

N° 147
2 E.S.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

P₁₀Fe UN POSIBLE ANALOGO
INORGANICO DE FERROCENO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
QUIMICO FARMACEUTICO BIOLOGO
P R E S E N T A ;
MARINA RUIZ MAZON



MEXICO, D. F.

1992

FALLA DE ORIGEN



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 está 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.

INDICE

INTRODUCCION	1
CAPITULO I	
Antecedentes	5
Simetría	6
Clasificación simétrica de las moléculas	7
Grupos, representaciones y caracteres	8
La representación de transformaciones	9
Carácter de las operaciones de simetría	9
Representaciones irreducibles	9
Características de las representaciones irreducibles	9
Simetría de cristales	10
Algunas consecuencias inmediatas de simetría	11
Ligantes	11
Teoría del orbital molecular	14
Enlace π	15
La regla de los 18 electrones	18
Donadores π	22
Concatenación de ligantes donadores π	23
Complejos con donadores π cíclicos	25
Ferroceno	27

Dibencencromo	32
Fósforo	33
Mallas y celdas unitarias	36
Cristalografía de rayos x	36
El procedimiento para un análisis estructural	36
Programas modulares e interactivos para modelos moleculares y análisis conformacionales	38
El método Extended HÜckel	39
CAPITULO II	
Resultados y discusión	42
CAPITULO III	
Conclusiones	51
BIBLIOGRAFIA	53

INTRODUCCION

Recientemente se han analizado estructuras con anillos homotéticos estabilizados mediante la coordinación de metales de transición. Nuestro estudio se basa en moléculas que presentan concatenación de átomos diferentes al carbono, posibles análogos al ferroceno, que en vez de tener anillos orgánicos de carbono presentan anillos de fósforo.

De esta manera, a través de nuestro estudio, se analizaron los posibles isómeros de la molécula $P_{10}Fe$ mediante el método Extended Hückel para encontrar el más estable. Las especies que se estudiaron se encuentran en la Fig. 1.

Para encontrar una aplicación a este estudio es necesario primero entender que el ferroceno es un compuesto de síntesis muy útil para el desarrollo de nuevos conductores de la electricidad, ya que se considera de bajo costo y de altos rendimientos. Con el descubrimiento de análogos a este, sería mucho más fácil el desarrollo de la tecnología de este tipo de conductores.

Estos conductores, a pesar de que no son tan fáciles de sintetizar como el ferroceno, serían una buena alternativa, ya que el fósforo elemental se encuentra en no menos de tres formas alotrópicas, lo que lo hace más accesible.

Se le ha encontrado mucha importancia al hecho de sintetizar estos conductores para lo que es necesario primero conocer su estabilidad para saber a ciencia cierta si se pueden obtener mediante una síntesis ya sea simple o compleja.

Para comenzar nuestro trabajo, fué necesario recurrir a la literatura, entre otras cosas, para obtener algunas distancias entre átomos de la estructura para , a su vez, obtener las coordenadas de cada átomo.

El programa facilita una serie de datos entre los que

destacan matrices de distancias, niveles de energía (niveles ocupados), energía total y función de onda para cada átomo.

Al analizar los datos obtenidos se puede interpretar el tipo de enlace entre átomos así como sus energías, para encontrar así la estructura o isómero más estable para el compuesto.

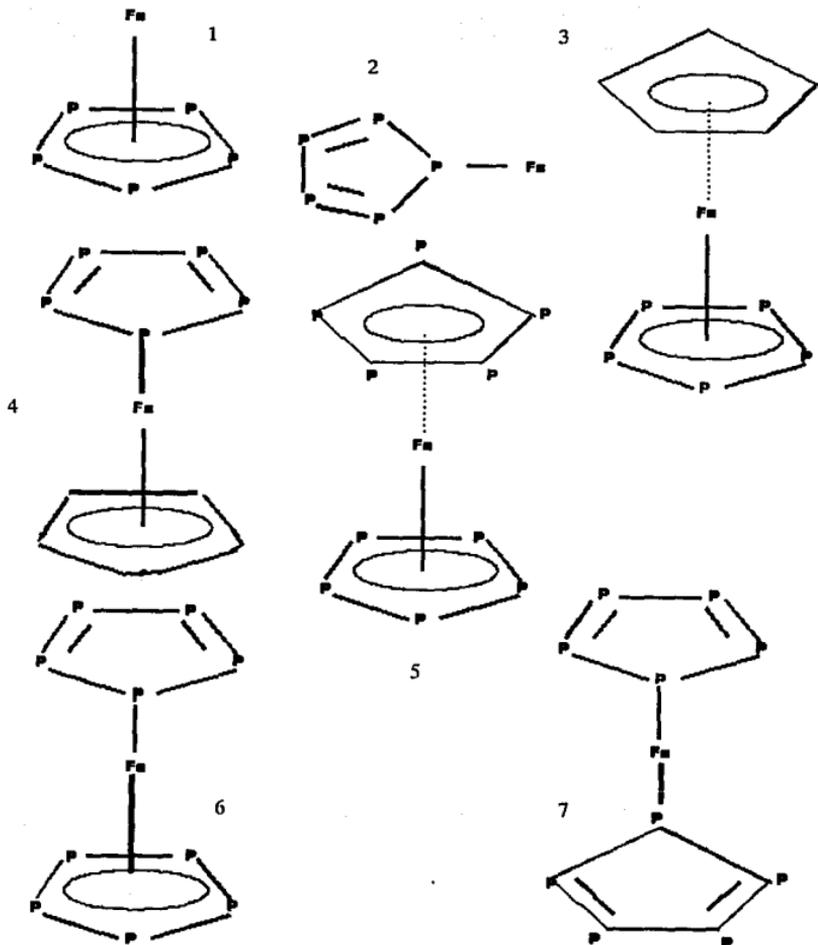


Fig. 1. Especies analizadas en el presente trabajo

CAPITULO I

ANTECEDENTES

SIMETRÍA'

Algunos objetos son más simétricos que otros. Por ejemplo una esfera es más simétrica que un cubo porque aparece igual después de ser rotada en cualquier ángulo y diámetro, sin embargo el cubo aparece igual solo si es rotado 90° , 180° , ó 270° a lo largo de ejes que emergen del centro de sus caras.

Los objetos pueden ser clasificados de acuerdo a su simetría mediante la búsqueda de las operaciones que los dejan aparentemente sin cambio alguno. Estos arreglos son llamados operaciones de simetría o elementos de simetría del objeto.

Las cinco categorías de los elementos de simetría son:

1) Identidad, E. Es la esencia de cada objeto y cada cual tiene por lo menos este elemento de simetría.

2) Rotación en un eje de simetría. Si se rota un objeto en un ángulo de $360^\circ/n$ y queda aparentemente igual se dice que tiene un eje de simetría de orden n , y la presencia de dicho elemento es denotado como C_n . Por ejemplo, la molécula del agua tiene un eje de simetría de orden 2 (C_2) porque la rotación en $180^\circ=360^\circ/2$.

3) Reflexión en un plano de simetría (plano espejo). Si se refleja un objeto en un plano que pase a través de éste y queda sin alteración aparente de su forma inicial se dice que posee un plano de simetría, denotado como σ . Cuando un plano espejo contiene el principal eje de simetría (que es el eje de rotación con el valor más alto de n) se denota σ_v (v de vertical). Cuando el plano espejo es perpendicular al eje principal, de tal forma que σ sea un plano horizontal si C_n es

un eje vertical , se denota como σ_h .

4) Inversión a través de un centro de simetría. Si la apariencia del objeto queda sin cambio después de esta operación se dice que posee un centro de inversión, i .

5) Rotación impropia o reflexión rotatoria en un eje de rotación impropio o un eje de reflexión rotatoria. Una rotación impropia es una operación compuesta: un objeto posee un plano de simetría si queda aparentemente igual después de una rotación seguida de una reflexión horizontal. Este elemento compuesto es denotado como S_n .

Clasificación simétrica de moléculas.

1) Los grupos C_s , C_1 , C_i . Si una molécula posee un plano de simetría como único elemento además del de identidad, es clasificado dentro del grupo C_s . Si una molécula posee los elementos de identidad y de inversión unicamente, pertenece al grupo C_i . Si no posee otro elemento de simetría que la identidad, pertenece al grupo C_1 .

2) Los grupos C_n . Si una molécula posee el elemento de identidad y un eje n de simetría, pertenece al grupo C_n .(Hay que notar aquí que C_n juega un doble papel: es una etiqueta para uno de los elementos de simetría, y es nombre de grupo) .

3) Los grupos C_{nv} . Las moléculas en este grupo poseen un eje C_n y n planos de reflexión vertical σ_v .

