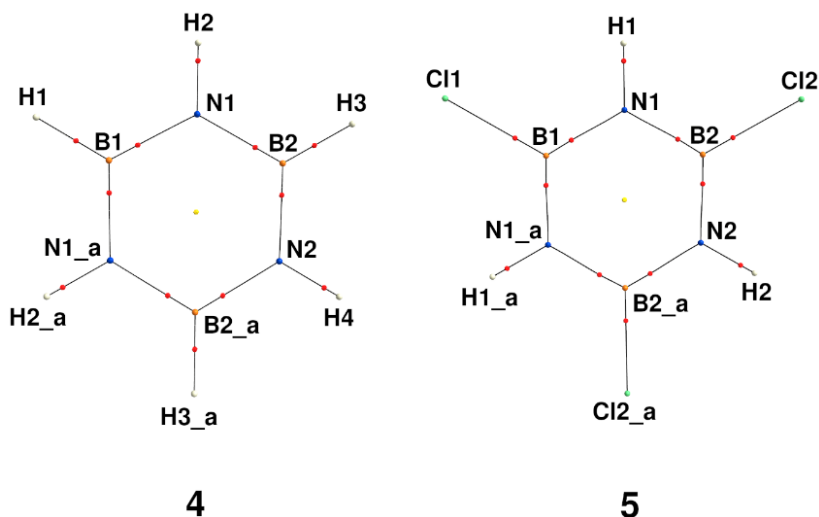


Figura 11. Diagramas moleculares de los compuestos **4** y **5**. Las esferas rojas representan los puntos críticos de enlace (BCP) y las esferas amarillas los puntos críticos de anillo (RCP)

Se determinaron las cargas atómicas promedio desde la integración la densidad electrónica en las cuencas atómicas. En el compuesto **4** las cargas atómicas de los átomos de B (2.198 e), N (-2.037 e), H(B) (-0.651 e) y H(N) (0.507 e) son similares a los valores teóricos obtenidos desde el refinamiento [HAR] ([2.140], [-1.906], [0.425] y [-0.660] e, respectivamente). En el compuesto **5**, las cargas obtenidas desde el refinamiento

MM[HAR] de los átomos de B (2.300[2.192] e), N (-2.082[-1.933] e), H(N) (0.461[0.458] e) y Cl(B) (-0.671[-0.717] e) también son similares. Aunque se remplazaron los átomos de hidrógeno B–H del compuesto **4** por átomos de cloro en el compuesto **5**, los valores de las cargas promedio de los átomos de B, N, H(N) and H/Cl(B) en ambos compuestos son similares. La superficie de potencial electrostático obtenida desde MM (Fig. 12) muestra que las regiones donde hay menor densidad de carga (azul) se encuentran sobre los átomos de B y H(N) y las regiones donde hay mayor densidad de carga (rojo) se encuentran sobre los átomos de N y H(B).

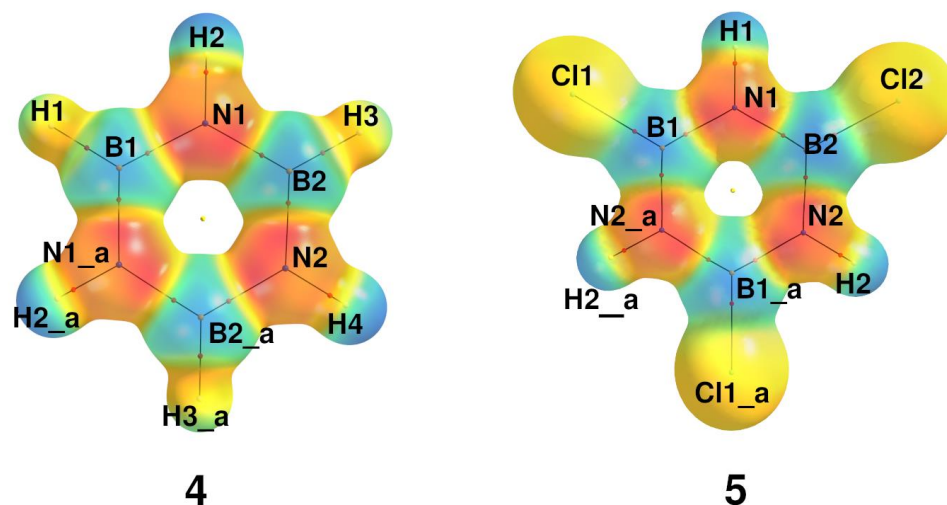


Figura 12. Superficie del potencial electrostático de los compuestos **4** y **5**. Las regiones color rojo representan la mayor densidad electrónica y la azul la menor densidad electrónica.

