

INVESTIGACIÓN
QUÍMICA



S. Álvarez Reverter

Departament de Química Inorgànica i Orgànica -Secció de Química Inorgànica- e Institut de Química Teòrica i Computacional.

Universitat de Barcelona Martí i

Franquès, 1-11

08028 Barcelona

C-e: santiago@qi.ub.es

Recibido: 11/03/2021

Aceptado: 04/06/2021

ORCID: 0000-0002-4618-4189

Formas y conformaciones de anillos y clústeres inorgánicos de cuatro átomos

Un estudio estructural mediante medidas continuas de forma

Santiago Álvarez

Resumen: Se presenta un estudio CShM (medidas continuas de forma) de estructuras de cuatro átomos de elementos de los bloques *s* y *p*. Entre las *formas* de un grupo de *N* puntos, definida cada una por $3N$ coordenadas cartesianas, las *formas de referencia* son polígonos y poliedros regulares, así como sus combinaciones. El estudio CShM clasifica la mayoría de las estructuras, bien por su proximidad a una forma de referencia, bien estableciendo de forma cuantitativa sus posiciones a lo largo de caminos de mínima distorsión entre dos formas regulares. Las formas descritas por cada camino se agrupan genéricamente como una *conformación molecular*.

Palabras clave: Medidas de forma, estereoquímica, conformación molecular, poliedros, clústeres, estructura molecular.

Abstract: A structural perspective of groups of four atoms of the *s* and *p* block elements is presented, with the help of a continuous shape measures (CShM) analysis. Among the *shapes* of a group of *N* points, defined by $3N$ Cartesian coordinates, the *reference shapes* are regular polygons and polyhedra, together with univocally defined combinations thereof (e.g., two coplanar or perpendicular edge-sharing squares). This study classifies most of the structures either by their closeness to a regular shape, or by quantifying their positions along minimal interconversion pathways between two regular shapes. The many shapes described by a given pathway are generically grouped as a *molecular conformation*.

Keywords: Shape measures, stereochemistry, ring conformation, polyhedra, molecular structure, clusters.

Dedicado a Ronald J. Gillespie,
In Memoriam

Introducción

Los químicos somos a menudo traicionados por las representaciones de moléculas tridimensionales en un plano.^[1] Sin embargo, imaginar la forma en que una molécula plana puede abandonar Planilandia^[2] hacia el mundo tridimensional es un *gedanken experiment* (experimento hipotético) del que podemos aprender mucho sobre estereoquímica, enlace químico, isomería e incluso caminos de reacción. Anteriormente se ha mostrado cómo, en el terreno de la Química Orgánica, la pérdida de planaridad de anillos de seis átomos en la conformación de silla se puede describir elegantemente mediante el camino de mínima distorsión entre el hexágono regular, propio del benceno y el octaedro platónico; los anillos con una conformación de bote, a su vez, se encuentran sobre (o cerca de) el camino entre el hexágono y el prisma trigonal regular característico del prisma.^[3] Análogamente, los anillos de ciclobutano tienen formas intermedias entre el cuadrado regular y el tetraedro platónico, representados por el ciclooctadiendiuro y el tetraedrano, respectivamente, mientras que el ciclooctano y sus variantes insaturadas cubren diversos tramos del camino entre el octágono y el cubo platónico.

En química inorgánica se conoce una gran variedad de anillos y clústeres,^[4] con un amplio surtido de composiciones y formas, que nos ofrecen la oportunidad de explorar más a fondo las conexiones entre estructuras 2D

poligonales y 3D poliédricas. La aplicación de un análisis de medidas continuas de simetría (CShM) nos debe permitir una mejor descripción de sus estructuras, cuantificando sus desviaciones de las geometrías ideales, ya que las estructuras experimentales habitualmente se describen de forma muy ambigua, con adjetivos como *distorsionado*, *torcido*, *corrugado* o *aplanado*, que intentamos matizar a menudo con adverbios como *ligeramente*, *de forma significativa*, *fuertemente* o *severamente*. La metodología CShM nos permitirá también descubrir nuevos caminos y nuevas relaciones entre moléculas aparentemente muy diferentes. Las medidas continuas de forma^[5] han demostrado ofrecer una destacable caja de herramientas para el análisis estereoquímico de esqueletos moleculares mediante su comparación con polígonos y poliedros regulares o semi-regulares,^[6] o con sus distorsiones.^[7] En estudios anteriores sobre clústeres de metales de transición con ocho,^[8] nueve,^[9] once,^[10] y doce^[11] átomos se han investigado algunos caminos de distorsión, aunque de forma no exhaustiva. El presente trabajo se ceñirá a las agrupaciones de cuatro átomos de elementos de los bloques *s* y *p*, con excepción del carbono, incluyendo agrupaciones de cuatro moléculas de agua unidas por enlaces de hidrógeno.

Para una descripción detallada de la metodología de las CShM, el lector puede consultar algunos artículos des-

tacados,^[3,5,7] pero para facilitar la comprensión de este trabajo, permítaseme resumir brevemente los principales conceptos que se utilizan en él. La medida de forma de un grupo de átomos relativa a una forma de referencia (por ejemplo, el tetraedro, abreviado de acuerdo con la IUPAC como T-4), calibra mediante un único parámetro $S(T-4)$ las distancias de esos átomos a las que deberían ocupar en la estructura de referencia. Por tanto, una medida de cero, $S(T-4) = 0.00$, indica que esa agrupación tiene exactamente la forma ideal. Por tanto, una molécula perfectamente tetraédrica es aquella que tiene $S(T-4) = 0.00$, mientras que tetraedros distorsionados tendrán valores tanto mayores cuanto mayor sea la distorsión. En general, valores de unas pocas décimas reflejarán distorsiones pequeñas, mientras que valores superiores a la unidad revelan desviaciones importantes de la forma de referencia.

