



UNIVERSITAT<sup>DE</sup>  
BARCELONA

## Mesures de forma, estereoquímica i estructura electrònica de compostos de metalls de transició

Jordi Cirera Fernández



Aquesta tesi doctoral està subjecta a la llicència **Reconeixement 4.0. Espanya de Creative Commons.**

Esta tesis doctoral está sujeta a la licencia **Reconocimiento 4.0. España de Creative Commons.**

This doctoral thesis is licensed under the **Creative Commons Attribution 4.0. Spain License.**



UNIVERSITAT DE BARCELONA

U

B

Departament de Química Inorgànica

**MESURES DE FORMA, ESTEREOQUÍMICA  
I ESTRUCTURA ELECTRÒNICA DE  
COMPOSTOS DE METALLS DE TRANSICIÓ**

Jordi Cirera Fernández

**Tesi Doctoral**



TD CIR

**UNIVERSITAT DE BARCELONA**  
**DEPARTAMENT DE QUÍMICA INORGÀNICA**

Programa de Doctorat de Química Inorgànica  
Bienni 2002-2004

**MESURES DE FORMA, ESTEREOQUÍMICA  
I ESTRUCTURA ELECTRÒNICA DE  
COMPOSTOS DE METALLS DE TRANSICIÓ**



Memòria presentada per en Jordi Cirera Fernández  
per a optar al Títol de Doctor per la Universitat de Barcelona

0700558606

BIBLIOTECA DE LA UNIVERSITAT DE BARCELONA



0700558606

o

Barcelona, setembre del 2006



**SANTIAGO ÁLVAREZ REVERTER.** Catedràtic del Departament de Química Inorgànica de la Universitat de Barcelona.

**ELISEO RUIZ SABÍN.** Professor titular del Departament de Química Inorgànica de la Universitat de Barcelona.

**CERTIFIQUEN:** Que el treball titulat “Mesures de forma, esteroquímica i estructura electrònica de compostos de metalls de transició” que presenta Jordi Cirera Fernández, per aspirar al grau de Doctor en Química, ha estat realitzat sota la seva direcció en el Departament de Química Inorgànica de la Universitat de Barcelona.

Barcelona, Setembre 2006

Dr. Santiago Álvarez Reverter

Dr. Eliseo Ruiz Sabín



Després de tant de temps treballant i de tantes hores dedicades al tema, hi ha molta, però que molta gent a la que no puc menys que dedicar unes línies en pro de la posteritat. Abans de tot, gràcies a tots els que no apareixeu de forma explícita. Obviament, aquests agraïments contenen missatges xifrats, que espero siguin desvetllats per les futures generacions, ja que sens dubte aquestes seran les pàgines més consultades d'aquesta tesi.

En primer lloc, als meus directors de tesi, Santi i Eliseo. Per les moltes hores que m'han dedicat, pel suport i l'esforç. Per les mil i una correccions en els pòsters, presentacions i, finalment, en la tesi. Per encendre la llum de la curiositat quan aquesta perd intensitat, i per ensenyar-me que la química teòrica no és calcular sense parar. Però us vull agrair, sobretot, que sou uns bons amics.

Al David Casanova, per ser un bon amic. Per estar sempre (literalment) al despatx quan l'he necessitat. Per fer el meu temps al 243-E (per no parlar de l'època gloriosa en que compartíem l'habitació de les rates) profitós a nivell científic, i divertit a nivell personal. Per les consoles i les verduretes, i pel seu increïble nivell de tolerància a l'humor gruixut. Al Jesús Jover, per allargar la meva esperança de vida amb el seu inigualable sentit de l'humor. Pel suport, pels sopars, per les festes de Gràcia, per les "gromes", pel MarioKart (jo crec que encara li podem donar alguna volta més), i per l'ajuda en qualsevol cosa que he necessitat. Espero tornar a compartir despatx amb vosaltres dos.

A la part sènior del grup (sènior vol dir amb el títol de Dr., no ens ofenguem). Al Gabriel, al Javi III, a en Toni Rodríguez, al Miquel, a la Rosa, i molt especialment a en Pere Alemany, per l'ajut donat a nivell científic i personal, i evidentment, per les curses compartides. A la part junior del grup (junior per que encara no sou doctors, no us ho prengueu com un elogi). A en Tommy highfinger, per les seves històries i sortides nocturnes, a en Toni Ruiz (per a mi sempre seràs el nou), al Jorge, l'Eduard i a en Benji.

Com que el Joan Cano funciona a part, també mereix un espai a part. Al marge de l'ajut científic donat, la vida no torna a ser igual després de conèixer en Joan. Com

sempre he dit, jo explicaré les teves històries, que sens dubte són molt millors que les meves.

Als companys del departament de química inorgànica. Per les pràctiques compartides, els exàmens vigilats, els sopars de Nadal, els pícnic i els partits de futbol. Voldria agrair especialment el temps dedicat per part del Francisco Lepe i l'Oscar Maqueda (los vecinos de enfrente), que amb les seves visites han amenitzat el meu temps al departament.

To the professor Jens Kortus for his time and enthusiastic way of work. My time in Stuttgart was really great. Thanks for teaching me many other things than how to work hard. Also my acknowledgement to Dra. Lilia Boeri and Dr. Luca Dell'Anna for their company during my stay in Germany. Forza la Repubblica.

A los colegas del barrio. Por que no hay que olvidar nunca de donde se viene. No habría llegado hasta aquí sin vosotros, y aunque ahora estemos un poco más calmados, algunas cosas nunca cambian. Quería agradecer especialmente a Manu los increíbles momentos vividos juntos.

A la meva família. Per la paciència. Per haver cregut en mi tot aquest temps. Pel suport anímic i no anímic. Però sobretot, per haver-me ensenyat moltes més coses que les que s'aprenen fent un doctorat. Mil gràcies de veritat.

Als músics que m'han acompanyat tot aquest temps. Per ser la meva vàlvula de sortida en els pitjors moments. Per l'energia renovada després de compartir les improvisacions amb vosaltres, i per fer que la vida sigui com el bon jazz. Amb improvisació, molt millor.

I com que el millor sempre es deixa pel final, no puc acabar aquestes línies sense donar tot el meu agraïment i reconeixement a la personeta que ha fet, fa, i farà, que la meva vida (i la meva feina) tinguin una brillantor especial (i espacial). Gràcies de tot cor Lidinha.

La realització d'aquesta Tesi Doctoral ha estat possible gràcies a la concessió d'una beca de Formació de Profesorado Universitario (AP2002-2236) del Ministerio de Educación, Cultura y Deportes (2002-2006).



*...puesto que todo el mundo sabe que la mecánica cuántica y el cálculo no euclidiano bastan para que cualquier mente no preparada se resienta.*

*H. P. Lovecraft  
The Dreams in the Witch House (1933)*

*Un problema és una oportunitat per que donis el millor de tu mateix.*

*Duke Ellington*

*-!Homer, aquí hay alguien que puede ayudarte!  
-¿Batman?  
-No, un científico  
-¿Batman es un científico?*

*Conan O'Brien  
Marge contra el Monorail*



*Als meus pares*



# ÍNDIX

|  |    |
|--|----|
| <b>Introducció</b>   | 1  |
| 1. Introducció   | 1  |
| 2. Objectius   | 3  |
| 3. Forma i simetria  | 4  |
| 4. Referències   | 6  |
| <br>   |    |
| <b>Capítol 1: Metodologia de les Mesures Contínues de Forma</b>                        |    |
| 1.1. Poliedres de referència   | 9  |
| 1.2. Mesures contínues de forma  | 13 |
| 1.3. Càlcul de les mesures contínues de forma  | 15 |
| 1.4. Mapes de forma  | 16 |
| 1.5. Camins de mínima distorsió  | 18 |
| 1.6. Avaluació de la desviació respecte del camí de mínima distorsió                   | 23 |
| 1.7. Coordenada generalitzada d'interconversió entre poliedres                         | 25 |
| 1.8. Conclusions   | 28 |
| Annex 1.1. Taules  | 29 |
| Annex 1.2. Dependència de les mesures de forma amb angles<br>i distàncies d'enllaç     | 32 |
| 1.9. Referències   | 36 |
| <br>   |    |
| <b>Capítol 2: Apliació de les mesures de forma en química organometàl·lica</b>         |    |
| 2.1. Alquil i aril compostos homolèptics   | 39 |
| 2.2. Olefina, alquil i al·lil complexos  | 42 |
| 2.3. Diens com a lligands bidentats  | 46 |
| 2.4. Tamborets de piano [MCpL <sub>3</sub> ]: Coordinació tetraèdrica o<br>octaèdrica? | 51 |
| 2.5. La família de compostos [MCp <sub>2</sub> L <sub>2</sub> ]                        | 55 |
| 2.6. Conclusions   | 57 |
| 2.7. Apèndix   | 58 |
| 2.8. Referències   | 59 |

### **Capítol 3: Estereoquímica de compostos pentacoordinats de metalls de transició**

|   |     |
|---|-----|
| 3.1. Poliedres de referència i camins de distorsió per compostos pentacoordinats      | 64  |
| 3.2. La pseudorotació de Berry  | 67  |
| 3.3. Distribució de les estructures experimentals pentacoordinades                    | 70  |
| 3.4. Anàlisi de les estructures experimentals segons la seva configuració electrònica | 71  |
| 3.5. Efecte dels lligands sobre l'esfera de coordinació                               | 91  |
| 3.6. Conclusions  | 98  |
| 3.7. Apèndix  | 99  |
| Annex 3.1. Taules   | 100 |
| Annex 3.2. Diagrames de Walsh   | 104 |
| 3.8. Referències  | 106 |

### **Capítol 4: Estereoquímica de compostos tetracoordinats de metalls de transició**

|   |     |
|---|-----|
| 4.1. Mapes de forma per a compostos tetracoordinats                                   | 114 |
| 4.2. Poliedres ideals i camins de distorsió   | 115 |
| 4.3. El cavallet com a forma de referència  | 118 |
| 4.4. Distribució experimental de les estructures tetracoordinades                     | 122 |
| 4.5. Anàlisi de les estructures experimentals per configuració electrònica del metall | 126 |
| 4.6. Influència dels lligands sobre l'esfera de coordinació                           | 148 |
| 4.7. Conclusions  | 154 |
| 4.8. Apèndix  | 156 |
| 4.9. Referències  | 157 |

## **Capítol 5: Estructura electrònica de compostos tetracoordinats**

|  |     |
|--|-----|
| 5.1. Isomeria i estat de spin  | 168 |
| 5.2. Orbitals moleculars en compostos $ML_4$                               | 170 |
| 5.3. Diagrames de Walsh i geometria en compostos tetracoordinats           | 173 |
| 5.4. Estereoquímica en compostos $ML_4$                                    | 176 |
| 5.5. Efecte del tipus de lligand   | 191 |
| 5.6. Efecte de l'estat d'oxidació  | 196 |
| 5.7. Efecte de la sèrie de transició                                       | 198 |
| 5.8. Predicció d'estereospinòmers en compostos tetracoordinats homolèptics | 200 |
| 5.9. Distribució asimètrica de lligands                                    | 205 |
| 5.10. Conclusions  | 209 |
| 5.11. Apèndix: Metodologia computacional                                   | 211 |
| 5.12. Referències  | 214 |

## **Capítol 6: Estudi de la correlació estructura anisotropia en compostos de coordinació**

|   |     |
|---|-----|
| 6.1. El desdoblament a camp zero  | 222 |
| 6.2. Correlació entre el desdoblament a camp zero i l'entorn de coordinació   | 226 |
| 6.3. Càlcul teòric del desdoblament a camp zero   | 230 |
| 6.4. Sistemes mononuclears  | 232 |
| 6.5. Correlacions estructurals amb el desdoblament a camp zero  | 235 |
| 6.6. Efecte de la configuració electrònica  | 240 |
| 6.7. Sistemes polinuclears  | 242 |
| 6.8. Conclusions  | 244 |
| Annex 6.1. Càlcul del paràmetre de desdoblament a camp zero per primers principis. Efecte del funcional i del tipus de base | 245 |
| 6.9. Referències  | 251 |

## **Conclusions**

|                |     |
|----------------|-----|
| 1. Conclusions | 257 |
| 2. Referències | 260 |

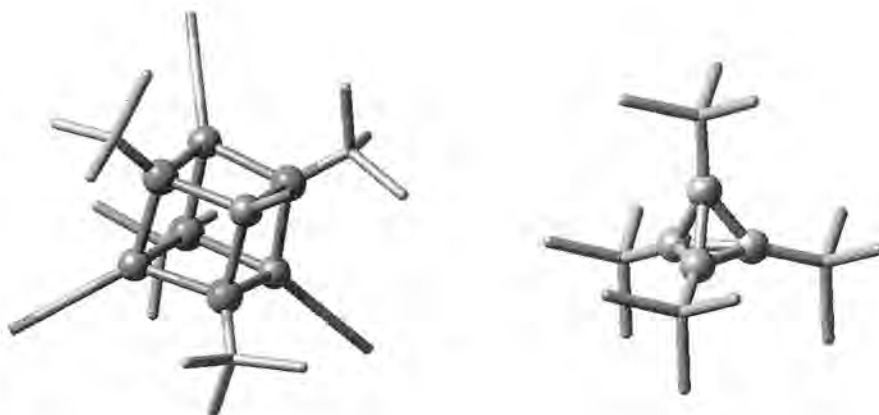


### 1. Introducció

La classificació ha estat sempre un dels objectius del coneixement científic. Totes les disciplines de ciències pures han intentat classificar i sistematitzar de la forma més acurada i general possible tots els coneixements acumulats dels que disposen. En aquest sentit, la química ha estat especialment exitosa, ja que ha aconseguit construir un mapa conceptual que agrupa una gran part del coneixement químic que es té avui dia, la Taula Periòdica. Tot i que aquesta eina és molt útil, no pot copsar tots els aspectes del coneixement químic dels quals disposem. L'ús cada cop més extens de tècniques espectroscòpiques i de caracterització avançades aporta cada cop més informació, tant de propietats químiques com de l'estructura molecular. Prova d'això és l'incesant augment d'estructures que s'està produint a les bases de dades cristal·logràfiques durant els últims anys. Per intentar entendre i sistematitzar tota la informació estructural que s'ha generat en química, una de les idealitzacions més emprades consisteix en associar les posicions d'un conjunt d'àtoms als vèrtexs d'un poliedre.

La representació de les estructures moleculars amb poliedres de referència va començar amb els treballs de Van't Hoff i Le Bel, que establien l'entorn de coordinació tetraèdric per l'àtom de carboni, i va continuar amb els treballs d'Alfred Werner,<sup>[1]</sup> que dividia els complexos aminometàl·lics en dos grups segons el número de coordinació. Els últims avenços en caracterització estructural han permès que cada cop es disposi de més informació, i més acurada, sobre l'estructura molecular. Aquests avenços, juntament amb les noves tècniques de síntesi i els progressos que s'estan fent en el disseny de noves molècules, fan que cada cop tinguem molècules més complexes, on l'assignació del poliedre que millor les descriu es fa difícil. La idealització de les estructures moleculars amb poliedres ha portat a que algunes famílies de compostos agafin el nom del poliedre de referència que millor les descriu. Aquest és el cas dels cubans, que posseixen un conjunt de metalls en forma de cub en el centre de la molècula, o del tetraedrà, compost orgànic amb forma de tetraedre (figura 1). Fins i tot pels complexos de coordinació amb un sol metall, el fet que cada cop tinguem compostos amb més lligands fa que cada cop haguem d'expandir més el

conjunt de formes de referència que hem d'emprar per descriure els entorns de coordinació en compostos de metalls de transició.



**Figura 1.** Estructura molecular del compost tetrakis(( $\mu_3$ -*t*-butoxy)-carbonil-coure(I)),<sup>[2]</sup> que pertany a la família dels cubans, on el nucli de la molècula  $[Cu_4O_4]$  té geometria de cub. A l'esquerra, molècula de tetraedrà.<sup>[3]</sup>

La descripció dels entorns de coordinació i de les estructures supramoleculares amb poliedres és molt útil per la seva simplicitat i precisió, però sovint ens podem trobar amb alguns problemes de difícil solució. El principal d'aquests problemes és l'ús dels poliedres i de les formes de referència com una propietat binària que es té, o no es té. En aquest sentit, quan una estructura no coincideix exactament amb una forma de referència, la descripció que es dona del compost es força ambigua, i es donen descripcions del tipus “molt distorsionat”, “lleugerament distorsionat”, “bastant distorsionat”, etc. Per altra banda, sovint no és trivial escollir quin és el poliedre que millor descriu una estructura. Per exemple, la geometria dels vuit àtoms d'oxigen coordinats al calci en el granat s'ha descrit amb tres formes diferent, un “cub tort”, un “antiprisma quadrat distorsionat” o un “dodecaedre distorsionat” (figura 2).<sup>[4]</sup> Donat que existeix una correlació íntima entre la reactivitat química, les propietats físiques i l'estructura molecular, és convenient donar una descripció acurada, i a l'hora senzilla, de la geometria de l'esfera de coordinació en compostos de metalls de transició.



**Figura 2.** Model per l'entorn de coordinació amb vuit oxigens pel  $\text{Ca}^{2+}$  en el granat.<sup>[5]</sup> Aquest entorn de coordinació ha estat descrit com un "cub tort", com un "antiprisma quadrat distorsionat" o com un "dodecaedre distorsionat".

## 2. Objectius

Els objectius d'aquest treball són donar una perspectiva general de la metodologia de les mesures contínues de forma,<sup>[6, 7]</sup> que permeten una descripció senzilla, però acurada, de l'entorn de coordinació en compostos de metalls de transició. S'introduirà una nova eina associada a la metodologia de les mesures de forma pel seguiment d'estructures que es troben en camins d'interconversió entre poliedres. Les mesures de forma seran emprades per analitzar l'estereoquímica de compostos organometàl·lics, comparant aquests compostos i els seus lligands típics amb els anàlegs de química de coordinació. S'estudiarà l'estereoquímica de compostos tetracoordinats i pentacoordinats en funció de la configuració electrònica del metall i de les restriccions estereoquímiques imposades per lligands amb diferent denticitat. Pels compostos tetracoordinats, es farà un estudi de les corbes d'energia per totes les configuracions electròniques i pels diferents estats de spin, per correlacionar la distribució de les estructures experimentals amb les geometries i estats de spin predits a nivell teòric. Es mostrarà com es poden obtenir un conjunt de regles senzilles per la predicció de l'entorn de coordinació en compostos tetracoordinats en funció de l'estructura electrònica del metall, i quins són els factors que poden modificar l'estat de spin del metall. Finalment, i donada la relació íntima que hi ha entre estructura i propietats, es farà un estudi de la correlació entre el paràmetre de desdoblament a camp zero, calculat teòricament, i l'entorn de coordinació del metall.

### 3. Forma i simetria

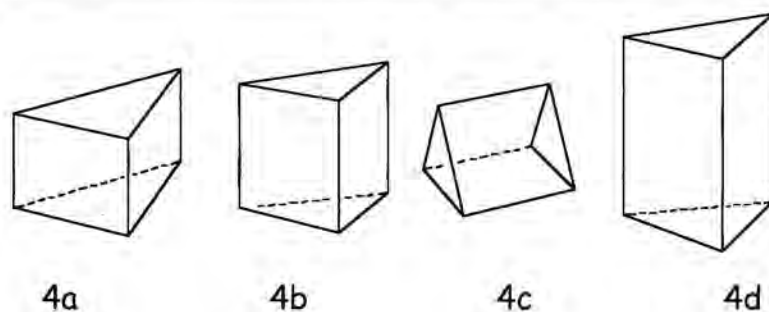
Malgrat que la forma i la simetria estan íntimament associades, i ja que aquest treball es fonamentarà en les mesures de forma, és important destacar les diferències entre aquestes dues propietats, que sovint es confonen. Per il·lustrar aquestes diferències emprarem dos exemples.

A la figura 3 trobem tres poliedres arquimedians que tenen simetria octaèdrica, això és, que pertanyen al grup puntual de simetria  $O_h$ , però que difereixen en el nombre de vèrtexs i tipus de cares. És clar doncs, que tot i que tenen la mateixa simetria, les formes són ben diferents.



**Figura 3.** Poliedres arquimedians amb simetria  $O_h$  però formes clarament diferents

Considerem ara el conjunt de prismes trigonals de la figura 4. Tots tenen el mateix nombre de vèrtexs i la mateixa simetria (grup puntual  $D_{3h}$ ). No obstant això, la relació entre la longitud dels costats dels triangles i la de les arestes que els uneixen no és igual en tots els casos. Aquesta relació és més gran que la unitat a  $4a$ , i més petita a  $4d$ , metre que els dos tipus d'arestes tenen la mateixa longitud a  $4b$  i  $4c$ . Tot i que  $4b$  i  $4c$  poden semblar diferents a primer cop d'ull, són exactament iguals, i només difereixen en l'orientació relativa i en el tamany. Podem doncs afirmar que aquests quatre prismes tenen la mateixa simetria, però tres formes diferents. Fins i tot podem veure que podem definir tants prismes com volguem variant la relació entre les longituds dels dos tipus d'arestes, i tots seguiran sent del grup puntual  $D_{3h}$ .



**Figura 4.** Diferents prismes trigonals amb la mateixa simetria però diferent forma.

En resum, direm que dos objectes (molècules en el nostre cas) tenen la mateixa forma si difereixen només en tamany, posició o orientació en l'espai. Alternativament, podem dir que dos objectes tenen la mateixa forma si els podem superposar per combinació d'una translació, una rotació i un escalat isotròpic. Amb aquests exemples podem veure que la forma és, en general, un criteri de classificació més restrictiu que la simetria.

#### 4. Referències

- [1] A. Werner, *Z. Anorg. Chem.* **1893**, 3, 267.
- [2] R. L. Geerts, J. C. Huffman, K. Folting, T. H. Lemmen, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 3503.
- [3] H. Irgartinger, A. Goldmann, R. Jahn, M. Nixdorf, H. Rodewald, G. Maier, K.-D. Malsch, R. Emrich, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1984**, 23, 993.
- [4] M. O'Keeffe, B. G. Hyde, *Crystal Structures. I. Patterns and Symmetry*, Mineralogical Society of America, Washington, D. C., **1996**.
- [5] T. Armbruster, C. A. Geiger, *Eur. J. Miner.* **1993**, 5, 59.
- [6] H. Zabrodsky, S. Peleg, D. J. Avnir, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 7843.
- [7] D. J. Avnir, O. Katzenelson, S. Keinan, M. Pinsky, Y. Pinto, Y. Salomon, H. Zabrodsky Hel-Or, *Concepts in Chemistry: A Contemporary Challenge*, Research Studies Press Ltd., Tauton, England, **1997**.

Capítol 1:

Metodologia de les Mesures Contínues de Forma



La química de coordinació va néixer com a disciplina científica quan Alfred Werner va dividir els complexos aminometàl·lics en dos grups, els que tenien número de coordinació sis i els que tenien número de coordinació quatre, proposant l'octaedre i el quadrat com a respectius entorns de coordinació per a cadascuna d'aquestes famílies, i mostrant com la seva proposta estereoquímica podia explicar l'isomeria que presentaven els compostos de cobalt i platí.<sup>[1, 2]</sup> Aquest descobriment, juntament amb els estudis anteriors de Van 't Hoff i Le Bel que establien l'entorn tetraèdric de l'àtom de carboni, van constituir un dels fonaments de l'estereoquímica molecular. Des d'aquell moment, els poliedres van demostrar ser una eina molt útil per a la descripció dels entorns de coordinació, tant en compostos amb metalls de transició com en compostos orgànics o en estructures de sòlids. Aquesta idealització ha arribat al punt en què algunes famílies de compostos prenen el nom del poliedre que millor les representa, com és el cas dels cubans o del tetraedrà.

Tot i que aquesta idealització és molt útil i presenta nombroses aplicacions, l'assignació a un determinat poliedre de referència no sempre és fàcil, ja que aquests presenten un elevat grau de simetria que sovint no és capaç de representar adientment la plasticitat de l'esfera de coordinació, especialment en compostos de metalls de transició. Per aquest motiu, és necessària una descripció més acurada, però senzilla dels poliedres de coordinació.

En aquest capítol es presenten els diferents poliedres de referència emprats en química de coordinació per descriure l'entorn del metall de transició en complexos. Després, es presentarà la metodologia de les mesures contínues de forma com a eina per la descripció quantitativa de la forma. Seguidament, es mostraran les eines que es deriven d'aquesta metodologia i les seves expressions matemàtiques.

### **1.1. Poliedres de referència**

Per comparar els poliedres de coordinació amb formes ideals, tenim diverses opcions. Podem emprar els sòlids platònics, els arquimedians, les famílies de prismes

i antiprismes, o els poliedres de Johnson. Seguidament es farà una petita descripció de cadascuna d'aquestes famílies, ordenades de més a menys regularitat.

### *i) Sòlids Platònics*

La família de sòlids platònics està formada per cinc poliedres que es defineixen com aquells que tenen per cares polígons regulars i tenen tots els vèrtexs, cares i arestes equivalents. Aquest cinc poliedres són el tetraedre, l'octaedre, el cub, el dodecaedre i l'icosaedre. A la figura 1.1 es troba un esquema d'aquests poliedres.

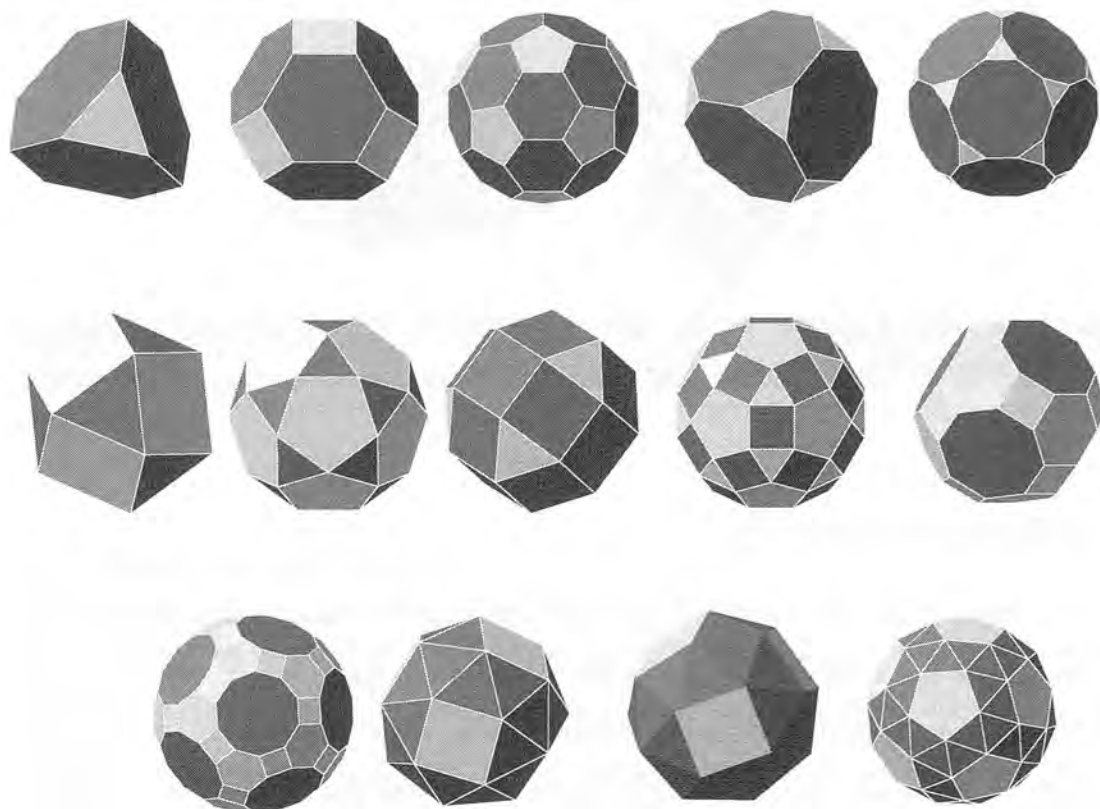


**Figura 1.1.** Els sòlids platònics: tetraedre, octaedre, cub, dodecaedre i icosaedre.

Donat l'elevat grau de simetria i regularitat que presenten aquests poliedres, així com el seu reduït nombre, moltes vegades no són suficients per descriure de manera adient els entorns de coordinació, si bé sovint la seva simplicitat ha fet que hagin estat els més emprats en química amb aquest propòsit.

### *ii) Sòlids Arquimedians*

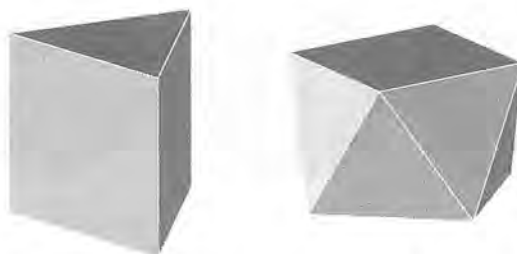
Aquesta família de catorze poliedres es caracteritza pel fet que tenen tots els vèrtexs equivalents, però no necessàriament les cares ni les arestes. Aquests poliedres es defineixen com a aquells que tenen per cares polígons regulars de dos o més tipus, iguals entre si per classes i disposats de la mateixa manera a cada vèrtex. Els poliedres arquimedians poden ser obtinguts a partir dels platònics, ja sigui per expansió o per truncació. A la figura 1.2 es mostren aquests poliedres.



**Figura 1.2.** Els catorze sòlids arquimedians. D'esquerra a dreta i de a dalt a baix, tetraedre truncat, octaedre truncat, icosaedre truncat, cub truncat, dodecaedre truncat, cuboctaedre, icosidodecaedre, rombicuboctaedre, rombicosidodecaedre, cuboctaedre rombitruncat, icosidodecaedre rombitruncat, cub rom, cub rom (enantiòmer) i dodecaedre rom.

### *iii) Prismes i antiprismes*

Aquests poliedres són els únics convexos. Tot i que estrictament pertanyen als sòlids arquimedians, sempre s'estudien com un conjunt separat. El conjunt de prismes i antiprismes és infinit, el què obliga a introduir restriccions en el criteri a l'hora de seleccionar-los com a estructures de referència. En el nostre cas, imposam que totes les arestes han de ser de la mateixa longitud i, en conseqüència, totes les cares són polígons regulars. Tots els prismes es construeixen amb dues cares paral·leles, anomenades directrius, i un conjunt de quadrats, tants com costats tinguin les cares directrius. Els antiprismes es construeixen de forma semblant, però les cares directrius s'uneixen per triangles. La figura 1.3 il·lustra dos membres d'aquesta família, el prisma trigonal i l'antiprisma quadrat.

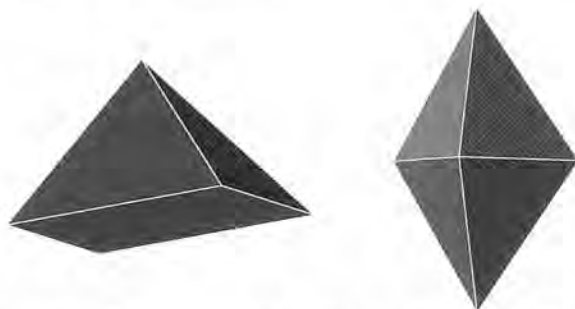


**Figura 1.3.** Prisma trigonal (cares directrius triangulars i costats quadrats) i antiprisma quadrat (cares directrius quadrades i costats triangulars)

#### *iv) Poliedres de Johnson*

Fins ara, totes les famílies de poliedres presentades tenen un punt en comú: els poliedres que les formen són tots esfèrics. Això vol dir que totes les distàncies dels vèrtexs al centre geomètric de la figura són iguals o, des d'un altre punt de vista, que tots els vèrtexs estan col·locats sobre la superfície d'una esfera. Malgrat tot, alguns cops això no és suficient per descriure algunes formes moleculars o alguns entorns de coordinació, i ens cal recórrer a algun dels 92 poliedres de Johnson<sup>[3]</sup>, que són aquells que tenen per cares només polígons regulars amb arestes de la mateixa longitud però que no són ni sòlids platònics, ni sòlids arquimedians ni prismes o antiprismes. A la figura 1.4 es mostren alguns dels 92 poliedres de Johnson útils en la descripció d'entorns de coordinació.

En general, aquests poliedres no són esfèrics. No obstant això, en alguns casos podem definir poliedres com els de Johnson en la seva versió esfèrica, imposant la condició d'esfericitat, i permetent que les cares incompleixin la condició de polígon regular amb totes les arestes de la mateixa longitud. En aquests casos, l'elecció de l'estructura ideal pot no ser unívoca, i ens cal imposar una altra condició: maximitzar la distància entre tots els parells de vèrtexs, condició que podem aplicar emprant el model d'esferes rígides.



**Figura 1.4.** Poliedres de Johnson J1 (piràmide quadrada) i J12 (bipiràmide trigonal), molt emprats en química de coordinació per descriure entorns de coordinació en compostos pentacoordinats.

## 1.2. Mesures contínues de forma

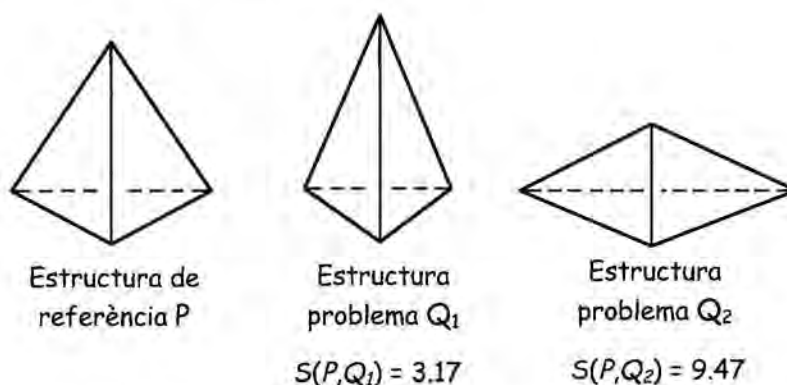
Com s'ha mostrat en les seccions anteriors, existeix una àmplia varietat de formes de referència per descriure els entorns de coordinació en complexos. No obstant, l'assignació d'una determinada forma a un objecte és un criteri sovint ambigu. Aquesta assignació moltes vegades resulta difícil, i ens condueix a descripcions com ara “lleugerament deformat”, “molt deformat”, etc... En aquest sentit, cal una sistematització i avaluació numèrica d'aquest concepte.

A partir del concepte de mesures contínues de simetria definit per Avnir i col·laboradors,<sup>[4-6]</sup> Álvarez i col·laboradors<sup>[7]</sup> van desenvolupar el concepte de mesures contínues de forma. Les mesures de forma es defineixen com la mínima distància entre una forma problema i una determinada forma de referència. Així, la mesura contínua de forma de l'estructura  $Q$  formada per un conjunt de  $N$  punts caracteritzats pels vectors de posició relativa a un objecte donat  $P$ , amb una forma determinada que es pren com a referència, es defineix com:

$$S(Q, P) = \frac{\sum_{k=1}^n |q_k - p_k|^2}{\sum_{k=1}^n |q_k - q_0|^2} \times 100 \quad (1.1)$$

on  $\{p_k\}$ , és el conjunt de vectors de posició dels vèrtexs corresponents al poliedre de referència  $P$ , i  $q_0$  és el vector de posició del centre geomètric de l'estructura problema

$Q$ . Aquesta mesura és el valor mínim per totes les possibles orientacions relatives en l'espai, independentment de rotacions i translacions, i després de normalitzar la mida de les dues figures (problema i referència) per tal que el problema esdevingui independent de la mida. El valor d'aquesta mesura es troba normalitzat en una escala de 0 a 100. El valor de  $S(P, Q) = 0$  s'assoleix quan les coordenades  $Q_i$  de l'estructura problema coincideixen amb les coordenades  $P_i$  de la figura de referència, és a dir, quan les dues figures són idèntiques. Progressius increments del valor de la mesura de forma indiquen diferències creixents entre ambdues formes. A la figura 1.5 trobem una il·lustració numèrica d'aquest concepte.



**Figura 1.5** Aplicació de les mesures de forma a estructures de quatre vèrtexs  $Q_1$  i  $Q_2$  respecte P (tetraedre). El valor de  $S(P, Q_1)$  és 3.17 i el valor de  $S(P, Q_2)$  és 9.47.

Tot i que la necessitat de tractar la forma i la simetria com a propietats no discretes ja ha estat explorada desde diferents punts de vista i existeix un nombrós conjunt de paràmetres que busquen quantificar aquestes magnituds, així com una àmplia bibliografia al respecte,<sup>[8]</sup> les mesures de forma aporten una senzillesa conceptual i una potència descriptiva que, sota el nostre punt de vista, les fan tremendament útils per als estudis de grans conjunts d'estructures.

### 1.3. Càlcul de les mesures contínues de forma

L'objectiu de les mesures de forma és obtenir les coordenades  $\{p_k\}$  dels  $k$  vèrtexs del poliedre ideal  $P$  que es troben més properes a una certa estructura distorsionada  $Q$ , amb els vèrtexs a les posicions definides pels vectors  $\{q_k\}$ , fent que

aquesta mesura sigui independent de l'orientació espacial, de la rotació i del tamany. L'algorisme per calcular les mesures de forma es divideix en els següents passos:

1.- Col·loquem el centre geomètric tant de l'estructura de referència com del poliedre problema a l'origen de coordenades.<sup>[9]</sup> Es pot demostrar que una vegada hem col·locat les estructures a l'origen de coordenades, no és necessària cap altre translació en la minimització de la distància entre els vèrtexs de les estructures.

2.- Normalitzem el tamany de les dues estructures.  $Q$  és l'estructura problema,  $P^0$  l'estructura de referència inicial i  $N$  és el nombre de vèrtexs:

$$\sum_{k=1}^{3N} q_k^2 = \sum_{k=1}^{3N} (p_k^0)^2 = N \quad (1.2)$$

3.- Apliquem una rotació  $\mathbf{R}$  sobre  $P^0$  que minimitzi les distàncies entre els vèrtexs de les dues estructures  $\mathbf{p}_k' = \mathbf{R}\mathbf{p}_k^0$ , on  $\mathbf{R}$  és una transformació unitària (matriu 3x3) que minimitza la distància entre els vèrtexs.

4.- Definim la funció distància:

$$d^2 = \sum_{k=1}^{3N} (\mathbf{q}_k - \mathbf{p}_k')^2 \quad (1.3)$$

5.- Apliquem un factor d'escala isotròpic  $A_{QP}$  a les coordenades  $\{\mathbf{p}_k'\}$  del poliedre de referència, per tal d'obtenir el tamany del poliedre de referència que ens minimitza la distància entre vèrtexs, que definim com a  $\sigma$ . D'aquesta manera, les noves coordenades són:  $\mathbf{p}_k = A_{QP}\mathbf{p}_k'$

$$\sigma^2 = \sum_{k=1}^{3N} (\mathbf{q}_k - \mathbf{p}_k)^2 \quad (1.4)$$

6.- Repetim aquest procediment per a tots els possibles aparellaments de vèrtexs dels poliedres de referència i problema, per escollir aquell que proporciona el valor mínim

de  $\sigma^2$ , considerant la normalització feta a l'eq. 1.2, que és el què defineix el valor de la mesura de forma de  $Q$  respecte a  $P$  a l'eq 1.5.

$$S(Q,P) = \frac{\sigma(Q,P)}{N} \times 100 \quad (1.5)$$

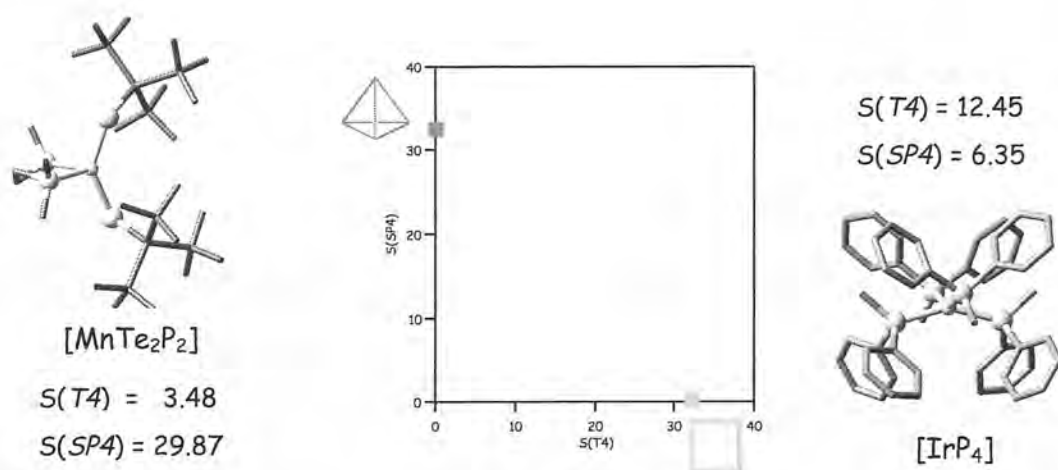
#### 1.4. Mapes de forma

L'introducció de les mesures de forma permet doncs una quantificació del contingut d'una determinada forma que té una certa estructura. A més, ens permet calibrar en la mateixa escala la distància d'una estructura a diferents figures de referència. Aquest procediment ens permet comparar, per exemple, per a una estructura de sis vèrtexs, la distància respecte l'octaedre, el prisma trigonal, la piràmide pentagonal i l'hexàgon.

Tot i que aquesta metodologia és prou potent per si mateixa, ja que resumeix tota la informació estructural d'un compost en un sol paràmetre, si volem fer estudis de grans famílies d'estructures, l'anàlisi de les dades numèriques resultants pot resultar feixuga. Una forma alternativa d'analitzar tota aquesta informació és la construcció de *mapes de forma*.<sup>[7]</sup> Un mapa de forma és un gràfic en el qual dibuixem simultàniament les mesures de forma respecte dos poliedres de referència alternatius amb el mateix nombre de vèrtexs per una mateixa estructura. En aquests mapes, cada poliedre ocupa una regió específica i les distorsions d'aquests poliedres de referència estan ben caracteritzades per diferents línies. A conseqüència d'això, la ubicació d'una estructura en el mapa de forma ens dóna una descripció qualitativa de quin és el poliedre que millor la descriu, així com el tipus i grau de distorsió que presenta respecte d'aquest poliedre.

A la figura 1.6 es mostra la ubicació de dues estructures en un mapa de forma. El compost problema és tetracoordinat, i s'han calculat les mesures de forma respecte el tetraedre i el quadrat. A l'eix d'abscisses hi ha els valors de mesures de forma respecte el tetraedre i a l'eix d'ordenades els valors respecte el quadrat. Col·locant la figura problema al mapa d'acord amb les seves coordenades de forma podem

visualitzar que l'estructura de l'esquerra es troba més propera al tetraedre que al quadrat, mentre que la de la dreta es troba més propera al quadrat, com ja indicaven els valors numèrics de les corresponents mesures de forma. Obviament, la gran utilitat d'aquests mapes es desplega al realitzar estudis sistemàtics amb grans famílies de compostos. Aquest potencial ha estat mostrat en diferents treballs disponibles a la bibliografia.<sup>[7, 10-13]</sup>



**Figura 1.6.** Exemple de mapa de forma per a compostos tetracoordinats, mostrant les mesures de forma de dues estructures problema respecte el tetraedre ( $T4$ ) i el quadrat ( $SP4$ ). En groc, el compost<sup>[14]</sup>  $[Mn\{TeSi(SiMe_3)_2(dpme)\}]$ , i en verd, el compost<sup>[15]</sup>  $[Ir(PPh_2Me)_4]^+$ .

Tot i que podem tenir diversos mapes de forma depenent de quina parella de poliedres de referència seleccionem, tots ells comparteixen uns trets comuns que es comenten a continuació:

i) Les mesures de forma de dos poliedres  $P$  i  $T$  un respecte de l'altre són iguals, es a dir,  $S(T,P) = S(P,T)$ . Aquest valor es pot associar a una constant  $k_{PT}$ , que definim com a *constant de forma*, i que caracteritza la relació entre ambdues figures de referència segons l'expressió:

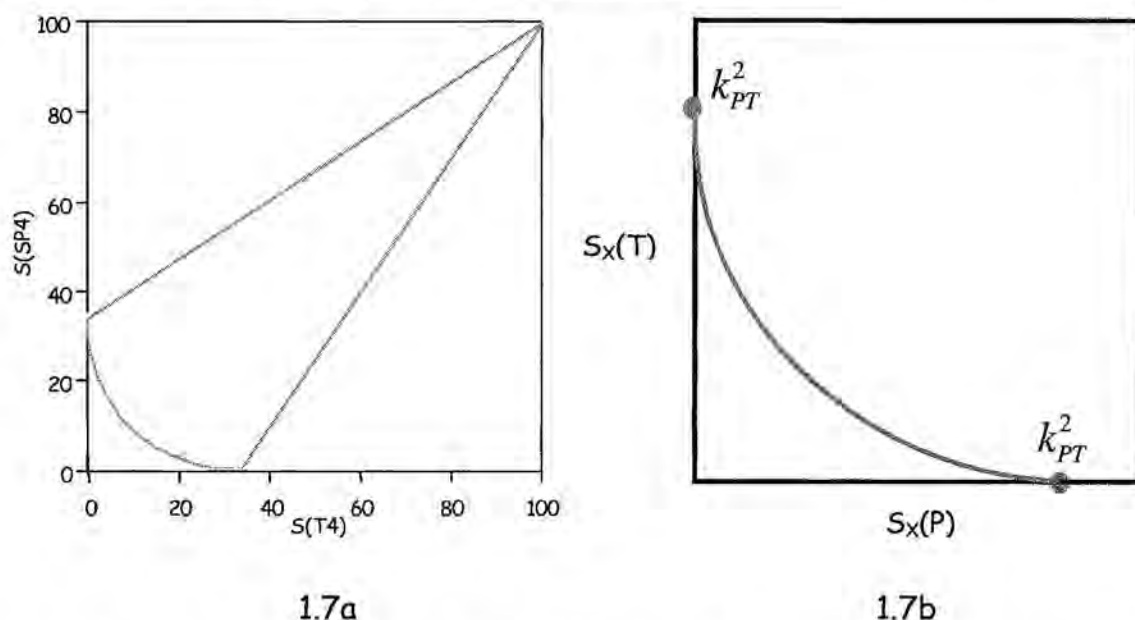
$$k_{PT}^2 = S(P,T) = S(T,P) \quad (1.6)$$

- ii) El punt  $(0,0)$  no té sentit físic i no és mai assolible, ja que equivaldria a dir que una estructura és exactament  $P$  i  $T$  alhora, o el que és el mateix, que una estructura té simultàniament dues formes diferents.
- iii) Només hi ha un punt permès sobre cadascun dels eixos, ja que la distància d'una figura de referència a l'altra és única.
- iv) Sempre és possible definir un camí d'interconversió entre les dues estructures de referència que estableix el límit inferior del mapa, i no pot haver-hi estructures per sota d'aquest camí.

### 1.5. Camins de mínima distorsió

Una de les característiques que es troba al representar grans conjunts d'estructures en els mapes de forma, és que sempre es troba un límit inferior per sota del qual no hi ha estructures experimentals. Aquest fet va ser provat construint el mapa de forma hipotètic per cinc milions d'estructures  $ML_4$  generades a l'atzar sense restriccions estèriques. Totes aquestes estructures es van dibuixar en el corresponent mapa de forma i com es pot observar a la figura 1.7a delimiten perfectament un camí que uneix les dues estructures de referència.

Aquest límit, que apareix per definició de les mesures de forma i de la representació que en fem d'elles en el mapa de forma, ens indica quin és el camí més curt per anar d'una figura de referència a l'altra, o en altres paraules, ens indica com ens hem d'allunyar del poliedre  $P$  per apropar-nos al poliedre  $T$  amb els mínims desplaçaments atòmics possible (figura 1.7b). Això s'anomena *camí de mínima distorsió entre  $P$  i  $T$* , i el definim com aquell que conté les estructures  $Q$  que prenen el valor mínim de  $S(Q, T)$  per un determinat valor de  $S(Q, P)$  en l'interval  $0 \leq S(Q, T) \leq S(Q, P)$ .

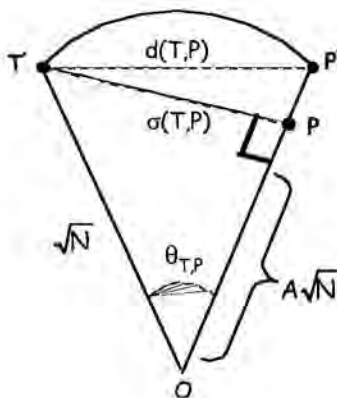


**Figura 1.7.** (a) Mapa de forma amb 5 milions d'estructures  $ML_4$  generades aleatòriament, on es mostra la regió permessa obtinguda. (b) Camí de mínima distorsió per a la interconversió entre els poliedres  $P$  i  $T$  en el corresponent mapa de forma

L'expressió analítica corresponent a aquests camins de mínima distorsió,<sup>[16]</sup> es pot deduir en termes de les mesures contínues de forma. Per això, cal notar que l'equació 1.2 es pot interpretar com l'equació d'una hiperesfera de radi  $\sqrt{N}$  centrada a l'origen de coordenades en un espai de  $3N$  dimensions, de la mateixa manera que en un espai tridimensional l'equació d'una esfera és  $x^2 + y^2 + z^2 = r^2$ . Segons aquesta perspectiva, les diferents representacions centrades i normalitzades tant de l'estructura problema  $Q$  com de l'estructura ideal  $P$ , es poden considerar com a punts situats sobre la superfície d'una hiperesfera de  $3N - 1$  dimensions i radi  $\sqrt{N}$ . Qualsevol de les representacions de  $P$  (segons les possibles orientacions en l'espai) resultants de l'aplicació d'una operació unitària i també tenint en compte les possibles permutacions de punts, continuaran estant sobre aquesta hipersuperfície, igual que qualsevol estructura centrada a l'origen de coordenades i normalitzada segons l'equació 1.2.

Considerem ara dues estructures de referència normalitzades i centrades,  $T'$  i  $P^{0'}$ , en les que es minimitza la funció de distància (equació 1.3) aplicant una transformació unitària sobre  $P^{0'}$  per obtenir la representació de  $P$  més propera a  $T'$ , que és representa com  $P'$ . Aquesta situació és pot representar gràficament a través de

la secció circular de l'hiperespai  $3N$  dimensional que comprèn els dos punts corresponents a les dues estructures més l'origen de coordenades (figura 1.8).



**Figura 1.8.** Secció circular de l'hiperesfera delimitada per  $P'$ ,  $T'$  i l'origen de coordenades  $O$ . L'aplicació del factor d'escala  $A$  redueix la distància amb  $T'$ . L'angle  $\theta_{T,P}$  que formen els dos vectors és la mesura angular de forma.

A la figura 1.8 podem veure que l'aplicació del factor d'escala que passa de  $P'$  (estructura normalitzada i amb la millor superposició amb  $T'$ ) a  $P$  representa una disminució en la distància amb  $T'$ . A més, es pot deduir que  $A_{PT}$  ha de ser menor que la unitat per la minimització de  $\sigma^2$ . També es pot definir  $\theta_{T,P}$  com l'angle de la secció entre els vectors corresponents a  $T'$  i a  $P'$  (o  $P$ ). D'aquesta manera, és possible redefinir les dues funcions distància a partir de l'angle de la secció, com segueix:

$$\sin \theta_{T,P} = \frac{\sigma(T,P)}{\sqrt{N}} \quad (1.7)$$

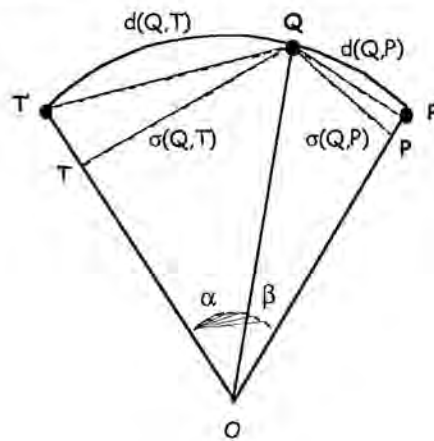
$$d^2(T,P) = 2N \left( 1 - \sqrt{1 - \frac{\sigma(P,T)}{N}} \right) = 2N(1 - \cos \theta_{T,P}) \quad (1.8)$$

Per tant, es pot entendre la mesura contínua de forma entre dues estructures ( $P$  i  $T$  en aquest cas), com la mesura de l'angle que formen els seus vectors en l'espai  $3N$  dimensional. Així, a partir de l'equació 1.5, expremem el valor de la mesura de forma com:

$$S(T,P) = 100 \sin^2 \theta_{T,P} \quad (1.9)$$

El valor màxim de la mesura de forma,  $S(T,P) = 100$ , es correspondrà a l'angle màxim en l'hiperespai,  $\theta_{T,P} = \pi/2$ , mentre que quan les dues estructures tinguin la mateixa forma,  $S(T,P)$  valdrà zero, i  $\theta_{T,P} = 0$ .

A partir d'aquesta reinterpretació de les mesures de forma, i recuperant la definició de camí de mínima distorsió, el conjunt d'estructures  $Q$  que recorren el camí de mínima distorsió entre les estructures  $P'$  i  $T'$  seran aquelles que es trobin en la secció circular de la hiperesfera entre  $P'$  i  $T'$ . Ja que hem definit el camí de mínima distorsió com aquell en que per a cada valor de  $S(Q,P)$  el valor de  $S(Q,T)$  pren el seu valor mínim, serà aquell en que per a cada valor de l'angle entre  $P$  i  $Q$  prengui el valor mínim de l'angle entre  $T$  i  $Q$ , i precisament aquesta és una manera possible de definir l'arc de la secció circular entre  $P'$  i  $T'$  (figura 1.9).



**Figura 1.9.** Estructura  $Q$  al llarg del camí de mínima distorsió entre  $P'$  i  $T'$ . La suma de les mesures de forma  $S(Q,T)$  (angle  $\alpha$ ) i  $S(Q,P)$  (angle  $\beta$ ) ha de ser igual a la mesura de forma  $S(T,P)$  (angle  $\theta_{T,P}$ ).

La condició que hauran de complir el conjunt d'estructures  $Q$  que defineixen el camí de mínima distorsió entre  $P$  i  $T$  serà que la suma dels angles entre  $Q$  i  $P$  i entre  $Q$  i  $T$  haurà de ser igual a l'angle  $\theta_{PT}$ .

$$\alpha + \beta = \theta_{T,P} \quad (1.10)$$

D'aquesta manera, si es recuperen les relacions trigonomètriques entre els angles i les mesures de forma, s'obté una expressió analítica pel camí de mínima distorsió entre  $P$  i  $T$ :

$$\arcsin \frac{\sqrt{S(Q,P)}}{10} + \arcsin \frac{\sqrt{S(Q,T)}}{10} = \theta_{T,P} \quad (1.11)$$

També es pot establir la relació trigonomètrica entre la constant de forma  $k_{PT}$  (equació 1.6) i l'angle de mínima distorsió  $\theta_{T,P}$ :

$$k_{PT} = \sqrt{S(P,T)} = \sqrt{S(T,P)} = 10 \sin \theta_{T,P} \quad (1.12)$$

A partir d'aquesta expressió és possible obtenir el valor de la constant de forma i l'angle de mínima distorsió per qualsevol parella de poliedres. A les taules de l'annex 1.1 es mostren els valors corresponents a les constants  $k_{PT}$  i als angles  $\theta_{T,P}$  per a poliedres entre quatre i vuit vèrtexs amb un àtom central.

Les expressions analítiques pels camins de mínima distorsió en termes de les mesures de forma són útils per a l'anàlisi estereoquímica. A més, és molt convenient poder disposar de les estructures moleculars (coordenades atòmiques) al llarg d'aquests camins. En el càlcul de les mesures de forma, un cop s'ha obtingut el poliedre  $P$  més proper a  $Q$ , on cada àtom de  $P$  es compara amb un àtom de  $Q$ , és possible obtenir les distàncies  $\mathbf{q}_k - \mathbf{p}_k$  (equació 1.3). El camí de mínima distorsió es correspondrà amb el conjunt d'estructures al llarg d'aquests vectors desplaçament i es poden obtenir les coordenades de les formes que es troben al llarg del camí escalant el vector desplaçament amb un factor entre zero i la unitat (figura 1.10).



**Figura 1.10.** Estructures al llarg del camí de mínima distorsió entre a) el cub i la bipiràmide hexagonal i b) el prisma trigonal i l'hexagon, obtinguts a partir de les mesures de forma i les equacions del camins de mínima distorsió.

S'ha demostrat que els camins d'interconversió més comuns en química de coordinació (la planarització per compostos  $ML_4$ , la pseudorotació de Berry per compostos  $ML_5$  i el gir de Bailar per compostos  $ML_6$ ) corresponen a camins de mínima distorsió per la interconversió dels poliedres inicial i final del camí.<sup>[16]</sup> Tot i que ja s'havien intentat establir models matemàtics per a aquest tipus de camins,<sup>[17]</sup> creiem que aquest és el primer cop que es poden generalitzar en base a una equació i una constant associada al principi i al final del camí.

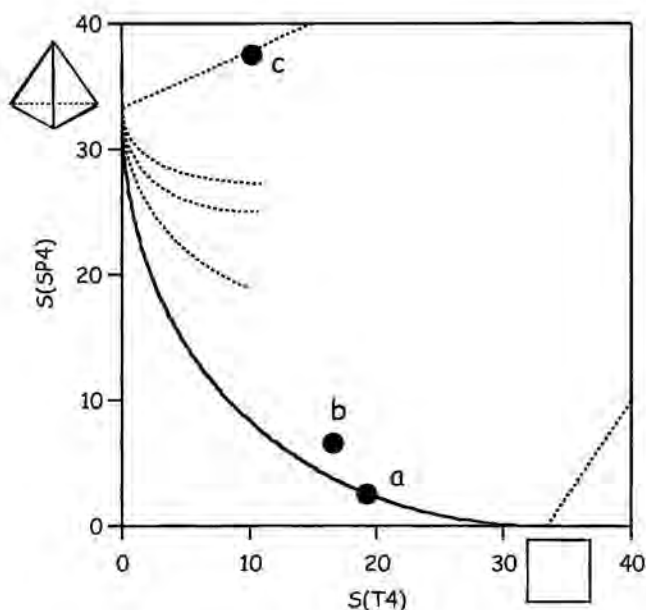
### 1.6. Avaluació de la desviació respecte del camí de mínima distorsió

Les mesures de forma ens indiquen numèricament quina és la distància entre una estructura problema i una estructura de referència. Tot i que això en molts casos ens permet fer una assignació de la forma que millor descriu la nostra estructura problema, en alguns casos aquesta es troba força lluny dels dos punts de referència, i pot ser més acurat descriure les estructures com a punts que es troben en el camí d'interconversió. Per avaluar si una estructura  $X$  es troba o no en el camí de mínima distorsió, definim la *funció de desviació* com:

$$\Delta(P,T) \equiv \frac{1}{\theta_{T,P}} \left[ \arcsin \frac{\sqrt{S(X,P)}}{10} + \arcsin \frac{\sqrt{S(X,T)}}{10} \right] - 1 \quad (1.13)$$

D'acord amb aquesta definició, el valor de la funció de desviació serà zero per aquelles estructures que es troben sobre el camí d'interconversió, i com més lluny estiguem d'aquest camí, més gran (i positiu) serà el valor de  $\Delta(P,T)$ . Aquesta funció pot prendre qualsevol valor positiu, però els estudis fets durant aquest treball han mostrat que desviacions superiors a 0.15 permeten afirmar que l'estructura problema ja no es troba en el camí de mínima distorsió. A la figura 1.11 s'il·lustra l'ús d'aquesta expressió. El punt a es troba sobre el camí de mínima distorsió que interconverteix quadrat i tetraedre, i té un valor de  $\Delta_{T4,SP4}$  de 0.0. El punt b no es troba sobre el camí, però si a prop, com ho indica el valor de la funció de desviació de 0.045. El punt c, que clarament segueix un altre camí de distorsió, té un valor de la funció de desviació

del 0.70. La desviació del camí de mínima distorsió, per analogia amb les mesures de forma, es normalitza en una escala de 0 a 100. Aquesta expressió és molt útil per analitzar convenientment la distribució d'estructures experimentals al llarg dels corresponents camins de mínima distorsió.



**Figura 1.11.** Exemple d'aplicació de l'equació de desviació dels camins de mínima distorsió (eq 1.13).

### 1.7. Coordenada generalitzada d'interconversió entre poliedres

La possibilitat de descriure la interconversió entre dos entorns de coordinació ens obre l'opció de poder estudiar diversos processos químics d'interès, com són els processos fluxionals o les reaccions d'associació/dissociació de lligands, amb la conseqüent necessitat d'introduir algun paràmetre que ens indiqui en quin punt de la interconversió ens trobem. Amb aquest objectiu, s'ha introduït un nou paràmetre, aportació nova d'aquest treball, a les eines d'anàlisi desenvolupades dins el marc de les mesures contínues de forma.

En principi, si reprenem la idea del mapa de forma i del camí d'interconversió, una primera aproximació seria utilitzar les pròpies mesures de forma per descriure en

quin punt del camí ens trobem. Això presenta un inconvenient, que és la no linealitat de les mesures de forma (veure eq.1.2). Aquests valors responen a una expressió quadràtica, es a dir, que si dues figures estan separades per  $n$  unitats de mesures de forma, el punt mig del camí no és  $n/2$ . I encara més, els valors canviaran segons si ens ho mirem des d'un o altre punt de referència.

Per solventar aquest problema, cal recuperar la idea que les mesures de forma es poden interpretar com a angles. Donat que la suma dels dos angles per a qualsevol punt al llarg del camí d'interconversió és constant per una parella donada de poliedres (eq.1.9), podem descriure la posició relativa en el camí de  $T$  a  $P$  per la fracció angular que es defineix en la següent expressió:

$$\varphi_Q(T \rightarrow P) = 100 \frac{\alpha(Q,T)}{\theta_{T,P}} = \frac{100}{\theta_{T,P}} \arcsin\left(\frac{\sqrt{S(Q,T)}}{10}\right) \quad (1.12)$$

D'acord amb aquesta expressió,  $\varphi_Q(T \rightarrow P)$  és zero quan l'estructura  $Q$  és coincident amb  $T$ , i pren el valor de 100 quan estem a l'altre extrem del camí (poliedre  $P$ ), i totes les estructures intermèdies al llarg del camí d'interconversió prenen diferents valors de  $\varphi_Q(T \rightarrow P)$  que representen la porció de camí (en percentatge) recorregut. Obviament, el camí de tornada es pot trobar reemplaçant  $S(Q,T)$  per  $S(Q,P)$  a l'equació 1.12.

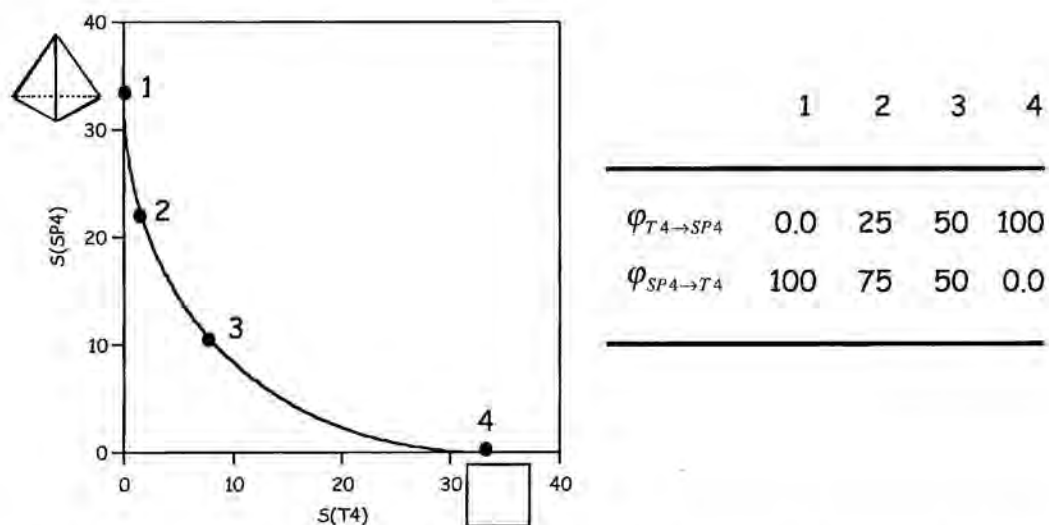
Aquesta coordenada de reacció fraccional, descrita a l'equació 1.12, presenta diferents propietats:

- i) És completa en el sentit conceptual de les mesures de forma.
- ii) Tot i que estrictament és aplicable només a estructures que es troben en el camí de mínima distorsió, la podem aplicar a estructures que estiguin lleugerament desviades dels mateixos.
- iii) A diferència de les mesures de forma, la  $\varphi_Q(T \rightarrow P)$  és linial, es a dir que
 
$$\varphi_Q(T \rightarrow P) + \varphi_Q(P \rightarrow T) = 100.$$

- iv) Dóna una mesura percentual del punt en el qual ens trobem sobre el camí d'interconversió (50% equival al punt mig del camí).
- v) El camí directe i el camí de tornada es troben relacionats per la inversió.

L'utilitat d'aquest paràmetre queda clara si reprenem l'exemple del camí d'interconversió entre el tetraedre i el quadrat. Aquestes dues figures estan separades per 33.33 unitats de mesures de forma. Així, si una estructura problema te una valor de  $S(T4)$  de 16.66, podríem pensar que es troba a mig camí entre les dues figures de referència. La coordenada generalitzada ens indica clarament que això és incorrecte, ja que una  $S(T4)$  de 16.66 te un valor de coordenada generalitzada de 68.33%, més proper al quadrat que al tetraedre.

Per tot això, definim aquest paràmetre com a *coordenada generalitzada d'interconversió entre poliedres*.<sup>[18]</sup> A la figura 1.12 s'il·lustra l'aplicació d'aquesta equació. En el mapa trobem quatre punts al llarg del camí d'interconversió entre tetraedre i quadrat. Si mirem el camí de  $T4$  cap a  $SP4$ , el primer punt es troba a l'inici del camí, amb la qual cosa el valor de la coordenada generalitzada es de 0.0, i a mesura que ens apropem al quadrat, la coordenada generalitzada ens indica si ens trobem a un quart del camí (25%), a mig camí (50%) o al final (100%). Complementàriament, si mirem el camí de quadrat cap a tetraedre, el primer punt és el final del camí, i té un valor de la coordenada generalitzada de 100. Com s'observa a la taula de la figura 1.12, per cada punt del camí la suma de les dues coordenades (directe i inversa) sempre sumen 100.



**Figura 1.12.** Diferents punts al llarg del camí de mínima distorsió. A la taula s'adjunten els valors de la coordenada generalitzada d'interconversió entre poliedres pel camí tetraedre-quadrat, i quadrat-tetraedre.

### **1.8. Conclusions**

1.- S'han presentat les mesures contínues de forma com una eina capaç de quantificar numèricament la distància entre dues formes. S'han descrit les equacions per calcular les mesures de forma i els algorismes del càlcul. Aquesta mesura ens dona un valor numèric que indica com de a prop (o de lluny) és troba una forma problema d'una forma de referència.

2.- S'han presentat els mapes de forma, que permeten la visualització de les mesures de forma. Aquests mapes mostren gràficament la idea de les mesures de forma. S'han establert les propietats generals que presenten aquests mapes.

3.- S'han introduït les expressions analítiques pel càlcul dels camins de mínima distorsió per la interconversió entre dos poliedres, així com el concepte de constant de forma o angle de mínima distorsió. També s'ha introduït una expressió per l'avaluació de la desviació respecte aquests camins.

4.- Com aportació original d'aquest treball, s'ha introuduït la coordenada generalitzada d'interconversió entre poliedres, que permet saber en quin punt del camí ens trobem independentment de quines siguin les formes de referència.

**Annex 1.1. Taules**

En aquest annex es presenten les taules corresponents a les constants de mínima distorsió  $k_{PT}$  (triangles superiors, sobre les caselles ombrejades) i angles  $\theta_{T,P}$  (triangles inferiors, en graus) per a diferents poliedres de  $V$  vèrtexs (quan ha estat possible s'ha utilitzat la nomenclatura recomenada per la IUPAC). L'última de les taules que es mostra es correpon a les mesures relatives entre diferents polígons o poliedres i estructures lineals de punts equiespaiats.

| $V = 4$    | <i>T4</i> | <i>SW4</i> | <i>SP4</i> |
|------------|-----------|------------|------------|
| <i>T4</i>  |           | 3.129      | 5.774      |
| <i>SW4</i> | 18.234    |            | 4.365      |
| <i>SP4</i> | 35.264    | 25.878     |            |

*T4* = tetraedre, *SW4*= cavallet, *SP4* = quadrat

| $V = 5$      | <i>VOC5</i> | <i>SPY5</i> | <i>TBPY5</i> | <i>PP5</i> |
|--------------|-------------|-------------|--------------|------------|
| <i>VOC5</i>  |             | 1.319       | 2.710        | 5.677      |
| <i>SPY5</i>  | 7.582       |             | 2.320        | 5.770      |
| <i>TBPY5</i> | 15.722      | 13.417      |              | 6.088      |
| <i>PP5</i>   | 34.588      | 35.243      | 37.506       |            |

*PP5* = pentàgon regular, *VOC5*= octaedre vacant (piràmide quadrada amb angles de 90°), *SPY5* = piràmide quadrada (angles de 105°), *TBPY5*= bipiràmide triangular

| $V = 6$     | <i>OC6</i> | <i>TPR6</i> | <i>PPY6</i> | <i>HP6</i> |
|-------------|------------|-------------|-------------|------------|
| <i>OC6</i>  |            | 4.091       | 5.517       | 5.774      |
| <i>TPR6</i> | 24.149     |             | 4.125       | 5.803      |
| <i>PPY6</i> | 33.484     | 24.362      |             | 5.352      |
| <i>HP6</i>  | 35.264     | 35.472      | 32.359      |            |

*OC6*= octaedre, *TPR6*= prisma triangular, *PPY6* = piràmide pentagonal, *HP6*= hexàgon regular.

| $V = 7$      | <i>OCF7</i> | <i>TPRS7</i> | <i>PBPY7</i> | <i>HPY7</i> | <i>HP7</i> |
|--------------|-------------|--------------|--------------|-------------|------------|
| <i>OCF7</i>  |             | 1.236        | 2.899        | 4.130       | 6.146      |
| <i>TPRS7</i> | 7.099       |              | 2.577        | 4.467       | 5.989      |
| <i>PBPY7</i> | 16.852      | 14.934       |              | 5.166       | 5.934      |
| <i>HPY7</i>  | 24.393      | 26.530       | 31.105       |             | 5.047      |
| <i>HP7</i>   | 37.294      | 36.794       | 36.399       | 30.309      |            |

*OCF7*= octaedre cofiat, *TPRS7*= prisma triangular cofiat, *PBPY7*= bipiràmide pentagonal; *HPY7*= piràmide hexagonal; *HP7*= heptàgon regular.

| $V = 8$      | <i>CU8</i> | <i>DD8</i> | <i>SAPR8</i> | <i>HBPY8</i> | <i>HPY8</i> | <i>OP8</i> |
|--------------|------------|------------|--------------|--------------|-------------|------------|
| <i>CU8</i>   |            | 2.820      | 3.315        | 2.897        | 5.533       | 6.190      |
| <i>DD8</i>   | 16.379     |            | 1.688        | 3.960        | 4.979       | 5.669      |
| <i>SAPR8</i> | 19.360     | 9.716      |              | 4.296        | 4.953       | 5.111      |
| <i>HBPY8</i> | 16.842     | 23.326     | 25.444       |              | 4.865       | 5.694      |
| <i>HPY8</i>  | 33.592     | 29.863     | 29.691       | 29.109       |             | 4.776      |
| <i>OP8</i>   | 38.240     | 34.533     | 30.736       | 34.708       | 28.528      |            |

*CU8*= cub; *DD8*= dodecaedre triangular; *SAPR8*= antiprisma quadrat; *HBPY8*= bipiràmide hexagonal; *HPY8*= piràmide heptagonal; *OP8*= octàgon regular.

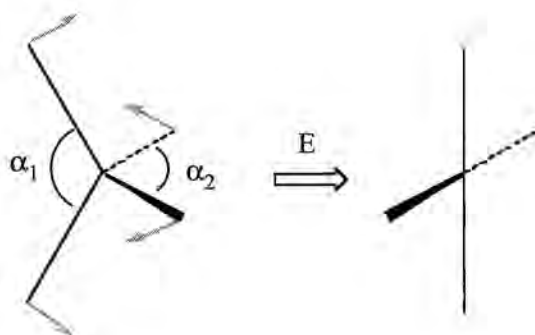
| N | k(N-gon) | poliedre              | k(poliedre) | poliedre          | k(poliedre) |
|---|----------|-----------------------|-------------|-------------------|-------------|
| 4 | 7.746    | tetraedre             | 8.164       |                   |             |
| 5 | 7.210    | bipiràmide triangular | 8.044       | piràmide quadrada | 8.009       |
| 6 | 7.159    | octaedre              | 8.216       | prisma triangular | 7.792       |
| 7 | 7.127    | bipiràmide pentagonal | 8.116       | octaedre cofiat   | 8.130       |
| 8 | 7.115    | dodecaedre            | 7.911       | antiprisma quadra | 7.964       |

**Taula A1.2.1.** Constants de forma entre cadenes lineals i geometries bi o tridimensionals amb  $N$  àtoms.

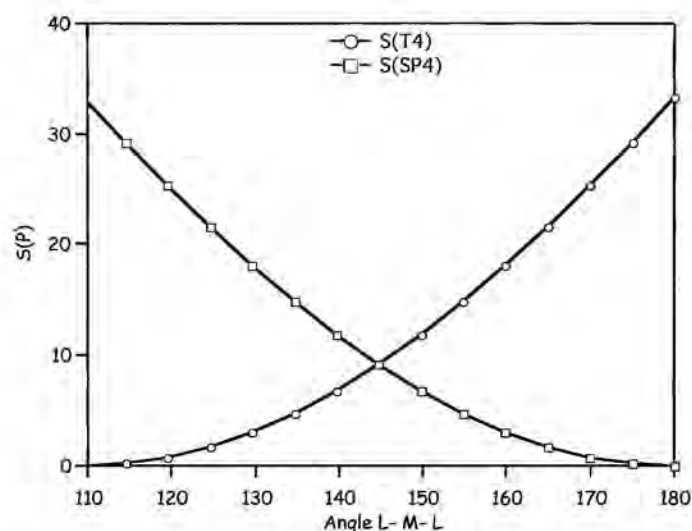
### Annex 1.2. Dependència de les mesures de forma amb angles i distàncies d'enllaç

Les mesures de forma ens permeten estudiar qualsevol tipus de distorsió respecte una figura de referència per un poliedre de coordinació donat. Això inclou tant distorsions angulars, com diferències en les distàncies d'enllaç o combinacions d'ambdues. A l'hora d'estudiar els possibles camins de distorsió que experimenta un poliedre, sen's presenta doncs el problema de quines distorsions hem de modelitzar, i si hem de tenir en compte les variacions en les distàncies d'enllaç al estudiar aquests camins.

En general, per modelitzar les distorsions angulars fem el corresponent modes normals de vibració, però el que ens cal saber es fins a quin punt és important l'efecte de les variacions en les diferents distàncies d'enllaç. Per avaluar aquest efecte, estudiarem el cas particular de la distorsió de planarització en compostos tetracoordinats. Aquesta distorsió (figura A1.2.1) ens interconverteix el tetraedre en un quadrat a través d'un moviment sincrònic corresponent a un mode normal de vibració de simetria E. Tal i com s'il·lustra a la figura A1.2.1, els angles d'enllaç entre els lligands en *trans* passen de ser  $180^\circ$  pel quadrat a  $109.47^\circ$  en el tetraedre. Si es calculen les corresponent mesures de forma respecte a aquests dos poliedres de referència i les representem enfront de la variació en l'angle, podem veure que les mesures de forma prenen valors d'entre 0.0 i 33.33.

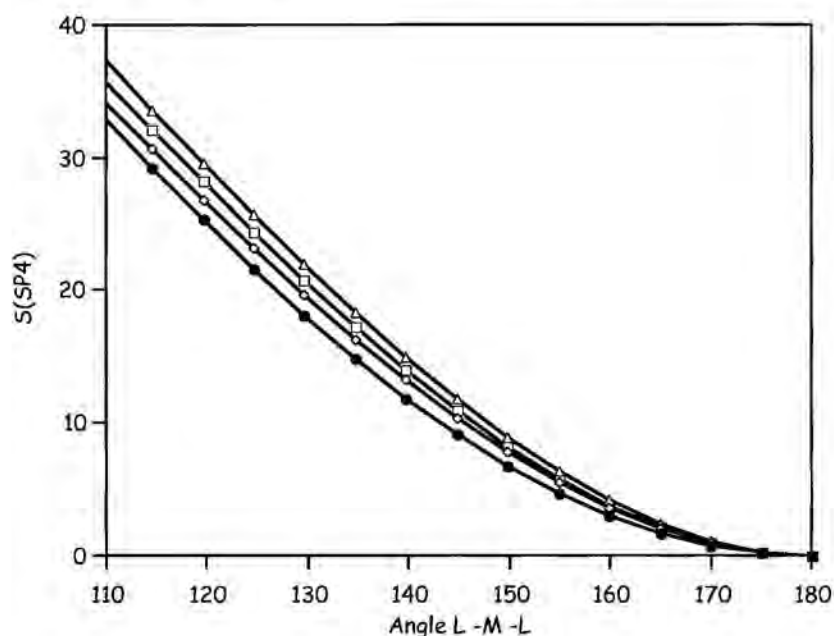


**Figura A1.2.1.** Distorsió de planarització per a la interconversió de tetraedre en el quadrat. Pel tetraedre,  $\alpha_1 = \alpha_2 = 109.47^\circ$  i pel quadrat  $\alpha_1 = \alpha_2 = 180^\circ$ .



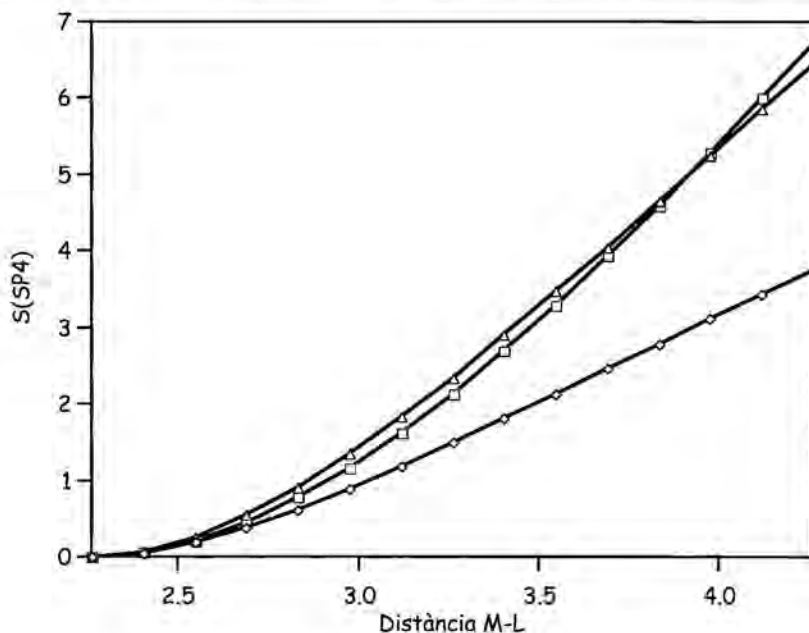
**Figura A1.2.2.** Variacions de les mesures de forma de tetraedre i de quadrat amb el valor de l'angle d'enllaç M-L-M.

Com es pot veure en el gràfic (figura A1.2.2), la mesura de tetraedre augmenta desde 0.00 quan els angles són de 109.47° fins a 33.33 per angles de 180°, i la mesura de forma de quadrat experimenta just el comportament complementari. Ens queda per determinar doncs quina és la influència d'introduir modificacions en les distàncies d'enllaç. Per quantificar aquest efecte, hem estudiat el camí de planarització partint d'un quadrat perfecte que es converteix en tetraedre a través del camí de planarització, i que a més a més experimenta un canvi en les distàncies d'enllaç de 2.26 a 4.26 Å, variació sense sentit químic, però que ens permetrà avaluar l'efecte dels canvis en les distàncies. En el gràfic A1.2.3 podem comparar com varia la mesura de forma de quadrat quan les quatre distàncies són iguals (camí de planarització), i quan canvien una, dues o tres de les distàncies al llarg del camí. Com s'observa al gràfic, calen variacions significatives de la distància d'enllaç per que les diferències siguin apreciables, i inclús pel cas en que la diferència en la distància d'enllaç és màxima, la variació en la mesura de forma de quadrat és tan sols d'un 13% .



**Figura A1.2.3.** Efecte de les variacions en la mesura de forma quan a una distorsió angular hi afegim una distorsió en les distàncies d'enllaç. Cercles negres pel camí de planarització, i variacions en una (quadrats) dues (triangles) o tres (rombes) distàncies d'enllaç.

Resta només per analitzar l'efecte de les variacions en les distàncies sense efectes angulars. Per analitzar-ho, hem representat les variacions en la mesura de forma de quadrat enfront de la variació en la distància, entre 2.26 i 4.26 Å. Com s'observa al gràfic A1.2.4, les variacions en les mesures de forma són molt menors que en el cas angular, i en el cas màxim equival a un 21% de la variació angular màxima, tenint en compte que la variació que estem quantificant es troba fora dels límits químics coherents i és només un model per avaluar aquest efecte.



**Figura A1.2.4.** Efecte de la variació en una (quadrats) dues (triangles) o tres (rombes) distàncies d'enllaç en un quadrat sobre la mesura de fora de quadrat.

Podem concloure doncs, que les variacions en les distàncies són, en primera aproximació, menyspreables en front de les variacions angulars, i que per l'estudi d'aquestes no ens es necessari, en primera instància, tenir-les en compte. Per aquest motiu, en els mapes de forma estudiarem només les distorsions angulars sense variacions en les distàncies, ja que proporcionen una guia prou acurada del comportament experimental de les estructures.

### 1.9. Referències:

- [1] A. Werner, *Z. Anorg. Chem* **1893**, 3, 267.
- [2] G. B. Kauffman, *Adv. Chem. Series*, **1968**, 62.
- [3] N. W. Johnson, *Can. J. Math.* **1966**, 18, 169.
- [4] H. Zabrodsky, S. Peleg, D. Avnir, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 7843.
- [5] H. Zabrodsky, S. Peleg, D. Avnir, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 8278.
- [6] D. Avnir, O. Katzenelson, S. Keinan, M. Pinsky, Y. Pinto, Y. Solomon, H. Zabrodsky, *Concepts in chemistry: a contemporary challenge*, Research Studies Press Ltd, Taunton, **1997**.
- [7] S. Alvarez, D. Avnir, M. Llunell, M. Pinsky, *New. J. Chem* **2002**, 26, 996.
- [8] D. Casanova, *Mesures de forma i simetria en química: algorismes i aplicacions*, Tesi doctoral, Universitat de Barcelona, Barcelona, **2006**.
- [9] M. Pinsky, D. Avnir, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 5575.
- [10] D. Casanova, M. Llunell, P. Alemany, S. Alvarez, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 1479.
- [11] D. Casanova, P. Alemany, J. M. Bofill, S. Alvarez, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 1281.
- [12] J. Cirera, P. Alemany, S. Alvarez, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 190.
- [13] S. Alvarez, P. Alemany, D. Casanova, J. Cirera, M. Llunell, D. Avnir, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 1693.
- [14] D. E. Gindelberger, J. Arnold, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 5813.
- [15] G. R. Clark, B. W. Skelton, T. N. Waters, J. E. Davies, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Commun.* **1987**, 43, 1708.
- [16] D. Casanova, J. Cirera, M. Llunell, P. Alemany, D. Avnir, S. Alvarez, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 1755.
- [17] E. L. Muetterties, L. J. Guggenberger, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 1748.
- [18] J. Cirera, E. Ruiz, S. Alvarez, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 3162.