Los puntos críticos en los enlaces B–N en los compuestos **4** y **5** corresponden a interacciones intramoleculares de capa cerrada, confirmando que la interacción B–N posee carácter covalente polar significativo, esto es coherente con la diferencia de electronegatividades que hay entre el átomo de boro y nitrógeno. Los puntos críticos en los enlaces B–H, B–Cl y N–H forman parte de interacciones de capa compartida (Fig. 13).

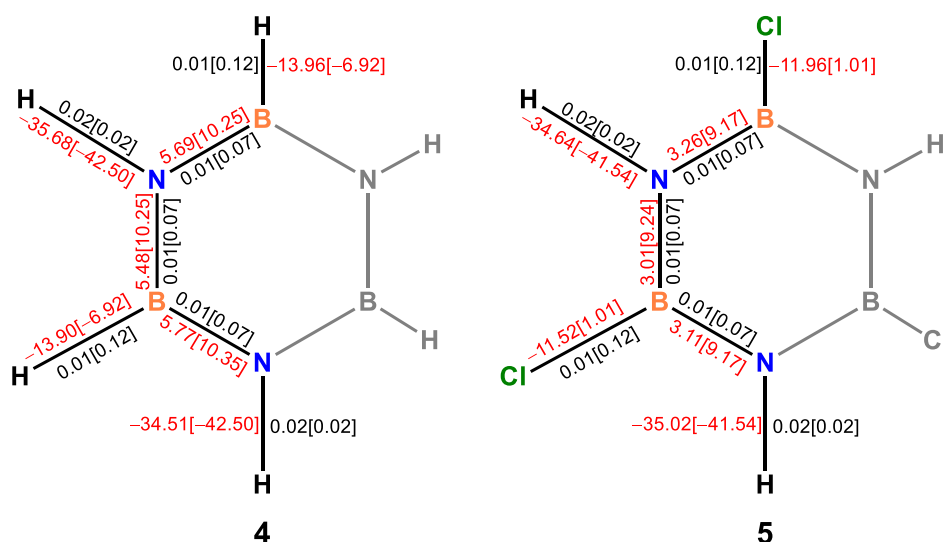


Figura 13. Laplaciano ( $e \cdot \text{Å}^{-5}$ ) en rojo y elipticidad ( $\epsilon$ ) en negro MM[HAR] de los compuestos **4** y **5**.

La concentración de la densidad de carga asociada con enlaces covalentes y pares libres se visualiza (en color azul) claramente en el mapa de deformación de la densidad electrónica (Fig. 14). El análisis topológico muestra una diferencia significativa entre los valores MM[HAR] del laplaciano de la densidad electrónica, en especial en el compuesto **5**, B(1)–Cl(1)  $-11.963[1.009] e \cdot \text{Å}^{-5}$  y B(2)–Cl(2)  $-11.521[1.009] e \cdot \text{Å}^{-5}$ . Al igual que en el caso de los compuestos **1–3**, la diferencia entre los valores del laplaciano experimentales y teóricos se debe a pequeños cambios en la posición del punto crítico de enlace (ver grafica 1). Por otro lado, la superficie del  $\nabla^2\rho=0$  revela que la acumulación de la densidad de carga está localizada sobre los átomos de nitrógeno, mientras que en los átomos de boro es prácticamente despreciable (Fig. 15). Por lo tanto, las interacciones B–N, B–H y B–Cl son de capa abierta, esto confirma el carácter covalente polar significativo de estos enlaces.

