



UNIVERSITAT DE  
BARCELONA

## Estudio teórico de enlaces no clásicos

Andrés Falceto Palacín

**ADVERTIMENT.** La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX ([www.tdx.cat](http://www.tdx.cat)) i a través del Dipòsit Digital de la UB ([diposit.ub.edu](http://diposit.ub.edu)) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX ni al Dipòsit Digital de la UB. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX o al Dipòsit Digital de la UB (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

**ADVERTENCIA.** La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR ([www.tdx.cat](http://www.tdx.cat)) y a través del Repositorio Digital de la UB ([diposit.ub.edu](http://diposit.ub.edu)) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR o al Repositorio Digital de la UB. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR o al Repositorio Digital de la UB (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

**WARNING.** On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX ([www.tdx.cat](http://www.tdx.cat)) service and by the UB Digital Repository ([diposit.ub.edu](http://diposit.ub.edu)) has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized nor its spreading and availability from a site foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository is not authorized (framing). Those rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.



UNIVERSITAT DE  
BARCELONA

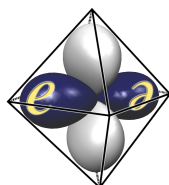
Facultat de Química

Departament de Química Inorgànica i Orgànica, Secció de Química Inorgànica

Programa de doctorado de Química Inorgànica Molecular

## Estudio teórico de enlaces no clásicos

Andrés Falceto Palacín



Grupo de Estructura Electrónica

Director: Dr. Santiago Alvarez Reverter (Departament de Química Inorgànica i Orgànica,  
Secció de Química Inorgànica, Facultat de Química)

Barcelona, Octubre de 2016

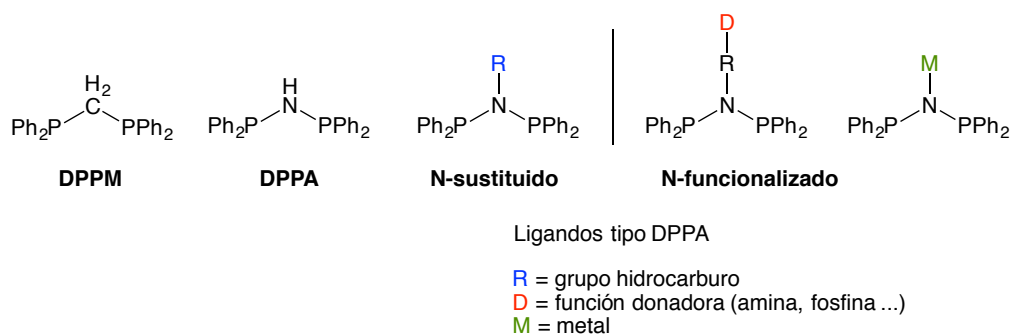
## **CAPÍTULO 8**

---

**Quelación asimétrica de ligandos del tipo bis(difenilfosfino)-amina N-tioéter funcionalizados y efecto de los sustituyentes en la nuclearidad de complejos de hierro(II): estructuras y enlace**



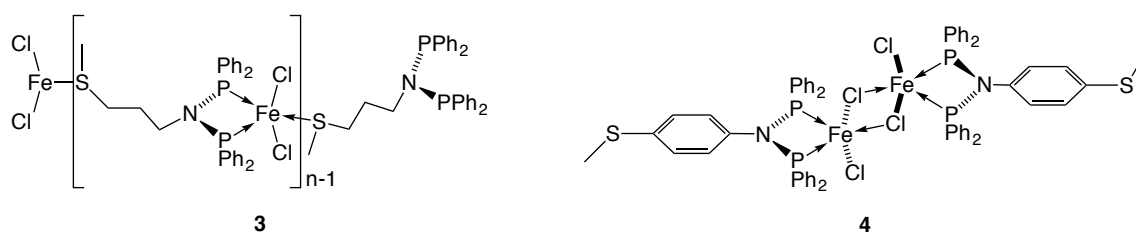
El ajuste fino de la estructura, la reactividad y las propiedades electrónicas y catalíticas de complejos metálicos mediante una elección acertada de ligandos representa un aspecto central de la química de coordinación y explica por qué ligandos con bocados pequeños como el bis(difenilfosfino)amina (DPPA, figura 8.1) y sus análogos N-sustituídos (cuando el sustituyente contiene solamente átomos de C y H) o N-funcionalizados (cuando aparece unido al átomo de N central una función donadora adicional o un metal) (figura 8.1) han atraído un continuo interés en los últimos 20 años. Sus diversas aplicaciones en química de coordinación y en catálisis homogénea y heterogénea han sido repasadas ampliamente en la bibliografía.<sup>1-8</sup> Además de la versatilidad de sus modos de coordinación (i.e., monodentado, puente o quelante) típicos de ligandos con bocados pequeños, analizados principalmente con bis(difenilfosfino)-metano (DPPM) y DPPA (figura 8.1), la N-sustitución en el último, que es más fácil que la C-sustitución en el DPPM, permite la introducción de una gran variedad de grupos que ofrecen una o más funciones donadoras adicionales, ampliando así el surtido de patrones estructurales accesibles en sus compuestos de coordinación.