## Capítol 2:

Aplicació de les Mesures Contínues de Forma en  
Química Organometàlica



La química organometàlica és una de les branques de la química que ha experimentat un ascens com a disciplina científica més espectacular durant el segle XX. Tot i que els seus inicis es remunten a treballs de 1760 amb la síntesi del  $[(\text{CH}_3)_2\text{As}]_2\text{O}$ , la gran expansió d'aquesta disciplina es va produir durant el segle XX, arran de treballs que van començar a sistematitzar la síntesi i propietats d'aquests compostos, especialment en el camp de la catàlisi homogènia, i a la síntesi de compostos tan peculiars i innovadors com el ferrocé l'any 1951 per Pauson i Miller.<sup>[1, 2]</sup> Prova d'aquesta expansió són els diversos premis Nobel de Química que han estat concedits a investigadors d'aquesta especialitat. Tot aquest desenvolupament, no obstant, ha estat mancat d'estudis estructurals sistemàtics, malgrat que una bona descripció de l'entorn de coordinació del metall en aquests compostos és fonamental tant en reaccions estequiomètriques com en catàlisi.

En aquest capítol analitzarem el comportament estereoquímic de compostos organometàlics  $\sigma$  enllaçats, comparant-los amb els compostos de coordinació de Werner (aquells que tenen bases dures com a lligands, típicament amb N, O o Cl com a àtoms donadors), explorant la possibilitat d'expandir aquesta metodologia a compostos amb lligands  $\pi$  coordinats, com olefines, alquins, al·lils, diolefines, i el  $\eta^5$ -ciclopentadiè. Es mostrarà com l'ús del centroide del sistema  $\pi$  com a posició de coordinació permet emprar els poliedres per fer una descripció acurada de l'entorn de coordinació en aquestes famílies de compostos.

### 2.1. Alquil i aril compostos homolèptics

Les mesures de forma ens permeten descriure eficient i quantitativament el poliedre de l'esfera de coordinació en compostos organometàlics homolèptics (aquells que tenen tots els lligands idèntics)  $[\text{MR}_n]$ . Per demostrar això, es van recuperar estructures de compostos  $[\text{MR}_n]$  ( $\text{R} = \text{Me}$  o  $\text{Ph}$ ) a la base de dades de Cambridge (veure annex 2.1) i es van emprar les mesures de forma per descriure el poliedre de coordinació del metall. A la taula 2.1 es mostren aquests resultats. D'aquesta taula podem extreure com a conclusió general que tenim poliedres de

coordinació pràcticament perfectes per números de coordinació entre tres i vuit, i exemples de fins a nou geometries diferents. No obstant val la pena comentar alguns casos particulars:

| Compost                            | Refcode  | Forma                       | CShM       | $\Delta(\text{camí})$ |
|------------------------------------|----------|-----------------------------|------------|-----------------------|
| [CdMe <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>  | rawtak   | triangle equilater          | 0.02       |                       |
| [ZnPh <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>  | jafzul   | triangle equilater          | 0.04       |                       |
| [OsPh <sub>4</sub> ]               | feftoz   | tetraedre                   | 0.03       |                       |
| [MnMe <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> | ginzae   | tetraedre                   | 0.04       |                       |
| [ZnMe <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> | ltmezn   | tetraedre                   | 0.14       |                       |
| [AuMe <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>  | wemgoq   | quadrat                     | 0.02       |                       |
| [AuPh <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>  | deybue   | quadrat                     | 0.06       |                       |
| [CrPh <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> | vewxok   | quadrat                     | 0.10       |                       |
| [CrMe <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> | vugkaj   | quadrat                     | 0.11       |                       |
| [MnMe <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>  | kisdev   | quadrat (T4)                | 2.64       | 0.00                  |
| [FePh <sub>4</sub> ] <sup>4-</sup> | bujwos   | quadrat                     | 6.33       |                       |
| [MoMe <sub>5</sub> ]               | dosbiw   | piràmide quadrada           | 0.33, 0.66 |                       |
| [CrPh <sub>5</sub> ] <sup>2-</sup> | sphenc   | piràmide quadrada           | 0.91       |                       |
| [TiMe <sub>5</sub> ] <sup>-</sup>  | kelqib   | bipiràmide triangular (SP5) | 0.47       | 0.07                  |
|                                    |          | piràmide quadrada (TBP5)    | 1.07       | 0.06                  |
| [MnMe <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup> | ginzei   | octaedre                    | 0.19       |                       |
| [CrMe <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup> | mcrldx   | octaedre (TP6)              | 1.03       | 0.00                  |
| [RhMe <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup> | kawvaf   | octaedre (TP6)              | 1.63       | 0.01                  |
| [IrMe <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup> | kawvej   | octaedre (TP6)              | 1.94       | 0.01                  |
| [ReMe <sub>6</sub> ]               | zosxel   | prisma triangular           | 0.07       |                       |
| [TaMe <sub>6</sub> ]               | pozuhh   | prisma triangular           | 0.31       |                       |
| [NbMe <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>  | pozjap   | prisma triangular           | 0.35       |                       |
| [MoMe <sub>6</sub> ]               | lojdix   | prisma triangular           | 0.91, 0.93 |                       |
| [WMe <sub>6</sub> ]                | zossek01 | prisma triangular           | 0.67, 0.74 |                       |
| [ZrMe <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup> | jamwoj   | prisma triangular (OC6)     | 0.88       | 0.05                  |
| [TaPh <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>  | rezbaz   | prisma triangular (OC6)     | 1.36       | 0.03                  |
| [WMe <sub>7</sub> ] <sup>-</sup>   | retnin   | octaedre cofiat             | 0.28       |                       |
| [WMe <sub>7</sub> ] <sup>-</sup>   | retnej   | octaedre cofiat             | 0.36       |                       |
| [MoMe <sub>7</sub> ] <sup>-</sup>  | lojdod   | octaedre cofiat             | 0.42       |                       |
| [ReMe <sub>8</sub> ] <sup>2-</sup> | retmuy   | antiprisma quadrat          | 0.21       |                       |

**Taula 2.1.** Mesures de forma de metil i fenil compostos homolèptics de metalls de transició, relatives al poliedre més proper, i valor de la funció de desviació respecte el camí de mínima distorsió en aquells casos amb una distorsió significativa del poliedre escollit. El poliedre alternatiu emprat per calcular la funció de desviació s'indica entre parèntesi. Les abreviatures dels poliedres es poden trobar a l'annex 1.1.

i) L'anió  $[\text{TiMe}_5]^-$  presenta dues molècules cristal·logràficament independents,<sup>[3]</sup> una de les quals amb geometria molt propera a la piràmide quadrada i l'altra molt propera a la bipiràmide triangular.

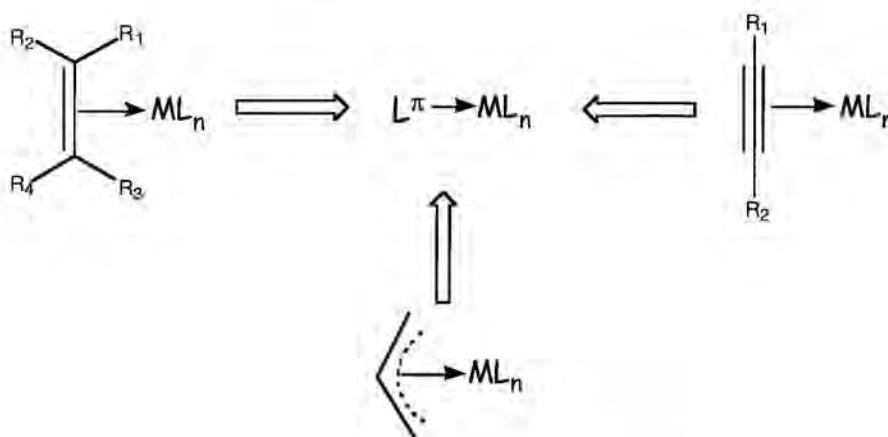
ii) En pràcticament tots els casos en els quals la mesura de forma indica una desviació significativa del poliedre ideal, podem veure a través de la funció de desviació (eq 1.11) que es troba a prop del camí de mínima distorsió envers un altre poliedre de referència (eq 1.10). Aquests camins són la distorsió de planarització que interconverteix el tetraedre i el quadrat per a l'anió  $[\text{MnMe}_4]^-$ ,<sup>[4]</sup> la pseudorotació de Berry d'interconversió de la piràmide quadrada i la bipiràmide triangular per a l'anió  $[\text{TiMe}_5]^-$ ,<sup>[3]</sup> i el gir de Bailar per a compostos octaèdrics de  $\text{Cr}^{\text{III}}$ ,  $\text{Rh}^{\text{III}}$  i  $\text{Ir}^{\text{III}}$  i per a compostos prismàtic triangulars de  $\text{Zr}^{\text{IV}}$  i  $\text{Ta}^{\text{V}}$ . L'única excepció és l'anió  $[\text{FePh}_4]^{4-}$ ,<sup>[5]</sup> el qual està fortament distorsionat a través del mode normal d'estisores (angles C-Fe-C de  $61^\circ$ ) més que a través del camí de planarització.

iii) Les petites distorsions del prisma triangular cap a estructures amb simetria  $C_{3v}$ <sup>[6]</sup> presents en els compostos hexacoordinats amb configuració electrònica  $d^0$  les podem detectar pels valors petits, però no negligibles, de les corresponents mesures de forma.

iv) Els compostos organometàlics tetracoordinats que es troben a la taula 2.1, així com el conjunt d'aril derivats (aril =  $\text{C}_6\text{Cl}_5$ ,  $\text{C}_6\text{F}_5$ , MePh) descrits pels grups de Wilkinson, Fackler, Forniés i Laguna obeeixen les preferències estereoquímiques generals dels compostos tetracoordinats de metalls de transició (veure Capítol 4)<sup>[7]</sup>: els metalls amb configuracions electròniques  $d^1$ ,  $d^2$ ,  $d^3$  i  $d^{10}$  apareixen amb geometria tetraèdrica, mentre que els metalls amb configuracions electròniques  $d^7$  i  $d^8$  prefereixen l'estructura quadrada. Finalment, els compostos de metalls amb configuració  $d^4$  poden presentar totes dues geometries.

## 2.2. Olefina, alquí i al·lil complexos

Per tal d'analitzar les formes dels poliedres en compostos organometàl·lics amb lligands  $\pi$ -enllaçats, considerarem el centroide del doble o triple enllaç carboni-carboni, o el centroide dels tres carbonis al·lilics, com si fos una única posició de coordinació (figura 2.1).<sup>[8]</sup> Malgrat que aquest criteri pot entrar en conflicte amb la descripció electrònica de l'enllaç, resulta de gran utilitat a l'hora de fer estudis estructurals i estereoquímics.



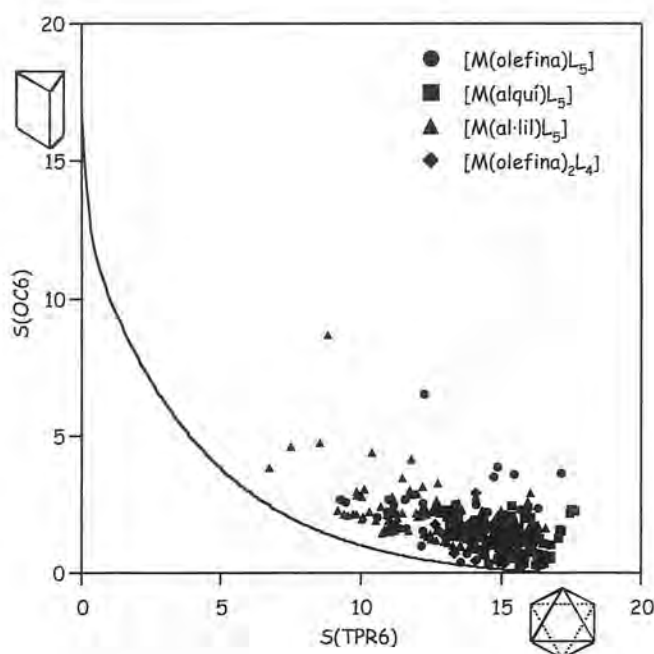
**Figura 2.1.** Esquema de l'ubicació del centroide en alquens, alquins i al·lils, i l'ús d'aquest com una sola posició de coordinació.

Per analitzar el comportament d'aquestes famílies s'han recuperat les coordenades dels compostos formalment hexacoordinats, com ara  $[M(\text{olefina})L_5]$ ,  $[M(\text{alquí})L_5]$ ,  $[M(\eta^3\text{-al·lil})L_5]$  i  $[M(\text{olefina})_2L_4]$ , i un cop calculat el centroide de l'enllaç  $\pi$  s'han calculat les corresponents mesures de forma respecte l'octaedre i el prisma triangular. El comportament estereoquímic d'aquests compostos es troba resumit al mapa de forma de la figura 2.2, on podem veure que la majoria d'ells es poden descriure com a pràcticament octaèdrics. Desviacions significatives d'aquest comportament les podem trobar per compostos amb dos lligands en *cis* al lligand  $\pi$ -enllaçat que es troben flexionats cap a fora de l'esfera de coordinació, obrint l'angle ideal de l'octaedre i formant angles L-M-L d'aproximadament  $150^\circ$ . Aquest és el cas dels compostos  $[\{MBr_3(PEt_3)_2\}_2(\mu_2\text{-}\eta^4\text{-C}_2\text{H}_4)]$  ( $M = \text{Zr, Hf}$ ),<sup>[9,10]</sup>  $[\text{Zr}(\eta^3\text{-al·lil})\text{Pr}(\text{tmbzm})_2]$  ( $\text{tmbzm} = \text{bis}(\text{trimetilsilil})\text{benzamidinat}$ ),<sup>[11]</sup>  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-al·lil})(\text{dppe})(\text{piridinatiolat})]$ ,<sup>[12]</sup>  $[\{Y(\eta^3\text{-al·lil})(\text{dmpa})\}_2(\mu\text{-Cl})_2]$  ( $\text{dmpa} =$

bis(((dimetilfosfino)metil)dimetilsilil)amido-*P,P,N*)<sup>[13]</sup>

i

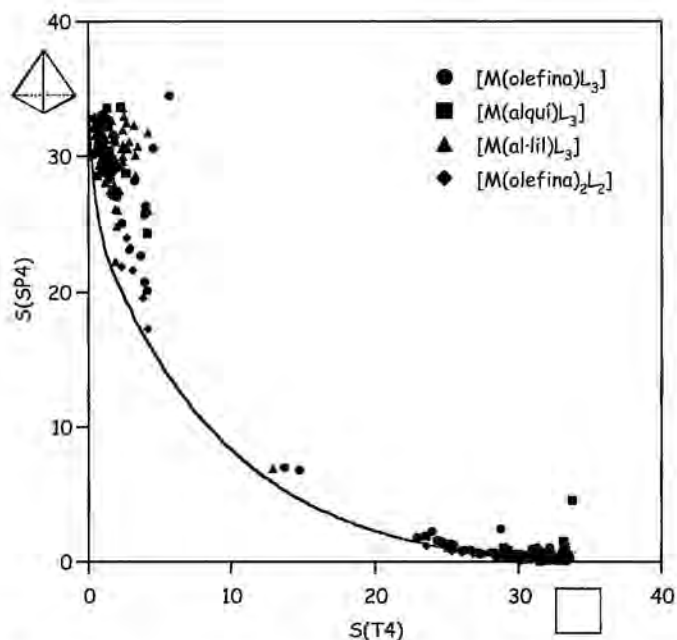
[Mo( $\eta^2$ -dimetilmaleat)<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>NPhNH<sub>2</sub>)]<sup>[14]</sup>.



**Figura 2.2.** Mapa de forma respecte l'octaedre i el prisma triangular pels complexos [M(olefina)L<sub>5</sub>] (cercles, 160 fragments independents), [M(alquí)L<sub>5</sub>] (quadrats, 76 fragments independents), [M( $\eta^3$ -al·lil)L<sub>5</sub>] (triangles, 253 fragments independents) i [M(olefina)<sub>2</sub>L<sub>4</sub>] (rombes, 34 fragments independents). La línia contínua correspon al gir de Bailar per la interconversió de l'octaedre i el prisma triangular.

A continuació es van recuperar aquelles famílies de compostos formalment tetracoordinats, i un cop calculat el centroid de l'enllaç  $\pi$  es van calcular les mesures de forma respecte el tetraedre i quadrat. Els compostos de coordinació formalment tetracoordinats analitzats, del tipus [M(olefina)L<sub>3</sub>], [M(alquí)L<sub>3</sub>], [M( $\eta^3$ -al·lil)L<sub>3</sub>] i [M(olefina)<sub>2</sub>L<sub>3</sub>], mostren una major varietat estereoquímica que els anàlegs hexacoordinats, com es pot veure en el corresponent mapa de forma (figura 2.3). Aquests compostos apareixen agrupats entorn dels dos políedres de referència (quadrat i tetraedre), amb algunes desviacions importants respecte d'aquestes figures, que es troben alineades sobre el camí de mínima distorsió per a la interconversió del tetraedre i el quadrat. Aquest és el cas dels compostos [Ir(dmpm)Cl( $\eta^2$ -OC=CPh<sub>2</sub>)] i

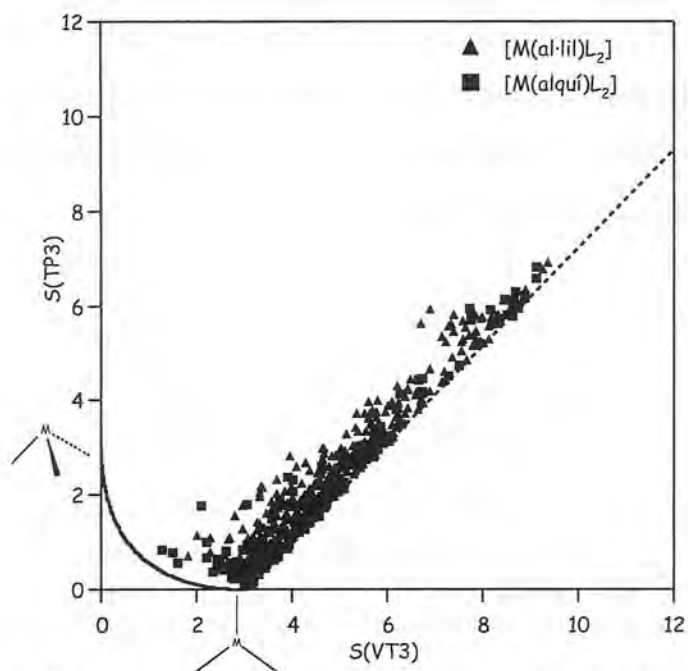
$[\text{Ir}(\text{CO})(\text{S}-t\text{-Bu})_2(\eta^2\text{-TCNE})]^+$ ,<sup>[15, 16]</sup> que tenen mesures de forma de 6.83 i 7.05 respecte del tetraedre i 14.64 i 13.62 respecte del quadrat (clarament lluny de les figures de referència) però presenten valors molt petits de desviació del camí, 7 i 5%, respectivament.



**Figura 2.3.** Mapa de forma respecte el tetraedre i el quadrat pels complexos  $[\text{M}(\text{olefina})\text{L}_3]$  (cercles, 142 fragments independents),  $[\text{M}(\text{alquí})\text{L}_3]$  (quadrats, 35 fragments independents),  $[\text{M}(\eta^3\text{-al·lil})\text{L}_3]$  (triangles, 95 fragments independents) i  $[\text{M}(\text{olefina})_2\text{L}_2]$  (rombes, 42 fragments independents). La línia contínua correspon al camí de planarització per la interconversió del tetraedre i el quadrat.

Aplicant aquesta metodologia, també hem estudiat el conjunt de compostos formalment tricoordinats  $[\text{M}(\text{alquí})\text{L}_2]$  i  $[\text{M}(\eta^3\text{-al·lil})\text{L}_2]$ . En aquest cas hem construït el mapa de forma emprant com a estructures de referència el triangle equilàter i el tetraedre amb un vèrtex vacant (Figura 2.4). En aquest mapa hem dibuixat els camins corresponents a la interconversió de les dues estructures de referència (línia contínua) i a la distorsió angular en el pla pel triangle equilàter (línia discontinua). La informació que podem extreure de les estructures experimentals que hi ha sobre el mapa és: a) moltes de les estructures es poden descriure adequadament com a triangles equilàters, b) hi ha pocs compostos que distorsionen a través del camí de piramidalització cap al tetraedre vacant, c) un gran nombre de compostos segueixen la distorsió d'estisores en el pla (figura 2.4) amb angles L-M-L d'entre 72 i 112° pels

compostos amb lligand al·lil i d'entre 88 i 123° pels compostos amb lligand alquí, i d) els compostos que es desvien dels dos camins presenten diferents graus de combinació de les distorsions de piramidalització i d'estisores.

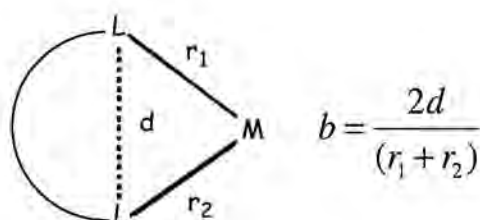


**Figura 2.4.** Mapa de forma respecte els poliedres de referència triangle (*TP3*) i tetraedre vacant (*VT3*) pels complexes  $[M(\text{alquí})_2]$  (quadrats, 84 fragments independents) i  $[M(\eta^3\text{-al·lil})_2]$  (triangles, 568 fragments independents) La línia contínua correspon al camí de planarització per la interconversió del tetraedre amb un vèrtex vacant en el triangle equilàter i la línia discontinua representa la distorsió d'estisores en el pla.

Finalment, s'ha analitzat la família de compostos dicoordinats  $[M(\eta^3\text{-al·lil})_2]$ , els quals són tots pràcticament lineals, amb l'única excepció d'un compost de Pd, en el qual els lligands al·lil pertanyen a benzosemiquinones,<sup>[17]</sup> i que es troba lleugerament desviat de la linealitat, com ho indica la seva mesura de forma respecte de la geometria lineal de 0.44 (mitjana dels dos fragment cristal·logràficament independents trobats per aquesta molècula).

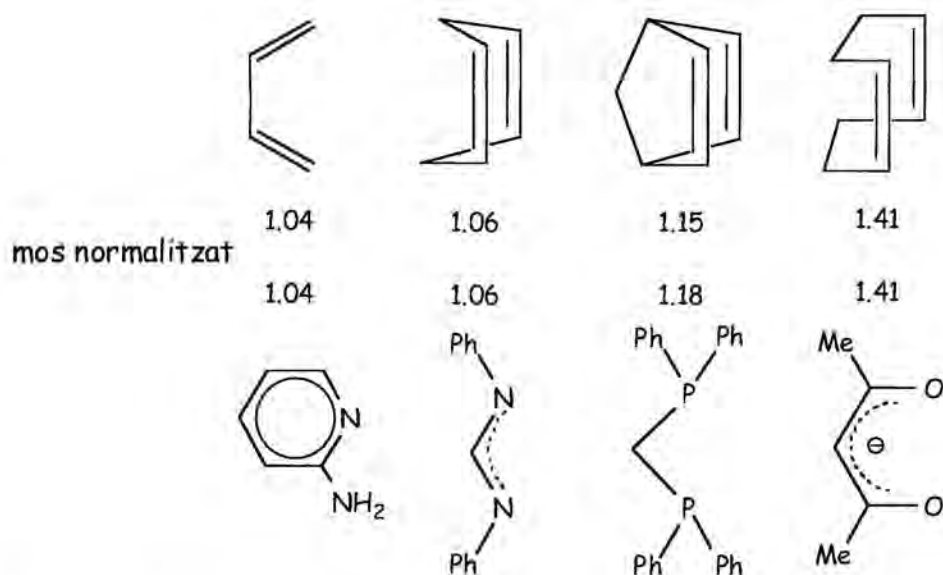
### 2.3. Diens com a lligands bidentats

Seguidament analitzarem compostos amb lligands butadiè, ciclohexadié i ciclooctadiè, considerant aquests lligands com a lligands bidentats que s'enllacen al metall a través del centroide dels dos dobles enllaços C=C. Un paramètre molt útil per descriure un lligand bidentat és el seu *mos normalitzat*, que es defineix com el quocient de la distància àtom donador-àtom donador i el promig de les distàncies entre l'àtom donador i el metall (Figura 2.5)



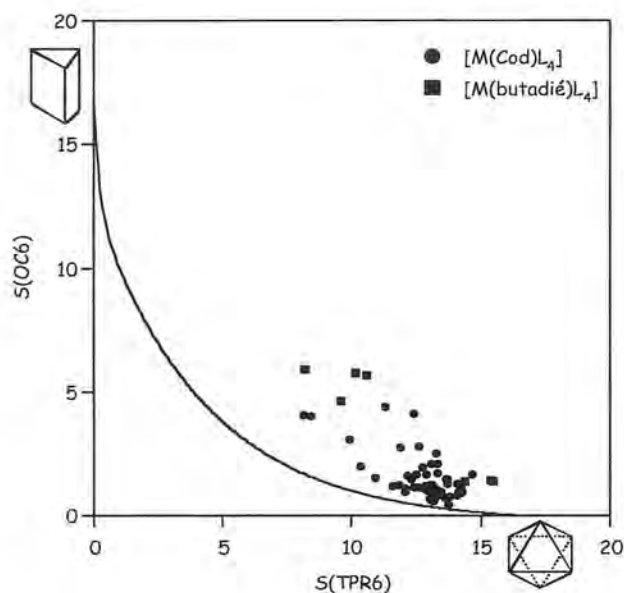
**Figura 2.5.** Esquema de un lligand bidentat i definició del mos normalitzat  $b$ .

Una característica important dels diens és la curta distància  $d$  d'enllaç que hi ha entre els dos àtoms de carboni que formen el doble enllaç, factor que indueix un angle de mos petit. Aquest angle de mos pot ser estudiat des d'un punt de vista estadístic, fent la mitjana dels diferents valors obtinguts per nombroses estructures trobades a la base de dades de Cambridge. Els valors són de  $62(4)^\circ$ ,  $60(3)^\circ$  i  $87(2)^\circ$  pel ciclohexadié, butadiè i ciclooctadiè respectivament (entre parèntesis s'indica la desviació estàndard). Aquests valors corresponen a un mos normalitzat per metalls de la primera sèrie de transició de 1.03(2), 1.06(3), i 1.41(3), respectivament, que podem comparar amb els valors de lligands bidentats clàssics com els carboxilats (1.01), l'aminopiridina (1.04), el formamidinat (1.06), l'acetilacetonat (1.41) o la propadiamina (1.42), com es mostra a la figura 2.6.



**Figura 2.6.** Lligands bidentats clàssics i el seu mos normalitzat, comparat amb el valor del mos normalitzat dels diens emprant el centroide del dos dobles enllaços C=C.

El comportament de la família de compostos  $[M(\text{dié})L_4]$  es troba resumit al mapa de forma de la figura 2.7. Mirant aquest mapa podem veure que la majoria d'estructures poden ser descrites adequadament com octaedres, però presenten desviacions més marcades que els anàlegs  $[M(\text{olefina})_2L_4]$ , distorsions que venen induïdes en la majoria dels casos pels valors petits del mos normalitzat que tenen aquests diens. Un exemple d'això el dona el compost  $[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{P}(\text{OMe})_3(\eta^4\text{-butadiè})]$  (figura 2.8),<sup>[18]</sup> que tot i tenir una part de la distorsió associada al gir de Bailar envers el prisma triangular, presenta una forta desviació del camí d'interconversió a causa del petit mos que té el butadiè.

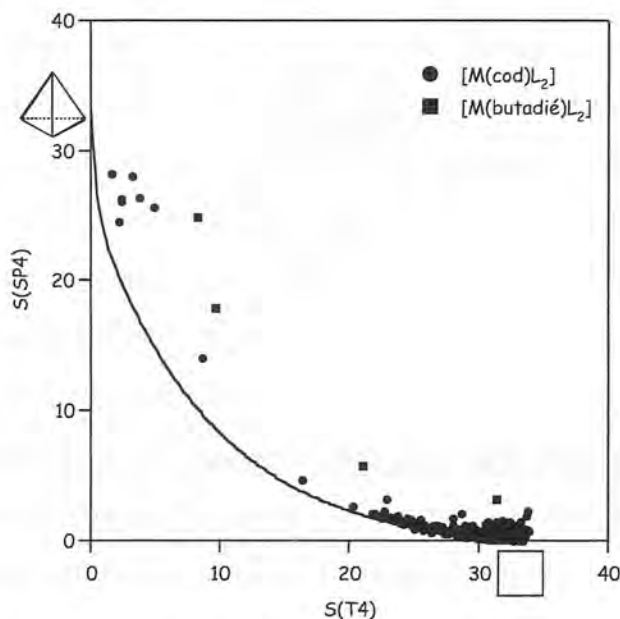


**Figura 2.7.** Mapa de forma per a les famílies de compostos [M(ciclooctadiè)<sub>4</sub>] (cercles, 7 fragments) i [M(butadiè)<sub>4</sub>] (quadrats, 59 fragments). El camí de Bailar per la interconversió dels dos poliedres es representa per la línia contínua.



**Figura 2.8.** Esfera de coordinació amb forma d'octaedre distorsionat de l'àtom metàl·lic en el compost [Cr(CO)<sub>3</sub>(PMe)<sub>3</sub>(η<sup>4</sup>-2,4-butadiè)].<sup>[18]</sup>

Els compostos tetracoordinats de la família [M(dié)L<sub>2</sub>] es troben dispersos tant al voltant de les dues estructures de referència (tetraedre i quadrat) com al llarg del camí de planarització, com es pot veure al corresponent mapa de forma (figura 2.9). Per les estructures que es troben força desviades de les dues figures de referència, la funció de desviació ens indica que es troben força properes al camí de planarització (veure taula 2.2)



**Figura 2.9.** Mapa de forma per les famílies de compostos [M(ciclooctadiè)L<sub>2</sub>] (cercles, 535 fragments) i [M(butadiè)L<sub>2</sub>] (quadrats, 4 fragments). El camí de planarització per la interconversió dels dos poliedres es representa per la línia contínua.

| Compost  | S(SP4) | S(T4) | $\Delta(SP4, T4)$ | refcode |
|--|--------|-------|-------------------|---------|
| [Rh( $\eta^4$ -cod)(difosfina)] <sup>+</sup>     | 4.66   | 16.28 | 0.03              | pofxen  |
| [Ir( $\eta^4$ -cod)(oxazolina-N,P)] <sup>+</sup> | 14.08  | 8.55  | 0.11              | idoruo  |

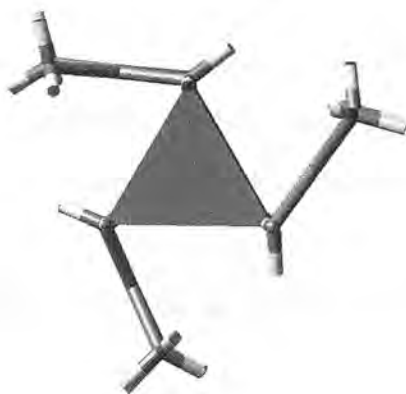
**Taula 2.2.** Mesures de forma i funció de desviació pels compostos de la família [M(cod)L<sub>2</sub>] (cod = ciclooctadiè) que es troben al camí de planarització.

Un cas particularment interessant és el dels tris(diè) compostos [Mo(2,3-Me<sub>2</sub>butadiè)<sub>3</sub>], [W(2,3-Me<sub>2</sub>butadiè)<sub>3</sub>] i [Zr( $\eta^4$ -naftalé)<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>. Si per aquests compostos prenem el centroid del doble enllaç C=C com a posició de coordinació, el que trobem és que la geometria de coordinació al voltant del metall és propera al prisma triangular (figura 2.10). Si prenem les diolefines com a lligands neutres, els estats d'oxidació dels metalls són Mo<sup>0</sup>, W<sup>0</sup> i Zr<sup>-2</sup> respectivament, amb configuració d<sup>6</sup> per tots els casos, i trobem que el recompte d'electrons dona 18 en tots tres compostos. En canvi, alguns estudis<sup>[6]</sup> semblen indicar que aquesta geometria de coordinació està afavorida per metalls amb configuració d<sup>0</sup>, d<sup>1</sup> i d<sup>2</sup>.

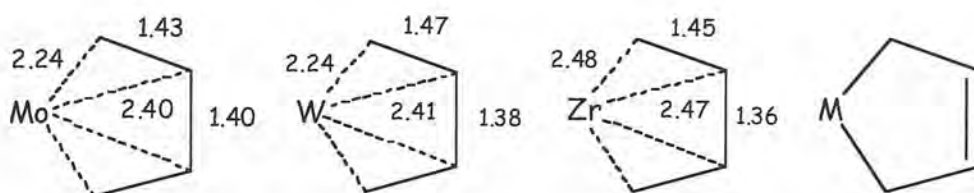
Si inspeccionem els paràmetres estructurals dels fragments metall-diè (figura 2.11), veiem que pels compostos de Mo i W, en lloc de diens tenim lligands 2-buten-1,4-diil enllaçats al metall a través dels carbonis terminals en coordinació  $\eta^1$ , donant distàncies M-C significativament més llargues amb els carbonis centrals que amb els terminals. En altres paraules, aquests compostos són metal-laciclopentens, amb estats d'oxidació formals pels metalls  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  i  $\text{W}^{\text{VI}}$ , que tenen configuracions electròniques  $d^0$  i s'adiuen amb la geometria de prisma triangular que presenten aquests compostos. En el cas del compost de Zr, les distàncies Zr-C són similars per tots els carbonis, però podem identificar una distància C-C més curta pels dos carbonis centrals, que ens permet de nou identificar el Zr com a  $\text{Zr}^{\text{IV}}$ , amb configuració  $d^0$ , en concordança de nou amb les regles estereoquímiques per a compostos hexacoordinats. D'acord amb aquest estudi, la descripció de l'entorn de coordinació en aquests compostos no es pot fer emprant els centroides dels dobles enllaços C=C, i cal fer-ho emprant els carbonis terminals com a posicions de coordinació. Això queda reflectit pel valor més petit de la mesura de prisma triangular que obtenim emprant els carbonis terminals com a posicions de coordinació (taula 2.3).

| Compost  | S(OC6) | S(TPR6) | $\Delta(\text{OC6}, \text{TPR6})$ | refcode |
|--|--------|---------|-----------------------------------|---------|
| [Mo(2,3-Me <sub>2</sub> butadiè) <sub>3</sub> ]      | 5.16   | 0.42    | 0.14                              | dijhin  |
| [W(2,3-Me <sub>2</sub> butadiè) <sub>3</sub> ]       | 5.25   | 0.37    | 0.14                              | dijhot  |
| [Zr( $\eta^4$ -naftalé) <sub>3</sub> ] <sup>2-</sup> | 7.21   | 1.96    | 0.36                              | pojfid  |

**Taula 2.3.** Mesures de forma i funció de desviació de trisdie compostos considerant els lligands com a diens neutres amb les posicions de coordinació els centroides dels dobles enllaços C=C o com a lligands 2-en-1,3-diil.



**Figura 2.10.** Projectió de l'estructura molecular del compost  $[\text{Mo}(\eta^4\text{-}2,3\text{-Me}_2\text{-butadiè})_3]$  al llarg de l'eix trigonal, mostrant la coordinació prismaticotrigonal de l'àtom de Mo i la disposició d'hèlix dels lligands diolefina.

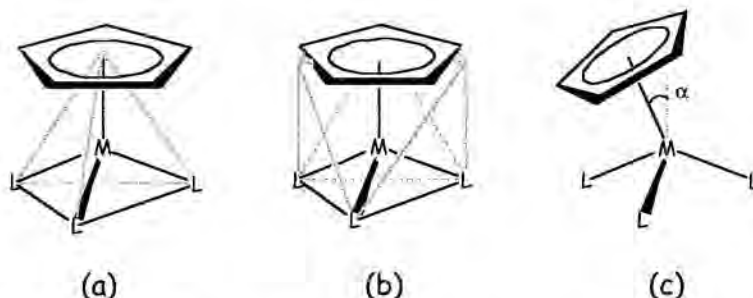


**Figura 2.11.** Distàncies dels àtoms de carboni al metall pels compostos  $[\text{Mo}(2,3\text{-Me}_2\text{butadiè})_3]$ ,  $[\text{W}(2,3\text{-Me}_2\text{butadiè})_3]$  i  $[\text{Zr}(\eta^4\text{-naftalé})_3]^{2-}$ . Els paràmetres estructurals ens permeten veure el sistema metall-ligand com un metall·laciclopenté.

#### 2.4. Tamborets de piano $[\text{MCpL}_3]$ : Coordinació tetraèdrica o octaèdrica?

La primera qüestió a discutir quan volem estudiar la família de compostos  $[\text{M}(\eta^5\text{-Cp})\text{L}_3]$  de tipus tamboret de piano és si els hem de considerar com a compostos tetracoordinats, amb el centre de l'anell de ciclopentadiè ocupant un vèrtex, o com a compostos hexacoordinats, amb l'anell de ciclopentadiè ocupant tres posicions de coordinació (figura 2.12). Per respondre aquesta pregunta s'han estudiat els valors de les corresponents  $\text{CShM}(T4)$  i  $\text{CShM}(OC6)$ , emprant com a figures de referència un fragment tetraèdric hipotètic amb els angles del tetraedre però sense un lligand axial i un fragment octaèdric hipotètic amb els angles de l'octaèdre però sense tres lligands

*fac*, on el centroide del ciclopentadiè reemplaça el lligand axial en el cas del tetraedre i on el centroide ocupa el centre geomètric de la cara eliminada en l'octaedre (amb angles L-M-L de 90°), com es mostra a figura 2.12.



**Figura 2.12.** Descripció dels compostos  $[M(\eta^5\text{-Cp})L_3]$  com a tetracoordinats (a) o hexacoordinats (b), i distorsió de desviació de l'eix en aquesta família de compostos (c).

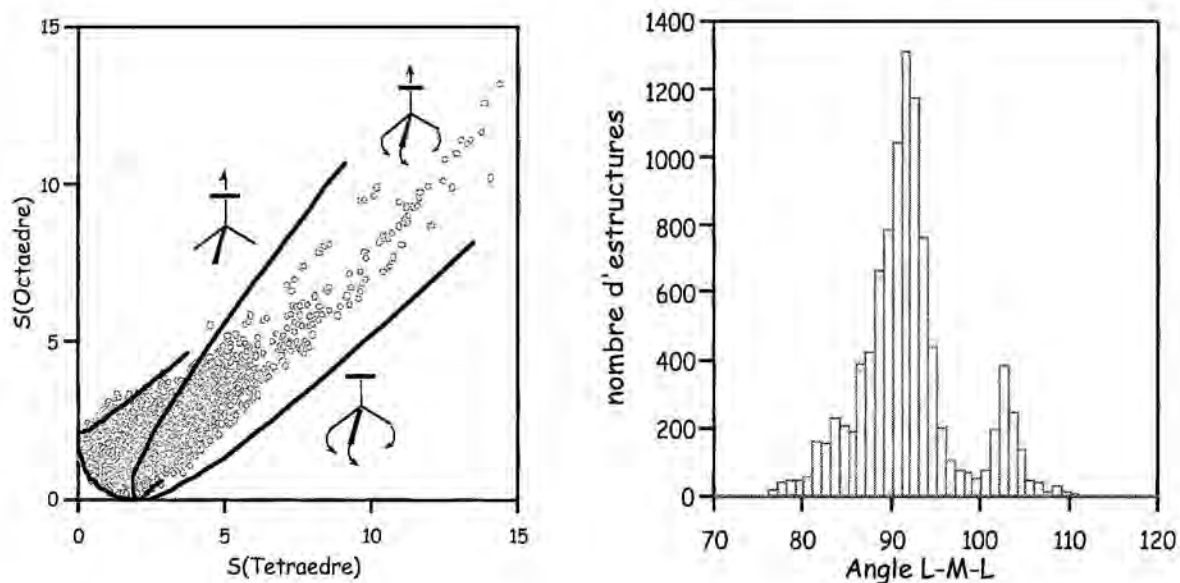
Amb tot això hem dibuixat el corresponent mapa de forma emprant com a estructures de referència el tetraedre amb un dels vèrtexs ocupat pel centroide del ciclopentadiè i l'octaedre on el centre d'una de les cares ha estat reemplaçat per el centroide del ciclopentadiè (figura 2.13). En aquest mapa podem observar que hi ha una gran variabilitat estereoquímica. Un anàlisi més detallat ens permet extreure la següent informació:

- i) Els dos clústers d'estructures més nombrosos corresponen a octaedres distorsionats (en el conjunt  $2 < S(T4) < 5$ ) i a tetraedres (en el conjunt  $S(T4) < 2$ ), apareixent molt poques estructures enmig d'aquests dos clústers.
- ii) Les estructures d'octaedre distorsionat ocupen la zona compresa entre el tancament per distorsió de paraigua del fragment  $ML_3$  (línea de la dreta al mapa) i l'elongació de l'enllaç M-Cp.
- iii) Un nombre no negligible d'estructures són intermèdies entre el tetraedre i l'octaedre que estem emprant (corba del vèrtex inferior esquerra del mapa de forma)
- iv) Un petit nombre d'estructures que es desvien del tetraedre ho fan cap al quadrat seguint el camí de planarització, malgrat que la geometria quadrada no s'arriba a assolir en cap cas.

v) La regió del mapa que correspon a estructures amb uns valors elevats de les mesures de forma tant respecte del tetraedre com de l'octaedre (vèrtex superior dret del mapa de forma) correspon a estructures amb angles d'enllaç L-M-L petits (un angle d'enllaç de  $80^\circ$  es correspon amb  $S(T4) \approx 4$  i  $S(OC6) \approx 2$ ) i amb desviacions significatives respecte de l'eix  $C_3$  del grup  $ML_3$  significatiu ( $\alpha > 5^\circ$ ).

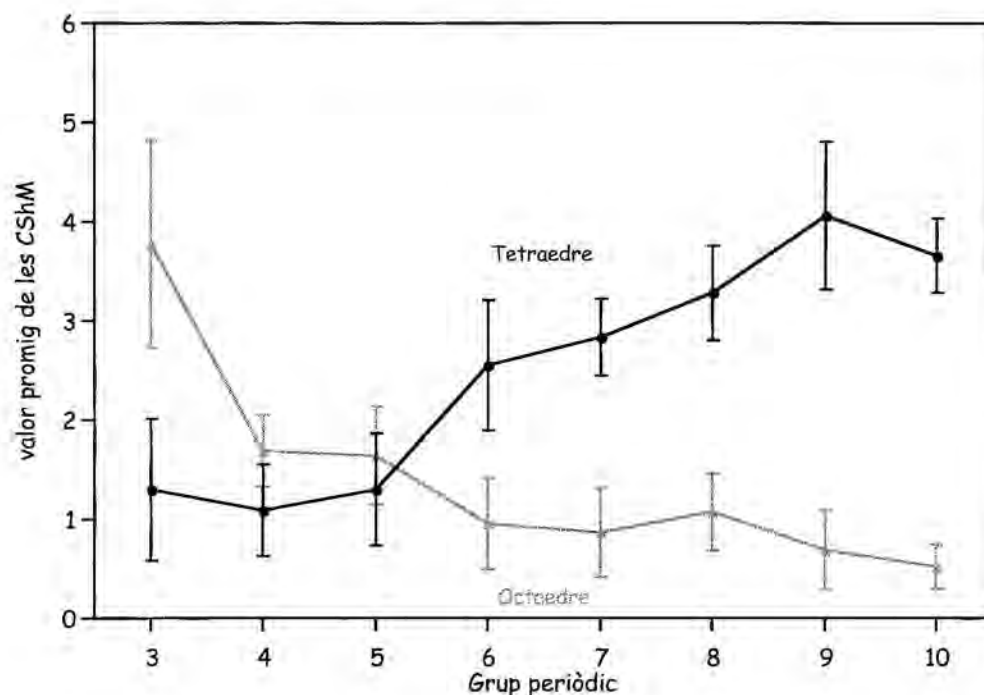
D'entre les estructures que estan fortament distorsionades respecte el tetraedre, trobem un compost de Ir que és molt més proper al quadrat que al tetraedre, com ho indiquen les seves mesures de forma  $S(T4) = 20.2$  i  $S(SP4) = 6.3$ .<sup>[19]</sup> Una inspecció detallada d'aquest compost mostra que l'anell de ciclopentadiè es troba coordinat en forma  $\eta^3$ , donades les distàncies C-C, i la geometria quadrada es fa més evident quan considerem el centroid de d'una porció al·lílica de l'anell Cp com a punt de coordinació, donant una mesura de quadrat de 3.1. Per altre banda, els compostos amb valors molt alts de les mesures de forma són aquells que tenen angles molt petits entre les potes del fragment degut a la presència de lligands bidentats o quelatants.

Si deixem de banda les distorsions introduïdes per la posició relativa de l'anell de Cp respecte el grup  $ML_3$  i centrem l'atenció en les diferències en els angles d'enllaç del fragment  $ML_3$ , podem veure que existeix una distribució de les estructures bimodal (figura 2.13), amb dos màxims que es corresponen aproximadament amb els valors ideals de l'octaedre i el tetraedre, i que queda ben reflectit en l'agrupació entorn d'aquestes estructures de referència en el mapa de forma.



**Figura 2.13.** Mapa de forma respecte al fragment tetraèdric i octaèdric per complexos  $[M(\eta^5\text{-Cp})L_3]$ , considerant el centroide de l'anell Cp com un vèrtex o com el centre d'una cara triangular respectivament (5787 fragments cristal·logràficament independents). A la dreta es mostra un histograma de l'angle L-M-L al llarg d'aquesta família de complexos mostrant la distribució bimodal.

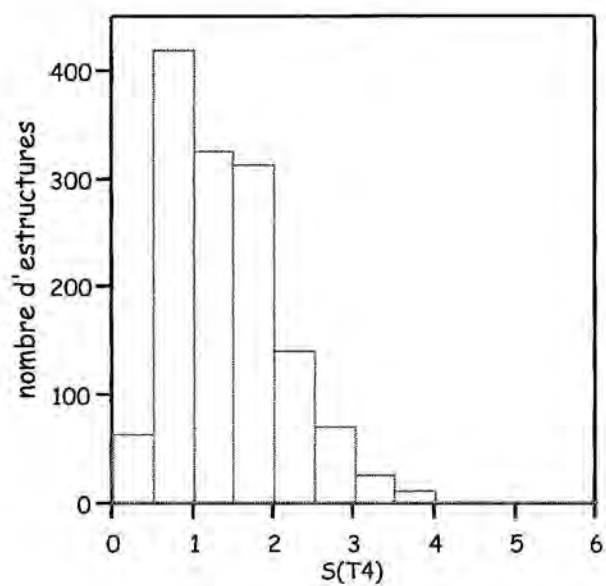
Les mesures de forma d'aquests compostos s'han analitzat amb més detall classificant-los segons el grup periòdic al qual pertany l'àtom metàl·lic. Per a aquest estudi s'han considerat només aquells compostos en els quals els àtoms donadors del lligand estan separats per al menys dos àtoms, per estar segurs que l'estudi no es troba esbiaixat per lligands quelats rígids. Representant aquestes mesures de forma en funció del grup periòdic (figura 2.14), observem que els metalls dels grups 3 al 5 preferèixen la geometria pseudotetraèdrica, mentre que la tendència a la pseudo-octaèdricitat augmenta quan ens movem cap a la dreta de la Taula Periòdica.



**Figura 2.14.** Evolució de les mesures de forma de tetraedre (cercles) i d'octaedre *fac*-trivacant (triangles) pels fragments  $ML_3$  en complexos  $[M(\eta^5-Cp)L_3]$  al llarg de les sèries de transició.

## 2.5. La família de compostos $[MCp_2L_2]$

En aquesta família estudiarem els grups  $[MCp_2L_2]$  com a complexos tetracoordinats, considerant que els centroides dels grups ciclopentadiè ocupen dos vèrtexs del tetraedre. La distribució de les corresponents mesures de forma de tetraedre (figura 2.15) es concentra a valors inferiors a 2.0, indicant que aquests compostos es descriuen bé com a tetraèdrics. També podem trobar dins d'aquesta família compostos que distorsionen cap al quadrat amb valors de la funció de desviació  $\Delta(T4, SP4)$  inferiors a 0.04, com és el cas del catió  $[Y(CpCH_2CH_2-OMe)_2]^+$ , amb  $S(T4)=6.68$ ,<sup>[20]</sup> o dos compostos de Zr amb valors de  $S(T4)$  d'aproximadament 3.3.<sup>[21, 22]</sup>



**Figura 2.15.** Distribució de la mesura de forma de tetraedre en la família de compostos  $[M(\eta^5\text{-Cp})_2\text{L}_2]$  (conjunt de 1383 fragments cristal·logràficament independents), prenent els centroides dels anells de ciclopentadiè com a posicions de coordinació.

## 2.6. Conclusions

1.- S'ha mostrat la utilitat de les mesures contínues de forma en l'estudi de poliedres de coordinació de compostos organometàlics homolèptics amb lligands  $\sigma$ -donadors per descriure en detall la seva esteroquímica. Per complexos amb lligands  $\pi$ -donadors, com olefines, alquins, i al·lils, es pot obtenir una descripció similar considerant el centroide del lligand  $\pi$ -donador com un vèrtex del poliedre de coordinació.

2.- Els lligands diolefina es poden classificar com a bidentats considerant els centroides dels enllaços dobles com a punt de coordinació al metall. S'ha trobat el mos normalitzat d'aquests lligands, que són comparables als dels lligands bidentats clàssics com la etilendiamina o l'acetilacetonat.

3.- L'estudi dels complexos amb lligand  $\eta^5$ -Cp considerant el centroide de l'anell com un únic punt de coordinació al metall, mostra l'elevada variabilitat estructural que presenta la família de compostos tipus  $[MCpL_3]$ , amb alguns compostos propers al tetraedre i d'altres experimentant diferents graus de distorsió respecte d'aquesta figura de referència.

4.- Per la família de compostos tipus  $[MCpL_3]$  s'ha trobat una preferència per la coordinació tetraèdrica (amb el centre de l'anell de ciclopentadió ocupant un vèrtex del tetraedre) pels metalls dels primers grups de les sèries de transició i per la coordinació octaèdrica (amb l'anell Cp ocupant tres vèrtexs de la cara de l'octaedre) pels metalls dels últims grups de les sèries de transició.

5.- La família de compostos  $[MCp_2L_2]$  prefereixen clarament adoptar coordinació tetraèdrica, sense que s'hagin trobat estructures que s'allunyin significativament d'aquest comportament.

## 2.7. Apèndix

El conjunt d'estructures amb el qual s'ha treballat en aquest capítol s'ha obtingut a partir de cerques sistemàtiques a la base de dades de Cambridge<sup>[23]</sup> (Cambridge Structural Database, versió 5.25). Les cerques s'han fet considerant només compostos amb metalls de transició, permetent enllaços lligand-metall senzills, dobles o triples amb àtoms donadors dels grups 14 al 17, excloent aquelles estructures amb enllaços directes entre àtoms donadors. També s'han exclòs les estructures amb desordre, amb un factor de refinament superior a 0.10 així com les de compostos di- i polinuclears. De totes les estructures recuperades, només s'han conservat aquelles per les quals l'estat d'oxidació del metall (que no és un paràmetre disponible en les cerques sistemàtiques a la base de dades) es pot determinar unívocament. Totes les mesures de forma s'han calculat amb el programa SHAPE, versió 1.1.<sup>[24]</sup>

## 2.8 Referències

- [1] S. A. Miller, J. A. Tebboth, J. F. Tremanine, *J. Chem. Soc.* 1952, 632.
- [2] E. O. Fischer, W. Pfab, *Z. Naturforsch., B. Chem. Sci* 1952, 7, 377.
- [3] S. Kleinhenz, K. Seppelt, *Chem. Eur. J.* 1999, 5., 3573.
- [4] R. J. Morris, G. S. Girolami, *Organometallics* 1991, 10, 792.
- [5] T. A. Bazhenova, R. M. Lobkovskaya, R. P. Shibaeva, A. E. Shilov, A. K. Shilova, *J. Organomet. Chem.* 1983, 244, 265.
- [6] S. K. Kang, T. A. Albright, O. Eisenstein, *Inorg. Chem.* 1989, 28, 1611.
- [7] J. Cirera, P. Alemany, S. Alvarez, *Chem. Eur. J.* 2004, 10, 190.
- [8] A. G. Orpen, L. Brammer, F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1989, 12, S1.
- [9] F. A. Cotton, P. A. Kibala, *Polyhedron* 1986, 5, 645.
- [10] F. A. Cotton, P. A. Kibala, *Inorg. Chem.* 1990, 29, 3192.
- [11] D. Walther, R. Fischer, M. Friedrich, P. Gebhardt, H. Gorus, *Chem. Ber.* 1996, 129, 1389.
- [12] K.-H. Yih, G.-H. Lee, Y. Wang, *Inorg. Chem.* 2003, 42, 1092.
- [13] M. D. Fryzuk, T. S. Haddad, S. J. Rettig, *Organometallics* 1992, 11, 2967.
- [14] C.-H. Lai, C.-H. Cheng, M.-C. Cheng, S.-M. Peng, *J. Chin. Chem. Soc. (Taipei)* 1993, 40, 445.
- [15] D. B. Grotjahn, G. A. Bikzhanova, L. S. B. Collins, T. Concolino, K.-C. Lam, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 5222.
- [16] A. Maissonnat, J.-J. Bonnet, R. Poilblanc, *Inorg. Chem.* 1980, 19, 3168.
- [17] G. A. Fox, C. G. Pierpont, *Chem. Commun.* 1988, 806.
- [18] C. G. Kreiter, M. Kotzian, U. Schubert, R. Bau, M. A. Bruck, *Z. Naturforsch., B. Chem. Sci* 1984, 39, 1553.
- [19] J.-Y. Bae, Y.-J. Lee, S.-J. Kim, J. Ko, S. Sho, K. S.K., *Organometallics* 2000, 19, 1514.
- [20] D.-L. Deng, X.-F. Zheng, C.-T. Qian, S.-C. Jin, Y.-H. Lin, *Huaxue Xuebao* 1992, 50, 1024.
- [21] J. Ruwwe, G. Erker, R. Frohlich, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1996, 35, 80.
- [22] E. Hey-Hawkins, F. Lindenberg, *Chem. Ber.* 1992, 125, 1815.
- [23] F. H. Allen, O. Kennard, *Chem. Des. Autom. News* 1993, 8, 31.
- [24] M. Llunell, D. Casanova, J. Cirera, J. M. Bofill, P. Alemany, S. Alvarez, M. Pinsky, D. Avnir, *SHAPE (1.1)*, Universitat de Barcelona, Barcelona, Espanya, 2003.



## Capítol 3:

Estereoquímica de compostos pentacoordinats de  
metalls de transició



Els sistemes pentacoordinats són molt abundants i estan àmpliament distribuïts entre els metalls de transició. Per tant, un bon coneixement de les preferències estereoquímiques dels compostos basats en centres pentacoordinats és molt important per tal de controlar les seves arquitectura i propietats. Tradicionalment l'entorn de coordinació en compostos pentacoordinats s'ha descrit en funció de dues estructures de referència, la bipiràmide triangular (amb simetria  $D_{3h}$ ) i la piràmide quadrada (amb simetria  $C_{4v}$ ), i existeixen algunes regles per classificar els compostos pentacoordinats en una d'aquestes dues geometries en funció de la configuració electrònica del metall. Així doncs, generalment s'accepta que els metalls amb configuracions electròniques  $d^0$ ,  $d^3$  i  $d^4$  prefereixen la coordinació de bipiràmide triangular, mentre que les configuracions electròniques  $d^5$ ,  $d^6$  i  $d^7$  de spin baix prefereixen l'entorn de piràmide quadrada.<sup>[1]</sup>

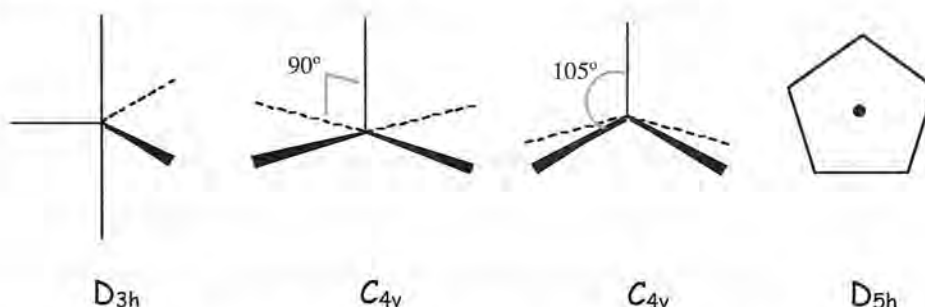
Malgrat tot, a la pràctica trobem estructures en tot el ventall de geometries entre aquestes dues estructures de referència. Fins i tot la conversió de la bipiràmide triangular en una piràmide quadrada pot tenir lloc a través d'un reordenament senzill de les posicions atòmiques que es coneix com a pseudorotació de Berry.<sup>[2]</sup> A més a més, en molts casos trobem situacions intermèdies, o fins i tot trobem molècules que poden aparèixer en tots dos entorns de coordinació dins d'un mateix cristall.<sup>[3]</sup> També la presència de lligands bi- o multidentats pot modificar l'entorn de coordinació, distorsionant el poliedre de coordinació respecte de la forma ideal. Ja que existeix una correlació íntima entre la reactivitat química, les propietats físiques i l'estructura molecular, és convenient donar una descripció acurada, i a l'hora senzilla, de la geometria de l'esfera de coordinació del metall de transició. És en aquest punt que la metodologia de les mesures contínues de forma pot ser de gran utilitat.

En aquest capítol estudiarem sistemàticament les estructures experimentals d'un conjunt representatiu de compostos pentacoordinats de metalls de transició emprant les mesures de forma. Per fer-ho, primerament analitzarem les diferents distorsions que poden experimentar les formes de referència mitjançant els corresponents mapes de forma. Amb aquests mapes, explorarem el comportament estructural dels compostos pentacoordinats en funció de la configuració electrònica

del metall. Finalment analitzarem l'efecte de les restriccions que imposen els lligands bi-, tri-, tetra- i pentadentats en l'esfera de coordinació. Encara que existeix un estudi previ,<sup>[4]</sup> aquest feia ús tan sols d'una figura de referència (la bipiràmide triangular), i es precisa l'introducció d'eines com els mapes de forma o les funcions de desviacions de camins per completar aquests estudis estructurals.

### 3.1. Poliedres de referència i camins de distorsió per compostos pentacoordinats

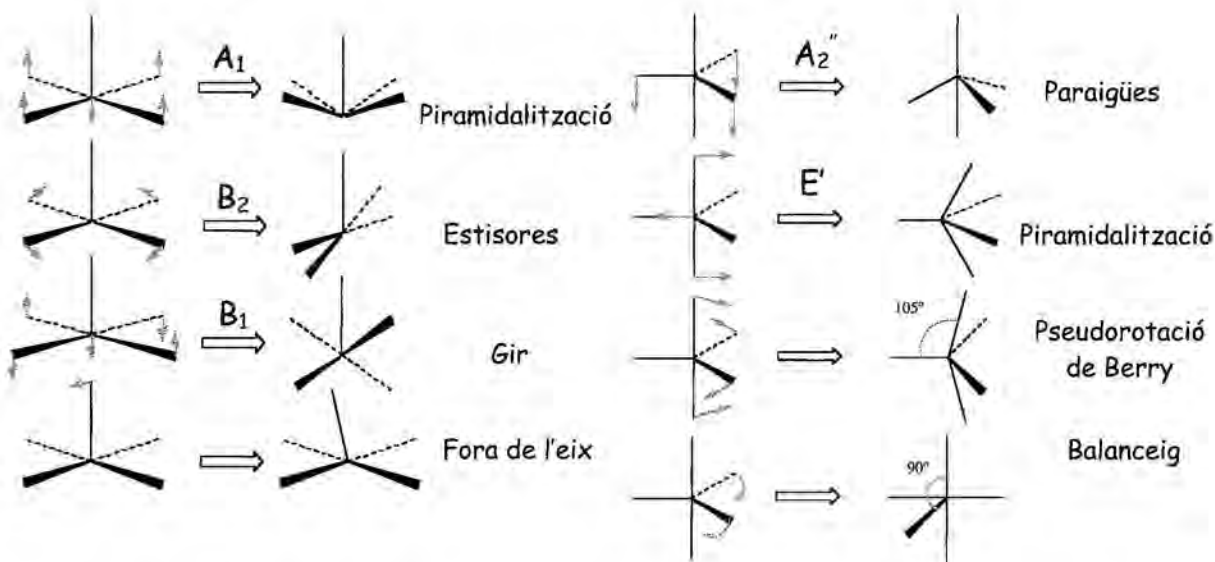
Pels compostos pentacoordinats, les estructures de referència, juntament amb el grup puntual al qual pertanyen es troben a la següent figura:



**Figura 3.1.** Principals formes de referència per a compostos pentacoordinats, i grup puntual de simetria al qual pertanyen. D'esquerra a dreta, bipiràmide triangular (*TBPY*), octaedre vacant (*VOC*), piràmide quadrada (*SPY*) i pentàgon (*PP*).

Excepte en el cas del pentàgon, que està unívocament definit, existeix un cert grau d'arbitrarietat en les figures de referència, ja que podem definir infinites bipiràmides triangulars que tinguin simetria  $D_{3h}$  però diferent relació entre les distàncies axial i equatorial. També hi ha infinites piràmides quadrades amb simetria  $C_{4v}$  i que es diferencien en l'angle lligand axial-metall-lligand equatorial. Per tal d'eliminar aquest problema, s'ha seleccionat com a bipiràmide triangular aquella que té totes les distàncies metall-lligand iguals. Per a la piràmide quadrada s'han escollit dos models, un amb tots els angles lligand axial-metall-lligand equatorial iguals a  $90^\circ$ , que anomenarem *octaedre vacant (VOC)*, i una altra amb aquests angles iguals a  $105^\circ$ , que anomenarem *piràmide quadrada (SPY)*, i que és la que apareix en el punt mig de la pseudorotació de Berry.

Les principals distorsions que poden experimentar aquests poliedres de referència les podem representar per modes normals de vibració, tal com s'il·lustra a la figura 3.2.

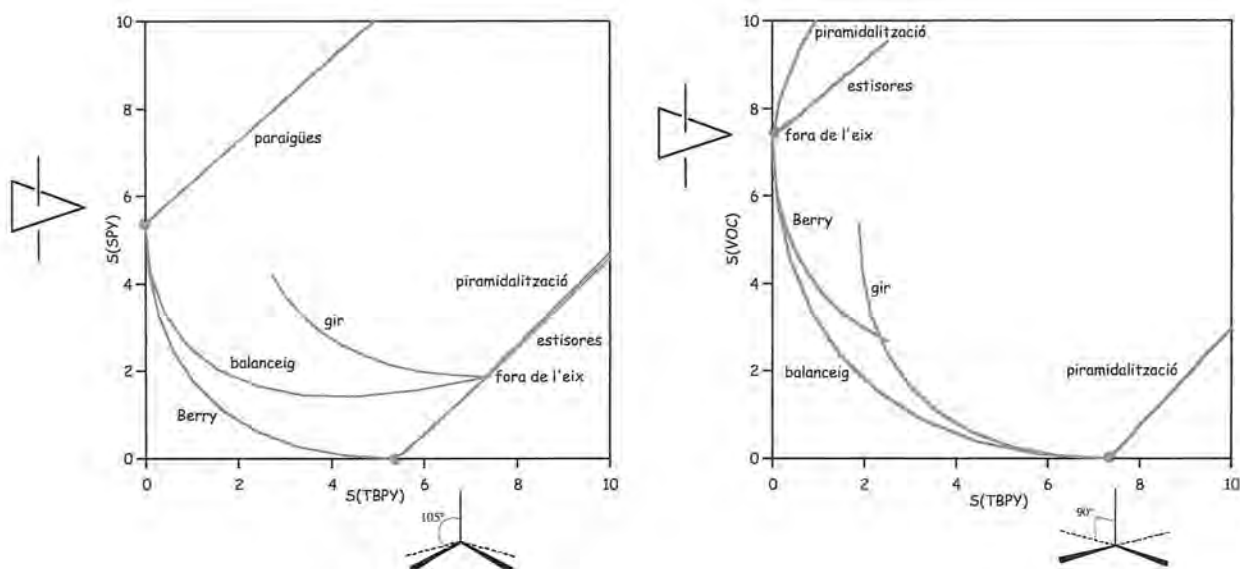


**Figura 3.2.** Principals distorsions de la piràmide quadrada (esquerra) i de la bipiràmide triangular (dreta), juntament amb el mode normal de vibració que els correspon, quan s'escau.

A l'hora de construir els mapes de forma corresponents, tenim diverses opcions. Donat que l'estructura de referència pentagonal és poc habitual, la descartem en primera instància, i la bipiràmide triangular ens queda com a única opció del grup puntual  $D_{3h}$ . El problema s'ens presenta a l'hora de triar la piràmide quadrada. Al plantejar aquest estudi, ens vam decantar per escollir com a piràmide quadrada la forma *SPY*, ja que d'aquesta manera el camí de mínima distorsió que apareix en el mapa de forma coincideix amb la pseudorotació de Berry. No obstant això, i com es mostrarà més endavant, el mapa *TBPY-VOC* també ens és útil per determinats casos.

Per modelitzar les diferents distorsions es va escollir un model  $MX_5$  amb les cinc distàncies M-X iguals, i només es van tenir en compte distorsions angulars (figura 3.2), ja que s'ha demostrat que variacions raonables en les distàncies d'enllaç modifiquen molt menys el valor de les mesures de forma que les variacions en els

angles d'enllaç (annex 1.2). A la Figura 3.3 es mostren els corresponents mapes de forma per a aquestes distorsions.



**Figura 3.3.** Mapes de forma pels camins de distorsió d'estructures pentacoordinades. A l'esquerra, mapa  $TBPY$  vs  $SPY$ , i a la dreta, mapa  $TBPY$  vs  $VOC$ . El punt vermell indica la posició de l'estructura de referència corresponent.

Donat que el mapa bàsic que emprarem en la discussió és el que té com a estructures de referència la bipiràmide triangular ( $TBPY$ ) i la piràmide quadrada ( $SPY$ ), discutirem algunes particularitats d'aquest mapa (figura 3.3, esquerra). La primera observació és que tres de les distorsions delimiten la zona on podem trobar estructures: la distorsió de paraigües per a la bipiràmide triangular (part superior esquerra), la pseudorotació de Berry (part inferior esquerra) i la distorsió d'estisores (part inferior dreta) de la piràmide quadrada. En el mapa podem localitzar sobre l'eix d'ordenades la bipiràmide triangular ideal, caracteritzada per  $S(TBPY) = 0.00$  i  $S(SPY) = 5.38$ . Sobre l'eix d'abscisses trobem la piràmide quadrada, caracteritzada per  $S(TBPY) = 5.38$  i  $S(SPY) = 0.00$ . Com és d'esperar, qualsevol distorsió de la bipiràmide triangular té com a resultat un increment del valor de la  $S(TBPY)$ , però el més interessant és que aquestes distorsions presenten un comportament diferenciat envers la piràmide quadrada. Dues de les distorsions presenten diferents graus

d'aproximació cap a la piràmide quadrada (piramidalització i pseudorotació de Berry), indicat pel corresponent descens en la  $S(SPY)$ , mentre que la distorsió de paraigües ens allunya tant d'una com de l'altre estructura de referència

Un punt interessant que també es fa pal·lès en aquest mapa és que, si el comparem amb el corresponent als compostos  $ML_4$  (Capítol 4), podem veure que els dos poliedres de referència estan bastant pròxims, i això suggereix que la interconversió de l'un en l'altre a través de la pseudorotació de Berry pot tenir lloc de forma suau i assequible energèticament. A la següent figura es mostra el mapa de forma que emprarem per a la classificació estructural amb les posicions de les estructures de referència.

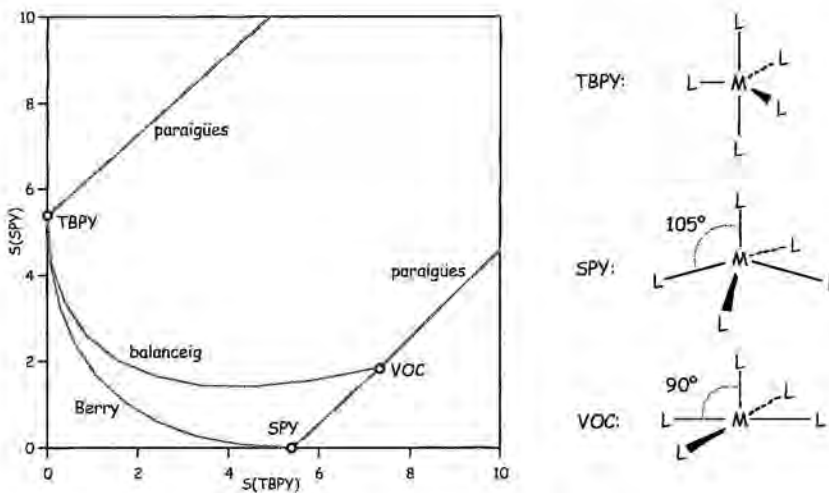


Figura 3.4. Mapa de forma simplificat i estructures de referència per als compostos  $ML_5$ .

### 3.2. La pseudorotació de Berry

La pseudorotació de Berry és un camí de reordenament de les posicions atòmiques que intercanvia els lligands axials pels lligands equatorials en la bipiràmide triangular (figura 3.5), a través d'un intermedi amb geometria de piràmide quadrada. Aquest camí és ben conegut,<sup>[2]</sup> i ha estat estudiat des de diferents punts de vista per diversos autors<sup>[5-7]</sup> emprant diferents paràmetres geomètrics simultàniament per descriure els punts intermedis entre els dos extrems del camí. En el corresponent mapa de forma, on les dues figures de referència són els dos extrems de la

pseudorotació de Berry, aquest camí dona el límit inferior per sota del qual no trobem estructures experimentals. L'anàlisi d'aquest camí amb l'equació 1.10 demostra que la pseudorotació de Berry és el camí de mínima distorsió per la interconversió de la *TBPY* i la *SPY*. A conseqüència d'això, qualsevol estructura *Q* ubicada al llarg d'aquest camí haurà d'obeir l'equació 3.1,<sup>[8]</sup> en la que  $\theta_{TBPY,SPY}$  és la constant de forma associada a la parella de poliedres de referència (veure taula a l'annex 1.2), que ve donada per la distància entre ells com s'indica a l'equació 3.2. Anàlogament a allò que s'ha exposat al capítol 1, la desviació d'aquest camí de mínima distorsió es pot calcular amb l'equació 3.3

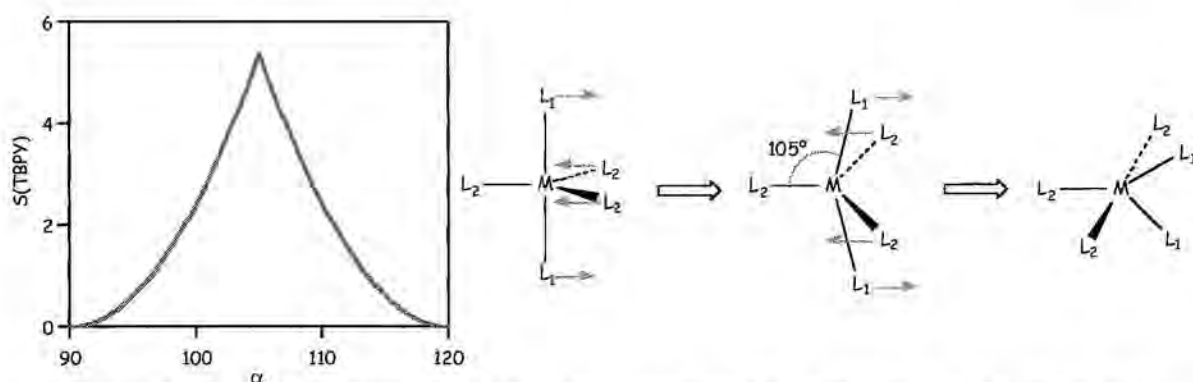
$$\arcsin \frac{\sqrt{S_Q(TBPY)}}{10} + \arcsin \frac{\sqrt{S_Q(SPY)}}{10} = \theta_{TBPY,SPY} \quad (3.1)$$

$$\sin \theta_{TBPY,SPY} = \frac{\sqrt{S_{TBPY}(SPY)}}{10} = \frac{\sqrt{S_{SPY}(TBPY)}}{10} \quad (3.2)$$

$$\Delta(TBPY,SPY) = \left( \frac{1}{\theta_{TBPY,SPY}} \left[ \arcsin \frac{\sqrt{S_x(TBPY)}}{10} + \arcsin \frac{\sqrt{S_x(SPY)}}{10} \right] - 1 \right) \times 100 \quad (3.3)$$

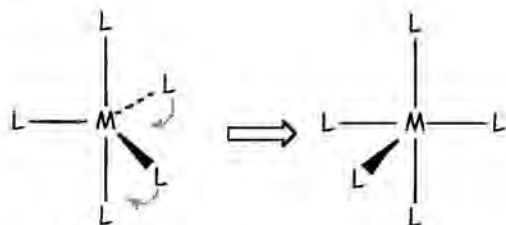
$$\varphi_{(TBPY \rightarrow SPY)} = \frac{100}{\theta_{TBPY,SPY}} \arcsin \left( \frac{\sqrt{S(TBPY)}}{10} \right) \quad (3.4)$$

La metodologia de les mesures de forma ens permet estudiar aquest camí, molt important en diferents processos d'associació i dissociació de lligands en química de coordinació i en processos fluxionals, amb un únic paràmetre, la coordenada generalitzada de reacció (equació 3.4). A la figura 3.5 es mostra com els valors de les  $S(TBPY)$  canvien al llarg de la pseudorotació de Berry quan ens movem d'una bipiràmide triangular a l'altra. El gràfic mostra una singularitat que correspon a la piràmide quadrada amb l'angle lligand axial-metall-lligand equatorial de  $105^\circ$ .



**Figura 3.5.** Mesura de forma de *TBPY* per a un model  $ML_5$  amb les cinc distàncies M-L iguals al llarg de la pseudorotació de Berry. La singularitat que s'observa correspon a la piràmide quadrada amb angles de  $105^\circ$  (SPY).

Si bé la pseudorotació de Berry és el camí clàssic de piramidalització, existeix un altre camí que ens porta a l'octaedre vacant (*VOC*), a través d'un mode normal que anomenarem de balanceig,<sup>[4]</sup> i que s'il·lustra a la figura 3.6, i cadascun d'aquests camins ens porta a una piràmide quadrada diferent. Si construïm els corresponents mapes de forma, podem veure que en el mapa *TBPY-SPY*, la pseudorotació de Berry és el camí de mínima distorsió, i en el *TBPY-VOC* veiem que el camí de balanceig és el de mínima distorsió.

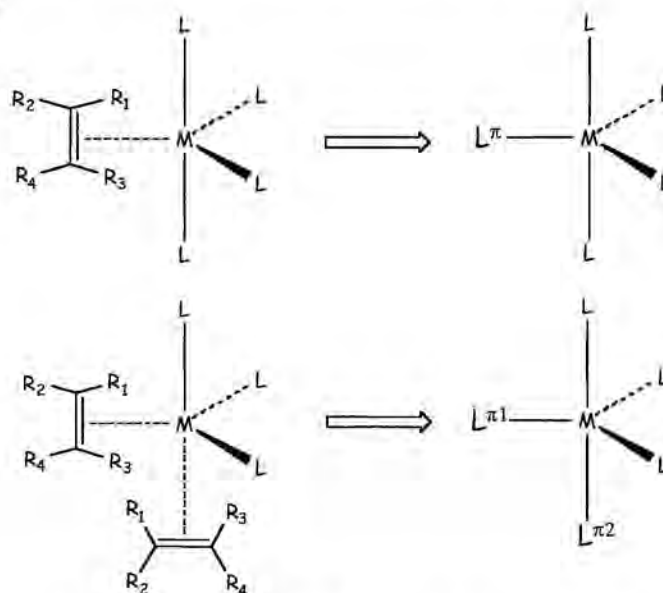


**Figura 3.6.** Moviment de balanceig que interconverteix la bipiràmide triangular i l'octaedre vacant

Emprant l'equació de desviació dels camins de mínima distorsió (equació 1.11) pel conjunt complet d'estructures analitzades en aquest capítol, i acceptant com a estructures que es troben en els corresponents camins aquelles que presenten un valor de la funció de desviació inferior al 15%, podem veure que amb aquest criteri el 4.7% de les estructures segueixen el camí de Berry, mentre que hi ha un 9.5% d'estructures que segueixen el camí de balanceig.

### 3.3. Distribució de les estructures experimentals pentacoordinades

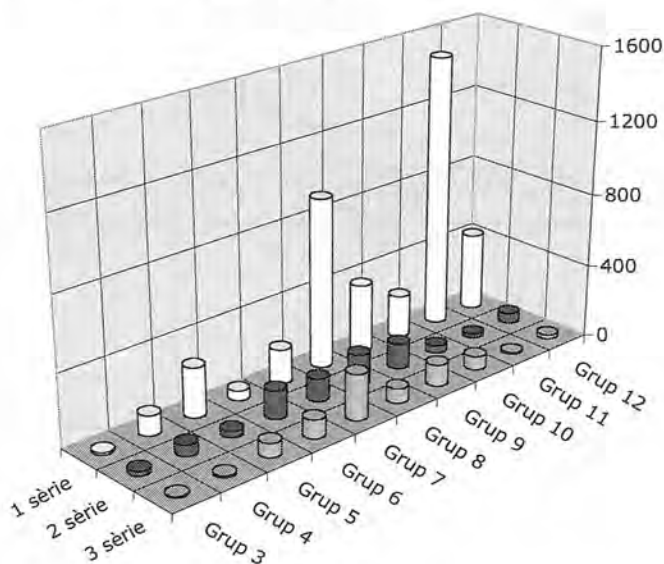
Per estudiar la pentacoordinació s'ha recuperat un conjunt d'estudi de les bases de dades (ICSD i CSD) format per compostos pentacoordinats de metalls de transició dels grups 3 al 12. El nostre conjunt d'estudi incorpora compostos amb lligands coordinats a través d'enllaç senzill, doble o triple, i s'han incorporat també al conjunt d'estudi compostos amb un o dos lligands de tipus alquè o alquí. Per poder aplicar la metodologia de les mesures de forma en aquests compostos s'ha considerat que aquests lligands ocupen una sola posició de coordinació corresponent al centre de l'enllaç doble o triple, tal i com s'il·lustra a la figura 3.7. Aquesta metodologia és la mateixa que s'ha emprat anteriorment en l'estudi de compostos organometàl·lics (veure Capítol 2).



**Figura 3.7.** Compostos pentacoordinats amb sistemes  $\pi$ -coordinats i esfera de coordinació definida emprant el centre de l'enllaç  $\pi$  com a posició de coordinació.

Per tenir una idea de l'importància relativa de la pentacoordinació al llarg de les sèries de transició, a la figura 3.8 es mostra el nombre de molècules cristal·logràficament independents trobades en el nostre conjunt d'estudi per a cadascun dels metalls de transició. Al gràfic podem veure clarament que la majoria de compostos pentacoordinats corresponen a metalls dels grups 8 al 12, especialment als

metalls de la primera sèrie de transició. No obstant això, remarcarem que s'han trobat estructures pentacoordinades per a tots els metalls de transició.



**Figura 3.8.** Distribució a través de les sèries de transició dels complexos pentacoordinats del conjunt estudiat.

### 3.4. Anàlisi de les estructures experimentals segons la configuració electrònica

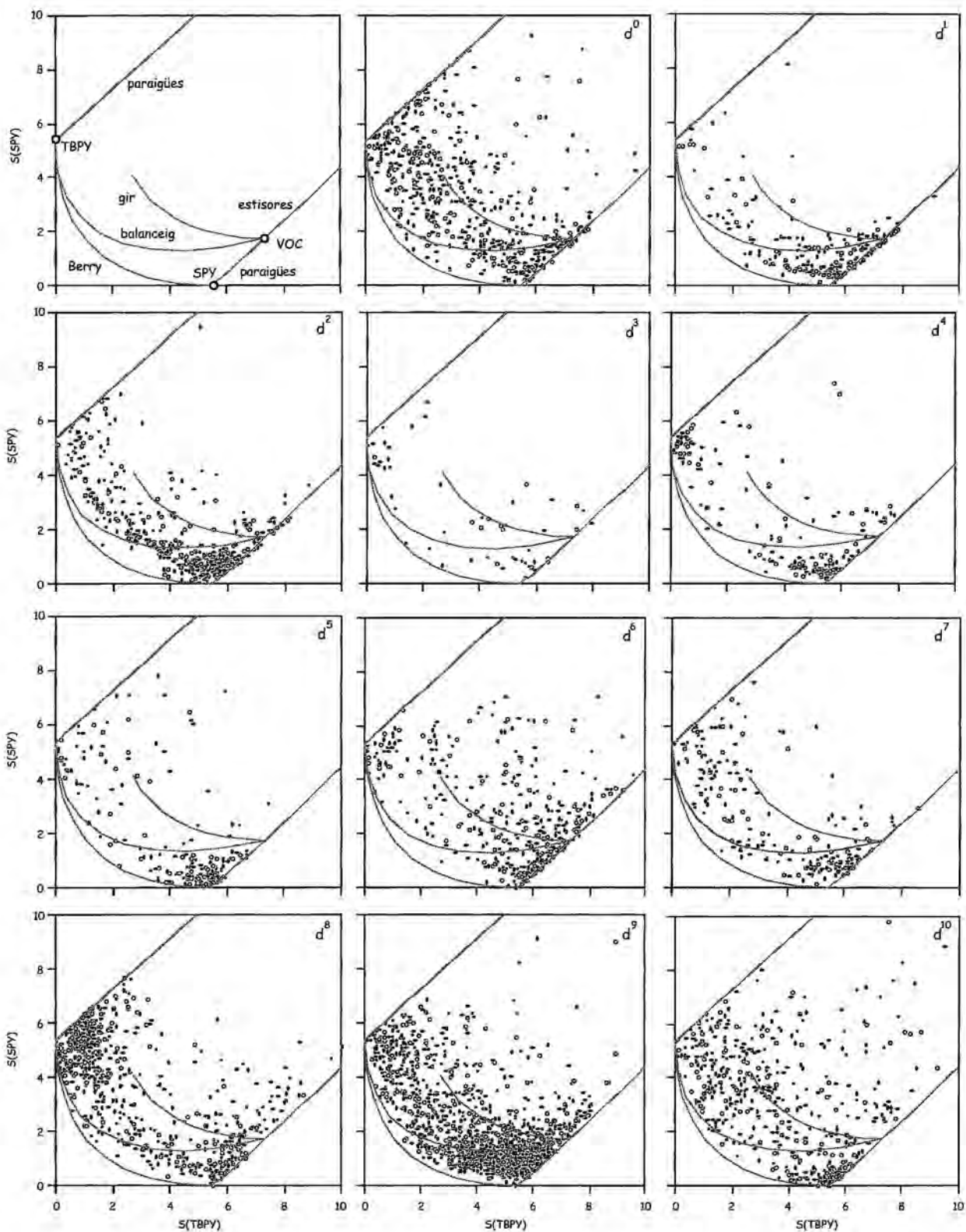
S'han obtingut les mesures de forma de totes les estructures pentacoordinades de metalls de transició recuperades en el nostre conjunt d'estudi, que s'han classificat en funció del nombre d'electrons  $d$  del metall. El nombre total d'estructures, així com la seva procedència (CSD o ICSD) i els metalls que s'han trobat per a cada configuració es mostren a la taula 3.1. Per determinar l'estat d'oxidació del metall i el nombre d'electrons  $d$ , s'ha fet una cerca per text a la base de dades buscant l'estat d'oxidació a través dels noms dels compostos. Per a aquelles en que aquesta informació no es troba disponible, s'ha fet un estudi estructura per estructura determinant manualment l'estat d'oxidació. Els resultats es mostren a la figura 3.10. Les estructures s'han classificat com a *TBPY*, *SPY* o *VOC* segons el valor més petit de les corresponents mesures de forma, sempre i quan aquest valor sigui més petit que 2.0. Les estructures que no s'han pogut classificar amb aquests criteris s'han intentat assignar al camí d'interconversió entre les dues estructures de referència (pseudorotació de Berry), emprant la funció de desviació (eq. 3.3), agafant com a

criteri de classificació que la desviació sigui igual o inferior a un 15% de la longitud del camí ( $\Delta \leq 0.15$ ). Les estructures que no s'han pogut classificar clarament amb aquests criteris s'indiquen com a "no assignades" a la taula 3.1.

| $d^n$        | Total       | CSD         | ICSD      | VOC        | TBPY        | SPY         | Berry      | No assign.  | Metalls   |
|--------------|-------------|-------------|-----------|------------|-------------|-------------|------------|-------------|---|
| 0            | 557         | 543         | 14        | 35         | 170         | 124         | 21         | 228         | La,Sc,Y,Hf,Ti,<br>Zr,Nb,Ta,V,Cr,Mo,<br>W,Re,Os    |
| 1            | 227         | 215         | 12        | 29         | 22          | 144         | 4          | 32          | Ti,Zr,Ta,V,Cr,<br>Mo,W,Re,Tc                      |
| 2            | 458         | 458         | 0         | 27         | 91          | 185         | 9          | 155         | Ti,Hf,Nb,Ta,V,<br>Cr;Mo,W,Mn,<br>Re,Tc,Os,Ru      |
| 3            | 54          | 54          | 0         | 14         | 16          | 10          | 7          | 14          | V,Cr,Mo,W,Mn,<br>Re,Tc,Fe,Os,Ru                   |
| 4            | 194         | 191         | 3         | 32         | 67          | 55          | 10         | 40          | V,Cr,Mo,W,Mn,<br>Re,Tc,Fe,Os,Ru,<br>Co,Ir,Rh      |
| 5            | 205         | 205         | 0         | 13         | 38          | 67          | 36         | 87          | Mn,Re,Fe,Os,Ru                                    |
| 6            | 402         | 401         | 1         | 140        | 45          | 71          | 21         | 146         | Pd,Pt,Cr,Mo,W,<br>Mn,Re,Tc,Fe,Os,Ru,<br>Co,Ir,Rh  |
| 7            | 211         | 211         | 0         | 38         | 62          | 56          | 7          | 55          | Ni,Mn,Re,Fe,Co,<br>Rh,Ir                          |
| 8            | 658         | 652         | 6         | 32         | 355         | 118         | 37         | 153         | Ni,Pd,Pt,Au,Cu,Cr,<br>Mn,Re,Fe,Os,Ru,<br>Ir,Co,Rh |
| 9            | 1497        | 1476        | 21        | 150        | 235         | 729         | 43         | 383         | Ni,Cu,Fe,Co,Ir,Rh                                 |
| 10           | 554         | 543         | 11        | 16         | 135         | 139         | 38         | 264         | Pt,Ag,Cu,Cd,Hg,<br>Zn,Fe                          |
| <b>Total</b> | <b>5017</b> | <b>4949</b> | <b>68</b> | <b>526</b> | <b>1236</b> | <b>1698</b> | <b>233</b> | <b>1557</b> |   |

**Taula 3.1.** Distribució de les estructures pentacoordinades analitzades d'acord amb la configuració electrònica i la seva assignació a octaedre vacant (*VOC*), bipiràmide triangular (*TBPY*) o piràmide de quadrada (*SPY*), així com aquelles que es poden assignar al camí de interconversió (pseudorotació de Berry), en funció de les seves mesures de forma.