Puesto que una medida de forma mide la magnitud, pero no el tipo de distorsión, resulta práctico comparar una determinada estructura con dos formas de referencia diferentes. A partir de ellas se puede determinar la desviación del camino, que calibra la distancia de la estructura al camino de mínima distorsión que separa las dos formas de referencia. Una desviación del 0% indica que la estructura se encuentra directamente sobre el camino, aunque valores de hasta el 5 o 10% resultan en general aceptables para describir la estereoquímica de la molécula como intermedia entre las dos referencias. Además, se puede calcular su posición a lo largo del camino mediante la *coordenada generalizada de distorsión*, que puede adoptar valores del 0 al 100% de la longitud del camino.

Obsérvese que a lo largo de este artículo llamaremos formas de referencia a aquellas que están unívocamente determinadas, como los polígonos y poliedros regulares. En cambio, las estructuras semejantes que están alineadas a lo largo de un tramo del camino de mínima distorsión entre dos formas de referencia las agrupamos con el nombre de *conformación*. En el caso de los anillos de seis átomos como el ciclohexano, por ejemplo, las conformaciones de silla y bote son los conjuntos de formas que se encuentran a lo largo de los caminos del hexágono al octaedro, y del hexágono al prisma trigonal, respectivamente. En otras palabras, cada conformación corresponde a una familia de geometrías moleculares que ocupan una misma región de la *hiperesfera de formas de N puntos*.^[12]

Para designar las formas de referencia, usamos las abreviaturas en mayúsculas propuestas por la IUPAC para los poliedros de coordinación,^[13] seguidas del número de vértices del poliedro. Así, SP-4 se refiere al cuadrado regular (de *square planar*), T-4 al tetraedro, etc. Para otras formas de referencia que vamos introduciendo a lo largo de nuestros estudios, empleamos las abreviaturas estándar modificadas con prefijos en minúscula. De manera que una vacante en una figura regular se señala mediante una «v», y dos vacantes por el prefijo «dv» (de divacante), de modo que un octaedro divacante abreviado $dvOC-4$ define de forma unívoca una forma de caballete de referencia. De la misma forma, para una figura que resulta de añadir un vértice a una de las aristas de un poliedro (el *augmentado de*

arista)^[14] se emplea el prefijo «ec» (*edge capped*, cofiado de arista) y para el cofiado de una cara usamos simplemente «c». En este artículo, por ejemplo, introduciremos el triángulo equilátero con una arista aumentada, *ecTP-4* para definir un rombo formado por dos triángulos equiláteros coplanares que comparten un lado, que llamaremos de forma simplificada *biciclo*.

Grupos E_4 entre el tetraedro y el cuadrado

Para cartografiar la estereoquímica de anillos y clústeres inorgánicos de cuatro átomos, podemos empezar con las moléculas que contienen un grupo P_4 , ya sea neutro o iónico. Con ese fin, representamos sus datos estructurales en un mapa de forma relativo al tetraedro y el cuadrado (Figura 1). En él se aprecian cuatro familias de moléculas que ocupan diferentes regiones a lo largo del camino de mínima distorsión, según el grado de sustitución de los átomos de fósforo y de la carga neta de la agrupación P_4 . Esas familias se desglosan en el Esquema 1, en el que los intervalos de las coordenadas de distorsión que presenta cada familia se indican por el porcentaje de conversión de un cuadrado (0%) en un tetraedro (100%).

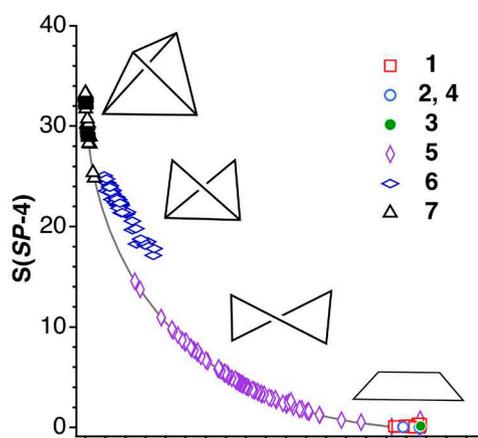
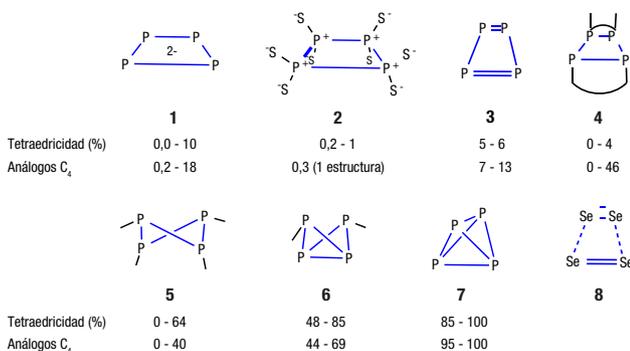


Figura 1. Estructuras encontradas de moléculas con un grupo P_4 que se pueden describir mediante geometrías intermedias entre el cuadrado regular (derecha, $S(T-4) = 33.3$) y el tetraedro (izquierda, $S(T-4) = 0.0$). Los sustituyentes de los grupos P_4 se omiten en aras de la simplicidad. Los números de los símbolos corresponden con la numeración de las fórmulas estructurales del Esquema 1.