4) Los grupos C_{nh} . Las moléculas que pertenecen a este grupo, poseen un eje C_n y un plano "espejo" horizontal. Cabe notar que el grupo C_{2h} posee automáticamente el elemento de inversión i .

5) Los grupos D_n . Moléculas que poseen un eje C_n y n ejes dobles perpendiculares a C_n pertenecen a este grupo.

6) Los grupos D_{nh} . Las moléculas pertenecen a este grupo si pertenecen a D_n y poseen un plano espejo horizontal σ_h .

7) Los grupos D_{nd} . Esta clasificación está basada también en D_n . pero requiere la presencia adicional de planos espejo verticales seccionando los ángulos entre todos los ejes C_2 vecinos.

8) Los grupos cúbicos T, O , y sus derivados. Un número muy importante de moléculas posee más de un eje de simetría principal. Estas pertenecen a este grupo. Los grupos tetraédricos se denominan T, T_d, T_h y los octaédricos O, O_h . El grupo T_d es de tetraedros regulares y el grupo O_h es de octaedros regulares. Si el objeto posee simetría rotacional para tetraedros u octaedro, pero no planos de reflexión, pertenece al grupo T u O . El grupo T_h se basa en T , pero también incluye el centro de inversión.

9) El grupo de rotación completa, R_3 . Es el grupo de operaciones representado por un objeto esférico. Un átomo pertenece a este grupo, pero una molécula no.

Grupos, representaciones y caracteres.

Cuando a una molécula se le aplican varias operaciones combinadas y éstas equivalen a un solo operador se puede llegar a tener una tabla de todas estas combinaciones llamada tabla de multiplicación grupal.

Las operaciones sucesivas por series de operaciones de simetría pueden ser siempre expresadas como una sola de las operaciones de simetría del grupo. Esta propiedad se llama

propiedad grupal, en donde la combinación de elementos (operaciones de simetría) debe ser a su vez un miembro del conjunto. Un conjunto de operaciones forman un grupo si satisfacen la propiedad grupal junto con otras condiciones como identidad, centro de inversión, regla de combinación asociativa.

Todas las operaciones de simetría de moléculas satisfacen estas condiciones y es por esto que la teoría de la simetría de moléculas se llama Teoría de grupo.

La representación de transformaciones.

Cuando una operación de simetría es aplicada a una molécula se lleva a cabo una transformación que puede ser representada mediante multiplicación de matrices. La matriz $D(\sigma_v)$ es llamada representación del operador σ_v .

Carácter de las operaciones de simetría.

La suma de los elementos diagonales de la representación de la matriz de una operación es el carácter de la operación.

Las operaciones de simetría con el mismo carácter pertenecen a la misma clase.

Representaciones irreducibles.

Cuando una representación se ha reducido en el número de dimensiones a su mínima expresión se dice que es una representación irreducible.

Características de las representaciones irreducibles.

Los caracteres de las operaciones son de la misma clase; los caracteres son los mismos que los de la base original (al tomar combinaciones lineales de un conjunto de bases deja el

carácter sin cambio del original).

La representación $n \times n$ se lleva a cabo de forma diagonal sin involucrar las otras dos combinaciones mediante alguna transformación simétrica del grupo.

La lista de caracteres de todas las posibles representaciones irreducibles de varios grupos se llama tabla de caracteres.

El número de representaciones irreducibles es igual al número de clases.

SIMETRÍA DE CRISTALES

Primero se sugirió que la forma regular externa de cristales implicaba regularidad interna. Estos cristales que son cuerpos simétricos regulares, sugieren que pueden ser clasificados de acuerdo a sus propiedades físicas. Los cristales están compuestos de iones, átomos o moléculas formando arreglos que son responsables de la apariencia externa o morfología del cristal.

Los siete sistemas cristalinos son:

Sistema	Simetría
Cúbico	4 ejes
Monoclínico	1 eje
Ortorrómbico	3 ejes
Tetraogonal	1 eje
Triclínico	sin eje de simetría
Hexagonal, incluye romboedral (trigonal)	1 eje

ALGUNAS CONSECUENCIAS INMEDIATAS DE SIMETRÍA

Sólo las moléculas pertenecientes a los grupos C_n , C_{nv} , C_i y C_s pueden tener momento dipolar eléctrico.

Otra propiedad que podemos comentar es la actividad óptica de una molécula. Una molécula puede rotar el plano de la luz polarizada sólo si no puede ser superpuesta en su imagen de espejo.

Sin embargo su aplicación más importante es en la predicción de comportamiento espectroscópico. Diversas técnicas espectroscópicas aprovechan los recursos de la simetría aplicada a la estructura química con objeto de dilucidar la posición, forma e intensidad de bandas o picos que pertenecen a una determinada clase de compuestos o grupos funcionales, por ejemplo espectroscopía IR, UV o NMR.

Independientemente de estas aplicaciones, la simetría es una herramienta obligada del que realiza trabajo teórico, en todo análisis de este tipo se debe obtener un diagrama de orbitales moleculares y la forma más sencilla de predecir la reactividad o la posición de un orbital molecular de un diagrama a otro es identificándolos por medio de etiquetas que se correspondan con la representación irreducible a la que pertenece la combinación de orbitales atómicos que se está estudiando.

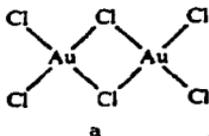
LIGANTES².

Los ligantes de un complejo pueden ser clasificados de acuerdo a como están coordinados al átomo metálico central. Un ligante monodentado es el que está unido al metal por un enlace

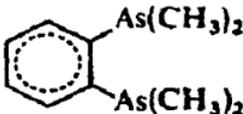
desde un sólo átomo (el átomo donador) del ligante.

Ligantes como F^- , Cl^- , O^2- , PR_3 , H_2O , CH_3^- , OR^- y CO son monodentados.

Frecuentemente, los ligantes monodentados actúan como puentes entre dos o más átomos metálicos. Por ejemplo, los complejos $Fe_2(CO)_9$, Au_2Cl_6 (a) y $Cr_2(OH)_2(H_2O)_8^{4+}$ involucran los ligantes puente CO , Cl^- y OH^- , respectivamente.



Un ligante polidentado (bidentado, tridentado, etc.) es el que puede estar unido al metal por enlaces desde dos o más átomos donadores. Ejemplos de ligantes bidentados son etilendiamina, $NH_2CH_2CH_2NH_2$ (la cual puede coordinarse a través de dos átomos de Nitrógeno), y o-fenilen bis-(dimetilarsina)b.

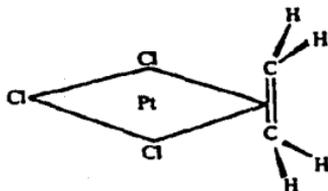


(La cual puede coordinarse a través de dos átomos de Arsénico).

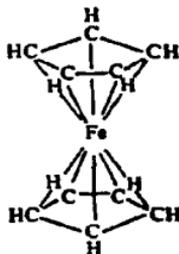
El complejo formado por la coordinación de un ligante polidentado a un átomo metálico es llamado un "complejo quelato".

Ciertas olefinas y especies aromáticas pueden funcionar como ligantes en donde los átomos de carbono con enlace π se coordinan a átomos metálicos.

Etileno, benceno, el ión ciclopentadienilo ($C_5H_5^-$) y el catión cicloheptatrieno (tropylium) ($C_7H_7^+$) son ejemplos importantes de estos ligantes. Estructuras de compuestos de coordinación de etileno y el ion ciclopentadienilo se muestran en c y d.



c



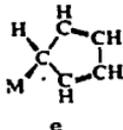
d

Los compuestos de este tipo difieren de los complejos quelatos en dos aspectos importantes:

1) Los átomos coordinados del ligante están enlazados juntos como una cadena o anillo.

2) El número de pares electrónicos de enlace σ (o el número efectivo de sitios de coordinación ocupados por el ligante) es menor que el número de átomos coordinados. Entonces los dos átomos de carbono del etileno ocupan, de hecho, uno de los sitios de coordinación plana cuadrada en el $C_2H_4PtCl_3^-$, y los cinco átomos de carbono de cada uno de los iones $C_5H_5^-$ en $Fe(C_5H_5)_2$ ocupan de hecho tres sitios de coordinación octaédrica.

Es importante notar que no es necesario que las especies π enlazadas como $C_5H_5^-$ se coordinen, entonces todos los átomos de carbono son equivalentes y están enlazados simultáneamente al átomo metálico. En contraste con el enlace tipo π en $Fe(C_5H_5)_2$, el ión $C_5H_5^-$ puede actuar como un donador σ simple, e:



Cotton³ propuso que este tipo de enlace se nombrara coordinación "monohapto" (h^1), y que el enlace tipo π en ferroceno es referido como coordinación "pentahapto" (h^5).