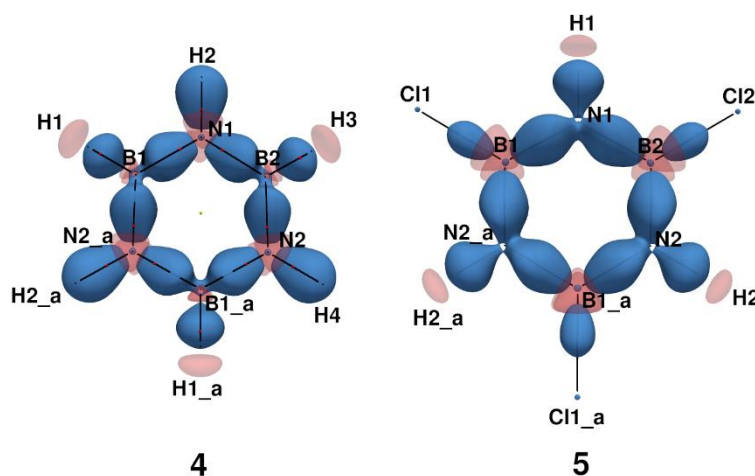


Figura 14. Superficie de la densidad electrónica de deformación de los compuestos **4** y **5** a  $0.01 e \cdot \text{Å}^{-3}$ .

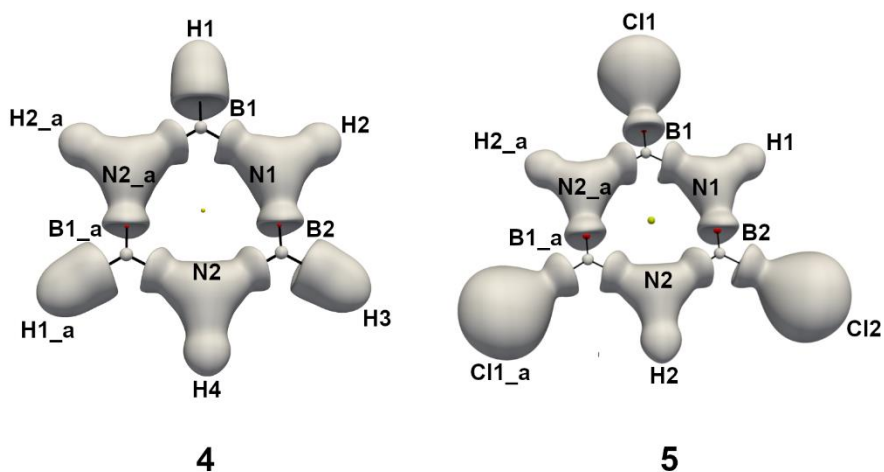


Figura 15. Superficie cero del laplaciano de la densidad ( $\nabla^2\rho=0$ ) **4** y **5**.

Los índices de deslocalización promedio en el compuesto **4** son B(1)–N(1) 0.503, N(1)–B(2) 0.500, B(2)–N(2) 0.501, B(1)–H(1) 0.514, B(2)–H(3) 0.509, N(1)–H(2) 0.821 y N(2)–H(4) 0.827, además el MDI B···B promedio es 0.005 y N···N es 0.233, PDI B···N es 0.014. En el compuesto **5** son B(1)–N(1) 0.494, N(1)–B(2) 0.493, B(2)–N(2) 0.493, B(1)–Cl(1) 0.460, B(2)–Cl(2) 0.452, N(1)–H(1) 0.769 y N(2)–H(2) 0.777, además el MDI B···B promedio es 0.004 y N···N es 0.216, PDI B···N es 0.011. Por lo tanto, el grado de deslocalización que presentan los anillos de B<sub>3</sub>N<sub>3</sub> en ambos compuestos es considerablemente menor que en los compuestos **1–3**. Esto se debe al alto carácter polar del enlace B–N.

