

Títol del treball:

Aplicación de un nuevo método para la determinación teórica de estados de oxidación a partir de cálculos ab initio.

Estudiant: Carlos Delgado Alonso
Correu electrònic: u1915209@campus.udg.edu

Grau en Química

Tutor: Pedro Salvador Sedano

Cotutor*:

Empresa / institució: Universitat de Girona

Vistiplau tutor (i cotutor*):

Nom del tutor: Pedro Salvador Sedano

Nom del cotutor*:

Empresa / institució: Universitat de Girona

Correu(s) electrònic(s): pedro.salvador@udg.edu

*si hi ha un cotutor assignat

Data de dipòsit de la memòria a secretaria de coordinació: 30/05/2016

RESUMEN

Desde el nacimiento de la química moderna, el concepto de estado de oxidación ha sido un concepto muy utilizado en la química de los metales de transición y en el estudio de reacciones redox y de reacciones catalíticas. Por ejemplo, las geometrías y reactividad de los complejos de metales de transición generalmente están relacionadas con el estado de oxidación del centro metálico.

En 2014, un informe técnico de la IUPAC elaborado por el prof. Karen insistió en la necesidad de aclarar este concepto. En el artículo en cuestión, se discuten varios algoritmos y reglas para la determinación empírica de los estados de oxidación, además de una serie de sistemas para los cuales es difícil la asignación de estados de oxidación. La aplicación de estos métodos empíricos puede ser tediosa para moléculas grandes o complejos. Por otra parte, estos algoritmos se basan en diferencias de electronegatividad entre los átomos, y hay varias escalas que se pueden aplicar. A causa de ello, hubieron casos de asignaciones de estado de oxidación realizadas por Karen que eran ambiguas.

Por otra parte, Ramos-Córdoba et al han introducido recientemente un nuevo método (effective oxidation states, EOS) para determinar teóricamente los estados de oxidación a partir del análisis de la funciones de onda obtenidas con los métodos convencionales de determinación de estructura electrónica. El método se puede aplicar a cualquier sistema, y requiere la definición de fragmentos / ligandos para moléculas complejas. Como resultado de ello, el método también proporciona un índice R% para determinar en qué medida la asignación mediante EOS se ajusta a la verdadera distribución electrónica de la molécula.

El objetivo de este trabajo es aplicar el método EOS al mismo conjunto de los sistemas considerados complejos de resolver por Karen. Se quiere ver en qué medida las asignaciones empíricas y las asignaciones obtenidas teóricamente coinciden y si existe una tendencia definida en el comportamiento del método EOS.

Los resultados de los análisis han demostrado que para la mayoría de las moléculas estudiadas, el método EOS da la misma asignación que la que se obtiene a partir de las reglas empíricas. Algunas excepciones para su aplicación son las moléculas con enlaces homonucleares sin simetría, donde la similitud entre átomos dificulta una buena asignación de la distribución electrónica de los átomos, necesaria para obtener el estado de oxidación de estos átomos.

RESUM

Des del naixement de la química moderna, el concepte d'estat d'oxidació ha estat un concepte molt utilitzat en la química dels metalls de transició i en l'estudi de reaccions redox i de reaccions catalítiques. Per exemple, les geometries i reactivitat dels complexos de metalls de transició generalment estan relacionades amb l'estat d'oxidació del centre metàl·lic.

En 2014, un informe tècnic de la IUPAC elaborat pel prof. Karen va insistir en la necessitat d'aclarir aquest concepte. En l'article en qüestió, es discuteixen diversos algoritmes i regles per a la determinació empírica dels estats d'oxidació, a més d'una sèrie de sistemes per als quals és difícil l'assignació d'estats d'oxidació. L'aplicació d'aquests mètodes empírics pot ser tediosa per molècules grans o complexos. D'altra banda, aquests algoritmes es basen en diferències d'electronegativitat entre els àtoms, i hi ha diverses escales que es poden aplicar. A causa d'això, van haver casos d'assignacions d'estat d'oxidació realitzades per Karen que eren ambigües.

D'altra banda, Ramos-Còrdova et al han introduït recentment un nou mètode (effective oxidation states, EOS) per determinar teòricament els estats d'oxidació a partir de l'anàlisi de la funció d'ona obtingudes amb els mètodes convencionals de determinació d'estructura electrònica. El mètode es pot aplicar a qualsevol sistema, i requereix la definició de fragments / lligands per a molècules complexes. Com a resultat d'això, el mètode també proporciona un índex R% per determinar en quina mesura l'assignació mitjançant EOS s'ajusta a la veritable distribució electrònica de la molècula.

L'objectiu d'aquest treball és aplicar el mètode EOS al mateix conjunt dels sistemes considerats complexos de resoldre per Karen. Es vol veure en quina mesura les assignacions empíriques i les assignacions obtingudes teòricament coincideixen i si hi ha una tendència definida en el comportament del mètode EOS.

Els resultats de les anàlisis han demostrat que per a la majoria de les molècules estudiades, el mètode EOS dona la mateixa assignació que la que s'obté a partir de les regles empíriques. Algunes excepcions per a la seva aplicació són les molècules amb enllaços homonucleares sense simetria, on la similitud entre àtoms dificulta una bona assignació de la distribució electrònica dels àtoms, necessària per obtenir l'estat d'oxidació d'aquests àtoms.

ABSTRACT

Since the birth of modern chemistry the concept of oxidation state is widespread in transition metal chemistry and in the study of redox and catalytic reactions. For instance, the geometries and reactivity of transition metal complexes are usually rationalized on the basis of the oxidation state of the metal center.

In 2014, a IUPAC's technical report elaborated by prof. Karen highlighted the need for clarification of this concept. In this paper, several algorithms and rules for the empirical determination of oxidation states are discussed, along with a number of challenging systems. The application of these empirical methods can be tedious for big or complex molecules. Moreover, these algorithms ultimately rely on electronegativity differences between the atoms, and there are several of such scales that can be applied. Thus, there were cases of oxidation state's assignment carried out by Karen that were ambiguous.

On the other hand, Ramos-Cordoba et al have also recently introduced a novel method (effective oxidation states, EOS) to determine theoretically oxidation states from the analysis of the wave function obtained with conventional electronic structure methods. The method can be applied to any system, and for complex molecules requires the definition of fragments/ligands. As a result, the method also provides an index $R\%$ to measure to which extent the EOS assignation conforms to the true electron distribution of the molecule.

The aim of this work is to apply the EOS method to the same set of challenging systems considered by Karen. We want to see to which extent the empirical and the theoretically derived assignations coincide and whether there is a definite trend in the behavior of the EOS method.

The results of the analysis have shown that for most of the studied molecules the EOS method gives the same assignment as the one derived from the empirical rules. Particular exceptions are the molecules with homonuclear bonds without symmetry where the similar atoms makes harder to assign a great electronic distribution to obtain the oxidation state of these atoms.

ÍNDICE

1.	INTRODUCCIÓN.....	1
1.1.	Primeras definiciones del concepto de estado de oxidación	1
1.2.	Revisión del concepto de estado de oxidación	2
1.3.	Reglas empíricas para la determinación de estados de oxidación	2
1.4.	Determinación de estados de oxidación a partir de cálculos teóricos	5
2.	OBJECTIVES	6
3.	METODOLOGÍA.....	6
3.1.	El método EOS.....	6
3.2.	Ética y sostenibilidad	8
3.3.	Detalles computacionales.....	9
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	11
4.1.	Moléculas simples	11
4.2.	Moléculas con enlaces homo nucleares	12
4.3.	Boranos	14
4.4.	Clústeres	18
4.5.	Haptocomplejos.....	20
4.6.	Ligandos no inocentes.....	21
4.6.1.	Hidruros.....	21
4.6.2.	Nitrosilos.....	23
4.6.3.	Ditiolenos.....	24
4.7.	Aductos entre ácidos y bases de Lewis	24
4.8.	Casos especialmente ambiguos.	27
5.	CONCLUSIONS	28
	REFERENCIAS.....	29

1. INTRODUCCIÓN

Desde la aparición de la química moderna, ya sea para el desarrollo de la teoría electrónica de enlaces atómicos o para el diseño de reacciones u otros enigmas de la química, ha sido importante conocer el estado de oxidación (oxidation state, OS) de los átomos de las moléculas. Pero antes de realizar una asignación de OS es importante definirlo lo mejor posible.

1.1. Primeras definiciones del concepto de estado de oxidación

Esto no es tarea sencilla y durante muchos años se le ha buscado una definición clara concisa y única. Las primeras definiciones de OS datan del 1938. En aquel entonces W. M. Latimer¹ publicó su artículo acerca de los OS de los elementos. Dada su inexactitud, le fueron sucediendo varias definiciones pero estas no eran concisas ni concluyentes y presentaban muchas excepciones. Así pues, en la década de los 90, la IUPAC hizo una primera definición del termino estado de oxidación²:

Se define como la carga imaginaria de un átomo tras contar sus electrones de acuerdo a un conjunto de reglas determinadas.