TEORIA DEL ORBITAL MOLECULAR^{2,4}.

Se dice que las energías del orbital d de un ión metálico de transición están variando en dos o más niveles cuando el ión está sujeto a un campo electrostático no esférico como en un compuesto de coordinación.

Antes de discutir las diferentes ramificaciones químicas debidas al desdoblamiento de estos orbitales, sería importante

considerar el tipo de enlace en los compuestos metálicos de transición, por ej., la teoría del orbital molecular, para mostrar que la aproximación MO da pauta para los resultados cualitativos. La aproximación MO es más realista que la puramente electrostática y puede explicar ciertos fenómenos que no pueden ser explicados por la aproximación electrostática.

Enlace π .

Un ligante como H^+ , NH_3 ó CH_3 puede unirse sólo como enlace σ .

Como sea, un ligante como Cl^- , O^+ ó CO_3^{2-} , tiene electrones en orbitales p de no enlace esencialmente del átomo donador que puede interactuar con los orbitales d apropiados del átomo metálico.

De manera similar, un ligante como CN^- , CO ó PR_3 tiene orbitales π vacíos, que pueden interactuar con orbitales d metálicos. En el caso del CN^- y CO , los orbitales π vacíos son MO's π de antienlace de estas especies diatómicas; en el caso de PR_3 , los orbitales π vacíos son los orbitales d de valencia del átomo de fósforo. Todas estas interacciones ligante-metal son del tipo π , como se indica en la figura 2.



Metal Ligante Metal Ligante

Fig. 2. Interacciones tipo π ligante-metal

En un complejo en donde cada átomo donador ligante tiene dos orbitales π que pueden interactuar con los orbitales metálicos, los orbitales π del ligante pueden ser combinados en cuatro grupos de simetría orbital, t_{1g} , t_{2g} , t_{1u} y t_{2u} . Las combinaciones t_{1g} y t_{2u} son de no-enlace porque no hay orbitales metálicos que tengan esas simetrías, y las combinaciones t_{1u} son esencialmente de no-enlace porque los orbitales p metálicos, que tienen esta simetría, están unidos en un enlace σ fuerte con los ligantes.

Las combinaciones t_{2g} pueden interactuar significativamente con los orbitales metálicos t_{2g} .

Dos tipos de interacciones son posibles, una en donde los orbitales π del ligante están llenos y los orbitales t_{2g} metálicos son de menor energía y otra cuando están vacíos y los orbitales t_{2g} metálicos son de mayor energía.

El primer tipo de interacción, como en $MnCl_6^{4-}$, se ilustra en el diagrama de nivel de energía. (Fig. 3).

Hay que notar que en este caso, la interacción $p\pi \rightarrow d\pi$ causa un decremento en Δ_0 . El segundo tipo de interacción, como en $Fe(CN)_6^{4-}$, se muestra en el diagrama (Fig. 4). En este caso, la retrodonación $d\pi \rightarrow p\pi$ causa un incremento en Δ_0 .

Este tipo de retrodonación sirve para transferir electrones del átomo metálico (que puede ser excesivamente negativo en ausencia de enlace) al ligante. La combinación del enlace de donación σ y la retrodonación π involucrada en las especies de coordinación como CN^- , CO , N_2 , etc., se conoce como un enlace sinérgico.

La basicidad σ del N_2 es demasiado baja para contar en muchos enlaces N_2 -metal de transición, que son conocidos.

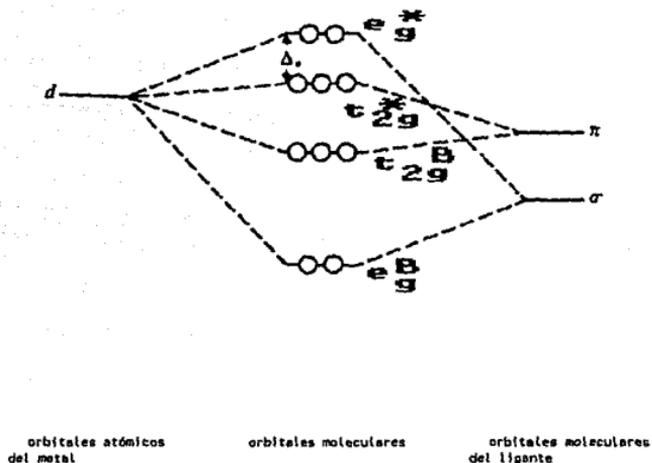


Fig. 3. Diagrama de niveles de Energía de una Interacción de orbitales π llenos del ligante y orbitales t_{2g} metálicos de menor Energía.

De cualquier forma, la combinación de enlaces σ y π es particularmente fuerte, quizás porque no es necesaria una transferencia interatómica de carga.

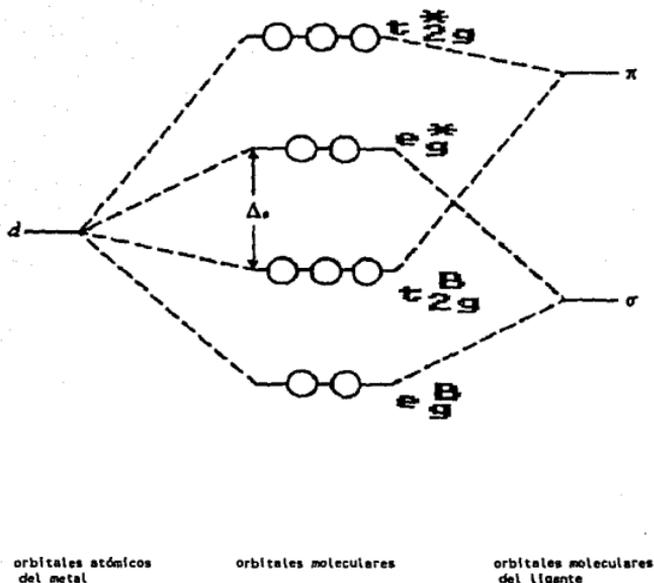


Fig. 4. Diagrama de niveles de Energía de una interacción de orbitales π vacíos y orbitales t_{2g} metálicos de mayor Energía.

LA REGLA DE LOS 18 ELECTRONES^{2,5}.

Esta regla, no es seguida rigurosamente por algunos compuestos metálicos de transición; de hecho, Mitchell y Parish⁷

notaron que los compuestos con metales de transición caían en tres grupos:

1) Compuestos en los cuales la configuración electrónica no está relacionada con la regla de los 18 electrones.

2) Compuestos en los cuales los metales de transición nunca tienen más de 18 electrones de valencia.

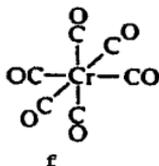
3) Compuestos que generalmente siguen la regla.

El tercer grupo de compuestos, aquellos que siguen generalmente la regla, está formado por compuestos de alto valor de Δ y ligantes con fuerte retrodonación. En complejos octaédricos de este tipo, los orbitales t_{2g} están "enlazados", y entonces, es energéticamente favorable para estos orbitales que esten completamente ocupados, ya que el metal tiene un estado de oxidación bajo.

Obviamente, la regla de los 18 electrones es útil para predecir el comportamiento de compuestos organometálicos con enlace π , así como para grupos carbonilo.

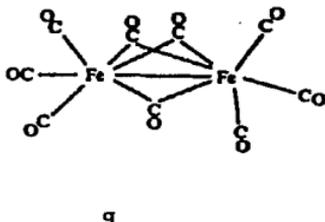
Los complejos de la regla de los 18 electrones se encuentran cuando los ligantes son fuertes retrodonadores y pueden remover la mayor parte de la densidad electrónica que llega al metal por enlace σ .

Consideraremos, primero, un ejemplo simple, $\text{Cr}(\text{CO})_6$ (f). El átomo de cromo tiene seis electrones de valencia, y los 6 ligantes de monóxido de carbono tienen doce electrones:



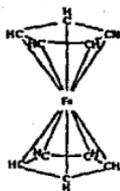
Cr :	6
6CO :	12
	18

En $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, (g), tenemos puente de ligantes de monóxido de carbono (donde hay contribución de un electrón a cada átomo metálico) y un enlace sencillo Fe-Fe.