Els mapes de forma *TBPY* vs *SPY* per a totes les configuracions electròniques es mostren a la figura 3.10.

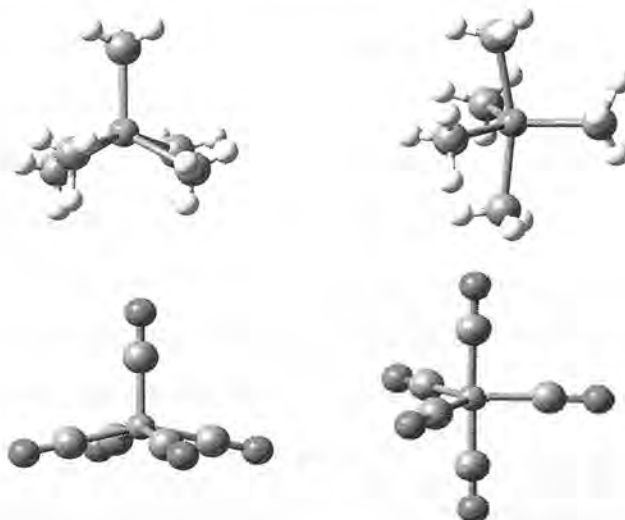


**Figura 3.10.** Mapes de forma per compostos  $ML_5$  d'acord amb la seva configuració electrònica. Les corbes corresponents a les distorsions de les geometries ideals es mostren al primer gràfic.

De l'observació dels mapes de forma podem concloure que no hi ha cap patró de comportament clar pels compostos pentacoordinats. Totes les configuracions electròniques tenen estructures properes a les tres figures de referència i no sembla haver-hi cap preferència estereoquímica clara en funció de la configuració electrònica. A més a més, tenim una elevada dispersió al voltant de les formes de referència. Malgrat aquesta dispersió estructural, les mesures de forma ens ofereixen una guia per trobar estructures amb geometries perfectes, o estructures que es troben en els camins d'interconversió entre les diferents formes de referència.

Així doncs, existeixen compostos amb geometria de bipiràmide triangular perfecta (*TBPY*) per a la majoria de les configuracions electròniques (excepte  $d^3$ ,  $d^7$  i  $d^9$ ) i amb geometria de piràmide quadrada perfecta (*SPY*) per a les configuracions  $d^2$ ,  $d^5$ ,  $d^6$ ,  $d^8$ ,  $d^9$  i  $d^{10}$ . L'anàlisi per mesures contínues de forma ens permet trobar alguns exemples interessants, com els compostos homolèptics  $[\text{TiMe}_5]^-$  i  $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ ,<sup>[3, 9, 10]</sup> amb configuracions  $d^0$  i  $d^8$  respectivament que presenten les dues geometries (*SPY* i *TBPY*) de coordinació perfectes respectivament (figura 3.11). El primer presenta les dues formes coexistint en la mateixa estructura cristal·lina, mentre que el segon presenta una o l'altre depenent del catió amb que cristal·litza.

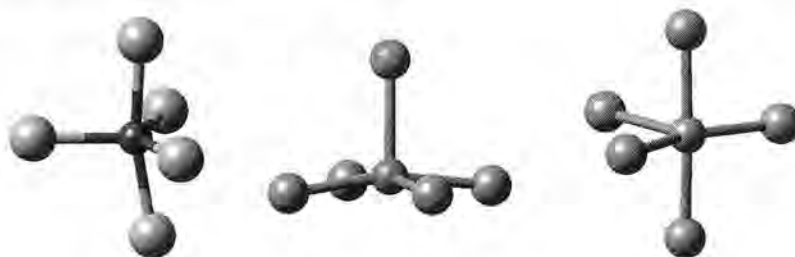
La majoria d'estructures que presenten entorn de coordinació d'octaedre vacant perfecte són compostos de  $\text{Rh}^{\text{III}}$  amb lligand porfirina o ftalocianina, amb l'excepció del compost de  $\text{Cr}^{\text{II}}$   $[\text{Cr}(\text{OH})(4\text{-mpyt})_4\text{Pt}]$ .<sup>[11]</sup> La geometria pentagonal no és gens comú, i només trobem dos compostos de  $\text{Ag}^{\text{I}}$  amb geometries properes al pentagon.<sup>[12, 13]</sup> En tots dos casos aquesta geometria ve forçada per un lligand pentadentat, que obliga al metall a adoptar aquesta disposició.



**Figura 3.11.** Estructures dels anions  $[\text{TiMe}_5]^-$  i  $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ ,<sup>[3,9,10]</sup> amb les geometries de piràmide quadrada i bipiràmide triangular.

Les mesures contínues de forma també ens permeten localitzar aquelles estructures que no tenen cap de les geometries ideals, però que estan localitzades en els camins d'interconversió entre elles. Aquests compostos moltes vegades són difícils d'assignar a una de les estructures de referència, especialment quan es troben en punts intermedis dels camins d'interconversió. Un dels avantatges de l'aplicació de les mesures de forma és que podem assignar aquestes estructures a una distorsió concreta, emprant l'equació de mínima distorsió i la funció de desviació, i ubicar-les en una posició concreta del camí, emprant la coordenada generalitzada d'interconversió entre poliedres (equació 3.4). Això ens dóna una molt millor descripció de la seva estereoquímica que si les intentem assignar a alguna de les figures de referència. Emprant aquestes equacions s'han pogut recuperar 20 estructures situades sobre la pseudorotació de Berry, 37 sobre el camí de piramidalització entre el *VOC* i la *SPY* i 52 sobre el camí de balanceig entre la *TBPY* i la *SPY*, amb una desviació dels corresponents camins d'interconversió inferior al 5% (veure taules A3.1.1, A3.1.2 i A3.1.3 a l'annex 3.1). Aquest valor de la funció de desviació ens permet assignar aquestes estructures al corresponent camí d'interconversió sense ambigüitat.

Per a cada conjunt d'estructures que es troben sobre els camins d'interconversió podem trobar molècules al llarg de tot el camí, com ho indiquen els corresponents valors de  $\varphi_{P \rightarrow T}$ , on P es el poliedre inicial i T el poliedre final. D'entre totes aquests, destaquem tres compostos que es troben molt propers al punt mig dels corresponents camins. El compost pentakis(*tert*-butilisocianida)-ferro(0),<sup>[14]</sup> amb un valor de  $\varphi_{TBPY \rightarrow SPY}$  del 50%, es troba exactament a mig camí entre la bipiràmide triangular i la piràmide quadrada. El compost (O-benzilalcohol)-(tetrakis(4-clorofenil)N-porfirinat)-zinc(II),<sup>[15]</sup> amb un valor de  $\varphi_{SPY \rightarrow VOC}$  del 49%, es troba al punt mig de la piramidalització entre les dues piràmides quadrades. Finalment, el compost bis(azido)-(2,6-bis(3,5-dimetilpirazol-1-ilmetil)piridina)-coure(II),<sup>[16]</sup> amb un valor de  $\varphi_{TBPY \rightarrow VOC}$  del 53%, es troba pràcticament al punt mig del mode de balanceig. Aquest tres compostos (figura 3.12) mostren com resoldre el problema d'assignació a una determinada estructura de referència, ja que els valors de les corresponents mesures de forma són propers a més d'un poliedre. En canvi, podem donar una descripció acurada dels mateixos definint la seva posició al llarg d'un determinat camí de distorsió



**Figura 3.12.** Entorn de coordinació del metall als compostos  $[\text{Fe}(\text{tBuCN})_5]$ ,<sup>[14]</sup>  $[\text{Zn}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH})(1,7,12,17-\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}-\text{porfinina})]$ <sup>[15]</sup> i  $[\text{Cu}(\text{L}^3)(\text{N}_3)_2]$  on  $\text{L}^3$  es 2,6-bis(3,5-dimetilpirazol-1-ilmetil)piridina, que es troben en el punt mig dels camins de pseudorotació de Berry, piramidalització i balanceig, respectivament.

L'anàlisi per configuració electrònica es resumeix a la figura 3.13. Les estructures s'han agrupat en dos blocs, aquelles que podem classificar com a bipiràmides triangulars, i aquelles que podem classificar com a piràmides, ja siguin *VOC* o *SPY*. En la figura podem observar les següents generalitats:

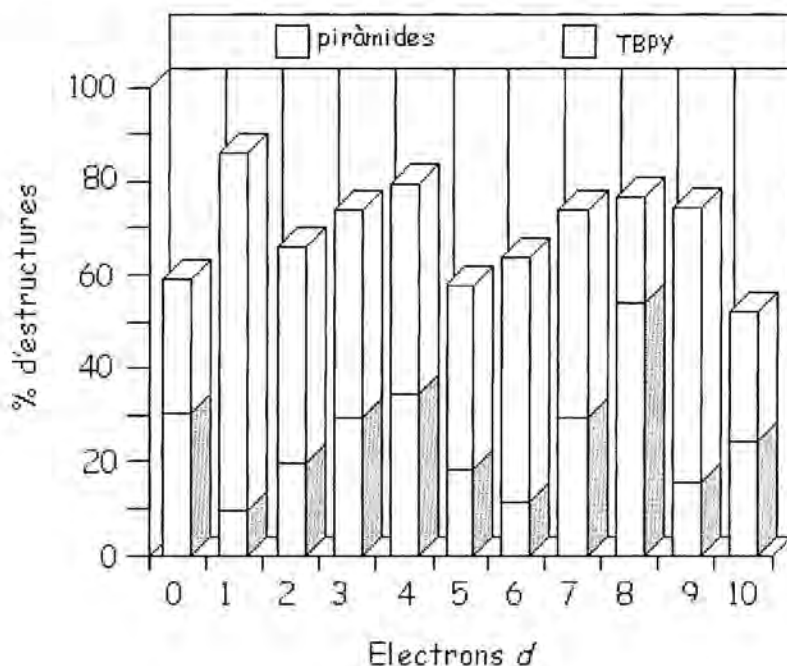
i) En general, les geometries piramidals (*VOC* i *SPY*) són més habituals que la geometria de bipiràmide triangular.

ii) Els complexos de metalls  $d^1$ ,  $d^2$ ,  $d^6$  i  $d^9$  tenen una marcada preferència per la configuració de piràmide quadrada.

iii) Els complexos de metalls  $d^0$ ,  $d^4$ ,  $d^7$  i  $d^{10}$  tenen percentatges semblants d'estructures de piràmide quadrada i bipiràmide triangular.

iv) Els complexos amb configuració electrònica  $d^6$  tenen una marcada preferència per la geometria d'octaedre vacant.

v) La configuració electrònica  $d^8$  és l'única que prefereix la coordinació en forma de bipiràmide triangular, excepte en el cas en què tinguem dos lligands de tipus  $\pi$ , situació en la qual aquesta preferència s'inverteix a favor de la piràmide quadrada.

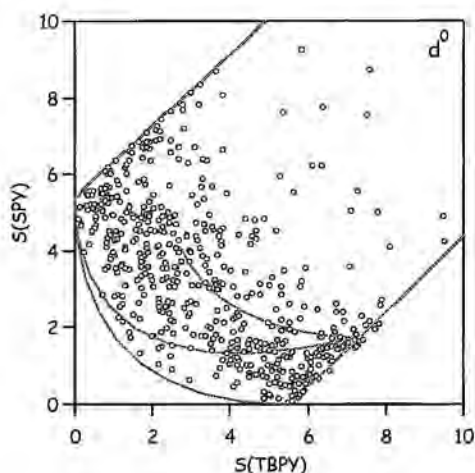


**Figura 3.13.** Distribució de les estructures de complexos pentacoordinats d'acord amb la configuració electrònica de l'àtom metàl·lic. El percentatge d'estructures que manca per arribar al 100% es correspon a estructures no assignades.

A continuació es discutiran algunes particularitats per a cadascuna de les configuracions electròniques.

### Configuració $d^0$ :

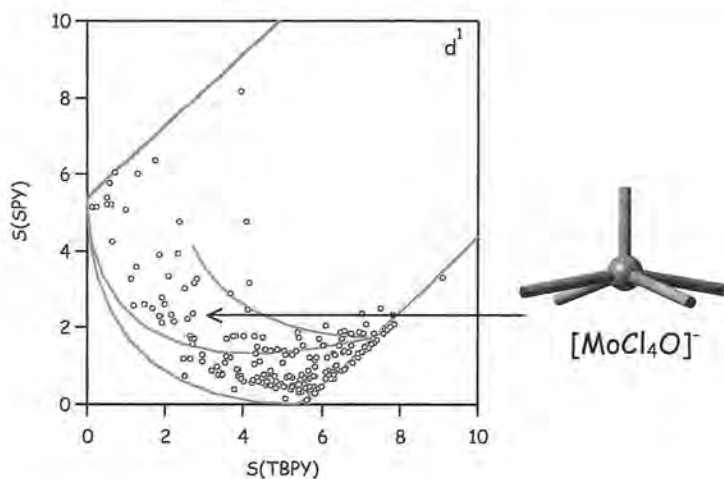
Podem observar (figura 3.14) que no hi ha una preferència estructural clara per aquesta configuració electrònica envers cap de les tres figures de referència. Malgrat això, i d'acord amb el nostre criteri de classificació, tenim aproximadament el mateix nombre d'estructures *TBPY* que *SPY*, i un gran nombre d'estructures que no podem assignar emprant aquest criteri. Aquesta dispersió indica que no hi ha cap preferència clara a l'hora de triar entre les formes de referència *TBPY* i *SPY*.



**Figura 3.14.** Mapa de forma per la configuració electrònica  $d^0$ .

### Configuració $d^1$ :

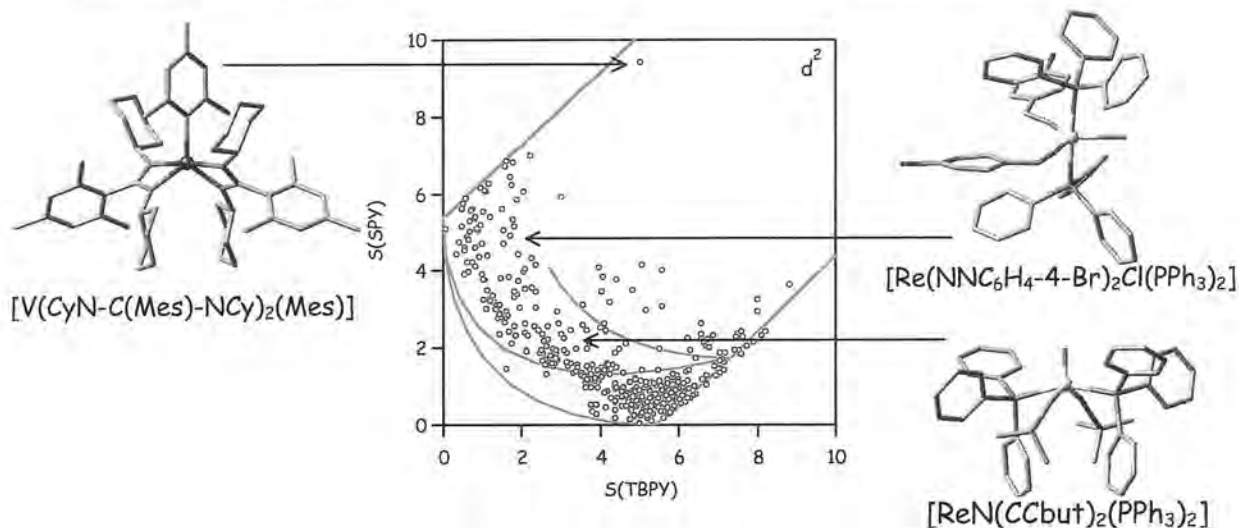
Aquesta configuració mostra una marcada preferència per la piràmide quadrada (figura 3.15). Un gran nombre d'estructures experimentals es poden classificar com a *SPY*, si bé fins un 10% dels fragments són bipiràmides triangulars. Existeix un 13% d'estructures que no poden classificar-se d'acord amb els nostres criteris, però en totes elles tenim restriccions imposades per lligands bi, tri o tetradentats, o diferències importants entre les diferents distàncies metall-ligand, degudes a la presència de lligands amb enllaços dobles o triples cap al metall. Aquest és el cas de l'anió  $[\text{MoCl}_4\text{O}]^-$ ,<sup>[17]</sup> amb un enllaç Mo-O curt, que té una geometria força propera a la piràmide quadrada ( $S(\text{SPY}) = 2.2$ ), però amb una diferència entre la distància d'enllaç més llarga i la més curta de 0.74Å.



**Figura 3.15.** Mapa de forma per la configuració electrònica  $d^1$ . S'indica la posició de l'anion  $[\text{MoCl}_4\text{O}]^-$ , amb geometria propera a la piràmide quadrada.

### Configuració $d^2$ :

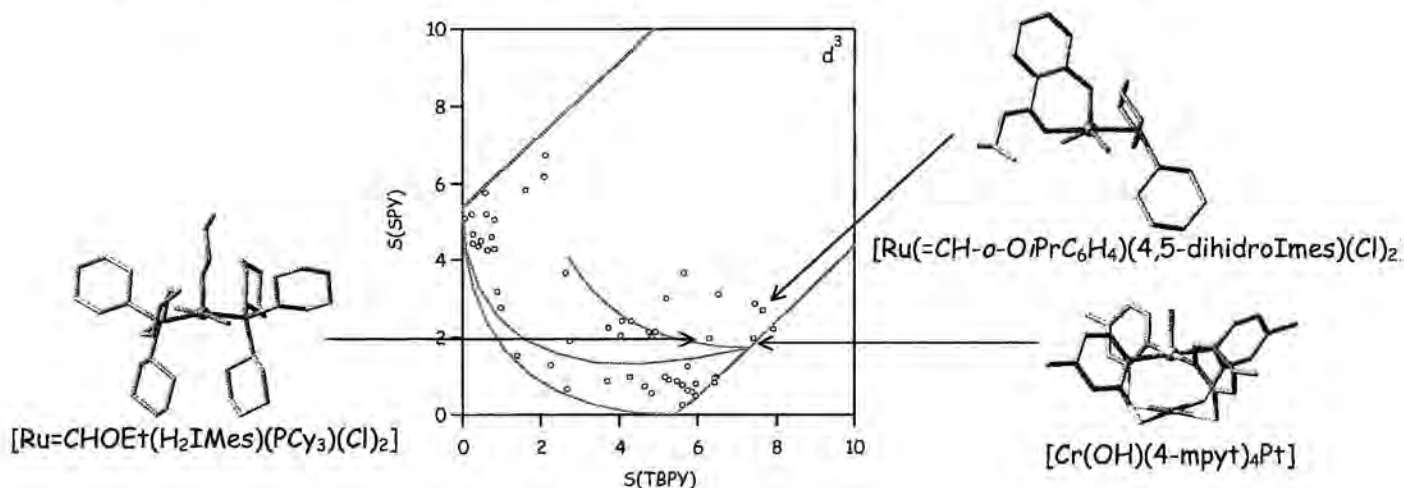
De nou, aquesta configuració electrònica té una marcada preferència per la piràmide quadrada, tot i que un cop més trobem un significatiu 20% d'estructures experimentals que poden ser classificades com a bipiràmide triangular (figura 3.16). També aquest cop trobem estructures que no podem classificar segons els nostres criteris, però amb valors de les corresponents mesures de forma propers al llindar establert. Aquest és el cas del compost  $[\text{Re}(\text{NNC}_6\text{H}_4\text{-4-Br})_2\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$ ,<sup>[18]</sup> amb un valor de  $S(\text{SPY}) = 2.02$ , però amb una diferència entre la distància metall-ligand més llarga i la més curta de  $0.66\text{\AA}$ , factor responsable en part de l'elevat valor de la mesura de forma, o el cas del compost  $[\text{ReN}(\text{CCbut})_2(\text{PPh}_3)_2]$ ,<sup>[19]</sup> amb una  $S(\text{SPY}) = 2.07$  i una diferència entre la distància d'enllaç més llarga i la més curta de  $0.80\text{\AA}$ . En tots aquests casos trobem metalls de la segona o tercera sèrie de transició, amb un o més enllaços metall-ligand dobles o triples. També trobem el compost  $[\text{V}(\text{CyN-C}(\text{Mes})\text{-NCy})_2(\text{Mes})]$ <sup>[20]</sup> que cau al llarg de la distorsió de paraigües però força lluny de l'estructura *TBPY*. Una inspecció acurada del compost mostra que aquest elevat grau de distorsió es deu a la presència de dos lligands bidentats amb un mos normalitzat petit (1.05), que introdueixen una forta distorsió en l'esfera de coordinació del vanadi, i combinat amb les restriccions estèriques que introdueix el grup mesitil, que determinen l'entorn de coordinació girat pel vanadi.



**Figura 3.16.** Mapa de forma per la configuració electrònica  $d^2$ . Posició en el mapa dels compostos  $[\text{Re}(\text{NNC}_6\text{H}_4\text{-4-Br})_2\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$  i  $[\text{ReN}(\text{CCbut})_2(\text{PPh}_3)_2]$  amb geometries properes a la *TBPY* i a la *SPY* però amb una distància d'enllaç metall-ligand molt més curta que les altres distàncies, i estructura del compost  $[\text{V}(\text{CyN-C}(\text{Mes})\text{-NCy})_2(\text{Mes})]$ , fortament distorsionat pels lligands bidentats.

### Configuració $d^3$ :

S'han trobat poques estructures experimentals amb aquesta configuració electrònica (figura 3.17), però les trobades semblen indicar que tots els poliedres de referència, octaedre vacant, piràmide quadrada i bipiràmide triangular, són possibles ja que trobem un nombre similar d'estructures per a cadascun d'ells. Observant el mapa de forma, podem identificar un conjunt d'estructures properes a l'octaedre vacant. L'estudi en detall d'aquesta família ens permet distribuir aquests compostos en tres grups: i) el compost  $[\text{Cr}(\text{OH})(4\text{-mpyt})_4\text{Pt}]$  (*Hmpyt* = 4-metilpiridina-2-tiol),<sup>[11]</sup> que poseeix un lligand tetradentat que imposa la geometria *VOC*, ii) la família de alquilidens  $[\text{Ru}=\text{CR}_1\text{R}_2(\text{H}_2\text{Imes})(\text{PCy}_3)(\text{Cl})_2]$  ( $\text{H}_2\text{Imes}$  = 1,3-dimesitil-4,5-dihidroimidazol-2-ilide; *Cy* = ciclohexil),<sup>[21, 22]</sup> i iii) la família  $[\text{Ru}(\text{=CH-}o\text{-O'PrC}_6\text{H}_4)(4,5\text{-dihidroImes})(\text{Cl})_2]$ <sup>[22, 23]</sup> amb lligands bidentats que introdueixen una distorsió de desviació de l'eix en el lligand axial respecte de la geometria *VOC* (figura 3.17).



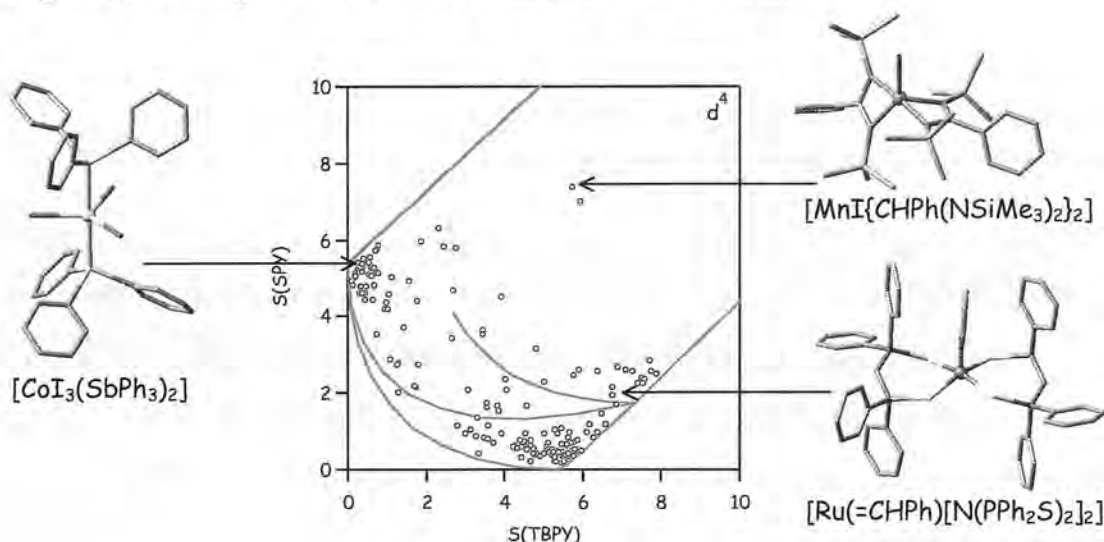
**Figura 3.17.** Mapa de forma per la configuració electrònica  $d^4$ . S'indica la posició dels compostos  $[Cr(OH)(4-mpyt)_4Pt]$ ,  $[Ru=CHOEt(H_2IMes)(PCy_3)(Cl)_2]$  i  $[Ru(=CH-o-OPrC_6H_4)(4,5-dihidroImes)(Cl)_2]$ , amb geometries properes al VOC.

### Configuració $d^4$ :

La configuració electrònica  $d^4$  mostra una distribució d'estructures segregada entre la piràmide quadrada i la bipiràmide triangular (figura 3.18), amb dos grans grups d'estructures al voltant dels dos poliedres de referència. En conseqüència, un gran nombre d'estructures les podem classificar com a  $SPY$ , i un nombre similar d'estructures es poden classificar com a  $TBPY$ . Si mirem el corresponent diagrama de Walsh per la pseudorotació de Berry (annex 3.2), hom esperaria que la geometria predominant fos la  $TBPY$ , però l'informació experimental mostra que tenim més estructures  $SPY$   $d^4$  que  $TBPY$ . El diagrama de Walsh ens fa pensar que la geometria  $TBPY$  probablement estigui afavorida per els estats de spin  $S = 0$  i  $S = 2$ . Malgrat això només s'han trobat compostos<sup>[24, 25]</sup> propers a la  $TBPY$  amb moments magnètics compatibles tan sols amb l'estat de spin  $S = 2$ . Aquest és el cas del compost  $[CoI_3(SbPh_3)_2]$ ,<sup>[26]</sup> amb una  $S(TBPY) = 0.11$  i un moment magnètic de  $4.4 \mu_B$ . Això fa concloure que no podem relacionar d'una manera senzilla geometria i estat de spin per a aquesta configuració electrònica.

El grup d'estructures que poden ser classificades com a  $VOC$ , es poden dividir en dos subgrups: i) aquelles estructures que pertanyen a la família d'alquilidens  $[Ru(=CR_2)Cl_2PR_3]$  i ii) aquelles que tenen un o dos lligands bidentats, com els

compostos  $[\text{RuCl}_2(\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})\text{P}^i\text{Pr}_3]$  [27] o  $[\text{Ru}(\text{=CHPh})[\text{N}(\text{PPh}_2\text{S})_2]_2]$ . [28] Dues estructures semblen escapar del comportament general, ja que es troben força allunyades de les estructures de referència en el mapa de forma (figura 3.18). Una inspecció detallada mostra que ambdues tenen fortes restriccions imposades per lligands bidentats. Una d'elles té dos lligands  $\text{N,N}'$ -(trimetilsilil)benzamidinat, [29] amb un mos normalitzat de 1.10, que tanquen els angles d'enllaç de la bipiràmide triangular i forcen el compost a distorsionar-se per evitar la congestió estèrica que introdueixen els substituents trimetilsilil.



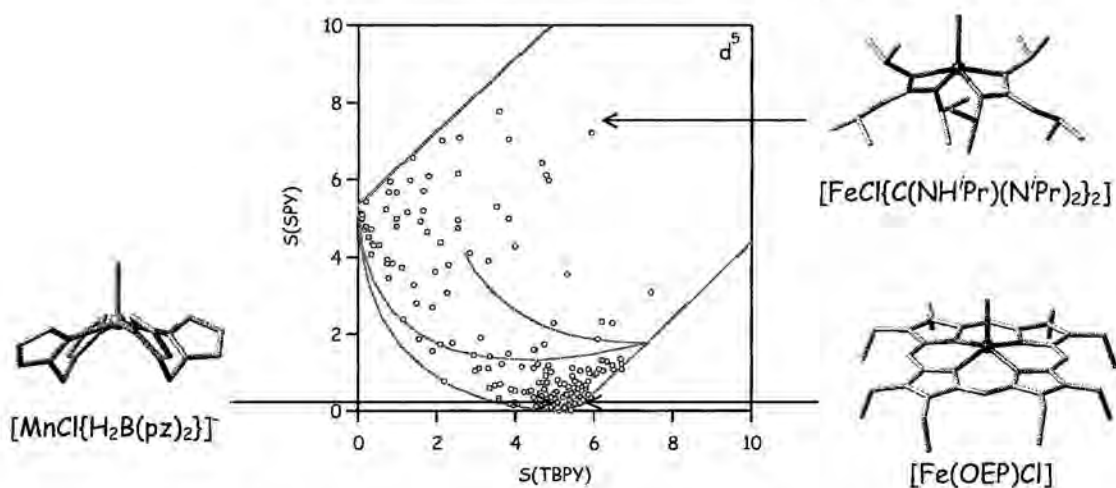
**Figura 3.18.** Mapa de forma per la configuració electrònica  $d^4$ . S'indica la posició del compost  $[\text{CoI}_3(\text{SbPh}_3)_2]$ , amb geometria  $\text{TBPY}$ , el compost  $[\text{Ru}(\text{=CHPh})[\text{N}(\text{PPh}_2\text{S})_2]_2]$ , amb geometria  $\text{VOC}$  i el compost  $[\text{MnI}\{\text{CHPh}(\text{NSiMe}_3)_2\}_2]$ , amb dos lligands bidentats amb substituents voluminosos, que forcen la molècula a tenir un elevat grau de distorsió.

#### Configuració $d^5$ :

La configuració electrònica  $d^5$  mostra una clara preferència per a la geometria de coordinació de piràmide quadrada (figura 3.19). El mapa de forma mostra que un gran conjunt de les estructures experimentals es poden classificar com a  $\text{SPY}$  o  $\text{SPY}$  moderadament distorsionades. Molts d'aquests compostos estan ben caracteritzats des del punt de vista magnètic, i presenten estat de spin alt ( $S = 5/2$ ) (per exemple, moments magnètics de  $6.01 \mu_B$ , [30] i  $5.70 \mu_B$  [31]). També podem trobar compostos de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  amb lligands porfirina, emprats com a models del grup hemo, que tenen angles lligand axial-Fe-N en el ventall  $101.4\text{-}104.9^\circ$ , clarament allunyats dels valors ideals de

l'octaedre vacant ( $90^\circ$ ). De fet, analitzant el conjunt d'estructures  $d^5$  només podem trobar dues estructures que es poden classificar com a *VOC*. D'això podem deduir que la piràmide quadrada afavorida per aquesta configuració electrònica és la *SPY*. Aquesta preferència estructural està d'acord amb el diagrama de Walsh per la interconversió *SPY* i *VOC* (annex 3.2).

En el mapa de forma (figura 3.19) podem veure que hi ha una forta dispersió d'estructures al voltant de la *TBPY*. La informació corresponent al moment magnètic mostra que l'estat de spin és  $S = 5/2$ ,<sup>[32, 33]</sup> habitual per aquesta geometria. Les fortes desviacions de l'estructura de referència es deuen a que molts d'aquests fragments tenen lligands bi-,<sup>[34]</sup> tri-,<sup>[35]</sup> tetra-,<sup>[36]</sup> o pentadentats,<sup>[37]</sup> que introdueixen fortes restriccions estèriques en l'entorn del metall. Aquest efecte és, un cop més, especialment fort en compostos amb lligands bidentats amb mos normalitzats petits i problemes de congestió estèrica degut a la presència de substituents voluminosos, com en el cas de  $[\text{FeCl}\{\text{C}(\text{NH}^i\text{Pr})(\text{N}^i\text{Pr})_2\}_2]$ <sup>[38]</sup>, al qual els lligands bidentats tenen un mos normalitzat de 1.08 i estan forçats a girar per la presència dels grups isopropil.

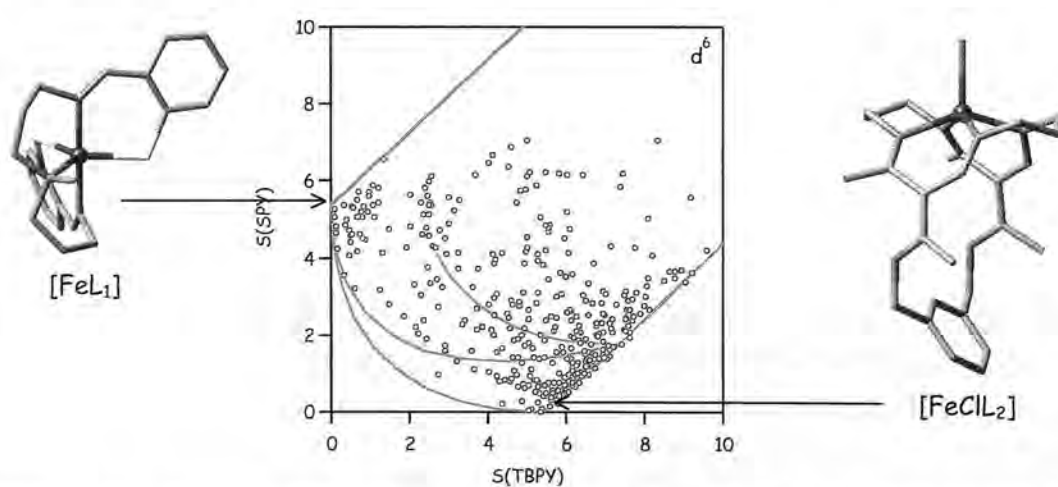


**Figura 3.19.** Mapa de forma per la configuració electrònica  $d^5$ . S'indica la posició dels compostos  $[\text{MnCl}\{\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2\}]$  i  $[\text{Fe}(\text{OEP})\text{Cl}]$ , amb geometria de piràmide de base quadrada i  $S = 5/2$  i del compost  $[\text{FeCl}\{\text{C}(\text{NH}^i\text{Pr})(\text{N}^i\text{Pr})_2\}_2]$ , amb dos lligands bidentats amb substituents voluminosos que introdueixen un elevat grau de distorsió.

### Configuració $d^6$ :

Aquesta configuració electrònica mostra una clara preferència per l'entorn de coordinació d'octaedre vacant (figura 3.20). Un gran nombre d'estructures es poden

classificar com a *VOC* o *VOC* lleugerament distorsionat. Només trobem un petit conjunt d'estructures al voltant de la bipiràmide triangular, i tenen una forta dispersió al voltant del poliedre de referència deguda a diferents tipus i graus de distorsió. L'estudi d'aquest conjunt d'estructures experimentals mostra que un 36% del conjunt no es pot classificar d'acord amb els nostres criteris. Malgrat això, una inspecció del mapa de forma indica que hi ha un grup significatiu d'estructures que es troba al llarg de la distorsió de piramidalització que ens porta de la *SPY* al *VOC*. Un estudi d'aquest conjunt d'estructures mostra que podem trobar fragments al llarg de tot aquests camí, amb angles  $\tau$  (l·ligand axial-metall-l·ligand equatorial) entre  $107.4^{[39]}$  i  $90.2^{[40]}$ . Caldria esperar que els estats singlet i triplet tinguessin diferents geometries per a aquesta configuració electrònica. No obstant això, un cop més no disposem de prou informació experimental per contrastar aquesta hipòtesi, i només s'ha trobat informació per a l'estat quintuplet. Aquest és el cas del compost de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  amb un l·ligand macrocíclic,<sup>[41]</sup> que té una  $S(\text{SPY}) = 0.22$  i un moment magnètic de  $5.38 \mu_{\text{B}}$ , i del compost amb l·ligand macrocíclic pentadentat de  $\text{Fe}^{\text{II}}$ ,<sup>[42]</sup> amb  $S(\text{TBPY}) = 0.49$  i un moment magnètic de  $5.15 \mu_{\text{B}}$ , tots dos compatibles amb un estat de spin  $S = 2$  (figura 3.20). Un cop més, sembla que les fortes distorsions trobades per molts d'aquests fragments es deuen a restriccions estèriques imposades per l·ligands bi-,<sup>[43]</sup> tri-,<sup>[44]</sup> tetra-<sup>[45]</sup> o pentadentats.<sup>[46]</sup>

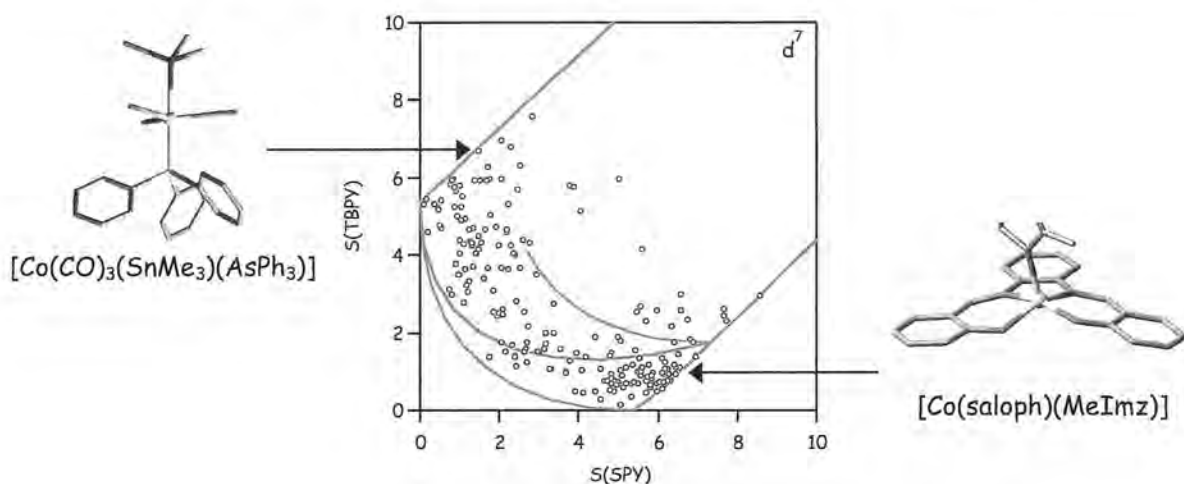


**Figura 3.20.** Mapa de forma per la configuració electrònica  $d^6$ . S'indica la posició del composts amb l·ligands macrocíclics  $[\text{FeL}_1]$  ( $L_1 = \text{N,N}'\text{-4-metil-4-azaheptà-1,7-diil-bis(tiosalicilideneiminat)-N,N',N'',S,S}'$ ) i  $[\text{FeClL}_2]$  ( $L_2 = \text{octaetilazaporfirinat}$ ) amb geometries de *TBPY* i *SPY* perfectes respectivament, i moments magnètics compatibles amb  $S = 2$ .

### Configuració $d^7$ :

Entre els compostos amb aquesta configuració electrònica trobem aproximadament el mateix nombre de fragments amb geometria *SPY* que amb geometria *TBPY*, i un nombre prou significatiu d'estructures amb geometria *VOC* (figura 3.21). La forta dispersió de les estructures que es troben al voltant del poliedre de referència *TBPY* es pot atribuir a restriccions estèriques imposades pels lligands. Una inspecció del mapa de forma mostra que pràcticament no hi ha estructures que siguin perfectament *SPY* ni perfectament *VOC*, però que hi ha nombroses estructures en el camí de piramidalització que ens porta de l'una a l'altra. El punt interessant és que si observem el diagrama de Walsh (annex 3.2) per aquesta distorsió, podem esperar un canvi en l'estat de spin amb el grau de piramidalització per aquesta configuració electrònica. D'acord amb això, la *SPY* ( $\tau = 105^\circ$ ) hauria de tenir  $S = 3/2$ , mentre que el *VOC* ( $\tau = 90^\circ$ ) hauria de tenir ser  $S = 1/2$ . La informació experimental disponible <sup>[47, 48]</sup> confirma aquesta hipòtesi i ens dóna algun exemple força interessant, com el compost 2-metilimidazol-(N,N'-o-fenil-bis(salicilendiminat))-cobalt(II),<sup>[49]</sup> que exhibeix una transició de spin, amb un moment magnètic a alta temperatura de  $4.19 \mu_B$  (consistent amb  $S = 3/2$ ), i un moment magnètic a baixa temperatura de  $2.05 \mu_B$  (consistent amb  $S = 1/2$ ) (figura 3.21).

Les estructures que no podem classificar d'acord amb els nostres criteris tenen totes restriccions estèriques imposades per lligands bi-, tri-, tetra- o pentadentats. Existeix només un compost de Co(II) amb cinc lligands monodentats que té estructura de *TBPY* amb un cert grau de distorsió ( $S(TBPY) = 2.81$ ), degut aquest cop a les diferents distàncies del metall als lligands axials ( $2.56 \text{ \AA}$  i  $2.29 \text{ \AA}$ ) i als lligands equatorials (promig de  $1.75 \text{ \AA}$ ) (figura 3.21).



**Figura 3.21.** Mapa de forma per la configuració electrònica  $d^7$ . S'indica la posició del compost  $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{SnMe}_3)(\text{AsPh}_3)]$  amb geometria de TBPY i del compost 2-metilimidazol-(N,N'-o-fenil-bis(salicilaldiminat))-cobalt(II) que presenta transició de spin i geometria intermèdia entre SPY i VOC.

#### Configuració $d^8$ :

Aquesta configuració electrònica mostra una marcada preferència estructural per la bipiràmide triangular (figura 3.22). La majoria de les estructures les podem classificar com a TBPY o TBPY lleugerament distorsionada. Això es coherent amb el diagrama de Walsh (annex 3.2), ja que tant en l'estat singulet com en el triplet la TBPY és una estructura de menor energia que la SPY. Podem trobar també algunes estructures que segueixen el camí de Berry cap a la piràmide quadrada, desviant-se molt poc del camí d'interconversió (figura 3.22).<sup>[50]</sup> Igual que en la configuració  $d^0$ , també aquí podem trobar exemples de molècules que poden presentar els dos entorns de coordinació, com és el cas de l'anió  $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ , que pot tenir geometria de piràmide quadrada<sup>[10]</sup> o de bipiràmide triangular.<sup>[51]</sup>

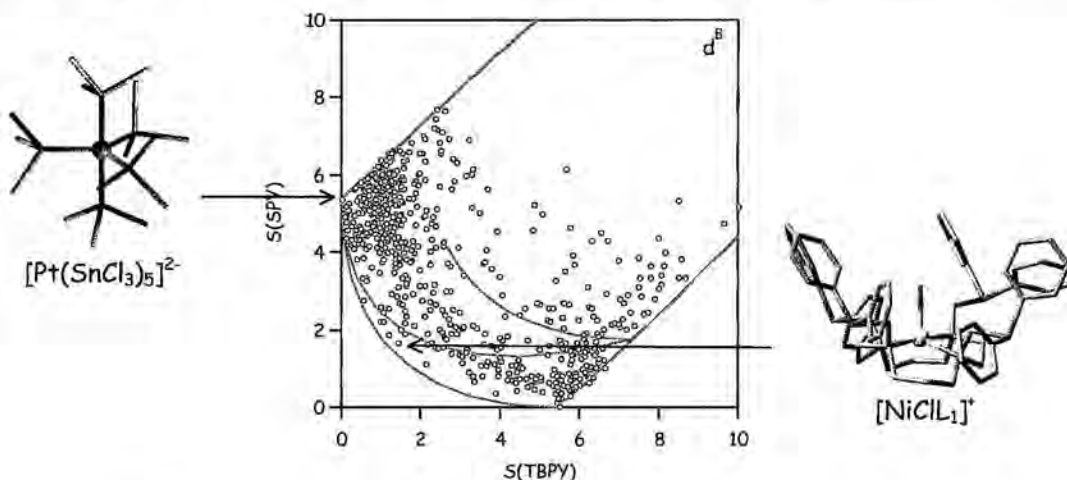
En aquest cas, tot i que el nombre de piràmides quadrades i d'octaedres vacants no és menyspreable, només trobem una estructura TBPY perfecta (figura 3.21),<sup>[52]</sup> i el que sí trobem en canvi són diversos fragments aliniats al llarg del camí de piramidalització que porta de la SPY al VOC. En aquest cas l'informació disponible no mostra cap correlació entre l'estat de spin i el grau de piramidalització, si bé és cert que moltes de les estructures es troben a mig camí entre els dos poliedres de referència, amb angles  $\tau$  que varien entre  $92.4^\circ$  i  $101.8^\circ$ .<sup>[1]</sup> Tot i que la configuració

$d^8$  és una singularitat dintre de la pentacoordinació, ja que prefereix la geometria *TBPY* abans que la geometria *SPY*, aquesta pauta només es manté per compostos amb cinc lligands  $\sigma$  donadors, o amb quatre lligands  $\sigma$  donadors i un  $\pi$  coordinat. En canvi, en compostos amb tres lligands  $\sigma$  donadors i dos  $\pi$  coordinats aquesta tendència s'inverteix, i la piràmide quadrada torna a ser el poliedre de coordinació que més estructures presenten. Aquets resultats es troben resumits en la taula 3.2

| Estructures $d^8$      | $N_{\text{total}}$ | <i>TBPY</i> | <i>SPY</i> | % <i>TBPY</i> | % <i>SPY</i> |
|------------------------|--------------------|-------------|------------|---------------|--------------|
| $ML_5$                 | 652                | 350         | 350        | 53.6          | 24.5         |
| $ML_4(\text{alquè})$   | 186                | 115         | 3          | 61.8          | 1.6          |
| $ML_3(\text{alquè})_2$ | 515                | 29          | 216        | 5.6           | 41.9         |

**Taula 3.2.** Estereoquímica de les estructures experimentals  $d^8$ . El conjunt  $ML_5$  inclou les estructures amb cinc lligands  $\sigma$ -donadors. El conjunt  $ML_4(\text{alquè})$  inclou les estructures amb quatre lligands  $\sigma$ -donadors i un  $\pi$  coordinat. El conjunt  $ML_3(\text{alquè})_2$  inclou les estructures amb tres lligands  $\sigma$ -donadors i dos  $\pi$  coordinats.

Igual que en casos anteriors, les desviacions més notables respecte de les estructures de referència es deuen a la presència de lligands bi-, tri-, tetra- o pentadentas, o a l'existència de distàncies d'enllaç metall-lligand molt diferents



**Figura 3.22.** Mapa de forma per la configuració electrònica  $d^8$ . S'indica la posició del compost  $[Pt(SnCl_3)_5]^{2-}$  amb geometria *TBPY* perfecta i del compost  $[[NiClL_1]^+$  ( $L_1 = 1,4,8,11$ -tetrakis(difenilfosfinometil)-1,4,8,11-tetraazaciclotetradecà) que es troba al punt mig del camí de Berry per la interconversió entre *TBPY* i *SPY*.

*Configuració  $d^9$ :*

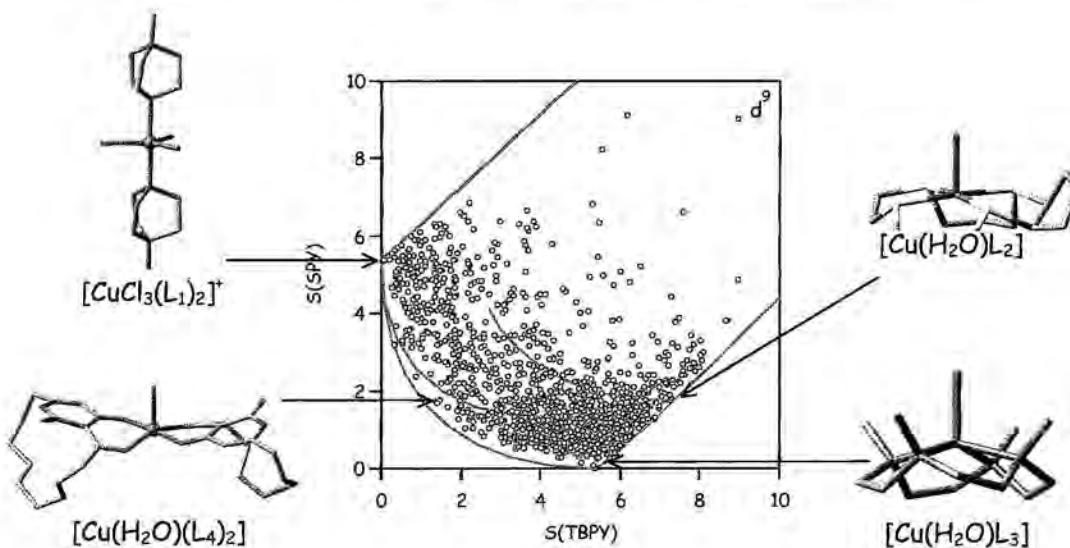
Tot i que per a aquesta configuració electrònica existeix una marcada preferència per la geometria de piràmide quadrada, podent-se classificar com a *SPY* pràcticament la meitat de les estructures, el mapa de forma (figura 3.23) ens indica que tenim una forta variabilitat estructural associada a una elevada plasticitat de l'esfera de coordinació. Això es confirma per l'elevat percentatge d'estructures que no podem classificar d'acord amb els nostres criteris (25.8%). Malgrat tot, podem trobar exemples d'estructures que presenten entorns de coordinació perfectes, tant de bipiràmide triangular a  $[\text{Cu}(\text{LCH}_3)_2\text{Cl}_3]\text{ClO}_4$  (on  $\text{LCH}_3$  és N-metil-1,4-diazabiclo[2.2.2]octoni) (figura 3.23),<sup>[53]</sup> com de piràmide quadrada a  $[\text{Cu}(\text{Me}_4[12]\text{aneN}_4)\text{H}_2\text{O}](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , (on  $\text{Me}_4[12]\text{aneN}_4$  és l'anell de 12 baules 1,4,7,10-tetrametil-1,4,7,10-tetraazaciclododecà)<sup>[54]</sup> o d'octaedre vacant al perclorat d'aqua (cis-2,3-ciclopentà-1,4,8,11-tetratiacicotetradecà)coure(II) (figura 3.23).<sup>[55]</sup> És important observar que en totes dues piràmides, el factor clau que determina la geometria piramidal és la presència d'un lligand tetradentat que força aquesta geometria, com es pot veure il·lustrat a la figura 3.23 (veure secció sobre l'influència dels lligands). El grau de piramidalització el podem interpretar a partir del diagrama de Walsh per a la interconversió de la *SPY* en *VOC* (annex 3.2), que prediu una major estabilitat per angles més propers a la piràmide quadrada que per l'octaedre vacant. Això queda confirmat pel major nombre d'estructures amb entorn de coordinació de piràmide quadrada.

Igual que en casos anteriors podem trobar estructures que es troben perfectament aliniedes al llarg del camí de pseudorotació de Berry, amb diferents graus de distorsió, amb fins i tot algun cas isomorf respecte la *TBPY* i la *SPY*, com el compost (R,R)-aqua-bis(2,13-dioxo-12-oxabiclo(9.2.2)pentadeca-1(14),11(15)-dien-14-olat) coure(II) (figura 3.23),<sup>[56]</sup> que té una  $\phi_{\text{SPY},\text{TBPY}}$  de 54.7%, pràcticament a mig camí de la pseudorotació de Berry.

També podem trobar exemples d'estructures amb diferents valors de l'angle  $\tau$ , al camí que interconverteix la *SPY* i el *VOC*. Trobem estructures amb angles  $\tau$  promig que oscil·len entre 93.1 i 96.7°. També trobem algun exemple interessant, com el

compost azido-tetrakis( $\beta$ -colidina)-coure(II),<sup>[57]</sup> que es troba a  $\phi_{VOC,SPY} = 55.5\%$ , amb un valor de l'angle  $\tau$  de  $96.73^\circ$ , molt pròxim al valor ideal del punt mig de piramidalització per la interconversió del *VOC* i la *SPY*.

Les estructures que es troben més fortament distorsionades i lluny de les figures de referència presenten lligands bi-,<sup>[58]</sup> tri-,<sup>[59]</sup> tetra-<sup>[60]</sup> o pentadentats<sup>[61]</sup>, que introdueixen fortes restriccions en l'esfera de coordinació del metall.



**Figura 3.23.** Mapa de forma per la configuració electrònica  $d^9$ . S'indica la posició dels compostos  $[CuCl_3(L_1)_2]^+$  ( $L_1 = 1,4$ -diazabisciclo(2.2.2)octoni),  $[Cu(H_2O)L_2]$  ( $L_2 = (1,4,7,10$ -tetrametil-1,4,7,10-tetra-azaciclododecà) i  $[Cu(H_2O)L_3]$  ( $L_3 = cis$ -2,3-ciclopentà-1,4,8,11-tetrafiaclotetradecà) amb geometries *TBPY*, *SPY* i *VOC* perfectes respectivament. També s'indica la posició del compost  $[Cu(H_2O)(L_4)_2]$  ( $L_4 = 2,14$ -dioxo-13-oxabisciclo(10.2.2)hexadeca-1(15),12(16)-dien-15-olat), pràcticament a mig camí de la pseudorotació de Berry.

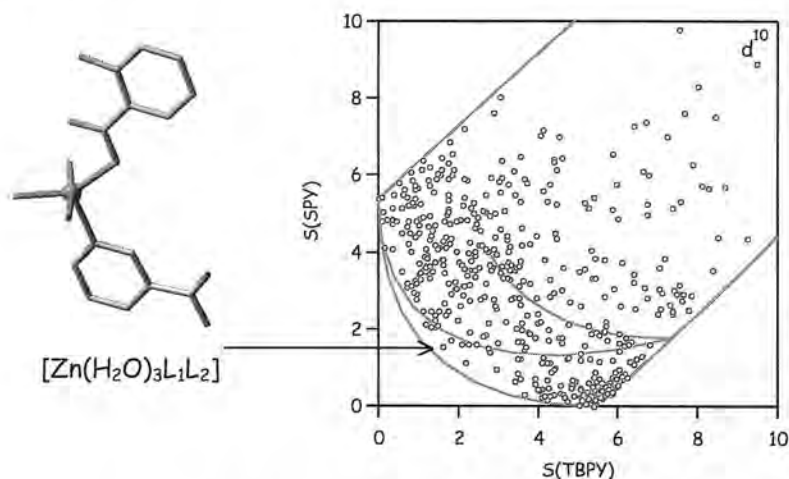
#### Configuració $d^{10}$ :

No s'observa cap preferència estructural clara per a aquesta configuració electrònica (figura 3.24). El nombre d'estructures que podem classificar com a piràmides quadrades és aproximadament igual al d'estructures que podem classificar com a bipiràmides triangulars (aproximadament un 25% de les estructures es poden classificar com a *SPY* i un altre 25% com a *TBPY*), si bé és cert que la dispersió entorn de la bipiràmide triangular és molt més gran que la dispersió al voltant de la

piràmide quadrada, com s'observa al mapa de forma. Molt poques estructures es poden classificar com a octaedres vacants, i el camí de distorsió de piramidalització que interconverteix les dues piràmides es despobla a mesura que ens apropem al *VOC*. De fet, l'estructura amb configuració electrònica  $d^{10}$  més propera a l'octaedre vacant ja presenta una  $S(VOC)$  de 0.40, indicativa de què l'estructura ja està força distorsionada (angle  $\tau = 89.7^\circ$ , que indica una distorsió de paraigües).

Podem trobar alguns exemples d'estructures que es troben al camí de pseudorotació de Berry, com el compost triaqua-(O-salicilat)-(N-nicotinamida)-zinc(II),<sup>[62]</sup> pràcticament isomorf respecte els dos poliedres de referència i amb un valor de  $\phi_{SPY,TBPY} = 54.5\%$ . Per a aquesta configuració electrònica, la piramidalització cap a l'octaedre vacant està desfavorida, com es pot veure en el diagrama de Walsh per la interconversió de la *SPY* i el *VOC* (annex 3.2), i les estructures que trobem en aquest camí ho demostren clarament amb valors de l'angle  $\tau$  que oscil·len entre  $94.8^\circ$  i  $104.5^\circ$ , sempre sense arribar al valor ideal de  $90^\circ$  de l'octaedre vacant.

Aquesta vegada també trobem que els compostos amb un grau més elevat de distorsió deuen la seva estructura a la presència de lligands bi-,<sup>[63]</sup> tri-<sup>[64]</sup> o pentadentats,<sup>[12]</sup> que imposen les restriccions estereoquímiques en l'entorn de coordinació.



**Figura 3.24.** Mapa de forma per la configuració electrònica  $d^{10}$ . S'indica la posició del compost  $[Zn(H_2O)_3L_1L_2]$  ( $L_1 = O$ -salicilat,  $L_2 = N$ -nicotinamida), pràcticament a mig camí de la pseudorotació de Berry.

### 3.5. Efecte dels lligands sobre l'esfera de coordinació

Un dels factors recurrents que hem trobat durant l'anàlisi per configuració electrònica és que moltes vegades els lligands introdueixen un elevat grau de distorsió en l'esfera de coordinació del metall, especialment si aquests tenen substituents voluminosos. A més a més, també hi ha lligands macrocíclics que afavoreixen clarament una determinada geometria de coordinació, al marge de les preferències estereoquímiques de la configuració electrònica, si que aquesta en té. En aquesta secció farem un estudi de l'efecte dels lligands en l'estereoquímica dels compostos pentacoordinats en funció de la denticitat del lligand.

#### *Complexos amb lligands bidentats:*

Al llarg de la següent secció caracteritzarem els lligands bidentats pel seu paràmetre més característic, el mos normalitzat (simbolitzat  $b$ , figura 2.5). Si bé és cert que aquest paràmetre és característic de la parella metall-lligand bidentat, els canvis en la mida de l'àtom metàl·lic al llarg de la primera sèrie de transició són suficientment petits com per considerar una bona aproximació que el mos normalitzat és un paràmetre geomètric del lligand. Els valors ideals del mos normalitzat, calculat per dues posicions equatorials, per les geometries estudiades en aquest capítol, són 1.73 (*TBPY*), 1.42 (*VOC*) i 1.37 (*SPY*). Els lligands bidentats que s'han trobat en el nostre conjunt estructural són la bipyridina ( $b = 1.29$ ), la fenantrolina ( $b = 1.30$ ) la etilendiamina ( $b = 1.34$ ), els *vic*-dioximats ( $b = 1.30$ ), lligands difosfina (difenilfosfina, dimetilfosfina, dietilfosfina i dicitclohexilfosfina,  $b = 1.33$ ) i els ditiolens (dimetilditiolè, difenilditiolè,  $b = 1.33$ ). Donats aquests valors promig pel mos normalitzat, esperariem que aquests lligands afavorisín geometries de tipus piràmide quadrada, ja que és la que té el mos ideal més semblant al dels lligands trobats. No obstant, i com es pot veure a la taula 3.3, el que trobem és que hi ha moltes més estructures amb geometria de bipiràmide triangular que de piràmide quadrada.

| Lligand               | b    | VOC  | TBPY | SPY  | No assignat | N <sub>total</sub> |
|-----------------------|------|------|------|------|-------------|--------------------|
| bipy                  | 1.29 | 3.3  | 58.7 | 3.3  | 34.8        | 92                 |
| en                    | 1.34 | 0    | 0    | 100  | 0           | 0                  |
| <i>vic</i> -dioximats | 1.30 | 90   | 0    | 0    | 10          | 10                 |
| ditiolens             | 1.33 | 0    | 0    | 33.3 | 66.7        | 12                 |
| difosfines            | 1.33 | 17.2 | 27.6 | 20.7 | 34.5        | 29                 |
| Total                 | 0    | 14.5 | 44.4 | 9.3  | 31.8        | 214                |

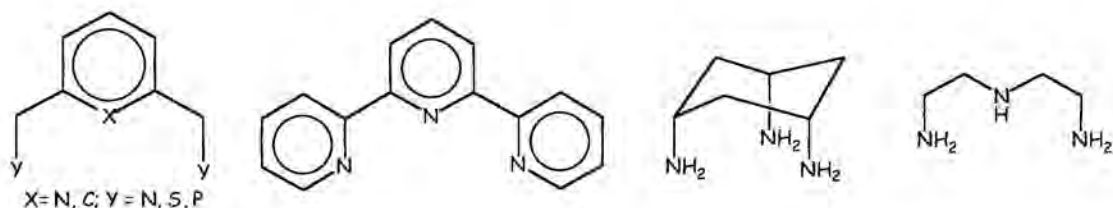
**Taula 3.3.** Classificació estructural (tant per cent) dels compostos pentacoordinats amb lligands bidentats. b és el mos normalitzat, VOC octaedre vacant, TBPY bipiràmide triangular i SPY piràmide quadrada.

Un problema que s'ha trobat en aquest estudi és que molts d'aquests lligands bidentats posseeixen substituents voluminosos que distorsionen l'esfera de coordinació del metall, allunyant-nos de les estructures de referència. Aquest problema s'ha trobat recurrentment i per totes les configuracions electròniques, i és un dels factors responsables dels valors elevats de les mesures de forma que presenten alguns compostos

#### *Complexos amb lligands tridentats:*

S'ha cercat dintre del nostre conjunt estructural compostos amb lligands tridentats. S'han trobat complexos amb lligands que podem classificar en dues famílies (figura 3.25)

- i) Lligands amb àtoms donadors que es troben en disposició coplanar, com la terpiridina o els lligands anomenats de tipus abraçadera, o la dietilentriamina.
- ii) Lligands facials, com la ciclohexiltriamina.



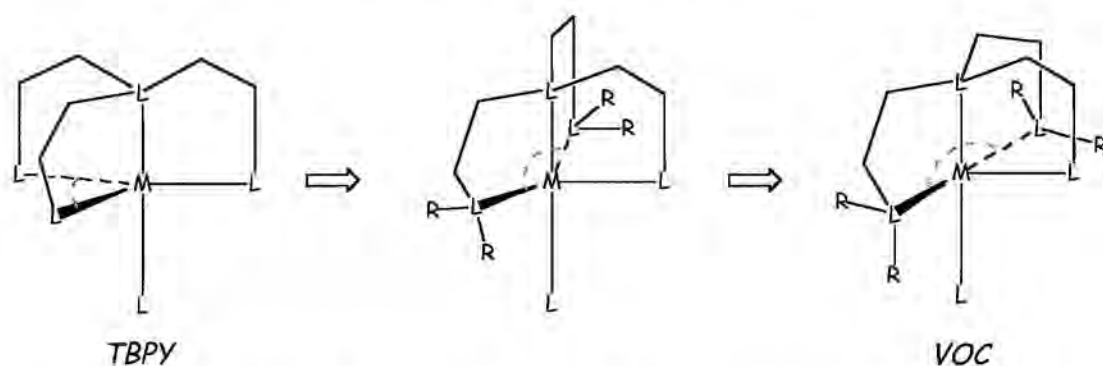
**Figura 3.25.** Lligands tridentats trobats en les diferents famílies de compostos pentacoordinats.

Dins la família de compostos amb lligands de tipus abraçadera s'han trobat exemples d'octaedre vacant per les configuracions electròniques  $d^4$  i  $d^6$ , i de piràmide quadrada per les configuracions  $d^0$ ,  $d^2$ ,  $d^5$ ,  $d^6$ ,  $d^7$ ,  $d^8$  i  $d^9$  amb una clara preferència per les geometries piramidals, tant de *SPY* (majoritari) com de *VOC*. Tot i que la terpiridina també segueix aquest patró de comportament, podem trobar dos exemples en què s'adopta geometria de bipiràmide triangular en presència d'aquest lligand.<sup>[65, 66]</sup> En el primer cas, els dos lligands dimetilfeniltiolat que completen la pentacoordinació són voluminosos i no poden col·locar-se en disposició coplanar amb el lligand tridentat, quedant la bipiràmide triangular com a única geometria possible. En el segon, la terpiridina poseeix substituents voluminosos que no deixen incorporar un altre lligand en el posició coplanar per completar la geometria piramidal, i els dos lligands que falten per completar la pentacoordinació ho han de fer axialment.

Els compostos amb lligands de coordinació facials també mostren una clara preferència per la coordinació *SPY*. En aquest cas només trobem un exemple de coordinació *TBPY*,<sup>[67]</sup> i és, igual que en el cas anterior, degut a que els dos lligands que completen la pentacoordinació (dues adenines) són molt voluminosos i no poden col·locar-se en disposició coplanar amb el lligand tridentat.

## Complexos amb lligands tetradentats:

Pels compostos amb lligands tetradentats, s'han analitzat les famílies de compostos amb lligands trípede o macrocíclic (cyclam, porfirines i ftalocianines). Els complexos amb lligands trípede mostren una marcada preferència per la geometria *TBPY*, ja que el lligand actua coordinant les tres posicions equatorials més una de les posicions aixals en la seva geometria natural, com es mostra a la figura 3.26 (el 86% de les estructures recuperades amb aquest lligand presenta aquesta geometria). Només s'han trobat unes poques excepcions a aquesta regla, amb els lligands tris(difenilfosfinoetil)fosfina<sup>[68]</sup> i 3-hidroxi-1,5-diazaciclohepta-*N,N'*-diacetat.<sup>[69]</sup> El primer lligand poseeix substituents molt voluminosos en els extrems de les pinces i això el força a obrir l'angle entre dues posicions equatorials i a adoptar una geometria de piràmide quadrada, o fins i tot d'octaedre vacant, en lloc de la bipiràmide triangular (figura 3.26). En la segona excepció, la pròpia topologia del lligand és la que força la geometria *SPY*, degut a la presència del grup carboxilat.



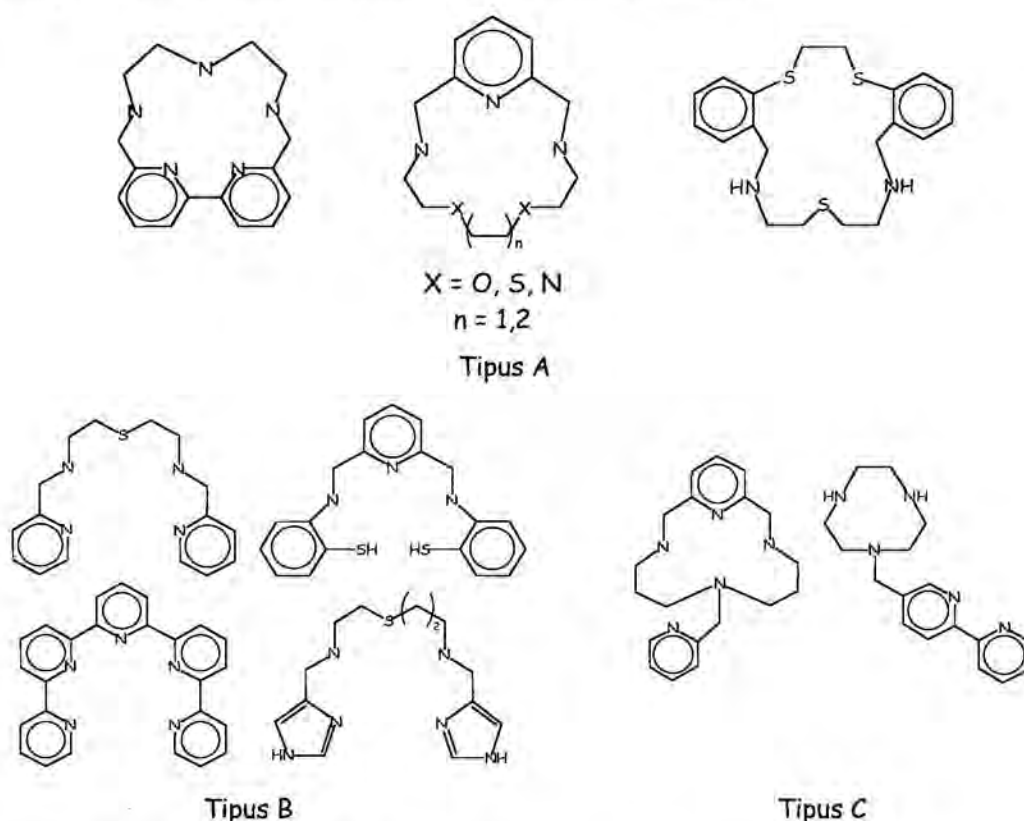
**Figura 3.26.** Lligand trípede afavorint la geometria *TBPY*, i lligand trípede amb substituents voluminosos, que obliguen a obrir l'angle entre els lligands equatorials, donant així geometria de piràmide quadrada o si els substituents són prou voluminosos, fins i tot d'octaedre vacant.

Els lligands cyclam, porfirina i ftalocianina forcen clarament geometries de tipus *VOC* i *SPY*. En aquest cas, la flexibilitat del lligand cyclam envers dels macrocíclics no és suficient per donar altres geometries. S'han trobat exemples de compostos amb aquests lligands per totes les configuracions electròniques excepte per la  $d^8$ , configuració per la qual, si bé les piràmides quadrades són permeses, està molt afavorida la geometria *TBPY*.

*Complexos amb lligands pentadentats:*

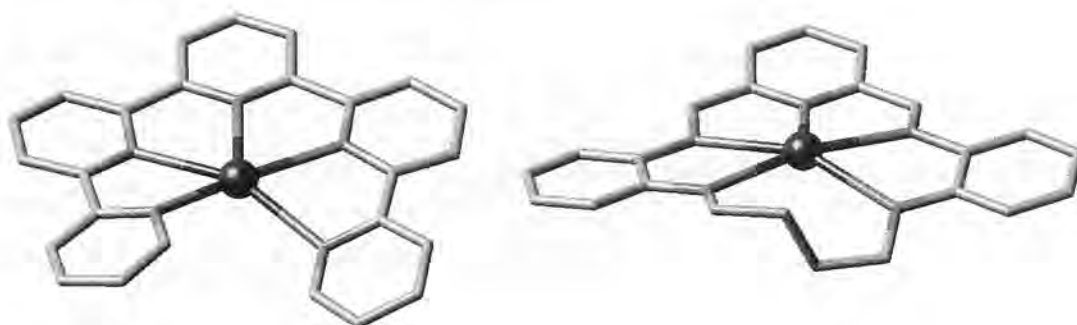
A l'hora d'estudiar les famílies de compostos amb lligands pentadentats, hem classificat aquests en tres grups, en funció de la seva topologia. Aquestes tres famílies, de les quals es mostren alguns exemples a la figura 3.27, són:

- i) Lligands macrocíclics pentadentats (tipus A): són aquells que tenen els cinc àtoms donadors dintre del mateix anell.
- ii) Lligands pentadentats acíclics (tipus B): són aquells lligands amb cinc posicions de coordinació en disposició coplanar però que no formen un anell tancat.
- iii) Lligands de tipus pinça amb un braç flexible que completa la pentacoordinació (tipus C): són aquells que tenen un anell amb tres o quatre àtoms donadors i un braç flexible que conté els àtoms donadors que manquen fins a cinc.



**Figura 3.27.** Diferents famílies de lligands pentadentats. Tipus A (part superior): lligands que tenen els cinc àtoms donadors en el mateix anell, tipus B (part inferior esquerra): lligands amb els cinc àtoms donadors en disposició acíclica, i tipus C (part inferior dreta): lligands amb tres o quatre àtoms donadors en un anell, i un braç flexible que conté els àtoms donadors que manquen fins a cinc.

Els compostos amb lligands macrocíclics pentadentats (tipus A) mostren una coordinació propera a la piràmide quadrada, amb diferents graus de distorsió degut a les restriccions estereoquímiques que imposen els lligands. Dins d'aquesta família trobem un dels dos únics exemples de compostos pentacoordinats amb geometries properes al pentagon, el compost<sup>[12, 13]</sup> de  $\text{Ag}^{\text{I}}$  amb  $S(PP) = 2.96$ , (figura 3.28). Tot i la rigidesa que presenten aquests lligands, també és possible trobar compostos amb geometries pròximes a la *TBPY*, si bé és cert que amb un fort grau de distorsió, com en el cas del (dibenzo(*b, m*)-1,5,8,11,15-penta-azacicloheptadecà)-zinc(II) i  $[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ , amb un valor de  $S(TBPY)$  de 2.60.<sup>[70]</sup>



**Figura 3.28.** Compostos de  $\text{Ag}^{\text{I}}$  amb geometria pentagonal imposada pel lligand pentadentat.<sup>[12, 13]</sup>

Els lligands acíclics (tipus B) tenen preferència per la coordinació *TBPY*, i podem trobar exemples de compostos amb aquests lligands i aquesta geometria entre les configuracions electròniques  $d^6$ ,  $d^7$ ,  $d^8$  i  $d^9$ . També podem trobar exemples de geometries *SPY*, però aquesta només es dona si la part del sistema del lligand que conté 4 dels àtoms donadors és rígida, i el cinquè àtom donador es troba en una part flexible.<sup>[71]</sup> Aquesta família de lligands ens proporciona l'altre exemple de compost amb geometria propera al pentagon, un compost<sup>[12, 13]</sup> de  $\text{Ag}^{\text{I}}$  amb  $S(PP) = 2.95$ .

La família de compostos amb lligands de tipus C té preferència per la coordinació de tipus piramidal, ja sigui com a *VOC* o *SPY*, i trobem exemples per a les configuracions electròniques  $d^7$ ,  $d^9$  i  $d^{10}$  (geometria *VOC*) i  $d^8$ ,  $d^9$  i  $d^{10}$  (geometria *SPY*). En aquest cas, el lligand és macrocíclic amb quatre àtoms donadors i posseeix

un braç flexible on es troba el cinqué àtom donador. Podem trobar alguns exemples de geometries *TPBY*, sempre amb lligands que tenen un braç llarg i flexible, que permet l'adaptació a aquesta geometria.<sup>[72]</sup>

### 3.6. Conclusions

- 1.- S'han presentat els poliedres de referència de cinc vèrtexs per al seu ús en l'estudi de mesures contínues de forma de compostos pentacoordinats. S'han elaborat, per primera vegada, mapes de forma per a compostos pentacoordinats. S'ha demostrat com les mesures de forma permeten estudiar la pseudorotació de Berry amb un sol paràmetre i com caracteritzen aquest com a camí de mínima distorsió
- 2.- S'han presentat els mapes de forma per compostos pentacoordinats en funció de la configuració electrònica del metall. S'ha demostrat que existeixen compostos pentacoordinats per tots els metalls de transició i que les tres formes de referència emprades (*SPY*, *VOC* i *TBPY*) apareixen per totes les configuracions electròniques.
- 3.- S'ha fet l'anàlisi per configuració electrònica de les preferències estereoquímiques per compostos pentacoordinats. S'ha trobat que algunes configuracions prefereixen clarament les geometries piramidals ( $d^1$ ,  $d^2$ ,  $d^6$  i  $d^9$ ), mentre que d'altres configuracions tenen percentatges semblants de piràmides i bipiràmides ( $d^0$ ,  $d^4$ ,  $d^7$  i  $d^{10}$ ).
- 4.- La configuració  $d^8$  és l'única que prefereix la geometria de bipiràmide triangular, excepte quan el compost té dos lligands enllaçats a través del sistema  $\pi$  i tres lligands  $\sigma$  donadors, cas en el qual la geometria de piràmide quadrada és la preferent.
- 5.- S'ha estudiat l'influència de la denticitat dels lligands sobre l'esfera de coordinació del metall. No s'ha trobat segregació geomètrica segons el lligand, si bé queda demostrat que aquest pot jugar un factor determinant en l'elecció de la geometria de coordinació. Els lligands pentadentats són els únics que poden forçar la geometria pentagonal.

### 3.7. Apèndix

El conjunt d'estructures amb el qual s'ha treballat en aquest capítol s'ha obtingut a partir de cerques sistemàtiques a la base de dades de Cambridge (Cambridge Structural Database, versió 5.25)<sup>[73]</sup> i la base de dades Inorganic Crystal Structural Database. Les cerques s'han fet considerant només compostos amb metalls de transició, permetent enllaços lligand-metall senzills, dobles, triples, o amb un o dos lligands tipus alquí o alquí, amb àtoms donadors dels grups 14 al 17, excloent aquelles estructures amb enllaços directes entre àtoms donadors. També s'han exclòs les estructures amb desordre, amb un factor de refinament superior a 0.10 així com les de compostos di- i polinuclears. De totes aquelles estructures recuperades, només s'han conservat aquelles per les quals l'estat d'oxidació del metall (que no és un paràmetre disponible en les cerques sistemàtiques a les bases de dades CSD i ICSD) es pot determinar unívocament. Totes les mesures de forma s'han calculat amb el programa SHAPE, versió 1.1.<sup>[74]</sup>

**Annex 3.1. Taules**
*Taula A.3.1.1. Estructures que es troben al llarg del camí de pseudorotació de Berry.*

| Refcode   | M <sup>n</sup>   | d <sup>n</sup>  | φ <sub>TBPY,SPY</sub> (%) | S(TBPY) | S(SPY) | Δ <sub>TBPY,SPY</sub> (%) |
|-----------|------------------|-----------------|---------------------------|---------|--------|---------------------------|
| benlub    | Pt <sup>2+</sup> | d <sup>8</sup>  | 2                         | 0.00    | 5.38   | 1.83                      |
| fodxol    | Ni <sup>2+</sup> | d <sup>8</sup>  | 3                         | 0.01    | 5.39   | 3.10                      |
| cltamv    | V <sup>3+</sup>  | d <sup>2</sup>  | 6                         | 0.02    | 5.14   | 3.39                      |
| fojbov03  | Fe <sup>0</sup>  | d <sup>8</sup>  | 6                         | 0.02    | 5.11   | 3.13                      |
| fojbov022 | Fe <sup>0</sup>  | d <sup>8</sup>  | 7                         | 0.03    | 5.09   | 4.74                      |
| finjiv    | Fe <sup>3+</sup> | d <sup>5</sup>  | 7                         | 0.03    | 5.17   | 4.07                      |
| azocni10  | Ni <sup>2+</sup> | d <sup>8</sup>  | 12                        | 0.09    | 4.39   | 2.89                      |
| cpetcp    | Co <sup>3+</sup> | d <sup>6</sup>  | 15                        | 0.11    | 4.26   | 3.61                      |
| mincop    | Co <sup>+</sup>  | d <sup>8</sup>  | 15                        | 0.13    | 4.33   | 2.34                      |
| qolwuj    | Zn <sup>2+</sup> | d <sup>10</sup> | 15                        | 0.13    | 4.11   | 4.81                      |
| yamtel    | Fe <sup>2+</sup> | d <sup>6</sup>  | 23                        | 0.31    | 3.56   | 0.55                      |
| najkak    | Cu <sup>2+</sup> | d <sup>9</sup>  | 24                        | 0.30    | 3.21   | 4.94                      |
| lidwok    | Fe <sup>0</sup>  | d <sup>8</sup>  | 31                        | 0.54    | 2.79   | 3.18                      |
| ptbicf10  | Fe <sup>0</sup>  | d <sup>8</sup>  | 50                        | 1.36    | 1.55   | 3.29                      |
| yibseh    | Y <sup>3+</sup>  | d <sup>0</sup>  | 55                        | 1.65    | 1.36   | 4.97                      |
| laldeh    | Mn <sup>2+</sup> | d <sup>5</sup>  | 63                        | 2.18    | 0.80   | 1.65                      |
| zeqquh    | Fe <sup>3+</sup> | d <sup>5</sup>  | 81                        | 3.54    | 0.28   | 3.63                      |
| agidoj    | Mn <sup>2+</sup> | d <sup>5</sup>  | 84                        | 3.84    | 0.20   | 3.19                      |
| veknno    | Fe <sup>3+</sup> | d <sup>5</sup>  | 85                        | 3.94    | 0.18   | 3.49                      |
| wohtes    | Zn <sup>2+</sup> | d <sup>10</sup> | 100                       | 5.39    | 0.01   | 4.74                      |

Taula A.3.1.2. Estructures que es troben al llarg del camí de piramidalització entre la piràmide de base quadrada i l'octaedre vacant.

| Refcode  | M <sup>n</sup>   | d <sup>n</sup>  | φ <sub>VOC.SPY</sub> (%) | S(SPY) | S(VOC) | Δ <sub>VOC.SPY</sub> (%) |
|----------|------------------|-----------------|--------------------------|--------|--------|--------------------------|
| tojgii   | Mn <sup>-1</sup> | d <sup>8</sup>  | 15                       | 0.04   | 1.26   | 0.28                     |
| wengeb01 | Fe <sup>3+</sup> | d <sup>5</sup>  | 26                       | 0.12   | 1.06   | 4.24                     |
| gixjom   | Zn <sup>2+</sup> | d <sup>10</sup> | 29                       | 0.14   | 0.93   | 2.34                     |
| eacwag   | Zn <sup>2+</sup> | d <sup>10</sup> | 29                       | 0.15   | 0.95   | 3.21                     |
| hobgek   | Zn <sup>2+</sup> | d <sup>10</sup> | 30                       | 0.15   | 0.94   | 3.02                     |
| wengeb02 | Fe <sup>3+</sup> | d <sup>5</sup>  | 30                       | 0.15   | 0.97   | 4.74                     |
| necyid   | Zn <sup>2+</sup> | d <sup>10</sup> | 30                       | 0.16   | 0.95   | 3.96                     |
| nedcoo   | Zn <sup>2+</sup> | d <sup>10</sup> | 30                       | 0.16   | 0.93   | 3.41                     |
| nallan   | Zn <sup>2+</sup> | d <sup>10</sup> | 30                       | 0.16   | 0.93   | 3.28                     |
| lodsay   | Zn <sup>2+</sup> | d <sup>10</sup> | 32                       | 0.18   | 0.88   | 2.68                     |
| pyznp010 | Zn <sup>2+</sup> | d <sup>10</sup> | 33                       | 0.19   | 0.83   | 1.78                     |
| tojlin   | Zn <sup>2+</sup> | d <sup>10</sup> | 33                       | 0.19   | 0.83   | 2.32                     |
| wavlua   | Fe <sup>3+</sup> | d <sup>5</sup>  | 35                       | 0.21   | 0.80   | 2.50                     |
| yiwgam   | Zn <sup>2+</sup> | d <sup>10</sup> | 37                       | 0.24   | 0.73   | 2.01                     |
| tojlin   | Zn <sup>2+</sup> | d <sup>10</sup> | 38                       | 0.25   | 0.75   | 3.26                     |
| zutqek   | Zn <sup>2+</sup> | d <sup>10</sup> | 38                       | 0.25   | 0.75   | 3.42                     |
| vaftur   | Zn <sup>2+</sup> | d <sup>10</sup> | 39                       | 0.26   | 0.75   | 3.94                     |
| xiyfug   | Zn <sup>2+</sup> | d <sup>10</sup> | 42                       | 0.30   | 0.64   | 2.22                     |
| qakmaq   | Zn <sup>2+</sup> | d <sup>10</sup> | 42                       | 0.31   | 0.68   | 4.41                     |
| uboduk   | Mn <sup>2+</sup> | d <sup>5</sup>  | 42                       | 0.31   | 0.63   | 1.91                     |
| zutqioZ  | Zn <sup>2+</sup> | d <sup>10</sup> | 43                       | 0.33   | 0.61   | 2.37                     |
| boqpig   | Zn <sup>2+</sup> | d <sup>10</sup> | 44                       | 0.34   | 0.61   | 3.23                     |
| yokkiy   | Zn <sup>2+</sup> | d <sup>10</sup> | 45                       | 0.36   | 0.56   | 1.68                     |
| yukkiy10 | Zn <sup>2+</sup> | d <sup>10</sup> | 45                       | 0.36   | 0.56   | 1.68                     |
| sebxig   | Zn <sup>2+</sup> | d <sup>10</sup> | 45                       | 0.36   | 0.55   | 1.25                     |
| sebxig10 | Zn <sup>2+</sup> | d <sup>10</sup> | 45                       | 0.36   | 0.55   | 1.25                     |
| zudjir   | Cu <sup>2+</sup> | d <sup>9</sup>  | 46                       | 0.37   | 0.54   | 1.80                     |
| hemdae   | V <sup>3+</sup>  | d <sup>2</sup>  | 47                       | 0.38   | 0.57   | 3.95                     |
| hejvun   | Zn <sup>2+</sup> | d <sup>10</sup> | 47                       | 0.39   | 0.56   | 4.15                     |
| zitmoe   | Zn <sup>2+</sup> | d <sup>10</sup> | 49                       | 0.72   | 0.53   | 3.79                     |
| sejloil  | Cu <sup>2+</sup> | d <sup>9</sup>  | 54                       | 0.50   | 0.44   | 3.84                     |
| xiksal   | Zn <sup>2+</sup> | d <sup>10</sup> | 54                       | 0.51   | 0.44   | 4.20                     |
| zihtit   | Co <sup>2+</sup> | d <sup>7</sup>  | 58                       | 0.58   | 0.34   | 1.85                     |
| lezlad   | Rh <sup>3+</sup> | d <sup>6</sup>  | 77                       | 1.07   | 0.11   | 2.23                     |
| geqbot   | Rh <sup>3+</sup> | d <sup>6</sup>  | 88                       | 1.35   | 0.04   | 3.41                     |
| laxber   | Rh <sup>3+</sup> | d <sup>6</sup>  | 90                       | 1.42   | 0.04   | 4.41                     |
| oepmrh   | Rh <sup>3+</sup> | d <sup>6</sup>  | 91                       | 1.44   | 0.03   | 3.93                     |

Taula A.3.1.3. Estructures que es troben al llarg del camí de balanceig.