El compuesto **4** presenta tres tipos de interacciones intermoleculares, las interacciones tipo I ( $3/2-y, 1/2+x, 1/4+z$ ) N(1)···H(2) [–0.883] kcal·mol<sup>–1</sup> y H(3)···H(1) [–0.512] kcal·mol<sup>–1</sup>, tipo II ( $1/2-y, -1/2+x, 1/4+z$ ) H(3)···H(2) [–0.709] kcal·mol<sup>–1</sup>, H(3)···H(4) [–0.721] kcal·mol<sup>–1</sup> y H(3)···H(3) [–0.621] kcal·mol<sup>–1</sup> y la interacción tipo III ( $1-y, 2-x, 3/2-z$ ) N(1)···N(2) [–0.610] kcal·mol<sup>–1</sup> y H(1)···H(3) [–0.626] kcal·mol<sup>–1</sup> están asociadas a interacciones  $\pi$ -facial (tipo I) y  $\pi$ - $\pi$  (tipo II y III). (Fig. 16A). Finalmente, en el compuesto **5**, las interacciones tipo I ( $-1/2+x, 1/2-y, 1/2-z$ ) Cl(1)···H(2) [–2.151] kcal·mol<sup>–1</sup>, tipo II ( $1-x, 1/2+y, 1-z$ ) H(1)···Cl(2) [–1.752] kcal·mol<sup>–1</sup> y tipo III ( $1-x, 1/2+y, 2-z$ ) Cl(2)···H(1) [–0.298] kcal·mol<sup>–1</sup> están asociadas a interacciones halógeno-hidrógeno y tipo IV ( $+x, +y, 1+z$ ) Cl(1)···B(2) [–0.978] kcal·mol<sup>–1</sup>, Cl(2)···Cl(2) [–0.483] kcal·mol<sup>–1</sup> y N(1)···N(2) [–0.746] kcal·mol<sup>–1</sup> a interacciones  $\pi$ - $\pi$  (Fig. 16B). Todas las interacciones observadas en el empaquetamiento del compuesto **4** y **5** son similares a las interacciones presentes en el empaquetamiento del benceno y el 1,3,5-triclorobenceno, respectivamente.<sup>(117, 118)</sup> La forma en la que se asocian las moléculas en estado sólido es una muestra más de que el carácter aromático de estas especies es significativo. Los átomos involucrados en las interacciones

intermoleculares se encuentran marcados en color naranja y los anillos que son esencialmente planos en violeta (Fig. 16).