Fe:	8
3 CO terminales:	6
3 puentes CO :	3
Enlace Fe-Fe :	1
	18

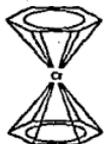
Ferroceno, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ (h), puede ser visto como un complejo de Fe (II) con dos iones C_5H_5^- (cada uno con seis electrones π) o como un complejo de Fe (0) con dos radicales C_5H_5 (cada uno con cinco electrones π).



h

Fe^{2+} :	6
$2 C_5H_5^-$:	12
	—
	18
Fe :	8
C_5H_5 :	10
	—
	18

Es conveniente considerar bisbencencromo (i), como un complejo de Cr (0) y ligantes benceno:



i

Cr :	6
$2 C_6H_6$:	12
	—
	18

El complejo catiónico $C_7H_7^+$ $Mo(CO)_3^+$ (j), que contiene el anillo aromático $C_7H_7^+$ plano:



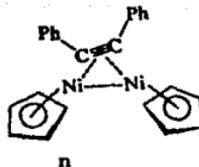
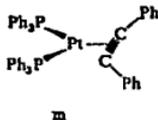
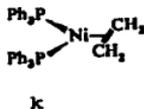
j

Mo :	6
$C_7H_7^+$:	6
$3 CO$:	6
	—
	18

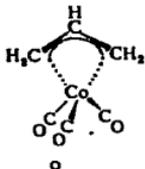
DONADORES π^5 .

Consideraremos compuestos cuya existencia depende claramente de la formación de complejos entre metales de transición en estados bajos de valencia y ligantes que pueden actuar como donadores π . Muchos complejos de este tipo están implicados en procesos catalizados por metales como la hidrogenación, polimerización, hidroformilación y ciclización.

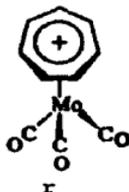
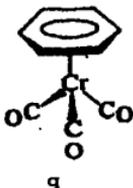
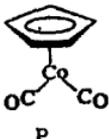
Puede haber complejos formados por olefinas que son donadores de electrones π a uno o varios metales (k y l) y acetilenos, que pueden donar un par de electrones π (m) o ambos pares (n).



El anión alilo (o) puede tener enlace π , y efectivamente donar cuatro electrones al enlazarse.



Además, hay donadores π aromáticos como el anión h^5 -ciclopentadienilo (que es un ligante $C_5H_5^-$ en donde los cinco átomos de carbono están involucrados en el enlace al metal (p), benceno y sus derivados (q), y el ión h^7 - $C_7H_7^+$ (tropylium o ión h^7 -cicloheptatrienilo (r); todos son capaces de donar seis electrones π .



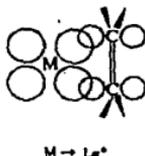
Concatenación de ligantes donadores π^5 (Olefinas, acetilenos y π -Alilo).

La mayoría de los complejos metálicos con ligantes donadores π involucran metales de transición con estado de valencia bajo,

especialmente aquellos de los grupos 6 a 8. La razón de la necesidad de un metal de valencia baja (Ej. Estado de oxidación -1 a +2) es clara examinando el modelo ya aceptado de enlace entre metales y olefinas. Su descripción es que el ligante dona densidad electrónica π a un orbital perteneciente al metal de simetría σ dirigido al centro del sistema del ligante π (Fig. 5), y el metal con densidad electrónica de antienlace la dona a un orbital π^* del ligante (Fig. 6).



F i g . 5 .
Electrodonación π a un orbital metálico dirigido al centro del sistema del ligante π .



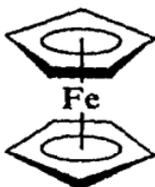
F i g . 6 .
Electrodonación de un metal a un orbital π^* del ligante

El resultado es un sinergismo que, en el caso de los carbonilos metálicos, dá enlaces relativamente fuertes. Como sea, hasta en este caso simple, es claro que esos enlaces pueden ocurrir efectivamente sólo con un metal de valencia baja (Z^*), con orbitales de simetría π poblados. (Ej. los últimos metales de las series de transición).

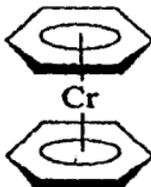
COMPLEJOS CON DONADORES π CICLICOS⁵.

La discusión de complejos formados con centros donadores π se centra en aquellos que donan seis electrones π , el ión h^5 -ciclopentadienilo y la molécula h^6 -benceno. Hay básicamente tres tipos de complejos formados por $h^5-C_5H_5^+$, $h^6-C_6H_6$ y moléculas relacionadas:

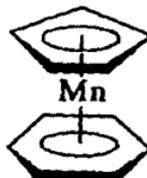
1) $(\pi-R)_2M$. Complejos tipo "sandwich" simétricos, representados por ferroceno (s), dibencencromo (t) y $(h^5$ -ciclopentadienil) $(h^6$ -benceno) manganeso (u).



s

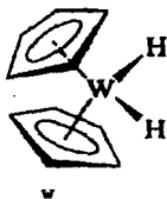
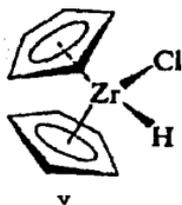


t

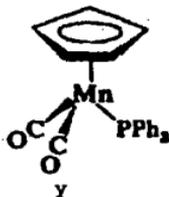
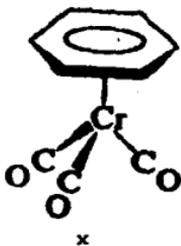


u

2) $(h^5-C_5H_5)_2ML_x$. Metallocenos donde L representa algún otro ligante como H^- , R^- , olefina ó NO, haluro. (v y w).



3) $(P-R)ML_x$. Complejos que contienen sólo un ligante cíclico donador π en adición a otros ligantes. (x, y).



Nos centraremos en el ferroceno y en el dibencencromo, pertenecientes al primer tipo.

FERROCENO^{5,6}. $(C_5H_5)_2 Fe$.

El descubrimiento accidental e independiente del Ferrociclopentadienilo, ahora mejor conocido como Ferroceno, fué reportado por dos grupos de investigación en 1951 y 1952 según ref. 7.

Este fué el primer derivado organometálico de fierro y su excepcional estabilidad causó considerable expectación.

El ferroceno no es solamente estable al aire y al calentamiento arriba de los 470°C, puede ponerse a ebullición en HCl conc. o en sosa cáustica al 10% sin descomponerse.

Propiedades.

Color: anaranjado.

Punto de fusión: 173°C

Es estable al aire. Puede ser oxidado químicamente a un solido azul-verde.

Estructura y enlace.

Mapas de densidad electrónica han mostrado claramente la presencia de anillos ciclopentadienilo de simetría aproximadamente pentagonal.

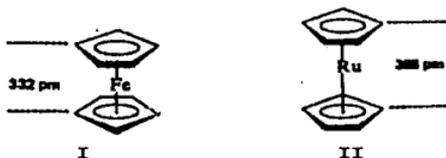
Las distancias de enlace C-C y Fe-C son cerca de 1.4 y 2.05 Å, respectivamente. Los átomos de fierro se ubicaron como centros de simetría molecular.

El objeto de aquel estudio fué primero obtener valores para las distancias Fe-C y C-C, pero la investigación dió también dos resultados inesperados. Se encontró que la conformación en

fase gaseosa era eclipsada (D_{5h}) y los enlaces C-H se encontraban cerca de 5° fuera del plano hacia el átomo metálico.

La conformación del ferroceno en fase gaseosa es eclipsada, pero un esquema instantáneo de ferroceno gaseoso podría mostrar un número grande de moléculas alternadas como intermediarios.

En el estado sólido en cambio, los anillos ciclopentadienilo de ferroceno (I) están alternados (simetría D_{5d}) mientras que aquellos del rutenoceno (II) y osmoceno están eclipsados (simetría D_{5h}).



Estos arreglos son aparentemente el resultado de fuerzas de empaquetamiento del cristal, porque la barrera de rotación de los anillos del ferroceno, medidos en fase gaseosa, es un poco menor ($\sim 1 \text{ kcal}$).

Hay mucha evidencia de que los anillos rotan libremente cuando el ferroceno y sus derivados se encuentran en solución.

Las propiedades electroquímicas del ferroceno ayudan a comprender el tipo de enlace de la molécula. Por ej., puede perder un electrón para dar una coloración azul-verde profunda,

ión ferricenio paramagnético.

Esta reacción redox es reversible química y electroquímicamente, y el potencial muestra sensibilidad a la naturaleza de los sustituyentes, ya que los grupos más electronegativos hacen al ión ferrocenio más fácil de reducir (Eo. crece). Eo., por reducción del ión ferrocenio no sustituido, es algo menos positivo que aquel del par Fe (III)/ Fe(II) en solución acuosa. (+0.77v). Este hecho implica que el electrón involucrado en el par FcH^+ / FcH está en un orbital molecular con algún carácter de ligante pero localizado a lo largo del átomo de Fe.