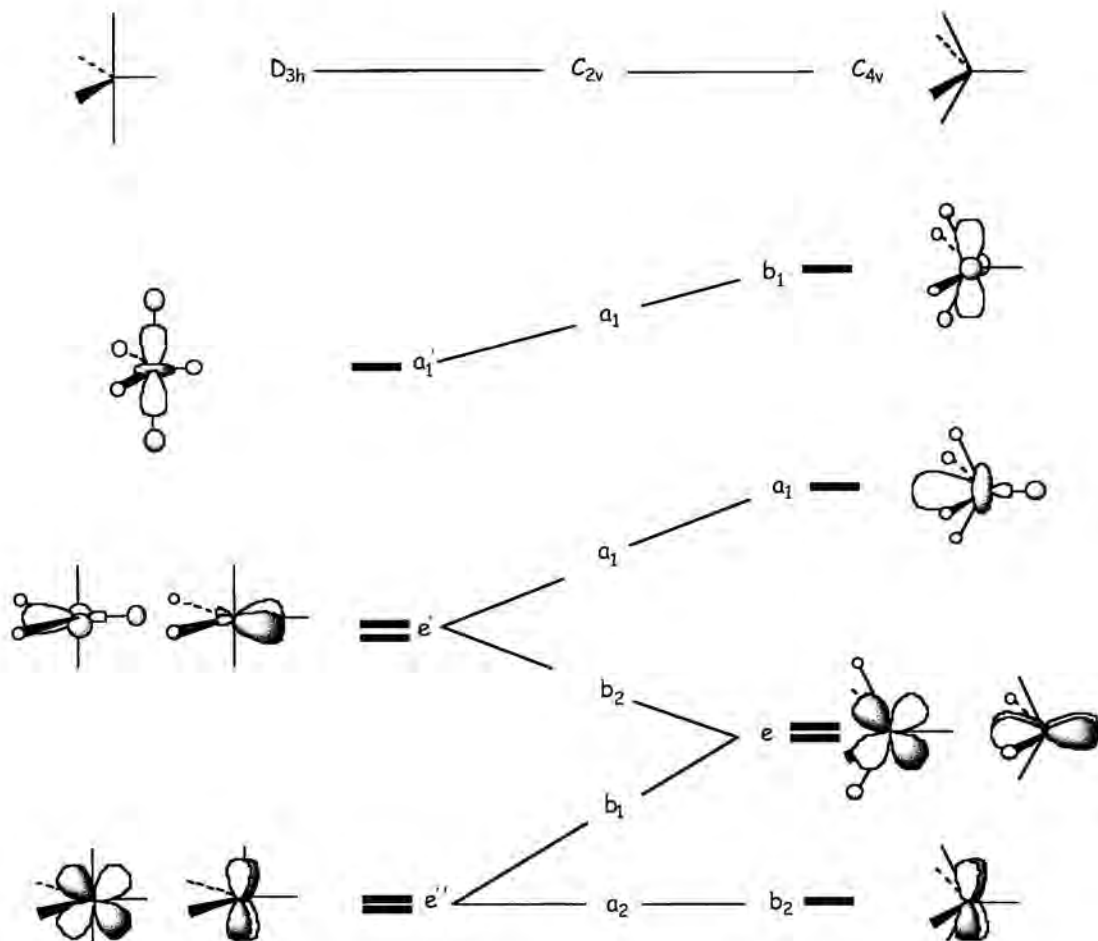
| Refcode  | M <sup>n</sup>   | d <sup>n</sup>  | φ <sub>TBPY.VOC</sub> (%) | S(TBPY) | S(VOC) | Δ <sub>TBPY.VOC</sub> (%) |
|----------|------------------|-----------------|---------------------------|---------|--------|---------------------------|
| benlub   | Pt <sup>2+</sup> | d <sup>8</sup>  | 2                         | 0.00    | 7.38   | 0.25                      |
| fodxol   | Ni <sup>2+</sup> | d <sup>8</sup>  | 3                         | 0.01    | 7.37   | 3.82                      |
| cltamv   | V <sup>3+</sup>  | d <sup>2</sup>  | 6                         | 0.02    | 7.12   | 3.58                      |
| fojbov03 | Fe <sup>0</sup>  | d <sup>8</sup>  | 6                         | 0.02    | 7.01   | 2.79                      |
| finjiv   | Fe <sup>3+</sup> | d <sup>5</sup>  | 7                         | 0.03    | 7.00   | 3.88                      |
| fojbov02 | Fe <sup>0</sup>  | d <sup>8</sup>  | 7                         | 0.03    | 7.00   | 3.88                      |
| lidwok   | Fe <sup>0</sup>  | d <sup>8</sup>  | 8                         | 0.04    | 6.84   | 3.71                      |
| cpetcp   | Co <sup>3+</sup> | d <sup>6</sup>  | 8                         | 0.05    | 6.88   | 4.86                      |
| qavtiq   | Fe <sup>2+</sup> | d <sup>6</sup>  | 9                         | 0.06    | 6.75   | 4.70                      |
| yozrag   | Fe <sup>3+</sup> | d <sup>5</sup>  | 9                         | 0.06    | 6.69   | 4.23                      |
| cpetcp   | Co <sup>3+</sup> | d <sup>6</sup>  | 11                        | 0.08    | 6.46   | 3.95                      |
| azocni10 | Ni <sup>2+</sup> | d <sup>8</sup>  | 11                        | 0.09    | 6.51   | 4.95                      |
| caftim   | Fe <sup>0</sup>  | d <sup>8</sup>  | 11                        | 0.09    | 6.34   | 3.68                      |
| jalbut   | Fe <sup>2+</sup> | d <sup>6</sup>  | 11                        | 0.09    | 6.40   | 4.13                      |
| schxfe10 | Fe <sup>2+</sup> | d <sup>6</sup>  | 13                        | 0.12    | 6.08   | 3.41                      |
| cpetcp   | Co <sup>3+</sup> | d <sup>6</sup>  | 13                        | 0.12    | 5.89   | 1.95                      |
| qolwuj   | Zn <sup>2+</sup> | d <sup>10</sup> | 13                        | 0.13    | 6.20   | 4.84                      |
| mincop   | Co <sup>+</sup>  | d <sup>8</sup>  | 13                        | 0.13    | 5.80   | 1.77                      |
| cimfaf   | Co <sup>3+</sup> | d <sup>6</sup>  | 16                        | 0.18    | 5.82   | 4.25                      |
| karvii   | Nb <sup>5+</sup> | d <sup>0</sup>  | 16                        | 0.20    | 5.63   | 3.59                      |
| najkak   | Cu <sup>2+</sup> | d <sup>9</sup>  | 20                        | 0.30    | 5.00   | 2.14                      |
| yamtel   | Fe <sup>2+</sup> | d <sup>6</sup>  | 20                        | 0.31    | 5.20   | 4.13                      |
| dapicu   | Cu <sup>2+</sup> | d <sup>9</sup>  | 26                        | 0.51    | 4.53   | 4.20                      |
| lidwok   | Fe <sup>0</sup>  | d <sup>8</sup>  | 27                        | 0.54    | 4.12   | 1.28                      |
| urclcd   | Cd <sup>2+</sup> | d <sup>10</sup> | 31                        | 0.71    | 4.01   | 4.21                      |
| kicncu   | Cu <sup>2+</sup> | d <sup>9</sup>  | 33                        | 0.84    | 3.54   | 2.41                      |
| rodcoc   | Ni <sup>2+</sup> | d <sup>8</sup>  | 37                        | 1.05    | 3.13   | 2.21                      |
| jabkay   | Zn <sup>2+</sup> | d <sup>10</sup> | 38                        | 1.11    | 3.22   | 4.21                      |
| tmagep   | Pt <sup>2+</sup> | d <sup>8</sup>  | 40                        | 1.19    | 2.91   | 2.30                      |
| naxxoz   | Mn <sup>2+</sup> | d <sup>5</sup>  | 44                        | 1.47    | 2.72   | 4.66                      |
| janmoa   | Cu <sup>2+</sup> | d <sup>9</sup>  | 44                        | 1.47    | 2.61   | 3.42                      |
| saldni   | Ni <sup>2+</sup> | d <sup>8</sup>  | 46                        | 1.59    | 2.47   | 3.58                      |
| mudfew   | Zn <sup>2+</sup> | d <sup>10</sup> | 47                        | 1.62    | 2.42   | 3.42                      |
| pewxiy   | Nb <sup>5+</sup> | d <sup>0</sup>  | 53                        | 2.13    | 1.95   | 4.42                      |
| idaneg   | Cu <sup>2+</sup> | d <sup>9</sup>  | 54                        | 2.15    | 1.85   | 3.34                      |
| acuxur   | Cu <sup>2+</sup> | d <sup>9</sup>  | 56                        | 2.32    | 1.75   | 4.06                      |
| acuxur   | Cu <sup>2+</sup> | d <sup>9</sup>  | 57                        | 2.43    | 1.67   | 4.26                      |
| xogveu   | Cu <sup>2+</sup> | d <sup>9</sup>  | 63                        | 2.99    | 1.29   | 4.80                      |
| mtznit   | Ni <sup>2+</sup> | d <sup>8</sup>  | 64                        | 3.02    | 1.13   | 2.46                      |

Capítol 3: Estereoquímica de compostos pentacoordinats de metalls de transició

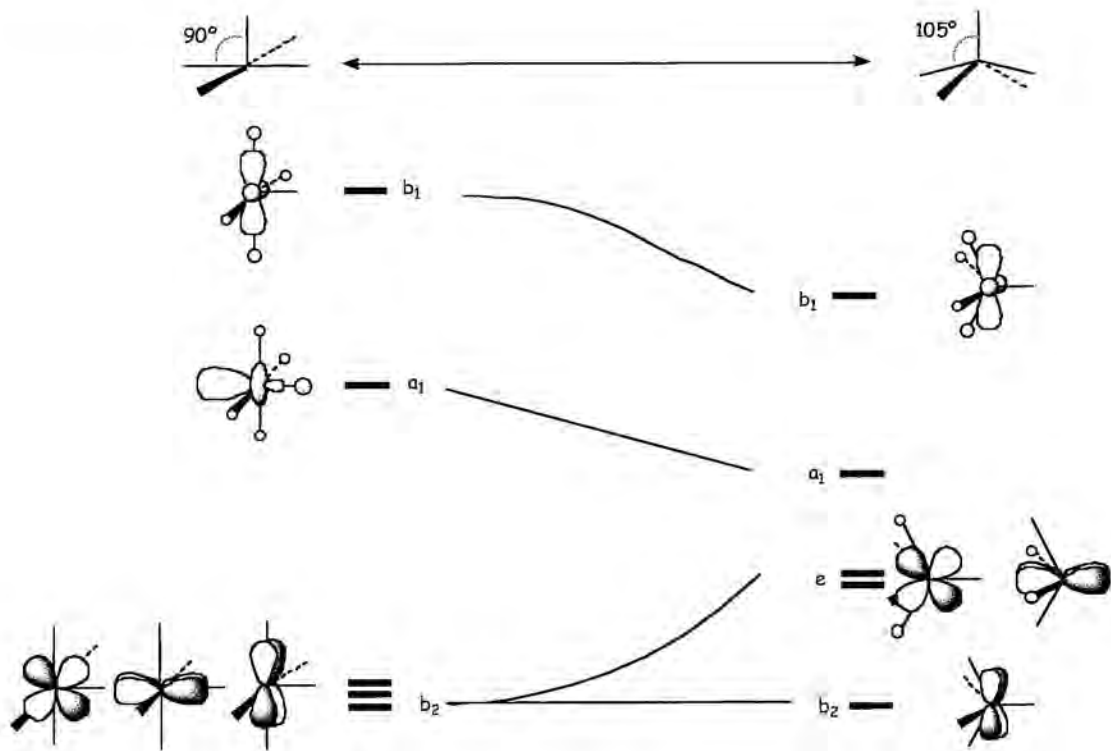
|        |                  |                 |    |      |      |      |
|--------|------------------|-----------------|----|------|------|------|
| xucvog | Zn <sup>2+</sup> | d <sup>10</sup> | 69 | 3.59 | 0.94 | 4.85 |
| hewkez | Cu <sup>2+</sup> | d <sup>9</sup>  | 73 | 3.93 | 0.76 | 4.53 |
| timpio | Cu <sup>2+</sup> | d <sup>9</sup>  | 74 | 4.12 | 0.62 | 3.20 |
| yappou | Ni <sup>2+</sup> | d <sup>8</sup>  | 76 | 4.28 | 0.47 | 0.93 |
| acporc | Co <sup>3+</sup> | d <sup>6</sup>  | 79 | 4.65 | 0.46 | 3.93 |
| cuhxae | Fe <sup>3+</sup> | d <sup>5</sup>  | 80 | 4.75 | 0.36 | 1.94 |
| xeyvus | Rh <sup>3+</sup> | d <sup>6</sup>  | 90 | 5.98 | 0.09 | 0.95 |
| kinmup | Fe <sup>2+</sup> | d <sup>6</sup>  | 91 | 6.14 | 0.13 | 4.38 |
| geqbot | Rh <sup>3+</sup> | d <sup>6</sup>  | 94 | 6.54 | 0.04 | 1.52 |
| laxber | Rh <sup>3+</sup> | d <sup>6</sup>  | 95 | 6.70 | 0.04 | 2.69 |
| pitroz | Rh <sup>3+</sup> | d <sup>6</sup>  | 96 | 6.81 | 0.04 | 3.49 |
| losgab | Rh <sup>3+</sup> | d <sup>6</sup>  | 97 | 6.91 | 0.01 | 0.57 |
| oepmrh | Rh <sup>3+</sup> | d <sup>6</sup>  | 97 | 6.93 | 0.03 | 3.38 |

**Annex 3.2. Diagrames de Walsh<sup>[1]</sup>**

*Pseudorotació de Berry*



Piramidalització VOC-SPY:



### 3.8. Referències

- [1] T. A. Albright, J. K. Burdett, M.-H. Whangbo, *Orbital Interactions in Chemistry*, Wiley, New York, **1985**.
- [2] R. S. Berry, *J. Chem. Phys.* **1960**, *32*, 933.
- [3] S. Kleinhenz, K. Seppelt, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3573.
- [4] S. Alvarez, M. Lluell, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3288.
- [5] E. L. Muetterties, L. J. Guggengerger, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1748.
- [6] D. L. Kepert, *Inorganic Stereochemistry*, Springer, Berlin, **1982**.
- [7] H. B. Bürgi, *Acta Crystallogr., Sect. A* **1998**, *54*, 873.
- [8] D. Casanova, J. Cirera, P. Alemany, M. Lluell, S. Alvarez, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1755.
- [9] M. S. Corraine, C. K. Lai, Y. Zhen, C. K. Churchill, L. A. Buttrey, J. W. Ziller, J. D. Atwood, *Organometallics* **1992**, *1*, 35.
- [10] R. Seidel, B. Schnautz, G. Henkel, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1996**, *35*, 1710.
- [11] K. Kitano, R. Tanaka, T. Kimura, T. Tsuda, S. Shimizu, H. Takagi, T. Nishioka, D. Shiomi, A. Ichimura, I. Kinoshita, K. Isobe, S. Ooi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 995.
- [12] E. C. Constable, M. G. B. Drew, G. Forsyth, M. D. Ward, *Chem. Commun.* **1988**, 1450.
- [13] L. Valencia, H. Adams, R. Bastida, D. E. Fenton, A. Macias, *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *317*, 45.
- [14] J.-M. Bassett, D. E. Berry, G. K. Barker, M. Green, J. A. K. Howard, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 1003.
- [15] H. Krupitsky, Z. Stein, I. Goldberg, *J. Inklus. Phenom. Macro.* **1995**, *20*, 211.
- [16] R. Gupta, R. Mukherjee, *Polyhedron* **2001**, *20*, 2545.
- [17] P. Klinzing, A. El-Kholi, U. Muller, K. Dehnicke, K. Findeisen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *569*, 83.
- [18] T. Nicholson, P. Lombardi, J. Zubieta, *Polyhedron* **1987**, *6*, 1577.
- [19] V. Wing-Wah Yam, T. Kwok-Kwong, C. Kung-Kai, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 1125.
- [20] M. Vivanco, J. Ruiz, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Organometallics* **1993**, *12*, 1794.
- [21] J. Louie, R. H. Grubbs, *Organometallics* **2002**, *21*, 2153.
- [22] T. M. Trnka, M. W. Day, R. H. Grubbs, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 3441.
- [23] A. Furstner, O. R. Thiel, C. W. Lehmann, *Organometallics* **2002**, *21*, 331.
- [24] S. A. Koch, M. Millar, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3362.
- [25] N. de Vries, A. G. Jones, A. Davison, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3728.

- [26] S. M. Godfrey, C. A. McAuliffe, R. G. Pritchard, *Chem. Commun.* **1994**, 45.
- [27] P. A. Van der Schaaf, R. Kolly, H.-J. Kirner, F. Rime, A. Muhlebach, A. Hafner, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 606, 65.
- [28] W.-H. Leung, K.-K. Lau, Q.-F. Zhang, W.-T. Wong, B. Tang, *Organometallics* **2000**, 19, 2084.
- [29] D. Walther, P. Gebhardt, R. Fischer, U. Kreher, H. Gorls, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, 281, 181.
- [30] M. Di Vaira, F. Mani, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 191.
- [31] A. L. Balch, M. M. Olmstead, N. Safari, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 291.
- [32] J. Daran, Y. Jeannin, L. M. Martin, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 2935.
- [33] J. D. Walker, R. Poli, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 1793.
- [34] K. Kohler, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, C. Freire-Erdbrugger, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 921.
- [35] D. A. Edwards, M. F. Mahon, W. R. Martin, K. C. Molloy, P. E. Fanwick, R. A. Walton, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 3161.
- [36] K. J. Franz, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 9034.
- [37] J. C. Noveron, M. M. Olmstead, P. K. Mascharak, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 3247.
- [38] S. R. Foley, G. P. A. Yap, D. S. Richeson, *Chem. Commun.* **2000**, 1515.
- [39] A. Klose, J. Hesschenbrouck, E. Solari, M. Latronico, C. Floriani, N. Re, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 591, 45.
- [40] J.-P. Djukic, A. Maise-Francois, M. Pfeffer, K. H. Dotz, A. De Cian, J. Fischer, *Organometallics* **2000**, 19, 5484.
- [41] N. Herron, L. L. Zimmer, J. J. Grzybowski, D. J. Olszanski, S. C. Jackels, R. W. Callahan, J. H. Cameron, G. G. Christoph, D. H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 6585.
- [42] G. D. Fallon, P. J. Nichols, B. O. West, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 2271.
- [43] D. Sellmann, W. Ludwig, G. Huttner, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 294, 199.
- [44] G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, S. K. Spitzmesser, K. P. Tellmann, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 1159.
- [45] Y. Zang, L. Que Jr., *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 1030.
- [46] D. Sellmann, J. Utz, F. W. Heinemann, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 5314.
- [47] N. Re, L. Bonomo, C. Da Silva, E. Solari, R. Scopelliti, C. Floriani, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 2536.
- [48] O. P. Anderson, D. K. Lavalley, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 1404.

- [49] B. J. Kennedy, G. D. Fallon, B. M. K. C. Gatehouse, K. S. Murray, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 580.
- [50] P. Planinic, D. Matkovic-Calogovic, H. Meider, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 3445.
- [51] B. A. Frenz, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 1109.
- [52] J. H. Nelson, N. W. Alcock, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1196.
- [53] W. J. Rozell, J. S. Wood, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 1827.
- [54] R. L. Webb, M. L. Mino, E. L. Blinn, A. A. Pinkerton, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1396.
- [55] P. Wijetunge, C. P. Kulatilleke, L. T. Dressel, M. J. Heeg, L. A. Ochrymowycz, D. B. Rorabacher, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2897.
- [56] M. Sato, F. Uehara, K. Sato, M. Yamaguchi, C. Kabuto, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8270.
- [57] F. A. Mautner, M. A. S. Goher, *Polyhedron* **1996**, *15*, 1133.
- [58] V. I. Sokol, M. A. Ryabov, N. Y. Merkur'eva, V. S. Sergienko, V. V. Davydov, Y. V. Shklyayev, *Zh. Neorg. Khim. (Russ.) (Russ. J. Inorg. Chem.)* **2000**, *45*, 1985.
- [59] H. Brunner, A. Winter, B. Nuber, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *558*, 213.
- [60] N. W. Alcock, P. Moore, H. A. A. Omar, *Chem. Commun.* **1985**, 1085.
- [61] C. Bazzicalupi, A. Bellusci, A. Bencini, E. Berni, A. Bianchi, S. Ciattini, C. Giorgi, B. Valtancoli, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 2151.
- [62] T. Hokelek, H. Necefoglu, *Anal. Sci.* **2001**, *17*, 1247.
- [63] B. F. Abrahams, M. Corbett, D. Dakternieks, R. W. Gable, B. F. Hoskins, E. R. T. Tiekink, G. Winter, *Aust. J. Chem.* **1986**, *39*, 1993.
- [64] M. Veith, S. Mathur, V. Huch, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 903.
- [65] N. Baidya, M. M. Olmstead, J. P. Whitehead, C. Bagyinka, M. J. Maroney, P. K. Mascharak, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3612.
- [66] F. Pezet, I. Sasaki, J.-C. Daran, J. Hydrio, H. Ait-Haddou, G. Balavoine, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2669.
- [67] H. Sakaguchi, H. Anzai, K. Furuhata, H. Ogura, Y. Iitaka, T. Fujita, T. Sakaguchi, *Chem. Pharm. Bull.* **1978**, *26*, 2465.
- [68] C. Mealli, P. L. Orioli, L. Sacconi, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 2691.
- [69] S.-H. Liu, E.-Q. Fu, L.-R. Chen, C.-T. Wu, *Jiegou Huaxue(en xines)* **1999**, *18*, 38.
- [70] K. R. Adam, S. P. H. Arshad, D. S. Baldwin, P. A. Duckworth, A. J. Leong, L. F. Lindoy, B. J. McCool, M. McPartlin, B. A. Taylor, P. A. Tasker, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1194.

- [71] H. Miyasaka, S. Okamura, T. Nakashima, N. Matsumoto, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4329.
- [72] A. Bencini, A. Bianchi, A. Borselli, S. Chimichi, M. Ciampolini, P. Dapporto, M. Micheloni, N. Nardi, P. Paoli, B. Valtancoli, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3282.
- [73] F. H. Allen, O. Kennard, *Chem. Des. Autom. News* **1993**, *8*, 31.
- [74] M. Llunell, D. Casanova, J. Cirera, J. M. Bofill, P. Alemany, S. Alvarez, M. Pinsky, D. Avnir, SHAPE (1.1) ed., Universitat de Barcelona, Barcelona, España, **2003**.



## Capítol 4:

Estereoquímica de compostos tetracoordinats de  
metalls de transició



La tetracoordinació està àmpliament distribuïda al llarg de les sèries de metalls de transició, i un bon coneixement de les preferències estereoquímiques dels compostos basats en metalls tetracoordinats és necessari per controlar la seva arquitectura i propietats. Les dues estructures ideals per a la tetracoordinació són el tetraedre (grup puntual de simetria  $T_d$ ) i el quadrat (grup puntual de simetria  $D_{4h}$ ), sense oblidar la menys comú, però en alguns casos força important, estructura de cavallet (octaedre *cis*-divacant, grup puntual de simetria  $C_{2v}$ ). L'experiència ens ha proporcionat algunes regles de les preferències estereoquímiques dels compostos tetracoordinats. Així, s'accepta que la configuració electrònica  $d^8$  prefereix l'entorn quadrat mentre que les configuracions  $d^0$  i  $d^{10}$  prefereixen entorns tetraèdrics,<sup>[1]</sup> i que la geometria tetraèdrica s'afavoreix amb metalls petits i lligands voluminosos.<sup>[2]</sup> En canvi, no existeix cap estudi sistemàtic de les preferències estereoquímiques en funció de la configuració electrònica.

Tot i que molts dels compostos presenten geometries properes a les figures de referència, no sempre és possible descriure adequadament una estructura molecular tetracoordinada amb alguna de les formes citades anteriorment. Encara més, en molts casos es poden trobar situacions intermèdies, i fins i tot una mateixa molècula pot apareixer en diferents entorns de coordinació en diferents posicions cristal·logràfiques dins el mateix cristall. També els lligands polidentats juguen un paper decisiu en les distorsions que pot patir l'entorn de coordinació del metall.

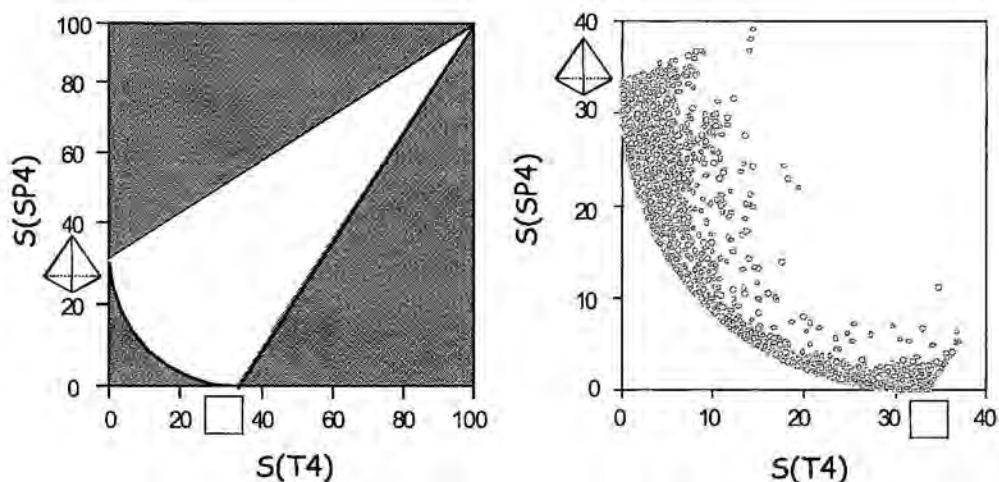
En aquest capítol es presenta un estudi sistemàtic d'un conjunt representatiu de compostos tetracoordinats de metalls de transició, emprant les mesures contínues de forma respecte el tetraedre ( $S(T4)$ ) i el quadrat ( $S(SP4)$ ). Per poder fer això hem estudiat en primer lloc les distorsions d'un model molecular  $ML_4$  respecte de les figures de referència sobre el corresponent mapa de forma. Amb aquest mapa analitzarem el comportament experimental dels compostos tetracoordinats en funció de la configuració electrònica del metall i de les restriccions imposades per alguns lligands multidentats, a la recerca d'algunes regles generals sobre l'estereoquímica de la tetracoordinació.

#### 4.1. Mapes de forma per a compostos tetracoordinats

Ja s'ha mostrat en els capítols anteriors l'utilitat dels mapes de forma a l'hora d'analitzar conjunts d'estructures. Per analitzar el comportament dels compostos tetracoordinats, el primer que fem es determinar la regió del mapa de forma que és geomètricament permesa. Per fer això, s'han generat cinc milions d'estructures  $ML_4$  amb geometries aleatòries amb l'única condició que les quatre distàncies metall-ligand siguin iguals, i s'han calculat les corresponents mesures de forma,  $S(T4)$  i  $S(SP4)$ . Els resultats es mostren a la figura 4.1, en la que la regió habitable del mapa de forma apareix amb forma de formatge. Les parts del mapa que envolten aquesta zona corresponen a parelles de valors de les mesures de forma geomètricament impossibles. En el mapa podem veure que:

- i) El punt (0,0) és, per definició, inaccessible, ja que correspon a una estructura que tindria forma de tetraedre i de quadrat a l'hora.
- ii) Només existeix un únic punt permès sobre cadascun dels eixos. Sobre l'eix de les abscisses es troba el quadrat al punt (0.00, 33.33), i sobre l'eix de les ordenades es troba el tetraedre, al punt (33.33, 0.00), on 33.33 és la mesura de forma del tetraedre respecte el quadrat i a l'inrevés.
- iii) El punt (100,100) s'assoleix per a una estructura col·lapsada en que els quatre vèrtexs i el metall central ocupen la mateixa posició.

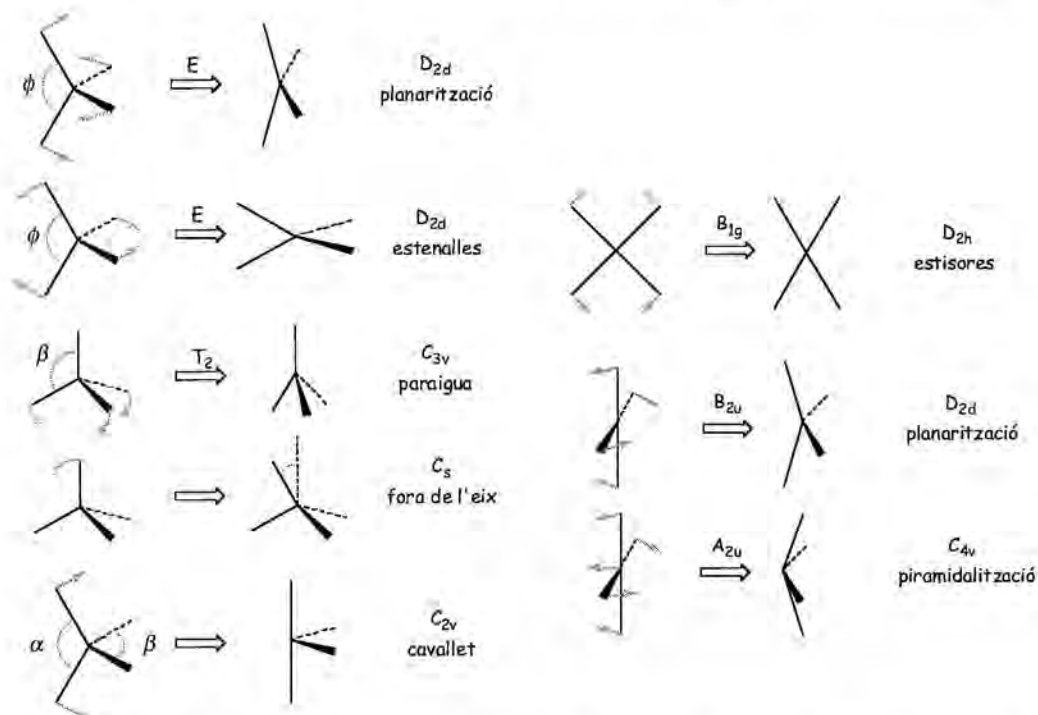
Analitzem ara el conjunt d'estructures experimentals recuperat de les bases de dades CSD i ICSD. Si dibuixem totes les estructures recuperades sobre el mapa de forma podem acotar la zona del mapa amb significat químic. Podem veure que de la regió geomètricament permesa, només la part inferior es troba ocupada per estructures experimentals, ja que la part del mapa amb valors de mesures de forma elevats correspon a estructures que, si be són possibles, impliquen un grau de distorsió massa elevat, inaccessible per molècules reals.



**Figura 4.1.** Regió geomètricament permessa del mapa de forma per compostos tetracoordinats (regió en blanc), dins la qual es troben els cinc milions d'estructures generades aleatòriament. A la dreta, mapa d'estructures experimentals  $ML_4$ , mostrant la regió amb significat químic.

#### 4.2. Poliedres ideals i camins de distorsió

Seguidament estudiarem aquelles geometries de coordinació que són més habituals en compostos  $ML_4$ . Només s'analitzaran distorsions angulars del tetraedre i el quadrat, ja que s'ha demostrat que les diferències en les distàncies d'enllaç fan variar molt menys els valors de les mesures de forma que les distorsions en angles d'enllaç (annex 1.2). Les distorsions analitzades es mostren a la figura 4.2, juntament amb la referència del corresponent mode normal, el subgrup de simetria al qual pertany la molècula distorsionada i els noms que utilitzarem per referir-nos a cada distorsió.

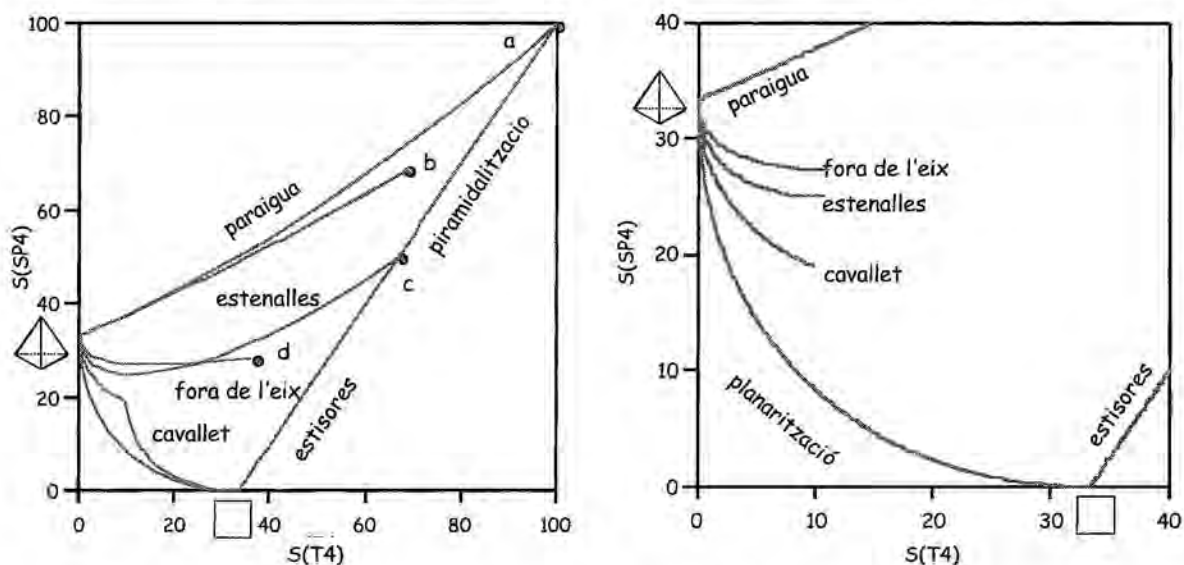


**Figura 4.2.** Principals distorsions angulars del tetraedre (esquerra) i del quadrat (dreta) estudiades en aquest capítol.

A la figura 4.3 es presenten els camins de les distorsions estudiades en el mapa de forma respecte el tetraedre i el quadrat. Per calcular les mesures de forma d'aquests camins, s'ha emprat un model  $MX_4$  amb les quatre distàncies M-X iguals. Per tenir una representació el més àmplia possible hem exagerat les distorsions, com en el cas de la distorsió de paraigua, on l'extrem del camí correspon a tres àtoms superposats en el mateix punt. Malgrat que aquests extrems no tenen significat químic, ens proporcionen una guia molt útil per entendre les relacions entre les diferents distorsions i les seves posicions en el mapa de forma.

La primera observació que podem fer és que tres dels camins de distorsió marquen els límits de la zona habitable del mapa de forma, que és la regió compresa entre els punts (0.0, 33.3), (33.3, 0.0) i (100, 100). Aquest resultat està d'acord amb el mapa generat a partir d'estructures amb coordenades aleatòries (figura 4.1). El segon que observem és que hi ha tres punts (a, b i c en la figura 4.3) corresponents al col·lapse de vèrtexs (els àtoms donadors en compostos de coordinació) en la mateixa posició de l'espai. Aquest punt s'assoleixen per la distorsió de piramidalització ( $C_{4v}$ , figura 4.2), la distorsió de tancament de paraigua ( $C_{3v}$ , figura 4.2) o la distorsió de estisores ( $D_{2h}$ , figura 4.2). El punt d correspon al col·lapse 2:1:2 (dos lligands ocupant

el mateix punt, metall, dos lligands ocupant el mateix punt) de la distorsió d'estenalles ( $D_{2d}$ , figura 4.2). La presència d'aquests punts de col·lapse explica per què la regió d'elevats valors de mesures de forma no és accessible químicament, ja que implicaria que els àtoms donadors estiguessin molt propers en l'espai. Donat que el que ens interessa és l'estudi d'estructures experimentals, restringirem els mapes de forma a valors inferiors a 40 unitats, ja que és la zona on poden aparèixer aquestes.



**Figura 4.3.** Mapes de forma per les distorsions angulars del tetraedre i el quadrat (figura 4.2) on es pot veure els camins que porten als extrems de col·lapse (a-d), i els punts de col·lapse. A la dreta, mapa de forma restringit a la zona amb significat químic.

De forma anàloga a allò que hem vist al capítol 3, pel cas del mapa de forma  $T4$  vs  $SP4$  trobem al cantó inferior esquerre el camí de mínima distorsió per la interconversió entre els poliedres de referència. El tetraedre ocupa el punt caracteritzat per  $S(T4) = 0$  i  $S(SP4) = 33.33$ , i el quadrat ocupa el punt caracteritzat per  $S(T4) = 33.33$  i  $S(SP4) = 0$ . Aquest camí, que és correspon amb el mode normal de vibració de planarització, obeeix l'equació 1.10, que per aquest cas és l'equació 4.1, on la constant de forma entre els dos poliedres respon a l'equació 4.2 ( $\theta = 35.26^\circ$ ). Qualsevol estructura  $Q$  al llarg d'aquest camí seguirà aquesta equació. També podem avaluar la desviació d'aquest camí amb la funció de desviació (eq. 4.3).

$$\sin \theta_{T4,SP4} = \frac{\sqrt{S_{T4}(SP4)}}{10} = \frac{\sqrt{S_{SP4}(T4)}}{10} \quad (4.1)$$

$$\arcsin \frac{\sqrt{S_Q(T4)}}{10} + \arcsin \frac{\sqrt{S_Q(SP4)}}{10} = \theta_{T4,SP4} \quad (4.2)$$

$$\Delta_{T4,SP4} = \frac{1}{\theta_{T4,SP4}} \left[ \arcsin \frac{\sqrt{S_X(T4)}}{10} + \arcsin \frac{\sqrt{S_X(SP4)}}{10} \right] - 1 \quad (4.3)$$

Com es de preveure, qualsevol distorsió del tetraedre va acompanyada d'un corresponent augment de la mesura  $S(T4)$ . El que és més interessant, no obstant, és el comportament diferenciat que tenen aquestes distorsions envers la mesura de quadrat. En tres distorsions (cavallet, estenalles i fora de l'eix), la pèrdua de tetraedicitat ve acompanyada de diferents graus d'aproximació al quadrat, reflexant-se aquest comportament en el corresponent descens de la mesura  $S(SP4)$ . Per contra, la distorsió de paraigua s'allunya simultàniament del tetraedre i del quadrat. És important observar que, excepte a la zona de valors alts de mesures de forma, el comportament de la distorsió de paraigua tant per increments com per decrements de l'angle  $\beta$  (figura 4.2) és idèntic, això és, no podem diferenciar a valors petits de mesures de forma entre obrir i tancar el paraigua. En general, i excepte per zones concretes del mapa on algunes distorsions mostren parelles de valors similars, l'ubicació d'una estructura en el mapa de forma ens permet identificar fàcilment el tipus de distorsió que segueix.

### 4.3. El cavallet com a forma de referència

Tot i que la geometria de cavallet no es tant comú en la tetracoordinació com ho poden ser el tetraedre i el quadrat, resulta interessant estudiar-la ja que:

- 1) És una geometria que deixa una cara del metall lliure en reaccions d'associació de lligands.

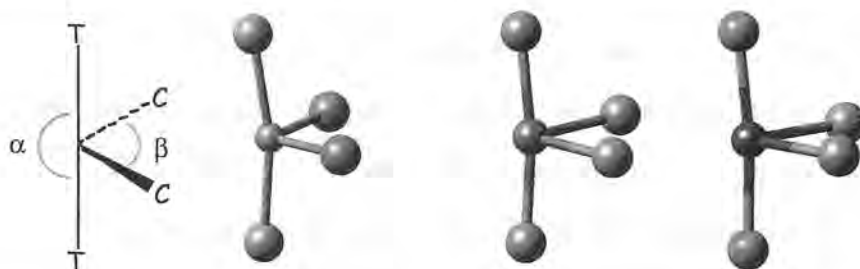
- 2) Possibilita interaccions agòstiques entre el metall i lligands amb grups flexibles que penjen.<sup>[3]</sup>
- 3) Dóna lloc a processos fluxionals a través d'intermedis de reacció amb geometria quadrada.<sup>[4]</sup>

Geomètricament, el cavallet es caracteritza per tenir un angle d'enllaç gran (proper a  $180^\circ$ ) entre dos lligands en *trans* i un angle petit (proper a  $90^\circ$ ) entre dos lligands en *cis*. Desde el punt de vista de la simetria, el cavallet pertany al grup puntual  $C_{2v}$ , que de fet és un subgrup dels grups de simetria  $T_d$  i  $D_{4h}$ . Això significa que el cavallet no està tan lluny, en termes de simetria, del tetraedre i el quadrat, si bé existeixen infinites combinacions dels angles  $\alpha$  i  $\beta$  (figura 4.4) que generen cavallets de simetria  $C_{2v}$ . Podriem considerar tres geometries raonables per definir el cavallet ideal: 1) l'octaedre *cis*-divacant, 2) una bipiràmide trigonal amb una posició de coordinació equatorial vacant, i 3) l'estructura intermèdia en una transformació asincrònica del tetraedre en el quadrat (contràriament al camí de planarització, que és sincrònic).

Fins i tot si seleccionem arbitràriament el cavallet de referència amb un angle entre els lligands *trans* de  $180^\circ$ , l'angle entre els lligands *cis* pot ser de  $90^\circ$ ,  $120^\circ$  o  $109.47^\circ$  per cadascuna de les tres propostes anteriors. Una altra restricció geomètrica que imposa el grup puntual  $C_{2v}$  es que l'angle entre els dos plans  $ML_2$  ha de ser de  $90^\circ$ . Malgrat la variabilitat que presenta l'angle entre els lligands en *cis*, podem trobar estructures experimentals amb geometries clarament diferenciades del tetraedre i el quadrat (taula 4.1), que queden molt millor descrites com a cavallets, com ho indica el corresponent valor de la mesura de forma de cavallet,  $S(S_w)$ . Nosaltres considerarem el cavallet ideal com aquell que té un angle  $\alpha$  de  $180^\circ$  i un angle  $\beta$  de  $90^\circ$ , i les corresponents mesures de forma es faran envers aquesta figura de referència.

| Compost <sup>[a]</sup>  | $\alpha$ | $\beta$ | S(T4) | S(SP4) | S(Sw) | S(OC6) <sup>[b]</sup> | d <sup>n</sup>    | ref.      |
|---|----------|---------|-------|--------|-------|-----------------------|-------------------|-----------|
| [V(tmen)(OPh <sup>[5]</sup> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>                       | 173      | 82      | 6.82  | 24.74  | 0.70  |                       | d <sup>3</sup>    | [8]       |
| [Cr(C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> | 143      | 104     | 3.30  | 23.40  | 2.75  | 7.66                  | d <sup>3</sup>    | [51]      |
| [CrEt( <i>t</i> Bu <sub>3</sub> tbp)]   | 168      | 107     | 8.86  | 14.62  | 1.46  |                       | d <sup>4[c]</sup> | [5]       |
| [RuCl <sub>2</sub> (PPh <sub>2</sub> Xyl) <sub>2</sub> ]                        | 168      | 102     | 8.38  | 16.87  | 0.31  |                       | d <sup>6[d]</sup> | [146]     |
| [Ru(CO)Ph(PMe <i>t</i> Bu <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>           | 168      | 94      | 11.11 | 20.26  | 0.99  |                       | d <sup>6[d]</sup> | [147]     |
| [Co(mIm) <sub>2</sub> (PhNO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]                       | 159      | 97      | 4.64  | 21.94  | 1.24  | 0.94                  | d <sup>7</sup>    | [91]      |
| [Co(py) <sub>2</sub> (OPhBr <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]                       | 149      | 102     | 3.03  | 22.72  | 2.45  | 4.41                  | d <sup>7</sup>    | [92]      |
| [Co(Et-oxsa) <sub>2</sub> ]   | 149      | 112     | 4.91  | 18.97  | 2.60  | 5.38                  | d <sup>7</sup>    | [93]      |
| [Co( <i>i</i> Pr-oxsa) <sub>2</sub> ]   | 148      | 118     | 5.04  | 17.10  | 2.89  | 5.87                  | d <sup>7</sup>    | [93]      |
| [CoCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>  | 154      | 108     | 7.23  | 18.37  | 3.42  |                       | d <sup>7</sup>    | [94]      |
| [Co(Me-oxsa) <sub>2</sub> ]   | 147      | 112     | 4.57  | 20.07  | 3.00  | 5.86                  | d <sup>7</sup>    | [93]      |
| [RuH <sub>4</sub> ] <sub>4</sub>  | 170      | 84      | 7.68  | 23.94  | 0.47  | 8.59                  | d <sup>8</sup>    | [148]     |
| [Ir(CO)(OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> )(PCy <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]    | 162      | 97      | 8.56  | 19.51  | 0.57  |                       | d <sup>8</sup>    | [149]     |
| [NiBr(tpcdd)]   | 156      | 126     | 8.08  | 11.58  | 2.28  |                       | d <sup>8</sup>    | [150]     |
| [Ni(quin) <sub>2</sub> ]  | 158      | 106     | 6.64  | 19.59  | 2.70  |                       | d <sup>8</sup>    | [151]     |
| [Ru(CO) <sub>2</sub> ( <i>Pt</i> Bu <sub>2</sub> Me) <sub>2</sub> ]             | 166      | 133     | 14.91 | 8.40   | 3.45  |                       | d <sup>8</sup>    | [152,153] |
| [Cu(scyclam)]   | 171      | 85      | 6.94  | 23.87  | 0.75  |                       | d <sup>10</sup>   | [6]       |

**Taula 4.1.** Compostos seleccionats amb geometria de cavallet, amb els valors dels angles entre lligands en *trans* ( $\alpha$ ) i lligands en *cis* ( $\beta$ ). S'indiquen els valors de les corresponents mesures de forma. [a] Cy = ciclohexil; mIm = 1-metilimidazol; oxsa = (*N*-(2-(4-*alquil*-2-oxazolinil)fenil)-*p*-tolilsulfonamido-*N,N'*); quin = (8-quinolil)-*tert*-butildimetilsililamido; scyclam = 4,11-dibenzil-1,4,8,11-tetra-azabicciclo[6.6.2]-hexadeca; tmen = *N,N,N',N'*-tetrametil-etilendiamina; tpb = tris(pirazolil)borat; tpcdd = 1,5,9-trietil-1,5,9-trifosfa-ciclododecà. [b] Mesura de forma d'octaedre pels casos en que s'han detectat dos contactes addicionals. [c] Spin alt. [d] Spin baix.



**Figura 4.4.** El cavallet com estructura de referència. Esfera de coordinació per alguns complexos (veure taula 4.1) amb estructura de cavallet. D'esquerra a dreta:  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_2\text{Xyl})_2]$ ,<sup>[6]</sup>  $[\text{Cu}(\text{scyclam})]^+$ <sup>[7]</sup> i  $[\text{V}(\text{tmen})(\text{OPh}_2)_2]$ .<sup>[8]</sup>

En principi, podríem pensar en identificar les estructures amb forma de cavallet per la seva posició en el mapa de forma  $T4 - SP4$ . No obstant això, si observem el mapa de forma amb detall (figura 4.3 dreta), aquest ens indica que el camí de distorsió de cavallet no es troba suficientment separat del de planarització. En altres paraules, pot ser que utilitzar només els valors de  $S(T4)$  i  $S(SP4)$  no sigui suficient per identificar correctament aquesta geometria de coordinació. Per estudiar com d'útil és definir l'estructura de cavallet es va fer una cerca d'estructures a la CSD per compostos tetracoordinats amb un angle entre els lligands en *trans* d'almenys  $160^\circ$ , un angle entre els lligands en *cis* d'entre  $80$  i  $100^\circ$  i un angle de torsió entre els dos plans  $\text{ML}_2$  en l'interval  $80^\circ < \tau < 90^\circ$ . De les 27 estructures trobades (les més significatives es presenten a la taula 4.1), 26 tenen un valor de la mesura de forma de cavallet inferior a 3.5 unitats i aquest valor és inferior als de les mesures de forma  $S(T4)$  i  $S(SP4)$ . L'única excepció<sup>[9]</sup> correspon al compost de  $\text{Hg}^{\text{II}}$  amb dues distàncies llargues cap als àtoms d'oxigen (2.66 i 2.72 Å, que s'han de comparar amb la suma de radis atòmics, 2.05 Å), que ens indica una forta distorsió respecte del cavallet cap a la coordinació lineal. Aquest resultat indica que la forma de referència de cavallet que hem triat està en bona concordança amb la percepció que en tenim d'elles com estructures clarament diferenciades del tetraedre o el quadrat.

Ara que sabem que les estructures definides com a cavallet a partir dels seus paràmetres angulars són fàcilment identificables amb la mesura de forma de cavallet, ens cal preguntar-nos si emprant la mesura de forma podem trobar estructures cavallet que no podem identificar a partir dels seus paràmetres geomètrics. Per respondre aquesta pregunta s'han representat sobre el mapa de forma estructures que difereixen

com a màxim en 5.0 unitats dels valors ideals d'un cavallet ( $S(T4) = 9.78$  i  $S(SP4) = 19.05$ ). Això ens permet recuperar 206 estructures, de les quals només 28 tenen una mesura de forma de cavallet inferior a 3.5 unitats, i només 16 coincideixen amb les trobades a la base de dades a partir dels criteris geomètrics anteriors.

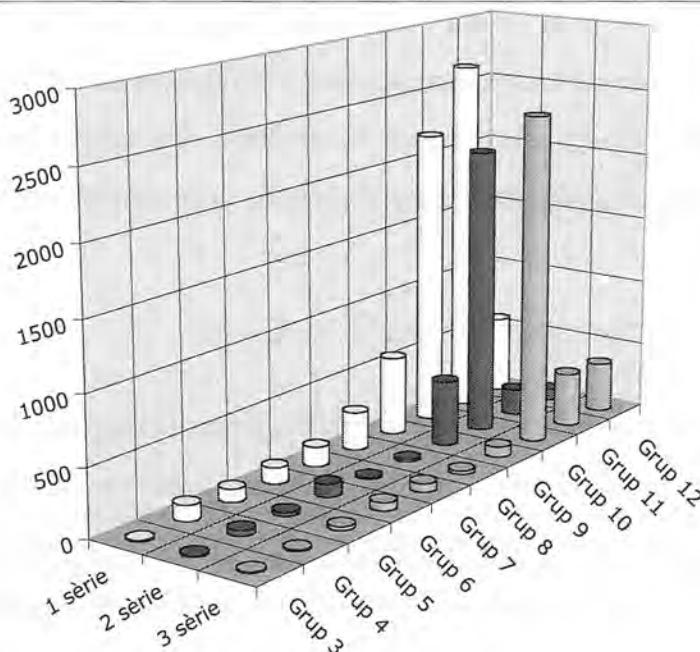
Finalment, emprant el conjunt complet d'estructures tetracoordinades analitzades en aquests capítol, s'ha fet una cerca d'estructures amb una mesura de forma de cavallet de com a màxim 3.5. S'han recuperat 88 estructures, que inclouen totes les estructures trobades anteriorment. Fins i tot imposant un criteri més restrictiu ( $S(Sw) \leq 2.5$ ) es poden trobar 41 estructures amb aquesta geometria de coordinació. Aquests resultats confirmen que la forma de cavallet, tal i com l'hem definit, és molt útil per trobar aquestes estructures que no són ni tetraedres ni quadrats. Analitzant un sol paràmetre,  $S(Sw)$ , obtenim la mateixa informació que si fem tres paràmetres geomètrics ( $\alpha$ ,  $\beta$  i l'angle  $\tau$  entre els dos plans  $ML_2$ ).

Una de les sorpreses d'aquesta cerca rau en l'elevat nombre de compostos de  $Hg^{II}$  trobats amb geometria de cavallet, ja que esperaríem que la configuració electrònica  $d^{10}$  mostrés una marcada preferència per la geometria tetraèdrica. Una inspecció detallada d'aquestes estructures<sup>[10-26]</sup> mostra que en tots els casos la distància dels lligands en *cis* al mercuri és significativament més llarga que la suma de radis atòmics, indicant que les estructures estan millor descrites com a compostos dicoordinats lineals amb dos contactes que com a compostos tetracoordinats. És important notar que aquesta definició del cavallet ens permet trobar estructures amb nombres de coordinació incorrectes pel mercuri a les bases de dades.

#### 4.4. Distribució experimentals de les estructures tetracoordinades

Per donar una idea qualitativa de l'importància de la tetracoordinació al llarg de les sèries de metalls de transició, a la figura 4.5 es mostren el nombre de fragments cristal·logràficament independents trobats per cada metall en el nostre conjunt d'estudi. A la figura es pot veure clarament que la majoria de compostos tetracoordinats corresponen a metalls dels grups 9 - 12, majoritàriament als metalls

Rh<sup>I</sup>, Ni<sup>II</sup>, Pd<sup>II</sup>, Pt<sup>II</sup>, Cu<sup>I</sup>, Au<sup>III</sup>, i Zn<sup>II</sup> amb configuracions d<sup>8</sup> i d<sup>10</sup>. Cal observar que es coneixen estructures tetracoordinades per a tots el metalls de transició.



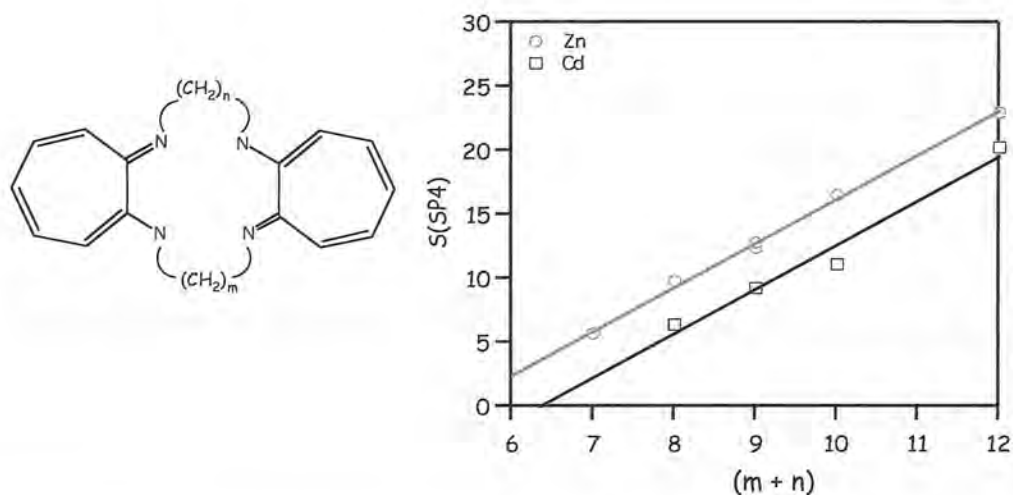
**Figura 4.5.** Distribució al llarg de les sèries de metalls de transició dels complexos tetracoordinats analitzats en aquets estudi.

Més interessant que la distribució de la tetracoordinació en general es estudiar la distribució entre les geometries tetraèdrica i quadrada. Si tornem a la figura 4.1 (dreta), veiem que hi ha un nombre prou important d'estructures que es desvien significativament de les formes de referència. Així doncs, classificar les estructures com a tetraedres perfectes o quadrats perfectes pot ser un criteri massa restrictiu. Hem adoptat el criteri arbitrari de que una estructura és pot classificar com a aproximadament tetraèdrica (o quadrada) si el seu valor de  $S(T4)$  (o el seu valor de  $S(SP4)$ ) és inferior a 5.0, permetent que ens quedin estructures sense classificar. Amb aquest criteri, trobem estructures tetraèdriques per tots els metalls de transició, i estructures quadrades per tots els metalls excepte Sc, Y, La, Ti, Zr, Hf, Ta, Mo i Tc, mentre que per V, Nb, W, Re, Ru i Os només trobem entre una i tres estructures quadrades.

Malgrat que la segregació per metall dóna una idea de les preferències estereoquímiques, un mateix metall pot presentar diversos entorns de coordinació en funció de l'estat d'oxidació i de les restriccions imposades pels lligands. Com

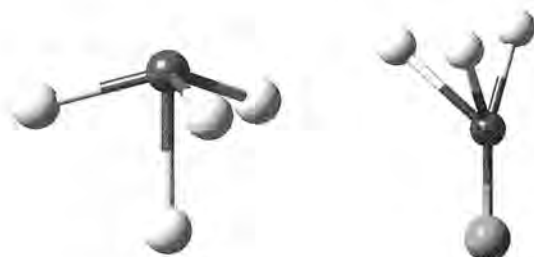
exemple d'això, discutirem la distribució dels metalls Pd, Pt i Zn (2142, 2456 i 581 fragments cristal·logràficament independents, respectivament). Pel Pd i el Pt, la majoria d'estructures es poden classificar com a quadrats (99.2 i 99.5% respectivament) com seria d'esperar per una configuració electrònica  $d^8$  resultant de l'estat d'oxidació +2. El petit nombre d'estructures tetraèdriques de Pd i Pt (11 en total) corresponen a compostos zerovalents, en concordança amb la configuració electrònica  $d^{10}$ .

Pel Zn, la majoria d'estructures (84.2%) tenen coordinació tetraèdrica, com es correspon a la configuració  $d^{10}$  del  $Zn^{II}$ , però en aquest cas tenim un significatiu 11.0% d'estructures amb entorn quadrat. La majoria d'aquests compostos tenen lligands macrocíclics insaturats del tipus porfirina o ftalocianina, amb l'excepció dels compostos amb lligands tri-<sup>[27]</sup> o tetradentats,<sup>[28, 29]</sup> la rigidesa dels quals sembla prohibir l'adaptació del Zn al seu entorn de coordinació natural. Un bon exemple de les restriccions imposades en ions  $d^{10}$  per lligands macrocíclics la proporciona la família de compostos de  $Zn^{II}$  i  $Cd^{II}$  amb el lligand tropocoronand.<sup>[29]</sup> En aquesta família, la rigidesa del lligand es perd a mesura que augmenta el tamany de les cadenes alifàtiques ( $m + n$  a la figura 4.6), relaxant l'estructura i permetent que l'esfera de coordinació s'aproximi al tetraedre. Es pot trobar una excel·lent correlació entre  $m+n$  i la mesura  $S(SP4)$ , com es pot veure a la figura 4.6. Aquest exemple mostra que hi ha un compromís entre la preferència electrònica per la geometria tetraèdrica i l'imposició de planaritat per part dels àtoms donadors del lligand.



**Figura 4.6.** Mesura de forma de quadrat en compostos de  $Zn^{II}$  i  $Cd^{II}$  amb lligand tropocoronand com a funció del tamany de les cadenes alifàtiques. El coeficient de correlació pel  $Zn^{II}$  és  $r^2 = 0.99$  i pel  $Cd^{II}$  és  $r^2 = 0.97$ .

Un altre cas especial és el dels complexos de coure, pels quals un 85.0% de les 2667 estructures trobades es poden classificar com a tetraèdres o quadrats. No obstant això, les mesures de forma ens poden ajudar una mica més a classificar aquests compostos. Si prenem les equacions 4.1 i 4.3 i acceptem una desviació del camí de fins un 15%, podem recuperar un 92.4% de les estructures i assignar-les al camí de planarització. Les estructures que es desvien significativament del camí de planarització ho fan per la presència de lligands multidentats que imposen la distorsió de paraigua o de paraigua invertit en la geometria del coure (figura 4.7).



**Figura 4.7.** Esfera de coordinació dels compostos de coure que mostren una desviació més significativa del camí de planarització, imposada per lligands multidentats que forcen la distorsió de paraigua<sup>[30]</sup> o de paraigua invertit.<sup>[31]</sup>

Donada l'influència de la configuració electrònica i de la topologia del lligand en l'elecció estereoquímica per un metall donat, seguidament s'estudiarà la distribució d'estructures d'acord amb la configuració electrònica, i en una secció posterior l'influència específica dels lligands sobre l'entorn de coordinació.

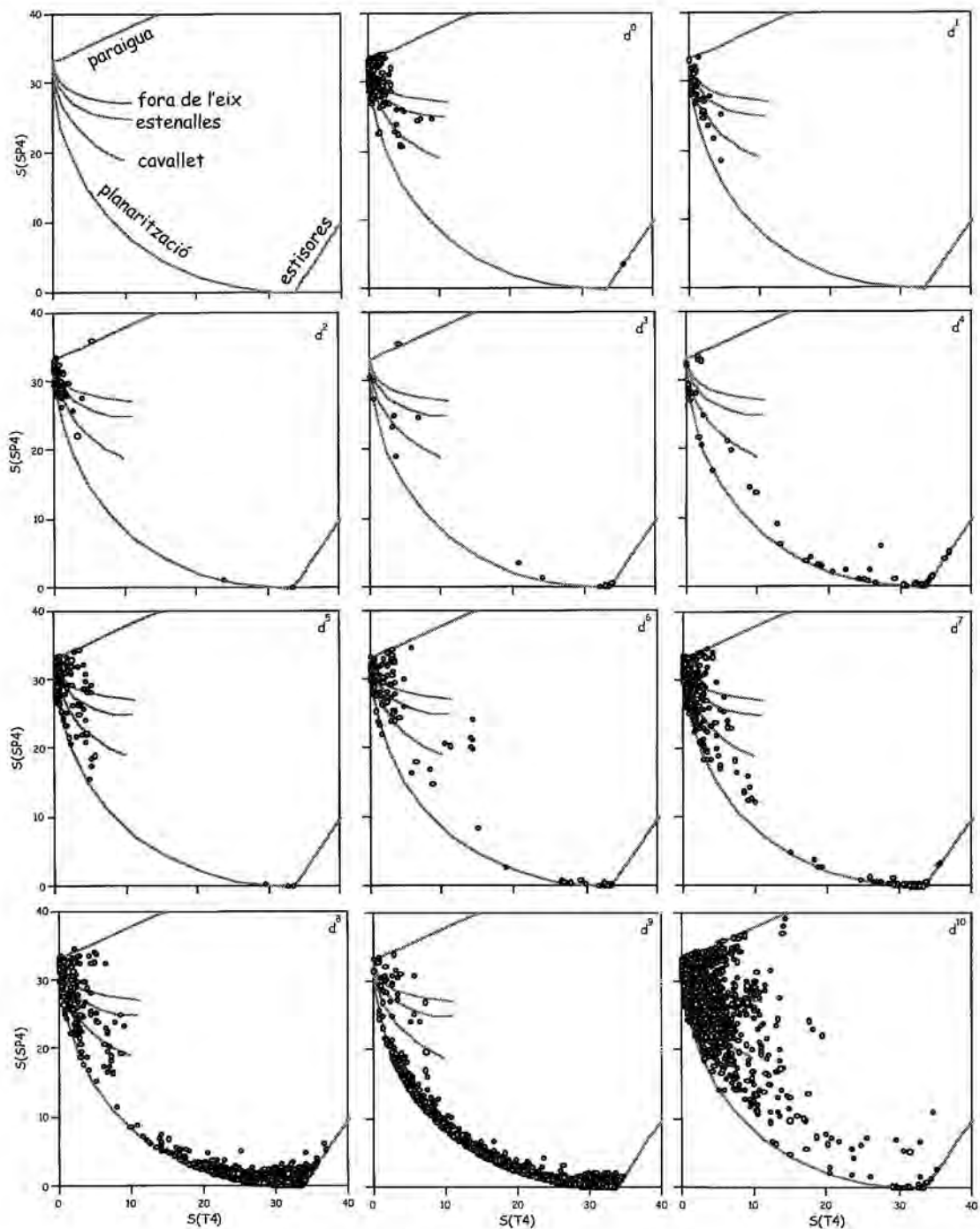
#### 4.5. Anàlisi de les estructures experimentals segons la configuració electrònica

S'han analitzat totes les estructures de metalls de transició recuperades en el nostre conjunt d'estudi, classificades per configuració electrònica del metall. Les mesures de forma d'aquestes estructures es troben a la figura 4.8. El nombre total d'estructures per cada configuració electrònica juntament amb la seva procedència (CSD o ICSD) i els elements trobats per cada configuració es recullen a la taula 4.2. Les estructures s'han classificat com a tetraedres, quadrats o cavallets si el valor de la corresponent mesura de forma  $S(T4)$  o  $S(SP4)$  és igual o inferior a 5.0 o si el valor de  $S(Sw)$  és igual o inferior a 3.5. Pel cas que es compleixin més d'una d'aquestes condicions, es classifica l'estructura segons el valor més petit de les tres mesures de forma. Per aquelles estructures que no es poden classificar clarament com a tetraedres o quadrats, les hem intentat assignar al camí de planarització, d'acord amb l'equació 4.3, acceptant desviacions iguals o inferiors al 15% de la longitud total del camí ( $\Delta_{T4,SP4} \leq 0.15$ ). El nombre d'estructures assignades al camí de planarització (taula 4.2) inclou les que es poden classificar com a tetraedres o com a quadrats. Les estructures que no es poden assignar clarament amb cap d'aquests criteris estan etiquetades com a "no assignades" a la taula 4.2.

Capítol 4: Estereoquímica de compostos tetracoordinats de metalls de transició

| $d^n$ | Total | CSD   | ICSD | $T4$ | $SP4$ | planarització | cavallet | no assign. | metalls   |
|-------|-------|-------|------|------|-------|---------------|----------|------------|---|
| 0     | 526   | 474   | 52   | 513  | 2     | 1             | 3        | 7          | Cr,Hf,La,Mn,Mo,Nb<br>Os,Re,Sc,Ta,Tc,Ti,<br>V,W,Y,Zr |
| 1     | 57    | 49    | 8    | 57   | 0     | 0             | 0        | 0          | Cr,Mn,Mo,Nb,<br>Os,Ru,Ta,Ti,V                       |
| 2     | 66    | 62    | 4    | 63   | 2     | 0             | 0        | 1          | Cr,Mo,Nb,Os,Ru,<br>V,W                              |
| 3     | 17    | 15    | 2    | 7    | 7     | 0             | 3        | 0          | Cr,Fe,Mo,Nb,Os,<br>Re, V                            |
| 4     | 82    | 76    | 6    | 20   | 56    | 2             | 2        | 2          | Cr,Fe,Ir,Mn,Os,<br>Re,Ru                            |
| 5     | 297   | 281   | 16   | 280  | 13    | 1             | 1        | 2          | Co,Fe,Ir,Mn   |
| 6     | 168   | 165   | 3    | 100  | 51    | 2             | 6        | 9          | Co,Fe,Ir,Mn,Ni,Os,<br>Pd,Pt,Rh,Ru                   |
| 7     | 526   | 519   | 7    | 360  | 144   | 9             | 6        | 7          | Co,Fe,Ir,Ni,Pt,Rh                                   |
| 8     | 7680  | 7649  | 31   | 139  | 7486  | 32            | 6        | 17         | Ag,Au,Co,Cu,Fe,<br>Ir,Ni,Pd,Pt,Rh,Ru                |
| 9     | 2238  | 2229  | 9    | 157  | 1788  | 284           | 5        | 4          | Ag,Au,Co,Cu,Ni,<br>Pd,Pt                            |
| 10    | 1760  | 1755  | 5    | 1367 | 75    | 45            | 56       | 217        | Ag,Au,Cd,Co,Cu,<br>Fe,Hg,Ni,Os,Pd,<br>Pt,Rh,Zn      |
| Total | 13417 | 13274 | 143  | 3063 | 9624  | 376           | 88       | 266        |   |

**Taula 4.2.** Distribució de les estructures analitzades d'acord amb la configuració electrònica del metall i assignació a tetraedre, quadrat, camí de planarització o geometria de cavallet, d'acord amb les corresponents mesures de forma i funció de desviació.



**Figura 4.8.** Mesures contínues de forma per les estructures experimentals de compostos tetracoordinats de metalls de transició, classificats segons la configuració electrònica del metall. Les línies corresponents a les diferents distorsions de les geometries ideals estan etiquetades en el primer requadre.

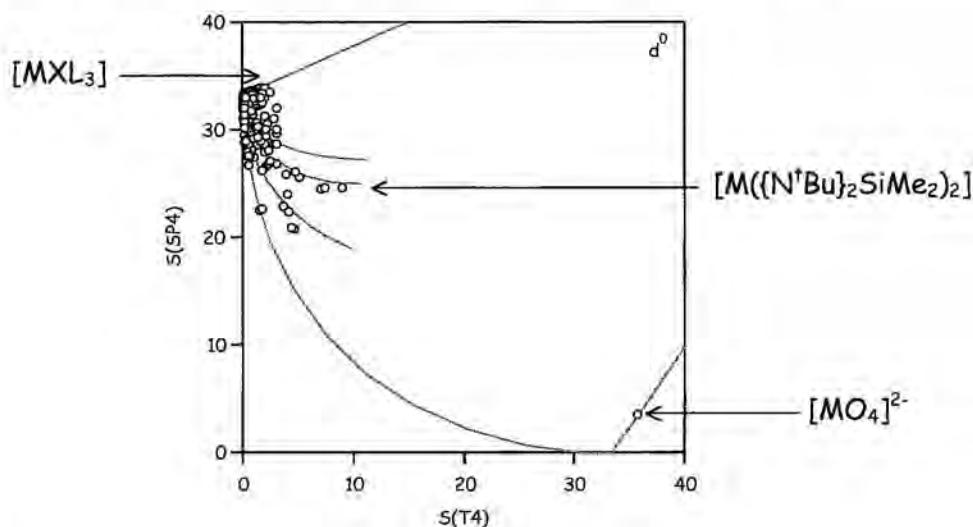
### Configuració $d^0$ :

Podem observar que pràcticament totes les estructures  $d^0$  estan agrupades entorn el punt  $S(T4) = 0$ , i la majoria es poden assignar sense ambigüitat com a tetraedres (figura 4.9). Les úniques excepcions corresponen a grups  $[MO_4]^{2-}$  aproximadament quadrats d'estructures esteses  $SrMO_4$  ( $M = Mo, W$ ), els quals no es poden considerar estrictament com a tetracoordinats, donada la existència de dos contactes addicionals  $M \cdots O$  a aproximadament  $2.5 \text{ \AA}$ , i possibles enllaços metall-metall ( $\sim 2.6 \text{ \AA}$ ) (figura 4.9).<sup>[32]</sup>

Les estructures que presenten petites distorsions respecte el tetraedre perfecte es troben majoritàriament ubicades sobre la distorsió de planarització, com ho indiquen els corresponents valors de la funció de desviació (eq. 4.3) inferiors al 15 %. Les estructures que tenen un grau més gran de desviació es poden classificar en tres grups:

- 1) Estructures amb valors de  $S(SP4)$  superiors a 33.6. Corresponen a compostos de fórmula  $[MXL_3]$  (figura 4.9),<sup>[33-39]</sup> ( $M = Ti, Zr, Hf$ ;  $X = NMe_2, NEt_2, O^tBu, CH_2^tBu, SiMe_3$ ;  $L = Si(SiMe_3)_3$  o  $Ge(SiMe_3)_3$ ), en els quals la distància d'enllaç  $M-X$  és molt més curta que les altres tres distàncies  $M-L$ .
- 2) Estructures al llarg del camí de planarització amb angles molt petits o molt grans. Dues de les estructures<sup>[40, 41]</sup> tenen un lligand bidentat amb un angle de mos molt petit, mentre que l'altra estructura<sup>[42]</sup> té un angle d'enllaç  $O-Ti-O$  de  $113^\circ$ , possiblement degut a les repulsions estèriques entre els dos grups mesitilalcòxid dels lligands.
- 3) Estructures amb  $S(T4) > 5.0$  i  $S(SP4) < 27$  ubicades al camí de estenalles. Aquests compostos tenen lligands bidentats diimido amb angles de mos de menys de  $90^\circ$ ,  $[M(\{N^tBu\}_2SiMe_2)_2]$  ( $M = Ti, Zr$  o  $Hf$ <sup>[43, 44]</sup>) (figura 4.9). El fragment que trobem més distorsionat al llarg d'aquest camí correspon a l'aniò perrenat, amb un inusual angle d'enllaç de  $56.9^\circ$  i una distància  $O \cdots O$  de  $1.9 \text{ \AA}$ .<sup>[45]</sup> Es interessant resaltar que per aquest compost, el centroide de dos

àtoms d'oxigen veïns amb els altres dos oxigens forma un angle de  $120^\circ$ , suggerint una incipient coordinació triangular pel peroxo complex.



**Figura 4.9.** Mapa de forma per la configuració electrònica  $d^0$ , on s'indica la posició de les famílies d'estructures esteses  $SrMO_4$  ( $M = Mo, W$ ), la família de compostos  $[MXL_3]$  en els que la distància M-X és molt més curta que la M-L i la família de compostos  $[M\{(N^tBu)_2SiMe_2\}_2]$  ( $M = Ti, Zr, o Hf$ ) ubicades al llarg del camí d'estenalles.

#### Configuració $d^1$ :

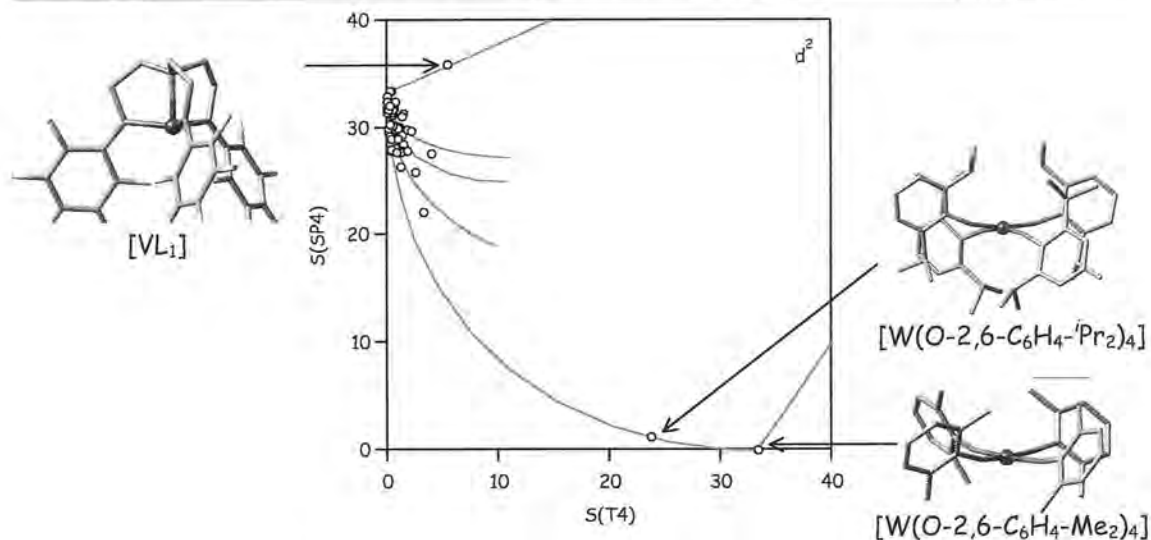
Aquesta configuració mostra una clara preferència per la coordinació tetraèdrica, sense que haguem trobat cap estructura que estigui fortament distorsionada respecte aquesta forma (figura 4.10). Les petites desviacions observades respecte el tetraedre ideal corresponen a lleugers desplaçaments al llarg del camí de planarització, com indica el corresponent valor de la funció de desviació. L'únic punt que mostra una desviació apreciable del camí de planarització ( $\Delta_{T4,SP4} = 7.2\%$ ) correspon a un compost de vanadi amb lligands bidentats silildiimido amb angles de mos petits (angles N-V-N de  $84^\circ$ ) que forcen una distorsió d'estenalles en el compost (figura 4.10).<sup>[46]</sup> Malgrat això, el valor de  $S(T4) = 4.6$  per aquest compost ens permet classificar-lo com a tetraedre distorsionat amb els nostres criteris.



**Figura 4.10.** Mapa de forma per la configuració electrònica  $d^1$ . S'indica la posició del compost de vanadi amb lligands bidentats silildiimido amb angles de mos petits (angles N-V-N de  $84^\circ$ ) i que forcen una distorsió d'estenalles en el compost.

### Configuració $d^2$ :

La configuració electrònica  $d^2$  també mostra una marcada preferència per la coordinació tetraèdrica (figura 4.11), però podem identificar dues estructures amb coordinació pràcticament quadrada, que corresponen a complexos<sup>[47]</sup> de  $W^{IV}$  amb lligands fenòxid voluminosos (figura 4.11). També podem identificar una estructura en el camí de distorsió de paraigua, que correspon a un compost<sup>[48]</sup> de  $V^{III}$  amb lligand trípede tetradentat (figura 4.11). Aparentment, tots aquests compostos tenen estat fonamental triplet<sup>[49]</sup> en geometria tetraèdrica, però els dos compostos quadrats de  $W^{IV}$  són diamagnètics.<sup>[47]</sup>

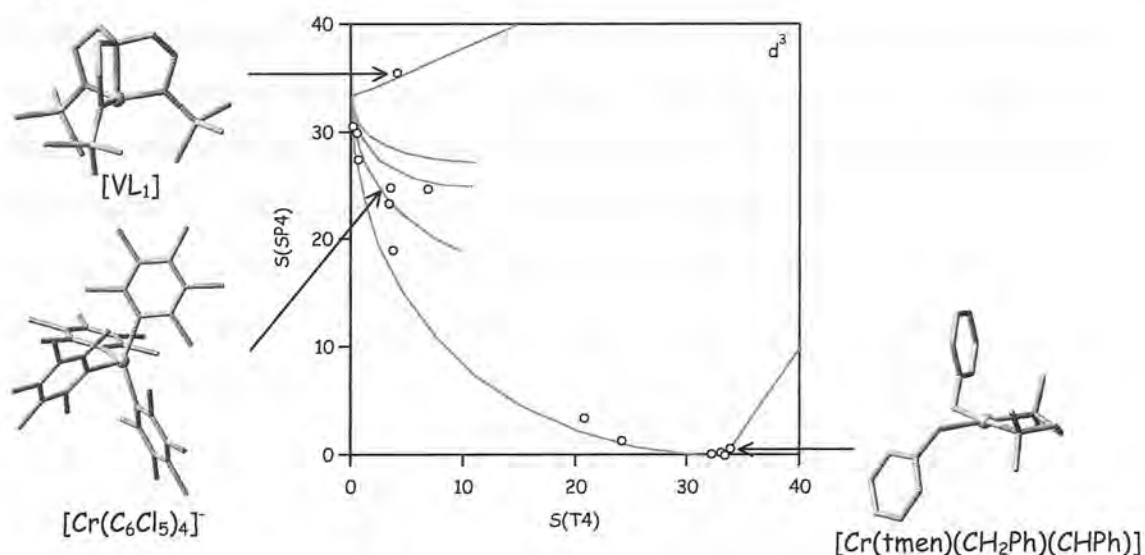


**Figura 4.11.** Mapa de forma per la configuració electrònica  $d^3$ . S'indica la posició del compost  $[VL_1]$  ( $L_1 = \text{tris}(\text{N}'\text{-pentafluorofenilaminoetil})\text{amino}$ ) amb distorsió de paraigua i dels dos compostos de  $W^{IV}$  amb coordinació pràcticament plana i diamagnètics.

### Configuració $d^3$ :

S'han trobat poques estructures amb aquesta configuració electrònica, però les trobades indiquen que tant el tetraedre com el quadrat són geometries permeses, mentre que les situacions intermèdies semblen estar desfavorides (figura 4.12). D'entre els fragments que es troben a prop del tetraedre, podem trobar una molècula que distorsiona a través del camí de paraigua (figura 4.12).<sup>[50]</sup> Les desviacions del tetraedre amb valors de la mesura de forma  $S(SP4)$  d'entre 15 i 25 corresponen a distorsions asimètriques del tetraedre cap al cavallet, i dues d'elles semblen més properes al cavallet que al tetraedre, com ho indiquen els valors de la mesura de forma  $S(Sw)$  de 0.67<sup>[8]</sup> i 2.75,<sup>[51]</sup> mentre que podem trobar una tercera estructura pràcticament equidistant del tetraedre i el cavallet (mesures de forma de 3.47 i 3.46 respectivament, figura 4.12).<sup>[52]</sup> Tots els compostos que podem classificar com a quadrats<sup>[8, 53-55]</sup> excepte un tenen substituents voluminosos ( $^iPr$  o  $^tBu$ ) en les posicions orto dels lligands fenoxo, que estan col·locats perpendicularment al pla de coordinació per minimitzar les repulsions estèriques. L'excepció és el compost  $[\text{Cr}(\text{tmen})(\text{CH}_2\text{Ph})(\text{CHPh})]$ , on podriem pensar que el doble enllaç  $\text{Cr}=\text{C}$  té alguna influència en l'elecció de la geometria quadrada, encara que s'ha proposat que aquesta

geometria s'escull degut a la presència d'interaccions agòstiques (figura 4.12).<sup>[56]</sup> També el NbO (Nb<sup>II</sup>, d<sup>3</sup>)<sup>[57]</sup> té coordinació quadrada perfecta. Cal notar que els compostos d<sup>3</sup> de la primera sèrie de transició (V i Cr) i el Mo<sup>[58]</sup> tenen configuració de spin alt ( $S = 3/2$ , moments magnètics  $\sim 3.8\mu_B$ ), mentre que els de la tercera sèrie (Re i Os) tenen configuració de spin baix ( $S = 1/2$ , moments magnètics d'aproximadament  $1.2\mu_B$ ).