Empezando por el extremo inferior derecho de la Figura 1, encontramos cuatro familias de compuestos con desviaciones muy pequeñas de la geometría plano cuadrada. La primera familia está formada por anillos aromáticos de P_4^{2-} (**1**), isoelectrónicos con el dianión ciclobutadiendiuro, con desviaciones hacia el tetraedro del 10% o menos (Esquema 1). Merece la pena anotar que todos esos anillos aparecen coordinados a metales de transición en las estructuras encontradas. El segundo grupo de estructuras, próximas al cuadrado, son las de tres sales del anión $P_4S_8^{4-}$ (**2**),^[15] isoelectrónico con el ciclobutano. A continuación, en un tercer grupo, hallamos algunos anillos descritos como tetrafosfaciclobutadieno (**3**), que se en-



Esquema 1. Fórmulas estructurales genéricas de moléculas con una agrupación P₄, cuyos intervalos de conversión del cuadrado al tetraedro (porcentaje de tetraedricidad) se indican al pie de cada familia, así como los valores correspondientes a los sistemas orgánicos análogos. Para (Se₄)²⁺ y especies isoelectrónicas no se dan valores de tetraedricidad, ya que son rectángulos alargados, lejos del camino hacia el tetraedro.

cuentran coordinados a metales de transición,^[16] y cuyas desviaciones del cuadrado regular, aunque pequeñas, responden a formas rectangulares y se correlacionan con el cociente entre el lado largo y el corto del rectángulo. Por último, tenemos una familia de tetrafosfaciclobutanos, en los que los substituyentes de los átomos de fósforo forman difosfaciclos (**4**).^[17]

Más a la izquierda en la Figura 1 encontramos un gran número de anillos de fórmula general P₄R₄ (**5**), la mayoría de los cuales presentan diversos grados de pérdida de planaridad (0-64% de tetraedricidad). Vale la pena resaltar que cada eslabón PR del anillo es electrónicamente equivalente al grupo (PR₂)⁺, como se muestra en **9a**, ya que el electrón de menos en el átomo de fósforo debido a la carga positiva se reemplaza por el que aporta el radical del segundo substituyente. La familia **5**, por lo tanto, incluye también los cationes (P₄R₅)⁺ y (P₄R₆)²⁺. En realidad, sólo algunos miembros de esa familia tienen formas muy próximas al cuadrado (con tetraedricidades menores del 12%), comportamiento que debe atribuirse sin duda a efectos estéricos, ya que en todos esos casos los substituyentes de los átomos de fósforo son grupos voluminosos, como NiPr₂, tBu, SiMe₃ o ferrocenilo.

Muy lejos ya del cuadrado aparece la familia de los biciclo(1.1.0)-tetrafosfanos (**6**), con forma de mariposa y tetraedricidades de entre el 48 y el 85%, si bien esos valores deben tomarse como aproximados sólo, ya que esas estructuras se desvían del camino de mínima distorsión entre un 6 y un 15%. Es interesante hacer un inciso para observar que en esta familia de estructuras las más próximas al tetraedro son las que tienen sólo dos substituyentes, y se acercan más a la forma plana a medida que aumenta el número de substituyentes, de manera que las estructuras más próximas al tetraedro corresponden a los aniones As₄²⁻ y Sb₄²⁻ coordinados a dos metales,^[18] mientras que la más aplanada (42% de tetraedricidad) corresponde al compuesto (PiPr₂)₂(BC₆HMe₄)₂, con seis substituyentes en el esqueleto P₂B₂.^[19] De hecho, ese anillo forma parte de una familia de compuestos (PR₂)₂(BR)₂ cuyas geometrías muestran además el efecto de las diferentes voluminosidades de los substituyentes (Figura 2).

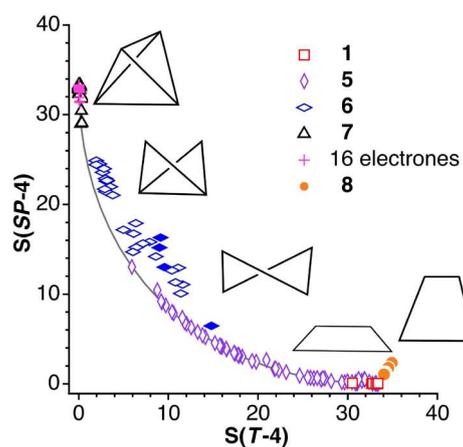
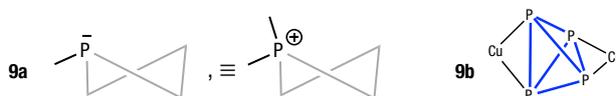


Figura 2. Geometrías encontradas para moléculas con grupos E₄ de elementos de los grupos 13 al 16, descritas como distorsiones del cuadrado regular (derecha, S(T-4) = 33,3) hacia el tetraedro (izquierda, S(T-4) = 0,0). Los substituyentes de los anillos se omiten en aras de la simplicidad. Los números de los símbolos corresponden con la numeración de las fórmulas estructurales del Esquema 1; los rombos rellenos resaltan una familia de anillos P₂B₂.^[19]

Por último, los grupos neutros P₄ sin substituyentes, característicos del fósforo blanco (**7**), que pueden estar también coordinados a metales de transición en unos cuantos compuestos, aparecen muy próximos a la forma tetraédrica (parte superior izquierda de la Figura 1). Sin embargo, aunque el propio fósforo blanco^[20] tiene un 99% de tetraedricidad, los grupos hallados en la CSD presentan desviaciones del tetraedro perfecto pequeñas pero no despreciables, de manera que los grupos coordinados aparecen con un abanico de formas que oscila entre el 87 y el 100 % de tetraedricidad. El tetraedro más perfecto de esta familia es el grupo P₄ enjaulado dentro de un contenedor orgánico,^[21] mientras que los dos tetraedros más distorsionados aparecen en dos estructuras^[22] coordinados de modo bis(bidentado) a dos átomos de cobre (**9b**), de manera que las dos aristas coordinadas son 0,20 Å más largas que el resto. Los grados de tetraedricidad cubiertos por compuestos de tipos **1 - 7** (Esquema 1) son parecidos a los encontrados para grupos C₄ orgánicos análogos. En el caso de la estructura **2**, la única molécula orgánica análoga cuya estructura ha sido determinada por rayos X^[23] es C₄(OH)₈, con un 0,3 % de tetraedricidad.