Cualquier diagrama de orbitales moleculares de ferroceno debe tomar la reacción redox en consideración.

El ferroceno sirve como prototipo de enlace al metal por ligantes donadores π . Los niveles energéticos en la Figura 7 son de tres tipos⁶. Los seis orbitales de menor energía están ocupados en todos los metalocenos por los seis pares de electrones de los ligantes $C_5H_5^-$ y existe enlace M-Cp.

Los ocho MO's de mayor energía son tipo ligante y están vacíos. Los cinco orbitales al centro son como los orbitales d metálicos y están ocupados por electrones asociados con el metal; es sobre estos orbitales que se dan la mayoría de las propiedades del ferroceno en particular, y de metalocenos en general. Estas propiedades químicas dependen de cuantos electrones están localizados en los cinco MO's del centro, los dos más bajos son fuertemente enlazantes M-Cp y los dos más altos son M-Cp anti-enlazantes. Las combinaciones ligante-metal responsables por los cinco MO's centrales son las que aparecen en la fig. 8.

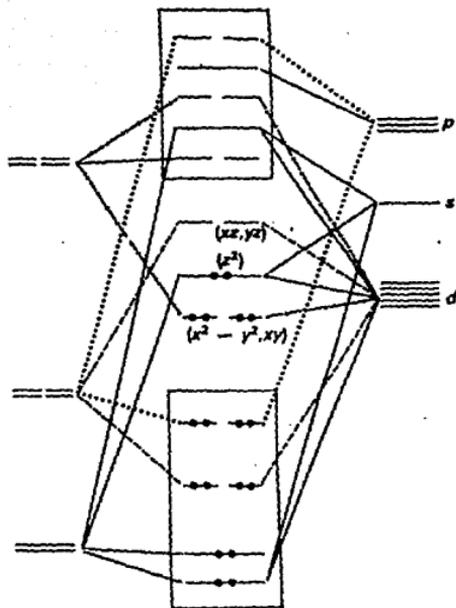


Fig. 7. Diagrama de niveles energéticos del ferroceno.

Basado en el diagrama de orbital molecular, no es de sorprenderse que el ferroceno es el menos reactivo de los metallocenos hasta ahora descubiertos. La molécula tiene 18 electrones de valencia (seis de cada $C_5H_5^-$ y seis de Fe^{2+}) y estos nueve pares de electrones son acomodados en los MO's de enlace y antienlace. Por lo tanto cumple la regla de estabilidad de los 18 electrones.

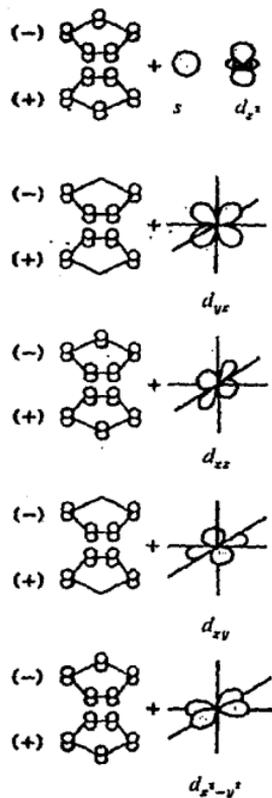
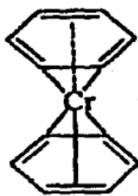


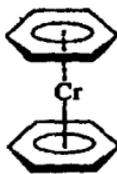
Fig. 8. Combinaciones ligante-metal para el ferroceno.

Dibencencromo^{5,10}.

Es el mejor ejemplo del tipo de "sandwiches" metálicos simétricos. Una de las preguntas más importantes que resultaban después del descubrimiento del compuesto era que como se podría describir mejor, como un complejo trieno (III) ó como un complejo del benceno (IV).



III



IV

Los primeros estudios de rayos x de hecho, sugirieron la conformación; pero un trabajo más reciente y cuidadoso ha establecido razonablemente bien que el dibencencromo es un complejo de benceno de simetría D_{6h} verdadera. Por esto, se puede construir un modelo para el dibencencromo que es análogo a aquel del ferroceno.

Así como en el ferroceno, existen seis orbitales moleculares de baja energía ocupados y cinco orbitales moleculares de mediano rango con considerable carácter d. (Diez MO's vacíos de alta energía completan el esquema). Los electrones de valencia de la molécula (2×6 electrones del benceno y seis

electrones del Cr (0) llenan nueve orbitales moleculares. el HOMO es un orbital, esencialmente dz^2 , así como en ferroceno. Entonces, se podría esperar que las propiedades de $(C_6H_6)_2Cr$, las cuales dependen de la pérdida electrónica, serían esencialmente aquellas de un átomo de cromo perturbado.

Una de las diferencias más notables entre ferroceno y dibencencromo concierne a sus estabilidades con respecto a oxidación. El compuesto de hierro (con Fe en estado de oxidación +2), puede ser oxidado químicamente o electroquímicamente a $[(\eta^5-C_5H_5)_2Fe(III)]^+$, pero es menos estable en el aire en estado sólido o en solución bajo condiciones normales. Como sea, dibencencromo y muchos otros bis-arenos de Cr, Mo, o W (donde el metal tiene estado de oxidación 0) se oxidan casi inmediatamente al aire para dar las especies paramagnéticas $[(\text{areno})_2M]^+$. La razón para esta diferencia es que Z^* para Fe (II) es mayor que para Cr(0).

POSFORO⁹.

La familia del fósforo es capaz de dar muchos ejemplos comunes de donadores de Lewis (los compuestos trivalentes del fósforo) y otros pocos ejemplos de ácidos de Lewis (los compuestos pentavalentes de fósforo).

En el grupo 14 el orden de energías del enlace simple es $C-C > Si-Si$, mientras que en el grupo 15 $E_{N-N} < E_{P-P}$. El valor para el enlace simple N-N es 38 Kcal/mol, mientras que para P-P es 50 Kcal/mol.

B-B (72) < C-C (83) >> N-N (38)~ O-O (34)~ F-F (38)

Si-Si (54)~ P-P (50) < S-S (63)~ Cl-Cl (58)

El orden de energías de enlace sencillo tiene importante

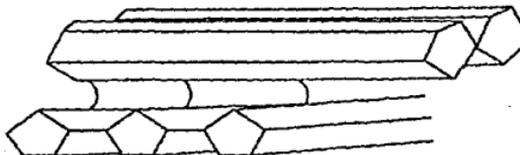
conexión con el número y tipo de compuestos concatenados N-N y P-P, conocidos hasta ahora. El fósforo elemental, existe en no menos de tres formas alotrópicas (las cuales son sólidas a temperatura ambiente). Las tres formas se caracterizan por tener enlaces sencillos P-P. El fósforo blanco (V) consta de P_4 tetraédrico, en donde cada P forma enlace sencillo hacia los otros tres fósforos del tetrahédro.



P.f. 44° C
P.e. 287° C.

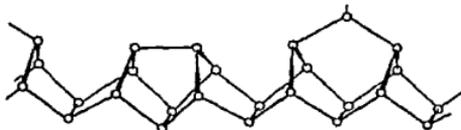
V

El fósforo rojo (VI) tiene una estructura doble constituida por tubos pentagonales, perpendicularmente conectados.



VI

La forma pentagonal, surge del patrón repetido de unidades P_8 bicíclicas fusionadas como se muestra en VII.



VII

Es de notarse que los anillos de tres miembros fusionados de P_4 se abren para dar un sistema de anillos de cinco miembros fusionados.

En VII se nota también la inserción de un átomo de P en la posición de puente alternado; esto provee de "conectores" a los tubos.

El alótropo más estable del elemento (VIII), un sólido negro cristalino, forma redes (hay que notar la formación de la "silla", anillo de seis miembros, como en Carbono y Silicio), donde cada fósforo está conectado a otros tres fósforos mediante enlaces sencillos (el eslabón interno de los alótropos blanco y rojo es reemplazado en esta estructura).



VIII

Con una energía de enlace de sólo 125 Kcal/mol para P_2 (P=P), la E_0 para la reacción



es nominalmente -50 Kcal/mol.

MALLAS Y CELDAS UNITARIAS¹.

Un cristal está compuesto de un arreglo de iones, átomos o moléculas. La morfología externa regular sugiere que el cristal está formado de pequeñas unidades que son en sí mismas simétricas. Estas unidades básicas, que constan de algunos átomos o moléculas son llamadas las celdas unitarias de la malla. Si imaginamos un arreglo bidimensional de puntos, es fácil ver que la celda unitaria debe poseer la misma simetría del cristal.

CRISTALOGRAFIA DE RAYOS X¹.