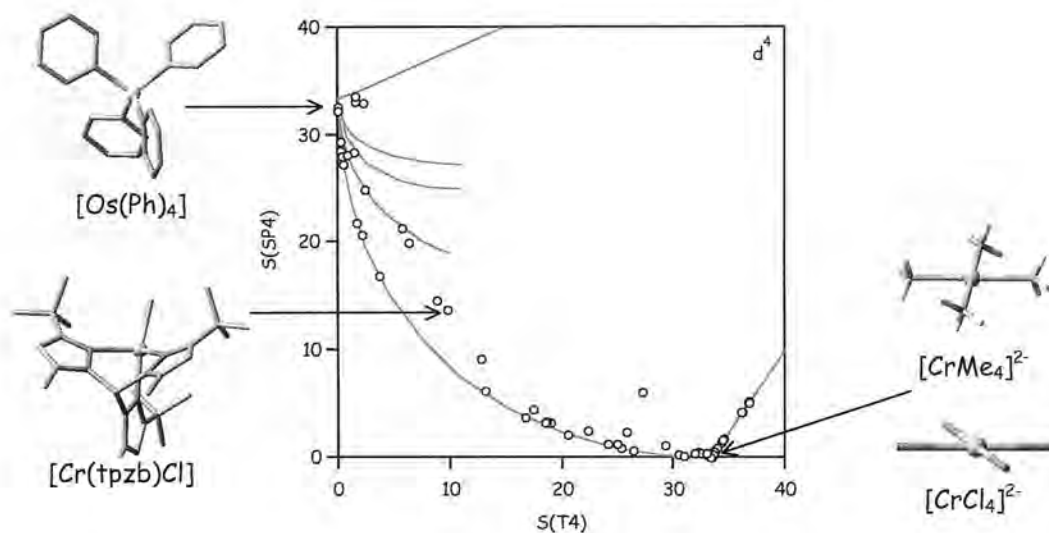


**Figura 4.12.** Mapa de forma per la configuració electrònica  $d^3$ . S'indica la posició de l'estructura del compost  $[VL_1]$  ( $L_1 = \text{tris}(2\text{-}(N\text{-trimetilsililamido)etil)amina-N,N',N'',N'''}))$  amb lligand trípode que introdueix una distorsió de paraigua, el compost  $[Cr(C_6Cl_5)_4]$  equidistant del tetraedre i el cavallet i el compost  $[Cr(tmen)(CH_2Ph)(CHPh)]$ , amb geometria quadrada.

### Configuració $d^4$ :

Els complexos amb configuració  $d^4$  no mostren cap preferència estructural clara, ja que podem trobar tetraedres perfectes (figura 4.13), quadrats perfectes i estructures intermèdies. Es destacable el fet que les estructures planes que pateixen distorsions de tipus estisores corresponen a compostos amb lligands quelats,<sup>[59, 60]</sup> si bé es poden trobar exemples de molècules distorsionades per estisores amb lligands monodentats,<sup>[61-63]</sup> incloent en aquest conjunt molècules tan senzilles com l'anió  $[CrCl_4]^{2-}$  (figura 4.13). Els compostos trobats amb geometria pràcticament tetraèdrica perfecta ( $S(T4) < 3.0$ )<sup>[64-71]</sup> tenen tots lligands alquil, aril o tiolat i tenen configuració de spin baix (figura 4.13), d'acord amb els valors dels corresponents moments

magnètics i amb la forma que presenten els espectres de RMN presentats. Per contra, les molècules amb  $S(T4) > 5.0$  per les quals el moment magnètic ha estat mesurat, presenten estat de spin alt, excepte aquells que mostren interaccions d'intercanvi intermoleculars. Poli<sup>[49]</sup> ha proposat que els compostos organometàl·lics  $d^4$  amb geometria quadrada haurien de preferir l'estat de spin alt, mentre que els tetraèdrics haurien de ser de spin baix, però els nostres resultats mostren que aquesta hipòtesi pot estendre's també a compostos de tipus Werner. També podem trobar dos punts, corresponents a compostos<sup>[6]</sup> de  $Cr^{II}$ , que apareixen a  $S(T4)$  d'aproximadament 10, i que en principi podrien ser tetraedres aixafats o cavallets. Les corresponents mesures de cavallet (1.16 i 1.46) ens permeten classificar aquestes estructures amb aquesta geometria (figura 4.13).

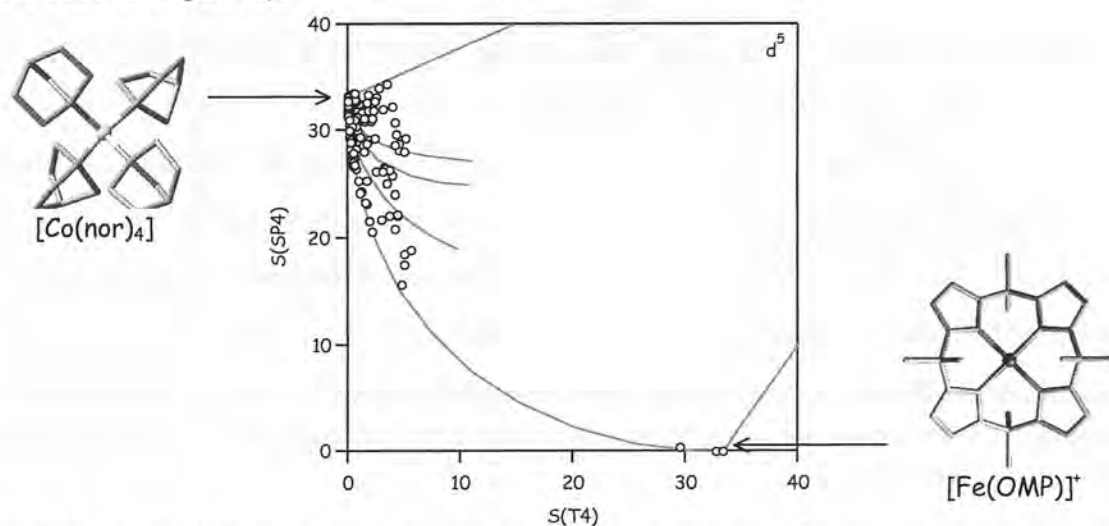


**Figura 4.13.** Mapa de forma per la configuració electrònica  $d^4$ . S'indica la posició del compost  $[Os(Ph)_4]$  amb geometria tetraèdrica, el compost  $[Cr(tpzb)Cl]$  (tpzb = trispirazolilborat) amb geometria de cavallet i els compostos  $[CrMe_4]^{2-}$  i  $[CrCl_4]^{2-}$  amb geometria quadrada i  $S = 2$ .

#### Configuració $d^5$ :

Per la configuració  $d^5$ , de nou sembla que geometries intermèdies entre el tetraedre i el quadrat estan desfavorides (figura 4.14). La majoria d'estructures es poden classificar com a tetraedres o com a tetraedres lleugerament distorsionats, si bé

es coneixen alguns exemples d'estructures quadrades,<sup>[72-81]</sup> totes de  $\text{Mn}^{\text{II}}$  o  $\text{Fe}^{\text{III}}$  incloent compostos amb lligands ftalocianat, porfirinat o relacionats (figura 4.14).<sup>[73-75, 78]</sup> S'han trobat uns pocs compostos  $d^5$  amb lligands monodentats<sup>[72, 79, 80, 82]</sup> i geometria quadrada, però els hem descartat, ja que una inspecció acurada dels mateixos mostra que realment són hexacoordinats. Malgrat que el moment magnètic per aquests compostos no està determinat en molts casos, es poden identificar situacions amb  $S = 3/2$ <sup>[74]</sup> i  $S = 5/2$ ,<sup>[83]</sup> i sembla que l'estat sextuplet es correspon amb la geometria tetraèdrica, mentre que l'estat quadruplet prefereix la geometria quadrada. Un altre exemple interessant és el dels oxoanions de  $\text{Ir}^{\text{IV}}$  en compostos  $\text{A}_4\text{IrO}_4$  ( $\text{A} = \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$ ), que són perfectament quadrats. Només hem trobat dos exemples de compostos  $d^5$  amb geometries tetraèdriques i estat de spin baix ( $S = 1/2$ ), el  $[\text{Co}(\text{norboronil})_4]$ <sup>[84]</sup> (figura 4.14) i el  $[\text{Fe}(\text{N-}p\text{-tolil})\{\text{PhB}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3\}]$ <sup>[85]</sup> (veure discussió al capítol 5).

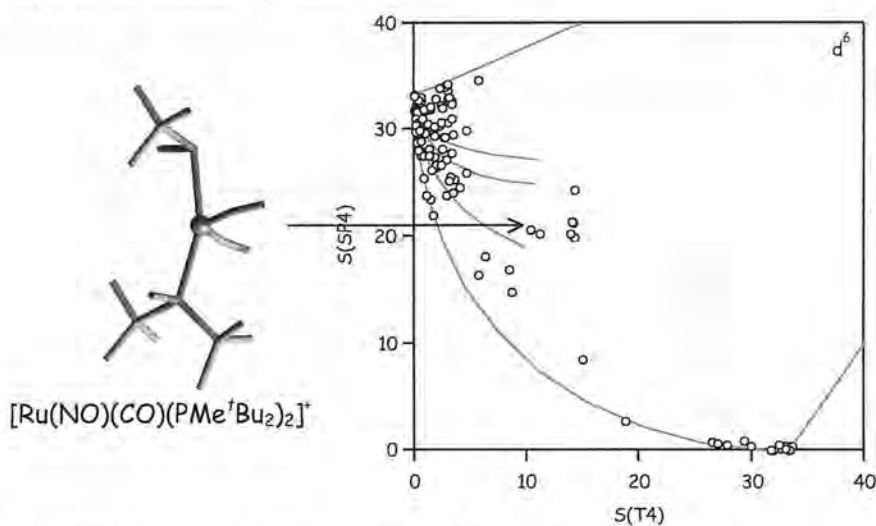


**Figura 4.14.** Mapa de forma per la configuració electrònica  $d^5$ . S'indica la posició del compost  $[\text{Co}(\text{nor})_4]$  (nor = norbornil), amb geometria tetraèdrica i  $S = 1/2$ , i el compost  $[\text{Fe}(\text{OMP})]^+$  (OMP = octametilporfirina) que força la estereoquímica plana.

### Configuració $d^6$ :

Entre els complexos tetracoordinats amb configuració  $d^6$  s'han trobat nombrosos exemples de geometria de cavallet,<sup>[86]</sup> que sembla estar força afavorida per a aquesta configuració, i optimitzacions teòriques per diferents compostos semblen reforçar aquesta idea (figura 4.15).<sup>[3, 86-88]</sup> Caulton i col·laboradors han fet estudis extensos sobre la interconversió de l'octaedre en cavallet per associació o dissociació

de lligands, generant-se l'estructura cavallet per deshidrohalogenació del complex hexacoordinat, com en el  $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{CO})(\text{PMe}^t\text{Bu}_2)_2]^+$  (figura 4.15),<sup>[89]</sup> amb  $S(S_w) = 2.5$ , i el compost  $[\text{Ir}(\text{H})_2(\text{PPh}^t\text{Bu}_2)_2]^+$ ,<sup>[90]</sup> pel qual no s'han pogut calcular les mesures de forma, ja que la posició dels hidrogens no està determinada en l'estructura cristal·lina. Malgrat això, la distribució d'estructures en el mapa de forma no deixa dubte de que les geometries tetraèdrica i quadrada són més habituals que la de cavallet. De fet, podem esperar diferències estructurals en funció de l'estat de spin del metall. Com es veurà en el capítol 5, la configuració de spin alt ( $S = 2$ ) prefereix la coordinació tetraèdrica, mentre que la configuració de spin intermig ( $S = 1$ ) prefereix l'entorn de coordinació quadrat.

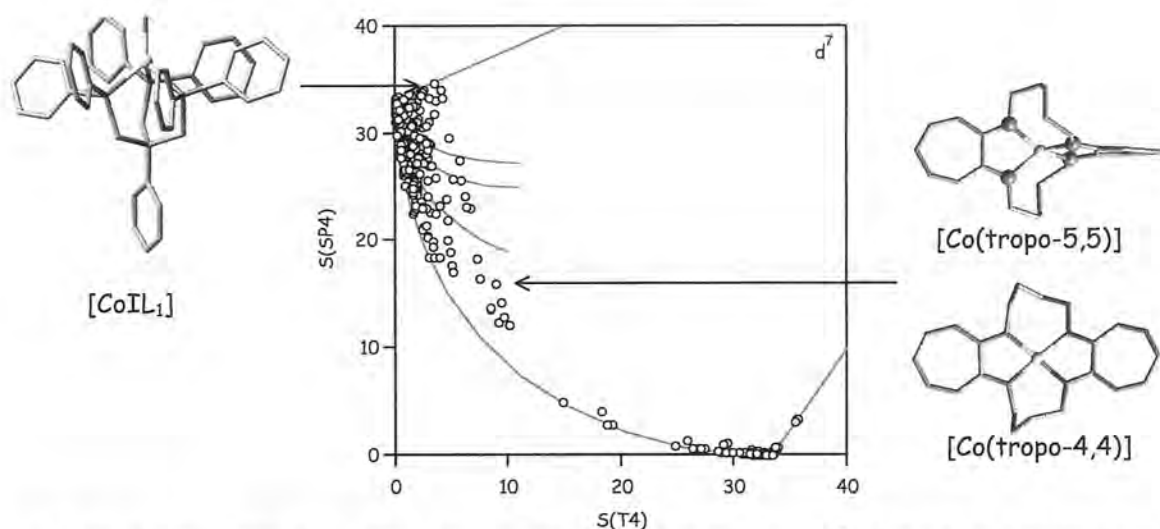


**Figura 4.15.** Mapa de forma per la configuració electrònica  $d^6$ , per la qual s'han trobat nombrosos exemples de compostos amb geometria de cavallet, com el compost  $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{CO})(\text{PMe}^t\text{Bu}_2)_2]^+$ .

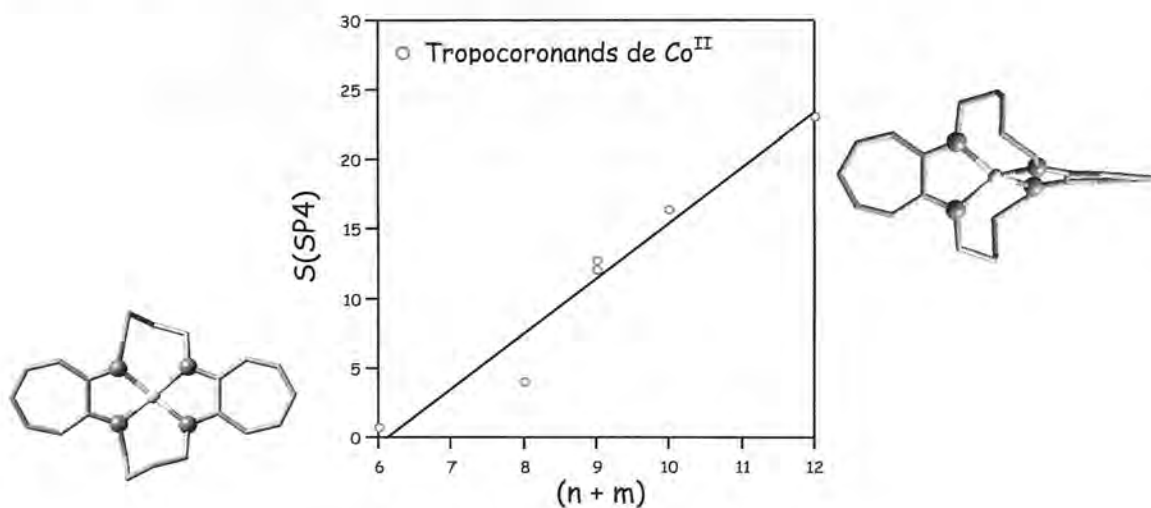
#### Configuració $d^7$ :

Amb aquesta configuració electrònica trobem un elevat nombre d'estructures properes al tetraedre (figura 4.16), algunes de les quals<sup>[91-94]</sup> es poden descriure millor com a cavallet, d'acord amb els nostres criteris de classificació (taules 4.1 i 4.2). Cal tenir cura i no assignar la geometria de cavallet basant-nos únicament en la corresponent mesura de forma  $S(S_w)$ , ja que compostos octaèdrics on es negligeixen 2 lligands *cis* poden donar valors molt petits de la mesura de forma de cavallet. Per exemple, el compost  $[\text{Co}(\text{mIm})_2(\text{PhNO}_2)_2]^+$ <sup>[91]</sup> té dos contactes intramoleculars amb àtoms d'oxigen que completen una esfera de coordinació octaèdrica amb un valor de

$S(OC6) = 0.94$ , indicant-nos que aquest compost està millor descrit com a octaedre lleugerament distorsionat. Tot i que aquesta situació és menys clara per altres compostos  $d^7$  (taula 4.1), els valors de  $S(OC6)$  semblen indicar que aquestes estructures es troben en el camí que porta de l'octaedre al cavallet per dissociació de dos lligands en *cis*. També trobem un petit grup d'estructures a prop del quadrat, però s'han trobat molt poques estructures en el camí de planarització entre el tetraedre i el quadrat (els 4 punts trobats entre  $11 < S(T4) < 20$  corresponen a complexos<sup>[95-97]</sup> de  $Co^{II}$  amb lligands macrocíclics). Com es veurà al capítol 5, aquesta distribució s'adiu amb les superfícies d'energia per la configuració  $d^7$ . Poli<sup>[49]</sup> ja havia proposat que l'estat  $S = 3/2$  prefereix la geometria tetraèdrica, mentre que l'estat  $S = 1/2$  prefereix la coordinació quadrada. Lippard i col·laboradors<sup>[97]</sup> han preparat una sèrie de compostos de  $Co^{II}$  amb el lligand tropocoronand (figura 4.16) amb diferents mides per la longitud de l'anell, aconseguint d'aquesta forma modular la geometria desde entorn quadrat pels macrocicles més petits, fins a un entorn de tetraedre distorsionat pels de cadena més llarga. A més a més, aquests autors han mostrat que els compostos quadrats tenen estat de spin  $S = 1/2$ , mentre que els més tetraèdrics tenen estat de spin  $S = 3/2$ . També és important fer esment de l'equilibri que exhibeixen en solució els compostos  $\beta$ -cetoiminats<sup>[98]</sup> entre la coordinació tetraèdrica amb  $S = 3/2$  i la coordinació plana amb  $S = 1/2$ . Recentment s'ha caracteritzat un compost de  $Co^{II}$  amb  $S = 1/2$  amb geometria tetraèdrica distorsionada (figura 4.16)<sup>[99]</sup> (distorsió de paraigua invertit,  $S(T4) = 3.5$ ,  $S(SP4) = 32.4$ ).



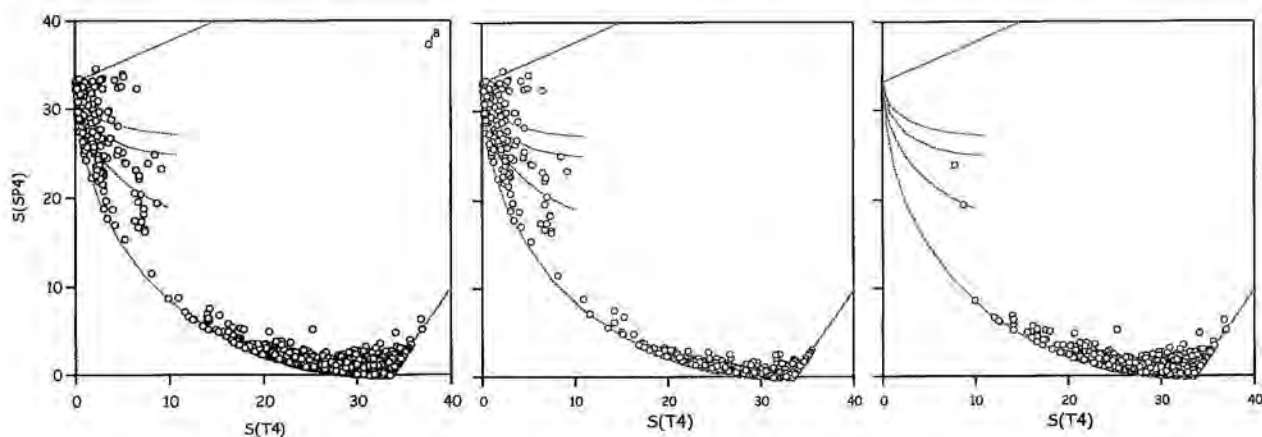
**Figura 4.16.** Mapa de forma per la configuració electrònica  $d^7$ . S'indica la posició dels compostos de  $\text{Co}^{\text{II}}$  amb lligand tropocoronand amb geometries intermèdies entre el tetraedre i el quadrat, i el compost  $[\text{CoIL}_1]$  ( $L_1 = \text{tris}(\text{difenilfosfinometil})\text{fenilborat-P,P',P''}$ ) amb distorsió de paraigua.



**Figura 4.17.** Correlació ( $r^2 = 0.95$ ) entre la mesura de quadrat i el nombre de carbonis de les cadenes alifàtiques en els compostos tropocoronand de Lippard.<sup>[97]</sup> Es mostren també les estructures moleculars del compost [4.4] (esquerra), amb un moment magnètic de  $2.12\mu_B$  (compatible amb  $S = 1/2$ ) i del compost [5.5] (dreta), amb un moment magnètic de  $4.71\mu_B$  (compatible amb  $S = 3/2$ ).

*Configuració d<sup>8</sup>:*

Treballs anteriors<sup>[100]</sup> havien analitzat el comportament de les famílies  $[\text{NiX}_4]^{2-}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{CN}$ ) i  $[\text{PtX}_4]^{2-}$  ( $\text{X} = \text{halogen}$ ) mitjançant mesures contínues de simetria. En aquest estudi es conclouïa que l'anió  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$  és pràcticament sempre tetraèdric, mentre que els anions  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  i els tetrahaloplatinats es troben sempre molt propers al quadrat. La nostra anàlisi ens permet extreure conclusions de tipus més general. Si representem el mapa de forma per tots els fragments  $d^8$  recuperats (figura 4.18) podem veure que un gran nombre d'estructures es poden classificar com a tetraedres o tetraedres distorsionats, i que també un gran nombre d'estructures es poden classificar com a quadrats o quadrats distorsionats, mentre que pràcticament no trobem estructures al voltant del punt mig del camí de planarització. No obstant aquesta apreciació general, podem donar una molt millor descripció de les preferències estereoquímiques dels compostos  $d^8$ , ja que el comportament dels complexos de  $\text{Ni}^{\text{II}}$  i el  $\text{Co}^{\text{I}}$  és clarament diferent de la resta de metalls  $d^8$ . Aquests dos metalls poden aparèixer tant en configuració tetraèdrica (amb  $S = 1$ ) com en configuració quadrada (amb  $S = 0$ ). Pels complexos de  $\text{Co}^{\text{I}}$ , destacarem que tots tenen tres o quatre lligands fosfina. La resta d'ions  $d^8$ , incloent  $\text{Cu}^{\text{III}}$ ,  $\text{Ag}^{\text{III}}$ ,  $\text{Au}^{\text{III}}$ ,  $\text{Pd}^{\text{II}}$ ,  $\text{Pt}^{\text{II}}$ ,  $\text{Rh}^{\text{I}}$ ,  $\text{Ir}^{\text{I}}$ ,  $\text{Fe}^0$ , i  $\text{Ru}^0$ , es troben sempre (amb només cinc excepcions) en configuració quadrada, si bé molts d'aquests compostos presenten diferents graus de distorsió cap al tetraedre al llarg del camí de planarització. Les cinc excepcions corresponen a estructures de tipus cavallet, incloent l'anió  $[\text{RuH}_4]^{4-}$ , el qual té dos àtoms de Ru veïns en les posicions *cis* vacants, que completarien la coordinació octaèdrica. Malgrat que els angles d'enllaç en aquest compost són propers a l'octaedre, la corresponent  $S(\text{OC6})$  (taula 4.1) segueix sent força gran, degut a la diferent longitud de les distàncies interatòmiques ( $\text{Ru-H} = 1.67$  i  $\text{Ru}\cdots\text{Ru} = 3.24\text{\AA}$ ). Podríem pensar que la distància Ru-Ru és massa llarga per pensar en enllaç (suma de radis atòmics<sup>[101]</sup> de  $2.94\text{\AA}$ ) i coordinació octaèdrica, però s'ha trobat mitjançant una cerca a la CSD que els enllaços Ru-Ru amb distàncies superiors a  $3.2\text{\AA}$  no són infreqüents en clústers. La qüestió que queda oberta és si aquesta estructura s'ha de descriure com un cavallet, o com a cadenes d'octaedres que comparteixen vèrtexs.



**Figura 4.18.** A l'esquerra, mapa de forma per la configuració electrònica  $d^8$ . Centre i dreta estructures experimentals de compostos tetracoordinats amb configuració  $d^8$  representades al mapa de forma: Ni i Co (centre), i tots els altres metalls (dreta).

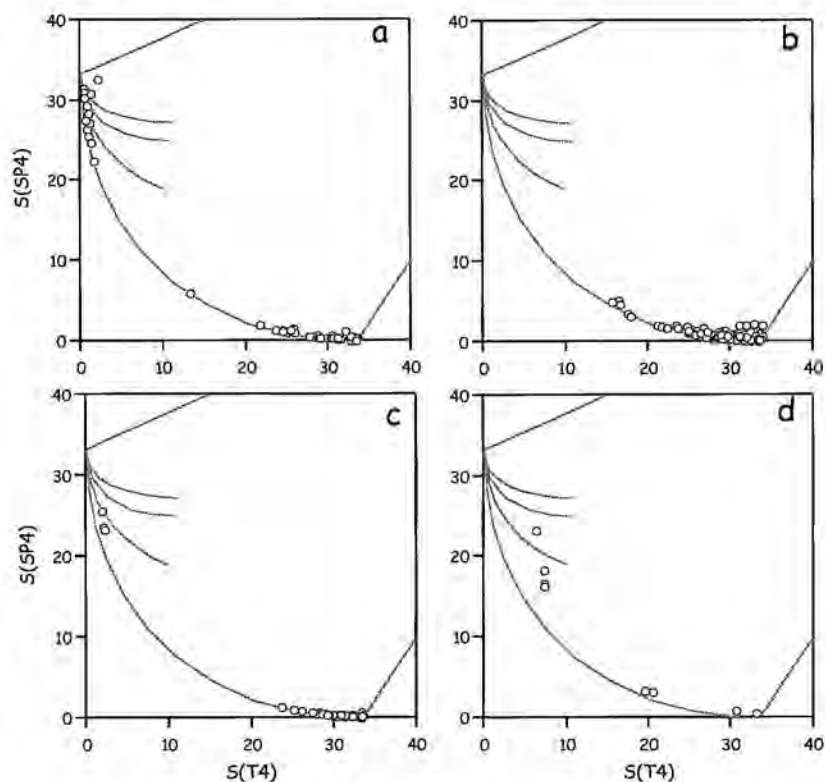
L'estructura de l'anió<sup>[102]</sup>  $[\text{FePh}_4]^{4-}$  sembla tenir una forta component de distorsió d'estisores (angle d'enllaç C-Fe-C de  $61^\circ$ ), però posteriors redeterminacions de l'estructura<sup>[103, 104]</sup> han trobat que el Fe està hexacoordinat amb angles d'enllaç regulars de  $90^\circ$  corresponents al compost  $[\text{FeH}_2\text{Ph}_4]^{4-}$ . S'han pogut identificar unes poques estructures cavallet, tot i que estadísticament són insignificants (compostos de  $\text{Ni}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ir}^{\text{I}}$  i  $\text{Ru}^0$  a la taula 4.1). També s'ha trobat una estructura  $d^8$  amb una geometria inusual, corresponent al compost  $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$  en l'estat singlet i en fase gas (angles d'enllaç de  $169$  i  $125^\circ$ ),<sup>[105]</sup> coherent amb les prediccions teòriques.<sup>[106, 107]</sup> Una estructura semblant, però més propera al tetraedre, ha estat també proposada a partir de l'espectre IR<sup>[108]</sup> i de càlculs teòrics per a l'estat fonamental triplet del  $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ .

Els halofosfina complexos de níquel,  $[\text{NiX}_2(\text{PR}_3)_2]$ , ens proporcionen un exemple clàssic<sup>[109]</sup> de molècules tetracoordinades amb estereoisomeria, ja que poden aparèixer tant en entorn quadrat com en entorn tetraèdric. Aquest comportament apareix molt ben reflectit en el corresponent mapa de forma (figura 4.19), al qual veiem que la majoria d'estructures s'agrupen entorn a les dues formes de referència. Pel cas particular del  $[\text{NiBr}_2(\text{PBzPh}_2)_2]$ , s'han trobat dues molècules cristal·logràficament independents en la cel·la elemental, cadascuna amb una de les geometries de referència.<sup>[110]</sup> La diferent estructura electrònica dels dos isòmers queda ben reflectida en les distàncies d'enllaç més llargues pel tetraedre ( $\text{Ni-Br} = 2.355$ , Ni-

$P = 2.306 \text{ \AA}$ ) que pel quadrat ( $Ni-Br = 2.315$ ,  $Ni-P = 2.262 \text{ \AA}$ ). Contràriament als halocuprats que analitzarem seguidament, pràcticament no es troben estructures sobre la zona intermèdia del camí de planarització en aquesta família. L'únic exemple que trobem amb un cert grau de planarització és el compost amb binaftildifosfina,  $[NiBr_2(binap)]$ ,<sup>[111]</sup> amb una  $\varphi_{T4 \rightarrow SP4} = 60.5\%$ , que és troba pràcticament a mig camí entre les dues formes de referència.

Una altra família de compostos que presenta les dues geometries de coordinació, tetraèdrica i quadrada, però no geometries intermèdies, és la dels compostos de  $Ni^{II}$  amb el lligand salicilaldiminat. El corresponent mapa de forma per aquesta família (fig.4.19) mostra que aquestes estructures apareixen sobre el camí de planarització, però només als extrems del camí, això és, tetraedres amb un incipient grau de planarització, o quadrats amb un incipient grau de tetraedrització, mentre que les geometries intermèdies semblen estar prohibides. També es ben conegut que els complexos de  $Ni^{II}$  amb lligand aminotroponeiminat presenten isomeria entre el tetraedre i el quadrat, i molècules amb derivats d'aquest lligand han estat caracteritzades estructuralment en les últimes dècades.<sup>[112-115]</sup> Les mesures de forma per aquesta família de compostos traça un camí per la interconversió entre el tetraèdre i el quadrat, si bé les estructures tetraèdriques al final del camí estan significativament distorsionades a causa dels petits angles de mos del lligand ( $80 - 82^\circ$ ). La informació disponible sobre l'estructura electrònica d'aquests compostos corrobora que l'estat singlet correspon als compostos amb  $S(SP4) < 3.5$ , i l'estat triplet correspon als compostos amb coordinació pseudotetraèdrica ( $S(SP4) > 16.5$ )

Malgrat que ens hem fixat preferentment en l'esfera de coordinació i la geometria tetraèdrica o quadrada, en molts complexos del tipus  $[ML_2X_2]$  existeix isomeria *cis/trans*. Si ens fixem en la informació experimental disponible per a la família de compostos  $[Ni(PR_3)_2X_2]$ , podem trobar exemples de geometries tetraèdriques perfectes, *cis*-pla quadrada i *trans*-pla quadrada, però no trobem estructures distorsionades cap a geometries intermèdies. Aquesta informació sembla suggerir que l'isomerització *cis-trans* a través d'un intermedi tetraèdric està desafavorida per aquests compostos.



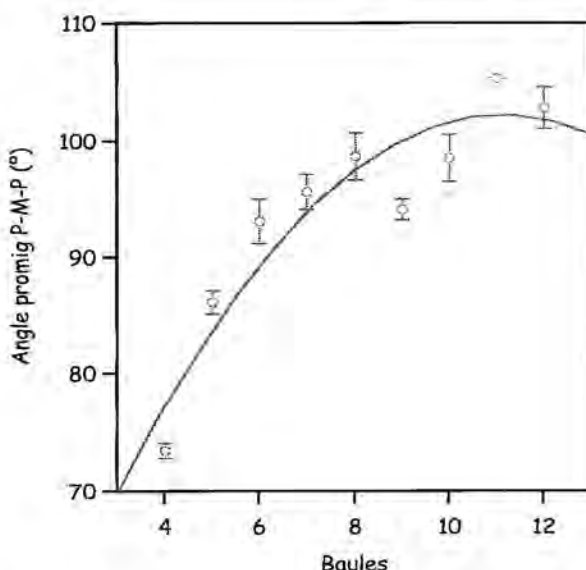
**Figura 4.19.** Mapes de forma per a)  $\text{Ni}^{\text{II}}$  i b)  $\text{Pd}^{\text{II}}$  i  $\text{Pt}^{\text{II}}$  amb la fórmula general  $[\text{MX}_2(\text{PR}_3)_2]$ , i per complexos de  $\text{Ni}^{\text{II}}$  amb c) lligand salicilenaaldiminat i d) lligand aminotroponeiminat.

Els halofosfina compostos anàlegs de Pd i Pt tenen molta menys variabilitat estructural, i totes les estructures apareixen entorn del quadrat ( $S(\text{SP}4) = 0.0$  i  $S(\text{T}4) = 33.33$ ). Les desviacions respecte la geometria ideal es deuen majoritàriament a tres factors: 1) distorsió de planarització cap al tetraedre, seguint la línia corresponent al model de planarització, 2) distorsió d'estisores en sistemes plans, seguint la línia model, i 3) combinacions del mode de planarització i del mode d'estisores.

Els complexos amb un grau de distorsió més gran cap al tetraedre es poden classificar en tres famílies: 1) compostos amb el lligand binaftildifosfina, 2) compostos amb lligands difosfina en *trans* que no són prou flexibles per adaptar l'angle P-M-P a  $180^\circ$ , i 3) el compost  $[\text{PtCl}_3(\text{P}^t\text{Bu}_2\text{Ph})_2]$ ,<sup>[116]</sup> probablement per raons estèriques.

Aparentment no hi ha cap correlació entre la mida de l'anell quelat *trans* i el grau de distorsió. Per contra, si que trobem una certa correlació entre el tamany de l'anell quelat i l'angle d'enllaç P-M-P en els compostos *cis* (figura 4.20). Aquest angle pot

variar entre 71 i 105° segons el lligand. No obstant això, ni l'angle P-M-P ni la mida de l'anell quelant semblen correlacionar amb les mesures de forma, excepte per valors elevats de  $S(SP4)$ , que trobem amb fosfines bidentades que formen anells de quatre membres (per exemple, la dppm), i que podem associar amb fortes distorsions d'estisores (angles P-M-P aproximadament de 73°, i angles X-M-X més grans de 93°)



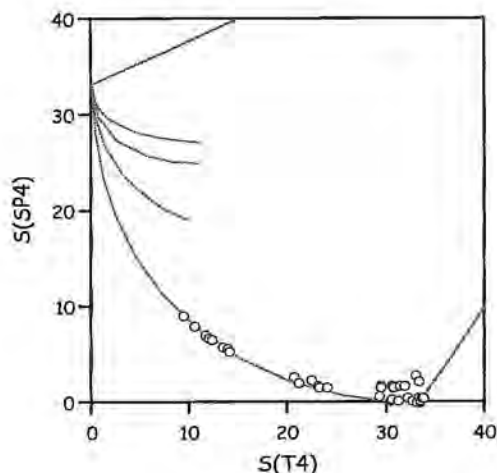
**Figura 4.20.** Relació entre el tamany de l'anell quelat i l'angle d'enllaç P-M-P en complexos tetracoordinats de Pd<sup>II</sup> i Pt<sup>II</sup> amb lligands difosfina

Finalment, hem analitzat la família de compostos tetrafosfina de Rh<sup>I</sup>. Malgrat que aquest iò d<sup>8</sup> prefereix la geometria quadrada, s'ha trobat una sorprenent variabilitat estructural al llarg del camí de planarització per a aquesta família, on les desviacions de la planaritat probablement estan induïdes per l'elevada congestió de les fosfines monodentades o per les restriccions en el tamany de l'anell quelat per les difosfines. El mapa de forma per aquesta família (figura 4.21) ens permet detectar diversos punts d'interès:

- 1) Malgrat la majoria d'estructures semblen apareixer amb geometries quadrades pràcticament perfectes, moltes tenen distorsions significatives cap al tetraedre, incloent complexos amb lligands PMe<sub>3</sub> o PMe<sub>2</sub>Ph ( $S(SP4) \approx 5 - 7$ ).
- 2) Dos compostos són perfectament plans, però amb una distorsió d'estisores induïda pel petit mos del lligand bidentat dppm.<sup>[117]</sup>



3) El compost<sup>[118]</sup>  $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_4]^+$  té un comportament inusual, amb geometria tetraèdrica perfecte, que no es mostra en el mapa de forma i no forma part del conjunt estudiat pels nostres criteris de cerca. Cal mencionar aquí que s'han trobat compostos de  $\text{Rh}^0$  ( $d^9$ ) i  $\text{Rh}^{-1}$  ( $d^{10}$ ) amb quatre lligands fosfina i geometria tetraèdrica.<sup>[119, 120]</sup>

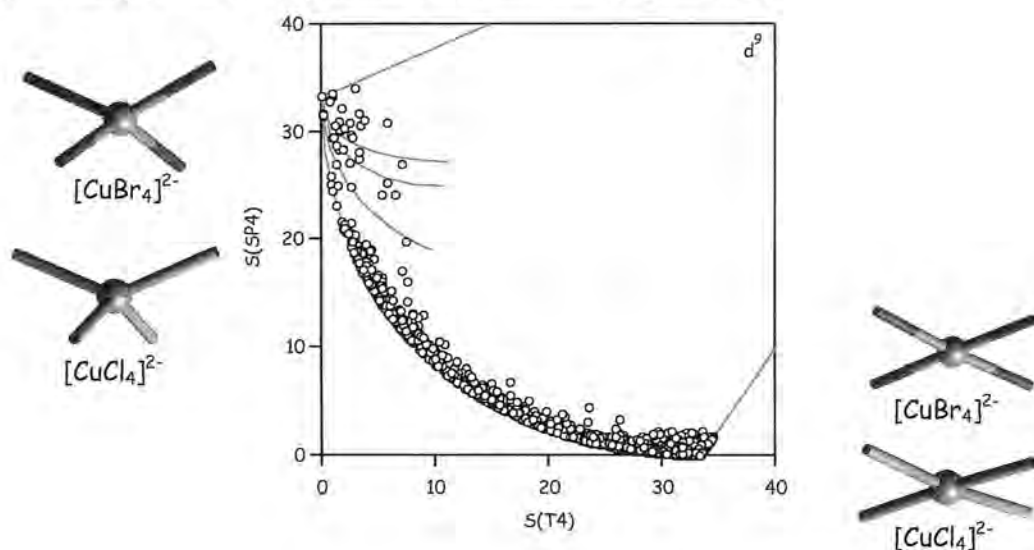


**Figura 4.21.** Mapa de forma pels compostos  $[\text{Rh}(\text{PR}_3)_4]^+$ .

#### Configuració $d^9$ :

Keinan<sup>[100]</sup> havia analitzat per mesures contínues de simetria les estructures experimentals dels tetrahalocuprats de  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ,  $[\text{CuX}_4]^{2-}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ), i va trobar que la gran majoria d'estructures estan ubicades en el camí de planarització. A través de càlculs teòrics Hartree-Fock, aquests autors van proposar que el camí de planarització és el de mínima energia per la interconversió del tetraedre i el quadrat pel  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ , amb un mínim energètic que apareix a geometria tetraèdrica distorsionada. D'acord amb aquestes prediccions teòriques, la geometria quadrada perfecta seria suficientment alta en energia com per estar prohibida, en contrast amb l'elevat nombre d'estructures de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  que apareixen amb aquesta geometria. Una inspecció acurada d'aquestes estructures<sup>[5, 121-123]</sup> mostra que algunes d'elles tenen contactes entre l'àtom de Cu i bases de Lewis veïnes a menys de 3.0 Å, indicant-nos que aquestes estructures es descriuen millor com a compostos hexacoordinats amb una distorsió de Jahn-Teller que com a compostos quadrats tetracoordinats. La resta de

compostos propers al quadrat<sup>[124-130]</sup> tenen enllaç d'hidrogen amb els halurs coordinats. Així doncs, podem dir que la probabilitat de cada geometria molecular es inversament proporcional a l'energia relativa al mínim per molècules aïllades, però que contactes amb lligands addicionals o enllaços d'hidrogen amb els lligands poden afavorir geometries amb una energia relativa elevada. És important destacar que per aquesta configuració, nombroses estructures presenten geometries clarament diferenciades dins del mateix cristall.<sup>[124, 128, 130-132]</sup> Per la configuració  $d^9$ , la geometria tetraèdrica, excepte pel  $\text{Cu}^{\text{II}}$ , només s'ha trobat en 26 estructures, corresponents a complexes biquinolí<sup>[133]</sup> de  $\text{Co}^0$ , però la resta apareixen en geometria quadrada perfecta o lleugerament distorsionada (figura 4.22).



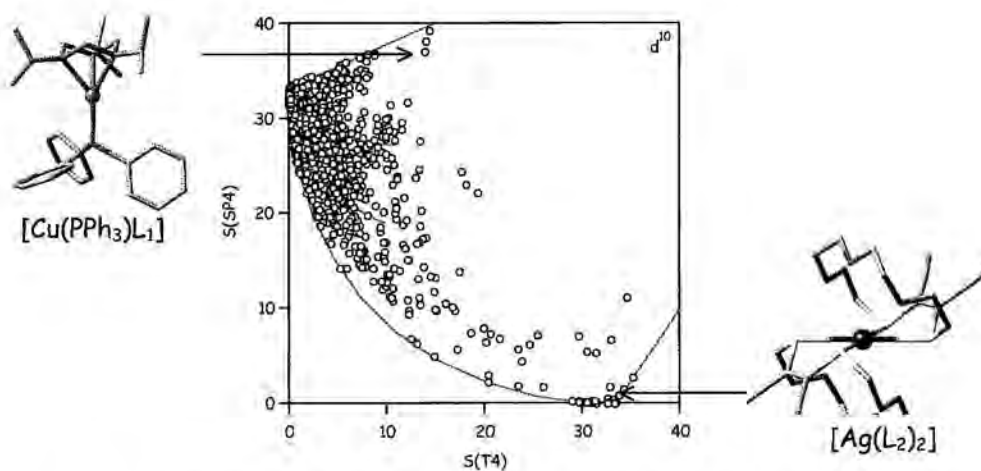
**Figura 4.22.** Mapa de forma per la configuració electrònica  $d^9$ , amb exemples de compostos  $[\text{CuX}_4]^{2-}$  (X = halogen) que apareixen amb diferent geometria dins el mateix cristall.

#### Configuració $d^{10}$ :

La distribució dels ions  $d^{10}$  en el mapa de forma mostra una clara preferència per la geometria tetraèdrica (figura 4.23), en concordança amb la regla dels 18 electrons, malgrat que un bon nombre d'estructures apareixen amb graus elevats de distorsió respecte aquesta forma. Malgrat que no analitzarem totes les possibles distorsions, simplement indicarem que els tres punts que apareixen a l'extrem superior del mapa de forma corresponen a compostos amb fortes distorsions de paraigua

imposades pel lligand tridentat 1,3,5-triazaciclohexà (figura 4.23) (angles d'enllaç N-Cu-N de  $63^\circ$ ).<sup>[31, 134]</sup>

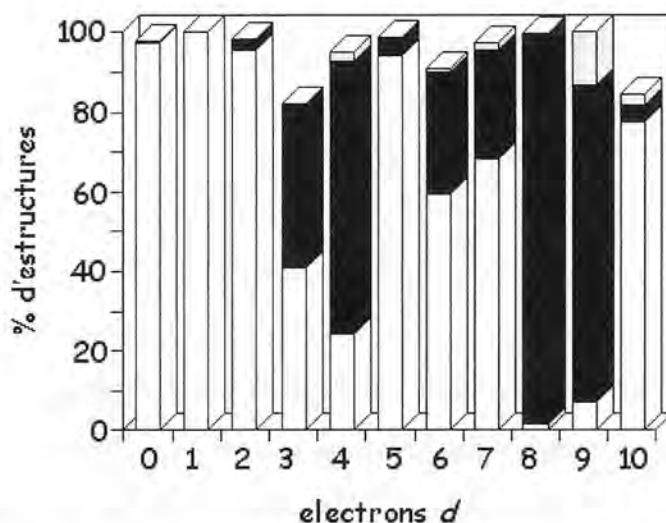
Pel que fa als compostos amb geometries quadrades, trobem complexos amb lligands porfirina o altres macrocicles, majoritàriament de  $Zn^{II}$ , que ja han estat discutits i que es tractaran a part degut a l'influència dels lligands en l'elecció d'aquesta geometria. També podem trobar estructures quadrades amb lligands rígids tri- o tetradentats de cadena oberta.<sup>[135]</sup> Les excepcions a aquesta regla són dos compostos<sup>[136, 137]</sup> de  $Cu^I$  i  $Ag^I$  amb dos lligands bidentats cadascun (figura 4.23). Malgrat que un elevat nombre de compostos de  $Hg^{II}$  i  $Cd^{II}$  apareixen amb geometries quadrades, els hem descartat ja que una inspecció acurada dels mateixos mostra que realment són compostos dicoordinats amb dos àtoms donadors a distàncies significativament llargues (normalment lligands potencialment bidentats, però que actuen com a monodentats). Malgrat que un bon nombre d'estructures  $d^{10}$  apareix en la zona del mapa de forma corresponent al cavallet, les corresponents mesures de forma de cavallet, superiors a 6.0 en molts casos, indica que aquestes estructures són tetraedres distorsionats segons el mode d'estenalles, induïda per lligands bidentats de mos normalitzat petit (1.21).



**Figura 4.23.** Mapa de forma per la configuració electrònica  $d^{10}$ . Al mapa és mostra la posició del compost  $[Cu(PPh_3)L_1]$  ( $L_1 = 1,3,5$ -triazaciclohexà) amb un lligand que força la distorsió de paraigua, i el compost  $[Ag(L_2)_2]$  ( $L_2 = 1,4,7$ -trioxa-10,13-ditiaciclopentadecà-11-en-11,12-dicarbonitril) amb geometria quadrada.

*Corol·lari*

L'elecció estereoquímica per complexos tetracoordinats en funció de la configuració electrònica del metall es troba resumida a la figura 4.24. En ella podem veure que:



**Figura 4.24** Distribució de les estructures de compostos tetracoordinats d'acord amb la configuració electrònica de l'àtom metàl·lic: blanc pel tetraedre, negre pel quadrat i gris per estructures intermèdies al llarg del camí de planarització. El percentatge d'estructures que manca per arribar al 100 % correspon a estructures de cavallet o a estructures sense assignar

- 1) Els metalls de transició amb configuracions  $d^0$ ,  $d^1$ ,  $d^2$ ,  $d^5$  i  $d^{10}$  tenen una marcada preferència per la geometria tetraèdrica.
- 2) Les configuracions  $d^8$  i  $d^9$  tenen clara preferència per l'entorn quadrat.
- 3) Els compostos  $d^3$ ,  $d^4$ ,  $d^6$  i  $d^7$  tenen percentatges semblants d'estructures tetraèdriques i quadrades.
- 4) Corresponen a la configuració  $d^9$  la majoria d'estructures intermèdies entre el tetraedre i el quadrat que trobem al llarg del camí de planarització.

- 5) Un nombre significatiu d'estructures per les configuracions electròniques  $d^3$ ,  $d^6$  i  $d^{10}$  no es poden descriure adequadament com a tetraedres, quadrats o estructures en el camí de planarització.

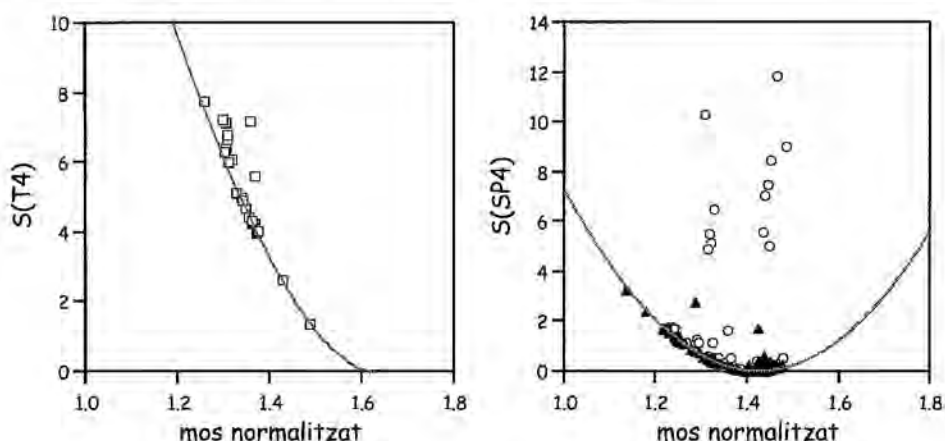
#### 4.6. Influència dels lligands sobre l'esfera de coordinació

Per analitzar la possible influència dels lligands sobre l'estereoquímica de l'esfera de coordinació hem analitzat les estructures per denticitat del lligand, considerant només complexos homolèptics en el cas dels lligands bidentats.

##### *Complexos amb lligands bidentats*

En aquesta secció, caracteritzarem els lligands bidentats mitjançant el seu paràmetre estructural més característic, el mos normalitzat (veure figura 2.5). Malgrat que realment aquest paràmetre és característic de cada parella lligand-metall, els canvis en el tamany de l'àtom al llarg de la primera sèrie de transició són prou petits com per considerar un valor promig i emprar el mos normalitzat com un bon paràmetre mètric del lligand. Hem estudiat els següents lligands bidentats, permetent substitucions en l'esquelet bàsic del lligand: biperidina, etilendiamina,  $\beta$ -dicetonats, ditiocarbamats, ditiolens, difosfinometà (per exemple, dppm), difosfinoetà (per exemple, 1,2-bis(difenilfosfino)età, abreujat (dppe)) i vic-dioximats (figura 4.25). Els lligands bidentats de mos petit (difosfinometà i ditiocarbamats) apareixen només en geometria quadrada (30 estructures), un fet que pot associar-se a la rigidesa del lligand, ja que el mos normalitzat ideal pel tetraedre es 1.63, i pel quadrat 1.41. Els lligands amb mos normalitzats més grans (etilendiamina, biperidina, ditiolats) semblen adaptar-se bé a totes les situacions estructurals entre els extrems tetraèdric i quadrat. Si analitzem les configuracions electròniques estadísticament més significatives ( $d^8$ ,  $d^9$  i  $d^{10}$ ), podem veure que el comportament és anàleg al que s'ha discutit anteriorment: els compostos  $d^8$  apareixen en geometria quadrada, i la majoria de compostos  $d^9$  tenen geometria pràcticament quadrada, però alguns es desvien de la

idealitat quan el mos normalitzat difereix del valor ideal pel quadrat (1.41), imposant una distorsió d'estisores. No obstant això, un altre grup d'estructures  $d^9$  (cercles buits a la figura 4.25), es desvien de la corba model per la distorsió d'estisores i apareixen com punts al llarg del camí de gir (canvi en l'angle de torsió entre 0 i  $90^\circ$  mentre es mantenen els dos angles d'enllaç fixes degut a la restricció del lligand bidentat), que ens aproxima al tetraedre sense canvis significatius en el mos normalitzat. Finalment, els compostos  $d^{10}$  amb lligands bidentats que forcen la distorsió d'estenalles apareixen propers al tetraedre (punts al llarg de la paràbola en la figura 4.25)



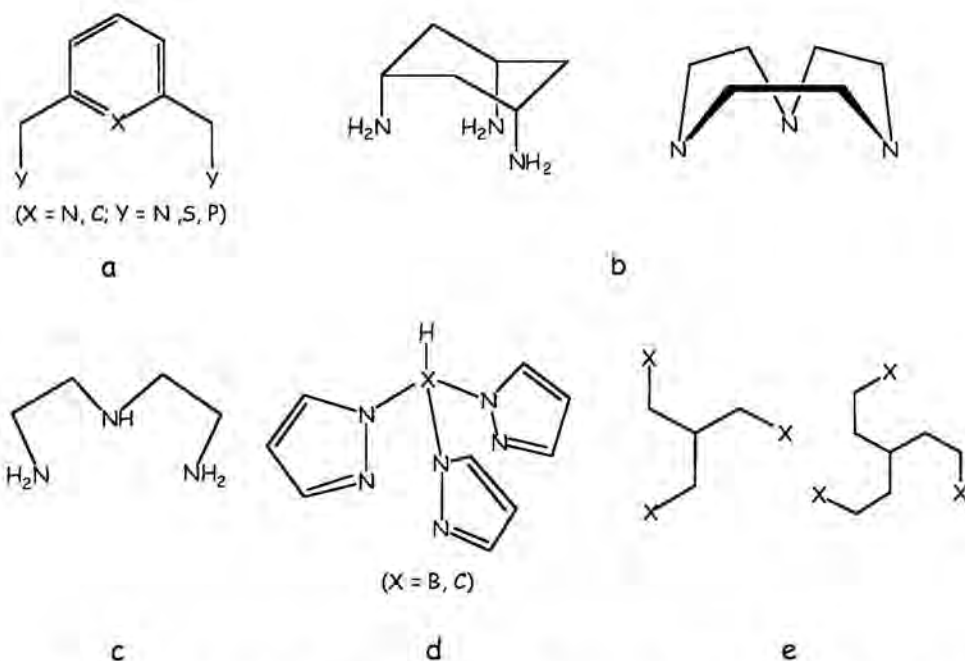
**Figura 4.25.** Mesures de forma en funció del mos normalitzat per a complexos bisquelats amb dos lligands bidentats:  $S(T4)$  amb la distorsió d'estenalles (dreta) i  $S(SP4)$  amb la distorsió d'estisores (esquerra). La línia contínua correspon a corbes model, els quadrats blancs (esquerra) a compostos  $d^{10}$ , els triangles (dreta) a compostos  $d^8$  i els cercles blancs (dreta) a compostos  $d^9$ .

#### *Compostos amb lligands tridentats:*

S'han analitzat diverses famílies de lligands tridentats amb les topologies que es mostren a la figura 4.26:

- 1) Lligands amb àtoms donadors que afavoreixen la conformació meridional, com la terpiridina, o els lligands anomenats pinces (a).
- 2) Lligands cíclics que afavoreixen la coordinació facial, com la ciclohexatriamina, o el triazaciclonoà (b).

- 3) Lligands topològicament anàlegs a 1 i 2, però amb esquelets flexibles. Per exemple, dietiltriamina (c), tris(pirazolil)borat (d), o els lligands triskelion (e).

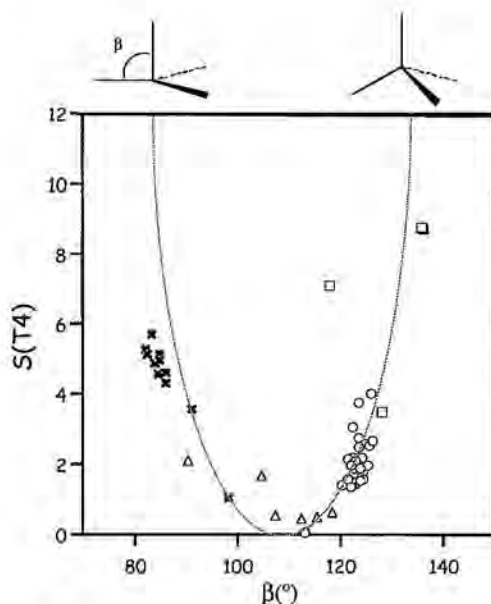


**Figura 4.26.** Lligands tridentats que afavoreixen la coordinació meridional amb topologia terpiridina (a), lligands cíclics que afavoreixen la coordinació facial (b) i els lligands dietiltriamina (c), tris(pirazolil)borat (d), i triskelion (e).

Els lligands meridionals del tipus a i c no donen estructures tetraèdriques, però podem trobar distorsions al llarg del camí de planarització per fragments  $d^{10}$ , d'acord amb la marcada preferència d'aquesta configuració electrònica per la tetraedricitat. Contràriament, els lligands del tipus b, d i e apareixen només en entorns pràcticament tetraèdrics, amb l'única excepció de dues estructures cavallet que ja s'han discutit anteriorment (taula 4.1). Si analitzem els lligands de tipus e, veiem que com més llargues son les cames del lligand, millor adaptabilitat als angles del tetraedre perfecte, i podem trobar estructures pràcticament de tetraedre perfecte, mentre que aquells amb cames més curtes presenten diferents graus de distorsió. Les mesures de forma també ens permeten comparar l'elevada rigidesa dels lligands tridentats macrocíclics amb la flexibilitat dels lligands triskelion, ja que podem veure quins lligands ens donen flexibilitat estructural, permetent diferents geometries de

coordinació, i quins no. També destacarem que s'han trobat alguns casos de metalls amb altres configuracions que no són  $d^8$ ,  $d^9$  i  $d^{10}$  amb lligands de tipus  $d$  i geometria de cavallet.<sup>[6, 138-140]</sup>

Els lligands de coordinació facial tipus  $b$  apareixen només en coordinació tetraèdrica, si be són freqüents distorsions al llarg del camí de paraigua. Si representem  $S(T4)$  en funció de l'angle de piramidalització  $\beta$  pel lligand macrocíclic 1,4,7-triazaciclononà (TACN), (figura 4.27) podem veure que la distorsió de paraigua és la responsable de la perda de tetraedricitat. L'única excepció que trobem, que sembla distorsionar segons el camí fora de l'eix, correspon a un complex<sup>[141]</sup> on el lligand TACN té un braç que ocupa la quarta posició de coordinació, forçant aquesta distorsió.



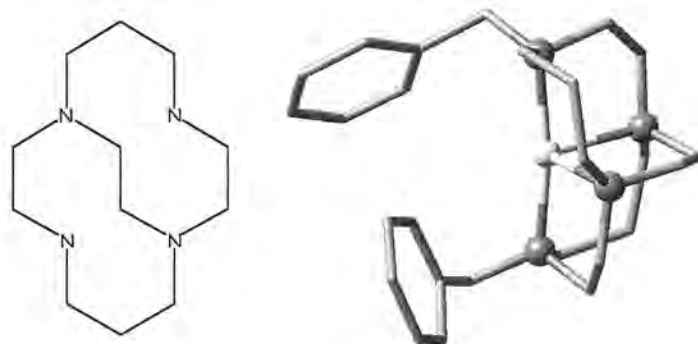
**Figura 4.27.** Dependència de la tetraedricitat amb l'angle d'enllaç axial en complexos tetracoordinats amb lligands tri- i tetradentats que afavoreixen la distorsió de paraigua: triskelion amb tres- (cercles) i quatre (triangles) àtoms a les cames, triazaciclononà (quadrats) i lligands trípode tetradentats (creus). La línia contínua correspon a un model que conserva la simetria  $C_{3v}$ .

#### *Complexos amb lligands tetradentats*

D'entre els complexos amb lligands tetradentats hem analitzat les famílies que contenen lligands trípode o macrocíclics (cyclam, porfirines i ftalocianines). En els

complexos amb lligands tríode, donada la distància curta que hi ha entre la base i el peu del tríode, l'angle d'enllaç  $\beta$  tendeix a ser petit (figura 4.27), ja que angles més grans imposarien una distància massa curta entre el metall i l'àtom donador de la base del tríode. A conseqüència d'això, aquesta família pateix una forta distorsió de paraigua respecte el tetraedre, oposada a la que tenia lloc amb els lligands tridentats triskelion, però amb una pèrdua quantitativa de tetraedricitat similar a nivell.

Els resultats pels lligands macrocíclics indiquen que la geometria quadrada està forçada en tots els casos. No obstant això, i en contrast amb les porfirines i ftalocianines, la flexibilitat del lligand cyclam permet una certa adaptació a geometries no planes, i es poden trobar distorsions significatives al llarg del camí de planarització per complexes  $d^9$  amb aquest lligand. A aquesta regla hi trobem dues excepcions, un compost<sup>[142]</sup> de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  que difereix de la resta de compostos de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  en que és pràcticament pla quadrat, i un altre compost<sup>[7]</sup>, de  $\text{Cu}^{\text{I}}$  amb geometria de cavallet forçada pel lligand (figura 4.28), ja que aquest té un pont entre dos àtoms donadors de N en *trans* de l'esquelet del lligand.



**Figura 4.28.** Lligand cyclam amb un pont entre dos àtoms donadors de N en *trans*, que força la geometria de cavallet en el compost (4,11-dibenzil-1,4,8,11-tetraazabiclo[6.6.2]hexadecà) de coure(I).<sup>[7]</sup>

Remarcarem aquí de nou que s'ha trobat una correlació entre el tamany de l'anell tropocoronand i la geometria quadrada o tetraèdrica per compostos de  $Zn^{II}$  i  $Cd^{II}$  (figura 4.6). Aquest tipus de comportament també s'ha trobat per altres metalls divalents (Co, Ni i Cu) amb pràcticament la mateixa relació lineal per la dependència de la planaritat respecte el tamany de l'anell tropocoronand. S'ha de remarcar que pel  $Co^{II}$  i el  $Ni^{II}$  el canvi en la geometria de coordinació ve acompanyat per un canvi en l'estat de spin.<sup>[97, 113, 143]</sup>

#### 4.7. Conclusions

1.- S'ha mostrat la distribució sobre el mapa de forma de més de 13000 compostos tetracoordinats de metalls de transició. Les posicions de les distorsions més rellevants del tetraedre i el quadrat han estat ben identificades en el mapa de forma i s'ha mostrat l'utilitat d'aquests mapes per estudiar les distribucions del conjunt de dades estudiat.

2.- S'ha fet una classificació estructural dels complexos tetracoordinats emprant les corresponents mesures de forma  $S(T4)$  i  $S(SP4)$ . Un 72% de les estructures es poden classificar com a quadrats o properes al quadrat, i un 23% com a tetraedres o properes al tetraedre. De les estructures que no es poden classificar, un bon nombre es poden descriure com a estructures en el camí de planarització, d'acord amb els valors de la funció de desviació d'aquest camí.

3.- S'ha mostrat la utilitat del cavallet com a estructura de referència. Aquesta estructura ens permet detectar compostos amb geometria d'octaedre *cis*-divacant i estructures que queden millor descrites com a molècules linials amb dos contactes, o com a fragments d'un octaedre o d'un prisma trigonal.

4.- S'ha analitzat la distribució de la tetracoordinació a través de les sèries de transició, mostrant que l'entorn tetraèdric apareix per tots els metalls, i que la majoria de compostos pertanyen als grups 9 - 12, mentre que no s'han trobat estructures quadrades (o molt poques) pel grup 5 i els elements de la segona i tercera sèrie de transició dels grups 3 - 8.

5.- L'anàlisi de les estructures per configuració electrònica ens permet extreure unes regles generals: a)  $d^0$ ,  $d^1$ ,  $d^2$ ,  $d^5$  i  $d^{10}$  preferèixen la geometria tetraèdrica; b)  $d^8$  i  $d^9$  prefereixen la geometria quadrada; c)  $d^3$ ,  $d^4$ ,  $d^6$  i  $d^7$  apareixen tant en tetraedre com en quadrat; d) la configuració  $d^9$  té un nombre important d'estructures que es descriuen millor com a punts en el camí de planarització; e) les configuracions  $d^3$ ,  $d^6$  i  $d^{10}$  tenen un nombre important d'estructures que no es descriuen be ni com tetraedres, ni com a quadrats, ni com a estructures intermèdies.

6.- S'han estudiat les preferències estereoquímiques per compostos amb lligands bi-, tri- i tetradentats. Els lligands bidentats amb mos petit només apareixen en geometria quadrada, mentre que els de mos més gran poden adaptar-se als dos entorns de coordinació. Els lligands tridentats amb coordinació meridional no apareixen en geometria tetraèdrica, mentre que els de coordinació facial apareixen només en estructures molt properes al tetraedre. Els lligands tetradentats tríode apareixen només en coordinació tetraèdrica amb distorsió de paraigua. Els lligands macrocíclics rígids forcen la geometria pla quadrada, però la flexibilització dels mateixos mitjançant més baules en l'anell permet la seva adaptació a l'esfera de coordinació tetraèdrica.

#### 4.8. Apèndix

El conjunt d'estructures amb el qual s'ha treballat en aquest capítol s'ha obtingut a partir de cerques sistemàtiques a la base de dades de Cambridge<sup>[144]</sup> (CSD versió 5.23). Les cerques generals s'han fet per metalls de transició tetracoordinats permetent enllaç senzill, doble o triple amb àtoms donadors dels grups periòdics 14 al 17, excloent enllaç directe entre els àtoms donadors, i restringint la cerca a estructures no polimèriques, sense desordre i amb factors de refinament *R* inferiors a 0.10, i excloent també complexos di- i polinuclears. De totes les estructures recuperades només s'han conservat aquelles en les quals l'estat d'oxidació (que no és recuperable de forma sistemàtica en les cerques a la CSD) es pot assignar sense ambigüitat. L'anàlisi amb mesures de forma per configuració electrònica s'ha fet restringint la cerca a complexos amb enllaç metall-ligand senzill, doble o triple.

Les cerques per les famílies  $[\text{CuX}_4]^{2-}$  inclouen tots els compostos mononuclears on  $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$  o  $\text{I}$ , i que no tenen desordre. De la família de compostos  $[\text{M}(\text{bipy})_2]$ , s'han descartat aquells on  $\text{M} = \text{Cu}^{\text{II}}$  o  $\text{Ag}^{\text{II}}$  amb contactes curts cap a àtoms dels grups 6 o 7, ja que les desviacions significatives que presenten respecte el comportament general poden ser atribuïdes a que el seu nombre de coordinació és més gran que quatre.

També s'han recuperat estructures de la base de dades de cristalls inorgànics (ICSD), especialment per anions aïllats de sals de metalls alcalins o alcalinoterris, però no podem generalitzar la metodologia de cerca en aquesta base de dades perquè les connectivitats entre àtoms no estan implementades.

Tots els càlculs de les mesures contínues de forma s'han fet amb el programari SHAPE versió (1.1),<sup>[145]</sup> desenvolupat en el nostre grup.

#### 4.9. Referències

- [1] R. H. Crabtree, *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, Wiley, New York, **2001**.
- [2] D. F. Shriver, P. W. Atkins, *Inorganic Chemistry*, 3rd ed., Oxford University Press, Oxford, **1999**.
- [3] G. Ujaque, A. C. Cooper, F. Maseras, O. Eisenstein, K. C. Caulton, *J. Am. Chem. Soc* **1998**, *120*, 361.
- [4] D. Huang, W. E. Streib, O. Eisenstein, K. C. Caulton, *Organometallics* **2000**, *19*, 1967.
- [5] D. W. Phelps, D. B. Losee, W. E. Hatfield, D. J. Hodgson, *Inorg. Chem* **1976**, *15*, 3147.
- [6] J. L. Kersten, R. R. Kucharczyk, G. P. A. Yap, A. L. Rheingold, K. H. Theopold, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1668.
- [7] T. J. Hubin, N. W. Alcock, D. H. Busch, *Acta Crystallogr. Sect. C.* **2000**, *56*, 37.
- [8] R. K. Minhas, J. J. H. Edema, S. Gambarotta, A. Meetsma, *J. Am. Chem. Soc* **1993**, *115*, 6710.
- [9] Y.-S. Wong, A. J. Carty, P. C. Chieh, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 1157.
- [10] R. Weiss, N. Kraut, F. Hampel, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617*, 473.
- [11] I. A. Tikhonova, F. M. Dolgushin, A. I. Tanovsky, Z. A. Starikova, P. V. Petrovskii, G. G. Furin, V. B. Shur, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *613*, 60.
- [12] H. Terao, M. Hashimoto, T. Okuda, A. Weiss, *Z. Naturforsch. Teil A* **1998**, *54*, 559.
- [13] A. B. Salah, J. W. Bats, R. Kalus, H. Fuess, A. Daoud, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *493*, 178.
- [14] A. L. Poznyak, I. F. Burshtein, *Zh. Neorg. Khim.* **1999**, *44*, 1459.
- [15] Z. Popovic, G. Pavlovic, D. Matkovic-Calogovid, Z. Soldin, M. Rajic, D. Vikić-Topić, D. Kovacek, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *306*, 142.
- [16] A. Linden, B. D. James, J. Liesegang, N. Gonis, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1999**, *55*, 396.
- [17] K. Lewinski, J. Sliwinski, L. Lebioda, *Inorg. Chem* **1983**, *22*, 2339.
- [18] R. C. Larock, L. D. Burns, S. Varaprath, C. E. Russell, J. W. Richardson Jr., M. N. Janakiraman, R. A. Jacobson, *Organometallics* **1987**, *6*, 1780.
- [19] R. Kaur, H. B. Singh, R. P. Patel, S. K. Kulshreshtha, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 461.
- [20] D. A. House, V. McKee, W. T. Robinson, *Inorg. Chim. Acta* **1989**, *157*, 15.

- [21] A. C. Cooper, E. M. Gopalakrishna, D. A. Norton, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1968**, *24*, 935.
- [22] C. Chieh, *Can. J. Chem* **1977**, *55*, 1583.
- [23] R. Carballo, A. Castiñeiras, T. Pérez, *Z. Naturforsch. Teil B* **2001**, *56*, 881.
- [24] A. J. Canty, N. J. Minchin, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 2301.
- [25] A. J. Blake, S. Parsons, C. Radek, M. Schroder, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1996**, *52*, 21.
- [26] N. A. Bell, M. Goldstein, L. A. March, I. W. Nowell, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1621.
- [27] P. Chaudhuri, M. Hess, K. Hildenbrant, E. Bill, T. Weyhermuller, K. Wiegardt, *Inorg. Chem* **1999**, *38*, 2781.
- [28] P. Chaudhuri, M. Hess, J. Muller, K. Hildenbrant, E. Bill, T. Weyhermuller, K. Wiegardt, *J. Am. Chem. Soc* **1999**, *121*, 9599.
- [29] L. H. Doerrer, S. J. Lippard, *Inorg. Chem* **1997**, *36*, 2554.
- [30] M. G. B. Drew, C. J. Harding, O. W. Howarth, Q. Lu, D. J. Marrs, G. G. Morgan, V. McKee, J. Nelson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 3021.
- [31] R. D. Kohn, G. Seifert, G. Kociok-Kohn, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 1327.
- [32] E. Guermen, E. Daniels, J. S. King, *J. Chem. Phys* **1971**, *55*, 1093.
- [33] Z. Wu, J. B. Diminnie, Z. Xue, *Inorg. Chem* **1998**, *37*, 6366.
- [34] Z. Wu, L. H. McAlexander, J. B. Diminnie, Z. Xue, *Organometallics* **1998**, *17*, 4853.
- [35] Y. E. Ovchinnikov, Y. T. Struchkov, M. V. Ustinov, M. G. Voronkov, *Izv. Akad. Nauk. SSSR Ser. Khim.* **1993**, 1473.
- [36] Y. E. Ovchinnikov, V. A. Igonin, T. B. Timofeeva, S. V. Lindeman, Y. T. Struchkov, M. V. Ustinov, *Metalloorg. Khim.* **1992**, *5*, 1154.
- [37] L. H. McAlexander, M. Hung, L. Li, J. B. Diminnie, Z. Xue, G. A. P. Yap, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1996**, *15*, 5231.
- [38] R. E. Marsch, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1997**, *53*, 317.
- [39] R. H. Heyn, W. D. Tilley, *Inorg. Chem* **1989**, *28*, 1768.
- [40] R. P. Planalp, R. A. Andersen, A. Zalkin, *Organometallics* **1983**, *2*, 16.
- [41] T. H. Warren, R. R. Schrock, *Organometallics* **1998**, *17*, 308.
- [42] V. M. Visciglio, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1994**, *50*, 896.
- [43] D. J. Brauer, H. Burger, E. Essig, W. Geschwandtner, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *190*, 343.
- [44] D. J. Brauer, H. Burger, G. R. Liewald, J. Wilke, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *310*, 317.

- [45] F. A. Cotton, J. Lu, Y. Huang, *Inorg. Chem* **1996**, *35*, 1839.
- [46] D. J. Brauer, H. Burger, G. R. Liewald, J. Wilke, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *310*, 317.
- [47] M. L. Listemann, R. R. Schrock, J. C. Dewan, R. M. Kolodziej, *Inorg. Chem* **1988**, *27*, 264.
- [48] C. Rosenberger, R. R. Schrock, W. M. Davis, *Inorg. Chem* **1997**, *36*, 123.
- [49] R. Poli, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2135.
- [50] S. Schneider, A. C. Filippou, *Inorg. Chem* **2001**, *40*, 4673.
- [51] B. Menjón, J. Forniés, **2002**, personal communication.
- [52] P. J. Alonso, L. R. Falvello, J. Forniés, M. A. García-Monforte, A. Martín, B. Menjón, G. Rodríguez, *Chem. Commun.* **1998**, 1721.
- [53] I. M. Gardiner, M. A. Bruck, D. E. Wigley, *Inorg. Chem* **1989**, *28*, 1769.
- [54] I. M. Gardiner, M. A. Bruck, P. A. Wexler, D. E. Wigley, *Inorg. Chem* **1989**, *28*, 3688.
- [55] M. J. Scott, W. C. A. Willis, W. H. Armstrong, *J. Am. Chem. Soc* **1990**, *112*, 2429.
- [56] S. Hao, J.-I. Song, P. Berno, S. Gambarotta, *Organometallics* **1994**, *13*, 1326.
- [57] A. L. Bowman, T. C. Wallace, J. L. Yarnell, R. G. Wenzel, *Acta Crystallogr.* **1966**, *21*, 843.
- [58] C. E. Laplaza, M. J. A. Johnson, J. C. Peters, A. L. Odom, E. Kim, C. Cummins, G. N. George, I. J. Pickering, **1996**, *118*, 8623.
- [59] S. H. Hao, S. Gambarotta, C. Bensimon, J. J. H. Edema, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *213*, 65.
- [60] M. B. Hursthouse, K. J. Izod, M. Motevalli, P. Thornton, *Polyhedron* **1996**, *15*, 135.
- [61] J. Jubb, I. F. Larkworthy, G. A. Leonard, D. C. Povey, B. J. Tucker, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 1631.
- [62] M. A. Babar, M. F. C. Ladd, I. F. Larkworthy, D. C. Povey, K. J. Proctor, L. J. Summers, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 1046.
- [63] J. T. Anhaus, T. P. Kee, M. H. Schofield, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc* **1990**, *112*, 1642.
- [64] R. S. Hay-Motherwell, G. Wilkinson, B. Hussain-Bates, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 3477.
- [65] P. Stavropoulos, P. D. Savage, R. P. Tooze, G. Wilkinson, B. Hussain, M. Motevalli, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 557.
- [66] R. P. Tooze, P. Stavropoulos, M. Motevalli, M. B. Hursthouse, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1139.

- [67] P. D. Savage, G. Wilkinson, M. Motevalli, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 669.
- [68] S.-L. Soong, J. H. Hain, M. Millar, S. A. Koch, *Organometallics* **1988**, *7*, 556.
- [69] J. Kozelka, P. Legzdins, S. J. Rettig, K. M. Smith, *Organometallics* **1997**, *16*, 3569.
- [70] E. W. Jandciu, J. Kozelka, P. Legzdins, S. J. Rettig, K. M. Smith, *Organometallics* **1999**, *18*, 1994.
- [71] R. S. Hay-Motherwell, G. Wilkinson, B. Hussain-Bates, M. B. Hursthouse, *Polyhedron* **1993**, *12*, 2009.
- [72] B. J. Gunderman, P. J. Squattrito, S. N. Dubey, *Acta Crystallogr. Sect. C.* **1996**, *52*, 1131.
- [73] J. F. Kirner, C. A. Reed, W. R. Scheidt, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 1093.
- [74] G. Ricciardi, A. Bencini, A. Bavoso, A. Rosa, L. F., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 3243.
- [75] B. N. Figgis, E. S. Kucharski, G. A. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 1515.
- [76] R. Mason, G. A. Williams, P. E. Fielding, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 676.
- [77] J. F. Kirner, W. Dow, W. R. Scheidt, *Inorg. Chem* **1976**, *15*, 1685.
- [78] R. Thirumurugan, S. S. S. Raj, G. Ghanmugam, H.-K. Fun, J. Manonmani, M. Kandaswamy, *Acta Crystallogr. Sect. C.* **1999**, *55*, 1218.
- [79] T. Glowiak, W. Sawka-Dobrowolska, *Acta Crystallogr. Sect. B.* **1977**, *33*, 2763.
- [80] M. Ciampolini, C. Mengozzi, P. Orioli, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 2051.
- [81] D. Jacoby, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 220.
- [82] A. Erdonmez, D. Ulku, *Z. Kristallogr.* **1983**, *165*, 241.
- [83] J. S. Miller, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 813.
- [84] E. K. Byrne, K. H. Theopold, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3887.
- [85] S. D. Brown, T. A. Betley, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 322.
- [86] M. Oliván, E. Clot, O. Eisenstein, K. C. Caulton, *Organometallics* **1998**, *17*, 3091.
- [87] D. Huang, J. C. Huffman, J. C. Bollinger, O. Eisenstein, K. C. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7398.
- [88] D. Huang, W. E. Streib, O. Eisenstein, K. C. Caulton, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2096.

- [89] M. Ogasawara, D. Huang, W. E. Streib, J. C. Huffman, N. Gallego-Planas, F. Maseras, O. Eisenstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8642.
- [90] A. C. Cooper, W. E. Streib, O. Eisenstein, K. C. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9069.
- [91] R. G. Little, *Acta Crystallogr. Sect. B.* **1979**, *35*, 2398.
- [92] D. Ulku, M. N. Tahir, N. Kesici, H. Isci, D. Kisakurek, *Z. Kristallogr. New Cryst. Struct.* **1997**, *212*, 493.
- [93] J. Castro, S. Cabaleiro, P. Pérez-Lourido, J. Romero, J. A. García-Vázquez, A. Sousa, *Polyhedron* **2001**, *20*, 2329.
- [94] B. B. Miminoshvili, A. E. Shvelashvili, T. O. Vardosanidze, *Zh. Neorg. Khim.* **1996**, *41*, 2066.
- [95] K. A. Goldsby, A. J. Jircitano, D. L. Nosco, J. C. Stevens, D. H. Busch, *Inorg. Chem* **1990**, *29*, 2523.
- [96] R. G. Khoury, M. O. Senge, J. E. Colchester, K. M. Smith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 3937.
- [97] B. S. Jaynes, L. H. Doerrer, S. Liu, S. J. Lippard, *Inorg. Chem* **1995**, *34*, 5735.
- [98] G. W. Everett Jr., R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 5266.
- [99] D. M. Jenkins, A. J. Di Bilio, M. J. Allen, T. A. Betley, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 15336.
- [100] S. Keinan, D. Avnir, *Inorg. Chem* **2001**, *40*, 318.
- [101] A. A. Palacios, G. Aullón, P. Alemany, S. Alvarez, *Inorg. Chem* **2000**, *39*, 3166.
- [102] T. A. Bazhenova, R. M. Lobkovskaya, R. P. Shibaeva, A. E. Shilov, A. K. Shilova, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *244*, 265.
- [103] T. A. Bazhenova, L. M. Kachapina, A. E. Shilov, M. Y. Antipin, Y. T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *428*, 107.
- [104] J. M. Jefferis, G. S. Girolami, *Organometallics* **1998**, *17*, 3630.
- [105] H. Ihee, J. Cao, A. H. Zeail, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1580.
- [106] O. González-Blanco, V. Branchadell, *J. Chem. Phys* **1999**, *110*, 778.
- [107] T. Ziegler, V. Tschinke, L. Fan, A. D. Becke, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 9177.
- [108] M. Poliakoff, J. Turner, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 2276.
- [109] C. R. C. Cousmaker, M. H. Hutchinson, J. R. Mellor, L. E. Sutton, L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.* **1961**, *3*, 2705.
- [110] B. T. Kilbourn, H. M. Powell, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 1688.
- [111] D. J. Spielvogel, W. M. Davis, S. L. Buchwald, *Organometallics* **2002**, *21*, 3833.

- [112] S. Imajo, K. Nakanishi, M. Roberts, S. J. Lippard, T. Nozoe, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2071.
- [113] W. M. Davis, M. M. Roberts, A. Zask, K. Nakanishi, T. Nozoe, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3864.
- [114] P. J. Chenier, A. S. Judd, T. L. Raguse, T. R. Hoye, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 7341.
- [115] K. Shindo, L.-C. Zhang, H. Wakabayashi, H. Miyamae, S. Ishikawa, T. Nozoe, *Heterocycles* **1995**, *40*, 913.
- [116] W. Porzio, A. Musco, A. Immirzi, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2537.
- [117] H. El-Amouri, A. A. Bahsoun, J. Fischer, J. A. Osborn, M.-T. Youinou, *Organometallics* **1991**, *10*, 3582.
- [118] K. Burgess, W. A. van der Donk, S. A. Westcott, T. B. Marder, R. T. Baker, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9350.
- [119] B. Longato, R. Coppo, G. Pilloni, C. Corvaja, A. Toffoletti, G. Bandoli, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *637*, 710.
- [120] N. Mezailles, P. Rosa, L. Ricard, F. Mathey, P. Le Floch, *Organometallics* **2000**, *19*, 2941.
- [121] V. K. Sabirov, Y. T. Struchkov, A. S. Batsanov, M. A. Azizov, *Koord. Khim.* **1982**, *8*, 1623.
- [122] C. Zanchini, R. D. Willet, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3027.
- [123] J. K. Garland, K. Emerson, M. R. Pressprich, *Acta Crystallogr. Sect. C.* **1990**, *46*, 1603.
- [124] G. S. Long, M. Wei, R. D. Willet, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3102.
- [125] R. L. Harlow, W. J. Wells III, G. W. Watt, S. H. Simonsen, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 2106.
- [126] P. Guionneau, G. Bravic, J. Gaultier, D. Chasseau, M. Kurmoo, D. Kanazawa, P. Day, *Acta Crystallogr. Sect. C.* **1994**, *50*, 1894.
- [127] T. Mori, F. Sakai, G. Saito, H. Inokuchi, *Chem. Lett.* **1987**, 927.
- [128] D. N. Anderson, R. D. Willet, *Inorg. Chim. Acta* **1974**, *8*, 167.
- [129] R. D. Willet, F. H. Jardine, I. Rouse, R. J. Wong, C. P. Landee, M. Numata, *Phys. Rev. B* **1981**, *24*, 5372.
- [130] L. P. Battaglia, A. B. Corradi, G. Marcotrigiano, L. Menabue, G. C. Pellacani, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 3919.
- [131] K. Dyrek, J. Goslar, S. A. Hodorowicz, S. K. Hoffmann, B. J. Oleksyn, A. Weselucha-Birczynska, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1481.
- [132] L. Antolini, L. Menabue, G. C. Pellacani, M. Saladini, G. Marcotrigiano, W. Porzio, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 1753.
- [133] W. K. Reagen, L. J. Radonovich, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3881.