Si generalizamos el análisis incluyendo cualquier otro elemento de los grupos 13-16 excepto el fósforo, encontramos una distribución muy similar (Figura 2) de estructuras a lo largo del camino del cuadrado al tetraedro. Vemos, por ejemplo, que una versión perfecta de este poliedro platónico está representada por la molécula As₄ en fase gas^[24] o co-cristalizada con otras moléculas,^[25] mientras que versiones casi perfectas se hallan coordinadas a un átomo de un metal de transición,^[26] de la misma

manera que hace su análogo de fósforo. También encontramos tetraedros prácticamente perfectos de tetrasil-^[27] y tetraergerma-tetraedranos,^[28] y de aniones $(E_2M_2)^{2-}$ ($E = As, Sb, Bi; M = Ge, Sn, Pb$).^[29] Otros tetraedros incorporan en los vértices combinaciones de grupos isoelectrónicos, como Sb, Bi, ER ($E = Si, Ge$), o E^- ($E = Si, Ge, Sn$), dando lugar a grupos de 20 electrones de valencia, de los cuales 12 participan en el enlace del grupo. Es interesante observar que existe una familia de compuestos deficientes de electrones de fórmula general E_4R_4 , siendo E cualquier elemento del grupo 13, que forman también tetraedros próximos a la perfección, pero con un número totalmente diferente de electrones de valencia (16), de los cuales sólo 8 sostienen los enlaces E-E.

Igual que en el caso del fósforo, encontramos tetraedros algo más distorsionados en la familia de moléculas análogas al biciclobutano (**6**), representadas por los aniones E_4^{2-} y las moléculas $E_2(ER)_2$ ($E = As, Sb$), con 22 electrones de valencia y conformación de mariposa. A continuación, se ven una gran cantidad de anillos que contienen los fragmentos $GaR_2^-, NR_2^+, AsR, SbR, SbL^+, Sb^-, Se, Se,$ and Te , todos ellos isoelectrónicos con CH_2 , y cuyas combinaciones forman anillos con 24 electrones de valencia. Esos anillos cubren una amplísima porción del camino entre el cuadrado y el tetraedro, desde cuadrados casi perfectos hasta anillos con tetraedricidades del 60%.

Tal como es de esperar, un grupo de iones moleculares isoelectrónicos con $C_4H_4^{2-}$, los dianiones E_4^{2-} ($E = As, Sb$)^[31] y el dicatión Te_4^{2+} ,^[32] todos ellos especies de 22 electrones de valencia, aparecen como perfectamente cuadrados. Por el contrario, especies relacionadas con 26 electrones tienen geometrías rectangulares, que aparecen en el mapa de forma (Figura 2) alineadas más a la derecha de la posición del cuadrado regular. Se trata de los cationes $E_4R_4^{2+}$ ($E = Se, Te$).^[33] Su clara forma rectangular se debe a la existencia de dos enlaces débiles de tres electrones entre dos radicales (**8**), con un total de 10 electrones para 4 enlaces σ entre los átomos del anillo. Los dímeros del radical TCNE⁻, con el mismo número de electrones,^[34] presentan una geometría análoga, la misma que se encuentra en una especie destacable de 28 electrones, Se_4Br_4 .^[35]

Existe también un gran número de grupos E_4 de más de un elemento que no se muestran en la Figura 2 en aras de la claridad, la mayoría de los cuales aparecen repartidos por el camino de mínima distorsión, desde cuadrados regulares a anillos con una pérdida significativa de la planaridad, mientras que otros muchos tienen geometrías rómbricas y se agrupan cerca de la posición del tetraedro en el mapa de forma. Todos esos resultados se resumen en la Figura 3. En ella observamos que la geometría de grupos de cuatro átomos puede variar de rectangular a cuadrada, a bicíclica no plana, o tetraédrica, dependiendo del número de electrones de valencia. Es también destacable que especies de 22 electrones como el anión As_4^{2-} pueden existir con dos formas diferentes, que se corresponden con sendos estereoisómeros, cuadrado^[30] (**1**) o bicíclico en forma de mariposa (**6**),^[36] según se distribuyan los electrones del esqueleto en los sistemas σ y π (Figura 3). La misma

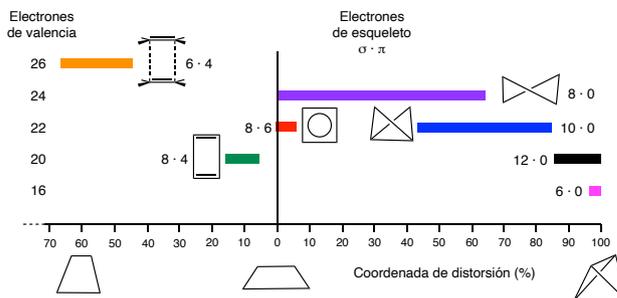


Figura 3. Distribución de geometrías moleculares de grupos de 4 átomos de los bloques s y p a lo largo de los caminos de mínima distorsión del cuadrado al tetraedro regular (del cero hacia la derecha) y a un rectángulo de referencia (del cero hacia la izquierda). Código de colores como en la Figura 1.