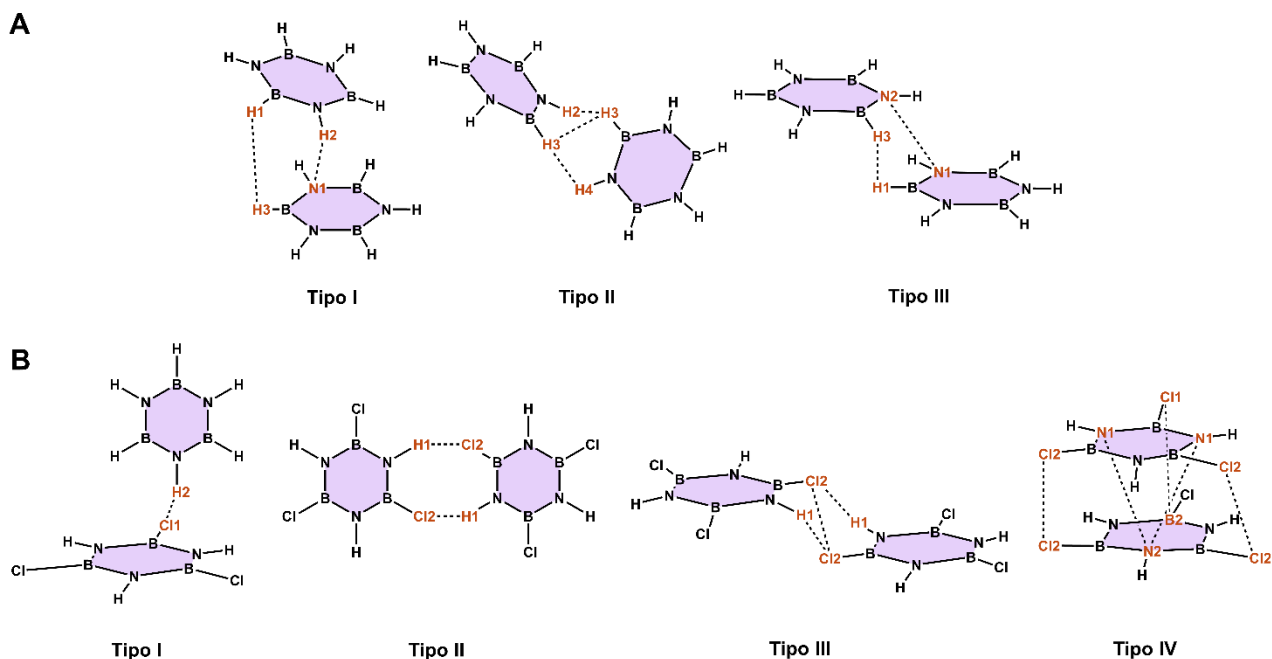


Figura 16. Interacciones intermoleculares presentes en el empaquetamiento de los compuestos **4** y **5**.

Recientemente, los resultados del análisis de la densidad de carga de la boracina (**4**) y B,B',B''-tricloroboracina (**5**) obtenidos en este trabajo en conjunto con los resultados obtenidos por Merino-García, M. del R., Soriano-Agueda, L. A., Landeros-Rivera, B., Cortés-Guzmán, F. y Barquera-Lozada, J. E. fueron publicados en la revista *Inorganic Chemistry*.<sup>(119)</sup>

## 8. Conclusiones

El análisis experimental de la densidad de carga en combinación con el refinamiento de átomos de Hirshfeld de los compuestos **1–3** confirman que los enlaces S–N en los compuestos con anillos S<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, S<sub>3</sub>N<sub>3</sub> y S<sub>4</sub>N<sub>3</sub> son de tipo covalente con un grado de deslocalización de la densidad electrónica significativo, excepto en el enlace S–S del compuesto **1**. En los compuestos **4** y **5** se confirmó que el carácter polar del enlace B–N es significativo, donde la acumulación de la densidad de carga está cerca de los átomos de nitrógeno. Las interacciones intermoleculares más fuertes en el cristal del compuesto **1** son S···Cl. En los cristales de los compuestos **2** y **3**, las interacciones más fuertes son

S···N. Adicionalmente, en el cristal de **3**, también la interacción anión···π es fuerte. En el cristal de **4**, se observó la interacción X–H···π al igual que en el anillo de benceno. Finalmente, en el cristal de **5**, las interacciones más frecuentes en el empaquetamiento son del tipo X–H···Cl. Estas interacciones también se encuentran presentes en su análogo orgánico 1,3,5-triclorobenceno, en este sentido, solo los compuestos **3–5** presentan interacciones típicas de sistemas aromáticos. Sin embargo, los compuestos **4** y **5** presentan un bajo grado de deslocalización de la densidad electrónica resultado de la gran diferencia de electronegatividades que le confiere un alto carácter covalente polar al enlace B–N. Por lo tanto, es necesario evaluar la estructura electrónica de los compuestos **1–5** mediante otros descriptores como: función de localización electrónica (ELF), función fuente (SF), corriente de densidad inducida, análisis de orbitales naturales de enlace (NBO), entre otros, para determinar precisamente el carácter aromático de estos sistemas.