- [134] M. Haufe, R. D. Kohn, G. Kociok-Kohn, A. C. Filippou, *Inorg. Chem. Commun.* **1998**, *1*, 163.
- [135] E. Balogh-Hergovich, J. Kaizer, G. Speier, G. Huttner, A. Jacobi, *Inorg. Chem* **2000**, *39*, 4224.
- [136] D.-M. Wang, B.-Y. Xue, R.-N. Yang, D.-M. Jin, L.-R. Chen, B.-S. Luo, *Jiegou Huaxue* **1997**, *16*, 287.
- [137] H.-J. Drexler, H. Reinke, H.-J. Holdt, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 807.
- [138] S. M. Carrier, C. E. Ruggiero, R. P. Houser, W. B. Tolman, *Inorg. Chem* **1993**, *32*, 4889.
- [139] T. Ogihara, S. Hikichi, M. Akita, Y. Moro-oka, *Inorg. Chem* **1998**, *37*, 2614.
- [140] K. Yoon, G. Parkin, *Polyhedron* **1995**, *14*, 811.
- [141] J. A. Halfen, V. G. Young Jr., W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc* **1996**, *118*, 10920.
- [142] H. Aneetha, Y.-H. Lai, S.-C. Li, K. Panneerselvam, T.-H. Lu, C.-S. Chung, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 2885.
- [143] W. M. Davis, A. Zask, K. Nakanishi, S. J. Lippard, *Inorg. Chem* **1985**, *24*, 3737.
- [144] F. H. Allen, O. Kennard, *Chem. Des. Autom. News* **1993**, *8*, 31.
- [145] M. Llunell, D. Casanova, J. Cirera, J. M. Bofill, P. Alemany, S. Alvarez, M. Pinsky, D. Avnir, *SHAPE*, Universitat de Barcelona, Barcelona, Espanya, **2003**.



## Capítol 5:

Estructura electrònica de compostos  
tetracoordinats

En el capítol anterior s'ha vist que els compostos tetracoordinats presenten algunes preferències estereoquímiques clares en funció de la configuració electrònica, i que és possible correlacionar l'estereoquímica dels compostos tetracoordinats amb l'estructura electrònica del metall. Al llarg de l'estudi estructural del capítol 4 s'han trobat algunes configuracions que presenten la possibilitat de tenir geometria tetraèdrica o quadrada, com és el cas dels compostos  $d^6$ , i es poden trobar nombrosos exemples on aquest canvi en l'estructura ve acompanyat d'un canvi en l'estat de spin del metall. Això ens va dur a pensar si era possible una selectivitat estructural en funció de l'estructura electrònica del metall i, de ser així, quins són els factors que determinaven un o altre estat de spin.

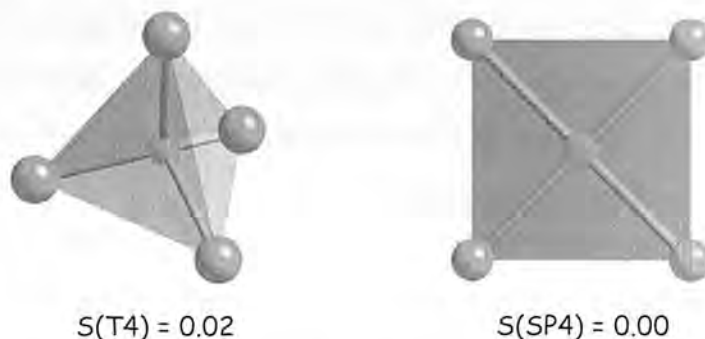
La regla general pels compostos tetracoordinats és que tots tendeixen a ser de spin alt, malgrat la possibilitat d'estats de spin baix per les configuracions  $d^3$  a  $d^6$ . Això ve donat en gran part pel fet que el desdoblament dels orbitals  $d$  en compostos tetracoordinats és menor que en compostos hexacoordinats, afavorint-se la situació de spin alt, i per alguns exemples concrets, com l'anió  $[\text{Mn}(\text{CN})_4]^{2-}$ , amb quatre lligands cianur que haurien d'afavorir la situació de spin baix però que presenta un moment magnètic que correspon a una configuració de spin alt.<sup>[1]</sup> Malgrat això, durant el nostre estudi hem trobat nombrosos exemples de compostos tetracoordinats amb altres configuracions de spin, com el  $[\text{Co}(\text{norbornil})_4]$ ,<sup>[2]</sup> o exemples de compostos que canvien l'estat de spin amb la geometria.<sup>[3]</sup>

En aquest capítol es farà un estudi sistemàtic de les superfícies de potencial per uns models  $[\text{MX}_4]^n$ , on  $M$  és un metall de la primera sèrie de transició i  $X$  un lligand  $\sigma$ -donador ( $\text{Me}$ ) o  $\pi$ -donador ( $\text{Cl}$ ). S'introduirà una nomenclatura específica per l'isomeria associada al canvi en l'estat de spin i es correlacionaran aquests resultats teòrics amb la distribució experimental de les estructures al llarg del camí de planarització, intentant generalitzar els resultats obtinguts. També s'estudiarà l'efecte que té sobre l'estructura electrònica del metall el tipus de lligand, l'estat d'oxidació del metall i la sèrie de transició a la qual pertany el metall. Finalment es proposarà un esquema gràfic per a la sistematització i assignació de l'estat de spin en compostos tetracoordinats amb configuracions  $d^3$  a  $d^6$ , mostrant-se la seva efectivitat amb nombrosos exemples experimentals de compostos homolèptics.

### 5.1. Isomeria i estat de spin

En aquest apartat tractarem el problema de la notació d'isòmers on el canvi estructural està associat a l'estat de spin del metall. El concepte d'isomeria és fonamental en química, existint diferents tipus d'isòmers. L'isomeria és el fenomen que presenten certs compostos, consistent en el fet de tenir la mateixa composició centesimal, el mateix pes molecular i la mateixa fórmula empírica, però propietats físiques i químiques diferents.<sup>[4]</sup>

Un dels principals tipus d'isomeria és el que es coneix com a *estereoisomeria*, que són compostos amb la mateixa composició química però amb estructures diferents. En principi, aquesta isomeria es pot donar en qualsevol compost de coordinació amb més d'una estereoquímica coneguda, però aquestes geometries tenen que tenir estabilitat comparable, i han d'estar separats per una barrera energètica. Aquest tipus d'isomeria s'il·lustra a la figura 5.1,<sup>[5, 6]</sup> on mostrem l'anió  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$  que presenta dos entorns de coordinació clarament diferents, com reflecteixen els valors de les seves mesures de forma. Diem que aquestes dues molècules són *estereoisòmers*.

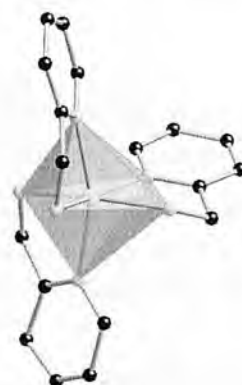


**Figura 5.1.** Estereoisomeria en l'anió  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ . El compost de l'esquerra<sup>[6]</sup> és tetraèdric ( $S(T4) = 0.02$ ) mentre que el de la dreta<sup>[5]</sup> és quadrat ( $S(SP4) = 0.00$ ).

Per altra banda, en els compostos amb transició de spin, trobem que els paràmetres geomètrics de la molècula es veuen afectats per la diferent ocupació dels orbitals enllaçants i antienllaçants en cadascun dels estats de spin. Això es reflecteix en lleugers canvis en els paràmetres estructurals d'aquests compostos (figura 5.2) que han estat estudiats en detall amb la metodologia de les mesures contínues de forma.<sup>[7]</sup> L'isomeria en aquest cas no es troba dins del grup d'estereoisomeria, ja que la

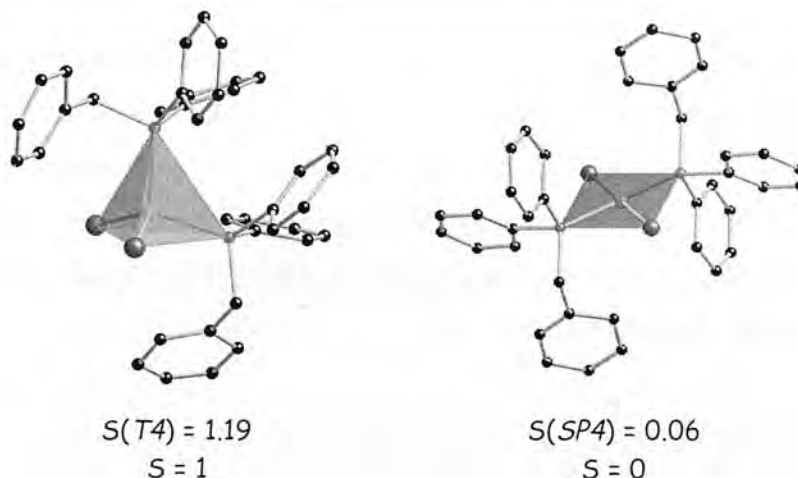
distribució espacial no canvia (en els dos casos la molècula és octaèdrica, tot i els subtils canvis en llur octaedricitat, com es veu a la figura 5.2), però sí que canvia, encara que sigui de forma subtil, la forma. Canvia l'enllaç, el color, les propietats magnètiques, es a dir, es tracta de dos compostos diferents. Per aquest motiu, anomenem aquests compostos *spinòmers*, ja que la principal diferència entre ambdues molècules és l'estat de spin.

| T(K) | Fe-N(Å) | b    | $\theta$ | S(OC6) | $\mu/\mu_B$ |
|------|---------|------|----------|--------|-------------|
| 295  | 2.195   | 1.22 | 40.3     | 2.57   | 5.1         |
| 90   | 2.013   | 1.30 | 49.5     | 0.86   | 0.9         |



**Figura 5.2.** Variació dels paràmetres geomètrics en el compost tris(2-picolilamina)-ferro(II).<sup>[8]</sup> La taula il·lustra els canvis estructurals en funció de l'estat de spin del metall, on b és el mos normalitzat,  $\theta$  l'angle de torsió trigonal, S(OC6) la mesura d'octaedre i  $\mu$  el moment magnètic efectiu (en  $\mu_B$ ).

En alguns casos, però, trobem que les dues situacions conflueixen, i tenim un canvi en l'entorn de coordinació del metall tal com s'enten en els estereoisòmers, i alhora un canvi en l'estat de spin tal com succeix en els spinòmers. Per aquests compostos proposem el nom *d'estereospinòmers*, i els definim com aquells compostos que difereixen tant en l'entorn de coordinació com en l'estat de spin. Com exemple d'aquest tipus d'isomeria, a la figura 5.3 mostrem el compost dibromobis(benzildifenilfosfina)-níquel(II),<sup>[9]</sup> que apareix en el mateix cristall en entorn de coordinació tetraèdric i estat de spin  $S = 1$ , i en entorn quadrat amb estat de spin  $S = 0$ . Per aquest tipus d'isòmers, nosaltres proposem la següent nomenclatura:  $[ML_n, S = S]^m$ , en la qual es dona, juntament amb la fórmula del compost, l'estat de spin. Així, els compostos de la figura 5.3 s'anomenarien  $[NiBr_2L_2, S = 1]$  pel compost tetraèdric i  $[NiBr_2L_2, S = 0]$ , pel compost quadrat, on L és el lligand benzildifenilfosfina.

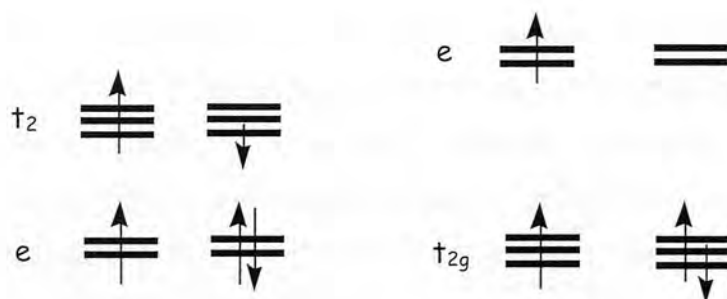


**Figura 5.3.** Estereospinòmers del compost dibromo-bis(benzildifenilfosfina)-níquel(II).<sup>[9]</sup> A l'esquerra, geometria tetraèdrica ( $S(T4) = 1.19$ ) i estat de spin  $S = 1$ . A la dreta, geometria quadrada ( $S(SP4) = 0.06$ ) i estat de spin  $S = 0$ .

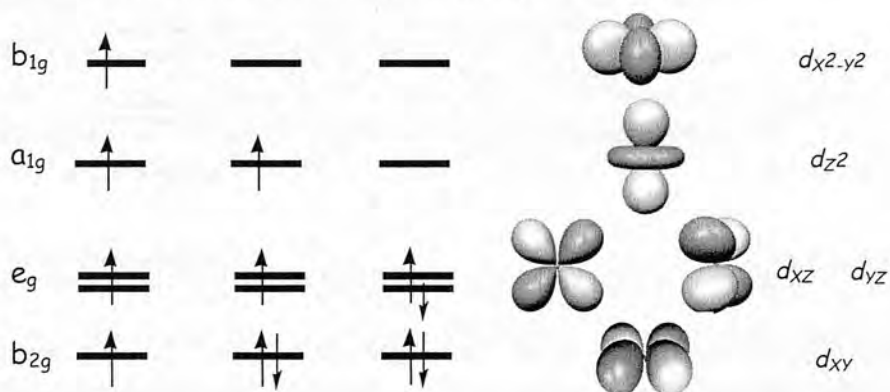
## 5. 2. Orbitals moleculars en compostos $ML_4$

L'utilització de les etiquetes spin alt i spin baix per les configuracions electròniques està associada al conegut desdoblament dels orbitals d dels metalls en geometria octaèdrica, en dos grups d'orbitals degenerats al aplicar la teoria del camp cristal·lí o d'orbitals moleculars (figura 5.4). Aquest desdoblament només ens deixa dues opcions per la configuració electrònica, caracteritzades per l'spin més alt i l'spin més baix al col·locar els  $n$  electrons en els cinc orbitals d. No obstant això, la situació és menys clara per altres entorns de coordinació, pels quals trobem més de dos conjunts d'orbitals equivalents per simetria, com és el cas de la geometria quadrada (figura 5.5).

Quan els orbitals d del metall interaccionen amb les combinacions lineals adaptades a la simetria<sup>[10]</sup>(SALC) dels orbitals dels lligands, formen orbitals moleculars enllaçants i antienllaçants per a cada representació de simetria. Els orbitals atòmics d que no encaixen per simetria amb els SALC romanen formalment com a no enllaçants, com és el cas del subconjunt  $t_{2g}$  en l'entorn de coordinació octaèdric (assumint que els lligands són només  $\sigma$ -donadors), o dels subconjunts  $b_{2g}$  i  $e_g$  en l'entorn de coordinació quadrat.



**Figura 5.4.** Desdoblament dels orbitals atòmics d en entorn tetraèdric i octaèdric, mostrant els dos conjunts d'orbitals degenerats que ens queden amb les corresponents etiquetes de simetria. En ambdòs casos es mostra la situació de spin alt i spin baix.

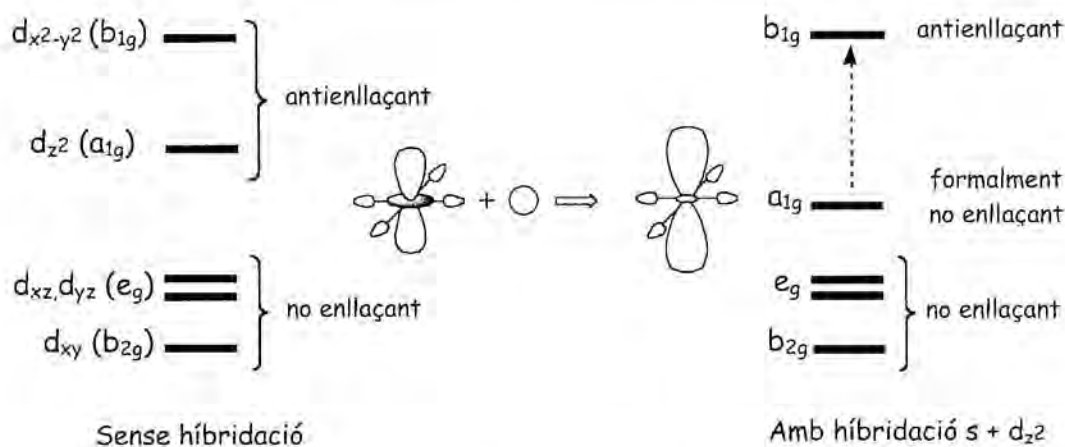


**Figura 5.5.** Desdoblament dels orbitals atòmics d en entorn pla quadrat per un compost  $ML_4$  amb configuració electrònica  $d^6$ . En aquest cas, existeixen tres possibles disposicions dels electrons en els orbitals d.

Suposem ara que agafem el subconjunt d'orbitals moleculars antienllaçants, en els quals la contribució majoritària és, en molts casos, dels orbitals d del metall, com succeix en el cas dels orbitals  $d_{z^2}$  o  $d_{x^2-y^2}$  en un entorn de coordinació quadrat. Per simplificar, anomenarem aquests orbitals OM-d, per diferenciar-los dels orbitals atòmics d. Podem classificar els OM-d en dos subconjunts, els que tenen caràcter antienllaçant i els que tenen caràcter no enllaçant.

Malgrat això, existeixen dues situacions diferents respecte els OM-d antienllaçants, depenent de si hi ha o no orbitals atòmics  $s$  o  $p$  en el metall amb la mateixa simetria. En el cas de que trobem orbitals  $s$  o  $p$  de la mateixa simetria, la

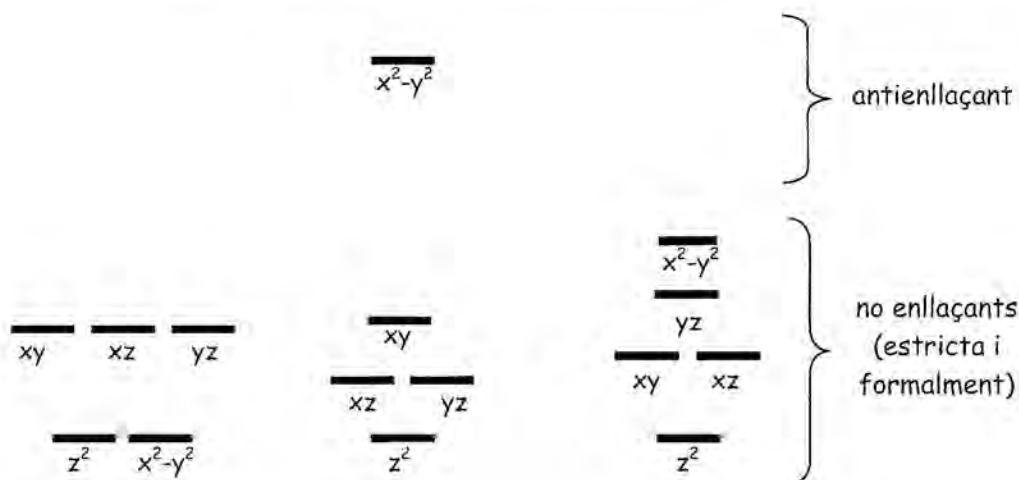
minimització de l'energia del sistema imposa una barreja extensiva dels orbitals de la mateixa simetria, de manera que al més baix li correspongui el mínim caràcter antienllaçant possible, mentre que al més alt li correspongui la majoria del caràcter antienllaçant.<sup>[11]</sup> Aquesta híbridació dels OM-d converteix un dels orbitals antienllaçants en formalment no enllaçant, com succeeix en l'orbital  $d_{z^2}$  en l'entorn de coordinació quadrat quan s'híbrida amb l'orbital  $s$ , tots dos de simetria  $a_{1g}$  (figura 5.6)



**Figura 5.6.** Orbitals moleculars d en un complex pla quadrat sense hibridació (esquerra) i amb hibridació dels orbitals atòmics  $s$  i  $d_{z^2}$ . Al centre, efecte de l'híbridació sobre la forma de l'orbital atòmic  $d_{z^2}$ .

Així doncs, podem esperar que el conjunt d'orbitals OM-d es desdobli en dos subconjunts, un d'energia més baixa que conté els orbitals moleculars no enllaçants, i un d'energia més alta que conté els orbitals moleculars antienllaçants. Quan aquesta diferència d'energia es torna significativament més gran que la diferència d'energia entre els OM-d hem de tenir en compte les possibles configuracions de spin. En cada cas, la simetria de l'esfera de coordinació del metall determinarà quins orbitals pertanyen a cadascun d'aquests dos subconjunts.

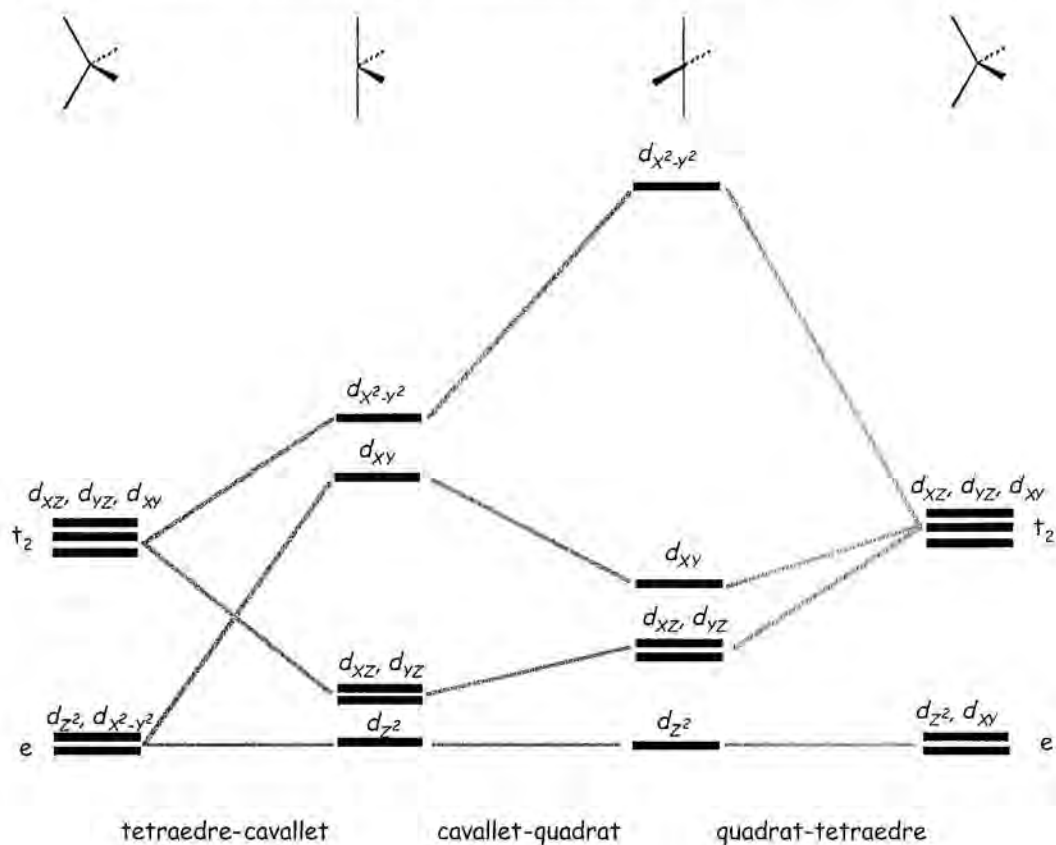
Per aplicar aquests conceptes als compostos tetracoordinats, el primer que ens cal és identificar les geometries de coordinació que tindrem pel compostos  $ML_4$ . Podem pensar en tres geometries de coordinació possibles: el tetraedre, el quadrat, i el cavallet. A la figura 5.7 s'il·lustra el desdoblament dels orbitals d per cadascuna d'aquestes tres geometries, segons si són OM-d no enllaçants o antienllaçants.



**Figura 5.7.** Desdoblament dels OM-d en els diferents entorns de coordinació possibles per compostos  $ML_4$ , indicant si pertanyen al subconjunt antienllaçant o no enllaçant. Geometria tetraèdrica (esquerra), geometria quadrada (centre) i geometria cavallet (dreta).

### 5.3. Diagrames de Walsh i geometria en compostos tetracoordinats

Per entendre quines són les geometries que adopten els compostos tetracoordinats en funció de la seva configuració electrònica, ens cal veure quina de les possibles geometries minimitza l'energia total pels diferents estats de spin possibles. El problema és que si mirem per separat cadascun dels patrons de desdoblament, podem perdre part de l'informació. La forma més intuïtiva d'interpretar l'ocupació dels orbitals i el canvi de geometria consisteix en emprar el corresponent diagrama de Walsh,<sup>[12]</sup> en el qual es correlaciona el canvi en l'energia relativa dels orbitals moleculars amb el canvi de geometria. Donat que tenim tres geometries diferents (tetraedre, quadrat i cavallet), ens cal veure com canvien les energies dels orbitals d al passar de cadascuna d'elles a les altres. Això s'il·lustra a la figura 5.8, en la que es troba dibuixat el diagrama de Walsh qualitatiu.



**Figura 5.8.** Diagrama de Walsh pels camins tetraedre-cavallet, cavallet-quadrat i quadrat-tetraedre (camí de planarització). Només s'ha tingut en compte l'interacció  $\sigma$  a l'hora de construir el diagrama.

D'acord amb aquest diagrama de Walsh, podem classificar les configuracions electròniques en cinc classes (A – E), cadascuna de les quals té unes certes preferències estructurals que es troben resumides a la taula 5.1. Així doncs, podem agrupar els subconjunts d'estereospinòmers en funció de quin és l'últim orbital ocupat, i a partir del diagrama de Walsh, predir quina serà la geometria més afavorida per cada classe. Tot i que la figura 5.8 és un esquema, reflecteix correctament els resultats obtinguts a través de càlculs a nivell teòric DFT.

| Classe   | Orbital       | NVE <sup>[a]</sup> (estat de spin) | Configuració  | Estereoquímica                        |
|----------|---------------|------------------------------------|---|---------------------------------------|
| <i>A</i> | <i>Cap</i>    | $d^0$ ( $S = 0$ )                  |   | tetraedre                             |
|          | <i>Tots</i>   | $d^{10}$ ( $S = 0$ )               | $(e)^4(t_2)^6$  | tetraedre                             |
| <i>B</i> | <i>xz, yz</i> | $d^1$ ( $S = 1/2$ )                | $(e)^1$   | tetraedre                             |
|          |               | $d^2$ ( $S = 1$ )                  | $(e)^2$   | tetraedre                             |
|          |               | $d^2$ ( $S = 0$ )                  | $(e)^2$   | tetraedre                             |
|          |               | $d^3$ ( $S = 1/2$ )                | $(e)^3$   | tetraedre                             |
|          |               | $d^4$ ( $S = 0$ )                  | $(e)^4$   | tetraedre                             |
| <i>C</i> | <i>xz</i>     | $d^3$ ( $S = 3/2$ )                | $(a_2)^1(b_1)^1(a_1)^1$                                       | cavallet                              |
|          |               | $d^4$ ( $S = 1$ )                  | $(a_2)^2(b_1)^1(a_1)^1$ o $(b_1)^2(a_2)^1(a_1)^1$             | cavallet                              |
|          |               | $d^5$ ( $S = 1/2$ )                | $(a_2)^2(b_1)^2(a_1)^1$ o $(b_1)^2(a_2)^2(a_1)^1$             | cavallet                              |
|          |               | $d^6$ ( $S = 0$ )                  | $(a_2)^2(b_1)^2(a_1)^2$ o $(b_1)^2(a_2)^2(a_1)^2$             | cavallet                              |
| <i>D</i> | $z^2$         | $d^4$ ( $S = 2$ )                  | $(b_{2g})^1(e_g)^2(a_{1g})^1$                                 | quadrat                               |
|          |               | $d^5$ ( $S = 3/2$ )                | $(b_{2g})^2(e_g)^2(a_{1g})^1$ o $(b_{2g})^1(e_g)^3(a_{1g})^1$ | quadrat                               |
|          |               | $d^6$ ( $S = 1$ )                  | $(b_{2g})^2(e_g)^3(a_{1g})^1$ o $(b_{2g})^1(e_g)^4(a_{1g})^1$ | quadrat                               |
|          |               | $d^7$ ( $S = 1/2$ )                | $(b_{2g})^2(e_g)^4(a_{1g})^1$                                 | quadrat                               |
|          |               | $d^8$ ( $S = 0$ )                  | $(b_{2g})^2(e_g)^4(a_{1g})^2$                                 | quadrat                               |
| <i>E</i> | $x^2-y^2$     | $d^5$ ( $S = 3/2$ )                | $(e)^2(t_2)^3$  | tetraedre                             |
|          |               | $d^6$ ( $S = 2$ )                  | $(e)^3(t_2)^3$  | tetraedre                             |
|          |               | $d^7$ ( $S = 3/2$ )                | $(e)^4(t_2)^3$  | tetraedre                             |
|          |               | $d^8$ ( $S = 1$ )                  | $(e)^4(t_2)^4$  | tetraedre                             |
|          |               | $d^9$ ( $S = 1/2$ )                | $(b_1)^2(a_1)^2(e)^4(b_2)^1$                                  | intermèdia ( $\phi_{T4,SP4} = 60\%$ ) |
|          |               | $d^8$ ( $S = 1$ )                  | $(e)^4(t_2)^4$  | tetraedre                             |

**Taula 5.1.** Preferències estereoquímiques pels complexos tetracoordinats amb quatre lligands  $\sigma$ -donadors i diferents configuracions electròniques i estats de spin, d'acord amb el diagrama de Walsh de la figura 5.8. [a] Nombre d'electrons de valència del metall.

#### 5.4. Estereoquímica en compostos $ML_4$

El fet que una mateixa configuració electrònica pugui presentar diferents geometries en funció de l'estat de spin del metall ens va portar a pensar que seria interessant explorar com es dona aquest canvi en la geometria al mouren's al llarg del camí de mínima distorsió per la interconversió de les dues formes més característiques, el tetraedre i el quadrat.

El primer que es va fer va ser optimitzar completament cadascun dels estereospinòmers possibles, comprovant que aquests fossin mínims amb el corresponent anàlisi de freqüències. Aquests resultats es mostren a la taula 5.2. En ella podem trobar els valors de les mesures de forma, la configuració electrònica i l'estat de spin del metall, i la desviació respecte del camí de planarització i la coordenada generalitzada corresponent. Com es pot veure a la taula 5.2, les optimitzacions pels models  $[MMe_4]^n$ , on M és un metall de la primera sèrie de transició, encaixen amb les geometries predites pel diagrama de Walsh, i l'agrupació per classes segons quin és l'últim OM-d ocupat és una bona forma de sistematitzar aquesta informació. A més a més, els resultats dels càlculs DFT reproduïen bé els resultats estructurals, i es troben amb bona concordança amb els resultats dels càlculs a un nivell de teoria més alt (Coupled Cluster amb excitacions senzilles, dobles i triples perturbatives). Pels detalls computacionals veure l'apèndix d'aquest capítol.

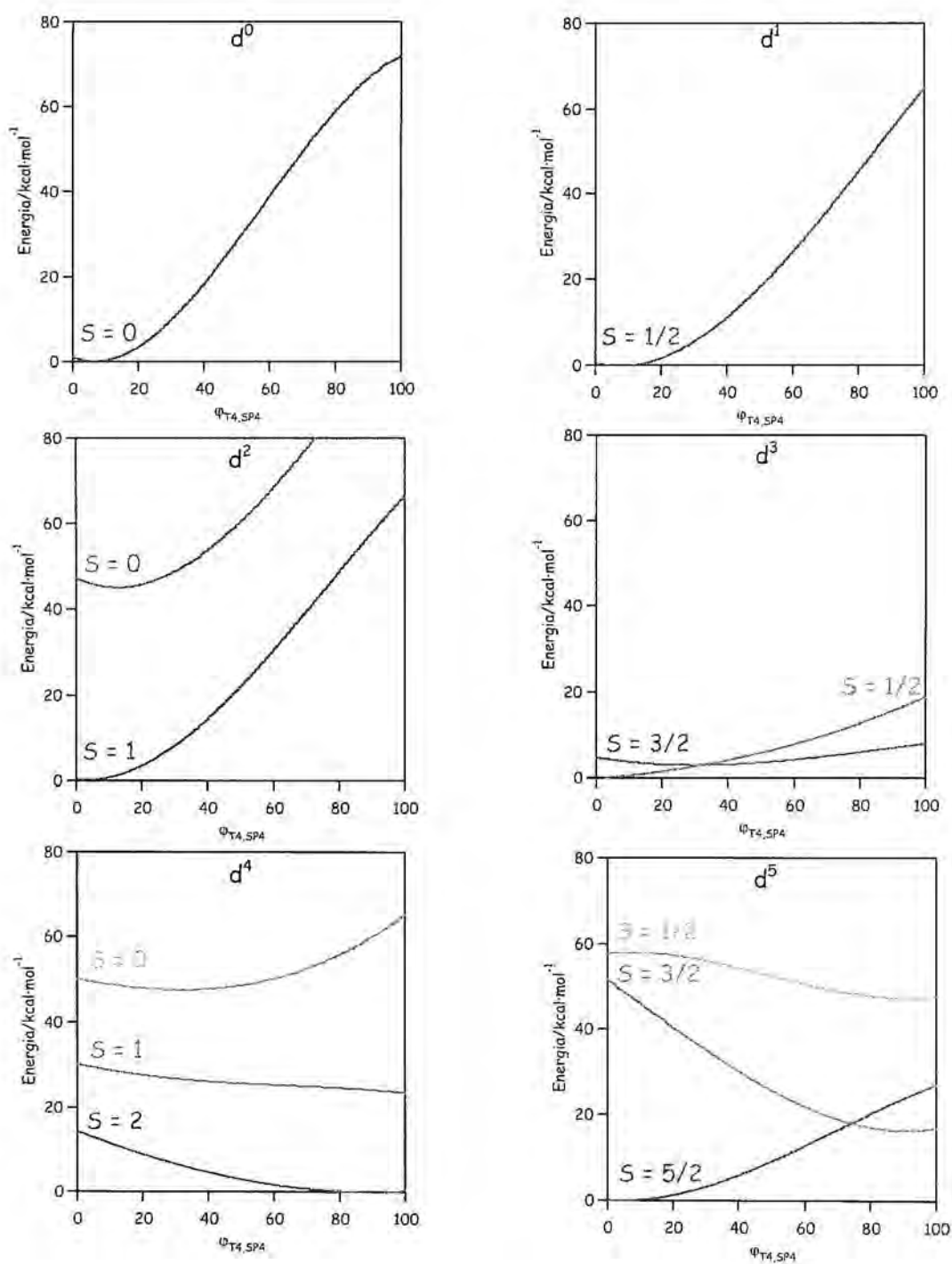
Amb aquests resultats, es va pensar que ja que hi havia un canvi de geometria de coordinació clar per algunes configuracions electròniques amb l'estat de spin, seria interessant analitzar les corbes d'energia potencial al llarg del camí de planarització del tetraedre cap al quadrat. Per poder explorar aquest camí, es van construir les corbes d'energia potencial per models  $[MMe_4]^n$ , on M és un metall de la primera sèrie de transició, per totes les configuracions electròniques ( $d^0$  a  $d^{10}$ ), per tots els possibles estats de spin (veure apèndix pels detalls computacionals). Els diferents punts sobre les corbes s'obtenen fixant els angles entre els carbonis dels lligands i els angles diedres per tal de forçar el model a romandre en el camí de planarització, i la resta de la molècula s'optimitza sense cap restricció. Els gràfics resultants es mostren a la figura 5.9. A la taula 5.3 es mostren les diferències d'energia dels diferents

Capítol 5: Estructura electrònica de compostos tetracoordinats

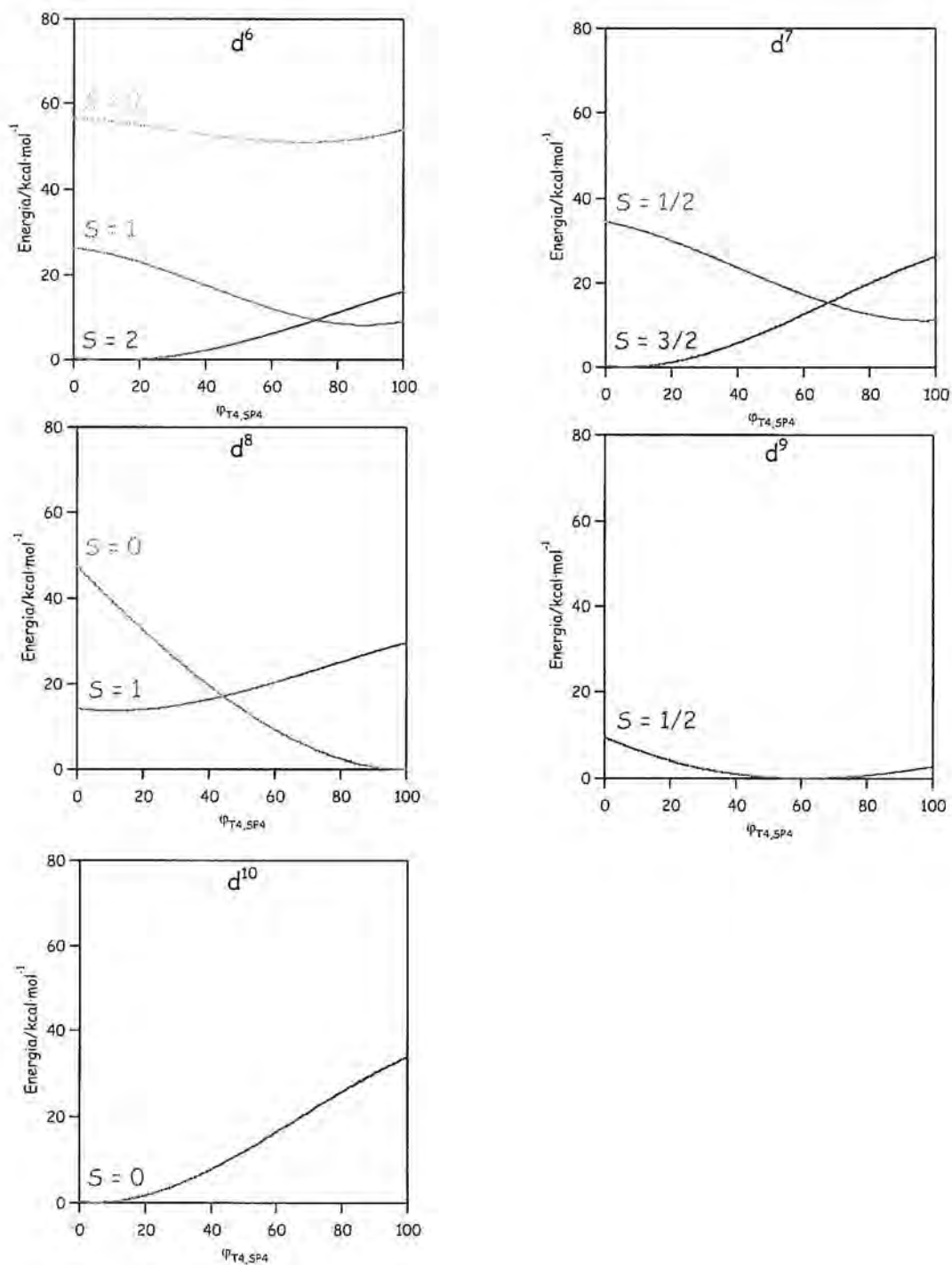
estereospinòmers tetraèdric i quadrat, així com el valor de la barrera d'energia que els separa.

| Classe | Model                              | $d^n$ | S   | $S(T4)$ | $S(SP4)$ | $\Delta_{T4,SP4}$ | $\Phi_{T4,SP4}$ | S(Sw) |
|--------|------------------------------------|-------|-----|---------|----------|-------------------|-----------------|-------|
| A      | [TiMe <sub>4</sub> ]               | 0     | 0   | 0.00    | 33.32    | 0.01              | 0.00            | 9.78  |
|        | [ZnMe <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> | 10    | 0   | 0.00    | 33.30    | 0.08              | 0.00            | 9.76  |
| B      | [VMe <sub>4</sub> ]                | 1     | 1/2 | 0.11    | 31.85    | 2.71              | 5.38            | 9.20  |
|        | [CrMe <sub>4</sub> ]               | 2     | 1   | 0.00    | 33.31    | 0.05              | 0.00            | 9.77  |
|        | [CrMe <sub>4</sub> ]               | 2     | 0   | 0.48    | 30.34    | 6.09              | 11.27           | 8.78  |
|        | [VMe <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>  | 3     | 1/2 | 0.00    | 33.27    | 0.04              | 0.00            | 9.76  |
|        | [CrMe <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> | 4     | 0   | 4.74    | 14.87    | 0.00              | 35.65           | 5.15  |
|        | [FeMe <sub>4</sub> ]               | 4     | 0   | 0.00    | 33.29    | 0.06              | 0.00            | 9.76  |
| C      | [VMe <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>  | 3     | 3/2 | 6.33    | 13.13    | 1.57              | 41.32           | 3.17  |
|        | [MnMe <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> | 5     | 1/2 | 26.20   | 0.62     | 0.09              | 12.81           | 13.98 |
|        | [CoMe <sub>4</sub> ]               | 5     | 1/2 | 3.12    | 26.86    | 17.38             | 28.87           | 8.91  |
|        | [FeMe <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> | 6     | 0   | 8.42    | 12.02    | 5.35              | 57.52           | 2.88  |
| D      | [CrMe <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> | 4     | 2   | 27.62   | 0.38     | 0.00              | 89.92           | 15.16 |
|        | [FeMe <sub>4</sub> ]               | 4     | 2   | 5.95    | 13.02    | 0.00              | 40.03           | 5.20  |
|        | [MnMe <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> | 5     | 3/2 | 28.81   | 0.24     | 0.01              | 92.06           | 15.94 |
|        | [CoMe <sub>4</sub> ]               | 5     | 3/2 | 7.64    | 11.23    | 1.05              | 45.51           | 5.61  |
|        | [FeMe <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> | 6     | 1   | 33.34   | 0.01     | 1.96              | 100.00          | 19.06 |
|        | [CoMe <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> | 7     | 1/2 | 27.67   | 0.38     | 0.01              | 89.99           | 15.11 |
|        | [NiMe <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> | 8     | 0   | 33.32   | 0.00     | 0.01              | 100.00          | 19.04 |
| E      | [MnMe <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> | 5     | 5/2 | 0.00    | 33.26    | 0.03              | 0.00            | 9.75  |
|        | [CoMe <sub>4</sub> ]               | 5     | 5/2 | 0.00    | 33.30    | 0.07              | 0.00            | 9.76  |
|        | [FeMe <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> | 6     | 2   | 0.07    | 31.82    | 1.65              | 4.30            | 9.17  |
|        | [CoMe <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> | 7     | 3/2 | 0.00    | 33.27    | 0.11              | 0.00            | 9.75  |
|        | [NiMe <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> | 8     | 1   | 1.50    | 25.47    | 5.91              | 19.95           | 3.95  |
|        | [CuMe <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> | 9     | 1/2 | 12.15   | 6.58     | 0.00              | 42.16           | 6.83  |

**Taula 5.2** Estructures optimitzades amb mètodes DFT (funcional B3LYP) pels models [MMe<sub>4</sub>]<sup>n</sup>, on M és un metall de la primera sèrie de transició, per les configuracions electròniques  $d^0$  a  $d^{10}$ , i valors de les corresponents mesures de forma respecte el tetraedre, el quadrat i el cavallet.



**Figura 5.9.** Corbes de potencial a nivell DFT (funcional B3LYP) al llarg del camí de planarització pels models  $[MMe_4]^{n-}$  (M = metall de la primera sèrie de transició) amb configuracions electròniques  $d^0$  a  $d^{10}$ .



**Figura 5.9. (continuació)** Corbes de potencial a nivell DFT (funcional B3LYP) al llarg del camí de planarització pels models  $[MMe_4]^n$  ( $M$  = metall de la primera sèrie de transició) amb configuracions electròniques  $d^0$  a  $d^{10}$ .

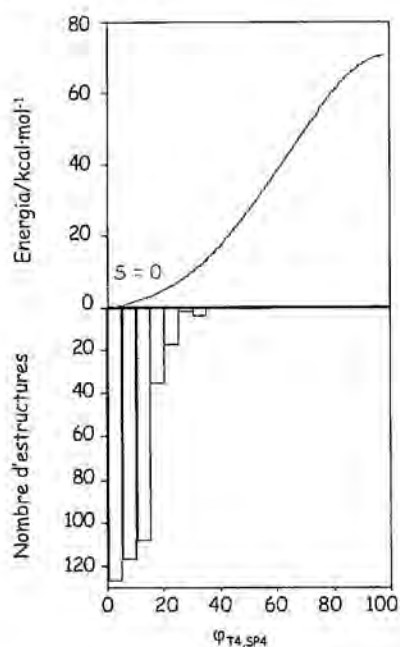
| Model                              | d <sup>n</sup> | S   | $\Delta E(\text{T4})^{[a]}$ | $\Delta E(\text{SP4})^{[b]}$ | $\Delta E(\text{barrera})^{[c]}$ |
|------------------------------------|----------------|-----|-----------------------------|------------------------------|----------------------------------|
| [TiMe <sub>4</sub> ]               | 0              | 0   |                             |                              | 70.24                            |
| [VMe <sub>4</sub> ]                | 1              | 1/2 |                             |                              | 64.25                            |
| [CrMe <sub>4</sub> ]               | 2              | 0   | 46.61                       | 41.11                        | 60.65                            |
| [CrMe <sub>4</sub> ]               | 2              | 1   | 0.00                        | 0.00                         | 66.15                            |
| [VMe <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>  | 3              | 1/2 | 0.00                        | 11.54                        |                                  |
| [VMe <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>  | 3              | 3/2 | 4.49                        | 0.00                         | 1.63                             |
| [CrMe <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> | 4              | 0   | 35.60                       | 64.90                        |                                  |
| [CrMe <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> | 4              | 1   | 16.13                       | 23.66                        |                                  |
| [CrMe <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> | 4              | 2   | 0.00                        | 0.00                         | 14.09                            |
| [MnMe <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> | 5              | 1/2 | 57.94                       | 31.05                        |                                  |
| [MnMe <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> | 5              | 3/2 | 51.38                       | 0.00                         |                                  |
| [MnMe <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> | 5              | 5/2 | 0.00                        | 10.16                        | 18.99                            |
| [FeMe <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> | 6              | 0   | 56.30                       | 45.03                        |                                  |
| [FeMe <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> | 6              | 1   | 25.93                       | 0.00                         |                                  |
| [FeMe <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> | 6              | 2   | 0.00                        | 7.11                         | 9.62                             |
| [CoMe <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> | 7              | 1/2 | 34.55                       | 0.00                         |                                  |
| [CoMe <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> | 7              | 3/2 | 0.00                        | 14.54                        | 14.45                            |
| [NiMe <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> | 8              | 0   | 33.81                       | 0.00                         | 16.12                            |
| [NiMe <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> | 8              | 1   | 0.00                        | 29.43                        |                                  |
| [CuMe <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> | 9              | 1/2 |                             |                              |                                  |
| [ZnMe <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> | 10             | 0   |                             |                              | 33.67                            |

**Taula 5.3.** Energies relatives pels models [MMe<sub>4</sub>]<sup>n-</sup> per totes les configuracions electròniques.[a] Energies relatives per la geometria tetraèdrica respecte el valor més baix per cada d<sup>n</sup>. [b] Energies relatives per la geometria quadrada respecte el valor més baix per cada d<sup>n</sup>. [c] Barreres corresponents als gràfics de la figura 5.9. Pel cas que no hi hagi corbes que es creuen, la barrera és la diferència entre el valor més gran i el valor més petit. La configuració d<sup>9</sup> no té barrera al ser la corba un pou de potencial.

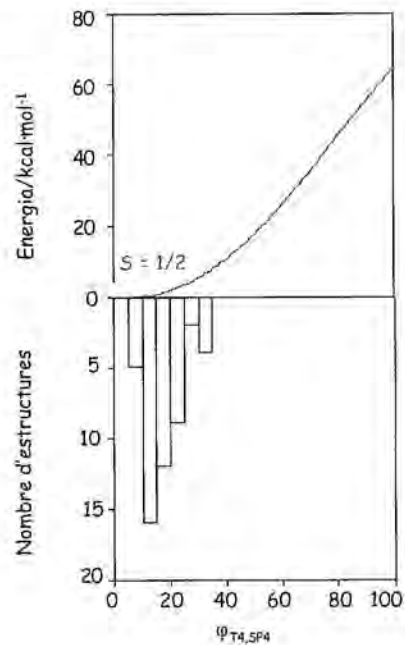
Amb aquests resultats, el primer que mirem és el grau de concordança amb la informació experimental de la que disposem. A la figura 5.9 podem veure qualitativament que els nostres càlculs reflecteixen de forma prou acurada la distribució experimental dels fragments tetracoordinats que s'havia trobat en l'anàlisi per mesures de forma dels compostos tetracoordinats (figura 4.8). Observem que les configuracions  $d^0$ ,  $d^1$ ,  $d^2$ ,  $d^5$  i  $d^{10}$  tenen els corresponents mínims d'energia per la geometria tetraèdrica (figura 5.9). També podem veure que el mínim d'energia per la configuració  $d^8$  correspon a la geometria quadrada i que la configuració  $d^9$  presenta una superfície de potencial tova, d'acord amb la distribució d'estructures amb aquesta configuració al llarg del camí de planarització. No obstant aquesta correspondència qualitativa, podem anar un pas més enllà.

Dels 13417 fragments tetracoordinats analitzats al capítol anterior, s'han recuperat tots aquells que es troben en el camí de planarització, emprant l'equació 1.11, i acceptant com a estructures que es troben en el camí de mínima distorsió aquelles que tenen un valor de  $\Delta_{T_4,SP_4}$  inferior al 15%. Això ens deixa amb un conjunt experimental de 13063 estructures (97% del conjunt total), suficientment significatiu per a l'estudi. Per a cada configuració electrònica s'ha construït el corresponent histograma de distribució de les estructures experimentals al llarg del camí de planarització, que es pot comparar amb la corresponent corba de potencial calculada (figura 5.10). En aquesta figura veiem que l'histograma reflecteix l'imatge de la corba de potencial, ja que el mínim d'energia és correspon amb el valor màxim d'estructures, i el nombre d'estructures decreix a mesura que l'energia del sistema augmenta. També podem veure que per les configuracions a les quals tenim un creuament de les corbes d'energia potencial ( $d^5$ ,  $d^6$ ,  $d^7$  i  $d^8$ ), el nombre d'estructures decreix a mesura que ens apropem al punt de creuament, per posteriorment tornar a augmentar quan ens desplaçem cap al mínim local (si bé això no és apreciable en l'histograma de la configuració  $d^8$  per l'elevat nombre d'estructures quadrades que hi ha). El fet que el nombre d'estructures en el mínim local sigui menor que en el mínim absolut d'energia per a la configuració també ens indica una bona concordança els càlculs teòrics i les dades experimentals.

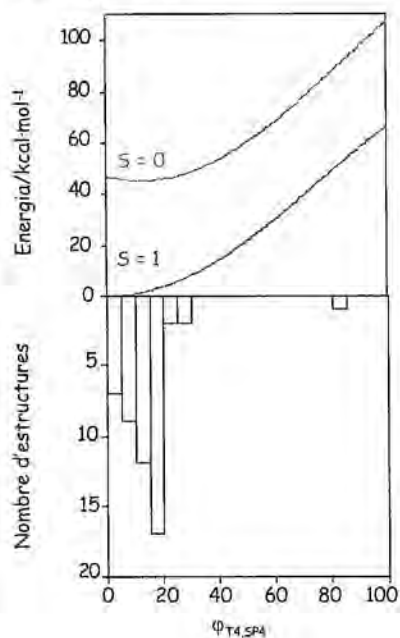
Configuració  $d^0$



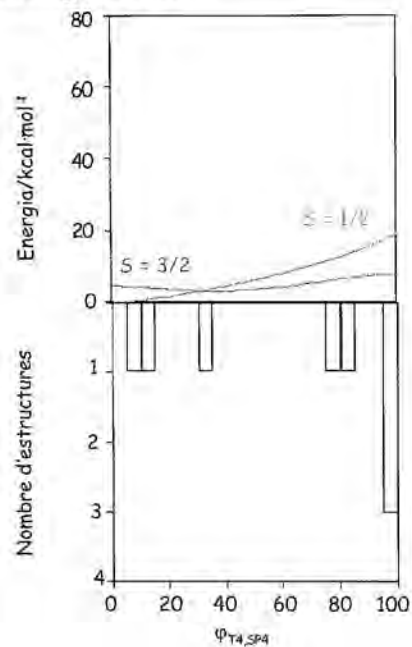
Configuració  $d^1$



Configuració  $d^2$

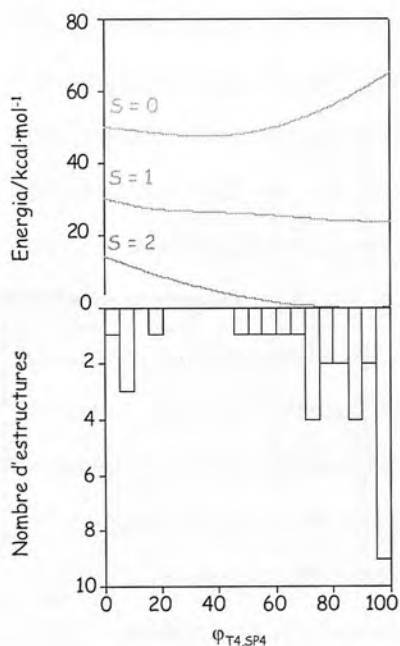


Configuració  $d^3$

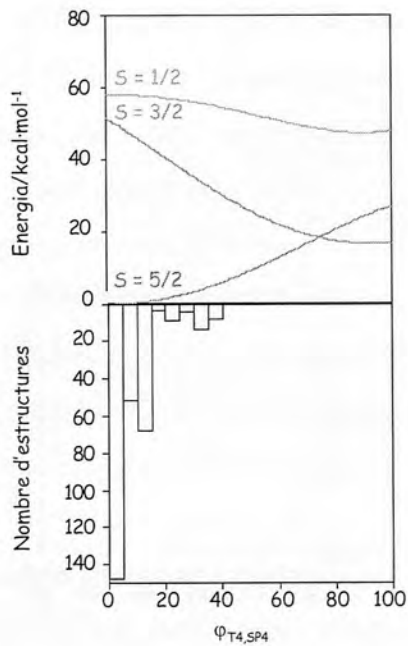


**Figura 5.10.** Corbes d'energia potencial (a nivell DFT amb el funcional B3LYP) pels models  $[MMe_4]^n$  i els histogrammes de distribució de les estructures experimentals al llarg del camí de planarització

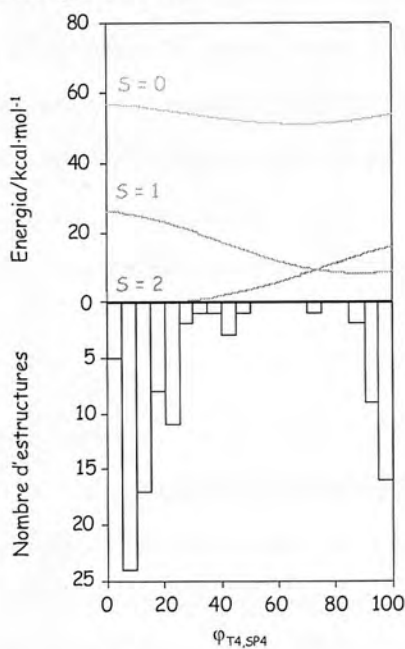
Configuració  $d^4$



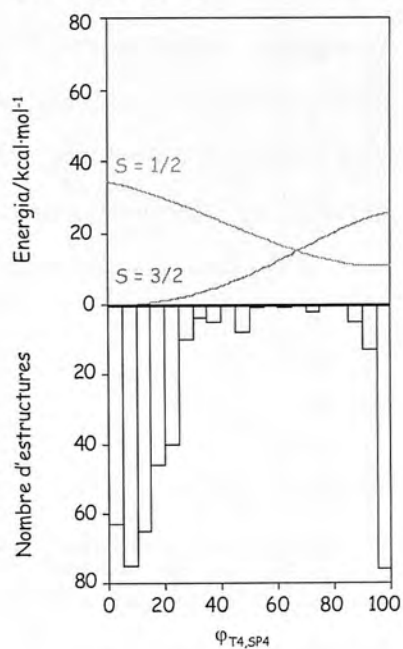
Configuració  $d^5$



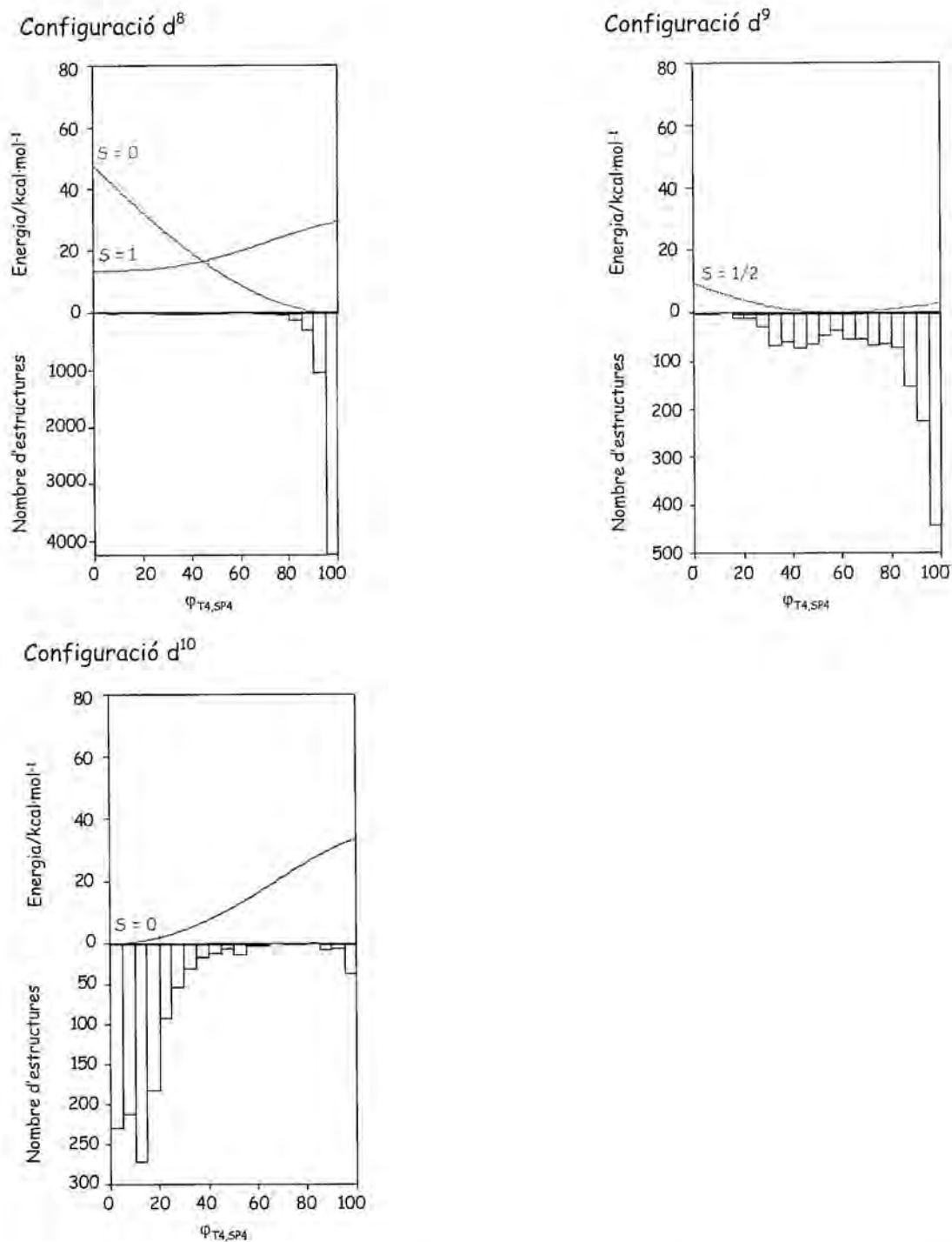
Configuració  $d^6$



Configuració  $d^7$



**Figura 5.10. (continuació)** Corbes d'energia potencial (a nivell DFT amb el funcional B3LYP) pels models  $[MMe_4]^n$  i els histogrammes de distribució de les estructures experimentals al llarg del camí de planarització



**Figura 5.10. (continuació)** Corbes d'energia potencial (a nivell DFT amb el funcional B3LYP) pels models  $[\text{MMe}_4]^{n+}$  i els histogrames de distribució de les estructures experimentals al llarg del camí de planarització

Veiem ara alguns casos concrets. Per la configuració  $d^6$  (figura 5.10) podem trobar una estructura just en el punt de creuament de les corbes de potencial. Aquesta estructura correspon a un compost<sup>[13]</sup> de  $\text{Co}^{\text{III}}$  amb lligand tropocoronand, que presenta un moment magnètic de  $3.6 \mu_{\text{B}}$ , valor massa baix per un sistema amb  $S = 2$ , però massa alt per un sistema amb  $S = 1$ , que suggereix que el sistema pot tenir transició de spin. Malauradament, els estudis de magnetisme a temperatura variable per aquest compost no han estat realitzats. També per la configuració  $d^7$  trobem estructures que estan properes al punt de creuament de les corbes de potencial. En concret, el compost<sup>[3]</sup> de  $\text{Co}^{\text{II}}$  amb lligand tropocoronand pel qual s'han fet els estudis del magnetisme a temperatura variable, indiquen clarament que aquest compost es troba en punt de creuament dels estats de spin.

Els resultats dels càlculs mostren que hi ha clares preferències estructurals per a cada configuració electrònica, i que per algunes configuracions electròniques el canvi en l'estat de spin va associat a un canvi en la geometria de coordinació. El que falta per fer és comprovar si les estructures que es troben en els histogrames reflecteixen bé aquest comportament. Per fer això s'ha recuperat informació experimental sobre aquests famílies de compostos per les diferents configuracions electròniques (quan aquesta es disponible) i s'ha comparat amb els resultats dels càlculs. A continuació es resumeixen els resultats obtinguts segons les diferents famílies de configuracions electròniques descrites anteriorment.

### *Classe A*

Pertanyen a aquesta família les configuracions  $d^0$  i  $d^{10}$ . En ambdós casos, les corbes de potencial marquen una clara preferència per la geometria tetraèdrica, en concordança amb la distribució d'estructures experimentals. No hi ha cap excepció per la configuració  $d^0$ , mentre que per la configuració  $d^{10}$  trobem algunes estructures que tenen geometria quadrada, quan això és energèticament desfavorable segons el nostre model. Com ja s'ha discutit en el capítol anterior, molts d'aquest compostos corresponen a complexos amb lligands macrocíclics de tipus porfirina, ftalocianina, cyclam o lligands tropocoronand amb cadenes alifàtiques curtes que imposen la

geometria quadrada, malgrat les preferències estructurals de la configuració  $d^{10}$ . Cal recordar aquí que en el capítol 4 ja s'havia mostrat que pels lligand tropocoronad amb  $Zn^{II}$  i  $Cd^{II}$  (tots dos amb configuració  $d^{10}$ ), si la cadena alifàtica ho permet, el metall adopta una geometria que s'acosta al tetraèdre, d'acord amb la corba d'energia potencial (figura 4.6).

### *Classe B*

Corresponen a aquesta família els complexos amb configuracions electròniques que ocupen un o dos dels orbitals moleculars d'energia més baixa amb ocupació senzilla o doble (taula 5.1). En aquesta família la geometria tetraèdrica està afavorida, com es pot veure al diagrama de Walsh (figura 5.8). La configuració  $d^1$  té un únic electró i no té més que un estat de spin possible, al qual va associada una única estereoquímica, la tetraèdrica. La configuració  $d^2$  pot presentar dos estats de spin, triplet ( $S = 1$ ) o singlet ( $S = 0$ ). L'estat singlet és sempre més alt en energia, com es pot veure a les corbes de potencial de la figura 5.9, i només sota certes condicions, que es discutiran més endavant, es pot estabilitzar. També observem que la corba corresponent a la configuració  $d^3$  ( $S = 1/2$ ) és molt suau, si bé la geometria tetraèdrica segueix sent el mínim energètic.

### *Classe C*

Aquesta família la formen els complexos que ocupen el tercer OM-d. Aquestes configuracions tenen superfícies de potencial toves (per exemple la configuració  $d^4$  ( $S = 1$ ) o la configuració  $d^5$  ( $S = 1/2$ )) que donen una certa plasticitat a l'entorn de coordinació. Com exemple, tenim l'estructura optimitzada de l'estereospinòmer  $[VMe_4, S = 3/2]^{2-}$ , amb uns valors de les mesures de forma que indiquen una geometria de coordinació tipus cavallet. A més a més, com s'observa a l'histograma de la configuració  $d^3$  (figura 5.10) podem trobar estructures al llarg de tot el camí de planarització. Un altre exemple el dona la geometria optimitzada pel compost  $[FeMe_4, S = 0]^{2-}$ , amb un mínim absolut per una estructura fortament distorsionada respecte el

tetraedre i el quadrat (veure taula 5.2), i molt més propera al cavallet que a les altres formes de referència. A la figura 5.11 es mostren les geometries optimitzades per les molècules amb configuracions electròniques que pertanyen a aquesta família, on es pot veure la flexibilitat de l'esfera de coordinació que tenen aquests compostos.



**Figura 5.11.** D'esquerra a dreta, estructures optimitzades pels models  $[\text{VMe}_4, S = 3/2]^{2+}$ ,  $[\text{MnMe}_4, S = 1/2]^{2+}$  i  $[\text{FeMe}_4, S = 0]^{2+}$ . En totes elles s'observen diferents graus de distorsió respecte de les formes de referència (taula 5.1) degut a la configuració electrònica del metall. S'observa que la geometria de cavallet s'adopta en els models  $[\text{VMe}_4, S = 3/2]^{2+}$  i  $[\text{FeMe}_4, S = 0]^{2+}$ .

#### *Classe D*

En aquesta família es dona l'ocupació del quart OM-d, i la preferència estructural és clarament pel quadrat. S'han pogut identificar nombrosos compostos que pertanyen a aquesta família, caracteritzats tant estructural com magnèticament, i que permeten corroborar aquesta hipòtesi (veure taula 5.4). Algunes de les configuracions que pertanyen a aquest conjunt no són mínims absoluts, sino mínims relatius, com en el cas dels compostos  $d^5$  amb estat de spin  $S = 3/2$ , i el fet d'adoptar aquesta geometria ve forçat en la majoria d'ocasions per la presència d'un lligand macrocíclic que força la planaritat. En altres casos no obstant, com la configuració  $d^8$  amb estat de spin  $S = 0$ , on aquesta configuració és el mínim absolut, es poden trobar nombrosos exemples en que la geometria quadrada s'adopta sense la necessitat d'imposar restriccions per part dels lligands, i apareixen nombrosos compostos amb geometria quadrada i quatre lligands senzills.

| Metall | $d^n$ | S   | $\mu_{\text{eff}}/\mu_B$ | $S(T4)$ | $S(SP4)$ | refcode  | Ref. |
|--------|-------|-----|--------------------------|---------|----------|----------|------|
| Cr     | $d^4$ | 2   | 4.98                     | 33.41   | 0.11     | vugkaj   | [14] |
| Co     | $d^6$ | 1   | 3.60                     | 14.50   | 6.08     | ninbuh   | [13] |
| Fe     | $d^6$ | 1   | 4.40                     | 31.93   | 0.02     | tporfe   | [15] |
| Co     | $d^6$ | 1   | 3.10                     | 32.45   | 0.48     | ninbob   | [13] |
| Fe     | $d^6$ | 1   | 3.60                     | 33.22   | 0.02     | qatqux   | [16] |
| Fe     | $d^6$ | 1   | 3.50                     | 33.37   | 0.01     | buykub10 | [17] |
| Fe     | $d^6$ | 1   | 4.60                     | 33.33   | 0.00     | dedwue   | [17] |
| Fe     | $d^6$ | 1   | 2.80                     | 33.56   | 0.34     | oaznfe   | [18] |
| Co     | $d^7$ | 1/2 | 2.12                     | 18.24   | 4.03     | zimqan   | [19] |
| Co     | $d^7$ | 1/2 | 2.15                     | 33.33   | 0.00     | heqzei   | [20] |
| Co     | $d^7$ | 1/2 | 2.05                     | 32.85   | 0.12     | rudxuj   | [21] |
| Co     | $d^7$ | 1/2 | 2.50                     | 33.64   | 0.13     | lapyac   | [22] |
| Co     | $d^7$ | 1/2 | 2.31                     | 31.87   | 0.13     | hanmis   | [23] |
| Co     | $d^7$ | 1/2 | 2.05                     | 32.57   | 0.13     | rudxod   | [21] |
| Co     | $d^7$ | 1/2 | 2.70                     | 32.52   | 0.17     | palkes10 | [24] |
| Co     | $d^7$ | 1/2 | 2.83                     | 32.52   | 0.17     | palkes   | [25] |

**Taula 5.4.** Molècules tetracoordinades amb configuracions  $d^4$  a  $d^7$ , indicant metall, configuració electrònica, moment magnètic (en  $\mu_B$ ) i mesures de forma. Per la configuració  $d^5$  hi ha diversos treballs que donen l'estat de spin ( $S = 3/2$ ) sense el moment magnètic, i per això no han estat incorporats a la taula<sup>[26-28]</sup>.

### Família E

Aquestes estructures ocupen el cinquè OM-d amb un sol electró. Totes les configuracions que pertanyen a aquesta família tenen una marcada preferència per la coordinació tetraèdrica. A la taula 5.5 s'adjunta l'informació estructural i dels corresponents moments magnètics per alguns dels compostos que pertanyen a aquesta família. L'única excepció que escapa d'aquest comportament és la configuració electrònica  $d^9$ . Per a aquesta configuració, la corba de potencial al llarg del camí de planarització es molt suau (figura 5.9), i presenta el mínim d'energia en un punt caracteritzat per un valor de la coordenada generalitzada d'interconversió del 60%.

Aquest mínim ja havia estat localitzat amb l'optimització completa del model  $[\text{CuMe}_4]^{2-}$ , que donava una estructura força distorsionada respecte al tetraèdre ( $\varphi_{T_4,SP_4} = 60\%$ ), i pràcticament isoestructural amb el cavallet. No obstant això, la funció de desviació indica clarament ( $\Delta_{T_4,SP_4} = 0.00$ ) que l'estructura optimitzada es troba sobre el camí de mínima distorsió per la interconversió del quadrat i el tetraedre, i el valor de la coordenada generalitzada de reacció ens col·loca l'estructura optimitzada pràcticament a mig camí entre les dues formes de referència ( $\varphi_{T_4,SP_4} = 57.8\%$ ). La conseqüència d'això és que per aquesta configuració, com ja s'ha vist en el capítol 4, hi ha un gran nombre d'estructures distribuïdes al llarg del camí de planarització, i l'histograma d'estructures experimentals corresponent reflecteix bé aquest comportament. El fet de que tinguem un màxim d'estructures amb geometria quadrada quan el mínim d'energia es troba aproximadament a un valor de la coordenada generalitzada del 60%, es deu a que al recuperar les estructures de les bases de dades, molts compostos de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  apareixen com a tetracoordinats amb geometria quadrada, quan en realitat són hexacoordinats amb dos "enllaços" molt llargs deguts a una distorsió de Jahn-Teller. Probablement, si haguéssim descartat aquelles estructures que apareixen a la base de dades com tetracoordinades però que tenen un o dos contactes en posicions axial, l'histograma reflectiria molt millor el comportament de la corba de potencial.

| Metall | $d^n$ | S   | $\mu_{\text{eff}}/\mu_B$ | $S(T4)$ | $S(SP4)$ | Refcode  | Ref  |
|--------|-------|-----|--------------------------|---------|----------|----------|------|
| Mn     | $d^5$ | 5/2 | 5.6                      | 0.04    | 32.16    | ginzae   | [29] |
| Fe     | $d^6$ | 2   | 5.10                     | 0.32    | 31.69    | imspfe10 | [30] |
| Fe     | $d^6$ | 2   | 4.50                     | 0.37    | 28.79    | gijgip   | [31] |
| Fe     | $d^6$ | 2   | 5.10                     | 0.83    | 27.56    | pthpfe10 | [32] |
| Fe     | $d^6$ | 2   | 4.60                     | 0.97    | 31.81    | tatwam   | [33] |
| Fe     | $d^6$ | 2   | 4.60                     | 1.22    | 30.52    | tatweq   | [33] |
| Fe     | $d^6$ | 2   | 5.00                     | 1.32    | 28.24    | yewsoi   | [34] |
| Fe     | $d^6$ | 2   | 4.70                     | 1.86    | 26.40    | fihret   | [35] |
| Fe     | $d^6$ | 2   | 5.30                     | 3.09    | 25.20    | soqluf   | [36] |
| Fe     | $d^6$ | 2   | 5.19                     | 8.70    | 14.84    | ciwquu   | [37] |
| Co     | $d^7$ | 3/2 | 4.93                     | 10.01   | 12.15    | zimqer   | [3]  |
| Co     | $d^7$ | 3/2 | 4.71                     | 7.47    | 16.46    | zimqiv   | [3]  |
| Co     | $d^7$ | 3/2 | 4.60                     | 0.00    | 33.13    | pevdez   | [38] |
| Co     | $d^7$ | 3/2 | 4.65                     | 0.06    | 32.51    | bzpcco   | [39] |
| Co     | $d^7$ | 3/2 | 4.27                     | 0.20    | 31.76    | ningog   | [40] |
| Ni     | $d^8$ | 1   | 3.6                      | 0.00    | 33.01    | pevdid   | [38] |
| Ni     | $d^8$ | 1   | 3.6                      | 0.06    | 32.48    | bpbrni   | [41] |
| Ni     | $d^8$ | 1   | 3.07                     | 0.87    | 25.08    | cltpni   | [42] |
| Ni     | $d^8$ | 1   | 2.93                     | 0.89    | 26.39    | bphpni   | [42] |
| Ni     | $d^8$ | 1   | 2.70                     | 1.19    | 27.14    | dbbzpn   | [9]  |
| Ni     | $d^8$ | 1   | 2.5                      | 1.51    | 32.30    | japtav   | [43] |
| Ni     | $d^8$ | 1   | 3.13                     | 1.81    | 26.15    | nildiv   | [44] |
| Ni     | $d^8$ | 1   | 3.33                     | 1.91    | 31.35    | laqgoz   | [45] |
| Ni     | $d^8$ | 1   | 3.15                     | 2.27    | 23.25    | mxxpni   | [46] |
| Ni     | $d^8$ | 1   | 3.49                     | 2.42    | 33.13    | loqzuy   | [47] |

**Taula 5.5.** Molècules tetracoordinades amb configuracions  $d^5$  a  $d^8$ , indicant metall, configuració electrònica, moment magnètic efectiu (en magnetons de Bohr) i mesures de forma.

Els resultats dels càlculs teòrics es troben en molt bona concordança amb els resultats experimentals, com s'ha vist en les taules i els diferents exemples que s'han trobat per cada configuració electrònica. Podem veure que en la majoria dels casos l'estat de màxima multiplicitat de spin és el de mínima energia, excepte pel cas de la

classe D en que el singulet és més estable que el triplet, d'acord amb el principi de que en compostos tetracoordinats sempre es tendeix a estar en situació de spin alt. No obstant això, s'han trobat exemples de compostos amb altres estats de spin i l'anàlisi d'aquests exemples ha permès extreure algunes conclusions específiques per alguns casos. Per això, en els següents apartats, s'estudiarà l'efecte de diferents factors que influeixen sobre el desdoblament dels OM-d, com són el tipus de lligand, l'estat d'oxidació del metall, i l'efecte de la sèrie de transició a la qual pertany el metall.

### 5.5. Efecte del tipus de lligand

Els càlculs teòrics per les corbes de potencial mostrats fins ara corresponien a un model  $[MMe_4]^{n-}$  on el lligand metil és de tipus  $\sigma$ -donador, i això simplificava força el diagrama de desdoblament dels orbitals moleculars. A més de la simplicitat d'aquest model, es disposava d'informació experimental sobre l'estructura electrònica i la geometria<sup>[14,29]</sup> d'alguns metil compostos, fet que ajudava a corroborar els resultats dels càlculs. No obstant això, es ben conegut que si els lligands posseïxen orbitals de tipus p buits o ocupats, es pot donar una interacció de tipus  $\pi$  que faci variar el valor del desdoblament entre els OM-d de tipus  $e$  i  $t_2$ , que habitualment es simbolitza com a  $\Delta_t$ . Aquest efecte pot fer augmentar o disminuir el valor de  $\Delta_t$  en funció de si tenim un lligand  $\pi$ -àcid (orbitals p buits) o  $\pi$ -bàsic (orbitals p ocupats).

Donat que fins i tot pel cas de tenir quatre lligands cianur, que són  $\pi$ -àcids i que donen un desdoblament dels orbitals més gran, els complexos segueixen sent de spin alt,<sup>[1]</sup> i que el metil és un lligand que produeix un desdoblament semblant al del cianur, vam optar per veure com afecta a les corbes d'energia potencial al llarg del camí de planarització canviar el lligand metil per un lligand  $\pi$ -bàsic, com el clorur. Per estudiar això, es van calcular les corbes de potencial per totes les configuracions electròniques ( $d^0$  a  $d^{10}$ ) per models  $[MCl_4]^{n-}$  on M és un metall de la primera sèrie de transició. En tots els casos s'han fixat els angles entre els lligands i els angles diedres, per forçar el model a estar en el camí de planarització, i s'han optimitzat totes les altres variables. Totes les corbes de potencial per aquests models per totes les configuracions i estats de spin es troben a la figura 5.12.

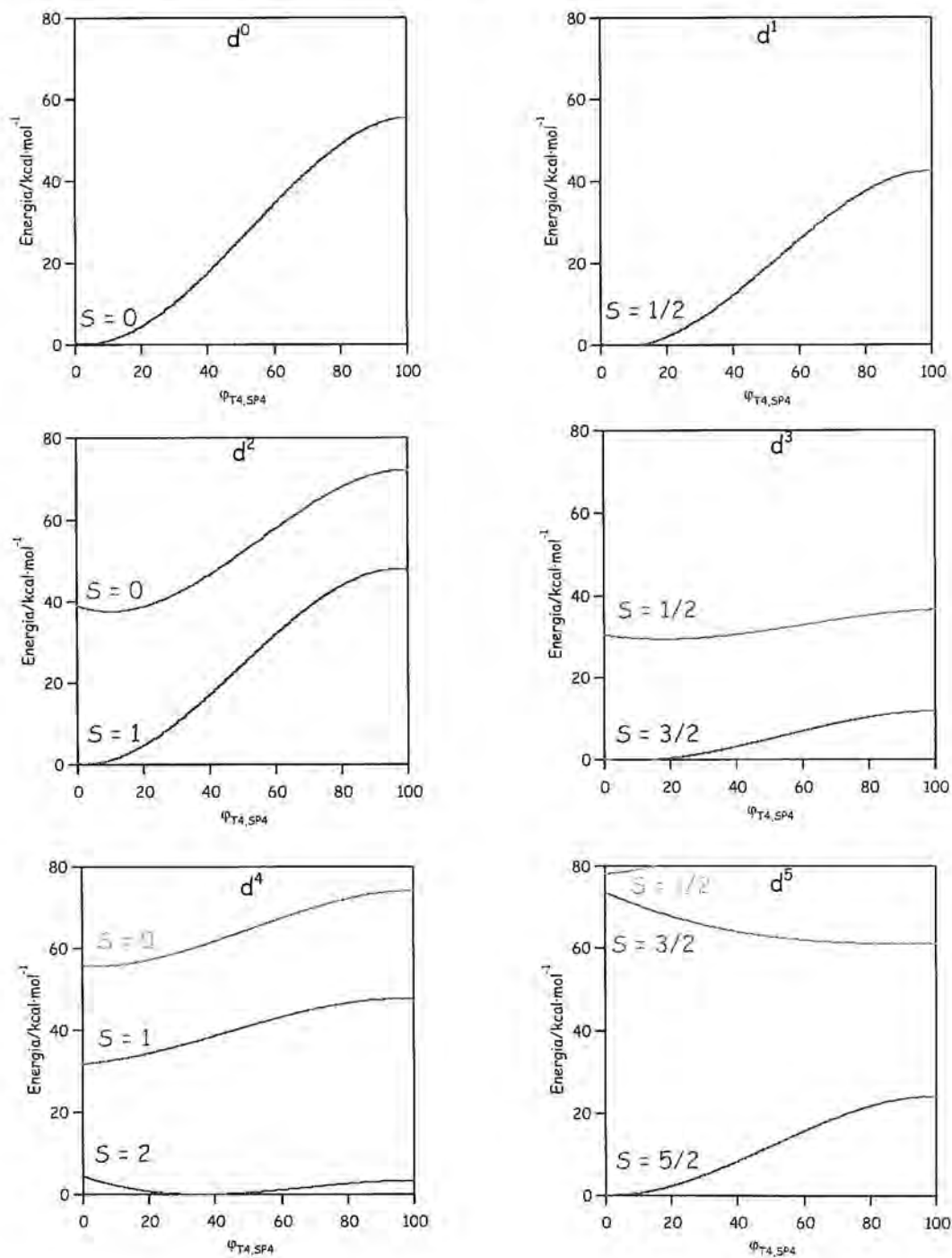


Figura 5.12. Corbes de potencial (calculades a nivell DFT amb el funcional B3LYP) al llarg del camí de planarització pels models  $[MCl_4]^{n-}$  amb configuracions  $d^0$  a  $d^{10}$ .