situación se encuentra para los aniones análogos de fósforo y de antimonio. Otro posible caso de estereoisomería aparece para agrupaciones de 20 electrones, que pueden tener forma rectangular con dos dobles enlaces (**3**), o de tetraedro. No se han podido localizar en este estudio ejemplos inorgánicos de este tipo de isomería que, en cambio, aparece nítidamente en los correspondientes isómeros orgánicos C_4R_4 , el butadieno y el tetraedrano [$R = tBu$;^[37] $R_4 = (SiMe_3)_3(C_6F_5)$].^[38]

Otras geometrías de grupos E_4

En la sección anterior se han analizado sólo las formas de aquellos grupos E_4 que se desvían como máximo un 10% del camino del cuadrado al tetraedro, o del cuadrado a un rectángulo, excepto para los rombos de P_4 doblados (**6**, Figura 1), para los que se admitieron desviaciones de hasta el 15%. Esa restricción ha dejado fuera de la discusión un 26% de moléculas cristalográficamente independientes de un total aproximado de 4.800. ¿Qué podemos decir de las estructuras de esas moléculas? Para responder a esta pregunta se ha investigado el mapa de forma de conversión de un rombo bicíclico (ecTP-4 de forma abreviada) en un tetraedro, que se presenta en la Figura 4a, restringido a compuestos cercanos al camino de mínima distorsión. Dicho camino consiste simplemente en doblar los dos triángulos alrededor del enlace E-E central hasta que los vértices no compartidos se acerquen a la distancia de enlace. Como se ve en el mapa, hay una clara discontinuidad en la distribución de estructuras cerca del tetraedro que separa las moléculas fuertemente dobladas con cinco enlaces E-E ($4 \leq S(ecTP-4) \leq 26$) de aquellas que tienen seis enlaces y forma tetraédrica ($33 \leq S(ecTP-4) \leq 38$). Un punto que aparece en tierra de nadie ($S(ecTP-4) = 28$) corresponde a la estructura del anión $Si_4R_3^-$ con sustituyentes voluminosos ($R = SiMe(CH(tms)_2)_2$).^[35] En el que una de las distancias Si-Si (2,73 Å) es mucho más larga que el resto (2,32 (2) Å), de manera que las medidas de forma describen una crisálida tetraédrica a punto de abrirse para convertirse en una mariposa.

Si representamos ahora todas las estructuras E_4 en el mismo mapa de forma, sin restricciones (Figura 4b),

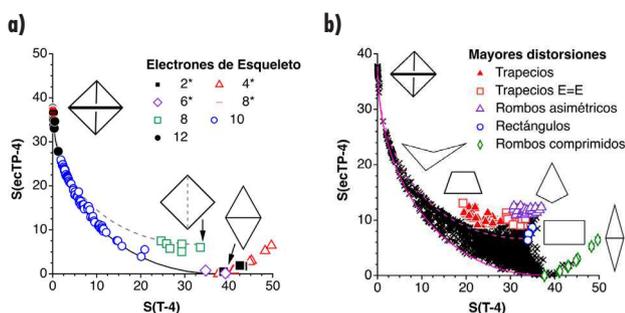


Figura 4. Estructuras de grupos E_4 en el mapa de forma relativo a la forma bicíclica ($ecTP-4$) y al tetraedro ($T-4$). (a) Limitado a compuestos que se desvían como máximo un 10% del camino de mínima distorsión (círculos), compuestos que están en el camino que va del tetraedro al cuadrado (cuadrados) y los que se alejan del camino hacia la forma de rombo alargado (triángulos). Los símbolos indican el número de electrones de esqueleto de cada familia, y un asterisco indica compuestos deficientes de electrones. La línea de trazos representa las estructuras ideales a lo largo del camino de mínima distorsión entre el tetraedro y el cuadrado. (b) El mismo mapa incluyendo todas las moléculas halladas.

podemos hacer varias observaciones: (i) La discontinuidad entre el tetraedro y las mariposadas se mantiene. (ii) Hay un gran número de estructuras alejadas tanto del camino del tetraedro al cuadrado, como del tetraedro al doble triángulo. Muchas de ellas, sin embargo, ocupan la zona intermedia entre ambos caminos, que presentan simultáneamente los dos tipos de distorsión: una apertura del tetraedro y una elongación de la bisagra E-E. (iii) Otras estructuras aparecen a la derecha y por encima de los caminos estudiados, y el análisis de las mismas permite establecer los tipos de formas a que corresponden (de izquierda a derecha en la Figura 4b): (iii-a) trapecios, (iii-b) trapecios con un enlace doble E=E, (iii-c) rombos alargados asimétricos, (iii-d) rectángulos y (iii-e) rombos comprimidos. En la Figura 5 se pueden ver ejemplos de algunos grupos E_4 representativos de esas distorsiones. Por supuesto, también se pueden encontrar estructuras con combinaciones de dos o más de esas distorsiones, lo que resulta en una fuerte dispersión de puntos en varias regiones del mapa. Para evitar confusión en la interpretación de la Figura 4b se debe recordar que dos estructuras que ocupan el mismo punto del mapa sólo tienen la misma forma si están sobre el camino de mínima distorsión entre las dos formas de referencia del mapa. Si no, su coincidencia en el mapa indica únicamente que están a la misma distancia de las dos formas ideales, aunque pueden estar muy distantes una de otra. Sucede lo mismo que la representación de la posición de un avión en un mapa, que puede estar miles de metros por encima del punto que lo representa en un mapa.