Los rayos X son producidos por el bombardeo a un metal con electrones de alta energía. Cuando los electrones penetran en el material son generadas dos contribuciones a la radiación X.

Primero hay un continuo altibajo de radiación dando un intervalo amplio de longitudes de onda. El electrón liberado golpea un electrón externo de la capa interior de los átomos del metal, y un electrón de una capa de mayor energía entra en la vacante, emitiendo el exceso de energía como un fotón de alta energía.

El Procedimiento para un análisis estructural.

La técnica depende de la disponibilidad de algunos cristales

del material de interés. El cristal es analizado externamente con fin de identificar su simetría y sus ejes.

El índice de reflexión y la determinación de los parámetros de la celda unitaria quizá pueden ser obtenidos usando las técnicas de oscilación o de Weissenberg (la técnica de procesión, una variante más complicada es también útil).

Con el cristal alineado exactamente en una cabeza de goniómetro es transferido a un difractor. Entonces, las intensidades y posiciones de todas las reflexiones difracciones son determinadas y grabadas en una computadora.

La densidad electrónica puede ser calculada y dibujada en un diagrama contador, y esto mostrará la posición de los átomos, y quizás aparezca un átomo que inicialmente no fue incluido en la primera estimación de la estructura. Basándose en esta estructura pueden ser calculados una serie de factores estructurales y sus fases combinadas con las amplitudes observadas para producir una mejor síntesis de densidad electrónica.

Varias técnicas de "refinamiento" pueden ser empleadas. Por ej., los átomos están en vibración en su misma posición en la estructura, y esto mueve su densidad electrónica. Es posible estimar la magnitud de este efecto, y eliminarlo del mapa de densidad electrónica. De esta manera, los mapas contadores de densidad electrónica son construidos, y por su equilibrio de longitudes de enlace, ángulos de enlace y distribuciones de densidad electrónica pueden ser determinados.

Se ha sugerido que el análisis por rayos X es el método más satisfactorio de estudiar la estructura molecular. Esto sería cierto de no ser por ciertas limitaciones.

La primera limitación es el confinamiento del método al

estado sólido, la cual es una restricción severa para molecular de interés biológico. Es importante tomar en cuenta la posibilidad de que, en su estado natural, algunas molecular biologicamente importantes pueden sufrir algún cambio importante en su estereoquímica al hacerlas sólidas.

Otra limitación es la falta de respuesta de difracción de rayos X en presencia de átomos de Hidrógeno en la estructura.

Esto es por el esparcimiento de las mallas de rayos X de los electrones presentes, y el esparcimiento del átomo de Hidrógeno es normalmente aminorado por otros átomos. Es necesario hacer la corrección para la contribución de los átomos de Hidrógeno por medio de cálculos.

Finalmente, el costo de un análisis completo de rayos X de un compuesto puede ser considerable.

PROGRAMAS MODULARES E INTERACTIVOS PARA MODELOS MOLECULARES Y ANALISIS CONFORMACIONALES¹¹.

Los modelos tridimensionales (3D) de moléculas son herramientas indispensables en muchas áreas de la química orgánica, farmacología molecular y de la bioquímica. Por muchos años, los científicos han estado usando rutinariamente algunos modelos para obtener estimaciones de reactividad en molecular donde la información 3D es esencial.

De cualquier manera, si se desea determinar los requerimientos de una molécula para que ésta sea activa, se deben conocer sus propiedades estéricas y compararlas con las de otras molecular.

Debido a que a veces no hay información detallada de

la estructura del receptor, es necesario inferir la forma y propiedades mediante técnicas que se basan en ir dibujando el receptor.

Para entender estas moléculas, es importante construir y manejar muchos modelos espaciales y compararlos en sus conformaciones aproximadamente estables obtenidas de experimentos de cristalografía que son conocidos o mediante computación teórica. Esto requiere un número enorme de intentos, pero el problema puede reducirse tomando en cuenta diferentes datos de experimentos fisicoquímicos.

Los avances notables de la tecnología computacional en los años anteriores ha causado un impacto considerable en modelos moleculares. Desde el trabajo pionero de Levinthal, muchos paquetes moleculares han llegado a ser útiles, tanto para fuentes académicas como para compañías industriales, ayudando a construir estructuras moleculares tan complejas como las biológicas.

EL METODO EXTENDED HÜCKEL¹². (EH).

El modelo de Hückel es un método semiempírico que aproxima electrones π . Fué desarrollado en los años treinta para moléculas orgánicas con nubes deslocalizadas de electrones sin tomar en cuenta el esqueleto de los enlaces localizados σ . Además este modelo sólo calculaba moléculas orgánicas planas. Estas dos últimas desventajas lo han hecho caer en desuso en nuestros días para el campo de la investigación.

En 1952 Wolfsberg y Helmholtz¹³ plantearon la posibilidad de extender este método para considerar electrones σ de moléculas orgánicas. Este planteamiento lo retomó Hoffmann¹² en 1962-1963, dando origen al método Extended Hückel. Por la década de los setenta, Hoffmann adaptó el método para el

cálculo de moléculas que incluyeran elementos con orbitales d y a partir de entonces ha sido ampliamente utilizado.

El método se ha vuelto muy socorrido para el estudio de compuestos de todo tipo pero principalmente para compuestos de metales de transición ya sea organometálicos o de coordinación y, ultimamente para compuestos de lantánidos, actínidos y estado sólido de diversos compuestos inorgánicos.

El método primero hace una expansión de orbitales moleculares como una combinación lineal de orbitales atómicos de valencia como se observa en la ecuación 1.

$$\phi = \sum c_i \theta_i \quad (1)$$

Después se encuentran los valores de la integral de traslapamiento S_{ij} y la integral Coulombica H_{ij} como se puede apreciar en las ecuaciones 2 y 3.

$$S_{ij} = \theta_i \theta_j d_t \quad (2)$$

$$H_{ij} = k' S_{ij} (H_{ii} + H_{jj}) / 2 \quad (3)$$

Hasta 1978 k' valía simplemente 1.75, pero después se empezó a estimar por medio de la ecuación 4 que busca dar mayor peso a los orbitales d cuando intervienen en un enlace.

$$k'_{ij} = k + \Delta^2 + \Delta^4 (1 - k) \quad (4)$$

donde k sigue teniendo el valor de 1.75 pero ahora k_{ij} tomará valores diferentes dependiendo del valor de Δ que está dado por

$$\Delta = H_{ii} - H_{jj} / H_{ii} + H_{jj} \quad (5)$$

Una ventaja del EH es que no es iterativo, de tal modo que el determinante secular se plantea una sola vez, así, aunque el número de funciones base sea muy grande no consume el tiempo de procesador de cómputo que consumen otros métodos. Por otro lado, esto ocasiona, a su vez, dos limitaciones generadas por la misma naturaleza no iterativa del cálculo, en primer lugar, no es posible realizar optimizaciones de geometría por criterio de mínima energía y en segundo lugar los valores de energía electrónica no son comparables directamente con resultados termodinámicos y se debe tener la precaución de utilizarlos sólo de forma relativa entre especies muy parecidas.

Otra ventaja que tiene el método es que puede considerar orbitales d, e inclusive f vacíos u ocupados.

CAPITULO II

RESULTADOS Y DISCUSION

De un tiempo a la fecha se han hecho investigaciones sobre moléculas que involucran anillos heteroatómicos con fósforo, como los trabajos de Marianne Baudler¹⁴, Otto Scherer¹⁵ y N.C. Baird¹⁶.

Mención aparte merece el trabajo de Roald Hoffmann¹⁷ en el que se exploró la estructura electrónica de complejos triple sandwich CpMEnMcp A (M=Cr,Mo; E=P,As), donde la tapa de en medio contenía un anillo de cinco o seis miembros. Todos los compuestos hasta entonces conocidos poseían distancias cortas metal-metal a través del anillo central, eran deficientes electrónicamente, y no seguían la regla de los 30 electrones¹⁷. El complejo CpMoAs₂ MoCp sintetizado por Rheingold et al¹⁸, mostraba en este trabajo una distorsión sustancial de la simetría pentagonal (D_{5d}) idealizada.

Marianne Baudler reportó¹⁴ la formación del ión pentafosfaciclopentadienilo (Fig. 9) a base de fósforo blanco con sodio en dietilenglicol, dimetiléter, o con fosfato de litio en tetrahidrofurano.

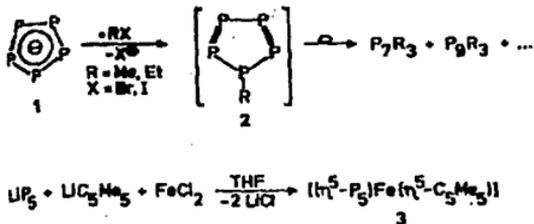


Fig. 9. Formación del ión pentafosfaciclopentadienilo a partir de fósforo blanco.