Capítol 5: Estructura electrònica de compostos tetracoordinats

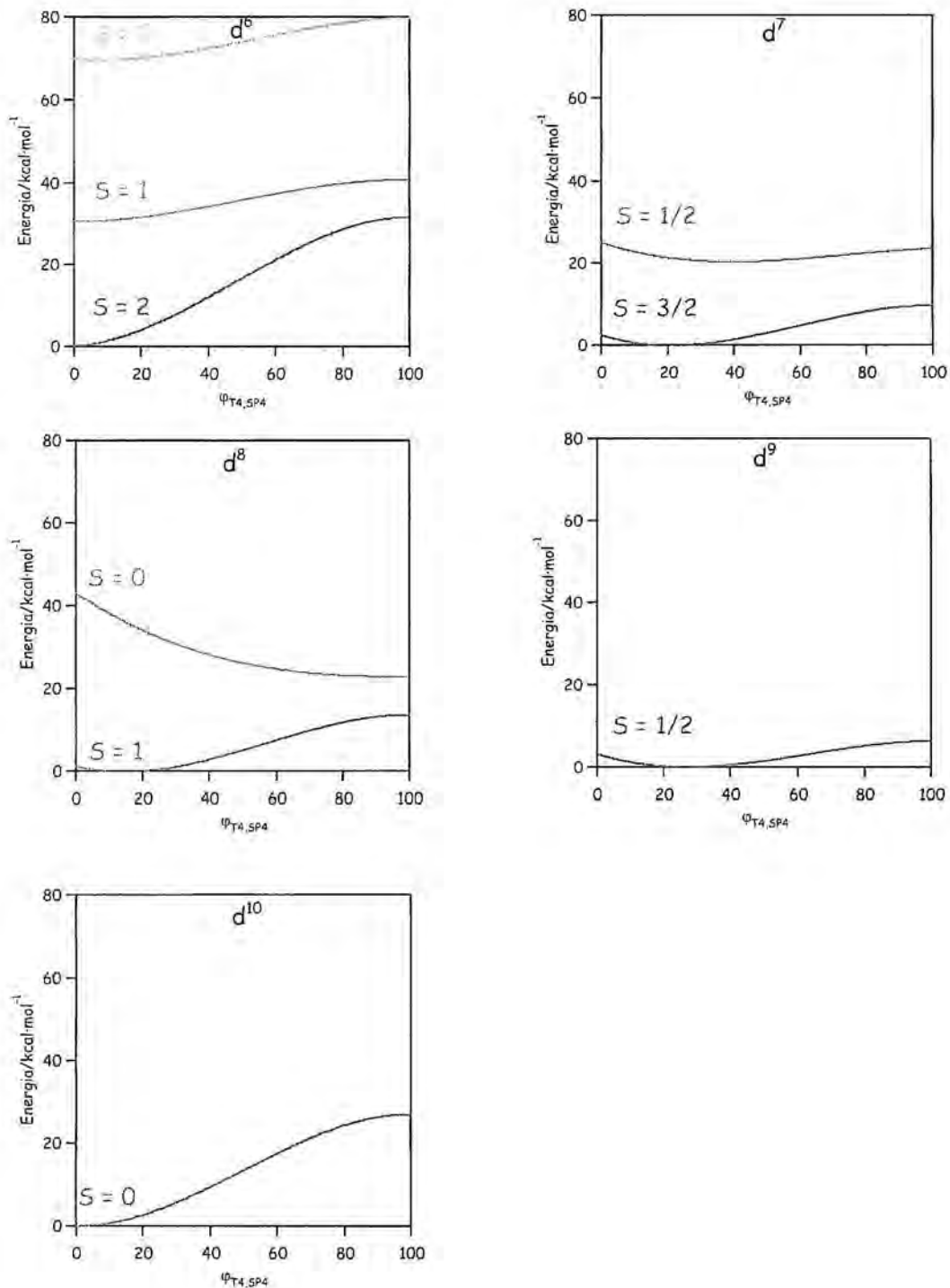
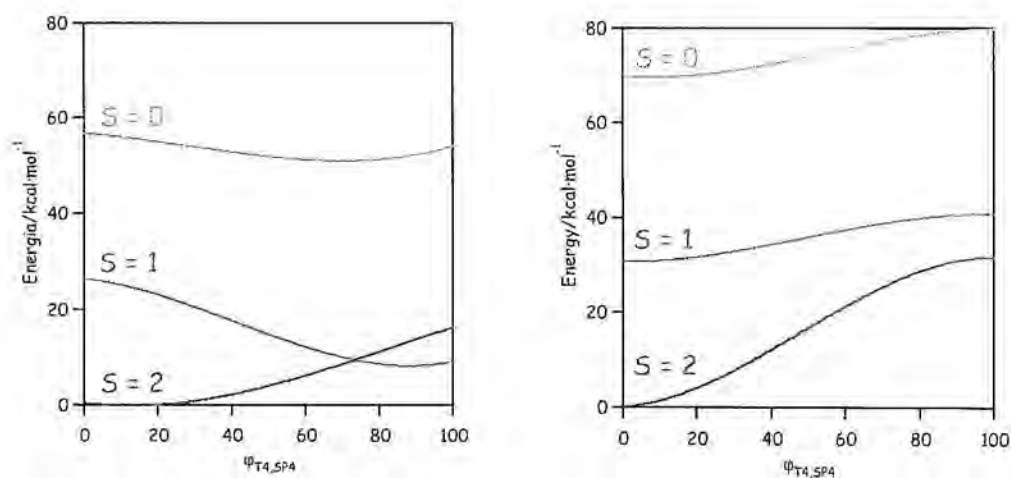


Figura 5.12. (continuació) Corbes de potencial (calculades a nivell DFT amb el funcional B3LYP) al llarg del camí de planarització pels models  $[MCl_4]^{n-}$  amb configuracions  $d^0$  a  $d^{10}$ .

Per aquests càlculs, el que podem veure és que el lligand  $\pi$ -donador estabilitza l'estat de màxima multiplicitat de spin per totes les configuracions electròniques, si bé és cert que algunes configuracions ( $d^4$ ,  $d^7$ ,  $d^8$  i  $d^9$ ) tenen el mínim d'energia lleugerament desplaçat al llarg del camí de planarització respecte el tetraedre perfecte, degut a un efecte Jahn-Teller. El canvi de lligand també fa que els altres estats de spin es facin més inestables. La prova d'això es que en cap de les configuracions electròniques les corbes de potencial pels estats amb altres multiplicitats de spin no es creuen en cap cas amb la corba per la màxima multiplicitat, i no existeixen mínims locals amb multiplicitat de spin inferior a la màxima. A la taula 5.6 és donen els valors de les mesures de forma i posició amb la coordenada generalitzada d'interconversió pels mínims calculats quan s'optimitza completament l'estructura (s'ha comprovat que són mínims totals amb el corresponent anàlisi de freqüències). A la figura 5.13 es mostren les corbes corresponents a la configuració  $d^6$ , per il·lustrar l'efecte que té el canvi de lligand sobre les superfícies d'energia potencial.



**Figura 5.13.** Comparació de les corbes d'energia potencial per un model  $[\text{FeMe}_4]^{2-}$  (esquerra) i  $[\text{FeCl}_4]^{2-}$  (dreta) per la configuració electrònica  $d^6$ . Com s'observa al gràfic, el canvi de lligand estabilitza l'estat de màxima multiplicitat de spin ( $S = 2$ ).

Per comprovar si aquests càlculs reflectien bé el comportament de les estructures experimentals, del conjunt total d'estructures que es troben en el camí de planarització es van separar aquelles que tenen quatre lligands  $\pi$ -bàsics, i es va representar l'histograma enfront de les corbes de potencial. A la figura 5.14 es mostren els gràfics corresponents a les configuracions  $d^5$  i  $d^6$ . Com es pot veure al gràfic, l'histograma reflecteix correctament el comportament predit pels càlculs teòrics, trobant-se estructures experimentals tan sols a geometries properes al mínim d'energia. Aquests histogrames s'han fet per totes les configuracions electròniques amb els mateixos resultats.

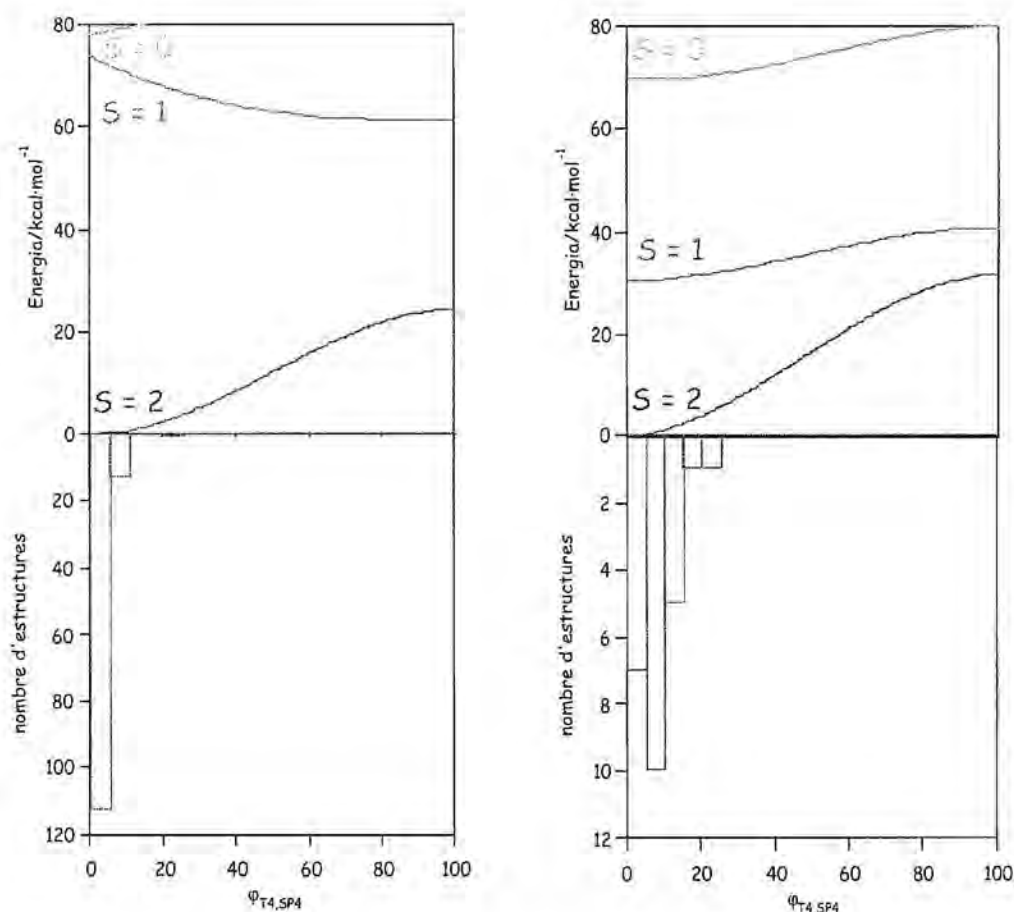


Figura 5.14. Histogrames de distribució d'estructures experimentals de compostos  $d^5$ - $\text{MX}_4$  i  $d^6$ - $\text{MX}_4$  i corbes de potencial pels models  $[\text{MnCl}_4]^{2-}$  (esquerra) i  $[\text{FeCl}_4]^{2-}$  (dreta) respectivament, on X és un lligand  $\pi$ -bàsic.

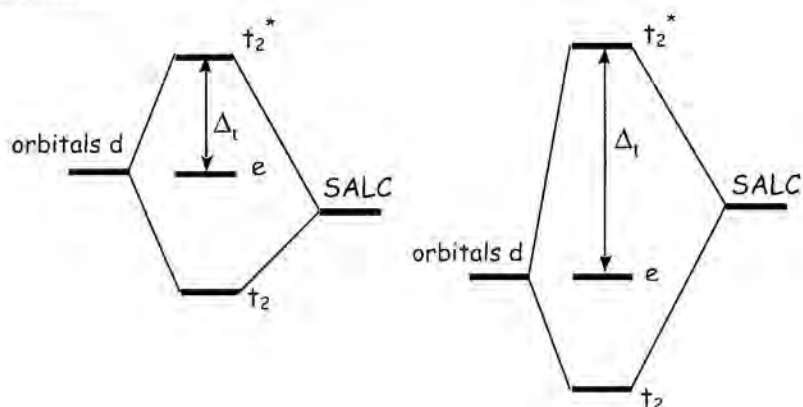
| Model                              | $d^n$    | S   | $S(T4)$ | $S(SP4)$ | $\Phi_{T4,SP4}$ |
|------------------------------------|----------|-----|---------|----------|-----------------|
| [TiCl <sub>4</sub> ]               | $d^0$    | 0   | 0.00    | 33.33    | 0.00            |
| [VCl <sub>4</sub> ]                | $d^1$    | 1/2 | 0.08    | 30.61    | 4.60            |
| [CrCl <sub>4</sub> ]               | $d^2$    | 1   | 0.00    | 33.33    | 0.00            |
| [VCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>  | $d^3$    | 3/2 | 1.38    | 22.76    | 19.19           |
| [CrCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> | $d^4$    | 2   | 13.33   | 20.00    | 41.34           |
| [MnCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> | $d^5$    | 5/2 | 0.00    | 33.33    | 0.00            |
| [FeCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> | $d^6$    | 2   | 0.08    | 31.78    | 4.60            |
| [CoCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> | $d^7$    | 3/2 | 6.66    | 26.67    | 20.00           |
| [NiCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> | $d^8$    | 1   | 3.33    | 30.03    | 10.00           |
| [CuCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> | $d^9$    | 1/2 | 9.99    | 23.34    | 30.00           |
| [ZnCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> | $d^{10}$ | 0   | 0.00    | 33.33    | 0.00            |

**Taula 5.6.** Estat de spin i mesures de forma dels mínims d'energia calculats per a models  $[MCl_4]^{n-}$  on M és un metall de la primera sèrie de transició. S'indica la posició de la coordenada generalitzada d'interconversió, ja que alguns mínims estan desplaçats respecte el tetraèdre perfecte per efecte Jahn-Teller.

### 5.6. Efecte de l'estat d'oxidació

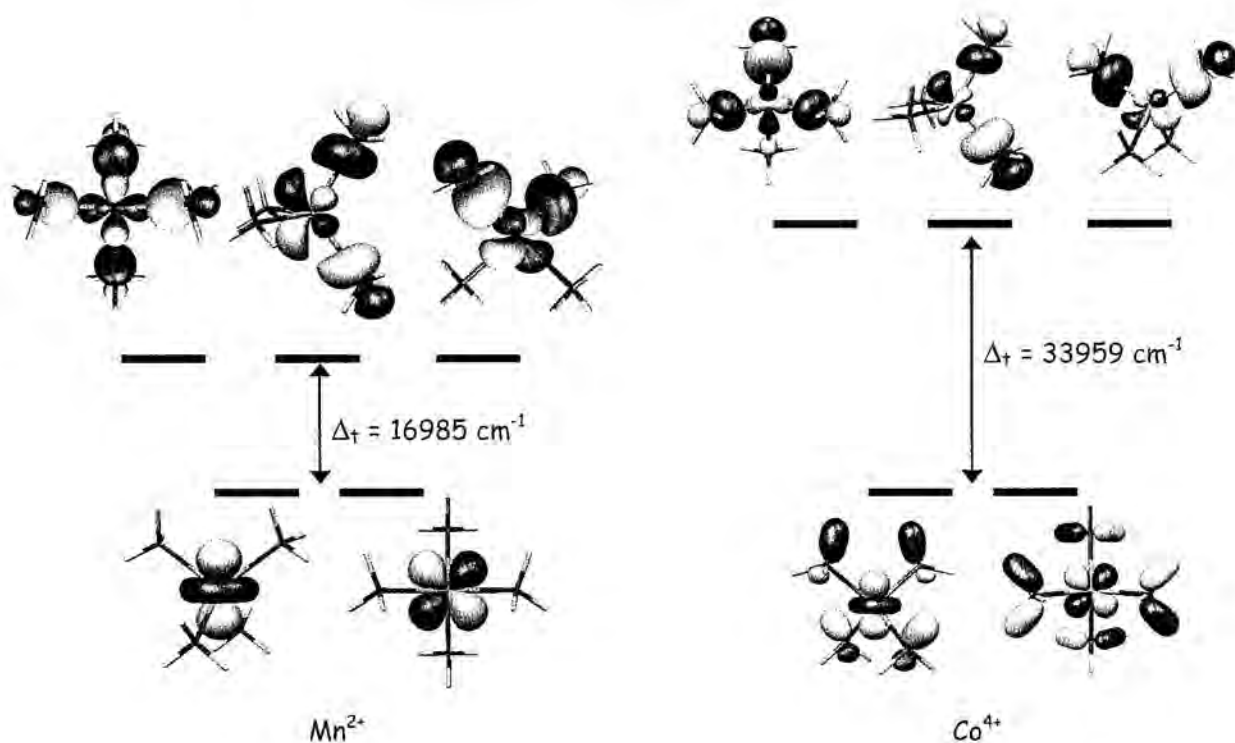
Durant les cerques a la base de dades s'han trobat exemples de compostos amb el metall en estat d'oxidació elevat (+4 o +5) que presenten configuració de spin baix. En molts casos aquests compostos pertanyen a la segona o tercera sèrie de transició, però aquest efecte és discutirà per separat en el següent apartat. S'han trobat alguns exemples amb metalls de la primera sèrie de transició, com el  $[\text{Co}(\text{norbornil})_4]$ ,<sup>[2]</sup> de  $\text{Co}^{4+}$ , amb geometria tetraèdrica i configuració de spin baix ( $\mu_{\text{eff}} = 2.00 \mu_B$ , compatible només amb un únic electró desaparellat), o els complexos de  $\text{Fe}^{4+}$   $[\text{Fe}(\text{N})\{\text{PhBP}^i\text{Pr}_3\}]$ <sup>[48]</sup> o de  $\text{Ni}^{4+}$   $[\text{NiBr}(\text{norbornil})_3]$ ,<sup>[49]</sup> tots dos diamagnètics. Les optimitzacions totals pels models  $[\text{FeMe}_4]$  i  $[\text{CoMe}_4]$  ja mostraven que per la configuració  $d^4$  és redueix la diferència d'energia entre el singlet i els altres estats de spin, i que per la configuració  $d^5$  l'estat de mínima multiplicitat de spin passa a ser el mínim d'energia (veure taula 5.2). El fet que l'estat d'oxidació alt afavoreixi situacions de spin baix es deu a que l'elevada càrrega del metall estabilitza els orbitals d del metall i els contrau, fent-los més propers, o inclús més baixos en energia, als

dels lligands. Això fa que la interacció metall-ligand sigui més covalent i augmenti la diferència entre els OM-d de simetria  $e$  i els de simetria  $t_2$ , amb lo que que la combinació enllaçant és torna més enllaçant i l'antienllaçant, en conseqüència, més antienllaçant, augmentant la separació entre els dos conjunts de OM-d, com s'il·lustra a la figura 5.15, on s'ha suposat que els orbitals de grup dels lligands pràcticament no varien la seva energia. Al augmentar aquesta separació, l'estat de màxima multiplicitat es veu desafavorit per l'ocupació d'orbitals antienllaçants de molt alta energia, i aquest efecte es pot tornar més fort que la repulsió interelectrònica. Aquest efecte el podem veure en les diferents distàncies d'enllaç obtingudes pels estereospinòmers optimitzats  $[\text{MnMe}_4, S = 5/2]^{2-}$  i  $[\text{CoMe}_4, S = 5/2]$ , tots dos amb configuració electrònica  $d^5$  però amb distàncies d'enllaç metall-ligand de 2.32 i 2.08 Å respectivament.



**Figura 5.15.** Efecte de l'estat d'oxidació en el desdoblament dels OM-d per un complex  $ML_4$  sense tenir en compte interaccions de tipus  $\pi$ . Al tenir menor energia, la combinació enllaçant amb els orbitals de grup dels lligands (SALC) es fa més estable i l'antienllaçant més inestable, augmentant la separació entre aquests dos conjunts de OM-d.

Per il·lustrar numèricament aquest efecte, a continuació es donen els esquemes de OM-d pels models  $[\text{MnMe}_4, S = 5/2]^{2-}$  i  $[\text{CoMe}_4, S = 5/2]$ , tots dos  $d^5$  amb màxima multiplicitat de spin, indicant la separació entre els dos conjunts de OM-d en  $\text{cm}^{-1}$ . Com és pot veure a la figura, el  $\text{Co}^{4+}$  té un desdoblament molt més gran que el  $\text{Mn}^{2+}$ , essent pel  $[\text{CoMe}_4, S = 5/2]$  més favorable la situació de spin baix amb electrons aparellats per l'elevat valor de  $\Delta_t$ .



**Figura 5.16.** Desdoblament dels OM-d en els compostos [MnMe<sub>4</sub>, S = 5/2]<sup>2+</sup> i [CoMe<sub>4</sub>, S = 5/2] amb configuració d<sup>5</sup>. El desdoblament en el cas del Co<sup>4+</sup> és molt més gran que pel Mn<sup>2+</sup>. El dibuix dels orbitals mostra com en el cas del Co<sup>4+</sup> hi ha una major contribució dels orbitals dels lligands als orbitals moleculars, mentre que pel Mn<sup>2+</sup> la contribució del metall és més gran.

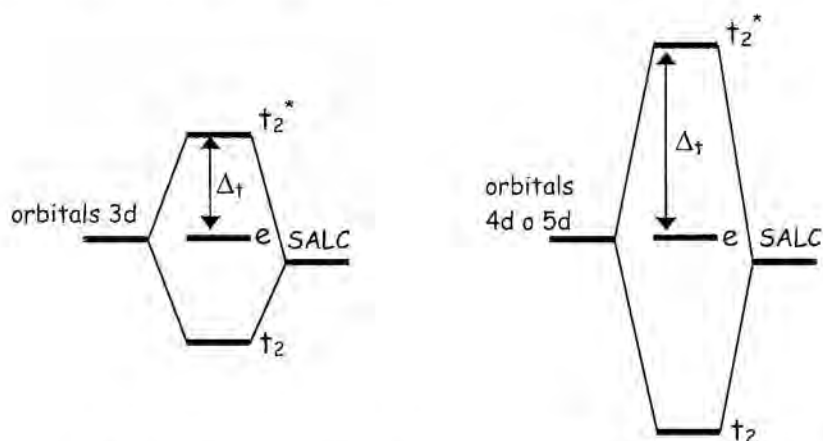
### 5.7. Efecte de la sèrie de transició

Un altre fet que s'ha observat al llarg de les cerques d'informació experimental, és que alguns compostos de la segona i tercera sèrie de transició presenten configuració de spin baix malgrat que això no es correspon amb el mínim d'energia predit a través dels nostres càlculs amb metalls de la primera sèrie. A la taula 5.7 es mostren alguns d'aquests compostos.

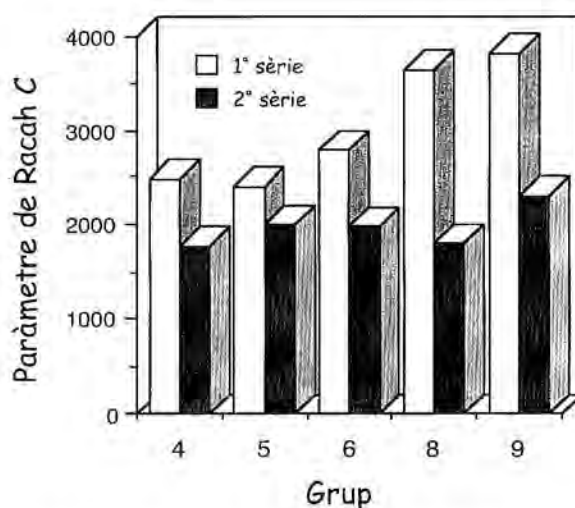
| Metall | $d^n$ | S   | $\mu_{\text{eff}}/\mu_B$ | $S(T4)$ | $S(SP4)$ | Refcode | Ref. |
|--------|-------|-----|--------------------------|---------|----------|---------|------|
| Mo     | $d^2$ | 1   | 2.9                      | 0.03    | 31.67    | kayjid  | [50] |
| W      | $d^2$ | 0   | 0                        | 33.37   | 0.06     | fuwzus  | [51] |
| Re     | $d^3$ | 1/2 | 1.31                     | 0.11    | 30.56    | furtan  | [52] |
| Re     | $d^3$ | 1/2 | 1.50                     | 32.07   | 0.12     | savkuv  | [53] |
| Os     | $d^3$ | 1/2 | 1.6                      | 0.48    | 29.98    | jabsou  | [54] |
| Ru     | $d^4$ | 0   | 0                        | 0,25    | 29.36    | furter  | [52] |
| Os     | $d^4$ | 0   | 0                        | 0.02    | 32.56    | feftoz  | [55] |
| Pt     | $d^7$ | 1/2 | 2.4                      | 32.63   | 0.02     | cibjay  | [56] |

**Taula 5.7.** Molècules  $ML_4$  de la tercera sèrie de transició amb configuracions  $d^2$  a  $d^7$ , indicant metall, configuració electrònica, estat de spin (S), moment magnètic (en magnetons de Bohr) i mesures de forma.

Es conegut que els metalls de la segona i tercera sèrie de transició estableixen els estats de spin baix, ja que al emprar orbitals de valència 4d o 5d, més difosos que els 3d, el solapament amb els orbitals dels lligands és millor, i això reforça el caràcter enllaçant o antienllaçant dels orbitals (figura 5.16). A més a més, pels metalls de la segona i tercera sèrie de transició trobem una menor repulsió interelectrònica que afavoreix les configuracions amb electrons aparellats. Aquest efecte es pot avaluar amb el paràmetre de Racah C, que quantifica la diferència d'energia entre termes amb diferent multiplicitat de spin (figura 5.17).



**Figura 5.16.** Efecte del canvi en la sèrie de transició sobre el desdoblament dels OM-d. S'observa una major diferència d'energia entre els orbitals e i  $t_2$  al emprar metalls de la segona i tercera sèrie de transició (dreta).



**Figura 5.17.** Variació del paràmetre de repulsió interelectrònica C al llarg dels grups 4 a 9 en la primera sèrie de transició (blanc) i la segona sèrie de transició (blau).

### 5.8. Predicció d'estereospinòmers en compostos tetracoordinats homolèptics

Fins ara hem vist que els compostos tetracoordinats tenen una marcada preferència per tenir la màxima multiplicitat de spin, excepte en els que pertanyen a la família D, però també s'ha vist que hi ha un conjunt de factors que modifiquen el desdoblament dels OM-d, i que poden arribar a afavorir la situació de spin baix, i fins i tot a fer d'aquesta la configuració més estable. Aquests factors són:

#### *i) Tipus de lligand*

Els lligands  $\sigma$ -donadors i els  $\pi$ -acceptors donen lloc a desdoblaments més grans que els lligands  $\pi$ -donadors. En el cas dels lligands  $\pi$ -donadors, també influeix el fet de ser donador d'una o de dues cares.

#### *ii) Estat d'oxidació del metall*

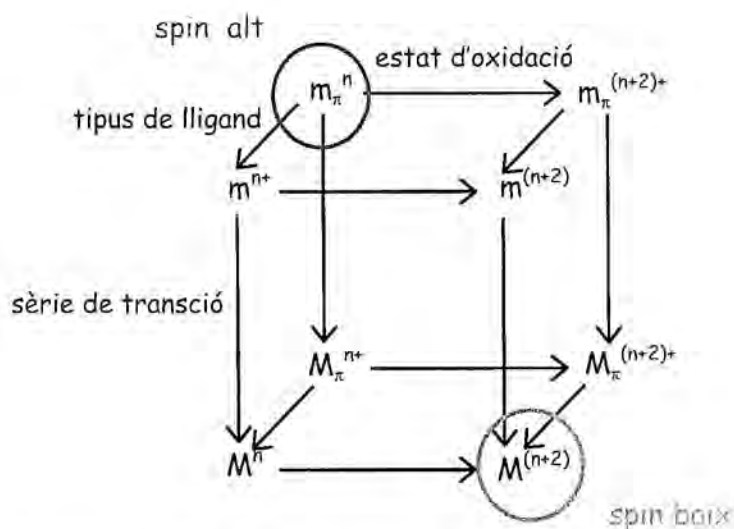
Al augmentar l'estat d'oxidació del metall augmenta el desdoblament entre els OM-d de simetria  $e$  i de simetria  $t_2$ .

#### *iii) Sèrie de transició*

Al baixar per les sèries de transició augmenta el desdoblament entre els OM-d.

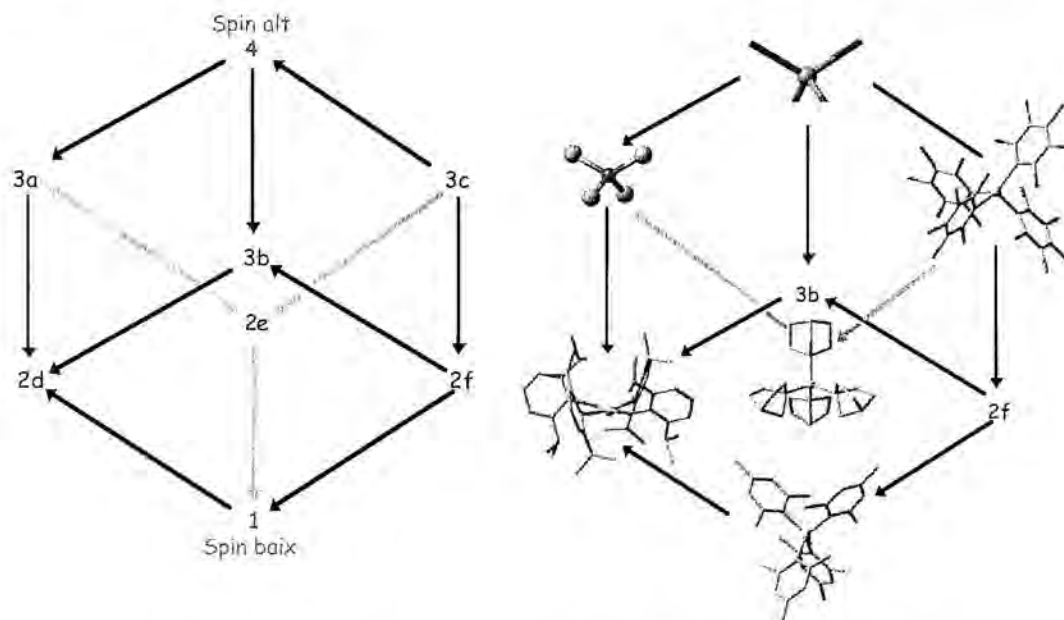
En la majoria de compostos experimentals, aquests factors es combinen i la situació de spin alt o spin baix és veu més o menys afavorida segons quins d'ells i intervinguin i com es combinin. El que és clar és que hi ha determinades combinacions d'aquests tres factors que afavoriran la situació de spin alt, i d'altres que afavoriran la situació de spin baix, mentre que en situacions intermèdies, la major o menor predominància d'un o més d'aquests factors serà el que controli l'estat de spin del metall.

Una bona manera d'il·lustrar com aquests paràmetres modifiquen el desdoblament dels orbitals i com s'afavoreix un o altre estat de spin, és col·locar en els diferents vèrtexs d'un cub les diferents situacions que ens donen el tipus de lligand, l'estat d'oxidació i la sèrie de transició. A la figura 5.18 és mostra un cub en el qual s'han col·locat els tres factors que modifiquen el desdoblament dels OM-d i la seva variació. A la part superior tenim primera sèrie de transició i a la part inferior segona o tercera sèrie de transició. A la cara posterior, compostos amb lligands  $\pi$ -donadors, i a la cara frontal, compostos amb lligands només  $\sigma$ -donadors o lligands  $\sigma$ -donadors i  $\pi$ -acceptors. Finalment, a la cara esquerra tenim compostos amb estat d'oxidació +2 o +3, i a la cara de la dreta compostos amb estat d'oxidació +4 o +5. La combinació que clarament afavoreix l'estat de spin alt és tenir lligands  $\pi$ -donadors, estats d'oxidació baixos pel metall i que aquest sigui de la primera sèrie de transició, mentre que si combinem un lligand  $\sigma$ -donador amb un metall de la tercera sèrie de transició que tingui estat d'oxidació alt, afavorirem clarament la situació de spin baix.



**Figura 5.18.** Cub màgic per descriure l'spin en compostos homolèptics tetracoordinats. El sentit de les fletxes indica un augment en el valor del desdoblament entre els subconjunts de OM-d e i  $t_2$ . La notació és m per metalls de la primera sèrie de transició, M per metalls de la segona o tercera sèrie de transició, i subíndex  $\pi$  per indicar lligands  $\pi$ -donadors. Es troben encerclats els dos casos on clarament s'afavoreix un dels estats de spin

Una altra forma de visualitzar aquest cub és canviant la perspectiva i col·locant-lo de manera que els seus vèrtex quedin en quatre pisos. En els dos pisos superiors tenim afavorida la situació de spin alt, i en els dos pisos inferiors tenim afavorida la situació de spin baix. Els vèrtexs del cub s'han etiquetat per pisos (1, 2, 3 i 4), i en els dos pisos on hi ha més d'un vèrtex, amb lletres (2d, 2e, 2f, i 3a, 3b i 3c). En el cub es poden identificar clarament les condicions que afavoreixen un o altre estat de spin. A la figura 5.19 tenim el cub màgic amb exemples de compostos experimentals ocupant sis dels vuit vèrtexs.



**Figura 5.19.** A l'esquerra, cub màgic amb les etiquetes pels vuit vèrtexs. La situació que afavoreix l'spin alt s'identifica en vermell, i la que afavoreix la situació de spin baix en verd. A la dreta, cub màgic amb exemples experimentals a sis dels vuit vèrtexs. D'abaix a dalt, i d'esquerra a dreta,  $[\text{Ir}(\text{mes})_4]^+$  (1),<sup>[57]</sup>  $[\text{Re}(2,6\text{-PrPhO})_4]$  (2d),<sup>[53]</sup>  $[\text{Co}(\text{nor})_4]$  (2e),<sup>[2]</sup>  $[\text{FeO}_4]^{4-}$  (3a),<sup>[58]</sup>  $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_4]^-$  (3c),<sup>[59]</sup> i  $[\text{MnCl}_4]^{2-}$  (4).<sup>[60]</sup>

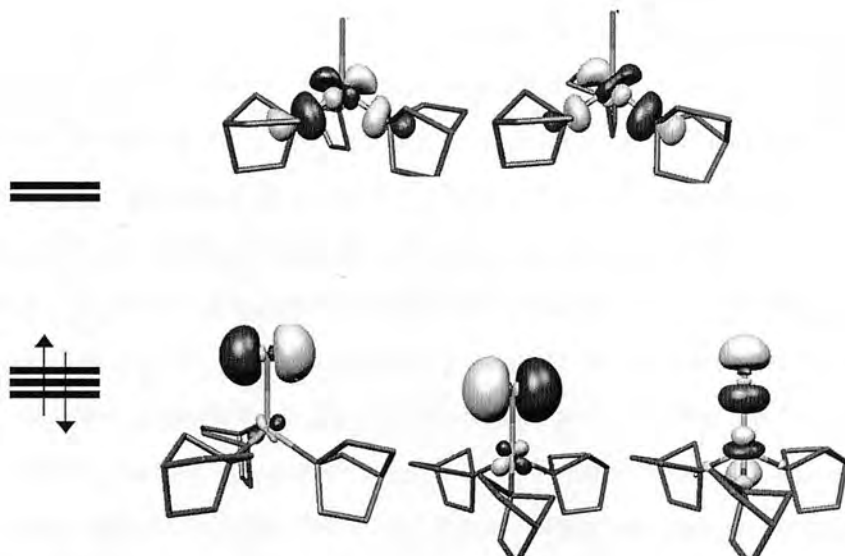
Evidentment, en la majoria de compostos experimentals hi ha una combinació de diversos factors que fan que finalment s'adopti un o altre estat de spin. Malgrat això, el cub màgic té una interessant capacitat predictiva i és de gran utilitat en el disseny de centres metàl·lics amb una determinada estructura electrònica per les configuracions  $d^3$  a  $d^6$ . A la taula 5.8 es dona un llistat de compostos homolèptics que s'han recuperat per comprobar l'eficàcia del nostre model, i com es pot comprovar, el llistat es troba en excel·lent correspondència amb el nostre cub, ja que en les situacions 1 i 2 tenim sempre spin baix, mentre que en les 3 i 4 es dona sempre spin alt.

| Metall           | Lligand                          | d <sup>n</sup> | Spin    | Geometria                       | Cub <sup>[a]</sup> | Refcode <sup>[b]</sup> |
|------------------|----------------------------------|----------------|---------|---------------------------------|--------------------|------------------------|
| Ir <sup>5+</sup> | Mes                              | d <sup>4</sup> | 0       | T4                              | 1                  | jurmeo                 |
| Os <sup>4+</sup> | Ph                               | d <sup>4</sup> | 0       | T4                              | 1                  | feftoz                 |
| Ru <sup>4+</sup> | Tol                              | d <sup>4</sup> | 0       | T4                              | 1                  | furter                 |
| Ru <sup>4+</sup> | Mes                              | d <sup>4</sup> | 0       | T4                              | 1                  | jurmak                 |
| Os <sup>5+</sup> | Tol                              | d <sup>3</sup> | 1/2     | T4                              | 1                  | jabsou                 |
| Re <sup>4+</sup> | Tol                              | d <sup>3</sup> | 1/2     | T4                              | 1                  | furtan                 |
| Ir <sup>4+</sup> | Mes                              | d <sup>5</sup> | 1/2     | T4                              | 1                  | jurmeo                 |
| Re <sup>4+</sup> | OPh <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> | d <sup>3</sup> | 1/2     | SP4                             | 2d                 | savkuv                 |
| Co <sup>4+</sup> | Nor                              | d <sup>5</sup> | 1/2     | T4                              | 2e                 | duspuc01               |
| Fe <sup>4+</sup> | O                                | d <sup>4</sup> | 2       | T4                              | 3a                 | 281028                 |
| Fe <sup>4+</sup> | O                                | d <sup>4</sup> | 2       | T4                              | 3a                 | 281029                 |
| Cr <sup>2+</sup> | NCMe                             | d <sup>4</sup> | 2       | SP4                             | 3c                 | nofkuo                 |
| Cr <sup>2+</sup> | NCS                              | d <sup>4</sup> | 2       | SP4                             | 3c                 | pitvap                 |
| Cr <sup>2+</sup> | Me                               | d <sup>4</sup> | 2       | SP4                             | 3c                 | vugkaj                 |
| Cr <sup>2+</sup> | C <sub>6</sub> Cl <sub>5</sub>   | d <sup>4</sup> | 2       | SP4                             | 3c                 | eginen                 |
| Mn <sup>3+</sup> | Me                               | d <sup>4</sup> | 2       | SP4                             | 3c                 | kisdev                 |
| Cr <sup>3+</sup> | C <sub>6</sub> Cl <sub>5</sub>   | d <sup>3</sup> | 3/2     | int. <sup>[c]</sup> (φ = 30.5%) | 3c                 | jiwriq                 |
| Fe <sup>3+</sup> | C <sub>6</sub> Cl <sub>5</sub>   | d <sup>5</sup> | 3/2-5/2 | SP4                             | 3c                 | amt225                 |
| Mn <sup>2+</sup> | CN                               | d <sup>5</sup> | 5/2     | T4                              | 3c                 | pebkiq                 |
| Mn <sup>2+</sup> | Me                               | d <sup>5</sup> | 5/2     | T4                              | 3c                 | ginzae                 |
| Mn <sup>2+</sup> | Et                               | d <sup>5</sup> | 5/2     | T4                              | 3c                 | vawriu                 |
| Mn <sup>2+</sup> | C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>   | d <sup>5</sup> | 5/2     | T4                              | 3c                 | vawroa                 |
| Mn <sup>2+</sup> | H                                | d <sup>5</sup> | 5/2     | T4                              | 3c                 | 84010                  |
| Cr <sup>2+</sup> | OPhMe <sub>2</sub>               | d <sup>4</sup> | 1       | SP4                             | 4                  | vakdam                 |
| Cr <sup>2+</sup> | Cl                               | d <sup>4</sup> | 2       | SP4                             | 4                  | bahvip                 |
| Mn <sup>3+</sup> | Sb                               | d <sup>4</sup> | 2       | T4                              | 4                  | 85638                  |
| Mn <sup>3+</sup> | Te                               | d <sup>4</sup> | 2       | T4                              | 4                  | 87984                  |
| Fe <sup>2+</sup> | Cl                               | d <sup>6</sup> | 2       | T4                              | 4                  | tmafec                 |
| Fe <sup>2+</sup> | Cl                               | d <sup>6</sup> | 2       | T4                              | 4                  | goxlua                 |
| Fe <sup>2+</sup> | SPh                              | d <sup>6</sup> | 2       | T4                              | 4                  | pthpfe10               |
| V <sup>2+</sup>  | OPh <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> | d <sup>3</sup> | 3/2     | int. <sup>[c]</sup> (φ = 76.8%) | 4                  | kelgox                 |
| Fe <sup>3+</sup> | Br                               | d <sup>5</sup> | 5/2     | T4                              | 4                  | wigmuu                 |
| Fe <sup>3+</sup> | Cl                               | d <sup>5</sup> | 5/2     | T4                              | 4                  | fekyid                 |
| Mn <sup>2+</sup> | Cl                               | d <sup>5</sup> | 5/2     | T4                              | 4                  | kavwaf                 |
| Mn <sup>2+</sup> | S                                | d <sup>5</sup> | 5/2     | T4                              | 4                  | 95065                  |

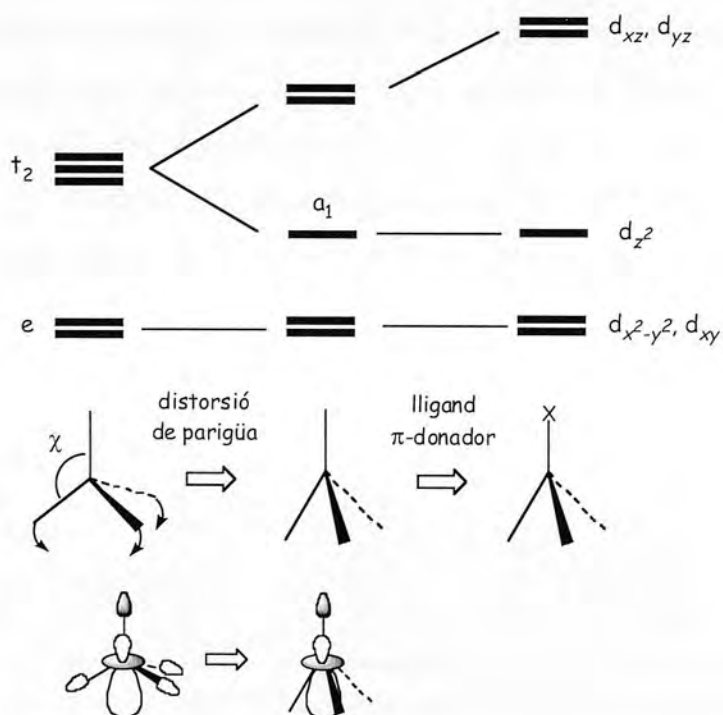
**Taula 5.8.** Compostos homolèptics amb configuració d<sup>3</sup> a d<sup>6</sup> recuperats per comprobar la eficàcia del cub màgic. [a] Posició que ocupa el compost en el cub màgic (figura 5.19). [b] Les estructures de la CSD s'identifiquen amb el refcode, mentre que les de la ICSD s'identifiquen amb el codi numèric [c] Geometria intermèdia entre el tetraedre i el quadrat, entre parèntesi s'indica el valor de la coordenada generalitzada d'interconversió.

### 5.9. Distribució asimètrica de lligands

Malgrat que el model presentat funciona molt bé per compostos homolèptics, la situació més habitual en complexos de coordinació és que els lligands enllaçats al metall siguin de diferent tipus. Aquest fet pot arribar a modificar molt l'estructura electrònica del metall. Com exemple de com la distribució asimètrica dels lligands pot arribar a modificar el desdoblament dels OM-d en compostos tetracoordinats, es va estudiar el cas particular del compost  $[\text{NiBr}(\text{nor})_3]^{[49]}$  de  $\text{Ni}^{4+}$ , que té com estat fonamental el singulet. El primer que es va fer va ser comprovar mitjançant càlculs teòrics que aquest era realment l'estat de mínima energia. Es van calcular els tres possibles estats de spin (quintuplet, triplet i singulet), obtenint-se que el més baix en energia és, efectivament, el singulet (el triplet i el quintuplet es troben 36 i 80  $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  més alts en energia respectivament). Un estudi detallat de l'estructura electrònica d'aquest compost mostra que l'estabilitat del singulet és deguda a una combinació de diversos dels factors mencionats anteriorment. Per una banda, tenim l'elevat estat d'oxidació del Ni. Per altre banda, tenim una forta interacció dels orbitals  $\pi$  del Br sobre el Ni (figura 5.20). Finalment, i en concret per aquest compost, tenim una distorsió de paraigüa força marcada, que fa que l'orbital  $d_{z^2}$  perdi solapament  $\sigma$  amb els lligands i s'estabilitzi (figura 5.21). Tot això fa que el desdoblament dels OM-d en aquest compost sigui més semblant al d'un compost hexacoordinat amb geometria octaèdrica que al d'un compost amb geometria tetraèdrica.

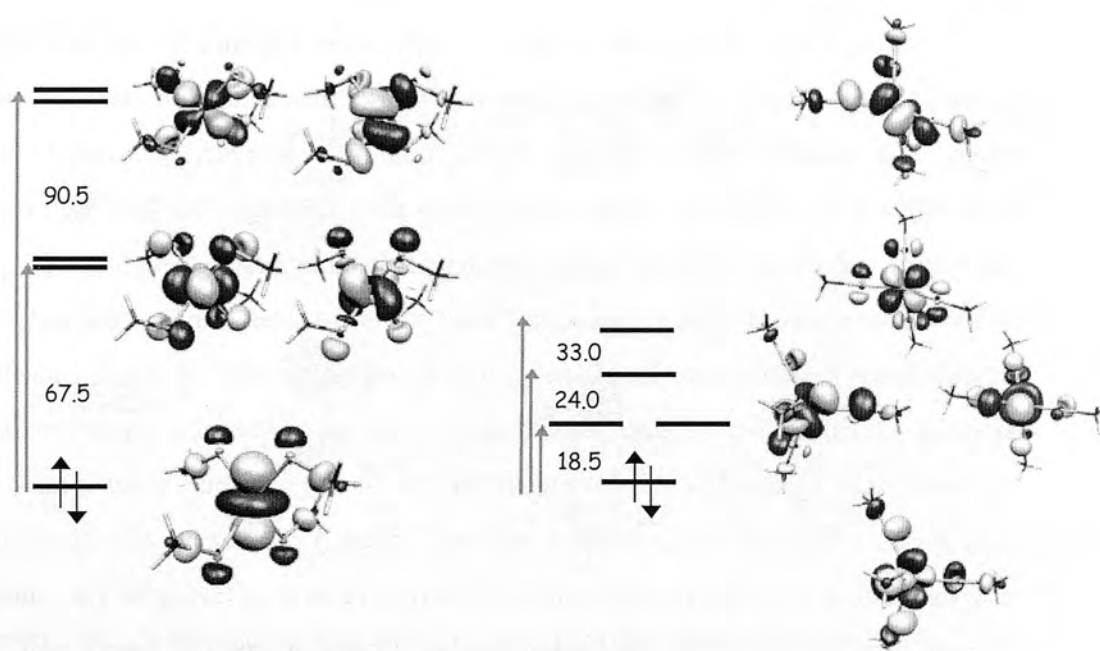


**Figura 5.20.** Orbitals moleculars i estructura electrònica pel compost  $[\text{NiBr}(\text{norbornil})_3]$ ,<sup>[49]</sup> on es pot veure que la forta interacció anisotròpica del Br amb el Ni fa que el desdoblament dels OM-d sigui més semblant al desdoblament d'un entorn octaèdric que al d'un entorn tetraèdric.



**Figura 5.21.** Efecte de la distorsió de paraigüa i del lligand  $\pi$ -donador en posició axial sobre el desdoblament dels OM-d. Es pot veure com el desdoblament en dos orbitals e i tres orbitals  $t_2$  es trenca per la combinació dels diferents efectes.

Un altre factor que també pot alterar notablement l'estructura electrònica del metall és el fet de tenir un lligand que sigui  $\pi$ -donador d'una cara o  $\pi$ -donador de dues cares. A la taula 5.7 trobem l'exemple del compost<sup>[51]</sup> tetraèdric tetrakis(O-2,6-dimetilfenoxo)-tungsté(IV), amb configuració  $d^2$  i diamagnètic, completament incoherent amb els resultats dels càlculs teòrics per la configuració electrònica  $d^2$ , que sempre donen com a mínim d'energia l'estat triplet. A més a més, l'esquema de desdoblament dels OM-d en dos blocs,  $e$  i  $t_2$ , és incompatible amb un estat fonamental singlet. L'explicació per aquest singular sistema i el seu magnetisme és, un cop més, la combinació de diversos factors. Primer, el tipus de lligand, que a més a més, en aquest cas, actua com a  $\pi$ -donador d'una cara, segon, l'elevat estat d'oxidació del tungsté, i tercer el fet que el metall pertany a la tercera sèrie de transició. Tots aquest factors combinats estableixen l'estat singlet. També dintre del nostre conjunt estructural, hem trobat el compost<sup>[61]</sup>  $[\text{Mo}(\text{S}^t\text{Bu})_4]$ , que igual que en el cas anterior, té configuració electrònica  $d^2$  i és diamagnètic. Per analitzar l'efecte del lligand en l'estructura electrònica, es van fer els càlculs per el sistema model  $[\text{Mo}(\text{SMe})_4]$  en estat singlet amb el lligand actuant de  $\pi$ -donador d'una cara o  $\pi$ -donador de dues cares (figura 5.22). Com és pot veure al gràfic, quan el lligand és donador de dues cares, es produeix una interacció antienllaçant entre els orbitals p del lligand i els orbitals d del metall que provoca una desestabilització d'aquests últims. Donat que la diferència significativa per aquests dos compostos és el mode de coordinació lligand, podem deduir que pels lligands  $\pi$ -donadors, el fet de coordinar-se a través d'una cara o de dues cares pot jugar un paper important en l'estructura electrònica del compost.



**Figura 5.22.** Estructura electrònica del model [Mo(SMe)<sub>4</sub>] en estat S = 0 amb el lligand actuant com a π-donador d'una cara o π-donador de dues cares. La gran interacció antienllaçant pel primer cas afavoreix l'estat singulet. Les diferències d'energia es donen en kcal·mol<sup>-1</sup>.

### 5.10. Conclusions

1.- S'ha introduït una nomenclatura específica per a la isomeria de compostos de coordinació associada a la combinació d'estereoquímica i estat de spin del metall. Per els estereospinòmers proposem una nomenclatura que inclou en la fórmula l'estat de spin del metall, segons la notació  $[ML_n, S = S]^m$ , on S és l'estat de spin del metall.

2.- S'han classificat els compostos tetracoordinats en cinc classes en funció de quin sigui l'últim OM-d ocupat, i s'ha indicat quina és la geometria de coordinació que correspon a cada família amb l'ajut del diagrama de Walsh, adjuntant-se nombrosa informació experimental, i optimitzant-se completament els corresponents models  $[MMe_4]^n$ . La correlació entre l'últim OM-d ocupat i geometria és de gran utilitat predictiva.

3.- Les corbes de potencial calculades pels models  $[MMe_4]^n$  per les configuracions  $d^0$  a  $d^{10}$  mostren que per a compostos tetracoordinats amb lligands  $\sigma$ -enllaçants existeix un canvi d'estat de spin amb el canvi de geometria al mouren's al llarg del camí de planarització.

4.- La distribució d'estructures experimentals al llarg del camí de planarització per les configuracions  $d^0$  a  $d^{10}$  reflecteix els resultats dels càlculs teòrics per a models  $[MMe_4]^n$ . El màxim nombre d'estructures correspon al mínim d'energia, i el nombre d'estructures decreix a mida que l'energia del sistema augmenta.

5.- El canvi de tipus de lligand de  $\sigma$  donador a  $\pi$  acceptor estabilitza l'estat de màxima multiplicitat de spin en compostos tetracoordinats.

6.- En el cas que el metall tingui un estat d'oxidació elevat, o si el metall pertany a la segona o tercera sèrie de transició, s'afavoreixen les situacions de spin baix.

7.- S'ha introduït un *cub màgic* que permet sistematitzar (i tal vegada predir) l'estat de spin en compostos tetracoordinats amb configuracions electròniques  $d^3$  a  $d^6$ . Aquest

esquema ha demostrat una elevada efectivitat amb nombrosos exemples experimentals de compostos homolèptics.

8.- La distribució asimètrica de lligands, així com el fet de tenir lligands  $\pi$ -donadors que poden actuar com a donadors de una o de dues cares pot modificar notablement l'estructura electrònica del compost de coordinació i afavorir altres estats de spin.

### 5.11. Apèndix: Metodologia computacional

Tots els càlculs han estat realitzats a nivell teòric DFT (teoria del funcional de la densitat) amb el programa Gaussian (versions g98a11 i g03c2),<sup>[62, 63]</sup> emprant un funcional híbrid, concretament el proposat per Becke i generalment indicat com a B3LYP,<sup>[64]</sup> en el que el funcional d'intercanvi emprat és una combinació d'un terme d'intercanvi tipus Hartree-Fock i un funcional de d'intercanvi dels mètodes DFT. Així, per la part local del funcional d'intercanvi s'ha emprat, el funcional de Slater,<sup>[65]</sup> i s'ha introduït la correcció de gradient de la densitat (part no local) mitjançant el funcional d'intercanvi de Becke i com a funcional de correlació, el proposat per Lee, Yang i Parr.<sup>[66]</sup>

Tots els càlculs DFT han estat realitzats amb una base de qualitat triple- $\zeta$  per tots els àtoms del model. En els càlculs amb metalls de la segona o tercera sèrie de transició, s'ha combinat la base triple- $\zeta$ <sup>[67, 68]</sup> amb els pseudopotencials SDD pels metalls.<sup>[69]</sup> Les geometries han estat completament optimitzades i s'han introduït restriccions en les variables quan aquestes eren necessàries per forçar el model a estar en un determinat punt del camí d'interconversió.

L'elecció del mètode es va fer a partir de càlculs per les optimitzacions de geometries dels models  $[\text{CrMe}_4]^{2-}$  i  $[\text{MnMe}_4]^{2-}$ .<sup>[14, 70]</sup> Es van realitzar les optimitzacions amb mètodes DFT amb diferents funcionals (BP86, BLYP, PBE i B3LYP), trobant-se que el funcional B3LYP reproduïx bé les geometries experimentals i la configuració electrònica d'aquests compostos. Per comprobar que els resultats obtinguts a nivell DFT eren bons i no hi havia cap problema metodològic, es van calcular, a partir de les geometries optimitzades pels extrems dels camins de planarització a nivell DFT, les diferències d'energia a nivell Coupled Cluster amb excitacions senzilles, dobles i triples (aquestes últimes introduïdes perturbatibament).<sup>[71]</sup> Els resultats obtinguts a nivell teòric CCSD(T) es troben en bona concordança amb els resultats DFT, com és pot veure a les taules A5.1 per les diferències d'energia entre els extrems del camí de planarització i A5.2 per les diferències d'energia entre estats de spin per una mateixa geometria

Capítol 5: Estructura electrònica de compostos tetracoordinats

| Model                              | d <sup>n</sup>  | S   | ΔE(B3LYP)/kcal·mol <sup>-1</sup> | ΔE(CCSD(T))/kcal·mol <sup>-1</sup> |
|------------------------------------|-----------------|-----|----------------------------------|------------------------------------|
| [TiMe <sub>4</sub> ]               | d <sup>0</sup>  | 0   | 70.38                            | 65.06                              |
| [VMe <sub>4</sub> ]                | d <sup>1</sup>  | 1/2 | 64.25                            | 62.40                              |
| [CrMe <sub>4</sub> ]               | d <sup>2</sup>  | 1   | 57.94                            | 54.80                              |
| [VMe <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>  | d <sup>3</sup>  | 3/2 | 3.26                             | 3.90                               |
| [VMe <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>  | d <sup>3</sup>  | 1/2 | 19.28                            | 25.24                              |
| [CrMe <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> | d <sup>4</sup>  | 2   | 14.09                            | 14.07                              |
| [CrMe <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> | d <sup>4</sup>  | 1   | 6.56                             | 15.84                              |
| [CrMe <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> | d <sup>4</sup>  | 0   | 15.19                            | 4.72                               |
| [MnMe <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> | d <sup>5</sup>  | 5/2 | 26.88                            | 26.26                              |
| [MnMe <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> | d <sup>5</sup>  | 3/2 | 34.65                            | 17.59                              |
| [FeMe <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> | d <sup>6</sup>  | 2   | 15.65                            | 35.40                              |
| [FeMe <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> | d <sup>6</sup>  | 1   | 17.38                            | 0.05                               |
| [FeMe <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> | d <sup>6</sup>  | 0   | 2.72                             | 10.76                              |
| [CoMe <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> | d <sup>7</sup>  | 3/2 | 25.77                            | 27.11                              |
| [CoMe <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> | d <sup>7</sup>  | 1/2 | 23.31                            | 31.98                              |
| [NiMe <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> | d <sup>8</sup>  | 1   | 15.59                            | 16.47                              |
| [NiMe <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> | d <sup>8</sup>  | 0   | 47.65                            | 49.25                              |
| [CuMe <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> | d <sup>9</sup>  | 1/2 | 6.68                             | 4.93                               |
| [ZnMe <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> | d <sup>10</sup> | 0   | 33.67                            | 34.09                              |

**Taula A5.1.** Diferències d'energia pels extrems del camí de planarització (en valor absolut) pels models [MMe<sub>4</sub>]<sup>n-</sup> a nivell teòric DFT (funcinal B3LYP) i a nivell teòric CCSD (amb excitacions senzilles, dobles i triples perturbatives). S'han obtingut les mateixes tendències amb els dos mètodes.

| Model           | $d^n$ | $\Delta E(T4)^{[a]}$ | $\Delta E(T4)^{[b]}$ | $\Delta E(SP4)^{[a]}$ | $\Delta E(SP4)^{[b]}$ |
|-----------------|-------|----------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|
| $[VMe_4]^{2-}$  | $d^3$ | 4.49                 | 6.63                 | 11.54                 | 7.50                  |
| $[CrMe_4]^{2-}$ | $d^4$ | 16.13                | 39.74                | 23.66                 | 37.96                 |
| $[MnMe_4]^{2-}$ | $d^5$ | 51.38                | 81.67                | 10.15                 | 37.81                 |
| $[FeMe_4]^{2-}$ | $d^6$ | 25.93                | 18.67                | 7.10                  | 16.43                 |
| $[CoMe_4]^{2-}$ | $d^7$ | 34.55                | 50.95                | 14.53                 | 8.14                  |
| $[NiMe_4]^{2-}$ | $d^8$ | 33.81                | 36.55                | 29.42                 | 29.17                 |

**Taula A5.2.** Diferències d'energia en geometria tetraèdrica i en geometria quadrada pels models  $[MMe_4]^{n-}$  amb configuracions  $d^3$  a  $d^8$ . [a] Diferència d'energia a nivell teòric DFT (funcional híbrid B3LYP). [b] Diferència d'energia en valor absolut a nivell teòric CCSD(T) amb excitacions senzilles, dobles i triples. Tots els valors estan en  $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Per les configuracions amb tres possibles estats de spin, s'ha calculat només la diferència d'energia entre els dos estats de menor energia. S'han obtingut les mateixes tendències amb els dos mètodes

### 5.12. Referències

- [1] W. E. Buschmann, A. M. Arif, J. S. Miller, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 781.
- [2] E. K. Byrne, K. H. Theopold, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3887.
- [3] B. S. Jaynes, L. H. Doerrer, S. Liu, S. Lippard, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5735.
- [4] *Gran Diccionari de la Llengua Catalana*, Enciclopèdia Catalana, S. A, **1999**.
- [5] A. Jouaiti, M. Loï, M. W. Hosseini, A. D. Cian, *Chem. Commun.* **2000**, 2085.
- [6] R. M. Clay, P. Murray-Rust, J. Murray-Rust, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 595.
- [7] S. Alvarez, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6795.
- [8] M. Mikami, M. Konno, Y. Saito, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1980**, *36*, 275.
- [9] B. T. Kilbourn, H. M. Powell, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 1688.
- [10] F. A. Cotton, *Chemical Applications of Group Theory*, Wiley-Interscience, New York, **1990**.
- [11] S. Alvarez, J. Cirera, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *19*, 3012.
- [12] A. D. Walsh, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2260.
- [13] L. H. Doerrer, M. T. Bautista, S. Lippard, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3578.
- [14] S. Hao, S. Gambarotta, C. Bensimon, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3556.
- [15] J. P. Collman, J. L. Hoard, N. Kim, G. Lang, C. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 2676.
- [16] C. Da Silva, L. Bonomo, E. Solari, R. Scopelliti, C. Floriani, N. Re, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 4518.
- [17] S. H. Strauss, M. E. Silver, K. M. Long, R. G. Thomson, R. A. Hudgens, K. Spartalian, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4207.
- [18] R. G. Little, J. A. Ibers, J. E. Baldwin, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 7049.
- [19] B. S. Jaynes, L. H. Doerrer, S. Liu, S. Lippard, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5735.
- [20] V. V. Smirnov, E. K. Woller, S. G. DiMagno, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4971.
- [21] S. Jonasdottir, C.-G. Kim, J. Kampf, D. Coucouvanis, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *243*, 255.
- [22] J. Jubb, L. F. Larkworthy, D. C. Povey, G. W. Smith, *Polyhedron* **1993**, *12*, 1179.
- [23] A. Bottcher, H. Elias, E.-G. Jager, H. Langfelderova, M. Mazur, L. Muller, P. Pelikan, M. Rudolph, M. Valko, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4131.
- [24] S. De Angelis, E. Solari, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5702.

- [25] J. Jubb, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6571.
- [26] J. F. Kirner, W. Dow, W. R. Scheidt, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 1685.
- [27] R. Mason, G. A. Williams, P. E. Fielding, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 676.
- [28] J. F. Kirner, C. A. Reed, W. R. Scheidt, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 1093.
- [29] F. A. Cotton, L. M. Daniels, D. J. Maloney, J. H. Matonic, C. A. Murillo, *Polyhedron* **1994**, *13*, 815.
- [30] M. R. Churchill, J. Wormald, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 1778.
- [31] B. S. Snyder, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2339.
- [32] D. Coucouvanis, D. Swenson, N. C. Baenziger, C. Murphy, D. G. Holah, N. Sfamas, A. Simopoulos, A. Kostikas, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3350.
- [33] C. E. Forde, A. J. Lough, R. H. Morris, R. Ramachandran, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2747.
- [34] C. E. Forde, R. H. Morris, R. Ramachandran, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5647.
- [35] A. R. Hermes, G. S. Girolami, *Organometallics* **1987**, *6*, 763.
- [36] M. D. Fryzuk, D. B. Leznoff, E. S. F. Ma, S. J. Rettig, V. G. Young Jr., *Organometallics* **1998**, *17*, 2313.
- [37] K. J. Franz, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10504.
- [38] P. B. Hitchcock, K. R. Seddon, T. Welton, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 2639.
- [39] L. Antolini, G. Marcotrigiano, L. Menabue, G. C. Pellacani, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2652.
- [40] A. Maslejova, S. Uhrinova, J. Mrozinski, B. Zurowska, M. C. Muñoz, M. Julve, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *255*, 343.
- [41] E. C. Alyea, A. Costin, G. Ferguson, G. T. Fey, R. G. Goel, R. J. Restivo, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 1294.
- [42] L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.* **1958**, 719.
- [43] P. J. Schebler, C. G. Riordan, I. A. Guzel, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4754.
- [44] A. la Cour, M. Findeisen, K. Hansen, R. Hazell, L. Hennig, C. E. Olsen, L. Pedersen, O. Simonsen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 2045.
- [45] F. Marchetti, R. Tanturli, P. Pertici, C. Rosini, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *194*, 28.
- [46] N. Arai, M. Sorai, S. Seki, *Bull. Chem. Soc. Jpn* **1972**, *45*, 2398.
- [47] B. S. Hammes, C. J. Carrano, *Inorg. Chem.* **1999**, *28*, 3562.
- [48] T. A. Betley, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6252.
- [49] V. Dimitrov, A. Linden, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 2631.

- [50] J. Arnold, G. Wilkinson, B. Hussain, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 2149.
- [51] M. L. Listemann, R. R. Schrock, J. C. Dewan, R. M. Kolodziej, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 264.
- [52] P. D. Savage, G. Wilkinson, M. Motevalli, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 669.
- [53] I. M. Gardiner, M. A. Bruck, P. A. Wexler, D. E. Wigley, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3688.
- [54] J. Arnold, G. Wilkinson, B. Hussain, M. B. Hursthouse, *Chem. Commun.* **1988**, 1349.
- [55] P. Stavropoulos, P. D. Savage, R. P. Tooze, G. Wilkinson, B. Hussain, M. Motevalli, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 557.
- [56] R. Uson, J. Fornies, M. Tomas, B. Menjon, K. Sunkel, R. Bau, *Chem. Commun.* **1984**, 751.
- [57] R. S. Hay-Motherwell, G. Wilkinson, B. Hussain, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 3477.
- [58] J. L. Delattre, A. M. Stacy, V. G. Young Jr., G. J. Long, R. Herman, F. Grandjean, *Inorg. Chem.* **2002**, *4*, 2834.
- [59] P. J. Alonso, J. Fornies, M. A. Garcia-Monforte, A. Martin, B. Menjon, C. Rillo, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 4056.
- [60] F. A. Cotton, A. D. Daniels, P. Huang, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3576.
- [61] S. Otsuka, M. Kamata, K. Hirotsu, T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3011.
- [62] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, H. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C.

- Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian 03 (Revision C.1) ed., Gaussian, Inc, Pittsburgh, PA, **2003**.
- [63] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc, Pittsburgh, PA, **1998**.
- [64] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [65] J. C. Slater, *The Self-Consistent Field for Molecules and Solids*, McGraw-Hill, New York, **1974**.
- [66] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- [67] A. Schaefer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*.
- [68] A. Schaefer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829.
- [69] T. H. Dunning Jr., *Modern Theoretical Chemistry, Vol. 3*, Plenum, New York, **1976**.
- [70] R. H. Morris, G. S. Girolami, *J. Am. Chem. Soc* **1988**, *110*, 6245.
- [71] J. A. Pople, M. Head-Gordon, K. Raghavachari, G. W. Trucks, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *164*, 185.





## Capítol 6:

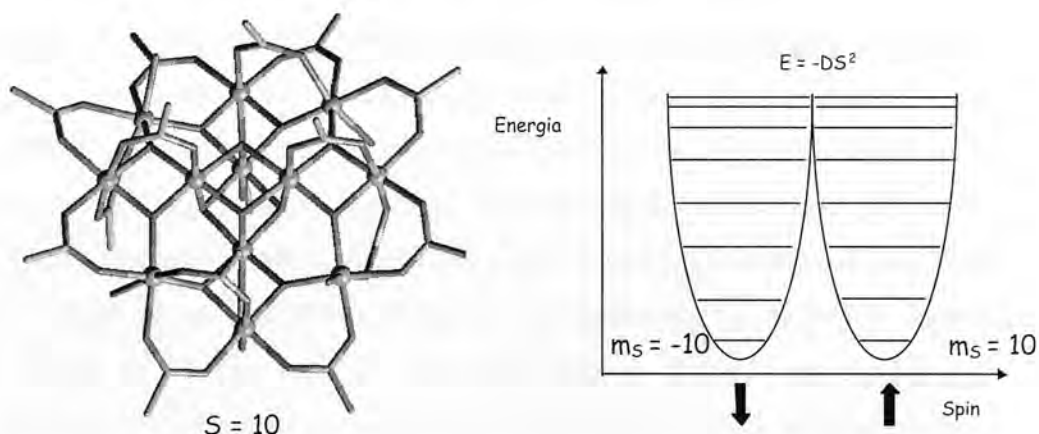
Relació entre estructura i anisotropia magnètica  
en compostos de coordinació

Fins ara hem mostrat l'utilitat de les mesures contínues de forma en l'estudi estereoquímic de compostos de metalls de transició amb diferents nombres de coordinació, en particular a l'hora de trobar comportaments i tendències dintre de grans famílies de compostos (veure capítols 3 i 4).<sup>[1-5]</sup> Així mateix, també hem vist que aquesta metodologia es pot estendre a compostos organometàl·lics (capítol 2), obtenint-se resultats força interessants pel que fa al seu comportament estructural.<sup>[6]</sup>

Tot i que aquest tipus d'estudis ens donen una perspectiva global del comportament estructural dels compostos de coordinació, les mesures de forma també ens poden servir per altres tipus d'estudis. És evident que qualsevol propietat física o química que estigui directament lligada a la forma del compost podrà ser estudiada i descrita de forma acurada amb aquesta metodologia. Aquesta opció ja havia estat explorada en treballs anteriors del grup del professor Avnir. En aquests treballs no obstant, el que es correlacionava eren propietats físiques amb la simetria. Per exemple, es va explorar la correlació entre la intensitat de les bandes en espectroscòpia electrònica amb el grau de simetria de la molècula,<sup>[7]</sup> o l'activitat de fàrmacs contra el VIH enfront de la simetria de la cavitat de l'enzim receptor.<sup>[8]</sup>

Donada la simplicitat i precisió d'aquestes mesures per fer aquests tipus d'estudis, en el nostre cas es va optar per estudiar els paràmetres de desdoblament a camp zero, ja que aquests estan directament lligats a l'entorn de coordinació del metall. El valor del desdoblament a camp zero ha esdevingut un paràmetre altament estudiat en els últims anys, especialment després del descobriment del comportament com a imant unimolecular de la molècula coneguda com  $Mn_{12}$ .<sup>[9]</sup> Aquest sistema presenta un singular comportament magnètic degut al seu elevat valor per l'spín total en l'estat fonamental, i a que el valor del seu desdoblament a camp zero és negatiu. Aquests dos factors fan que el sistema tingui una barrera d'energia prou alta per permetre dos estats ben diferenciats pel moment magnètic total (figura 6.1), i que calgui una certa energia per passar d'un a l'altre estat. En els imants unimoleculars, l'spín total del sistema és un paràmetre que ve fixat per la naturalesa del compost, en funció de quins metalls i amb quin estat d'oxidació combinem, així com de a través de quins lligands els unim. El que interessa per aconseguir barreres energètiques altes es conèixer com sintetitzar sistemes que tinguin un desdoblament a camp zero negatiu i

elevat. Aquest fet a més, és paradoxal amb el comportament de molècules amb un sol centre metàl·lic. Per exemple, el  $[\text{Mn}(\text{acac})_3]$  té un valor de  $D = -4.52 \text{ cm}^{-1}$ , mentre que la molècula coneguda com  $\text{Mn}_{12}$ , amb dotze centres metàl·lics, té un valor de  $D = -0.39 \text{ cm}^{-1}$ . Així doncs, és interessant de cara a fer un disseny racional de imants unimoleculars conèixer com s'han de combinar els diferents centres metàl·lics i en quina geometria per obtenir sistemes amb una anisotropia total elevada.



**Figura 6.1.** Molècula coneguda com a  $\text{Mn}_{12}$ , i esquema que il·lustra el seu comportament com a imant. Podem tenir dos sentits inversos pel moment magnètic total de la molècula. Per passar d'un a l'altre, cal saltar una barrera d'energia, que depen de l'spin total de la molècula i del valor del desdoblament a camp zero ( $D$ ).

En aquest capítol es presentaran els resultats per un estudi de la correlació entre l'estructura i el paràmetre  $D$  amb l'informació experimental disponible, i es presentaran els resultats obtinguts a partir de càlculs teòrics dels paràmetres de desdoblament a camp zero basats en la teoria del funcional de la densitat.

### 6.1. El desdoblament a camp zero

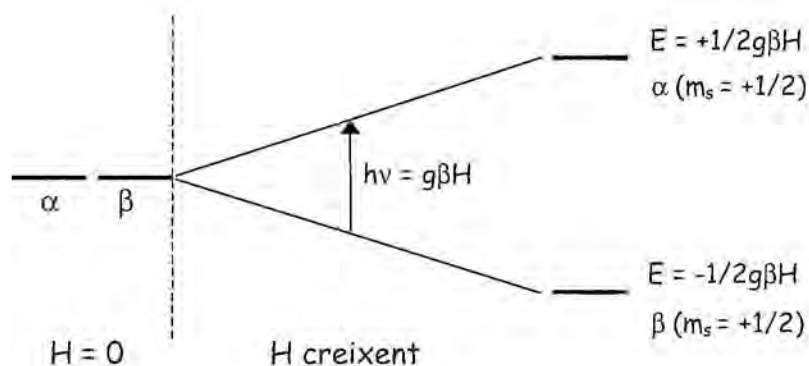
El desdoblament a camp zero és un fenomen àmpliament conegut dintre del camp de l'espectrocòpia de ressonància de spin electrònic, i en els últims anys ha esdevingut un camp de molt interès degut a la seva estreta relació amb el comportament com a imants unimoleculars d'alguns sistemes.

Per entendre l'origen d'aquest fenomen i l'importància que té, és important entendre com afecta el desdoblament a camp zero a l'espectroscòpia paramagnètica de ressonància de spin. Aquesta espectroscòpia es basa en la interacció de radiació en la freqüència de les microones amb substàncies amb electrons desaparellats. En aquesta tècnica, els diferents estats d'energia apareixen a conseqüència de la interacció del moment de spin dels electrons desaparellats (caracteritzats pel nombre quàntic  $m_s = \pm 1/2$ ) amb un camp magnètic, en el que és coneix com a efecte Zeeman electrònic. El hamiltonià Zeeman per aquesta interacció ve donat per l'equació 6.1:

$$\hat{H} = g\beta H \hat{S}_z \quad (6.1)$$

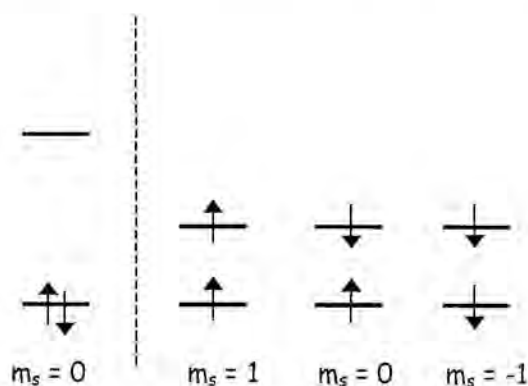
on  $g$  es el valor per l'electró lliure (2.0023193),  $\beta$  és el magnetó de Bohr,  $H$  és la força del camp magnètic aplicat i  $\hat{S}_z$  és l'operador de spin. Quan aquest hamiltonià opera sobre les funcions de spin electrònic alfa i beta, corresponents als valors  $m_s = +1/2$  i  $m_s = -1/2$  respectivament, es produeix el resultat que s'il·lustra a la figura 6.2. L'estat de spin  $\beta$  s'alinea amb el camp, amb lo que l'estat de mínima energia correspon a  $m_s = -1/2$ . Segons això, l'energia de transició entre els dos nivells és el que es mostra a l'equació 6.2. Aquesta transició es pot observar mitjançant absorció de radiació de freqüència  $h\nu$ , donant lloc a un senyal en un espectre de RSE (ressonància de spin electrònic)

$$\Delta E = g\beta H \quad (6.2)$$



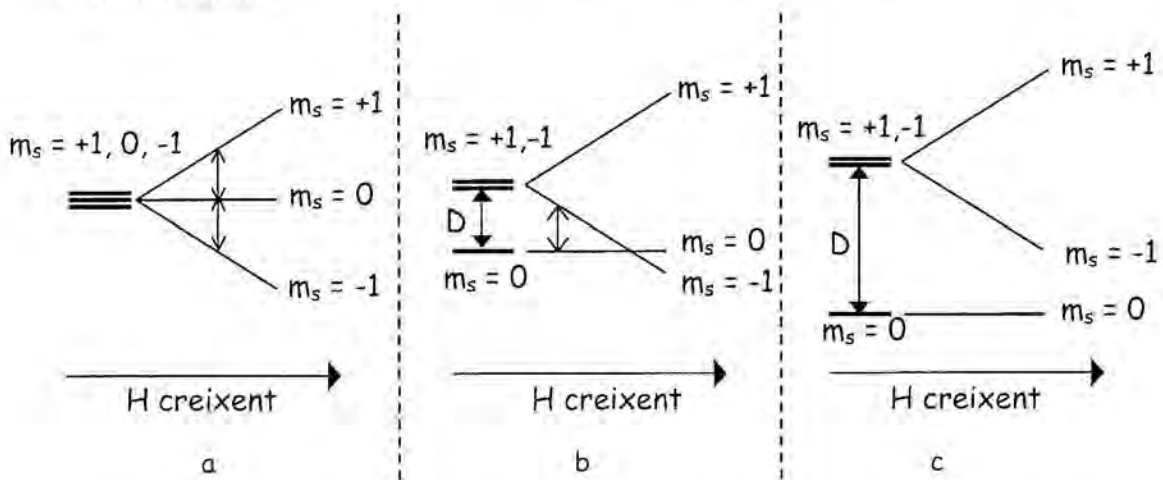
**Figura 6.2.** Eliminació de la degeneració dels estats de spin electrònics per l'aplicació d'un camp magnètic (efecte Zeeman).

Per un sistema amb dos electrons desaparellats, se'n presenten dues opcions. La primera és que els dos electrons estiguin aparellats en el mateix orbital, amb lo que l'spin total seria  $S = 0$  i l'únic valor que tindriem per  $m_s$  seria  $m_s = 0$ . L'altre opció seria que els electrons es trobessin en orbitals diferents, amb lo que  $S = 1$ , i tindriem tres valors per  $m_s$ : 1, 0 i  $-1$  (figura 6.3). Si només existís l'intercanvi i les interaccions electroestàtiques en la molècula, les tres configuracions haurien de ser degenerades en absència d'un camp magnètic. L'aplicació d'aquest camp eliminaria aquesta degeneració, com es mostra a la figura 6.4a, i només esperariem veure una única transició en l'espectre, com succeeix en el cas en que només tenim un únic electrò desaparellat.



**Figura 6.3.** Esquerra, estat  $S = 0$  (singulet) com a estat fonamental. A la dreta, les tres components  $m_s$  de l'estat fonamental  $S = 1$  (triplet)

No obstant això, les interaccions magnètiques dipol-dipol entre dos electrons desaparellats eliminen la degeneració dels nivells  $m_s$  de l'estat  $S = 1$  inclús en absència de camp magnètic extern, com es mostra a la figura 6.4b. Aquesta eliminació de la degeneració en absència de camp magnètic és el que es coneix com a *desdoblament a camp zero*, les inicials del qual en anglès és corresponen a ZFS (zero field splitting). Així doncs, trobem que ja tenim un primer desdoblament per grups amb el mateix valor absolut de  $m_s$ , que la posterior aplicació d'un camp magnètic extern desdoblarà els nivells  $m_s = \pm 1$ , i les transicions permeses apareixen en diferents punts de l'espectre. Si el valor de  $D$  és molt gran, fet que s'il·lustra a la figura 6.4c, l'energia de la transició pot arribar a no veure's en l'espectre RSE, ja que la transició cauria fora de la zona de les microones. En aquests casos es diu que tenim compostos silenciosos al RSE.



**Figura 6.4.** Efecte del desdoblament a camp zero en les transicions detectables per ressonància de spin electrònic, per les situacions sense desdoblament (a), amb desdoblament a camp zero moderat (b) i amb un desdoblament a camp zero fort (c).

Ja que la interacció electró electró és dipolar, podem esperar que estigui ben descrita amb un tensor simètric, que anomenarem tensor de desdoblament a camp zero  $D$ . D'aquesta manera, l'hamiltonià resultant d'aquesta interacció es:

$$\hat{H}_D = \hat{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \hat{S} \quad (6.3)$$

Aquest hamiltonià es pot reescriure en termes dels eixos principals que diagonalitzen el tensor de desdoblament a camp zero, i ens queda:

$$\hat{H}_D = -X\hat{S}_x^2 - Y\hat{S}_y^2 - Z\hat{S}_z^2 \quad (6.4)$$

on  $X$  es l'element diagonal  $D_{XX}$  del tensor  $D$ . Donat que aquest tensor no te traça,  $X + Y + Z = 0$ , i l'hamiltonià del desdoblament a camp zero es pot reescriure en termes de dues constants,  $D$  i  $E$ , indicatives del grau de distorsió axial i ròmbica respectivament. Per un sistema on  $X = Y$ , l'últim terme de l'expressió 6.5 desapareix, i si el sistema té simetria cúbica (és a dir, si és isotròpic), no s'observa el desdoblament a camp zero.

$$\hat{H}_D = D \left( \hat{S}_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1) \right) + E \left( \hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2 \right) \quad (6.5)$$

Tot i que les formes més habituals de determinar experimentalment el desdoblament a camp zero són l'espectroscòpia de ressonància de spin electrònic, o el seu equivalent amb camps més alts (High Field Electron Paramagnetic Resonance), que permet detectar més transicions, existeixen altres mètodes experimentals que permeten determinar experimentalment el seu valor, per exemple a través de mesures de susceptibilitat magnètica, de mesures de magnetització, de dicroïsme circular magnètic o per espectroscòpia de dispersió inelàstica de neutrons.<sup>[10]</sup>

## 6.2. Relació entre el desdoblament a camp zero i l'entorn de coordinació

Per tal de veure quina relació entre l'entorn del metall de transició i el valor del desdoblament a camp zero, s'ha triat un conjunt d'estructures ben caracteritzades, tant desde el punt de vista estructural com magnètic (taula 6.1). Aquestes estructures s'han classificat per nombre d'electrons  $d$  del metall  $i$ , dintre de cada configuració, per nombre de coordinació del metall. Aquesta agrupació respon primerament al fet que la configuració electrònica determina la magnitud del desdoblament a camp zero. Per

## Capítol 6: Relació estructura anisotropia en compostos de coordinació

tant, no podem comparar compostos amb el mateix metall però diferent estat d'oxidació, ja que intrroduïriem una font de dispersió en les dades. Per altre banda, com ja s'ha comentat, el fet de tenir desdoblament a camp zero està directament relacionat amb la forma de la molècula. Resulta doncs evident que tampoc podem comparar compostos amb el mateix metall en el mateix estat d'oxidació si aquest té diferent entorn de coordinació, ja que aquest determinarà en gran part la magnitud i signe del desdoblament a camp zero.