Agrupaciones de cuatro moléculas de agua

En muchas estructuras cristalinas las moléculas de agua de cristalización no aparecen aisladas, sino formando agrupaciones de varias moléculas, unidas entre sí por enlaces de hidrógeno. Entre las agrupaciones de cuatro moléculas se encuentra una gran diversidad estructural. Como ejemplo se muestra un mapa de forma (Figura 6a) en el que

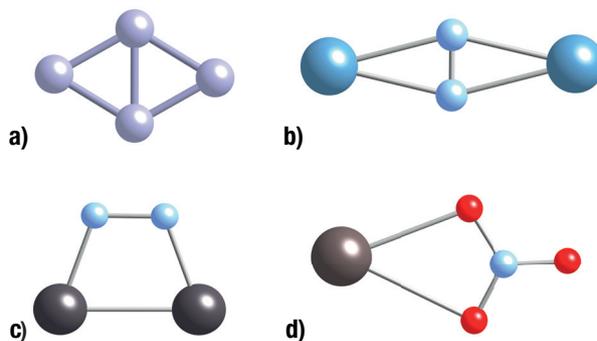


Figura 5. Estructuras de algunos grupos E_4 , que incluyen (a) un grupo B_4 con forma de triángulo cofiado en una arista ($ecTP-4$) en el compuesto $B_4(NMe_2)_{139}$ y otros que se desvían sensiblemente de los caminos de distorsión analizados en las Figuras 1, 2 y 4a; (b) un rombo Li_3N comprimido en el catión $[(thf)_2Li_2N_3]^{2+}$; (c) un trapecioide Sn_4N_4 en $(Sn(o-CH_2NMe_2Bz)_2)(SnPh)_2$; (d) un anillo quelato $Pb(NO_3)_4$ en catena- $[(m-2,2'-(1H-imidazol-3-ilo-1,3-dil)diacetato)-(NO_3)_2Pb]_n$.

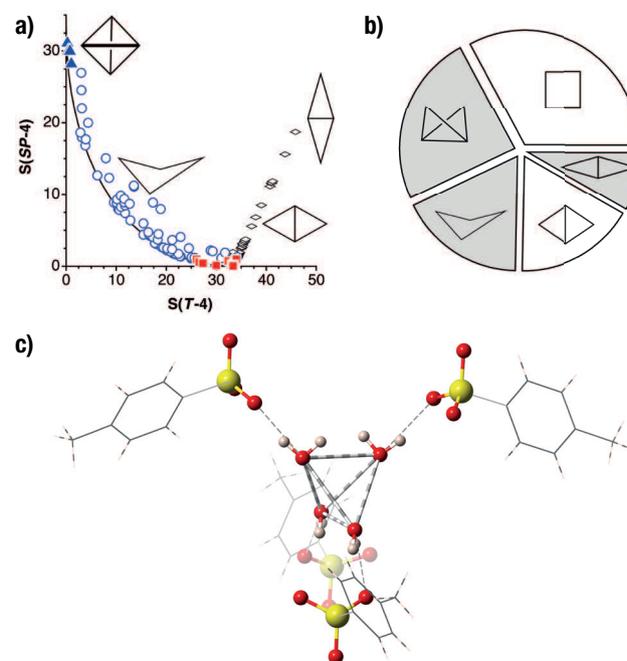


Figura 6. (a) Mapa de forma para agrupaciones $(H_2O)_4$ respecto del tetraedro y el cuadrado. (b) Proporción de grupos $(H_2O)_4$ que presentan dos formas de referencia (fondo blanco) o conformaciones a lo largo de caminos de distorsión (porciones sombreadas). (c) Agrupación tetraédrica de moléculas de agua que conectan cuatro grupos sulfonato de aniones tosilato.^[44]

se aprecia la existencia de clústeres tetraédricos, plano-cuadrados y bicíclicos, así como conformaciones intermedias entre las dos primeras formas, y entre el cuadrado y un rombo comprimido. En la Figura 6b se resumen las proporciones en que se encuentran varias formas y conformaciones. Aunque las agrupaciones tetraédricas no son muy frecuentes (0,8%) y no se aprecian en el diagrama de distribución, se han podido localizar cuatro de ellas,^[43] de las cuales el mejor ejemplo (Figura 6c) es un clúster tetraédrico con distancias $O \cdots O$ de 2,96 – 3,13 Å, del que cada molécula de agua se une mediante un enlace de hidrógeno fuerte^[44] (2,73 Å) a un oxígeno de un anión tosilato.

Conclusiones

El estudio presentado muestra la relación entre forma, conformación y recuento de electrones en grupos de cuatro átomos de elementos de los grupos principales. Se ha podido observar, por ejemplo, que los grupos con 22 electrones de valencia se encuentran tanto como cuadrados aromáticos como en conformaciones rómbicas no planas de tipo mariposa; la diferencia está en cómo se distribuyen esos electrones de valencia. En los anillos aromáticos, 8 electrones forman los enlaces con cuatro sustituyentes, 8 más forman los cuatro enlaces σ E-E y 6 ocupan el sistema π . En cambio, en las mariposas hay 12 electrones implicados en enlaces con seis sustituyentes, y los diez restantes forman los cinco enlaces σ E-E. Una relación diferente se da entre las mismas mariposas y los rectángulos alargados (**8**) de dímeros de radicales, semejantes a los que forma el ión radical tetracianoetileno(-). Ambos sistemas tienen 10 electrones de esqueleto, pero difieren en el número total de electrones de valencia, 22 y 26, respectivamente. Por otro lado, también encontramos sistemas que con diferente número de electrones tienen la misma forma, como los tetraedros que aparecen en dos variantes, una que cumple las reglas de recuento de electrones, con veinte electrones de valencia, y otra deficiente de electrones con tan solo 16 electrones de valencia (Figura 3). Finalmente, se ha cartografiado la estereoquímica de clústeres de cuatro moléculas de agua, que muestran también una gran variedad estructural.