Estas reglas se resumían básicamente en:

- 1. El estado de oxidación de un elemento libre (elemento no combinado) es 0.*
- 2. Para un ion simple (monoatómico), el estado de oxidación es igual a la carga neta del ion.*
- 3. El hidrogeno tiene un estado de oxidación de 1 y el oxígeno de -2 cuando ambos están presentes en el mismo compuesto. Las excepciones a esta regla se dan cuando esos hidrógenos tienen un estado de oxidación de -1 en hidruros de metales activos, como en LiH, y cuando el oxígeno tiene un estado de oxidación de -1 en los peróxidos, por ejemplo H₂O₂.*
- 4. La suma algebraica de los estados de oxidación de todos los átomos en una molécula neutra debe ser cero, mientras que en los iones la suma algebraica de los estados de oxidación de los átomos que lo constituyen debe ser igual a la carga del propio ion. Por ejemplo, los estados de oxidación de azufre en el H₂S, S₈, SO₂, SO₃, y H₂SO₄ son, respectivamente: -2, 0, +4, +6 y +6.*

Sin embargo, esto no es una definición como tal sino más bien un sistema para asignar estados de oxidación. Siguiendo una ruta para definirlo se intentó usar el concepto de

número de oxidación, *ON*, dado que en muchas ocasiones ambos coinciden. Si se indaga en la bibliografía, la IUPAC da la siguiente definición del concepto número de oxidación:

El número de oxidación del átomo central de una entidad coordinada o compuesto de coordinación; es la carga restante tras retirar todos los ligandos junto a los pares de electrones compartidos con el átomo central.

Pero esta tampoco es una definición propiamente dicha para el OS, ya que esta definición tan solo es válida para compuestos con átomos centrales y ligandos, por lo general para compuestos de coordinación.

1.2. Revisión del concepto de estado de oxidación

Pasados unos años, en 2014, esta misma entidad decidió someter a revisión esta definición por lo que se encargó al equipo del Prof. Karen un *Technical Report* (artículo de referencia IUPAC),² con el objetivo de encontrar una definición más comprensible, clara y concisa para el concepto OS, así como establecer nuevas reglas o algoritmos para su determinación. En dicho trabajo se da la siguiente definición simple, que sin embargo queda sometida a un conjunto de reglas:

El estado de oxidación es la carga imaginaria que permanece al sustraer los sustituyentes de un átomo en una molécula.

Esta definición es más adecuada y clara pero una definición debe ser concluyente y consistente. Para demostrarla, Karen *et al*² llevaron a cabo la determinación del OS de un extenso grupo de moléculas para comprobar la validez de esta definición y de los algoritmos que se proponen para la determinación de los OS de forma clásica.

1.3. Reglas empíricas para la determinación de estados de oxidación

Como se ha mencionado en el apartado anterior, la asignación de OS en moléculas mediante el método clásico se realiza aplicando una serie de reglas, donde la diferencia de electronegatividad entre los átomos juega un papel fundamental.

En su trabajo, Karen introduce dos algoritmos diferentes para determinar los OS en general, que se basan en la llamada *aproximación iónica*, la cual considera la contribución que los orbitales atómicos hacen a los orbitales moleculares. A continuación se enumeran sus principales premisas:

1. El átomo que contribuye más al enlace se convierte en el átomo/ion más negativo (su orbital atómico tiene una energía más baja y un mayor coeficiente de mezcla). Acapara todos los electrones de ese orbital molecular (OM).

2. Los enlaces entre los átomos de un mismo elemento se dividen por igual entre ambos átomos.

3. En general, el átomo que contribuye más a un cierto OM retiene todos los electrones de ese OM.

Así pues, el estado de oxidación de un átomo enlazado es igual a su carga formal después de que el átomo más contribuyente a cada OM tome todos los electrones del mismo.

En los compuestos homolépticos de dos elementos químicos, o moléculas diatómicas simples no se requiere conocer nada más que las electronegatividades relativas para evaluar el OS, y se puede aplicar lo que Karen expresa como *aproximación iónica directa (DIA)*, siguiendo su regla fundamental

Se asigna una configuración electrónica estable a los átomos individuales en función de su disminución de electronegatividad hasta que todos los electrones de valencia disponibles se hayan distribuido. A continuación se evalúan las cargas de los átomos para determinar el OS.

No obstante, esta regla solo es válida para la asignación en compuestos homolépticos, pero para el resto de compuestos es necesario aplicar algoritmos para poder dar con un OS correcto. Para ello, Karen define dos algoritmos que toman como punto de partida la estructura electrónica de la molécula.

En un primer caso, se parte de la estructura de Lewis de la molécula y los electrones de los enlaces se asignan sistemáticamente sobre el átomo más electronegativo, y tras ello se evalúa la carga de cada átomo para dar su OS. Este método recibe el nombre de algoritmo de determinación de OS a partir del movimiento de los enlaces.

Una alternativa, que es más adecuada para el caso de sólidos cristalinos o sistemas deficitarios de electrones, se basa en el concepto de orden de enlace y en repartir los electrones asociados a los mismos. En este caso se evalúa la contribución del orden de enlace en cada átomo y se suma con la carga formal del mismo (si la hay) para dar el OS del átomo. Esta alternativa recibe el nombre de algoritmo de determinación de OS a partir de la suma de órdenes de enlace (iBOS).

Al aplicar estas reglas se puede dar una asignación aproximada del estado de oxidación de cada átomo. A continuación se muestran algunos ejemplos:

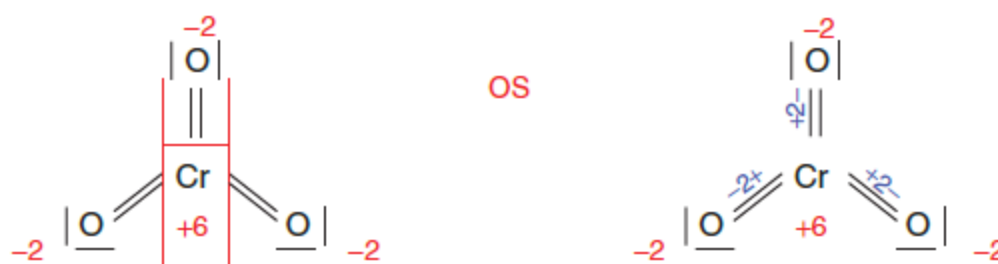


Figura 1: Análisis de los estados de oxidación de los átomos de una molécula mediante métodos clásicos. Imagen extraída de la ref. 3.

Para aplicar estos algoritmos hay que utilizar algún criterio para determinar la electronegatividad de los átomos. Para ello existen una serie de escalas de electronegatividad relativa, como las escalas clásicas de Pauling⁴, Mulliken^{5,6} y más recientemente de Allred-Rochow⁷ y de Allen.⁸ Si se hace una comparación rápida de electronegatividades para algunos átomos vemos que los mismos átomos pueden tener electronegatividades muy distintas, por lo que el uso de una escala u otra nos dará una asignación de OS distinta para una misma molécula.

Tabla 1: Electronegatividades de varios elementos en diferentes escalas.

Átomo/Escala	Pauling	Mulliken	Allred-Rochow	Allen
H	2.20	2.17	2.20	2.30
C	2.55	2.45	2.50	2.54
Ru	2.20	2.30	1.42	1.54
Rh	2.28	2.30	1.45	1.56

En consecuencia, podemos prever una cierta arbitrariedad al aplicar estas reglas. En su trabajo Karen^{3,9} aboga por utilizar la escala de Allen para la asignación de estados de oxidación.

Así, a pesar de la reciente revisión del concepto de OS, todavía hay ocasiones en las que la asignación mediante tales reglas no da un único OS sino que se pueden asignar varias posibilidades plausibles, según el algoritmo o regla aplicada. Estas ambigüedades suelen venir motivadas por el uso de una u otra escala de electronegatividad, o por la imposibilidad de establecer una única estructura de Lewis para la molécula.

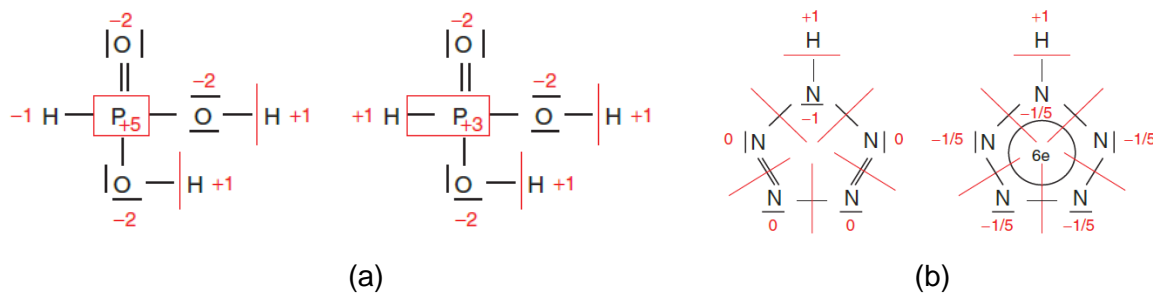


Figura 2: Asignaciones de OS ambiguas por distintas causas para el ácido fosforoso (a) y para el pentazol (b). Imagen extraída de la ref. 3.

En el caso de la Figura 2a, siguiendo la escala de Allen se obtendría un P^{+5} , mientras que desde un punto de vista electroquímico el átomo de fósforo sería mejor considerado como +3 para distinguirlo del caso H_3PO_4 .

Por otro lado, la Figura 2b muestra como diferentes estructuras de Lewis darían lugar a diferentes asignaciones de OS, y ejemplifica uno de los problemas más importantes de las reglas de asignación de OS: el hecho de considerar *iguales* átomos que no son *químicamente equivalentes* en una molécula.

1.4. Determinación de estados de oxidación a partir de cálculos teóricos

A día de hoy, la determinación de OS se realiza mayormente siguiendo las reglas y algoritmos empíricos, o bien por comparación estructural de las moléculas con otras de estado de oxidación establecido, dando lugar a ambigüedades. Sería conveniente pues disponer de un método para determinar los OS a partir de cálculos teóricos de estructura electrónica, es decir a partir de la función de onda del sistema. La distribución electrónica está intrínsecamente relacionada con el OS pero la carga atómica tras el recuento y distribución de electrones enteros entre los átomos es tan solo imaginaria, y difiere mucho de la carga parcial del átomo que puede derivarse de un cálculo. La carga parcial a menudo puede correlacionar con el estado de oxidación, pero nunca coincidir. Así pues sería interesante disponer de algún método teórico alternativo para la asignación de OS a partir de cálculos de estructura electrónica.