**Figura 8.1.** Ligandos DPPM y DPPA de bocado pequeño y derivados N-sustituídos y N-funcionalizados del ligando DPPA.

Aprovechando estas posibilidades, se han aislado una gran diversidad de complejos de coordinación mono o polinucleares. El grupo de Braunstein y colaboradores ha publicado previamente la síntesis de complejos metálicos o clústeres mono, di y tetranucleares o de mayor nuclearidad, que implican la unión al metal o metales de ambas fosfinas donadoras, con o sin la participación del N-sustituyente.<sup>9-18</sup> La incorporación de un grupo alcossililo o tioéter en el N-sustituyente ha permitido el anclaje de complejos metálicos en matrices mesoporosas<sup>19-21</sup> o en la superficie de oro de microesferas de Jano, respectivamente.<sup>22</sup>

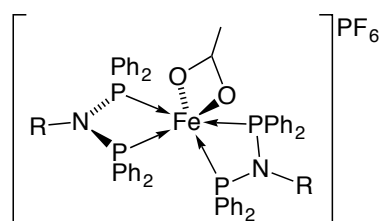
Los complejos de cromo(III) con esos ligandos PN(R)P siguen siendo ampliamente estudiados en la oligomerización catalítica de etileno debido a su excepcional capacidad de producir de forma selectiva (1-)hexeno y/o (1-)octeno cuando se emplean como precatalizadores en combinación con cocatalizadores basados en aluminio.<sup>23-35</sup> Los complejos de haluros de níquel(II) que contienen ligandos del tipo DPPA también son candidatos interesantes para la oligomerización de etileno,<sup>32, 36-38</sup> mientras que sus análogos de paladio(II) han sido usados con éxito en reacciones de acoplamiento catalíticas.<sup>39-47</sup> Muy recientemente, se ha encontrado que una combinación de complejos de Ni(II) dicatiónicos, en los que el centro metálico está bisquelado por dos ligandos N-tioéter-funcionalizados del tipo DPPA, y Zn metálico pueden llevar a cabo fácilmente la activación de enlaces C<sub>sp3</sub>-Cl en condiciones suaves de reacción y obtener especies de iluros mixtos de fosfina-fosfonio.<sup>48</sup>



**Figura 8.2.** Esquema de los complejos de Fe(II) **3** y **4**.

Puesto que el hierro es un metal abundante en la Tierra, barato y no tóxico,<sup>49</sup> sus complejos de coordinación han atraído una creciente atención como alternativas a complejos de metales preciosos en catálisis homogénea.<sup>50-56</sup> Entre las diversas aplicaciones catalíticas de los complejos de hierro, mencionamos la oligomerización catalítica de etileno<sup>57-71</sup> y la polimerización radical por transferencia de átomo o mediada por compuestos organometálicos (ATPR o OMRP, respectivamente).<sup>51, 72-78</sup> Los complejos de Fe(I o II) de baja coordinación y/o con geometrías restringidas por los ligandos también han sido estudiados durante los últimos cinco años por su posible comportamiento como imanes unimoleculares (SMM).<sup>76, 77</sup> Curiosamente, sólo han sido caracterizados estructuralmente unos pocos ejemplos de complejos de Fe coordinados por ligandos del tipo DPPA, tanto N-sustituídos por una cadena de hidrocarburo como por otra función donadora,<sup>79-84</sup> y muchos de ellos han sido estudiados como modelos de la hidrogenasa-[FeFe].<sup>85-90</sup> Estas consideraciones han llevado al grupo de Braunstein y colaboradores<sup>91</sup> a estudiar la posible formación de complejos de hierro(II) a partir de FeCl<sub>2</sub> y ligandos del

tipo DPPA, ya que los complejos de coordinación resultantes podrían ser de interés en magnetismo molecular y/o catálisis. Por ejemplo, la presencia de un grupo tioéter adicional en el N-sustituyente podría dar lugar a (i) interacciones intermoleculares de interés para la comunicación electrónica entre centros metálicos, (ii) la estabilización de las especies catalíticamente activas, deficientes de electrones, en particular mediante hemilabilidad,<sup>92-95</sup> y/o en interacciones favorables con un cocatalizador, (iii) anclaje controlado de moléculas en superficies metálicas.<sup>22, 96</sup> En el estudio realizado por Braunstein y colaboradores se detalla la síntesis y caracterización de complejos obtenidos por reacción de ligandos del tipo DPPA N-sustituídos con FeCl<sub>2</sub> y muestran que, mientras que las estructuras de los ligandos son muy similares, sus complejos, **3** y **4** (figura 8.2), respectivamente, exhiben diferencias considerables. Aunque en ambos casos una coordinación asimétrica de los átomos de fósforo da lugar a la pseudoquelación de sus respectivos ligandos, **3** es un polímero de coordinación, mientras que **4** es un complejo dinuclear. Los complejos bis-quelados [Fe(OAc)(P,P)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub> (**5**, **6**, figura 8.3) también fueron sintetizados para determinar experimentalmente si los factores estéricos podrían ser importantes para la aparición de este enlace M-P tan poco común.



**5:** R = *n*-PrSMe  
**6:** R = *p*-(SMe)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

<sup>a</sup>Nota: la disposición propuesta de los ligandos está basada en el análisis estructural de rayos-X del complejo **6** y la semejanza de los espectros de FT-IR y ESI-MS de los complejos **5** y **6**.