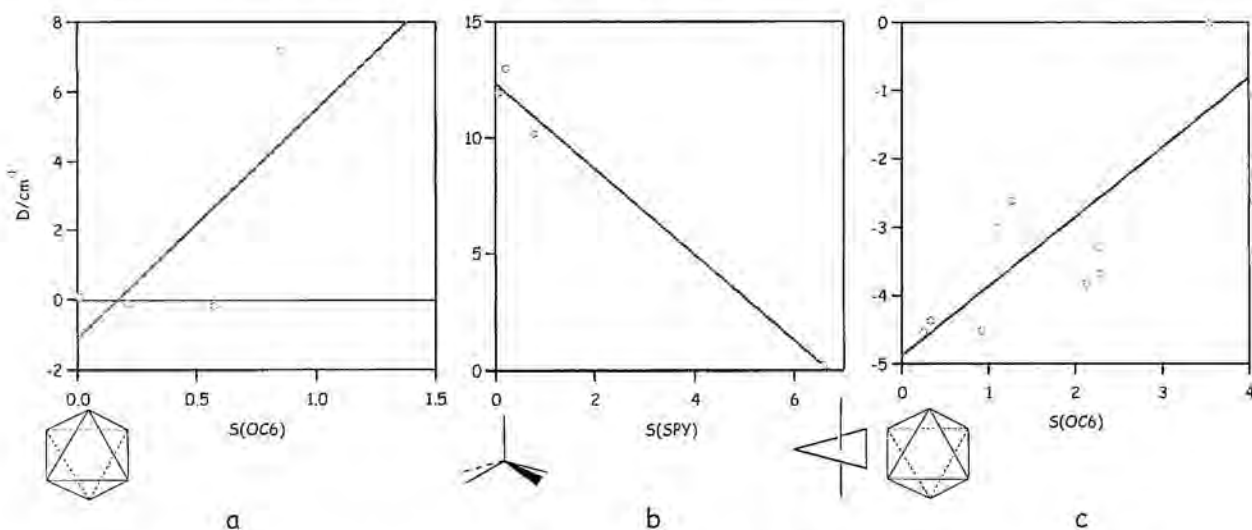
| Compost   | M <sup>n+</sup>  | d <sup>n</sup> | NC | D/cm <sup>-1</sup> [a]   | S(G) <sup>[d]</sup> | Refcode  | Ref. |
|---|------------------|----------------|----|--------------------------|---------------------|----------|------|
| [V(urea) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>                       | V <sup>3+</sup>  | d <sup>2</sup> | 6  | + 5.86                   |                     | hurvti01 | [11] |
| [Cr(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>          | Cr <sup>3+</sup> | d <sup>3</sup> | 6  | + 0.18                   |                     | lebruf   | [12] |
| [Cr(dedtc) <sub>3</sub> ]                                   | Cr <sup>3+</sup> | d <sup>3</sup> | 6  | + 0.60                   |                     | detccr   | [13] |
| [Mn(tpfc)OPPh <sub>3</sub> ]                                | Mn <sup>3+</sup> | d <sup>4</sup> | 5  | - 2.69                   |                     | xartit   | [14] |
| [Mn(salen)Cl]   | Mn <sup>3+</sup> | d <sup>4</sup> | 5  | - 2.47                   |                     | durdup   | [15] |
| [Mn(Me <sub>2</sub> dbm) <sub>2</sub> Cl]                   | Mn <sup>3+</sup> | d <sup>4</sup> | 5  | - 2.45                   |                     | bepvun   | [16] |
| [Mn(TPP)Cl]·2C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>                  | Mn <sup>3+</sup> | d <sup>4</sup> | 5  | - 2.30                   |                     | clpnmn   | [17] |
| [Mn(OEP)ClO <sub>4</sub> ]                                  | Mn <sup>3+</sup> | d <sup>4</sup> | 5  | -2.3/+3.0 <sup>[b]</sup> |                     | yowhun   | [18] |
| [Mn(acen)Cl]  | Mn <sup>3+</sup> | d <sup>4</sup> | 5  | - 1.60                   |                     | acynmn   | [19] |
| [Mn(OEP)Cl]   | Mn <sup>3+</sup> | d <sup>4</sup> | 5  | - 1.60                   |                     | ucibud   | [20] |
| [Mn(acac) <sub>3</sub> ]                                    | Mn <sup>3+</sup> | d <sup>4</sup> | 6  | - 4.52                   | 0.23                | acacmn   | [21] |
| [Mn(dbm) <sub>2</sub> (Py) <sub>2</sub> ]                   | Mn <sup>3+</sup> | d <sup>4</sup> | 6  | - 4.50                   | 0.90                | fevxua   | [22] |
| [Mn(dbm) <sub>3</sub> ]                                     | Mn <sup>3+</sup> | d <sup>4</sup> | 6  | - 4.35                   | 0.32                | jinpif01 | [23] |
| [Mn(terpy)F <sub>3</sub> ]                                  | Mn <sup>3+</sup> | d <sup>4</sup> | 6  | - 3.82                   | 2.11                | aliyoj   | [24] |
| [Mn(bpea)F <sub>3</sub> ]                                   | Mn <sup>3+</sup> | d <sup>4</sup> | 6  | - 3.67                   | 2.36                | aliyez   | [24] |
| [Mn(terpy)(N <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]                  | Mn <sup>3+</sup> | d <sup>4</sup> | 6  | - 3.29                   | 2.23                | qoczir   | [25] |
| [Mn(TPP)Cl(Py)]   | Mn <sup>3+</sup> | d <sup>4</sup> | 6  | - 3.00                   | 1.11                | ctpmnp   | [26] |
| [Mn(trop) <sub>3</sub> ]                                    | Mn <sup>3+</sup> | d <sup>4</sup> | 6  | - 2.60                   | 1.09                | tropmn   | [27] |
| [Mn(dedtc) <sub>3</sub> ]                                   | Mn <sup>3+</sup> | d <sup>4</sup> | 6  | 0.00                     |                     | edtcmm01 | [28] |
| [Mn(cyclam)I <sub>2</sub> ]                                 | Mn <sup>3+</sup> | d <sup>4</sup> | 6  | + 0.60                   |                     | fixgoj   | [29] |
| [Mn(cyclam)Br <sub>2</sub> ]                                | Mn <sup>3+</sup> | d <sup>4</sup> | 6  | + 1.17                   |                     | vizyuy   | [30] |
| [Mn(bpea)(N <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]                   | Mn <sup>3+</sup> | d <sup>4</sup> | 6  | + 3.50                   |                     | aliyid   | [24] |
| [Mn(Me <sub>6</sub> tren)Br]Br                              | Mn <sup>2+</sup> | d <sup>5</sup> | 5  | + 0.24                   | 6.59                | daeamn   | [31] |
| [Fe(TPP)Br]   | Fe <sup>3+</sup> | d <sup>5</sup> | 5  | +5/+13 <sup>[e]</sup>    | 0.18                | btpffe   | [32] |
| [Fe{L <sub>NNOO</sub> }Cl]CH <sub>3</sub> CN <sup>[c]</sup> | Fe <sup>3+</sup> | d <sup>5</sup> | 5  | + 10.20                  | 0.74                | litxob   | [33] |
| [Fe(TPP)Cl]   | Fe <sup>3+</sup> | d <sup>5</sup> | 5  | + 12.00                  | 0.04                | kanyut   | [34] |
| K <sub>3</sub> [Fe(ox) <sub>3</sub> ]·3H <sub>2</sub> O     | Fe <sup>3+</sup> | d <sup>5</sup> | 6  | - 0.55                   | 2.05                | gexqop   | [35] |

Capítol 6: Relació estructura anisotropia en compostos de coordinació

|  |                  |                |   |             |      |          |      |
|--|------------------|----------------|---|-------------|------|----------|------|
| [Fe(dpm) <sub>3</sub> ]  | Fe <sup>3+</sup> | d <sup>5</sup> | 6 | - 0.18      | 0.55 | dubmes10 | [36] |
| [Fe(acac) <sub>3</sub> ]   | Fe <sup>3+</sup> | d <sup>5</sup> | 6 | - 0.11      | 0.20 | feacac02 | [37] |
| [Fe(mal) <sub>3</sub> ]  | Fe <sup>3+</sup> | d <sup>5</sup> | 6 | + 0.12      | 0.03 | dajwam   | [38] |
| [Fe{L <sub>NNOO</sub> }Cl(H <sub>2</sub> O)]   | Fe <sup>3+</sup> | d <sup>5</sup> | 6 | + 7.2       | 0.84 | litxuh   | [33] |
| [NMe <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> [FeCl <sub>4</sub> ]                                  | Fe <sup>2+</sup> | d <sup>6</sup> | 4 | + 5.0       |      | tmafec   | [39] |
| [Fe(SPh) <sub>4</sub> ][PPh <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>                                | Fe <sup>2+</sup> | d <sup>6</sup> | 4 | + 5.48      |      | pthpfe10 | [40] |
| K[Co(3-Prbi) <sub>2</sub> ]  | Co <sup>3+</sup> | d <sup>6</sup> | 4 | + 40.9      |      | pbiuco   | [41] |
| [FeCp <sub>2</sub> ] <sup>*</sup> [Co{L <sub>NNOO</sub> }]                             | Co <sup>3+</sup> | d <sup>6</sup> | 4 | + 45.0      |      | pohkig   | [42] |
| [Fe(Py) <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]                 | Fe <sup>2+</sup> | d <sup>6</sup> | 6 | + 3.4       |      | dukxuc   | [43] |
| [Fe(Py) <sub>4</sub> ( <i>p-tol</i> /SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]                  | Fe <sup>2+</sup> | d <sup>6</sup> | 6 | + 3.9       |      | dukyen   | [43] |
| [Fe(Py) <sub>4</sub> (CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]                 | Fe <sup>2+</sup> | d <sup>6</sup> | 6 | + 6.1       |      | dukyaj   | [43] |
| [NEt <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> [Co{L <sub>SSOO</sub> }]                              | Co <sup>2+</sup> | d <sup>7</sup> | 4 | + 5.4       |      | qalbag   | [44] |
| [Co{L <sub>NNNOO</sub> }]  | Co <sup>2+</sup> | d <sup>7</sup> | 5 | - 38.9      |      | puhtob   | [45] |
| [Co(PyO) <sub>6</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>                                | Co <sup>2+</sup> | d <sup>7</sup> | 6 | + 22.5      |      | pynoco01 | [46] |
| [Co(acac) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]                               | Co <sup>2+</sup> | d <sup>7</sup> | 6 | + 82.7      |      | codaac01 | [47] |
| [Ni{L <sup>1</sup> <sub>NNSS</sub> }]  | Ni <sup>2+</sup> | d <sup>8</sup> | 4 | + 36        |      | zazjuf   | [48] |
| [Ni{L <sup>2</sup> <sub>NNSS</sub> }]  | Ni <sup>2+</sup> | d <sup>8</sup> | 4 | + 53        |      | zazkam   | [48] |
| [Ni(terpy) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>                               | Ni <sup>2+</sup> | d <sup>8</sup> | 6 | - 6.10      |      | bikjua   | [49] |
| [Ni(aepn) <sub>2</sub> ]   | Ni <sup>2+</sup> | d <sup>8</sup> | 6 | -1.90/-1.77 |      | hokxek01 | [50] |
| [Ni(tren)(NCS) <sub>2</sub> ]  | Ni <sup>2+</sup> | d <sup>8</sup> | 6 | - 0.76      |      | tateni02 | [51] |
| [Ni(bipy) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub> ·5.5H <sub>2</sub> O                           | Ni <sup>2+</sup> | d <sup>8</sup> | 6 | 0.00        |      | egoveb   | [52] |
| [Ni(Py) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> ]   | Ni <sup>2+</sup> | d <sup>8</sup> | 6 | + 4.8       |      | ferqup   | [53] |
| [Ni(mpz) <sub>4</sub> Br <sub>2</sub> ]  | Ni <sup>2+</sup> | d <sup>8</sup> | 6 | + 5.3       |      | azerec   | [54] |
| [Ni(pz) <sub>4</sub> Br <sub>2</sub> ]   | Ni <sup>2+</sup> | d <sup>8</sup> | 6 | + 5.5       |      | brtpni   | [55] |
| [Ni(Py) <sub>4</sub> Br <sub>2</sub> ]   | Ni <sup>2+</sup> | d <sup>8</sup> | 6 | + 6.9       |      | tpynib01 | [56] |
| [Ni(pz) <sub>4</sub> Br <sub>2</sub> ]   | Ni <sup>2+</sup> | d <sup>8</sup> | 6 | + 7.2       |      | nipyra01 | [57] |
| [Ni{η <sup>2</sup> -L <sub>NNOO</sub> } <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] | Ni <sup>2+</sup> | d <sup>8</sup> | 6 | + 9.47      |      | nafjot   | [58] |

**Taula 6.1.** Informació experimental recuperada de compostos mononuclears ben caracteritzats magnètica i estructuralment. [a] Quan el valor del desdoblament a camp zero no es trobava en l'article referenciat, s'assumeix el que apareix al treball de Boca.<sup>[10]</sup> [b] L'ajust numèric de l'espectre EPR coincideix amb els dos valors. [c] S'indiquen els lligands polimacrocíclics amb la nomenclatura {L}, on com a subíndex s'indica el nombre i tipus d'àtoms donadors. [d] S'indica la mesura de forma d'octaedre o de piràmide quadrada pels compostos dels gràfics de la figura 6.5.

Per a tots els compostos de la taula 6.1 s'han calculat les mesures de forma respecte dels poliedres de referència habituals pel nombre de coordinació corresponent. El problema a l'hora d'intentar establir correlacions directes és, per una banda, la manca d'informació experimental, que fa que per a algunes configuracions i números de coordinació no tinguem prous punts, i per altra banda, que alguns dels valors del paràmetre de desdoblament a camp zero que es donen en els treballs referenciats, no són fiables. A la figura 6.6 es mostren les correlacions entre  $D$  i la mesura de forma dels compostos hexacoordinats amb configuració  $d^4$ , i els pentacoordinats i hexacoordinats amb configuració  $d^5$ .



**Figura 6.5.** Correlació entre la mesura de forma i el valor del desdoblament a camp zero ( $D$ ) en compostos  $d^5$  hexacoordinats (a),  $d^5$  pentacoordinats (b) i  $d^4$  hexacoordinats (només aquells amb un valor de  $D$  negatiu) (c).

Com es pot veure als gràfics, sembla existir una certa correlació entre la mesura de forma i el valor del desdoblament a camp zero. Malgrat tot, cal anar amb compte i agafar aquestes dades amb precaució, ja que en alguns casos no està clar si el valor donat de la  $D$  és fiable. Aquesta correlació és especialment interessant en el cas en que tenim entorns de coordinació clarament diferents pel metall, com es veu al gràfic 6.5b amb el canvi de piràmide quadrada a bipiràmide triangular. Malgrat tot, i com es veu a la figura 6.4c, existeix una forta dispersió dels punts entorn de les rectes d'ajust. Aquesta dispersió es deu principalment a dos factors. El primer és la manca d'informació experimental que no ens permet arribar més enllà amb aquest tipus

d'anàlisi, o que simplement ens proporciona pocs punts, amb lo que no podem donar cap informació estadística. A més a més, alguns dels valors experimentals són dubtosos, o l'ajust numèric de l'espectre dóna més d'un conjunt de valors (com és pot veure a la taula 6.1), i fins i tot en alguns casos força diferents entre si. L'altre factor és un problema relacionat amb la pròpia naturalesa del desdoblament a camp zero. Com s'ha discutit anteriorment, el desdoblament a camp zero ve descrit per un tensor, i això implica que aquest paràmetre és sensible a canvis estructurals en les tres direccions de l'espai. Les mesures de forma reflecteixen un canvi en l'entorn de coordinació, però no ens poden donar informació sobre cap a on estem modificant aquest tensor. A tall d'exemple podem pensar en un octaedre que s'elonga o es comprimeix. Per les mesures de forma, petites elongacions o compressions de l'octaedre donaran com a resultat valors diferents de zero que ens indicaran que no tenim coordinació octaèdrica perfecta, però no ens diferenciaran entre una o altra distorsió. En canvi, el tensor **D** canviarà significativament segons fem una o altra distorsió. D'acord amb això, les mesures de forma correlacionaran bé mentre la distorsió que experimenta el compost tingui lloc en una sola direcció. En canvi, si aquesta distorsió es anisotròpica, fet que malauradament és el més habitual, tindrem dispersió al representar el desdoblament a camp zero enfront de la mesura de forma.

Donat que no es disposava de prou informació experimental per fer correlacions entre la mesura de forma i el valor de la *D*, i que existeixen nombroses qüestions referents al paràmetre de desdoblament a camp zero que no estan clares, es va pensar que seria convenient emprar càlculs teòrics que ens permetessin fer un estudi més acurat del desdoblament a camp zero. A nivell teòric podem modelar la distorsió que volem analitzar, controlant que tingui lloc en un determinat sentit i regulant-ne la magnitud. Això ens permet emprar les mesures de forma per a avaluar la variació del desdoblament a camp zero amb la distorsió.

### 6.3. Càlcul teòric del desdoblament a camp zero

Donat que el desdoblament a camp zero és un paràmetre que no és fàcil de determinar experimentalment, entre d'altres factors pel problema de l'acoblament spin-òrbita i pels nombrosos requeriments tècnics que presenten algunes tècniques, hi ha hagut nombrosos intents de fer càlculs teòrics acurats d'aquest paràmetre, per entendre el seu valor, signe i magnitud.

Dels diferents mètodes utilitzats en química, un dels més emprats és el que es basa en ajustar els paràmetres de l'hamiltonià del desdoblament a camp zero amb les energies de les excitacions electròniques. Aquestes energies es poden obtenir de diferents maneres, però Bencini i col·laboradors han desenvolupat un programa de càlcul que ho fa a partir del model del solapament angular, abreujat AOM (de les sigles en anglès Angular Overlap Model).<sup>[59]</sup> Tot i que aquest mètode dona bons resultats,<sup>[60]</sup> presenta alguns inconvenients. El primer, és que el model del solapament angular està parametritzat, i depen d'un conjunt de valors que s'obtenen experimentalment. Això fa que els resultats estiguin fortament influenciats per l'elecció d'aquests valors. El segon inconvenient que presenta aquest mètode és que reproduïx molt bé els valors del desdoblament a camp zero per sistemes que distorsionen uniaxialment, i és capaç de predir el valor de la  $D$  en funció d'aquesta distorsió, però falla quan el sistema no es uniaxial, i presenta un comportament irregular per la predicció del desdoblament a camp zero en aquests sistemes.

Una altra aproximació al càlcul de paràmetre de desdoblament a camp zero la va donar el grup de Pederson.<sup>[61]</sup> El mètode desenvolupat per aquest grup, basat en la teoria del funcional de la densitat, introdueix el desdoblament a camp zero com una perturbació en l'energia total del sistema, a través de l'operador de l'acoblament spin-òrbita. Això permet trobar el terme de l'hamiltonià corresponent a  $D\hat{S}_z^2$ , que coincideix amb la barrera d'energia que introdueix el desdoblament a camp zero en el sistema, i d'aquesta es pot extreure el valor de la  $D$ . Aquest mètode havia estat emprat en el càlcul dels valors de desdoblament a camp zero de nombrosos imants unimoleculars,<sup>[9]</sup> i la precisió, tant numèrica com en el signe, era extremadament bona, tenint en compte que habitualment aquesta magnitud és d'uns pocs  $\text{cm}^{-1}$  (veure annex 6.1).<sup>[62]</sup> Aquest mètode presenta l'avantatge de ser de primers principis, es a dir,

que no introdueix cap paràmetre experimental en el càlcul, i d'estar implementat en el codi computacional NRLMOL,<sup>[63, 64]</sup> desenvolupat pel grup de Pederson.

Un dels principals problemes a l'hora d'interpretar el significat del desdoblament a camp zero és que habitualment aquest paràmetre apareix com un valor resultat de l'ajust numèric de l'espectre de ressonància de spin electrònic. Això fa que moltes vegades no estigui clar si el valor és correcte o és el resultat numèric de l'ajust. A més a més, tampoc està estudiat quina és la relació entre el valor del desdoblament a camp zero en un sistema mononuclear i en un sistema polinuclear, i com varia la  $D$  d'un sistema polinuclear amb les diferents distribucions dels centres metàl·lics en ell.

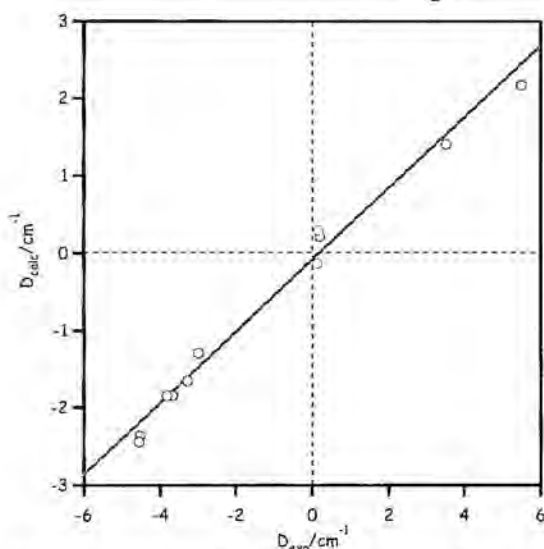
El nostre objectiu van ser, primer de tot, fer un estudi del mètode, calculant sistemes amb un sol àtom metàl·lic. Els autors havien donat nombrosos resultats pel càlcul del paràmetre de desdoblament a camp zero però sempre per sistemes amb més d'un metall.<sup>[62]</sup> A continuació, es va plantejar un estudi de la variació de la  $D$  amb la distorsió de Jahn-Teller, per ser una distorsió molt comú en química de coordinació, i al llarg dels camins d'interconversió entre poliedres per compostos tetracoordinats (planarització), pentacoordinats (pseudorotació de Berry) i hexacoordinats (gir de Bailar). Finalment, vam passar a estudiar sistemes amb més d'un metall per veure com es correlaciona la  $D$  local amb la  $D$  total del sistema.

### 6.4. Sistemes mononuclears

Per comprovar els resultats numèrics del mètode de càlcul, es van seleccionar un conjunt de compostos mononuclears ben caracteritzats magnètica i estructuralment (veure taula 6.2). Es va comprovar la independència del mètode de càlcul respecte diferents funcions de base i respecte diferents funcionals que porta implementats el programa (veure annex 6.1). Els resultats pels càlculs en aquests compostos es mostra a la figura 6.6 i els resultats numèrics a la taula 6.2

Com s'observa al gràfic, el programa reproduïx correctament el signe i la magnitud del valor del desdoblament a camp zero. Així mateix, el programa reproduïx qualitativament el comportament experimental dels compostos, al igual que les tendències. L'únic problema amb que ens hem trobat és que el resultat

numèric pel càlcul del desdoblament a camp zero en complexos mononuclears té una subestimació en el valor absolut, com s'observa en el gràfic.

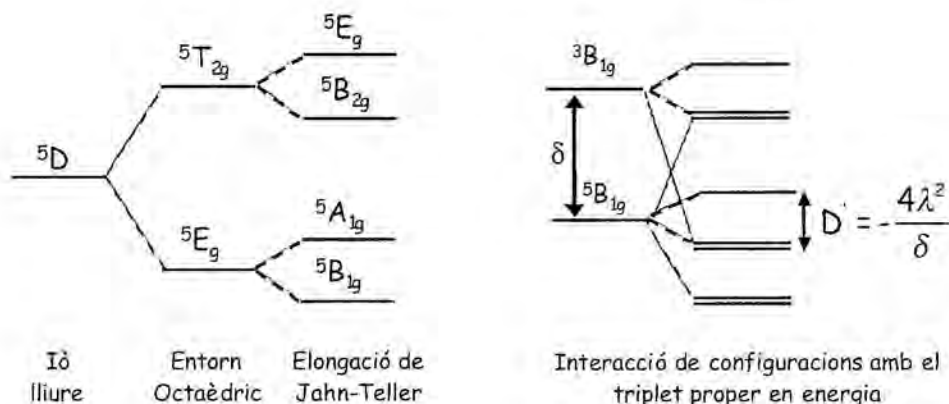


**Figura 6.6.** Correlació entre el valor del desdoblament a camp zero experimental i el valor calculat emprant el codi NRLMOL. La línia recta correspon a una regressió lineal ( $r^2 = 0.98$ ).

| Molècula                                   | M <sup>n+</sup>  | d <sup>n</sup> | D <sub>exp</sub> /cm <sup>-1</sup> | D <sub>calc</sub> /cm <sup>-1</sup> | Ref  |
|--|------------------|----------------|------------------------------------|-------------------------------------|------|
| [Mn(dbm) <sub>3</sub> ]                    | Mn <sup>3+</sup> | d <sup>4</sup> | - 4.57 <sup>[a]</sup>              | - 2.43                              | [23] |
| [Mn(acac) <sub>3</sub> ]                   | Mn <sup>3+</sup> | d <sup>4</sup> | - 4.52 <sup>[b]</sup>              | - 2.36                              | [65] |
| [Mn(terpy)F <sub>3</sub> ]                 | Mn <sup>3+</sup> | d <sup>4</sup> | - 3.82 <sup>[b]</sup>              | - 1.84                              | [24] |
| [Mn(bpea)F <sub>3</sub> ]                  | Mn <sup>3+</sup> | d <sup>4</sup> | - 3.67 <sup>[b]</sup>              | - 1.84                              | [24] |
| [Mn(terpy)(N <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] | Mn <sup>3+</sup> | d <sup>4</sup> | - 3.29 <sup>[b]</sup>              | - 1.65                              | [25] |
| [Mn(TPP)Cl(Py)]                            | Mn <sup>3+</sup> | d <sup>4</sup> | - 3.00 <sup>[b]</sup>              | - 1.28                              | [66] |
| [Fe(dpm) <sub>3</sub> ]                    | Fe <sup>3+</sup> | d <sup>5</sup> | - 0.18 <sup>[a]</sup>              | - 0.19                              | [67] |
| [Fe(mal) <sub>3</sub> ]                    | Fe <sup>3+</sup> | d <sup>5</sup> | 0.12  <sup>[a]</sup>               | - 0.13                              | [68] |
| [Fe(acac) <sub>3</sub> ]                   | Fe <sup>3+</sup> | d <sup>5</sup> | + 0.16 <sup>[a]</sup>              | + 0.29                              | [68] |
| [Mn(bpea)(N <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]  | Mn <sup>3+</sup> | d <sup>4</sup> | + 3.50 <sup>[b]</sup>              | + 1.41                              | [24] |
| [Fe(SPh) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>      | Fe <sup>2+</sup> | d <sup>6</sup> | + 5.48 <sup>[b]</sup>              | + 2.18                              | [69] |

**Taula 6.2.** Compostos mononuclears emprats per provar el codi NRLMOL, en ordre creixent de D experimental. El valor calculat s'ha obtingut emprant el funcional PBE i les funcions de base implementades en el programa.[a] D obtinguda per ajust de l'espectre EPR. [b] D obtinguda per ajust de l'espectre HF-EPR.

Malgrat tenir una bona correlació entre el valor experimental i el calculat, amb les propietats predictives que això ens dona, la manca de resultats quantitius és un problema. Es va pensar que una possible font d'error en el càlcul era el fet d'emprar funcionals de gradient generalitzat purs, ja que treballs anteriors en el camp de la predicció de les constants d'acoblament magnètic mostraven que aquest paràmetre era molt sensible al tipus de funcional emprat.<sup>[70]</sup> Per analitzar aquest efecte, es van repetir els càlculs pels nostres sistemes models amb el programa ORCA,<sup>[71]</sup> que porta implementat el mètode de Pederson per al càlcul del paràmetre de desdoblament a camp zero amb funcionals híbrids. Els càlculs realitzats amb el funcional B3LYP no milloren el resultat, sinó que encara subestimen més el valor experimental (veure annex 6.1). Malgrat això, cal notar que la implementació feta en aquests codis dintre de l'esquema CPKS (Coupled-Perturbated Kohn-Sham) no inclouen els termes per a les equacions acoplades, que probablement fa que el funcional híbrid B3LYP doni resultats numèrics millors que els funcionals purs. Una altra possible font d'error és la no inclusió en el càlcul de la contribució al desdoblament a camp zero per part d'estats excitats de diferent multiplicitat que l'estat fonamental. Aquesta interacció, que s'il·lustra a la figura 6.7 per un ió  $d^4$ , pot representar una contribució important al desdoblament a camp zero total en sistemes mononuclears. Aquestes contribucions es poden calcular si es coneix el tipus de distorsió que experimenta el compost, trobant les equacions adaptades a la simetria que es deriven de les equacions del camp de lligands. Això ens dona l'esquema d'estats  $i$ , calculant les transicions electròniques necessàries, es poden extreure les contribucions d'aquests estats al paràmetre  $D$ , amb lo que s'obté un molt millor resultat quantitiu (figura 6.7).<sup>[72]</sup>



**Figura 6.7.** Esquema d'estats per a un ió d<sup>4</sup> lliure, en entorn octaèdric i en entorn tetragonal degut a una elongació per distorsió de Jahn-Teller. L'estat 5B<sub>1g</sub> es barreja amb el triplet proper en energia 3B<sub>1g</sub>, introduint una contribució addicional al desdoblament a camp zero del sistema.

Resulta doncs evident que tenim un compromís. Per una banda, sabem com reproduir bé els valors numèrics, però això implica que hem de tenir una distorsió en el sistema fàcilment identificable, que ens permeti extreure les contribucions dels estats excitats, ja que en cas contrari, no és poden extreure les equacions per al sistema. A més a més, per sistemes polinuclears això esdevé extremadament complex. Per l'altra banda, tenim un mètode de primers principis que dona bons resultats qualitius, independentment de que la molècula tingui o no diferents tipus i graus de distorsions simultàniament, però que subestima el valor experimental.

Malgrat el mètode de Pederson és més qualitatiu que quantitau, es va decidir emprar-lo per cercar correlacions entre l'entorn de coordinació del metall i el valor del desdoblament a camp zero, ja que dona resultats correctes del signe i de les tendències en sistemes mononuclears.

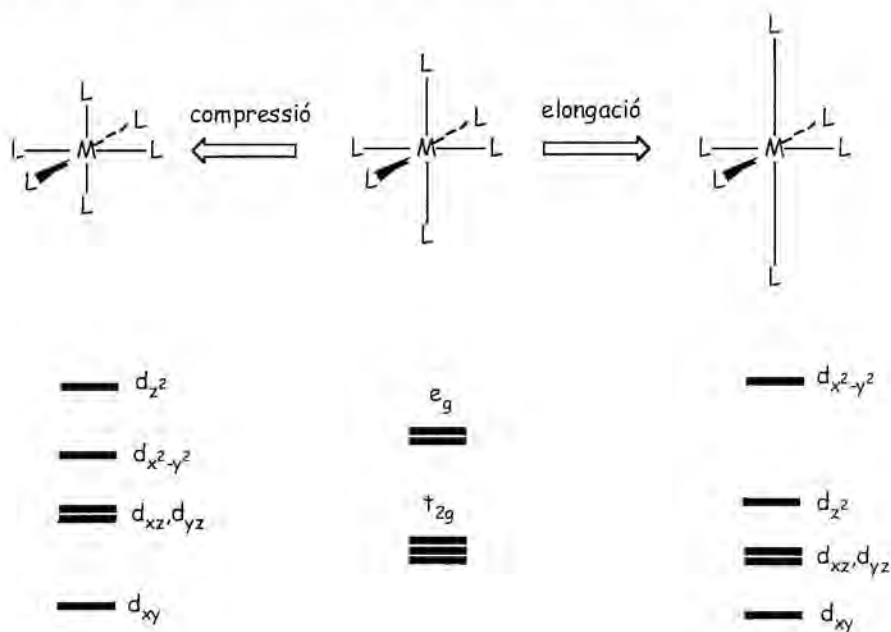
### 6.5. Correlacions estructurals amb el desdoblament a camp zero calculat

Donat que podem predir qualitativament el comportament del paràmetre de desdoblament a camp zero, es va pensar que seria força útil i interessant estudiar alguns casos específics amb models que podem distorsionar a voluntat. En aquests exemples s'analitzarà la relació entre la mesura de forma i el valor calculat de D.

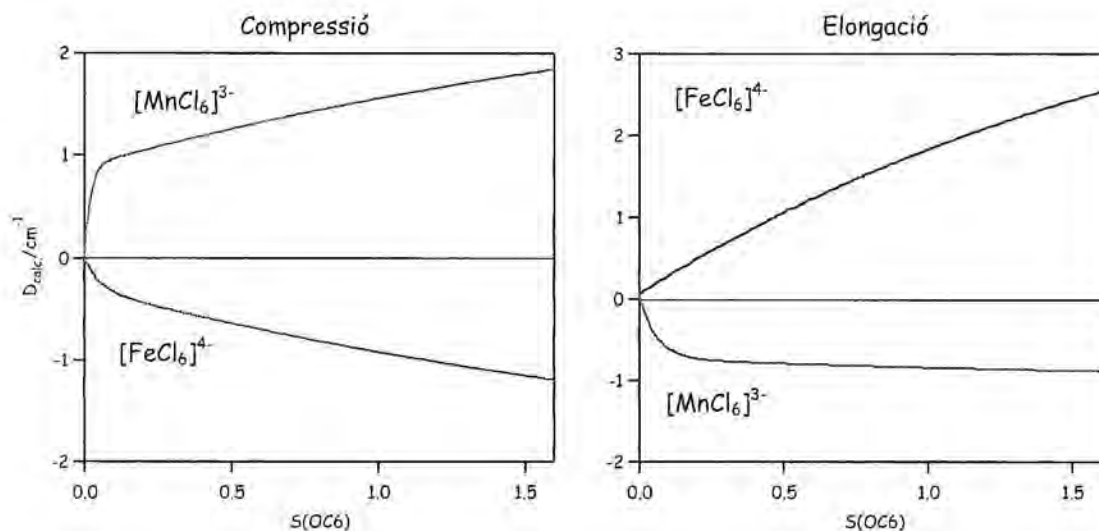
i) *Distorsió de Jahn-Teller*

La distorsió de Jahn-Teller apareix com a conseqüència del teorema de Jahn-Teller,<sup>[73]</sup> que diu que qualsevol sistema amb un estat fonamental degenerat patirà una distorsió que elimini aquesta degeneració. Pel cas dels compostos hexacoordinats, la distorsió de Jahn-Teller queda reflectida en una elongació o compressió de les distàncies metall-l·ligand axials. Això redueix la simetria del sistema del grup puntual  $O_h$  al grup puntual  $D_{4h}$ , i modifica el desdoblament dels orbitals d com es mostra a la figura 6.8.

Per modelitzar aquesta distorsió s'han escollit dos models molt senzills, els anions  $[\text{MnCl}_6]^{3-}$  de  $\text{Mn}^{3+}$ , i el  $[\text{FeCl}_6]^{4-}$  de  $\text{Fe}^{2+}$ . Tots dos sistemes tenen l'estat fonamental degenerat ( ${}^5E_g$  i  ${}^5T_{2g}$  respectivament), i per tant són sistemes que hauran de distorsionar segons el teorema de Jahn-Teller. Per ambdós sistemes es va modelitzar tant l'elongació com la compressió, allargant o comprimint les dues distàncies axials fins a un 25% del seu valor original. A la figura 6.9 es mostren els resultats per aquests sistemes en front de la mesura de forma d'octaedre.



**Figura 6.8.** Distorsió de Jahn-Teller. La figura il·lustra el desdoblament dels orbitals d en un entorn octaèdric, i el corresponent desdoblament quan la molècula pateix una compressió (esquerra) o una elongació (dreta).



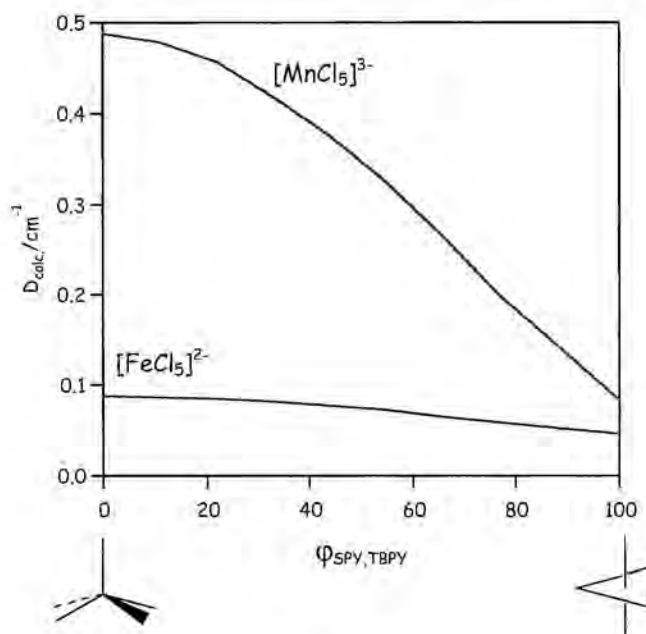
**Figura 6.9.** Variació del desdoblament a camp zero amb la distorsió de Jahn-Teller pels models  $[\text{MnCl}_6]^{3-}$  (línia vermella) i  $[\text{FeCl}_6]^{4-}$  (línia blava). A l'esquerra, gràfic corresponent a la compressió axial, i a la dreta, gràfic corresponent a l'elongació axial.

Inicialment, en geometria octaèdrica perfecta, no tenim desdoblament a camp zero, ja que la simetria cúbica del sistema elimina aquest efecte. Després, i com s'observa a la figura 6.9, el comportament dels ions  $d^4$  i  $d^6$  en front de la distorsió de Jahn-Teller es complementari. Així, mentre que el compost amb configuració  $d^4$  augmenta el valor de  $D$  en sentit positiu al comprimir i en sentit negatiu quan elonguem, el compost amb configuració  $d^6$  presenta el comportament invers. A mesura que comprimim dona valors més negatius de desdoblament a camp zero, i en canvi, al allargar dona valors positius.

### ii) Pseudorotació de Berry

La pseudorotació de Berry<sup>[74]</sup> és el camí de mínima distorsió que interconverteix la piràmide quadrada i la bipiràmide triangular. Aquest camí s'ha modelitzat pels sistemes  $[\text{MnCl}_5]^{3-}$  i  $[\text{FeCl}_5]^{2-}$ , tots dos amb configuració electrònica  $d^5$ , per avaluar únicament l'efecte de l'entorn de coordinació del metall. Com s'observa a la figura 6.10, tenim un valor no nul del desdoblament a camp zero amb les dues geometries ideals (bipiràmide triangular i piràmide de base quadrada), ja que cap de les dues té simetria cúbica. Observem que tots dos models presenten un

increment positiu del valor del desdoblament a camp zero al acostar-nos a la piràmide de base quadrada, i que aquest augment és més pronunciat en el cas del  $\text{Fe}^{3+}$ . Podem concloure que, pels compostos pentacoordinats, l'entorn de coordinació que dona valors més elevats del desdoblament a camp zero es la piràmide quadrada. Aquest fet encaixa amb l'informació experimental disponible (figura 6.5b).

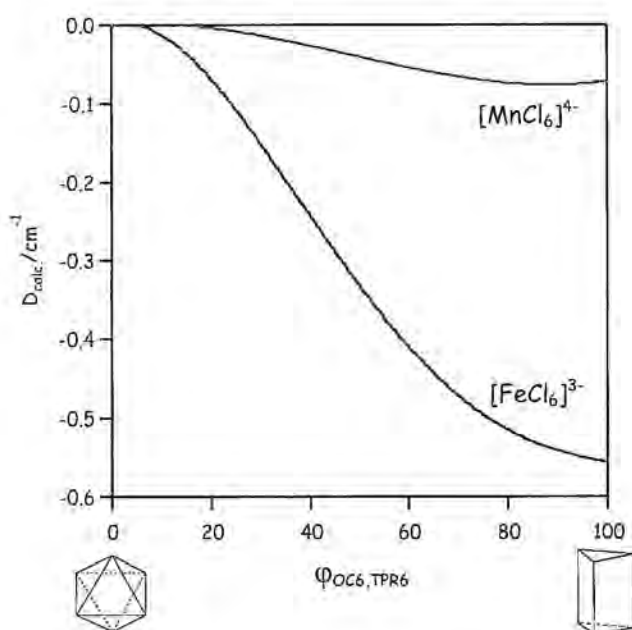


**Figura 6.10.** Variació del desdoblament a camp zero al llarg de la pseudorotació de Berry pels compostos amb configuració  $d^5$  per un model  $[\text{MnCl}_5]^{3-}$  (línia vermella) i un model  $[\text{FeCl}_5]^{2-}$  (línia blava).

### iii) Gir de Bailar

El gir de Bailar<sup>[75]</sup> és el camí de mínima distorsió que interconverteix l'octaedre i el prisma triangular. S'ha modelitzat aquest camí pels anions  $[\text{MnCl}_6]^{4-}$  i  $[\text{FeCl}_6]^{3-}$ , tots dos amb configuració electrònica  $d^5$ , a fi d'analitzar només l'efecte de l'entorn de coordinació del metall. Com s'observa al gràfic de la figura 6.11, en la geometria octaèdrica no tenim desdoblament a camp zero com era d'esperar. A mesura que els models es mouen cap a la geometria de prisma triangular, el valor de la  $D$  es va fent cada cop més negatiu. Aquest efecte està més accentuat en el model de  $\text{Fe}^{3+}$  que en el model de  $\text{Mn}^{2+}$ . Podem concloure que als compostos hexacoordinats  $d^5$ , la geometria de prisma triangular és la que dona valors més grans del desdoblament a

camp zero. Aquesta informació també encaixa amb les dades experimentals, que presenten valors més grans de  $D$  a mesura que ens apropem al prisma triangular. Malgrat això, els valors numèrics trobats no semblen seguir aquest model, ja que probablement tinguin altres distorsions induïdes pels lligands que no s'estan reproduint amb aquest model.

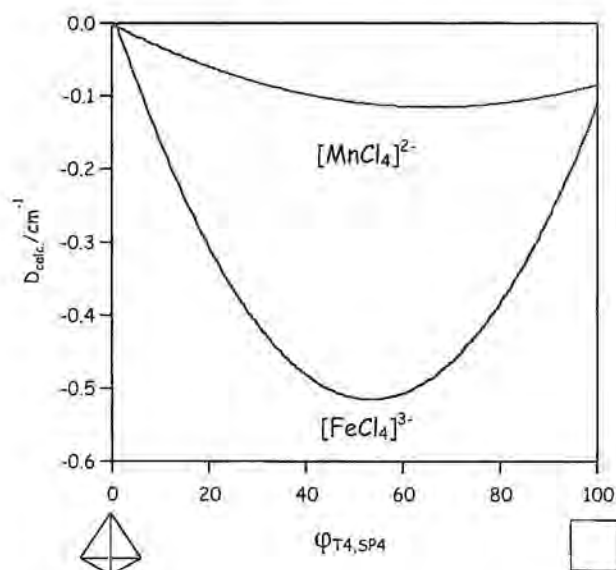


**Figura 6.11.** Variació del desdoblament a camp zero al llarg del gir de Bailar pels compostos amb configuració  $d^5$   $[MnCl_6]^{4-}$  (línia vermella) i  $[FeCl_6]^{3-}$  (línia blava).

#### iv) Camí de planarització

El camí de planarització interconverteix el tetraedre i el quadrat al llarg d'un camí de mínima distorsió. S'ha modelitzat aquest camí per a dos sistemes  $d^5$ , l'anió  $[MnCl_4]^{2-}$  de  $Mn^{2+}$  i l'anió  $[FeCl_4]^-$  de  $Fe^{3+}$ . Per tal d'avaluar l'efecte de la distorsió sobre el valor del desdoblament a camp zero, i evitar que el sistema tingui distorsió de Jahn-Teller. Els resultats es mostren a la figura 6.12, representats en front de la coordenada generalitzada d'interconversió entre poliedres. Com s'observa al gràfic, inicialment no tenim desdoblament a camp zero, ja que la geometria tetraèdrica elimina aquest efecte. Després, en tots dos models veiem que hi ha un progressiu increment de  $D$  amb valor negatiu a mesura que ens apropem a la geometria quadrada. Com s'observa, el  $Fe^{3+}$  té un augment més pronunciat del valor de la  $D$  que el  $Mn^{2+}$ .

En tots dos casos s'observa que hi ha un valor màxim del desdoblament a camp zero que coincideix amb aproximadament el 50% del camí de planarització. Per tant, podem conclure que per compostos tetracoordinats, l'entorn de coordinació quadrat anisotròpic ens donarà valors no nuls del desdoblament a camp zero, mentre que l'entorn tetraèdric, isotròpic, no dona desdoblament a camp nul, Geometries intermèdies donaran valors més elevats que les geometries ideals. En aquest cas no tenim informació experimental per comparar, però ja que la pseudorotació de Berry reproduïa be el comportament experimental, podem esperar que la variació de la D al llarg del camí de planarització sigui del tipus que es veu a la figura 6.12.

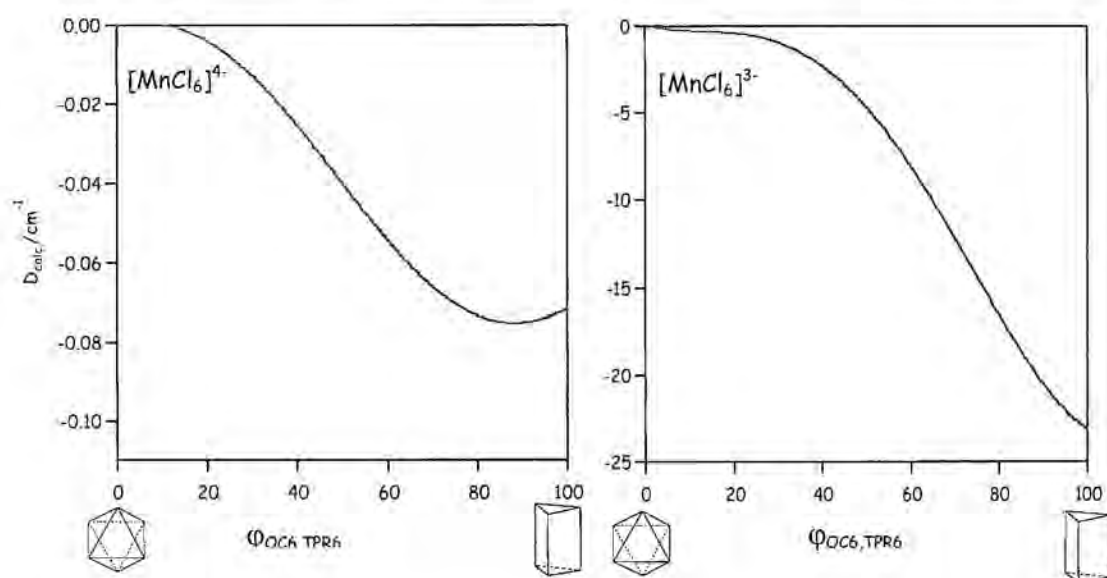


**Figura 6.12.** Variació del desdoblament a camp zero al llarg del camí de planarització pels compostos amb configuració  $d^5$  per un model  $[\text{MnCl}_4]^{2-}$  (línia vermella) i un model  $[\text{FeCl}_4]^{3-}$  (línia blava)

### 6.6. Efecte de la configuració electrònica

Donat que molts dels compostos  $d^4$  presentats a la taula 6.1 presenten valors del desdoblament a camp zero d'alguns  $\text{cm}^{-1}$ , s'ha comparat l'efecte de la configuració electrònica sobre la variació del desdoblament a camp zero al llarg del camí de Bailar. Aquest efecte ja es notava als resultats mostrats a la figura 6.9 per a la

distorsió de Jahn-Teller en sistemes  $d^4$  i  $d^6$ , on les variacions en el valor absolut de la  $D$  eren molt més grans que en els sistemes  $d^5$ . A la figura 6.13 és comparen els resultats per al gir de Bailar als anions  $[\text{MnCl}_6]^{4-}$  ( $d^5$ ) i  $[\text{MnCl}_6]^{3-}$  ( $d^4$ ). Tot i que el  $[\text{MnCl}_6]^{3-}$  hauria de tenir distorsió de Jahn-Teller, s'ha forçat el sistema a mantenir la geometria octaèdrica en el punt inicial del camí. Com es pot veure a la figura, la forma de la corba no canvia significativament amb la configuració electrònica, i el comportament al llarg del camí de Bailar és el mateix, però l'escala en la que ens movem si que canvia apreciablement al passar d'un sistema  $d^5$  a un  $d^4$ . Per tant, ara, a més de seleccionar la geometria que ens donarà valors més grans del desdoblament a camp zero, sabem quina és la configuració electrònica que amplificarà aquest efecte.



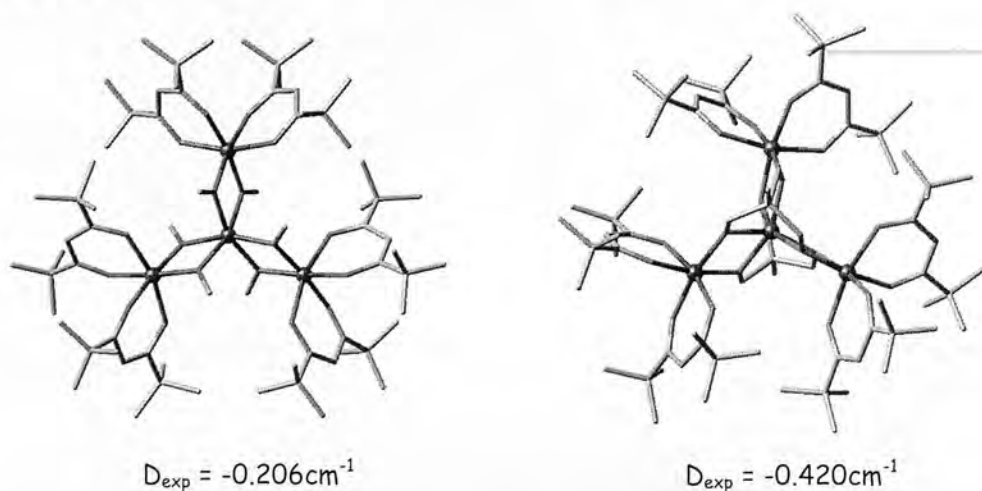
**Figura 6.13.** Variació del desdoblament a camp zero al llarg del gir de Bailar pels models  $[\text{MnCl}_6]^{4-}$  (esquerra) i  $[\text{MnCl}_6]^{3-}$  (dreta).

Si observem la figura 6.5c, podem veure que el comportament de les dades experimentals no segueix els resultats dels càlculs teòrics. A la figura 6.5c, veiem que a mesura que ens allunyem de l'octaedre, els valors de la  $D$  és fan més petits, contràriament al que caldria esperar, ja que l'octaedre té simetria cúbica que elimina el desdoblament a camp zero. Això es degut a que les estructures experimentals  $d^4$  tenen distorsió de Jahn-Teller, i encara que les mesures de forma ens diguin que estem

a prop de l'octaedre, podem tenir una certa elongació o compressió de l'entorn de coordinació, que ens doni una  $D$  significativament diferent de zero.

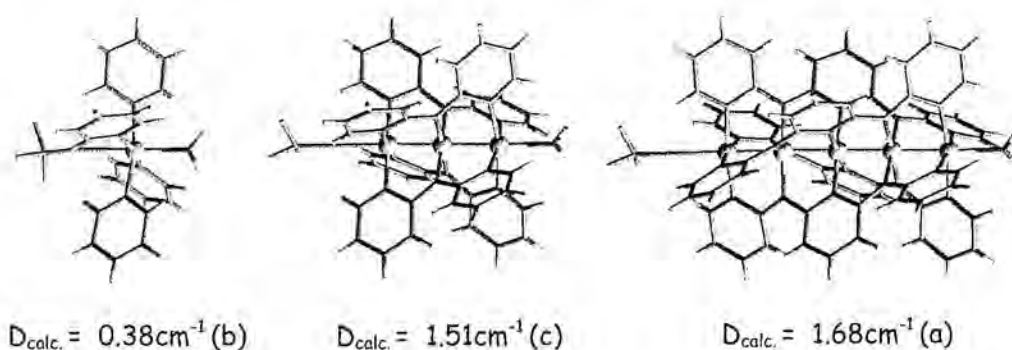
### 6.7. Sistemes polinuclears

Una de les qüestions menys evidents a l'hora de fer un disseny racional de imants unimoleculars és com és correlacionar el valor local d'un metall en un determinat entorn de coordinació quan aquest passa a formar part de un sistema polinuclear. Per exemple, el  $[\text{Mn}(\text{acac})_3]$ , amb un sol àtom de manganés, té un valor del desdoblament a camp zero de  $-4.52\text{cm}^{-1}$ , però el imant unimolecular conegut com a  $\text{Mn}_{12}$ , amb dotze àtoms de manganés, vuit dels quals són de  $\text{Mn}^{3+}$  i quatre de  $\text{Mn}^{4+}$ , presenta un valor del desdoblament a camp zero per tota la molècula de  $-0.38\text{cm}^{-1}$ . A més, es coneixen exemples de sistemes en que la disposició espacial dels àtoms metàl·lics en la molècula juga un paper fonamental. A la figura 6.14 es mostren dos sistemes polinuclears amb quatre àtoms de ferro, als quals la diferent disposició de les esferes de coordinació dels àtoms de ferro fa que el valor del desdoblament a camp zero és dupliqui.



**Figura 6.14.** Estrelles de  $\text{Fe}_4$ . El compost de l'esquerra<sup>[67]</sup> té els àtoms de ferro en disposició tal que la molècula té simetria  $C_{2v}$ , mentre que el compost de la dreta<sup>[76]</sup> els té de forma que la molècula posseix simetria  $D_{3h}$ . Com es mostra a la figura, el valor de la  $D$  es duplica en el compost amb simetria global  $D_{3h}$ .

Alguns treballs recents també indiquen que la distribució dels metalls en sistemes de tipus cubà és molt important de cara a tenir un o altre valor dels paràmetres de desdoblament a camp zero.<sup>[77]</sup> Donat que les geometries habituals per aquests sistemes no semblen afavorir que les contribucions locals es sumin, sino més aviat el contrari (sembla que els valors es cancel·lin entre ells degut a la forma esfèrica o en disc que tenen els àtoms de metalls de transició), es va pensar que potser una bona disposició tridimensional per a afavorir la suma de contribucions locals seria col·locar els àtoms en línia recta. Per estudiar aquesta geometria, es va seleccionar un compost<sup>[78]</sup> amb cinc àtoms de níquel en línia recta, i es va modelitzar en tres fragments que continguessin, respectivament, un, tres i cinc àtoms de níquel. Per a aquests sistemes model, es va calcular el valor del desdoblament a camp zero, trobant-se els resultats que es mostren a la figura 6.15. En els casos en que tenim tres o cinc àtoms de níquel, es va imposar acoblament antiferromagnètic entre ells, com està descrit pel compost experimental. Tot i que no s'ha pogut convergir el càlcul pel sistema amb cinc níquels, els resultats pel sistema amb un i tres metalls són prou encoratjadors. Com es veu en els resultats, el sistema amb un níquel té un valor del desdoblament a camp zero de  $D_{\text{calc.}} = 0.38\text{cm}^{-1}$ , i el model amb tres níquels té un valor de  $D_{\text{calc.}} = 1.51\text{cm}^{-1}$ , que és aproximadament tres vegades el valor del sistema amb un sol metall. Això fa pensar que possiblement la disposició linial sigui la més apropiada per afavorir la suma de contribucions locals al valor total.



**Figura 6.15.** Sistemes en línia: models per al sistema amb un (a), tres (b) o cinc àtoms de níquel,<sup>[78]</sup> amb els corresponents valors calculats pel desdoblament a camp zero.

### 6.8. Conclusions

- 1.- S'ha presentat una recopilació d'informació experimental de compostos mononuclears de metalls de transició pels quals es coneix el valor del desdoblament a camp zero experimental i la seva estructura, i s'han mostrat les correlacions que existeixen entre aquest paràmetre i l'entorn de coordinació mitjançant les mesures contínues de forma.
- 2.- S'ha aplicat una nova metodologia teòrica per al càlcul del desdoblament a camp zero, basada en la teoria del funcional de la densitat. Aquesta metodologia reproduïx bé el comportament experimental a compostos mononuclears, però subestima els valors experimental de D.
- 3.- S'ha calculat la variació del desdoblament a camp zero amb la distorsió de Jahn-Teller en sistemes  $d^4$  i  $d^6$   $[MCl_6]^{n-}$  ( $M = Mn$  i  $Fe$ ). S'han mostrat les correlacions entre els diferents entorns de coordinació per compostos tetracoordinats, pentacoordinats i hexacoordinats i el valor del desdoblament a camp zero. S'ha estudiat la variació d'aquest paràmetre al llarg dels corresponents camins de mínima distorsió.
- 4.- S'ha mostrat l'efecte de la configuració electrònica sobre valor absolut del desdoblament a camp zero. S'observa que les configuracions que donen lloc a termes fonamentals degenerats presenten un valor més alt del desdoblament a camp zero.
- 5.- Tot i que els resultats encara són preliminars, la disposició linial dels àtoms en un sistema polinuclear afavoreix que les contribucions locals dels metalls es sumin per donar un valor total elevat de l'anisotropia en el sistema.

### Annex 6.1 Càlcul del paràmetre de desdoblament a camp zero per primers principis. Efecte del funcional i de les funcions de base

#### Metodologia

El mètode desenvolupat per Pederson i col·laboradors es basa en la inclusió de l'acoblament spin-òrbita a través d'un tractament de perturbacions de segon ordre. L'operador d'acoblament spin-òrbita es pot escriure de la següent forma:

$$U(r, \mathbf{L}, \mathbf{S}) = \frac{1}{2c^2} \mathbf{S} \cdot \mathbf{L} \frac{1}{r} \frac{d\Phi(r)}{dr} \quad \text{A6.2.1}$$

on  $\mathbf{S}$  és l'operador de moment de spin,  $\mathbf{L}$  l'operador de moment angular,  $r$  la distància i  $\Phi(r)$  un potencial amb simetria esfèrica. Aquesta expressió es pot aplicar a la funció d'ona per una partícula expressada en funció del conjunt de funcions de base:

$$\psi_{is}(r) = \sum_{j,\sigma} C_{j\sigma}^{is} \phi_j(r) \chi_\sigma \quad \text{A6.2.2}$$

on  $\phi_j(\mathbf{r})$  són les funcions espaials i  $\chi$  les funcions de spin. Els elements de matriu es poden expressar de la següent forma:

$$U_{j,\sigma,k,\sigma'} = \langle \phi_j \chi_j | U(r, \mathbf{L}, \mathbf{S}) | \phi_k \chi_{\sigma'} \rangle \quad \text{A6.2.3}$$

$$U_{j,\sigma,k,\sigma'} = -i \langle \phi_j | V_x | \phi_k \rangle \langle \chi_\sigma | S_x | \chi_{\sigma'} \rangle \quad \text{A6.2.4}$$

On l'operador  $V_x$  es defineix com:

$$\langle \phi_j | V_x | \phi_k \rangle = \frac{1}{2c^2} \left( \left\langle \frac{d\phi_j}{dz} | \Phi | \frac{d\phi_k}{dy} \right\rangle - \left\langle \frac{d\phi_j}{dy} | \Phi | \frac{d\phi_k}{dz} \right\rangle \right) \quad \text{A6.2.5}$$

En l'expressió anterior,  $\Phi(\mathbf{r})$  és el potencial de Coulomb. Aquest tractament utilitza elements de matriu del potencial de Coulomb amb derivades parcials de les funcions de base, evitant així el consum de temps de computació que s'empra en calcular directament el gradient del potencial de Coulomb.

En absència de camp magnètic, el canvi perturbatiu de segon ordre en l'energia total del sistema amb una simetria arbitrària es pot expressar com:

$$E^{(2)} = \Delta_2 = \sum_{\sigma\sigma'} \sum_{ij} M_{ij}^{\sigma\sigma'} S_i^{\sigma\sigma'} S_j^{\sigma'\sigma} \quad \text{A6.2.6}$$

En l'expressió anterior,  $\sigma$  suma sobre tots els graus de llibertat de spin, i  $i, j$  sumen sobre totes les etiquetes de coordenades  $x, y, z$  respectivament. Els elements de matriu  $S_{ij}^{\sigma\sigma'} = \langle \chi^\sigma | S_i | \chi^{\sigma'} \rangle$  depenen implícitament de la quantització dels eixos. Els elements de matriu  $M_{ij}^{\sigma\sigma'}$  venen donats per:

$$M_{ij}^{\sigma\sigma'} = - \sum_{kl} \frac{\langle \phi_{l\sigma} | V_i | \phi_{k\sigma'} \rangle \langle \phi_{k\sigma'} | V_j | \phi_{l\sigma} \rangle}{\epsilon_{l\sigma} - \epsilon_{k\sigma'}} \quad \text{A6.2.7}$$

on  $\phi_{l\sigma}$  i  $\phi_{k\sigma'}$  són els estats ocupats i no ocupats respectivament, i les  $\epsilon$  les energies dels respectius estats.

De l'expressió A6.2.6, podem veure que el mètode calcula la perturbació en l'energia total del sistema que introdueix l'acoblament spin-òrbita. Aquesta perturbació de l'energia és la que el programa fa servir per a calcular els valors  $\gamma_i$  del següent hamiltonià:

$$\hat{H} = \gamma_x S_x^2 + \gamma_y S_y^2 + \gamma_z S_z^2 \quad \text{A6.2.8}$$

Aquest hamiltonià l'hem de comparar amb el que habitualment s'empra per ajustar els espectres de ressonància paramagnètica de spin electrònic, que ve donat per la següent expressió:

$$\hat{H} = DS_z^2 + E(S_x^2 - S_y^2) \quad \text{A6.2.9}$$

Es pot demostrar que les relacions que hi ha entre els valors nominals de les  $\gamma_i$  i les constants  $D$  i  $E$  de l'expressió A6.2.9 són:

$$D = \gamma_z - \frac{1}{2}(\gamma_x + \gamma_y) \quad \text{A6.2.10}$$

$$E = \frac{1}{2}(\gamma_x - \gamma_y) \quad \text{A6.2.11}$$

Aquesta metodologia va ser provada per diferents imants unimoleculars pel grup del Dr. Pederson. A la taula A6.2.1 és troben els resultat pels càlculs en imants unimoleculars fets amb el codi NRLMOL comparats amb els valors experimentals. Com s'obseva, la precisió numèrica és molt bona, tenint en compte la magnitud dels valors experimentals.

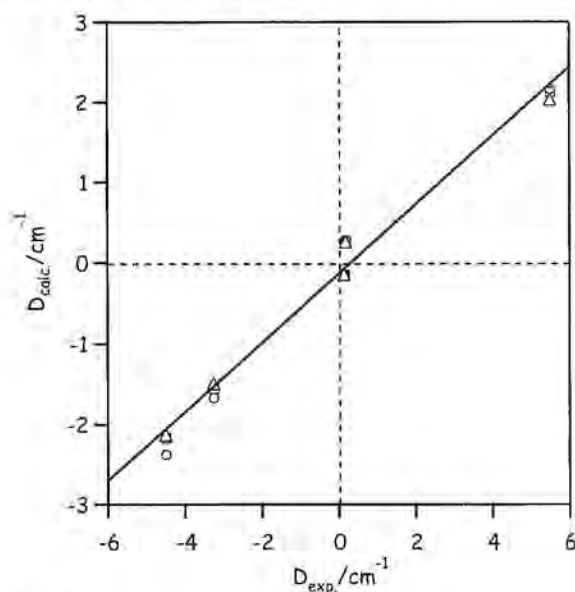
| Molècula   | $D_{\text{exp}}/\text{cm}^{-1}$ | $D_{\text{calc}}/\text{cm}^{-1}$ |
|--|---------------------------------|----------------------------------|
| [Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> (O <sub>2</sub> CH) <sub>16</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]  | - 0.39                          | - 0.39                           |
| [Fe <sub>8</sub> O <sub>2</sub> (OH) <sub>12</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> Br <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup> | - 0.21                          | - 0.37                           |
| [Mn <sub>10</sub> O <sub>4</sub> (2,2'-biphenoxide) <sub>4</sub> Br <sub>12</sub> ]  | - 0.03                          | - 0.02                           |
| [Co <sub>4</sub> (CH <sub>2</sub> C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N) <sub>4</sub> (MeOH) <sub>4</sub> AcI <sub>4</sub> ]                           | - 0.49                          | - 0.44                           |
| [Fe <sub>4</sub> (OCH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ON) <sub>6</sub> ]  | - 0.40                          | - 0.39                           |
| [Mn <sub>9</sub> O <sub>34</sub> C <sub>32</sub> N <sub>3</sub> H <sub>35</sub> ]  | - 0.22                          | - 0.23                           |
| [Ni <sub>4</sub> O <sub>16</sub> C <sub>16</sub> H <sub>40</sub> ]   | - 0.28                          | - 0.27                           |
| [Mn <sub>4</sub> O <sub>3</sub> Cl <sub>4</sub> (O <sub>2</sub> CET) <sub>3</sub> py <sub>3</sub> ]  | - 0.50                          | - 0.40                           |

**Taula A6.2.1.** Resultats dels càlculs en imants unimoleculars amb el codi NRLMOL.<sup>[79]</sup>

*Dependència del mètode amb les funcions de base:*

Per comprobar la independència del mètode respecte les funcions de base, es van calcular alguns dels sistemes mononuclears de la taula 6.2 amb diferents conjunts de funcions de base. Les tres bases emprades són les que venen implementades en el codi NRLMOL,<sup>[64]</sup> el conjunt de funcions de qualitat triple- $\zeta$  de Schäfer<sup>[80, 81]</sup> i el conjunt de funcions 6-311(g).<sup>[82]</sup> Els resultats es mostren a la figura A6.2.1, i a la taula

A6.2.2. Com s'observa al gràfic, els resultat numèrics varien molt poc al canviar les funcions de base. És cert que a menor nombre de funcions, el resultat pel valor calculat és lleugerament inferior, però el temps de càlcul es redueix notablement, i els resultats no es modifiquen de forma significativa.



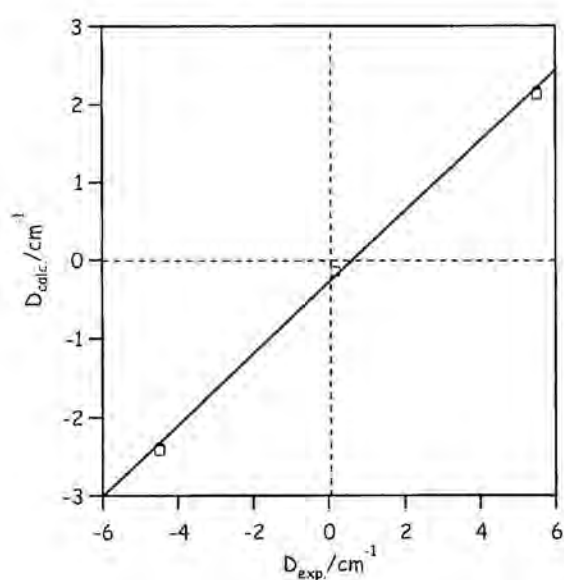
**Figura A6.2.1.** Resultats dels càlculs en els sistemes models (taula6.2) amb tres bases diferents: les implementades en el codi NRLMOL (cercles), la de qualitat triple- $\zeta$  (quadrats) i la 6-311(g) (triangles). Com s'observa, els resultats pràcticament no canvien al canviar la qualitat de les funcions de base.

| Molècula                                   | $D_{\text{exp.}}$ | $D_{\text{calc.}}(\text{NRL})$ | $D_{\text{calc.}}(\text{triple-}\zeta)$ | $D_{\text{calc.}}(\text{6311-(g)})$ |
|--|-------------------|--------------------------------|---|-------------------------------------|
| [Fe(mal) <sub>3</sub> ]                    | 0.12              | - 0.13                         | - 0.13                                  | - 0.13                              |
| [Mn(terpy)(N <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] | - 3.29            | - 1.65                         | - 1.53                                  | - 1.48                              |
| [Mn(acac) <sub>3</sub> ]                   | - 4.52            | - 2.36                         | - 2.16                                  | - 2.11                              |
| [Fe(SPh) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>      | + 5.48            | + 2.18                         | + 2.14                                  | + 2.04                              |
| [Fe(acac) <sub>3</sub> ]                   | + 0.16            | + 0.29                         | + 0.27                                  | + 0.26                              |

**Taula A6.2.2** Resultats dels càlculs en sistemes mononuclears amb el codi NRLMOL i tres tipus diferents de funcions de base. Tots els resultats estan en  $\text{cm}^{-1}$ , i entre parèntesi s'indica el tipus de base emprada en el càlcul.

*Dependència del mètode amb el funcional:*

Per a analitzar la dependència del mètode amb el funcional, es van calcular alguns dels sistemes model amb els dos funcionals GGA purs implementats en el codi NRLMOL, el PBE<sup>[83]</sup> i el PW91,<sup>[84]</sup> i amb el funcional híbrid B3LYP.<sup>[85]</sup> Com es pot veure al gràfic A6.2.2 i a la taula A6.2.3, els resultats amb aquests dos funcionals són pràcticament idèntics. Això és degut a que aquests dos funcionals són molt semblants entre ells. Com a funcions de base en aquests càlculs s'han emprat les funcions de base implementades en el codi NRLMOL.



**Figura A6.2.2.** Resultats dels càlculs amb el programa NRLMOL pels sistemes de la taula A6.2.2. amb els funcionals PBE(cercles) i PW91(quadrats).

Donat que els resultats numèrics del càlcul no eren prou bons, es va decidir veure quins eren els resultats si s'empraven funcionals híbrids enlloc de funcionals GGA purs. Aquests càlculs es van fer amb el codi ORCA, emprant com a funcions de base el conjunt de qualitat triple- $\zeta$ . Els resultats es mostren a la taula A6.2.2, on podem veure que el funcional B3LYP<sup>[85]</sup> encara dona pitjors resultats numèrics.

| Molècula                              | $D_{\text{exp.}}$ | $D_{\text{calc.}}(\text{PBE})$ | $D_{\text{calc.}}(\text{PW91})$ | $D_{\text{calc.}}(\text{B3LYP})$ |
|---------------------------------------|-------------------|--------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|
| [Fe(mal) <sub>3</sub> ]               | 0.12              | - 0.13                         | - 0.13                          | + 0,11                           |
| [Mn(acac) <sub>3</sub> ]              | - 4.52            | - 2.36                         | - 2.40                          | - 0.70                           |
| [Fe(SPh) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> | + 5.48            | + 2.18                         | + 2.15                          | + 0.87                           |

**Taula A6.2.3.** Resultats dels càlculs en sistemes mononuclears amb tres tipus diferents de funcionals. Tots els resultats estan en  $\text{cm}^{-1}$ , i entre parèntesi s'indica el tipus de funcional emprat en el càlcul.

La raó per la qual els funcionals híbrids encara subestimen més el valor del paràmetre de desdoblament a camp zero que els funcionals purs la trobem en l'expressió A6.2.7. Com és pot veure en l'equació, el càlcul dels elements de matriu  $M_{ij}^{\sigma\sigma'}$  ve dividit per la diferència d'energies entre els estats ocupats i els estats virtuals. Els funcionals purs subestimen aquesta diferència d'energia, i per tant al emprar-los estem dividint per una quantitat menor que si fem el funcional híbrid B3LYP, del qual se sap que dona aquesta diferència d'energia amb una precisió acceptable. Al dividir per una quantitat més gran, els termes  $M_{ij}^{\sigma\sigma'}$  es fan menors, i el valor calculat encara es més petit. De totes formes, cal tenir present un problema metodològic. Dins l'esquema de treball en que ens movem (coupled-perturbed Kohn-Sham) cal tenir en compte els termes corresponents a les equacions acoblades, que el mètode de Pederson no inclou. Si aquests termes s'introdueixen en el tractament, és possible que el funcional B3LYP doni millors resultats numèrics que els funcionals purs.

## 6.9. Referències

- [1] J. Cirera, P. Alemany, S. Alvarez, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 190.
- [2] S. Alvarez, M. Llunell, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3288.
- [3] S. Alvarez, D. Avnir, M. Llunell, M. Pinsky, *New. J. Chem.* **2002**, *26*, 996.
- [4] D. Casanova, M. Llunell, P. Alemany, S. Alvarez, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 1281.
- [5] D. Casanova, M. Llunell, P. Alemany, S. Alvarez, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 1479.
- [6] J. Cirera, E. Ruiz, S. Alvarez, *Organometallics* **2005**, *24*, 1556.
- [7] D. Avnir, A. Y. J. Meyer, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1991**, *226*, 211.
- [8] D. Avnir, O. Katzenelson, S. Keinan, M. Pinsky, Y. Pinto, Y. Salomon, H. Zabrodsky Hel-Or, *Concepts in Chemistry: A Contemporary Challenge*, ed. D.H. Rouvray, Taunton, England, **1997**.
- [9] R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M. A. Novak, *Nature* **1993**, *365*, 141.
- [10] R. Boca, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 757.
- [11] B. N. Figgis, L. G. B. Wadley, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 2182.
- [12] S. Dieterich, J. Strahle, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci* **1993**, *48*, 1574.
- [13] C. L. Raston, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1977**, *30*, 2091.
- [14] J. Bendix, H. B. Gray, G. Golubkov, Z. Gross, *Chem. Commun.* **2000**.
- [15] V. L. Pecoraro, W. M. Butler, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1986**, *42*, 1151.
- [16] G. Aromi, M. J. Knapp, J. P. Claude, J. C. Hoffman, D. N. Hendrickson, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc* **1999**, *121*, 5489.
- [17] D. V. Behere, S. Mitra, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 992.
- [18] B. Cheng, W. R. Scheidt, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1995**, *51*, 825.
- [19] V. W. Day, B. R. Stults, E. L. Tasset, R. S. Marianelli, L. J. Boucher, *Inorg. Nuclear Chem. Lett* **1975**, *11*, 505.
- [20] K. Oyaizu, A. Haryono, H. Yonemaru, E. Tsuchida, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1998**, *94*, 3393.
- [21] B. Morosin, J. R. Brathovde, *Acta Crystallogr.* **1964**, *17*, 705.
- [22] G. Aromi, J. Telsler, A. Ozarowski, L. C. Brunel, H. M. Soeckli-Evans, J. Krzystek, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 187.
- [23] A. L. Barra, D. Gatteschi, R. Sessoli, G. L. Abbati, A. Cornia, A. C. Fabretti, M. G. Uytterhoeven, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1997**, *36*, 2329.
- [24] C. Mantel, A. Hassan, J. Pecaut, A. Deronzier, M. N. Collomb, C. Duboc-Toia, *J. Am. Chem. Soc* **2003**, *125*, 12337.

- [25] J. Limburg, J. S. Vrettos, R. H. Crabtree, G. W. Brudvig, J. C. de Paula, A. Hassan, A. L. Barra, C. Duboc-Toia, M. N. Collomb, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2001.
- [26] J. F. Kirnen, W. R. Scheidt, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 2081.
- [27] A. Avdeef, J. A. Costamagna, J. P. Facler Jr., *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 1854.
- [28] R. L. Elliot, B. O. West, M. R. Snow, E. R. T. Tiekink, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1986**, *42*, 763.
- [29] S. Mossin, H. O. Sorensen, H. Weihe, J. Glerup, I. Sotofte, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 1096.
- [30] P. A. Daugherty, J. Glerup, P. A. Goodson, D. J. Hodgson, K. Michelsen, *Acta Chem. Scand.* **1991**, *45*, 244.
- [31] M. di Vaira, P. L. Orioli, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1968**, *24*, 1269.
- [32] B. W. Skelton, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1977**, *30*, 2655.
- [33] H.-L. Shyu, H.-H. Wei, G.-H. Lee, Y. Wang, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 915.
- [34] W. R. Scheidt, M. G. Finnegan, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1989**, *45*, 1214.
- [35] R. Wartchow, *Z. Kristallogr., New Cryst. Struct.* **1997**, *212*, 83.
- [36] I. A. Baidina, P. A. Stabnikov, V. I. Alexeev, I. K. Igumenov, S. V. Borisov, *Zh. Strukt. Khim.* **1986**, *27*, 102.
- [37] M. Kabak, A. Elmali, S. Ozbey, O. Atakol, A. Kenar, *Z. Kristallogr.* **1996**, *211*, 831.
- [38] W. Clegg, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1985**, *41*, 1164.
- [39] J. W. Lauher, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 348.
- [40] D. Coucovanis, D. Swenson, N. C. Baenziger, C. Murphy, D. G. Holah, N. Sfarnas, A. Simopoulos, A. Kostikas, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3350.
- [41] J. J. Bour, P. T. Beurskens, J. J. Steggerda, *Chem. Commun.* **1972**, 221.
- [42] D. M. Eichhorn, J. Telsler, C. L. Stern, B. M. Hoffman, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 3533.
- [43] J. S. Haynes, S. J. Rettig, J. R. Sams, R. C. Thompson, J. Trotter, *Can. J. Chem.* **1986**, *64*, 429.
- [44] N. Duran, W. Clegg, L. Cucurull-Sanchez, R. A. Coxall, H. R. Jimenez, J. M. Moratal, F. Lloret, P. Conzalez-Duarte, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4821.
- [45] R. Boca, H. Elias, W. Haase, M. Huber, R. Klement, L. Muller, H. Paulus, I. Svoboda, M. Valko, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *278*, 127.
- [46] D. Taylor, *Aust. J. Chem.* **1978**, *31*, 713.
- [47] E. Cotton, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 423.

- [48] H. Frydendahl, H. Toftlund, J. Becher, J. C. Dutton, K. S. Murray, L. F. Taylor, O. P. Anderson, E. R. T. Tiekink, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4467.
- [49] M. I. Arriortua, T. Rojo, J. M. Amigo, G. Germain, J. P. Declercq, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1982**, *91*, 337.
- [50] J. Cernak, J. Paharova, J. Skorsepa, W. Massa, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 344.
- [51] P. C. Jain, E. C. Lingafelter, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 724.
- [52] C. Ruiz-Perez, P. A. Luis, F. Lloret, M. Julve, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *336*, 131.
- [53] H. Zhang, L. Fang, *Acta Crystallogr., Sect. E. Struct. Rep. Online* **2005**, *61*, m180.
- [54] S. M. Nelana, J. Darkwa, I. A. Guzei, S. F. Mapolie, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 1835.
- [55] A. D. Mighell, C. W. Reimann, A. Santoro, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1969**, *25*, 595.
- [56] T. Grob, B. Neumuller, K. Harms, F. Schmock, A. Greiner, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 1928.
- [57] R. B. Hemholdt, W. Hinrichs, J. Reedijk, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1987**, *53*, 226.
- [58] M. Hvastijova, J. Kozisek, J. Kohout, L. Jager, *J. Coord. Chem.* **1995**, *36*, 195.
- [59] A. Bencini, I. Ciofini, M. G. Uytterhoeven, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *274*, 90.
- [60] D. Gatteschi, L. Sorace, *J. Solid State Chem.* **2001**, *159*, 253.
- [61] M. R. Pederson, S. N. Khanna, *Phys. Rev. B* **1999**, *60*, 9566.
- [62] J. Kortus, M. R. Pederson, T. Baruah, N. Berstein, C. S. Hellberg, *Polyhedron* **2002**, *22*, 1871.
- [63] K. A. Jackson, M. R. Pederson, *Phys. Rev. B* **1990**, *42*, 3276.
- [64] M. R. Pederson, K. A. Jackson, *Phys. Rev. B* **1990**, *41*, 7453.
- [65] J. Krzystek, J. Y. Gregory, J.-H. Park, R. D. Britt, M. W. Weisel, L. C. Brunel, J. Telsler, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4610.
- [66] D. V. Behere, S. Mitra, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 992.
- [67] A. L. Barra, A. Caneshi, A. Cornia, F. Fabrizi de Biani, D. Gatteschi, C. Sangregorio, R. Sessoli, L. Sorace, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5302.
- [68] D. Collison, A. K. Powell, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4735.
- [69] M. J. Knapp, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 281.
- [70] E. Ruiz, S. Alvarez, J. Cano, V. Polo, *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 164110.
- [71] F. Neese, ORCA 2.4-27 ed., Mülheim an der Ruhr (Alemania), **2005**.
- [72] F. Neese, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10213.
- [73] H. A. Jahn, E. Teller, *Proc. Roy. Soc.* **1937**, *A161*, 220.

- [74] R. S. Berry, *J. Chem. Phys.* **1960**, *32*, 933.
- [75] J. C. Bailar Jr., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1958**, *8*, 165.
- [76] A. Cornia, A. C. Fabretti, P. Garrisi, C. Mortalo, D. Bonacchi, D. Gatteschi, R. Sessoli, L. Sorace, W. Wernsdorfer, A. L. Barra, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 1136.
- [77] H. Oshio, N. Hoshino, T. Ito, M. Nakano, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8805.
- [78] C.-Y. Yeh, Y.-L. Chiang, G.-H. Lee, S.-M. Peng, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4096.
- [79] J. Kortus, M. R. Pederson, T. Baruah, N. Bernstein, C. S. Hellberg, *Polyhedron* **2003**, *22*, 1871.
- [80] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571.
- [81] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829.
- [82] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650.
- [83] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
- [84] K. Burke, J. P. Perdew, Y. Wang, in *Electronic Density Functional Theory: Recent Progress and New Directions* (Eds.: J. F. Dobson, G. Vignale, M. P. Das), Plenum, **1998**.
- [85] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*.



## 1. Conclusions

En aquest treball s'ha presentat el marc general de les mesures contínues de forma, que permeten una quantificació senzilla, però acurada, del contingut de forma en compostos de coordinació. S'ha introduït una nova eina dins d'aquest marc, la coordenada generalitzada d'interconversió entre poliedres,<sup>[1]</sup> que permet avaluar en quin punt del camí d'interconversió entre dos poliedres ens trobem, independentment de quina sigui la parella d'estructures de referència emprades.

Aquesta metodologia ha estat emprada per fer l'anàlisi estereoquímica de compostos de coordinació organometàl·lics amb lligands  $\sigma$ -donadors, mostrant-se la seva eficàcia. Pels complexos amb lligands  $\pi$ -donadors, com olefines, alquins i al·lils, es pot obtenir una descripció similar considerant el centroide del lligand  $\pi$ -donador com un vèrtex de coordinació. Emprant aquesta metodologia s'han comparat els lligands diolefina amb lligands bidentats clàssics com la etilendiamina, mitjançant els seus corresponents mos normalitzats. Pels compostos amb lligand ciclopentadié amb coordinació  $\eta^5$ , l'estudi de la seva estereoquímica considerant el centroide de l'anell com un punt de coordinació ha mostrat que els compostos  $[M(\eta^5\text{-Cp})L_3]$  amb metalls de transició del principi del bloc d tenen geometria pseudotetraèdrica, mentre que els complexos amb metalls dels últims grups de les sèries de transició prefereixen una geometria pseudooctaèdrica, existint una gradació en el contingut de forma al avançar per la taula periòdica.<sup>[2]</sup>

Les mesures de forma han estat emprades per estudiar l'estereoquímica de compostos pentacoordinats i tetracoordinats. Per les dues famílies s'han mostrat els corresponents poliedres de referència emprats per la descripció estructural, i pels compostos tetracoordinats s'ha introduït la forma de referència de cavallet, que ha demostrat ser de gran utilitat. S'han presentat els mapes de forma que ens permeten fer els estudis de classificació estructural per compostos  $ML_4$  i  $ML_5$  en funció de la configuració electrònica del metall.

Pels compostos pentacoordinats, s'ha trobat que algunes configuracions prefereixen clarament les geometries piramidals ( $d^1$ ,  $d^2$ ,  $d^6$  i  $d^9$ ) mentre que d'altres tenen percentatges semblants de geometries piramidals i de bipiràmide triangular ( $d^0$ ,  $d^4$ ,  $d^7$  i  $d^{10}$ ). La configuració  $d^8$  és l'única que preferix la geometria de bipiràmide

triangular, excepte quan el compost té dos lligands enllaçats a través del sistema  $\pi$  i tres lligands  $\sigma$  donadors, cas en el qual la geometria de piràmide quadrada és la més habitual.

Pels compostos tetracoordinats l'anàlisi de les estructures per configuració electrònica ens permet extreure unes regles generals: a)  $d^0$ ,  $d^1$ ,  $d^2$ ,  $d^5$  i  $d^{10}$  prefereixen la geometria tetraèdrica; b)  $d^8$  i  $d^9$  prefereixen la geometria quadrada; c)  $d^3$ ,  $d^4$ ,  $d^6$  i  $d^7$  apareixen tant en tetraedre com en quadrat; d) la configuració  $d^9$  té un nombre important d'estructures que es descriuen millor com a punts en el camí de planarització; e) les configuracions  $d^3$ ,  $d^6$  i  $d^{10}$  tenen un nombre important d'estructures que no es descriuen bé ni com a tetraedres, ni com a quadrats, ni com a estructures intermèdies.<sup>[3]</sup>

Per les dues famílies de compostos s'han mostrat les preferències estereoquímiques en funció de les restriccions imposades per lligands multidentats. Les restriccions dels lligands poden forçar determinades geometries, com en el cas dels compostos pentacoordinats, on els lligands pentadentats poden forçar la geometria de pentagon, que no és gens habitual. En els compostos tetracoordinats s'han trobat exemples de compostos que per la seva configuració electrònica haurien de tenir geometria tetraèdrica però que són quadrats per efecte del lligand tetradentat, i s'ha mostrat com es pot modular el grau de tetraedització flexibilitzant el lligand.

Les preferències estructurals trobades en funció de la configuració electrònica pels compostos tetracoordinats han estat estudiades amb l'ajuda de càlculs teòrics. Les corbes de potencial calculades a nivell DFT (amb el funcional B3LYP) pels models  $[\text{MMe}_4]^{n-}$  per les configuracions electròniques  $d^0$  a  $d^{10}$  mostren que per algunes configuracions, els compostos tetracoordinats amb lligands  $\sigma$ -enllaçats tenen un canvi d'estat de spin amb el canvi de geometria el mouren's al llarg del camí de planarització. La distribució experimental d'estructures al llarg del camí de planarització reflecteix correctament els resultats dels càlculs teòrics. S'ha introduït el concepte d'estereospinòmer per aquells compostos en que el canvi d'estereoquímica i d'estat de spin té lloc simultàniament. L'estudi dels factors que modifiquen el desdoblament dels orbitals d en compostos tetracoordinats (tipus de lligand, estat d'oxidació i sèrie de transició del metall) ha permès construir el cub màgic, un

esquema gràfic per l'elecció de l'estat de spin en compostos homolèptics que ha mostrat la seva efectivitat amb nombrosos exemples experimentals.

Les mesures de forma han estat emprades per estudiar com varia el paràmetre de desdoblament a camp zero amb l'entorn de coordinació del metall. S'ha presentat una metodologia teòrica pel càlcul d'aquest paràmetre amb mètodes basats en la teoria del funcional de la densitat. S'han mostrat les correlacions entre els diferents entorns de coordinació per compostos tetracoordinats, pentacoordinats i hexacoordinats i el valor del desdoblament a camp zero. S'ha estudiat la variació d'aquest paràmetre al llarg dels camins d'interconversió i l'efecte de la configuració electrònica en el valor absolut del desdoblament a camp zero.

Tot i que aquest treball s'enmarca dins d'una línia d'investigació d'estudis estructurals, que es complementa amb els estudis estereoquímics fets per mesures contínues de forma en compostos hexa-, hepta- i octacoordinats,<sup>[4]</sup> m'agradaria fer notar que el treball aquí presentat obre les portes a futurs estudis, tant estructurals com de correlació entre l'estructura electrònica del metall i les preferències estereoquímiques en compostos de metalls de transició. També s'obre l'opció a fer estudis per establir correlacions senzilles però acurades entre qualsevol propietat física o química que depengui directament de la geometria del compost i les corresponents mesures de forma.

## 2. Referències

- [1] J. Cirera, E. Ruiz, S. Alvarez, *Chem. Eur. J.* 2006, 12, 3162.
- [2] J. Cirera, E. Ruiz, S. Alvarez, *Organometallics* 2005, 24, 1556.
- [3] J. Cirera, P. Alemany, S. Alvarez, *Chem. Eur. J.* 2004, 10, 190.
- [4] S. Alvarez, P. Alemany, D. Casanova, J. Cirera, M. Llunell, D. Avnir, *Coord. Chem. Rev.* 2005, 249, 1693.

TD CIR  
0700558606