Recientemente, en el año 2015, Ramos-Cordoba *et al*¹⁰ desarrollaron un método para la asignación de estados de oxidación a partir de la determinación de distribuciones electrónicas mediante métodos computacionales: el método de *Effective Oxidation States* (EOS). Este método permite la determinación del OS de cualquier tipo de átomo. Además de simplificar a metodología, ya que la asignación mediante el método clásico era tediosa y exhaustiva en algunos casos, permite también la determinación de OS para moléculas en las que existe de ambigüedad.

En el trabajo original se aplicó el método a una serie de compuestos de hierro y complejos de metales de transición simples, con éxito. En otro trabajo reciente se aplicó a una serie de complejos de rutenio con ligandos no inocentes,¹¹ pero todavía no se ha realizado un estudio sistemático del método para sistemas especialmente conflictivos.

Así pues, la motivación del presente trabajo es estudiar la aplicabilidad del método en un amplio rango de moléculas, incluyendo compuestos en los que puedan haber ambigüedades para la asignación de OS y moléculas de difícil asignación mediante métodos clásicos con el objetivo de determinar su efectividad para dicha tarea.

2. OBJECTIVES

The aim of this work is to apply the EOS method to the same set of challenging systems considered by Karen. We want to see to which extent the empirical and the theoretically derived assignments coincide and whether there is a definite trend in the behavior of the EOS method.

3. METODOLOGÍA

Tal y como se ha visto anteriormente, las asignaciones de estados de oxidación pueden ser arbitrarias con los métodos empíricos. El método EOS, en vez de aplicar una serie de reglas, como el método empírico usado hasta la fecha, determina una configuración electrónica efectiva para cada átomo/fragmento dentro de la molécula. A continuación se revisa brevemente los fundamentos teóricos del método EOS.

3.1. El método EOS

A diferencia de otros métodos que intentan determinar el OS también a través del análisis de la función de onda, el método EOS se centra en determinar estado de oxidación efectivo a partir de la configuración electrónica efectiva de un átomo o fragmento de una molécula.

Para ello, en primer lugar se deben determinar los orbitales atómicos efectivos (*eff-AOs*)¹² para todos los átomos o fragmentos definidos en la molécula. Sus números de ocupación, definidos entre 0 y 1 ayudarán a determinar en última instancia si deben considerarse ocupados o no. Finalmente a partir de los *eff-AOs* ocupados de cada átomo/fragmento se obtiene el EOS correspondiente.

El mètode EOS est implementado en el software local APOST-3D¹³. T tnicamente, para realizar un an lisis EOS se requieren los siguientes pasos:

- Primeramente se necesita la informaci3n sobre la estructura de la mol3cula y su funci3n de onda (orbitales moleculares) obtenidos a partir de un c lculo previo con el programa *Gaussian09*.¹⁴ Dicha informaci3n se recoge en un fichero tipo *.fchk*

- Tras ello, es necesario definir los fragmentos de que consta la mol3cula. Para mol3culas peque as o sencillas no es necesario este paso, pero en general se deben definir como fragmentos los diferentes ligandos, obteni3ndose as l un OS para el ligando en global, y no atomo a atomo.

- Una vez definidos los fragmentos, mediante el software APOST-3D, se determinan los *eff-AOs* y sus ocupaciones correspondientes (3stas se muestran con valores comprendidos entre 0 y 1). El proceso se realiza por separado para los electrones alfa y beta. Para completar este paso debemos utilizar alguna de las definiciones existentes de atomo dentro de una mol3cula.

Una vez obtenidas las ocupaciones es necesario interpretarlas. El mètode m s sencillo ser lya redondear por defecto los n3meros de ocupaci3n a los n3meros enteros m s cercanos. Sin embargo, esto conlleva una serie de inconvenientes:

- Al redondear los n3meros de ocupaci3n aumenta mucho la probabilidad de obtener un n3mero de electrones diferente del total.
- Los n3meros de ocupaci3n pueden variar de una definici3n at3mica a otra.
- La configuraci3n electr3nica efectiva de un atomo necesariamente afecta al resto de atomos, dado que los electrones deber n ser redistribuidos para mantenerse constantes.

Por lo contrario, el mètode EOS se basa en

- ordenar los *eff-AOs* por orden decreciente de n3mero de ocupaci3n para los electrones alfa y beta por separado.
- asignar ocupaciones enteras a los N *eff-AOs* que presenten mayor ocupaci3n, siendo N el n3mero de electrones (alfa o beta) a distribuir

As l, se obtiene el EOS de cada fragmento definido a partir de la diferencia entre el n3mero at3mico y el n3mero de electrones (alfa y beta) que se le han sido asignados al mismo. Por tanto, el EOS de un atomo no solo depende de la ocupaci3n de sus *eff-AOs*, sino que tambi3n depende del n3mero de electrones alfa y beta de la mol3cula y de las ocupaciones de los *eff-AOs* restantes.

En el análisis EOS es importante fijarse en los números de ocupación de los *eff-AO* fronteras, es decir, el último ocupado y el primero desocupado. Estos se utilizan para determinar la cercanía del resultado obtenido mediante el método EOS a la distribución electrónica real de la molécula, es decir sin asumir números enteros de electrones asignados a los fragmentos. Lo ideal sería que estas ocupaciones fueran 1 y 0 respectivamente, pero eso implicaría una no interacción entre átomos. En la práctica no sucedería tal cosa ya que los átomos de la molécula en cuestión comparten los electrones.

Cuando la diferencia entre la ocupación del último *eff-AO* ocupado (λ_{LO}^{σ}) y la del primer desocupado (λ_{FU}^{σ}) supera 0.5 (un electrón, redondeando) se considera que la asignación global de los EOS es indiscutible. Cuanto menos difieran las ocupaciones de los *eff-AOs* frontera menos clara resulta la asignación. Usando esto se puede obtener un índice de fiabilidad (R%) que se calcula de la siguiente manera:

$$R\% = 100 \cdot \min (\lambda_{LO}^{\sigma} - \lambda_{FU}^{\sigma} + 1/2, 1),$$

A mayor, más cercano al 100%, sea el índice de fiabilidad más cerca estará la asignación EOS de la configuración electrónica real. Así definido, este índice tomaría un valor mínimo de 50%, que indicaría una situación de máxima ambigüedad (la asignación del último/s electrón/es está indefinida entre dos fragmentos diferentes con la misma probabilidad). Sin embargo, hay alguna excepción a este caso. Los EOS son determinados para electrones enteros pero en algunas ocasiones, cuando hay *eff-AOs* frontera en diferentes fragmentos con ocupaciones degeneradas por simetría, se distribuyen los electrones que les correspondan proporcionalmente en cada *eff-AO*. Así, en caso de que quedase un electrón por asignar, si hay dos *eff-AOs* degenerados en diferentes fragmentos, se asignaría $\frac{1}{2}$ electrón a cada uno. Al hacer esto, se podría llegar a obtener un EOS no-entero, que podría describir por ejemplo compuestos de valencia mixta. En estos casos, el valor de R debería recalcularse usando como λ_{FU}^{σ} el siguiente *eff-AO* de la lista, no degenerado.

3.2. Ética y sostenibilidad

La química computacional utiliza un ordenador para generar información química, como las propiedades de las moléculas o simulaciones de resultados experimentales. Se ha convertido en una forma útil para investigar materiales que son demasiado difíciles de encontrar, demasiado caros para comprar o demasiado peligroso de manipular. También ayuda a los químicos a obtener un mayor conocimiento de la química de los procesos y a

hacer predicciones antes de ejecutar los experimentos reales, y así estar mejor preparados a la hora de hacer observaciones.

Desde un punto de vista de sostenibilidad, la química computacional es:

- i) más segura, debido a que la química experimental tiene un peligro intrínseco asociado a los experimentos
- ii) más limpia, ya que no hay desperdicio de productos químicos durante nuestras pruebas.
- iii) más eficaz, en comparación con la realización de experimentos.

3.3. Detalles computacionales

Todos los cálculos de estructura electrónica se han realizado con el programa Gaussian09 usando un funcional híbrido (B3LYP) y una base de calidad triple-Z con polarización (cc-pVTZ). Dado que algunos de los compuestos estudiados presentan elementos pesados (Au, Cr, Ir, I, W, Rh o Ru) se han utilizado pseudopotenciales en el cálculo. En concreto, para dichos elementos se ha usado la base cc-pVTZ-PP junto con el pseudopotencial ECP60MDF de Peterson-Dolg¹⁵.

Por razones técnicas, ha sido necesario eliminar de la base los orbitales de tipo G que pudiera contener, ya que el software APOST-3D que se usa posteriormente para analizar los resultados solo puede tratar hasta orbitales de tipo F. Esto esencialmente sucede para los metales de transición.

En cuanto a los compuestos estudiados, siempre que ha sido posible, sus coordenadas atómicas se han obtenido directamente de bases de datos cristalográficas, mayormente de la *Cambridge Crystallographic Data Center* (CCDC), de la *Crystallography Open Database* (COD) y de la *Open Chemistry Database* (OCD). En caso de no encontrarse las coordenadas en las bases de datos cristalográficas, en algunos casos se pudo obtener la geometría a partir de la *supporting information* de los artículos de referencia. En cuanto a las moléculas sencillas, o cuando no ha sido posible obtener la geometría de la bibliografía, ésta se han obtenido mediante optimización geométrica a nivel B3LYP/cc-pVTZ.