**Figura 8.3.** Síntesis de los complejos de Fe(II) **5** y **6**.<sup>a</sup>

En este capítulo se muestra el análisis teórico llevado a cabo para descubrir las razones electrónicas o estéricas de las diferencias encontradas experimentalmente. Se han llevado a cabo cálculos DFT para un conjunto de complejos de fórmula general [FeCl<sub>2</sub>(SR<sub>2</sub>){R<sup>1</sup>PN(R<sup>2</sup>)P'R<sup>3</sup>}] (R = H, Me; R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> = H, Me, Ph), para entender las razones de la desviación significativa de la esfera de coordinación del hierro respecto del tetraedro así como de la bipirámide trigonal y el grado variable de asimetría de los dos enlaces Fe-P que forman los ligandos pseudoquelantes PN(R)P. Como veremos en la siguiente sección, los factores electrónicos explican muy bien las estructuras observadas, y

los motivos estéricos fueron descartados por el análisis estructural en el estado sólido del complejo bisquelado **6**, que presenta distancias de enlace Fe-P habituales y equivalentes.

### 8.1. Factores responsables de las características estructurales en complejos $[\text{FeCl}_2(\text{SR}_2)\{\text{R}_2^1\text{PN}(\text{R}^2)\text{P}^1\text{R}_2^3\}]$ ( $\text{R} = \text{H, Me; R}^1, \text{R}^2 \text{ y } \text{R}^3 = \text{H, Me, Ph}$ )

Considerando que las dos distancias de enlace P-metal del anillo quelato son generalmente similares en complejos del tipo DPPA, las distancias P-Fe tan diferentes encontradas en **3** y **4** y las geometrías de coordinación del metal inusuales resultantes han dado pie a un análisis teórico del enlace en estos complejos. Vamos a considerar en primer lugar estos compuestos como si contuvieran un centro metálico *P,P*-quelado y trataremos de analizar más tarde el alargamiento inusual de uno de los enlaces metal-fósforo. En general, se espera que los complejos tetracoordinados  $d^6$  de spin alto tengan una geometría tetraédrica con cuatro ligandos  $\sigma$ -donadores y casi tetraédrica con cuatro ligandos  $\pi$ -donadores.<sup>97</sup> Sin embargo, un compuesto modelo con un conjunto de ligandos mixtos,  $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ , tiene la geometría de un tetraedro aplanado (42% a lo largo del camino desde el tetraedro hasta el cuadrado).<sup>98</sup> Tras la incorporación de un ligando amoniaco adicional a la esfera de coordinación de este complejo modelo, el complejo  $[\text{Fe}(\text{NH}_3)\text{Cl}_2]$  pentacoordinado resultante adopta prácticamente una geometría de pirámide cuadrada; es decir, el núcleo  $\text{FeN}_2\text{Cl}_2$  inicial ahora adopta una disposición casi planocuadrada. Otra consecuencia de la asociación del quinto ligando es una elongación de las distancias Fe-Cl de 2.25 a 2.32 Å y de las distancias Fe-N de 2.17 a 2.26 Å.

Pasemos ahora a un modelo más cercano al sistema experimental pero sustituyendo la bis(difenilfosfino)amina por un análogo monodentado e incorporando una versión simplificada del tioéter, en  $[\text{FeCl}_2(\text{SMe}_2)(\text{Ph}_2\text{PNMe}_2)]$  (última entrada en la tabla 8.1). Este complejo con dos ligandos  $\sigma$ -donadores y dos  $\pi$ -donadores también presenta una geometría de tetraedro aplanado, como en nuestro modelo anterior más sencillo, pero ahora sólo a un 24% a lo largo del camino hasta el cuadrado. Si a continuación incorporamos el ligando N-metilo-sustituido bis(difenilfosfino)amina en  $[\text{FeCl}_2(\text{SMe}_2)\{\text{Ph}_2\text{PN}(\text{Me})\text{PPh}_2\}]$ , se observa una débil coordinación del segundo fósforo donador, con una distancia Fe-P de 2.70 Å, mucho más larga que la del fósforo totalmente coordinado (2.43 Å) y en buena concordancia con los dos valores experimentales encontrados en las estructuras **3** y **4** (2.76 y 2.80 Å).



R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	notas <sup>a</sup>	P-M-P <sup>ab</sup>	P-N-P'	Fe-P	Fe-P'	Fe-S	Δd
H	Ph	Me	Me		69.3	107.7	2.454	2.517	2.750	0.063
Me	Me	Me	Me	c	74.4	106.7	2.142	2.221	2.231	0.079
Me	Me	Me	Me	d	73.9	98.1	2.155	2.229	2.303	0.074
H	H	Me	Me		69.1	108.5	2.458	2.528	2.739	0.070
H	H	Hq	Me		69.3	110.9	2.473	2.554	2.729	0.081
Me	Ph	Me	Me		68.7	108.1	2.464	2.557	2.606	0.093
H	Me	Me	Me		70.0	108.1	2.428	2.523	2.748	0.095
H	Me	H	Me		70.0	111.1	2.444	2.559	2.734	0.115
Me	H	Me	Me		68.5	108.9	2.456	2.578	2.599	0.122
Me	Me	Me	Me	min <sup>e</sup>	69.1	108.5	2.432	2.565	2.609	0.133
Me	Me	Me	Me	TS <sup>f</sup>	69.3	107.7	2.481	2.483	2.689	0.002
Me	H	H	Me		68.7	111.5	2.468	2.613	2.592	0.145
Me	Me	H	Me		69.3	111.8	2.446	2.612	2.598	0.166
H	Ph	Me	Ph		68.8	108.9	2.426	2.610	2.773	0.184
H	Me	Me	Ph		68.6	108.5	2.411	2.621	2.777	0.210
H	Me	Me	H		68.4	109.5	2.416	2.635	2.689	0.219
H	H	Me	Me		67.6	109.3	2.435	2.656	2.675	0.221