Metodología

Las búsquedas estructurales se han hecho en la CSD,^[45] versión 5.42, para grupos de 4 átomos que forman como mínimo cuatro enlaces en forma de anillo independiente, sin formar especies bi- o policíclicas que incluyan a otros átomos. También se han realizado búsquedas más restringidas en las bases de datos de sólidos inorgánicos ICSD^[46] y la de gases MOGADOC.^[47] Las estructuras con desorden se han descartado sólo en los casos en que el desorden afecta a los átomos del grupo E_4 . Para las búsquedas de clústeres formados por cuatro moléculas de agua unidas por enlaces de hidrógeno se han tenido en cuenta todas las estructuras con cuatro átomos de oxígeno a distancias de entre 1,6 y 3,2 Å, excluyéndose las que contienen un contacto a un quinto átomo de oxígeno. En ese caso las búsquedas se han limitado a estructuras sin desorden y con un factor R menor de 5%. Las medidas de forma se obtuvieron a partir de los datos estructurales con el programa Shape, versión 2.2.^[48] Las formas de referencia se han definido en todos los casos con todas las aristas de la misma longitud, a diferencia de trabajos anteriores en el campo de la química de coordinación, en que se definen con todas las distancias al centro de la forma iguales, aunque en algunos casos ambas definiciones son equivalentes, como en el tetraedro y en el cuadrado.

Agradecimientos

El autor agradece la financiación de los proyectos PGC2018-093863-B-C21 por parte de MINECO, MDM-2017-0767 del programa María de Maeztu, y 2017-SGR-1289 de la AGAUR.

Bibliografía

- [1] S. Álvarez, C. R. *Chimie* **2019**, *22*, 437-444.
- [2] E. A. Abbott, *Flatland. A Romance of Many Dimensions*, Dover, Nueva York, 1992.
- [3] S. Álvarez, J. Echeverría, *J. Phys. Org. Chem.* **2010**, *23*, 1080-1087.
- [4] R. J. Gillespie, *Chem. Soc. Rev.* **1979**, *8*, 315-351; R. Steudel, M. Kustos, en *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, R. B. King, Ed.; John Wiley & Sons, Chichester, **1994**, vol. 7, 4009-4038; R. Steudel, *The Chemistry of Inorganic Ring Systems*, Elsevier, Amsterdam, 1992; M. Driess, H. Nöth, *Molecular Clusters of the Main Group Elements*, Wiley-VCH, Weinheim, 2004; T. Chivers, en *Comprehensive Inorganic Chemistry II*, 2.ª ed., J. Reedijk, Poepplmeier K. (eds.), Elsevier, Amsterdam, 2013, vol. 1; P. Braunstein, L. A. Oro, P. R. Raithby, *Metal Clusters in Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 1999.
- [5] M. Pinsky, D. Avnir, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5575-5582; S. Álvarez, D. Avnir, M. Lluell, *New J. Chem.* **2002**, *26*, 996-1009.
- [6] S. Álvarez, *An. Real Soc. Esp. Quím.* **2003**, *99*, 29-44.
- [7] S. Álvarez, P. Alemany, D. Casanova, J. Cirera, M. Lluell, D. Avnir (coords.), *Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1693-1708; S. Álvarez, E. Ruiz, en *Supramolecular Chemistry, From Molecules to Nanomaterials*, J. W. Steed, Gale P. A. (eds.), John Wiley & Sons, Chichester, Reino Unido, 2012, vol. 5, págs. 1993-2044.
- [8] D. Casanova, M. Lluell, P. Alemany, S. Álvarez, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 1479-1494.
- [9] A. Ruiz-Martínez, D. Casanova, S. Álvarez, *Dalton Trans.* **2008**, 2583-2591.
- [10] S. Álvarez, J. (coord.), *Chem.* **2018**, *71*, 590-600.
- [11] S. Álvarez, *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *363*, 4392-4398.
- [12] D. Casanova, J. Cirera, M. Lluell, P. Alemany, D. Avnir, S. Álvarez, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1755-1763.
- [13] N. G. Connelly, T. Damhus, R. M. Harisborn, A. J. Hutton; *Nomenclature of Inorganic Chemistry*. IUPAC Recommendations 2005; RSC Publishing: Cambridge, 2005; pág. 176.
- [14] S. Álvarez, *Dalton Trans.* **2005**, págs. 2209-2233.
- [15] E. K. Badeeva, D. B. Krivolapov, A. T. Gubaidulin, L. A. Litvinov, E. S. Bateeva, O. G. Sinyashin, *Mendeleev Commun.* **2005**, *22-23*; A. T. Gubaidulin, E. K. Badeeva, D. B. Krivolapov, L. A. Litvinov, E. S. Bateeva, O. G. Sinyashin, *J. Struct. Chem. (Zh. Strukt. Khim.)* **2007**, *48*, 954-959.
- [16] F. Spitzer, C. Gral, G. Balazs, E. Madl, M. Keilwerth, E. M. Zoinhofer, K. Meyer, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 2716-2721; S. Yao, N. Lindenmaier, Y. Xiong, S. Inoue, T. Szilvási, M. Adelhardt, J. Sutter, K. Meyer, M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 1250-1254.