## 9. Referencias

1. C. N. Lyman, *J. Chem. Educ.* **3**, 1248–1253 (1926).
2. M. Faraday, *Phil. Trans. R. Soc.* **115**, 440–466 (1825).
3. H. E. Armstrong, *J. Chem. Soc.* **51**, 258–268 (1887).
4. E. C. Crocker, *J. Am. Chem. Soc.* **44**, 1618–1630 (1922).
5. J. W. Armit, R. Robinson, *J. Chem. Soc., Trans.* **127**, 1604–1618 (1925).
6. C. K. Ingold, *J. Chem. Soc., Trans.* **121**, 1133–1143 (1922).
7. S. Kikuchi, *J. Chem. Educ.* **74**, 194–201 (1997).
8. E. Huckel, *Z. Phys.* **70**, 204–286 (1931).
9. L. Pauling, G. W. Wheland, *J. Chem. Phys.* **1**, 362–374 (1933).
10. M. Solà *et al.*, *Aromaticity and Antiaromaticity: Concepts and Applications* (John Wiley & Sons Ltd, First., 2022).
11. K. B. Wiberg, in *Pauling's Legacy Modern Modelling of the Chemical Bond*, Z. B. Maksić, W. J. Orville-Thomas, Eds. (Theoretical and Computational Chemistry, 1999), vol. 6, pp. 519–536.
12. A. B. Chaplin, J. A. Harrison, P. J. Dyson, *Inorg Chem.* **44**, 8407–8417 (2005).
13. T. Chivers, *Acc Chem Res.* **17**, 166–171 (1984).
14. R. Islas *et al.*, *Struct Chem.* **18**, 833–839 (2007).
15. V. Jancik *et al.*, *Chem. Eur. J.* **23**, 6964–6968 (2017).
16. R. Snyder, *Fundam Appl Toxicol.* **4**, 692–699 (1984).
17. Cox. E., *Nature.* **122**, 401–401 (1928).
18. K. Lonsdale, *Nature.* **122**, 810–810 (1928).
19. G. Merino, M. Solà, *Phys. Chem, Chem. Phys.* **18**, 11587–11588 (2016).
20. P. von R. Schleyer, *Chem. Rev.* **101**, 1115–1118 (2001).
21. D. Lloyd, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **36**, 442–447 (1996).
22. F. De Proft, P. Geerlings, *Chem Rev.* **101**, 1451–1464 (2001).
23. M. K. Cyrański *et al.*, *Tetrahedron.* **56**, 9663–9667 (2000).
24. A. D. McNaught, A. Wilkinson, Eds., *Aromaticity* (Blackwell Scientific Publications, Oxford, 2nd Ed. (Gold Book)., 1997).
25. A. D. McNaught, A. Wilkinson, Eds., *antiaromaticity (antithetical to aromaticity)* (Blackwell Scientific Publications, Oxford, 2nd ed. (Gold Book)., 1997).
26. A. D. McNaught, A. Wilkinson, Eds., *Hückel (4n + 2) rule* (Blackwell Scientific Publications, Oxford, 2nd. Ed. (Gold Book)., 1997).
27. A. D. McNaught, A. Wilkinson, Eds., *Möbius aromaticity* (Blackwell Scientific Publications, Oxford, 2nd. Ed. (Gold Book)., 1997).