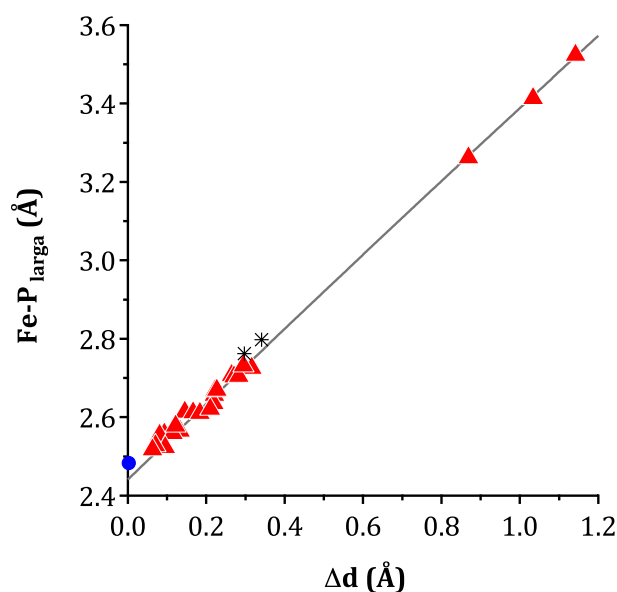
**Tabla 8.1.** Ángulos de enlace (grados) y distancias de enlace (Å) calculados para varios complejos modelo  $[\text{FeX}_2(\text{SR}_2)\{\text{R}_2^1\text{PN}(\text{R}^2)\text{P}'\text{R}_2^3\}]$  en el estado de spin alto, (parte 1).

R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	notas <sup>a</sup>	P-M-P <sup>b</sup>	P-N-P'	Fe-P	Fe-P'	Fe-S	Δd
H	H	H	Ph		68.1	111.3	2.446	2.668	2.734	0.222
H	Ph	H	Ph		68.7	112.5	2.442	2.669	2.736	0.227
H	H	H	H		67.7	112.1	2.442	2.707	2.664	0.265
Me	Ph	Me	Ph		67.6	109.9	2.432	2.703	2.609	0.271
		<b>3 (exp.)</b>			64.5	111.7	2.457	2.798	2.580	0.341
H	Me	H	H		68.2	112.2	2.422	2.705	2.674	0.283
H	Ph	H	H		67.6	112.0	2.436	2.731	2.662	0.295
Me	Me	Me	Ph		67.3	109.4	2.409	2.725	2.611	0.316
Me	Me	H	H		61.5	118.3	2.393	3.262	2.511	0.869
Me	H	Me	H		57.6	114.6	2.379	3.413	2.493	1.034
Me	H	H	H		57.2	119.2	2.382	3.524	2.489	1.142
Me	Me	Me <sub>2</sub>		g	57.2	119.2	2.382	3.524	2.489	1.142

<sup>a</sup>X = Cl<sup>-</sup> a menos que se especifique lo contrario. <sup>b</sup>El ángulo de bocado P-M-P' promedio para ligandos bidentados R<sub>2</sub><sup>1</sup>PN(R<sup>2</sup>)P'R<sub>2</sub><sup>3</sup> en las estructuras encontradas en la CSD es 71(2)<sup>o</sup>; los ángulos de bocado publicados para los ligandos DRPM, DRPE y DRPP<sup>97</sup> son 72(2), 86(3) y 93(4)<sup>o</sup>, respectivamente. <sup>c</sup>X = CN<sup>-</sup> (spin bajo). <sup>d</sup>Spin bajo. <sup>e</sup>Mínimo de energía. <sup>f</sup>Estado de transición. <sup>g</sup>Complejo tetracoordinado [FeCl<sub>2</sub>(SR<sub>2</sub>)(R<sub>2</sub><sup>1</sup>PNMe<sub>2</sub>)].

**Tabla 8.1.** Ángulos de enlace (grados) y distancias de enlace (Å) calculados para varios complejos modelo [FeX<sub>2</sub>(SR<sub>2</sub>){R<sub>2</sub><sup>1</sup>PN(R<sup>2</sup>)P'R<sub>2</sub><sup>3</sup>}] en el estado de spin alto, (parte 2).