El trabajo de Karen³ incluye un gran número de ejemplos que son esencialmente los que se consideraran en este trabajo. A continuación se muestra la tabla de compuestos estudiados con sus referencias y orígenes de obtención:

Tabla 2: Recopilación de compuestos estudiados. Los códigos CID, ID y refcode corresponden a las bases de datos OCD, COD y CCDC, respectivamente.

Tipología	Compuesto	Geometría
Moléculas simples	CrO ₃	B3LYP/cc-pVTZ
	CrO ₅	B3LYP/cc-pVTZ
	CuCl ₄	B3LYP/cc-pVTZ
	CrCO ₆	B3LYP/cc-pVTZ
	BF ₄ ⁻	B3LYP/cc-pVTZ
	BH ₃ NH ₃	B3LYP/cc-pVTZ
	(CH ₃) ₃ NO	B3LYP/cc-pVTZ
	H ₃ PO ₃	B3LYP/cc-pVTZ
	H ₃ PO ₄	B3LYP/cc-pVTZ
	NBrF ₂	B3LYP/cc-pVTZ
Enlaces homonucleares	H ₂ S ₃	B3LYP/cc-pVTZ
	H ₂ S ₅	CID: 448216
	I ₃ ⁻	B3LYP/cc-pVTZ
	N ₃ ⁻	B3LYP/cc-pVTZ
	N ₅ ⁺	B3LYP/cc-pVTZ
	N ₅ H	B3LYP/cc-pVTZ
	N ₂ O	B3LYP/cc-pVTZ
	S ₂ O ₃ ²⁻	B3LYP/cc-pVTZ
Boranos y carboranos	B ₆ H ₆ ²⁻	B3LYP/cc-pVTZ
	B ₆ H ₁₀	Ref.16
	B ₁₀ C ₂ H ₁₂	B3LYP/cc-pVTZ
	B ₁₂ H ₁₂ ²⁻	Ref.16
Clústeres	As ₄ S ₄	ID: 9004630
	As ₄ S ₄ (alter)	ID: 9001678
	N ₄ S ₄	B3LYP/cc-pVTZ
Hapticidad	(n ⁶ -benzene) ₂ Cr	B3LYP/cc-pVTZ
	Fe(C ₅ H ₅) ₂	B3LYP/cc-pVTZ
Ligandos no-inocentes	W(CO) ₃ (n ² -H ₂){P(C ₆ H ₁₁) ₃ } ₂	refcode CEJDEA
	Ir(CO)Br(H) ₂ {P(C ₆ H ₅) ₃ } ₂	refcode DABVOR
	RuH ₂ (η ² -H ₂) ₂ {P(C ₅ H ₉) ₃ } ₂	Ref.17
	[Fe(CN) ₅ (NO)] ²⁻	B3LYP/cc-pVTZ
	Fe(NO) ₄	B3LYP/cc-pVTZ
	Ni(S ₂ C ₂ H ₂) ₂ ⁰	Ref.18
	Ni(S ₂ C ₂ H ₂) ₂ ¹⁻	Ref.18
Ni(S ₂ C ₂ H ₂) ₂ ²⁻	Ref.18	
Aductos	Au{B(PC ₆ H ₄) ₂ (C ₆ H ₅)}Cl	refcode XIQTOH
	Fe{B(PC ₆ H ₄) ₃ (C ₆ H ₅)}Br	refcode OMIHAU
	[κ ⁴ -B(mim ^{But}) ₃]Ir(PPh ₃)Cl	Ref.19
	[κ ⁴ -B(mim ^{But}) ₃]Rh(PPh ₃)Cl	Ref.19
	Rh(CO)Cl{P(C ₆ H ₅) ₃ }-SO ₂	refcode CSTPRH
	RhCl{P(C ₆ H ₅) ₃ }-SO ₂	refcode SOXRHA
	Ru(NO)Cl{P(C ₆ H ₅) ₃ }-SO ₂	refcode CNSPRV

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Se han considerado todos los sistemas descritos en la Tabla 2. Tras obtener los respectivos cálculos de estructura electrónica se ha realizado la asignación de estados de oxidación mediante el método EOS. A continuación se presenta una comparativa de estos resultados con los que se describen en los trabajos de Karen^{3,9} aplicando las reglas empíricas. Para facilitar el análisis de resultados, se ha dispuesto este apartado en distintos subapartados correspondientes con los diferentes tipos de moléculas estudiadas.

4.1. Moléculas simples

La asignación de estados de oxidación mediante el método EOS proporciona los resultados obtenidos por Karen⁸ con valores del índice *R* por encima del 75% en todos los casos, indicando asignaciones claras. La única excepción es el caso del compuesto N-óxido de trimetilamina, (CH₃)₃NO. En la Tabla 3 se pueden observar las diferencias entre las asignaciones obtenidas para esta molécula con el método clásico y con el método EOS

Tabla 3. Estados de oxidación para la molécula de (CH₃)₃NO

Átomo/ Fragmento	OS Clásico	EOS
N	-1	-3
O	-2	0
3×CH ₃	+1	+1

Con el método clásico el OS del átomo de oxígeno es -2 por definición, resultando unos OS de -1 para el nitrógeno y de +1 para cada grupo metilo aplicando el método IBOS sobre la estructura de Lewis. Sin embargo, en la asignación EOS se obtiene un OS de -3 para el nitrógeno y de 0 para el oxígeno, manteniéndose el +1 de los grupos metilo, para un *R* total de sólo un 55%.

Si buscamos el conflicto para la asignación del último electrón (alfa y beta), se observa que los dos átomos que lo disputan a tenerlo son precisamente el nitrógeno y el oxígeno. Si bien la distribución electrónica muestra que la carga parcial del oxígeno es algo mayor que la del nitrógeno, la ocupación del último eff-AO 2p es ligeramente mayor para el nitrógeno (0.46) que para el oxígeno (0.40), asignándose éste preferentemente nitrógeno. Puesto que la parte alfa es idéntica a la beta para este sistema la diferencia en la asignación es de dos electrones

4.2. Moléculas con enlaces homo nucleares

Se han estudiado los 7 sistemas indicados en la Tabla 2. Este subgrupo de moléculas es en el que el método EOS difiere en mayor medida de la asignación empírica. Se han detectado cuatro sistemas para los que las asignaciones difieren en mayor o menor medida, en concreto las moléculas H_2S_5 , N_3^- , I_3^- y N_5^+ . Para facilitar el análisis de datos se muestran las asignaciones obtenidas con ambos métodos en la Tabla 4. Las asignaciones EOS dan lugar en general a valores del índice R cercanos al 50%, indicando mucha ambigüedad en la asignación final.

Tabla 4. Comparativa de resultados no concordantes obtenidos mediante los métodos empírico y EOS. Imágenes extraídas de la ref. 3

Átomo/ Fragmento	OS Clásico	EOS	Estructura
H	+1	0	<p>R=55%</p>
S	-1	0	
S	0	0	
S	0	0	
S	0	0	
S	-1	0	
H	+1	0	
Átomo/ Fragmento	OS Clásico	EOS	Estructura
I	-0,5	-1	<p>R=77%</p>
I	0	1	
I	-0,5	-1	
Átomo/ Fragmento	OS Clásico	EOS	Estructura
N	-1	0	<p>R=52%</p>
N	+1	-1	
N	-1	0	
Átomo/ Fragmento	OS Clásico	EOS	Estructura
N	0	1	<p>R=56%</p>
2xN	0.5	+3	
2xN	0	-3	

Todos estos compuestos tienen algo en común: están formados por una sucesión de tres átomos o más del mismo elemento enlazados entre sí. Este hecho ayuda explicar por qué

no coinciden las asignaciones con el método empírico y el método EOS. A diferencia del método empírico, el método EOS no asume sistemáticamente átomos de un mismo elemento como equivalentes, incluso en clústeres, sino que sólo puede considerar como equivalentes átomos que lo sean según la simetría molecular. Las reglas empíricas establecen que si hay varios átomos del mismo elemento enlazados entre ellos, sin la presencia de otros elementos, éstos pueden ser considerados como átomos equivalentes y los electrones que compartan en los enlaces se repartirán igualmente entre cada átomo. Ésta regla la aplica Karen para establecer el OS de los átomos de nitrógeno en N_3^- , por ejemplo. Sin embargo EOS no sigue este criterio, sino que, como se ha explicado anteriormente, determina las configuraciones electrónicas efectivas de cada átomo por separado sin presuponer ningún tipo de equivalencia, lo que da lugar a una asignación de OS distinta. En el caso del N_3^- incluso se observa una diferente repartición de los electrones del enlace sigma y pi entre los átomos de nitrógeno, una posibilidad que no es contemplada por ninguna regla empírica.

En el caso del I_3^- , dado que la estructura de Lewis violaría la regla 8-N (se deben formar 8-N enlaces) para los yodos terminales, Karen propone usar una estructura de Lewis con orden de enlace (BO) de $\frac{1}{2}$ y un catión enlazado no representado por tal de no violar ninguna regla. Esto soluciona también el problema de las cargas formales. Para justificar el uso de un BO de $\frac{1}{2}$, Karen hace una comparativa entre las distancias de enlace del I_3^- , 2.90Å, en entorno catiónico y del I_2 gas, 2.68Å. Al observar el aumento de la distancia de enlace, 0.22Å, asume que el BO está más cercano de ser $\frac{1}{2}$ que 1. Tras hacer esta suposición, la asignación mediante ambos algoritmos coincide en un OS de 0 para el átomo de yodo central y de $-\frac{1}{2}$ para los dos yodos terminales. En cambio, al hacer la asignación mediante el método EOS se obtiene una mayor densidad electrónica para los yodos terminales dando lugar a una menor densidad de carga para el yodo central. Dado que EOS realiza reparticiones enteras de electrones, exceptuando casos de valencia mixta, al asignar un electrón menos al átomo central, este obtiene un OS de +1. Por el mismo razonamiento, al asignarles un electrón más a los átomos terminales, estos átomos obtienen un OS de -1.