28. A. D. McNaught, A. Wilkinson, Eds., *Homoaromatic* (Blackwell Scientific Publications, Oxford, 2nd. Ed. (Gold Book)., 1997).
29. D. Buzsáki *et al.*, *Chem. Sci.* **13**, 11388–11393 (2022).
30. J. C. Santos, W. Tiznado, R. Contreras, P. Fuentealba, *J. Chem. Phys.* **120**, 1670–1673 (2004).
31. K. Yates, in *Hückel Molecular Orbital Theory* (Elsevier, 1978), pp. 27–155.
32. P. von R. Schleyer, F. Pühlhofer, *Org. Lett.* **4**, 2873–2876 (2002).
33. P. von R. Schleyer, M. Manoharan, H. Jiao, F. Stahl, *Org Lett.* **3**, 3643–3646 (2001).
34. P. von R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. R. van Eikema Hommes, *J Am Chem Soc.* **118**, 6317–6318 (1996).
35. D. Geuenich *et al.*, *Chem Rev.* **105**, 3758–3772 (2005).
36. P. W. Fowler, E. Steiner, *J Phys Chem A.* **101**, 1409–1413 (1997).
37. P. von R. Schleyer *et al.*, *Org Lett.* **3**, 2465–2468 (2001).
38. X. Fradera *et al.*, *J Phys Chem A.* **103**, 304–314 (1999).
39. C. L. Firme *et al.*, *Chem Phys Lett.* **468**, 129–133 (2009).
40. E. Matito *et al.*, *J Chem Phys.* **122**, 014109 (2005).
41. P. S. V. Kumar *et al.*, *J. Chem. Sci.* **128**, 1527–1536 (2016).
42. T. Chivers, *Chem Rev.* **85**, 341–365 (1985).
43. R. Islas *et al.*, *Struct Chem.* **18**, 833–839 (2007).
44. D. Kratzert *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **52**, 4478–4482 (2013).
45. J. J. Engelberts *et al.*, *Inorg Chem.* **44**, 5266–5272 (2005).
46. V. Chandrasekhar, V. Krishnan, *Advances in the chemistry of chlorocyclophosphazenes* (2002).
47. H. R. Allcock, *Phosphorus-Nitrogen Compounds: Cyclic, Linear and High Polymeric Systems* (Academic Press, New York, 1972).
48. R. A. Shaw, *Pure and Applied Chemistry.* **52**, 1063–1097 (1980).
49. S. S. Krishnamurthy, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat Elem.* **87**, 101–111 (1994).
50. C. W. Lee, J. Prakash, in *Annual Battery Conference on Applications and Advances, 17th* (Long Beach, CA, United States, 2002), pp. 167–172.
51. X. Zhou *et al.*, *Compos B Eng.* **202**, 108397 (2020).
52. M. Witt, H. W. Roesky, *Chem Rev.* **94**, 1163–1181 (1994).
53. H. R. Allcock *et al.*, *Inorg Chem.* **38**, 280–283 (1999).
54. Y. Zhang, F. S. Tham, C. A. Reed, *Inorg Chem.* **45**, 10446–10448 (2006).
55. J. Barluenga, F. Palacios, *Org Prep Proced Int.* **23**, 1–65 (1991).
56. A. A. Korkin, *Russ. Chem. Rev.* **61**, 473–483 (1992).
57. E. Magnusson, *J Am Chem Soc.* **115**, 1051–1061 (1993).
58. H. G. Heal, *The Inorganic Heterocyclic Chemistry of Sulfur, Nitrogen and Phosphorus* (Academic Press, London, 1980).
59. A. J. Banister, *Phosphorous and Sulfur and the Related Elements.* **6**, 421–428 (1979).
60. A. J. Banister, *Phosphorous and Sulfur and the Related Elements.* **5**, 147–157 (1978).
61. T. Chivers, *Chem Rev.* **85**, 341–365 (1985).
62. R. T. Oakley, *Can J Chem.* **71**, 1775–1784 (1993).
63. D. A. Haynes, *CrystEngComm.* **13**, 4793 (2011).
64. M. Koyioni *et al.*, *J Org Chem.* **79**, 9717–9727 (2014).
65. H. T. Black *et al.*, *Org Lett.* **13**, 6492–6495 (2011).
66. A. Pietrzak *et al.*, *Cryst Growth Des.* **18**, 200–209 (2018).
67. A. Banister, *Nat. Phys. Sci.* **237**, 92–93 (1972).
68. O. Glemser, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2**, 530–540 (1963).
69. H. W. Roesky, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 91–97 (1979).
70. R. Gleiter, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 444–452 (1981).
71. F. De Proft *et al.*, *Chem. Eur. J.* **10**, 940–950 (2004).
72. G.-H. Zhang *et al.*, *Inorg Chem.* **48**, 6773–6780 (2009).
73. Helge. Johansen, *J Am Chem Soc.* **110**, 5322–5323 (1988).
74. A. Bauzá *et al.*, *New J. Chem.* **37**, 2636 (2013).
75. M. Meissner *et al.*, *Chemiker-Zeitung.* **106**, 409–411 (1982).
76. A. Stock, E. Pohland, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **59**, 2215–2223 (1926).
77. R. Boese *et al.*, *Chem Ber.* **127**, 1887–1889 (1994).