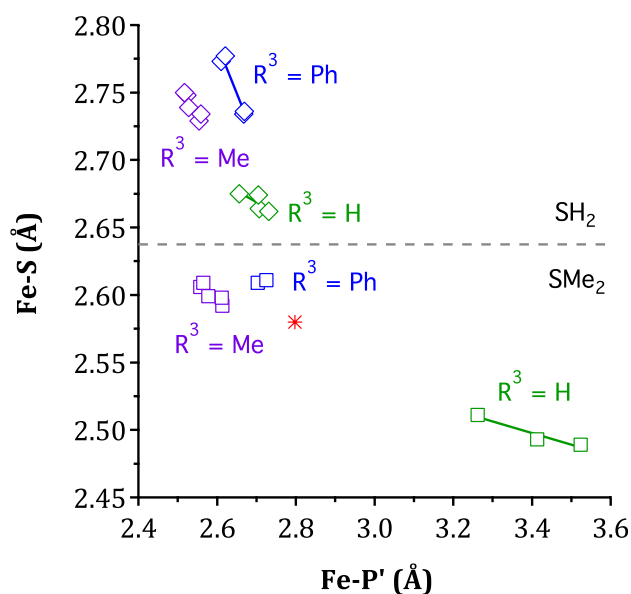
Para descubrir los motivos de un enlace asimétrico de este tipo, empezamos por la optimización de un modelo muy simplificado del complejo **3** en el que todos los sustituyentes son reemplazados por átomos de hidrógeno. A continuación se ha estudiado el efecto de diversos patrones de sustitución en una serie de 24 moléculas de fórmula general  $[\text{FeCl}_2(\text{SR}_2)\{\text{R}_2^1\text{PN}(\text{R}^2)\text{P}'\text{R}_2^3\}]$  en el estado de spin alto, donde  $\text{R} = \text{H}, \text{Me}$ ;  $\text{R}^1, \text{R}^2$  y  $\text{R}^3 = \text{H}, \text{Me}, \text{Ph}$  y algunos parámetros geométricos relevantes se presentan en la tabla 8.1. Una tendencia significativa en esta serie de complejos es la presencia de un grado variable de asimetría en los dos enlaces Fe-P, calibrado por la diferencia entre las dos distancias  $\Delta d$  (figura 8.4) con valores entre 0.07 y 0.32 Å para muchos de ellos, en excelente concordancia con los datos experimentales para **3** y **4**,<sup>91</sup> mientras que tres complejos con  $\text{R} = \text{Me}$  y  $\text{R}^3 = \text{H}$  presentan una asimetría mucho mayor.



**Figura 8.4.** Distancia Fe-P' larga en los complejos de spin alto  $[\text{FeCl}_2(\text{SR}_2)\{\text{R}_2^1\text{PN}(\text{R}^2)\text{P}'\text{R}_2^3\}]$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{Me}$ ;  $\text{R}^1, \text{R}^2$  y  $\text{R}^3 = \text{H}, \text{Me}, \text{Ph}$ ) representado en función del grado de asimetría entre las dos distancias de enlace Fe-P ( $\Delta d$ ) en difosfinoaminas bidentadas (triángulos rellenos), optimizadas a nivel BP86, que incluyen un estado de transición para  $[\text{FeCl}_2(\text{SMe}_2)\{\text{Me}_2\text{PN}(\text{Me})\text{PMe}_2\}]$  (círculos rellenos) y los correspondientes valores en las estructuras experimentales **3** y **4** (asteriscos). Los parámetros geométricos vienen dados en la tabla 8.1.

La correlación entre  $\Delta d$  y Fe-P' indica que los diferentes patrones de sustitución en la difosfinoamina dan como resultado una rotación más o menos rígida del esqueleto P-N-P' alrededor del átomo de Fe que acorta la distancia Fe-P y al mismo tiempo alarga la distancia Fe-P', dando lugar a grados variables de asimetría en el anillo quelato.

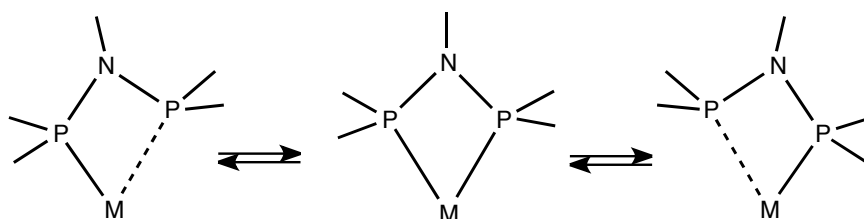
Si observamos las variaciones de las distancias Fe-S y Fe-P' cuando sólo se cambia uno de los cuatro sustituyentes, llegamos a la conclusión de que los sustituyentes en el átomo de fósforo más fuertemente enlazado ( $R^1$ ) y en el átomo de nitrógeno ( $R^3$ ) tienen un efecto menor, mientras que los del sulfuro (R) o los del átomo de fósforo más débilmente enlazado ( $R^2$ ) afectan fuertemente a esas distancias. Por tanto, hemos agrupado las moléculas de acuerdo a la naturaleza del tioéter,  $SMe_2$  o  $SH_2$ , y el sustituyente  $R^3$  en P' (figura 8.5). Puede verse claramente que (a) el carácter donador más fuerte de  $SMe_2$  da como resultado un debilitamiento sistemático del enlace Fe-P' *trans* y (b) la naturaleza de  $R^3$  afecta a la fuerza del enlace Fe-P' en el orden  $H < Ph < Me$ , es decir, de acuerdo al incremento de la basicidad de la fosfina, y a la inversa para el enlace Fe-S. En resumen, estos resultados indican una fuerte influencia *trans* mutua entre los enlaces Fe-S y Fe-P', cuya fuerza está modulada por las propiedades de donación de electrones de los sustituyentes en estos átomos. Consecuentemente, las distancias Fe-P' prácticamente no enlazantes más largas que 3.0 Å (i.e., los complejos quelato más asimétricos) corresponden a aquellos casos en los que un grupo  $PH_2$  donador pobre ocupa una posición *trans* respecto a un ligando  $SMe_2$  donador más fuerte.



**Figura 8.5.** Representación gráfica de la distancia de enlace Fe-P' larga vs. las distancias de enlace Fe-S en las series de complejos  $[FeCl_2(SR_2)\{R_2^1PN(R^2)P'R^3\}]$  ( $R = H, Me; R^1, R^2, R^3 = H, Me, Ph$ ) calculados. El asterisco indica los valores experimentales para **3**.