Lo mismo sucede en el caso del N_5^- . Al representar la estructura de Lewis no se cumpliría la regla del octeto para el nitrógeno central así que, de la misma manera que con el caso del yodo, se asume un BO de 1.5. De esta manera, mediante el uso del algoritmo iBOS, obtienen un OS de 0 para los nitrógenos terminales y central, y de +0.5 para los nitrógenos restantes. Por su parte, asignación mediante EOS determina que el último electrón distribuido se lo queda el átomo de nitrógeno unido al terminal dejando a este último con un OS de +3 y, por contrapartida, el nitrógeno enlazado directamente a este

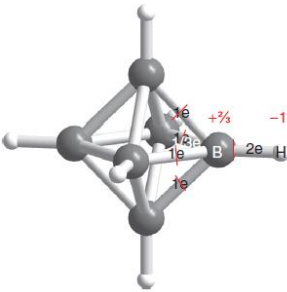
obtiene un OS de -3. Dada la simetría de la molécula, los dos nitrógenos simétricos a estos obtienen el mismo OS. Finalmente, la asignación de EOS determina que el electrón compartido entre el nitrógeno central y las parejas terminales lo toman éstos últimos nitrógenos, dejando al nitrógeno central con tres electrones de valencia y un OS de +1.

En otros casos la discrepancia se explica porque la diferencia de electronegatividad presumida entre átomos no es la que se deriva de la partición atómica TFVC entre cada par de átomos de la molécula. En el método clásico, por norma general, un hidrogeno terminal tendrá un estado de oxidación +1 siempre que no esté unido a un metal activo, lo que obliga a que el átomo de azufre unido a él resulte con un OS de -1 en el caso del H_2S_5 . Con el método EOS se obtiene que la asignación del último electrón (alfa y beta) esta disputada entre los eff-AOs de los dos átomos de H, que presentan pseudodegeneración (la molécula no presenta simetría). Al asignarse medio electrón alfa y medio beta a cada hidrógeno éste acaba presentando un EOS de 0.

4.3. Boranos

El siguiente grupo a analizar son los boranos, los cuales han dado dos concordancias y dos discrepancias respecto al método clásico. Los resultados concordantes son el $\text{B}_6\text{H}_6^{2-}$ y el $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$, cuyos resultados son reseñables los cuales al tener una gran cantidad de átomos pueden dar lugar a error si no se realizan fragmentos para el análisis mediante EOS. A continuación se muestran los resultados obtenidos para estos compuestos:

Tabla 5. OS obtenidos para la molécula $\text{B}_6\text{H}_6^{2-}$. Imagen extraída de la ref. 3.

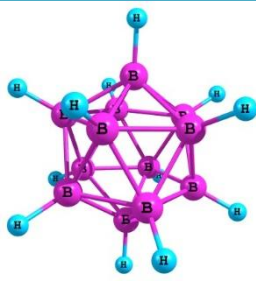
Átomo/ Fragmento	OS Clásico	EOS	Estructura
B	+2/3	+2/3	
H	-1	-1	

Para el $\text{B}_6\text{H}_6^{2-}$ ambas asignaciones coinciden. Desde el punto de vista de Karen, dado que todos son átomos de boro e hidrógeno, todos los elementos son equivalentes entre ellos. Así pues, mediante la asignación DIA se obtiene, siguiendo la escala de Allen, que todos los hidrógenos son hidruros con OS de -1, y el mismo OS de +2/3 para cada boro.

Pese a que EOS no asume átomos equivalentes, en caso de serlo por simetría el método sí que es capaz de producir un mismo OS para todos los átomos equivalentes. LA molécula presenta una geometría octaédrica perfecta, así pues, no es de extrañar que al hacer el análisis de los eff-AO se obtenga la misma ocupación para todos los boros, dando lugar así a un mismo OS de +3/2 (puesto que el método si considera los átomos de hidrógeno como hidruros).

Cabe destacar que en este caso el método EOS asigna OS no enteros de la misma manera que se esperaría mediante el método clásico a partir de reglas empíricas. Así pues, se puede tomar como ejemplo de la flexibilidad del método EOS para asignar OS no enteros de forma correcta en ciertas circunstancias.

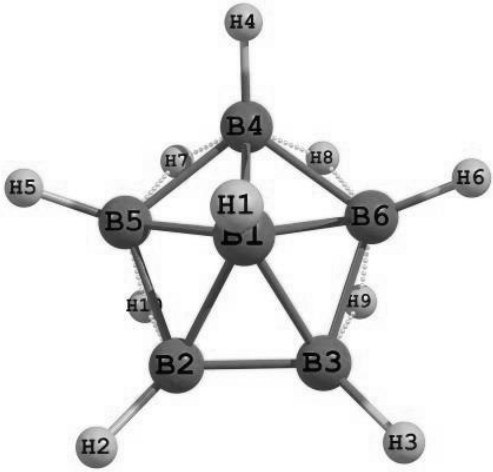
Tabla 6. OS obtenidos para la molécula $B_{12}H_{12}^{2-}$.

Átomo/ Fragmento	OS Clásico	EOS	Estructura
B	+5/6	+5/6	 <p>R=70%</p>
H	-1	-1	

El caso del borano $B_{12}H_{12}^{2-}$ no fue considerado explícitamente por Karen pero se ha considerado interesante su análisis mediante ambos métodos también. De la misma manera que en el caso del $B_6H_6^{2-}$, asumiendo que todos los átomos de un mismo elemento son equivalentes, la asignación mediante DIA otorga un OS de -1 para los hidrógenos y por tanto de +5/6 para los boros. Si se realiza la asignación mediante el método EOS, puesto que la molécula es de nuevo altamente simétrica, todos los hidrógenos y boros son equivalentes entre sí por simetría. Al determinar nuevamente los hidrógenos como hidruros con OS de -1, el OS de los boros resulta necesariamente en +5/6, coincidiendo con la aplicación de las reglas.

Tras el análisis de los resultados concordantes, se procede al análisis de las excepciones no concordantes. Estas dos excepciones son el nidoborano B_6H_{10} y el orto-carborano $B_{10}C_2H_{12}$, donde la última molécula se trata de una modificación del orto-borano $B_{12}H_{12}$. A continuación se analizan los resultados obtenidos para estos compuestos por separado.

Tabla 7. OS obtenidos para la molécula B_6H_{10} . Imagen extraída de la ref. 3

Átomo/ Fragmento	OS Clásico	EOS	Estructura
B1	+1	+3	
B2	+3/2	+1	
B3	+3/2	+1	
B4	+2	+3	
B5	+2	+1	
B6	+2	+1	
H	-1	-1	

Para el caso B_6H_{10} , en el método empírico Karen toma varios átomos como átomos equivalentes para hacer la asignación. En este caso, se toman como equivalentes los átomos B4, B5 y B6 del anillo basal, asignándoles a cada uno un OS de +2. También toman como equivalentes los átomos B2 y B3, enlazados a dos hidrógenos cada uno, a los que se les asigna un OS de +3/2. Finalmente, el átomo de boro apical, B1, es no equivalente al resto, y se le asigna un OS de +1.

Si analizamos la estructura tridimensional de la molécula podemos ver que los átomos B4, B5 y B6, no son equivalentes por simetría. Pese a presentar los mismos tipos de enlace, tienen entornos distintos. Los átomos B5 y B6 están unidos a tres átomos de boro los cuales presentan distintos entornos: el átomo B1 tiene un enlace con un hidrógeno y cinco enlaces con boros; los átomos B2 y B3 están unidos a tres boros, un hidrógeno y un hidrógeno compartido; mientras que el átomo B4 está enlazado tres boros, un hidrógeno y dos hidrógenos compartidos. Esto nos da una primera idea de por qué el resultado EOS difiere del método clásico. Tras hacer la asignación, se puede observar que los EOS resultantes de los átomos B2 y B3 son iguales, y lo mismo sucede para los B5 y B6.

El valor del índice R es prácticamente del 50%, lo que indica el grado máximo de ambigüedad resultante del método EOS. El análisis de las poblaciones de los eff-AOs indica que la asignación de los átomos de hidrógeno como hidruros es muy clara, mientras que los eff-AOs de todos los átomos de boro presentan ocupaciones muy bajas (típica de un sistema deficitario de electrones) y muy parecidas entre ellas.

En la Tabla 8 se muestra la estructura y asignación de los OS mediante ambos métodos para al orto-carborano $B_{10}C_2H_{12}$. De la misma manera que en el caso anterior, se obtienen unos resultados con EOS en función del entorno de los átomos. Karen asume el orden de electronegatividad creciente $B < H < C$, por lo que se asigna el OS de +1 a los átomos de hidrógeno enlazados a los carbonos y -1. Usando el mismo criterio, se le asigna un OS de -1 a los hidrógenos enlazados a los boros. El resto de OS se determina mediante el algoritmo del movimiento de enlaces, ya que no es trivial establecer una estructura de Lewis para este sistema. Para la asignación se asume que los átomos de carbono serán equivalentes, que los boros enlazados a ambos átomos de carbono también lo serán entre sí, lo mismo que los boros enlazados a un solo átomo de carbono y que los boros que no presenten sin ningún enlace con átomos de carbono.