Además llevó a cabo la reacción de dos P₅ con Fe, obteniéndose el compuesto P₁₀Fe de color negro que se descompone rápidamente y que no pudo ser caracterizado.

La química de P_5^- está caracterizada por analogías y diferencias al ión $C_5H_5^-$. Se dedujo que contenía una transición electrónica de un sistema 6π del tipo del ciclopentadienilo. Se confirmó mediante el espectro UV su carácter aromático.

A su vez, Scherer¹⁵ demostró que el ciclo P_5 podía ser estabilizado mediante un ligante puente en el complejo triple sandwich y encontró la coordinación clásica del sandwich de este ligante (ciclo- P_5 como un donador electrónico 6π) mediante cotermodilisis de A con fósforo blanco. (Ver fig.10).

El pentametilpentafosfaferroceno B formado, es sublimable, se presenta como cristales verdes que pueden ser manejados en presencia de aire y que comienzan a fundirse (con sublimación parcial y ligera descomposición) a 270°C bajo calentamiento en un tubo sellado. Es muy soluble en diclorometano. soluble en benceno y tolueno y moderadamente soluble en pentano.

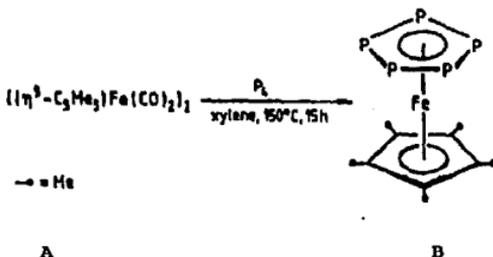


Fig. 10. Formación de pentametilpentafosfaferroceno a partir de fósforo blanco.

En el artículo de Baird¹⁶, se reportaron cálculos de orbitales moleculares por el método MNDO para algunos alótropos, hidruros y óxidos de fósforo.

La esencia del estudio fúe probar la capacidad del MNDO de reproducir los valores energéticos de los enlaces PP, PH y PO, y el aplicar el MNDO a problemas interesantes en la química de estos compuestos. Diferentes isómeros de P_4 , P_6 y P_8 fueron considerados, así como iones de P_3 , P_5 y P_7 .

El método MNDO fúe útil para predecir las energías de enlaces bielectrónicos σ y π entre átomos de fósforo. Baird obtuvo que la energía en anillos de tres miembros era sobrestimada, y la fuerza de enlaces trielectrónicos π aparentemente subestimada.

Las predicciones MNDO para P_6 y P_8 y para los iones P_{3+} , P_{5+} y P_{7+} indicaron que estos sistemas eran relativamente estables energéticamente, y podían ser detectados bajo condiciones experimentales apropiadas.

A su vez, se discuten posibles isómeros de P_2O_2 y P_2O_3 en esta publicación.

El estudio de Baird¹⁶ fúe útil para el presente trabajo ya que permitió conocer un diagrama de orbitales moleculares del fragmento P_3 que después fue confirmado.

Como podemos darnos cuenta, todos los trabajos mencionados nos hacen pensar en la posibilidad de sintetizar moléculas similares a las publicadas.

Un estudio teórico sería de utilidad para una posible síntesis posterior.

Nuestro estudio teórico se basa en el método Extended Hückel (EH), que, como se vió anteriormente, se apega a cálculos de propiedades básicas de todos los sistemas orgánicos, alifáticos y aromáticos, así como de estructuras inorgánicas con una parametrización simple.

Se estudió la estructura de CpFeP_5 , como se mencionará en los párrafos subsecuentes. Las distancias que se requieren para el cálculo de esta estructura y de P_{10}Fe son: P-Fe 2.35; P-P 2.104 que fueron publicadas por Scherer¹⁵ y C-C 1.4; C-Fe 2.08 que se obtuvieron de la literatura¹.

Antes de estudiar la molécula de interés fué necesario estudiar una serie de estructuras relacionadas para tener las bases para interpretar los datos.

Las estructuras que se estudiaron fueron $(\text{h}^5\text{-P}_5)\text{Fe}$ 1; $(\text{h}^1\text{-P}_5)\text{Fe}$ 2; $(\text{h}^5\text{-P}_5)\text{FeCp}$ 3; $(\text{h}^1\text{-P}_5)\text{FeCp}$ 4; $(\text{h}^5\text{-P}_5)_2\text{Fe}$ 5; $(\text{h}^1\text{-P}_5)(\text{h}^5\text{-P}_5)\text{Fe}$ 6; $(\text{h}^1\text{-P}_5)_2\text{Fe}$ 7. Ver Fig. 1 y Tabla I.

TABLA I. Población de traslapamiento y Energía de estabilización (eV).

Especie	Pob. de traslap.		Estabilizn. de la interacn de e_1'' y LUMO ^a P_5Fe
	Fe-P ₅	Fe-Cp	
$(\text{h}^5\text{-P}_5)\text{Fe}$ (1)	0.95 ^b		
$(\text{h}^1\text{-P}_5)\text{Fe}$ (2)	0.85 ^c		
$(\text{h}^5\text{-P}_5)\text{FeCp}$ (3)	0.55 ^b	0.65	1.72
$(\text{h}^1\text{-P}_5)\text{FeCp}$ (4)	0.84 ^c	0.70	1.10
$(\text{h}^5\text{-P}_5)_2\text{Fe}$ (5)	-0.13 ^b		-0.98
$(\text{h}^1\text{-P}_5)(\text{h}^5\text{-P}_5)\text{Fe}$ (6)	0.25 ^b , 0.78 ^c		0.6
$(\text{h}^1\text{-P}_5)_2\text{Fe}$ (7)	0.85 ^c		

^a Estabilización como la diferencia de energía entre el Cp y el MO e_1'' x P5 y el orbital molecular en el compuesto final.

^b Para todos los átomos de P en el anillo.

^c Sólo para un átomo de P en el anillo.

La reciente síntesis¹⁴ del fragmento P_3^- y del compuesto $P_{10}Fe$, del que no se conoce la estructura, dá soporte para la posible preparación del compuesto de nuestro interés, $[(h^5-P_3)_2Fe]$ 5, el posible análogo al ferroceno. Este trabajo explora diferentes posibilidades geométricas para los sistemas mencionados anteriormente por cálculos mediante el método ya citado.

La Tabla I muestra la población de traslapamiento y la Energía de estabilización respecto a la interacción del orbital e_1'' y el LUMO del fragmento P_3Fe de los sistemas estudiados. Un valor positivo indica estabilización, por lo que se puede deducir por el momento, que el compuesto 5 es el más inestable según este criterio. También se observa que cuando no hay interacción de todos los fósforos del anillo con el hierro el compuesto es más estable que si todos los fósforos interactuaran con este.

Comparando los compuestos 3 y 5 podemos encontrar que al ser uno de los dos anillos de 5 en vez de Fósforo de Carbono como en 3 hay una desestabilización. La desestabilización hacia la unión Fe-Cp es mayor cuando interactúan todos los fósforos con el hierro que cuando sólo es uno el que interactúa, como se observa en 3 y 4. Ver Tabla I.

Comenzamos nuestro estudio con un análisis de ciertos fragmentos mediante el correspondiente diagrama de orbitales moleculares, fig. 11.

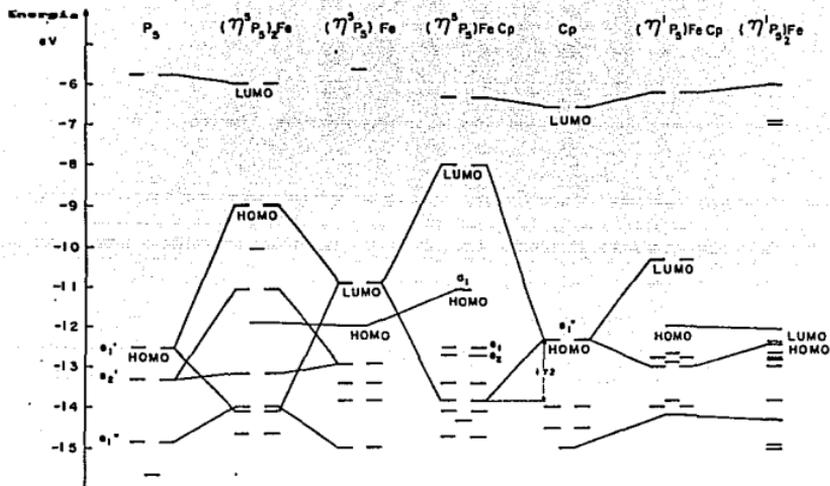


Fig. 11. Diagrama de niveles energéticos para los complejos.