El grado variable de asimetría del anillo quelato difosfinoamina en el grupo de complejos modelo de Fe(II) estudiados sugiere una superficie de energía potencial más bien

plana para el intercambio de los átomos de P coordinados más fuerte y más débilmente pasando a través de un estado de transición simétrico (figura 8.6). Hemos sido capaces de caracterizar el estado de transición para el complejo permetilado ( $R^1 = R^2 = R^3 = \text{Me}$ ), que aparece en el extremo simétrico ( $\Delta d \approx 0$ ) de la figura 8.4, bien alineado con la tendencia general mostrada por los mínimos de energía calculados. La estructura del estado de transición se desvía de la bipirámide trigonal sólo debido al pequeño ángulo de bocado del ligando quelatante ( $\text{P-Fe-P} = 69^\circ$ ), y la barrera de energía libre para un proceso de este tipo se estima en  $\Delta G^\ddagger = 3.2 \text{ kcal.mol}^{-1}$ .

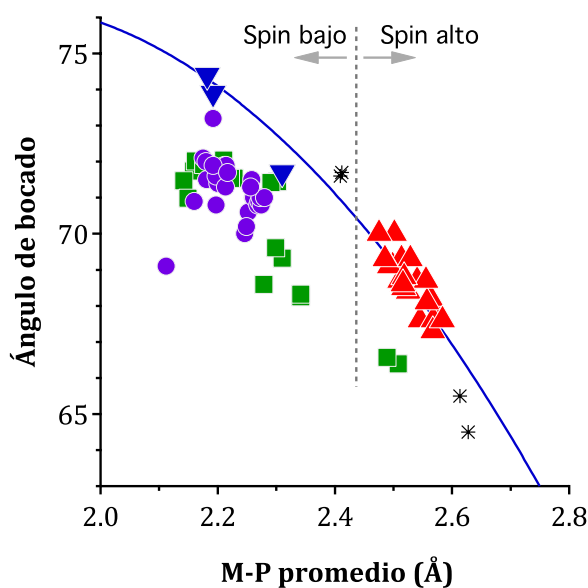


**Figura 8.6.** Interconversión entre dos átomos de fósforo de los ligandos del tipo DPPA coordinados asimétricamente.

Observamos que los complejos menos impedidos estéricamente que contienen ligandos bidentados sustituidos simétricamente  $[\text{FeCl}_2(\text{SH}_2)(\text{H}_2\text{PNHPH}_2)]$  y  $[\text{FeCl}_2(\text{SMe}_2)\{\text{Me}_2\text{PN}(\text{Me})\text{PMe}_2\}]$  muestran una coordinación significativamente asimétrica, descartando así la congestión estérica como la razón principal para esa asimetría. Esta conclusión se basa en la caracterización estructural del complejo **6**, un complejo catiónico de Fe(II) bisquelado por dos ligandos **2** y quelado además por un ligando acetato. A pesar de presentar una esfera de coordinación más congestionada estéricamente y de este modo anticipando la mayor repulsión estérica, no se ha observado ninguna distancia de enlace Fe-P poco común. Todas estas observaciones indican que las razones detrás de este tipo de unión asimétrica son, en origen, electrónicas. El modo de coordinación simétrico más común encontrado en otros complejos del mismo ligando bidentado aparecen aquí sólo como un estado de transición entre dos formas asimétricas.<sup>22,36,48</sup>

Después de haber analizado los efectos electrónicos y estéricos de los sustituyentes en la asimetría del anillo quelato en nuestros complejos de Fe(II) de spin alto calculados, ahora tenemos que comparar estos resultados con los datos experimentales y calculados para las especies de spin bajo. Nuestros cálculos para el estado excitado de spin bajo del complejo permetilado ( $R = R^1 = R^2 = R^3 = \text{Me}$ , tercera entrada en la tabla 8.1) y para el estado fundamental de spin bajo del complejo análogo con ligandos cianuro reemplazando

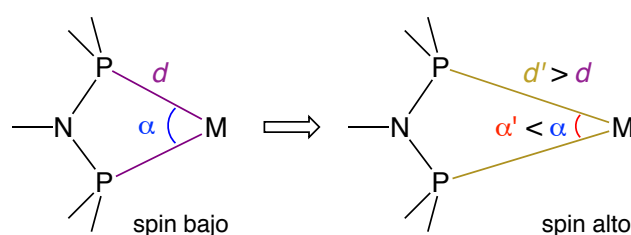
los ligandos cloruro (segunda entrada en la tabla 8.1) dan lugar a distancias de enlace Fe-P más cortas y una asimetría algo más pequeña del quelato (con  $\Delta d \leq 0.08 \text{ \AA}$ ), características que aparecen también en el complejo **6**. Aunque no hemos encontrado ningún precedente de complejos de Fe(II) pentacoordinados con ligandos PNP, todos los complejos de Fe(II) hexacoordinados, compuestos pentacoordinados con hierro y otros estados de oxidación y complejos con otros metales en un estado de spin bajo presentan características de enlace similares, como se puede ver en la figura 8.7 (datos proporcionados en el anexo 8.3).