Tabla 8. OS obtenidos para la molécula $B_{10}C_2H_{12}$. Imagen extraída de la ref. 3

Átomo/ Fragmento	OS Clásico	EOS	Estructura
C	-53/30	-4	
B - 2C	49/301	+1	
B - 1C	37/30	+3/2	
B-B	+5/6	+3	
H - B	-1	-1	
H - C	+1	-1	

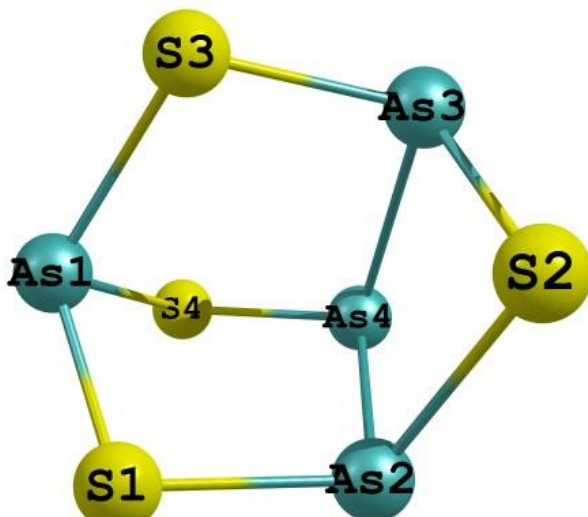
Al hacer esta asignación mediante el método EOS, los resultados confirman esta asignación de átomos con entornos pseudoequivalentes, sin embargo, los resultados no coinciden con la asignación del método clásico. Mediante el método EOS, que un carbono tenga un OS de -4 no implica necesariamente que el hidrógeno enlazado a él tenga un OS de +1. Para comprender el porqué de esto es necesario analizar las ocupaciones de los eff-AOs. Se puede ver una gran diferencia en la ocupación del eff-AOs de un hidrógeno enlazado a un boro y el enlazado a carbono. Las primeras son del orden de 0.7 (indicativo de hidruros con OS -1), mientras que las segundas son inferiores a 0.4. A priori esto podría indicar un OS +1, pero al ser un compuesto deficiente de electrones, las ocupaciones de los eff-AOs frontera de los átomos de boro son incluso menores, dando lugar a OS de hasta +3 en algunos casos y manteniendo un OS de -1

también para éstos átomos de hidrógeno. Una posible estrategia para evitar estas situaciones sería la de definir previamente fragmentos B-H y C-H en el análisis EOS.

4.4. Clústeres

En el caso de los clústeres distintos de los boranos, mediante EOS obtenemos un 100% de concordancia con los resultados del método clásico. Esto sucede incluso en los clústeres no simétricos, como es el caso de uno de los isómeros de la molécula As_4S_4 . En este último caso en particular, es muy destacable que se dan distintas asignaciones de OS para todos los átomos de arsénico dentro de la misma molécula.

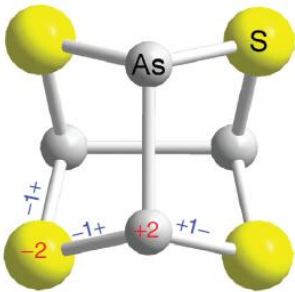
Tabla 9. OS obtenidos para la molécula As_4S_4 .

Átomo/ Fragmento	OS Clásico	EOS	Estructura
As 1	3	3	
As 2	2	2	
As 3	2	2	
As 4	1	1	
S 1	-2	-2	
S 2	-2	-2	
S 3	-2	-2	
S 4	-2	-2	

En las Tablas 9-11 se muestran los tres clústeres estudiados así como las asignaciones de OS dadas a cada átomo. El primer clúster que se estudia es el confórmero asimétrico del compuesto As_4S_4 . En el artículo de Karen se determina el OS a partir de los BO llegando a obtener un OS de -2 para los átomos azufre. Sin embargo, dada la estructura de la molécula, no todos los arsénicos tienen el mismo OS. Si se analizan en función a su entorno, se obtiene que al átomo enlazado únicamente a azufres se le asigna un OS de +3, mientras que al átomo unido a otros dos átomos de arsénico y uno de azufre se le asigna un OS de +1. Finalmente los dos átomos que se enlazan a dos azufres y un arsénico, han obtenido un OS de +2. Al realizar la asignación mediante el método EOS, se obtienen los mismos OS para esos átomos. Además, al analizar la ocupación de los

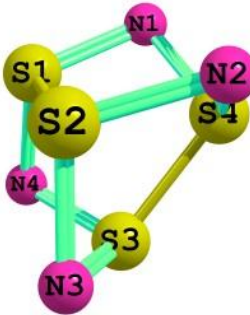
eff-AO de los átomos As2 y As3 se obtiene prácticamente los mismos valores, lo cual nos indica que son casi equivalentes en ese entorno.

Tabla 10. OS obtenidos para la molécula As_4S_4 . Imagen extraída de la ref. 3

Átomo/ Fragmento	OS Clásico	EOS	Estructura
As	+2	+2	 <p>R=63%</p>
N	-2	-2	

Para este confórmero del As_4S_4 (As_4S_4 alter en la tabla 2), Karen determina el OS a partir de los BO asignando de esta manera un OS de -2 a los azufres y de +2 a los arsénicos en base a su diferente electronegatividad.

Tabla 11. OS obtenidos para la molécula S_4N_4 .

Átomo/ Fragmento	OS Clásico	EOS	Estructura
S	+3	+3	 <p>R=73%</p>
N	-3	-3	

Al hacer la asignación mediante el método EOS se han obtenido los mismos resultados que con el método empírico. Al analizar los eff-AOs de cada átomo, podemos observar que las ocupaciones de estos son idénticas para cada elemento lo cual nos indica que son equivalentes. Se observa degeneración en los eff-AO frontera, asignando un número fraccionario de electrones alfa y beta a los átomos equivalentes, que sin embargo acaba resultando en OS enteros. El valor del índice R es de 63%, dando una cierta fiabilidad a esta asignación

El caso del clúster S_4N_4 , es similar al anterior. Karen aplica el algoritmo de BO para determinar el OS de cada átomo asumiendo equivalencias, lo cual da lugar a un OS de +3 a los azufres y de -3 a los nitrógenos. La determinación del OS de los átomos de este compuesto con el método EOS coincide con la obtenida con el método empírico, al ser una molécula simétrica y reproducir correctamente la diferencia de electronegatividad.

4.5. Haptocomplejos

Para este grupo tenemos un caso similar al del apartado anterior. Sucede pues que todas las asignaciones concuerdan con las descritas por Karen. Dado que en este caso los anillos aromáticos actúan como ligandos del metal central, se ha definido cada anillo como un fragmento molecular, obteniendo así el OS para el ligando en global. Los dos compuestos estudiados se pueden apreciar en la siguiente figura:

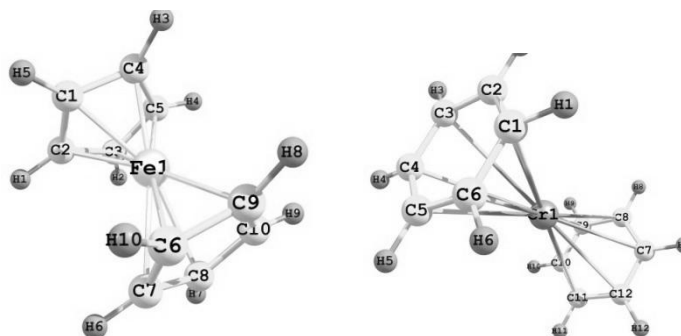


Figura 3. Representaciones esquemáticas del $Fe(C_5H_5)_2$ y del $(\eta^6\text{-benzene})_2Cr$.

En el primer caso, Figura 3 a, la molécula en cuestión es el ferroceno. Karen utiliza el DIA para la asignación de los OS de los anillos y del hierro. En el caso de los anillos, obtiene un OS de -1 para cada uno de ellos. Siguiendo con el sistema DIA, dado que el OS de los anillos es -1, el hierro debe de tener un OS de +2. Tras hacer el análisis del OS de estos compuestos mediante el método EOS se obtienen los mismos resultados que se obtienen mediante el método empírico. Además, cabe recalcar que el R% para esta asignación es de prácticamente un 100%, lo cual no deja lugar a dudas de su fiabilidad.

Algo similar sucede con el compuesto b de la Figura 3, el bis(η^6 -benzene)chromium. En este caso Karen utiliza de nuevo la DIA para determinar el OS del metal y los ligandos, dando lugar a un OS de 0 para los fragmentos benceno y el cromo. Tras hacer la asignación mediante el método EOS, se obtienen estos mismos resultados con un valor de R=100%. Así pues, la presencia de ligandos en coordinación hapto no parece representar ningún problema para el método EOS.

4.6. Ligandos no inocentes

Para este tipo de sistemas la asignación mediante el método clásico suele ser complicada ya que los ligandos no-inocentes pueden presentar varios estados de oxidación. Se muestran los resultados obtenidos en tres subapartados, según la naturaleza del ligando no-inocente.

4.6.1. Hidruros

Este grupo de moléculas está constituido por tres compuestos que presentan dos formas de enlace de átomos de hidrógeno al centro metálico, directa y hapto.

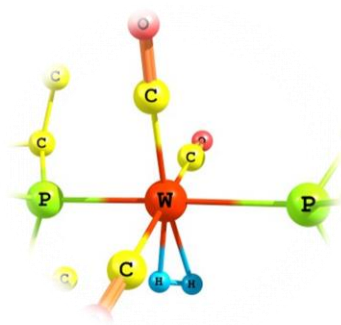


Figura 4 .Representación esquemática del compuesto $W(CO)_3(n^2-H_2)\{P(C_6H_{11})_3\}_2$. Se han omitido los hidrógenos innecesarios

Tal y como se puede apreciar en la Figura 4, el compuesto de tungsteno presenta dos hidrógenos claramente enlazados entre ellos y con el metal. Se trataría pues de una interacción de H_2 molecular con el centro metálico. Karen hace la asignación asumiendo esto, obteniendo un OS de 0 para el ligando H_2 , que resulta en un OS también de 0 para el metal.