- [17] S. Du, J. Yang, J. H. Hu, Z. Chai, G. Luo, Y. Luo, W.-X. Zhang, Z. Xi, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 6843-6847; G. Hierlmeier, P. Coburger, M. Bodensteiner, R. Wolf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 16918-16922; B. Geissler, S. Barth, U. Bergsträsser, M. Slany, J. Durkin, P. B. Hitchcock, P. Binger, J. F. Nixon, P. v. R. Schleyer, M. Regitz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 484-487.
- [18] S. Heinel, M. Scheer, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 3221-3225; L. Tsucher, C. Ganesamoorthy, D. Blässer, S. Schulz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 10657-10661.
- [19] D. Scheschkewitz, H. Amil, H. Gornitzka, W. W. Schoeller, D. Bourissou, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 585-587.
- [20] A. Simon, H. Borrmann, H. Craubner, *Phosphorus Sulfur Rel. Elem.* **1987**, *30*, 507-510.
- [21] T. Jiao, L. Cheh, D. L. Yang, X., G. Wu, P. Zeng, A. Zhou, Q. Yin, Y. Pan, B. Wu, X. Hong, X. Kong, V. M. Lynch, J. L. Sessler, H. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 14545-14550.
- [22] F. Spitzer, M. Sienka, M. Latronico, P. Mastroilli, A. V. Virovets, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4392-4396; L. C. Forfar, T. J. Clark, M. Green, S. M. Mansell, C. A. Russell, R. A. Sanguramath, J. M. Slattery, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 1970-1972.
- [23] C. M. Bock, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 2748-2751.
- [24] Y. Morino, T. Ukaji, T. Ito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1966**, *39*, 64-71.
- [25] C. Schwarzmaier, A. Schindler, C. Heindl, S. Scheuermayer, E. V. Peresypkina, A. V. Virovets, M. Neumeier, R. Gschwind, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 10896-10899; D. Yang, J. Zhao, L. Yu, X. Lin, W. Zhang, H. Ma, A. Gogoll, Z. Zhang, X.-J. Yang, B. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 5946-5951.
- [26] C. Schwarzmaier, A. Y. Timoshkin, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7600-7603.
- [27] N. Wiberg, C. M. M. Finger, H. Auer, K. Polborn, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *521*, 377-386; F. Meyer-Wegener, S. Scholz, S. Sängler, F. Schödel, M. Bolte, M. Wagner, H.-W. Lerner, *Organometallics* **2009**, *28*, 6835-6837.
- [28] N. Wiberg, W. Hochmuth, H. Noth, A. Appel, M. Schmidt-Amelunxen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 1333-1334.
- [29] F. Lips, I. Schellenberg, R. Pottgen, S. Dehnen, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12968-12973; S. C. Critchlow, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 979-981; K. Mayer, J. V. Dums, W. Klein, T. F. Fässler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 15159-15163; S. Mitzinger, L. Broeckert, W. Massa, F. Weigend, S. Dehnen, *Nature Commun.* **2016**, *7*, 10480.
- [30] T. Hanauer, F. Kraus, M. Reil, N. Korber, *Monatsh. Chem.* **2006**, *137*, 147-156.
- [31] S. C. Critchlow, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 770-774.
- [32] J. Beck, M. Zink, Z. Anorg. *Allgem. Chem.* **2009**, *635*, 692-699; C. Schulz, J. Daniels, T. Bredow, J. Beck, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 1173-1177.
- [33] B. Mueller, H. Poleschner, K. Seppelt, *Dalton Trans.*, 2008, págs. 4424-4427; H. Poleschner, K. Seppelt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 12838-12842.
- [34] J. J. Novoa, P. Lafuente, R. E. Del Sesto, J. S. Miller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2540-2545.
- [35] V. Janickis, M. Necas, Z. Anorg. *Allgem. Chem.* **2010**, *636*, 818-823.
- [36] C. Schwarzmaier, A. Y. Timoshkin, G. Balázs, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9077-9081.
- [37] H. Imgartinger, M. Nixdorf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1983**, *22*, 403-404; H. Imgartinger, A. Goldmann, R. Jahn, M. Nixdorf, H. Rodewald, G. Maier, K.-D. Malsch, R. Emrich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 993-994.
- [38] Y. Inagaki, M. Nakamoto, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16436-16439; M. Nakamoto, Y. Inagaki, M. Nishina, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3172-3173.
- [39] A. Maier, M. Hofmann, H. Prtitzkow, W. Siebert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1529-1532.
- [40] J. Ho, R. J. Drake, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3792-3793.
- [41] Z. Padelkova, M. S. Nechaev, A. Lycka, J. Holubova, T. A. Zevaco, A. Ruzicka, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2058-2061.
- [42] C. N. Babu, P. Suresh, K. Srinivas, A. Sathyanarayana, N. Sampath, G. Prabusankar, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 8164-8173.
- [43] G. Smith, U. D. Wermuth, Z. *Kristallogr. Cryst. Mater.* **2018**, *233*, 145-151; M. Zhu, L. Han, Q.-Q. Wang, M.-J. Wei, T. Su, C.-Y. Sun, X.-L. Wang, Z.-M. Su, *Inorg. Chem. Commun.* **2018**, *96*, 153-158; M. S. Grigor'ev, I. A. Charushnikova, A. M. Fedoseev, *Radiochem. (Engl. transl. of Radiokhim.)* **2016**, *458*, 349-359; Y. Ma, A.-L. Cheng, E.-Q. Gao, *Cryst. Growth. Des.* **2010**, *10*, 2832-2834.
- [44] G. R. Desiraju, T. Steiner; *The Weak Hydrogen Bond*; Oxford University Press, Oxford, 1999; pág. 13.
- [45] C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Cryst. Cryst. Chem.* **2016**, *72*, 171-179.
- [46] A. Belsky, M. Hellenbrandt, V. L. Karen, P. Luksch, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Cryst. Cryst. Chem.* **2002**, *58*, 364-369.
- [47] J. Vogt, B. Mez-Starck, N. Vogt, W. Hutter, *J. Mol. Struct.* **1999**, *485-486*, 249-254.
- [48] *SHAPE. Program for the Stereochemical Analysis of Molecular Fragments by Means of Continuous Shape Measures and Associated Tools (2.2)*, M. Llunell, D. Casanova, J. Cirera, P. Alemany, S. Álvarez, Universitat de Barcelona, Barcelona, 2013.