**Figura 8.7.** Representación gráfica de las distancias promedio de enlace Fe-P y los ángulos de bocado en las series de complejos de Fe(II) de spin alto (triángulo) y de spin bajo (triángulo relleno invertido) con ligandos  $\text{SR}_2$  y  $\text{R}_2^1\text{PN}(\text{R}^2)\text{PR}_2^3$  (tabla 8.1). Los datos experimentales para los complejos de hierro (círculos) y otros metales (cuadrados) también se muestran por comparación. Los compuestos **3-6** están representados por asteriscos, y la línea continua corresponde a un ajuste de mínimos cuadrados de los valores calculados (tres puntos con  $\text{M-P} > 2.8 \text{ \AA}$  que no se muestran han sido incluidos en el ajuste).

En la figura 8.7 podemos ver una clara línea divisoria entre los complejos de spin bajo y spin alto, independientemente del átomo metálico, su estado de oxidación y su número de coordinación. Sorprendentemente, los dos anillos quelato PNP en un compuesto de Cr(II) de spin alto<sup>99</sup> aparecen en la misma región que los complejos de Fe(II) de spin alto. Un ángulo de bocado más pequeño asociado a distancias metal-ligando más largas es una consecuencia bien conocida del bocado aproximadamente rígido de los ligandos bidentados.<sup>100-102</sup> Sin embargo, nos encontramos con que en esta familia, los ligandos parecen ser más flexibles de lo esperado, ya que los ángulos de bocado P-Fe-P'

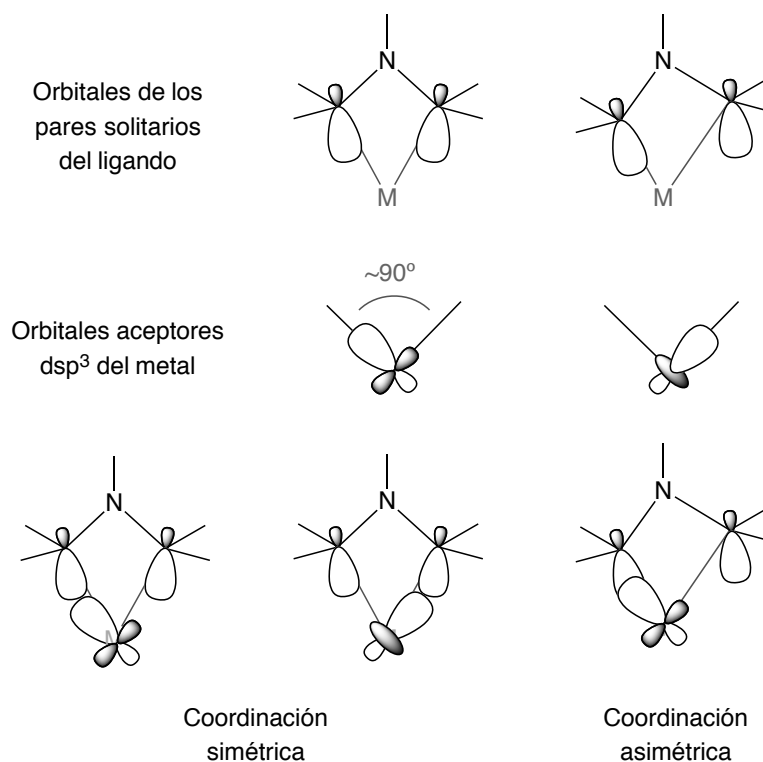
varían entre 64 y 74° en todos los compuestos analizados (independientemente del estado de spin y de manera similar en las estructuras calculadas y experimentales), mientras que el ángulo de enlace P-N-P varía el doble, entre 92 y 112° (92-103° para los complejos de spin bajo, 107-112° para los complejos de spin alto, incluyendo los valores tanto experimentales como calculados), como se muestra esquemáticamente en la figura 8.8. Observamos que los ángulos de bocado encontrados, que son similares a aquellos topológicamente equivalentes en los complejos difosfina DPPM, 72(2)°,<sup>101</sup> son bastante pequeños en comparación con el ángulo de enlace P-M-P ideal para un modo de coordinación ecuatorial-axial en una bipirámide trigonal (90°) y para un modo de coordinación basal-basal en una pirámide cuadrada (86°). También los ángulos de enlace P-N-P son más pequeños que los encontrados para los ligandos libres (hemos calculado 121.9° para DPPA, y seis ligandos PNP no coordinados encontrados en la CSD, con la misma conformación que cuando están quelados, presentan ángulos en el intervalo de 111-125°), especialmente en los compuestos de spin bajo.



**Figura 8.8.** Diferencias geométricas en el anillo quelato formado por ligandos PNP entre los estados de spin bajo y spin alto de complejos de metales de transición: una distancia M-P promedio elevada se asocia a un ángulo P-M-P más pequeño y un ángulo P-N-P más grande (ver también la figura 8.7).

Por lo tanto, podemos plantear la hipótesis de que podría existir un desajuste entre la orientación de los orbitales de los pares solitarios del fósforo y los orbitales aceptores del metal. Para estimar la orientación de los pares solitarios en los átomos de P en el ligando bidentado, hemos llevado a cabo una optimización de la geometría para una versión monoprotonada del DPPA, que forma ángulos de enlace H-P-N y P-N-P de 101.0 y 122.5°, respectivamente. A partir de esos valores hemos estimado el ángulo de bocado ideal para un anillo quelato a 35.5°, mucho más pequeño incluso que el menor de los ángulos de bocado experimentales. Dado que los orbitales de los pares solitarios interactúan con dos orbitales del bloque d distintos, convenientemente hibridados con orbitales s y p (figura 8.9), el modo de coordinación pseudoquelado asimétrico encontrado permite una mejora del solapamiento con uno de los orbitales aceptores a costa de perder

algo del pobre solapamiento inicial con el otro orbital aceptor, como se muestra esquemáticamente en la figura 8.9.