Al aplicar el método EOS a estos sistemas es importante destacar que se pueden obtener asignaciones diferentes según la definición de fragmentos utilizada. Así, no es obligado considerar el ligando H_2 como fragmento, sino que también se puede hacer el análisis con dos unidades H unidas al metal. En este caso particular la asignación EOS es equivalente en ambos casos, aunque el mayor valor del índice R obtenido al considerar el fragmento H_2 ($R=63\%$) indica que ésta es la mejor descripción del complejo.

En cuanto al compuesto de iridio de la Figura 5 los dos átomos de hidrogeno no se encuentran enlazados entre ellos, de manera que constituyen dos ligandos independientes de manera clara. En este caso, Karen asigna los hidrógenos enlazados a metales como hidruros por definición. La aproximación iónica considera también el Br con un OS -1, dejando un OS de 0 para el resto de ligandos y de +3 para el metal.

4.6.2. Nitrosilos

La problemática de estos compuestos para la asignación clásica es determinar el OS del nitrógeno en el ligando NO. Se presentan tres posibles OS para el nitrógeno en función de la carga formal del grupo NO: OS de +3 para el caso NO^+ , OS de +2 para NO neutro, y de +1 para el caso NO^- .

En este estudio se han analizado dos compuestos: el $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ y el $\text{Fe}(\text{NO})_4$.

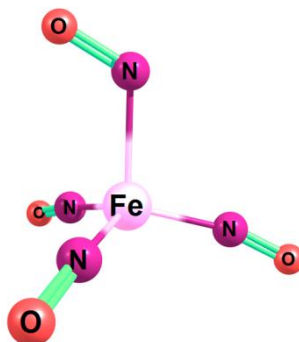


Figura 7. Representación esquemática del compuesto $\text{Fe}(\text{NO})_4$.

En el caso del complejo $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ las asignaciones mediante ambos métodos coinciden. Desde el punto de vista de Karen, la determinación del OS del NO se realiza a partir de la asignación del OS del hierro a partir de datos adicionales experimentales. Dadas las propiedades diamagnéticas del compuesto el metal debe ser un hierro +2 de bajo spin, y a partir de ello se hace la asignación mediante el algoritmo de movimiento de enlaces dando un OS para los ligandos CN de -1 (que considera equivalentes) y por tanto OS de +1 para el grupo NO. El método EOS corrobora esta asignación con un índice R del 77%, sin discusión reseñable de la asignación del último electrón el cual es tomado por el metal, dando a entender que la asignación es fiable.

Para el caso del $\text{Fe}(\text{NO})_4$, Karen acepta que es difícil dar una asignación mediante los algoritmos sin proponer una solución para determinar el OS de los nitrógenos en el NO. Por ello se ha decidido intentar una asignación mediante el método EOS. Al aplicar el método EOS sobre esta molécula se obtienen un OS de -1 para el NO situado en posición apical en la Figura 7, de +1 para el resto de NO y de -2 para el hierro.

4.6.3. Ditiolenos

Este grupo se compone del compuesto $\text{Ni}(\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_2)_2$ en tres formas diferentes: la oxidada, con carga total de 0, la parcialmente reducida con carga de -1 y la totalmente reducida con carga de -2. En su trabajo Karen se refiere sólo las formas oxidada y reducida, considerando las diferentes asignaciones de OS en todos los átomos de los ligandos tras el proceso redox de dos electrones, tal y como se muestra en la Figura 8.

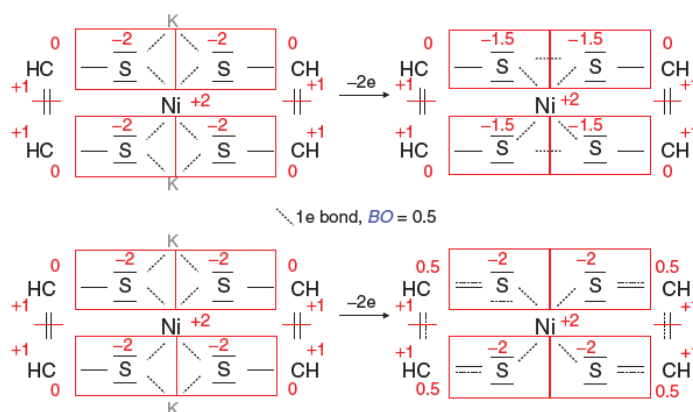


Figura 8. Representaciones esquemáticas de dos posibles asignaciones de OS para la oxidación del compuesto $\text{Ni}(\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_2)_2^{2-}$. Imagen extraída de la ref. 3

El método EOS se ha aplicado únicamente definiendo dos ligandos con los centros $\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_2$, que son equivalentes por simetría en las tres formas, y el átomo de Ni central, por lo que no se puede discutir los diferentes posibles OS de los átomos individuales de los ligandos. De todas formas, los resultados obtenidos concuerdan con el hecho de que tras aceptar uno o dos electrones el átomo de Ni mantiene su OS en +2, mientras que son los ligandos los que se reducen, adquiriendo OS de -1, -3/2 y -2 a lo largo de la reducción. Los índices R para las asignaciones son de 53%, 60% y 75%, siendo pues más clara la asignación en las formas más reducidas.

4.7. Aduetos entre ácidos y bases de Lewis

Cabe destacar que en todos los sistemas estudiados de esta naturaleza, los resultados obtenidos han sido concordantes con los propuestos por Karen. Para todos ellos se ha obtenido un valor del índice R de alrededor del 65% lo cual indica una fiabilidad suficiente para la asignación. A continuación se describen los resultados obtenidos con el método EOS para los compuestos analizados.

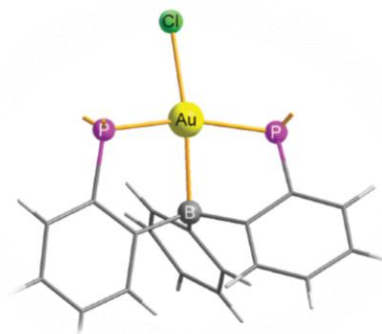


Figura 9. Representación esquemática del compuesto $\text{Au}\{\text{B}(\text{PC}_6\text{H}_4)_2(\text{C}_6\text{H}_5)\}\text{Cl}$. Imagen extraída de la ref. 3

Para la asignación mediante el método empírico para el compuesto de la Figura 9, Karen utiliza criterios magnéticos a partir de datos experimentales para determinar el estado del metal, dando de esta manera un OS de +1 a este. Tras ello mediante DIA determina un OS de 0 para el resto de ligandos lo cual concuerda con la asignación mediante el método clásico. Tras el análisis con EOS, se ha determinado que el OS del oro en este compuesto es de +1 y un OS de -1 para el cloro junto a un OS de 0 para el resto de ligandos.

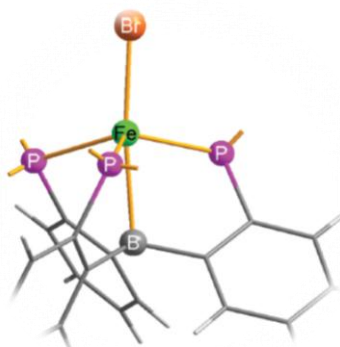


Figura 10. Representación esquemática del compuesto $\text{Fe}\{\text{B}(\text{PC}_6\text{H}_4)_3(\text{C}_6\text{H}_5)\}\text{Br}$. Imagen extraída de la ref. 3

.En el caso del compuesto $\text{Fe}\{\text{B}(\text{PC}_6\text{H}_4)_3(\text{C}_6\text{H}_5)\}\text{Br}$, Figura 10, de la misma manera que en el caso anterior, Karen asigna el OS del metal analizando las posibles configuraciones electrónicas usando criterios magnéticos a partir de datos experimentales y aplicando del método DIA para determinar los OS de los ligandos. Al realizar el análisis mediante EOS se obtiene un OS de +1 para el hierro y de -1 para el bromo dando lugar un OS de 0 para el resto de ligandos.

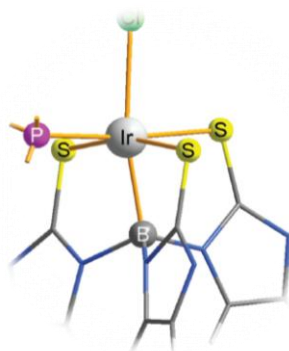


Figura 11. Representación esquemática del compuesto $[\kappa^4\text{-B(mim}^{\text{But}})_3]\text{M(PPh}_3\text{)Cl}$ donde $\text{M} = \text{Ir o Rh}$. Imagen extraída de la ref. 3

Respecto al compuesto de iridio y de rodio de la Figura 11 con los mismos ligandos, para obtener el OS de estos compuestos, Karen utiliza el mismo sistema que en el caso anterior, análisis de la configuración electrónica y DIA para la determinación del OS de los ligandos. Con el método EOS, en el análisis para ambos se obtiene un OS de +1 para el metal y un OS de -1 para el cloro. Estos dos compuestos se han obtenido del mismo artículo de la bibliografía y aunque el compuesto de rodio no se menciona, en el artículo de Karen se ha estudiado de todos modos para comprobar el OS del rodio.