La transformación de Cp^- en P_5^- cambia el orden de los orbitales moleculares respecto al diagrama del ferroceno^{5,6}. Como consecuencia, el orbital donador π e_1'' que constituye el HOMO de Cp^- cae entre los orbitales σ de tipo e_1' y e_2' . En P_5 el HOMO e_1 es el resultado de una combinación de orbitales atómicos sobre el plano molecular (p_x y p_y), es entonces, un nivel con un par solitario de electrones. De aquí se deduce que es posible obtener una interacción σ con Fe para obtener un fragmento $(h^1 - P_5)Fe$.

El HOMO de $(h^1 - P_5)Fe$ muestra una contribución alta de

Carácter d_{yz} . El LUMO es de antienlace d_{xz} con respecto al anillo P_5 .

Los orbitales del fragmento aislado $(h^5-P_5)Fe$ son similares a aquellos del fragmento bien conocido CpM^{17} .

El diagrama de niveles energéticos muestra muy poca estabilidad de $(h^5-P_5)_2Fe$ al encontrarse el HOMO muy por encima del correspondiente al fragmento $(h^5P_5) Fe$.

Por el contrario si analizamos el diagrama de $(h^1P_5)_2Fe$ encontraremos que es mucho más estable y se encuentra aproximadamente a la misma altura que el HOMO de un Cp sencillo así como de P_5 , aunque hay que hacer notar que la diferencia entre el LUMO y el HOMO de $(h^1P_5)_2Fe$ es muy pequeña al contrario que en Cp y P_5 .

El diagrama de niveles energéticos de 3 (de la Tabla I) muestra un patrón análogo al del ferroceno (Fig. 7), con la misma naturaleza del HOMO y el LUMO que los fragmentos Cp' y $(h^5-P_5)Fe$.

Un análisis similar para el compuesto hipotético 5 mostraría grandes diferencias con respecto al ferroceno. Aquí el HOMO es realmente predicho como la combinación de antienlace de e_1 en P_5 y el LUMO de el fragmento $(h^5-P_5)Fe$.

Un análisis de población de traslapamiento mostraría la ausencia del enlace entre Fe y los dos anillos P_5 en este compuesto. La interacción π entre el LUMO del fragmento $(h^5P_5)Fe$ y el orbital e_1'' de baja energía de P_5 es debil, y e_1'' está realmente desestabilizado por los orbitales más bajos de $(h^5-P_5) Fe$. La brecha entre estos orbitales corresponde a 3.81 eV, y encontramos una desestabilización de energía de 0.98 eV para esta interacción comparada con una estabilización de -1.72

eV en 3. Por ésto, se piensa que la síntesis de 5 sería difícil. (Ver Tabla I).

Es posible, sin embargo, obtener un enlace σ entre el anillo P_5 y Fe en alguna especie que ayude a estabilizarlo.

Esta especie puede ser $(h^1-P_5)_2Fe$ ^{14,16,17} en la cual se encontró una población de traslapamiento mayor que en $(h^5-P_5)_2Fe$ y con esto una estabilización mayor. Ver Tabla I .

Por otro lado, si comparamos el fragmento $(h^5-P_5)Fe$ (1) con la especie $(h^5-P_5)_2Fe$ (5) , encontraremos que (1) tiene una población de traslapamiento mucho mayor que (5), lo cual nos indica que hay una desestabilización enorme al agregarle el otro fragmento a (1).

Esto es más notable si tomamos en cuenta que el fragmento (1) tiene una población de traslapamiento de 0.95, mayor que la de (2) y (7), donde esta es de 0.85 , que a su vez tienen una población de traslapamiento mayor que (5) que es de -0.13.

Ahora, si comparamos P_5' (ver fig. 11) con Cp' encontraremos que son isolobulares, pero no así isoelectrónicos, ya que el primero, por su mayor riqueza electrónica, tiene a su vez, mayor capacidad de donar un par electrónico que el segundo de tal manera que se pueda formar el enlace σ . Esta capacidad hace un tanto difícil el sustituir una especie con la otra. Es de aquí precisamente, que se derivan ciertas dificultades para encontrar a $(h^5-P_5)_2Fe$ como una especie estable.

Hasta aquí se han presentado una serie de resultados obtenidos mediante cálculos teóricos que nos llevan a sacar una serie de conclusiones y deducciones que se mencionarán en el siguiente capítulo.

CAPITULO III

CONCLUSIONES

El fragmento P_5^- es una especie recién descubierta que ha dado lugar a investigaciones interesantes por sus analogías y diferencias con la especie Cp^- . Obviamente se desea poder repetir gran parte de la química del ion ciclopentadienilo en compuestos nuevos que contengan dicho fragmento o inclusive algunos parecidos con otros pnicógenos¹⁸ (existe un compuesto con un anillo de As).

Scherer¹⁵ y Baudler¹⁴ entre otros investigadores han logrado obtener algunas de estas especies nuevas, donde la más importante de ellas sería $(h^1Cp)-Fe-(h^5P_5)$ (3). Sin embargo han surgido dificultades de síntesis y caracterización que han hecho pensar que el fragmento P_5^- tiene un comportamiento independiente del de sus análogos orgánicos.

En el presente trabajo se ha especulado sobre la posibilidad de obtener un análogo inorgánico del ferroceno ya que se ha podido sintetizar el compuesto (3), inclusive Baudler¹⁴ ha mencionado que esta especie ha sido detectada pero no se conoce su estructura.

Los cálculos realizados muestran que es difícil encontrar la especie de $(h^5P_5)_2Fe$ ya que la población de traslapamiento entre los anillos y el átomo metálico toma un valor negativo y el diagrama de orbitales moleculares nos muestra un nivel energético muy alto para la región del HOMO de este compuesto.

Por otro lado la especie $(h^1P_5)_2Fe$ parece ser la indicada ya que su población de traslapamiento es alta y su diagrama de orbitales moleculares semeja una banda (posiblemente tenga comportamiento de conductor).

La proposición que se presenta puede ser muy útil en el futuro para predecir especies que se desee sintetizar e inclusive para planear obtener especies poliméricas con el fragmento indicado.

BIBLIOGRAFIA.

1. Atkins, P. W. Physical Chemistry, Oxford University Press, 1978, p. 500.
2. Jolly, W. L. The Principles of Inorganic Chemistry, Mc. Graw Hill Inc., p. 248.
3. Cotton, F. A., J. Am. Chem. Soc., 90, 6230, (1968).
4. a) Mulliken, R. S., Phys. Rev., 32, 186, 761, (1928).
b) Mulliken, R. S., Phys. Rev., 41, 49, (1932).
5. Purcell, K. F. & Kotz, J. C. An Introduction to Inorganic Chemistry, Saunders Golden Sunburst Series, Philadelphia, 1980. p. 517.
6. Wilkinson, G., J. Organometal. Chem., 100, 273, (1975).
7. Mitchell, P. R. & Parish, R. V., J. Chem. Educ., 46, 81, (1969).
8. Lauher, J. W. & Hoffmann, R., J. Am. Chem. Soc., 98, 1729, (1976).
9. Purcell, K. F. & Kotz, J. C. Inorganic Chemistry, Saunders Golden Sunburst Series, Philadelphia, 1977, p. 300.
10. Fischer, E. O., Inorg. Syn., 6, 132, (1960).
11. Weiner, S. J., Kollmann, P. A., Case, D. A. & Ngwyen, D. T., J. Comp. Chem., 7, 230, (1986).
12. a) Hoffmann, R., J. Chem. Phys., 39, 1397, (1963).

b) Hoffmann, R. & Lipscomb, W. N., J. Chem. Phys., 36, 3179, (1962).

13. Wolfsberg, M. & Helmholtz, L., J. Chem. Phys., 20, 837, (1952).

14. Baudler, M.; Akpapoglou, S.; Ouzounis, O.; Wasgestian, F.; Meinigke, B.; Budzikiewicz, H. & Münster, H., Ang. Chem. Int. Ed. Engl., 27, 280, (1988).

15. Scherer, O. J. & Brück, T., Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 26, 59, (1987).

16. Baird, N. C., Can. J. Chem., 62, 341, (1984).

17. Tremel, W.; Hoffmann, R. Inorg. Chem., 26, 118, (1987).

18. Rheingold, A. L.; Foley, M. J.; Sullivan, P. J. J. Am. Chem. Soc., 101. 4727. (1982).

19. Chamizo, J. A.; Ruiz-Mazón, M.; Salcedo, R.; Toscano, R. A., Inorg. Chem., 29, 879, (1990).