78. F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry* (Wiley & Sons, Interscience Publishers, 1972).
79. A. Y. Timoshkin *et al.*, *Inorg Chem.* **50**, 9039–9044 (2011).
80. R. Báez-Grez, R. Pino-Rios, *RSC Adv.* **12**, 7906–7910 (2022).
81. B. Chiavarino *et al.*, *J Am Chem Soc.* **121**, 11204–11210 (1999).
82. P. von R. Schleyer, F. Pühlhofer, *Org Lett.* **4**, 2873–2876 (2002).
83. P. R. Schleyer, H. J. Jiao, *Pure. Appl. Chem.* **68**, 209–218 (1996).
84. P. von R. Schleyer *et al.*, *J Am Chem Soc.* **119**, 12669–12670 (1997).
85. E. Steiner *et al.*, *J Phys Chem A.* **110**, 12882–12886 (2006).
86. A. Soncini *et al.*, *Chem Phys Lett.* **401**, 164–169 (2005).
87. A. Y. Timoshkin, G. Frenking, *Inorg Chem.* **42**, 60–69 (2003).
88. M. Becke-Goehring *et al.* in *Inorganic Synthesis, Vol 6* (McGraw-Hill, 2007), pp. 123–128.
89. E. F. Rothgery, L. F. Hohnstedt, *Inorg Chem.* **6**, 1065–1066 (1967).
90. J. Li, C. Zhang *et al.*, *Inorganica Chim Acta.* **366**, 173–176 (2011).
91. APEX3, SADABS-2014/5 (Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2007)
92. SAINT V8.34A (Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2007)
93. L. Krause *et al.*, *J Appl Crystallogr.* **48**, 3–10 (2015).
94. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr A Found Adv.* **71**, 3–8 (2015).
95. C. B. Hübschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *J Appl Crystallogr.* **44**, 1281–1284 (2011).
96. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr C Struct Chem.* **71**, 3–8 (2015).
97. E. Clementi, C. Roetti, *At Data Nucl Data Tables.* **14**, 177–478 (1974).
98. E. Clementi, D. L. Raimondi, *J Chem Phys.* **38**, 2686–2689 (1963).
99. A. Volkov *et al.*, XD2016, A computer program for multipole refinement, topological analysis of charge densities and evaluation of intermolecular interaction energies from experimental or theoretical structure factors (2016).
100. C. B. Hübschle, B. Dittrich, *J Appl Crystallogr.* **44**, 238–240 (2011).
101. Stash, A. DRKplot for XD and SHELX. Moscow (2007)
102. K. Meindl, J. Henn, *Acta Crystallogr A.* **64**, 404–418 (2008).
103. O. V. Dolomanov *et al.*, *J Appl Crystallogr.* **42**, 339–341 (2009).
104. F. Neese *et al.*, *J Chem Phys.* **152**, 224108 (2020).
105. F. Kleemiss *et al.*, *Chem Sci.* **12**, 1675–1692 (2021).
106. J. P. Perdew *et al.*, *Phys Rev Lett.* **78**, 1396–1396 (1997).
107. A. Schäfer *et al.*, *J Chem Phys.* **97**, 2571–2577 (1992).
108. F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem.* **7**, 3297 (2005).
109. G. A. Petersson *et al.*, *J Chem Phys.* **89**, 2193–2218 (1988).
110. J.-D. Chai, M. Head-Gordon, *J Chem Phys.* **128**, 084106 (2008).
111. Keith, T. A. AIMAll, Version 15.09.12 (TK Gristmill Software, Overland Park KS, USA, 2015)
112. J. E. Barquera-Lozada, *J Comput Chem.* **40**, 2602–2610 (2019).
113. C. R. Groom *et al.*, *Acta Crystallogr B Struct Sci Cryst Eng Mater.* **72**, 171–179 (2016).
114. C. Outeiral *et al.*, *Chem. Sci.* **9**, 5517–5529 (2018).
115. E. Espinosa *et al.*, *Chem Phys Lett.* **285**, 170–173 (1998).
116. S. Tsuzuki, in *Intermolecular Forces and Clusters I. Structure and Bonding, vol 115* (Wales, D.J., Springer, Berlin, Heidelberg, 2005), pp. 149–193.
117. Hans-Beat Bürgi Prof. *et al.*, *Chem. Eur. J.* **8**, 3512–3521 (2002).
118. H. J. Milledge, L. M. Pant, *Acta Crystallogr.* **13**, 285–290 (1960).
119. M. D. R. Merino-García *et al.*, *Inorg Chem* (2021)