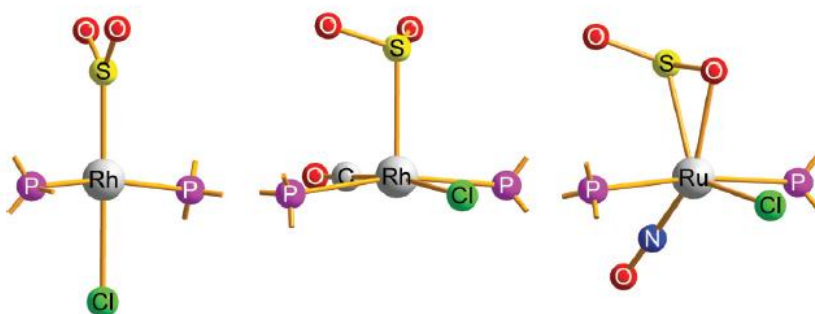


Figura 12. Representación esquemática de los compuestos con ligandos SO_2 . (a) $\text{Rh(CO)Cl}\{\text{P(C}_6\text{H}_5)_3\}_2\text{-SO}_2$ (b) $\text{RhCl}\{\text{P(C}_6\text{H}_5)_3\}_2\text{-SO}_2$ (c) $\text{Ru(NO)Cl}\{\text{P(C}_6\text{H}_5)_3\}_2\text{-SO}_2$. Imagen extraída de la ref. 3

Finalmente, para los tres aductos de la Figura 12, Karen usa la similitud del enlace del SO_2 a la del $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ para determinar el OS del azufre. De esta manera determina que dada esa similitud, asumiendo que el azufre tenga el mismo OS que en el ditionito, en los compuestos de rodio, Figura 12 (a) y (b), una posibilidad sería un OS de +3 para el azufre y de +2 para el metal, sin embargo eso no es normal en un compuesto diamagnético de rodio. Tras ello, asume que el OS del azufre debería ser del dióxido de azufre, +4, dando lugar así a un OS de +1 para el rodio y de -1 para el cloro. Usando los mismos criterios, se le asigna un OS de 0 al rutenio figura 12 (b), de -1 al cloro y de +1 al NO.

Al analizar mediante el método EOS los OS para el compuesto $\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}-\text{SO}_2$, Figura 12 (a) se le da un OS de +1 al rodio y de -1 al cloro, dejando un OS de 0 para el SO_2 . Esto mismo sucede para el compuesto $\text{RhCl}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}-\text{SO}_2$, Figura 12 (b), lo que probablemente se deba al hecho de que ambos tienen el mismo tipo de enlace con el ligando SO_2 , se encuentran enlazados al azufre solamente. En cuanto al compuesto $\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}-\text{SO}_2$, el resultado es ligeramente distinto, se le asigna un OS de 0 al metal, asignando un OS de -1 al cloro y un OS de +1 al NO. Ambas asignaciones concuerdan con las de Karen alcanzando $R\%$ por encima de 90 para los complejos de rodio y de 51 para el de rutenio.

4.8. Casos especialmente ambiguos.

Tal y como se ha mencionado anteriormente, existen casos en los que la evaluación del OS puede dar más de una opción factible, esos son los casos de ambigüedad para el OS. Dos ejemplos de ello se han indicado en la introducción de este trabajo: el ácido fosforoso H_3PO_3 (ver Figura 2 (a)), y pentazol N_5H (Figura 2 (b)). Es en estos casos donde el método EOS puede ayudar a decantarse por una u otra de las opciones planteadas por Karen.

Para la molécula de H_3PO_3 la ambigüedad viene dada por la polarización del enlace P-H, tal y como se muestra en la Figura 2 (a). Con el análisis EOS se encuentra que la asignación más plausible es la de considerar el fósforo con OS +5, y por tanto el H como un hidruro. Esta asignación da un R del 99% por lo que se puede tomar como completamente fiable.

El otro caso de conflicto indicado por Karen es el sistema N_5H , para el que obtiene diferentes asignaciones según la estructura de Lewis que se considere (ver Figura 2 (b)).

Tras analizar los resultados obtenidos mediante el método EOS, se ha determinado que el esquema correcto es el que se muestra a la izquierda (Figura 2 (b)), con un OS de -1 para el nitrógeno unido al hidrógeno y de +1 para este hidrógeno, esto nos deja un OS de 0 para el resto de N de la molécula. Pese a que los resultados no son exactamente los mismos, EOS determina un OS de -1 a los nitrógenos más lejanos al hidrógeno y de +1 a los más cercanos, se acepta el esquema de la izquierda puesto que el motivo por el cual no dan un OS de 0 es porqué la molécula no es exactamente simétrica, por lo que no se han cogido las parejas de nitrógenos mencionadas antes como equivalentes. Con una $R\%$ del 50,55 da una cierta veracidad a la hipótesis de la izquierda de la Figura 2 (b) pero con ese $R\%$ no lo podemos asegurar, aunque si se hubiesen tomado como átomos equivalentes probablemente sería mayor.

5. CONCLUSIONS

After analyzing the results obtained in this work, we can draw some conclusions regarding the applicability of the EOS method for the determination of oxidation states:

First, the results obtained for simple molecules, and several types of transition metal complexes (including not innocent ligands, haptic coordination or adducts) have agreed in virtually all cases with the assumed empirical assignments.

Second, the method has not been as successful for large molecules with many different atoms on which distribute the electrons. However, for very symmetrical molecules the method is capable of providing fractional oxidation states coincident with those suggested empirically.

The EOS method also presents some difficulties in the case of systems with homonuclear bonds, where the chemical environment of the atoms is similar but not strictly equivalent by symmetry. In these cases the EOS method cannot fulfill the rule by which the electrons involved in these bonds must be equally distributed among the atoms, because there will always be small differences in the occupation numbers of their effective orbitals. As a result, *R* index values in these cases are also very close to 50%, indicating ambiguous assignment. Such low values of *R* are also observed when distributing electrons between atoms having a similar polarity.

As a take home message, the EOS method produces quite correct assignments of OS, except in the abovementioned cases of conflict.

REFERENCIAS

1. Latimer, W. M. *The oxidation states of the elements and their potentials in aqueous solutions*. p. vii, Prentice-Hall, New York, NY (1938).
2. McNaught, A. D. & Wilkinson, A. *IUPAC Compendium of Chemical Terminology (The 'Gold Book')*. Book (2014). doi:10.1351/goldbook
3. Karen, P., McArdle, P. & Takats, J. Toward a comprehensive definition of oxidation state (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **86**, 1017–1081 (2014).
4. Pauling, L. The nature of the chemical bond IV. The energy of single bonds and the relative electronegativity of atoms. *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 3570–3582 (1932).
5. Mulliken, R. S. Electronic Structures of Molecules XI. Electroaffinity, Molecular Orbitals and Dipole Moments. *J. Chem. Phys.* **3**, 573 (1935).
6. Mulliken, R. S. A New Electroaffinity Scale; Together with Data on Valence States and on Valence Ionization Potentials and Electron Affinities. *J. Chem. Phys.* **2**, 782 (1934).
7. Allred, A. L. & Rochow, E. G. A scale of electronegativity based on electrostatic force. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **5**, 264–268 (1958).
8. Allen, L. C. Electronegativity is the average one-electron energy of the valence-shell electrons in ground-state free atoms. *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 9003–9014 (1989).
9. Karen, P. Oxidation state, a long-standing issue! *Angew. Chemie - Int. Ed.* **54**, 4716–4726 (2015).
10. Ramos-Cordoba, E., Postils, V. & Salvador, P. Oxidation states from wave function analysis. *J. Chem. Theory Comput.* **11**, 1501–1508 (2015).
11. Skara, G., Gimferrer, M., De Proft, F., Salvador, P. & Pinter, B. Scrutinizing the Noninnocence of Quinone Ligands in Ruthenium Complexes: Insights from Structural, Electronic, Energy, and Effective Oxidation State Analyses. *Inorg. Chem.* **55**, 2185–2199 (2016).
12. Mayer, I. & Salvador, P. Effective atomic orbitals for fuzzy atoms. *J. Chem. Phys.* **130**, 234106 (2009).
13. Salvador, P., Ramos-Cordoba, E. APOST-3D program (2012). Universitat de Girona (Spain).

14. Frisch, M. J. et al. Gaussian 09, Revision E.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
15. Figgen, D., Peterson, K. A., Dolg, M. & Stoll, H. Energy-consistent pseudopotentials and correlation consistent basis sets for the 5d elements Hf–Pt. *J. Chem. Phys.* **130**, 164108 (2009).
16. Poater, J., Solà, M., Viñas, C. & Teixidor, F. Hückel's Rule of Aromaticity Categorizes Aromatic *closo* Boron Hydride Clusters. *Chem. - A Eur. J.* **22**, 7437–7443 (2016).
17. Grellier, M. et al. Synthesis, Neutron Structure, and Reactivity of the Bis(dihydrogen) Complex $\text{RuH}_2(\eta^2\text{-H}_2)_2(\text{PCyp}_3)_2$ Stabilized by Two Tricyclopentylphosphines. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 17592–17593 (2005).
18. Szilagy, R. K. et al. Description of the Ground State Wave Functions of Ni Dithiolenes Using Sulfur K-edge X-ray Absorption Spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 9158–9169 (2003).
19. Landry, V. K. et al. Synthesis and Structural Characterization of $[\kappa^3\text{-B,S,S-B(mim R)}_3]\text{Ir(CO)(PPh}_3)_3$ (R = Bu t, Ph) and $[\kappa^4\text{-B(mim Bu t)}_3]\text{M(PPh}_3)_3\text{Cl}$ (M = Rh, Ir): Analysis of the Bonding in Metal Borane Compounds. *Inorg. Chem.* **45**, 2588–2597 (2006).