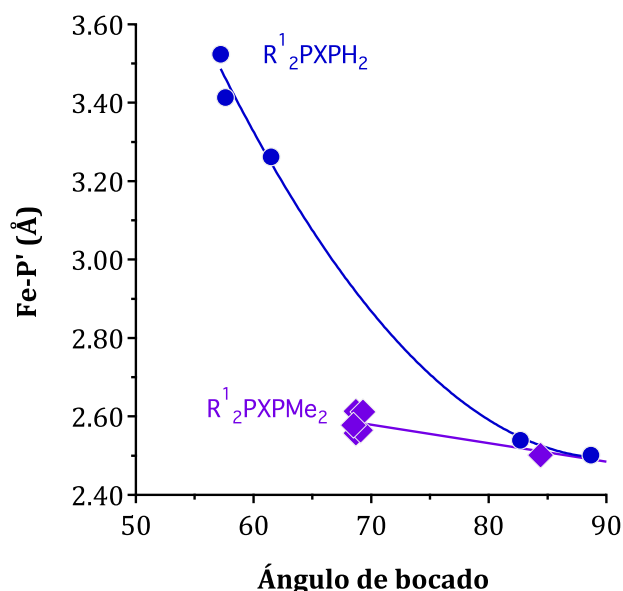
**Figura 8.9.** Orientación de los orbitales de los pares solitarios de ligandos del tipo DPPA (superior), de los híbridos  $dsp^3$  del metal (centro), y desajuste de la orientación de los dos tipos de orbitales (inferior).

Para verificar la validez de esta explicación, hemos optimizado las geometrías de moléculas similares que presentan difosfinas bidentadas con ángulos de bocado más grandes que se ajustan mejor con los poliedros de coordinación ideales, es decir, DPPE y bis(difenilfosfino)propano (DPPP), cuyos ángulos de bocado son  $86(3)^\circ$  y  $93(4)^\circ$ , respectivamente.<sup>101</sup> Los resultados, que se muestran en la tabla 8.2 y representados junto con los complejos difosfinoamina en la figura 8.10, indican claramente un grado de asimetría de los enlaces Fe-P mucho más pequeño en el caso de los ligandos con bocados más grandes.



$R^1, R^3$	$n$	P-M-P'	Fe-P	Fe-P'	Fe-S
H	2	82.7	2.428 (2.38)	2.539 (3.52)	2.603 (2.49)
	3	88.7	2.417	2.501	2.633
Me	2	84.4	2.420 (2.45)	2.501 (2.61)	2.647 (2.60)
	3	92.6	2.406	2.478	2.686

**Tabla 8.2.** Ángulos de bocado (grados) y distancias de enlace (Å) calculados para complejos modelo con difosfinas que forman anillos de cinco y seis miembros, de fórmulas  $[\text{FeCl}_2(\text{SMe}_2)\{\text{R}_1^2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{P}'\text{R}_2^3\}]$ , comparados con los valores para ligandos análogos del tipo DPPA en  $[\text{FeCl}_2(\text{SMe}_2)\{\text{R}_2^1\text{PN}(\text{H})\text{P}'\text{R}_2^3\}]$  (con  $\text{R}^1, \text{R}^3 = \text{H}, \text{Me}$ ) dados entre paréntesis.



**Figura 8.10.** Dependencia de la distancia de enlace Fe-P' larga en el ángulo de bocado en las series de complejos  $[\text{FeCl}_2(\text{SMe}_2)(\text{R}_2^1\text{PXP}_2\text{H}_2)]$  (círculos) y  $[\text{FeCl}_2(\text{SMe}_2)(\text{R}_2^1\text{PXP}_2\text{Me}_2)]$  (rombos), con  $\text{X} = \text{NMe}, \text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_3\text{H}_6$ ;  $\text{R}^1 = \text{H}, \text{Me}, \text{Ph}$ .

Nuestros resultados muestran que los ligandos bidentados análogos con un bocado más grande dan lugar a una unión más fuerte del segundo átomo de fósforo (i.e., un modo quelante más simétrico) y el debilitamiento resultante del enlace Fe-S en posición *trans*. Esta tendencia llega al extremo de que para el DPPE y el DPPP ( $n = 2, 3$ ;  $\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{Ph}$ ), la estructura optimizada deriva en la disociación del ligando en *trans*, dando lugar a complejos tetracoordinados en los que las difosfinas están simétricamente coordinadas. Sin embargo, se debe tener en cuenta que con estos ligandos todavía persiste un grado de asimetría no

despreciable, que sugiere que el átomo de sulfuro fuertemente donador en posición *trans* también es responsable en parte del débil enlace Fe-P'.

Si un ángulo de bocado demasiado pequeño produce una incompatibilidad orbital entre el ligando bidentado y el átomo metálico, ahora está claro que este efecto es más pronunciado en los complejos de spin alto que en los de spin bajo (figura 8.7). Estos últimos presentan en todos los casos grados de asimetría mucho más pequeños ( $\Delta d \leq 0.08 \text{ \AA}$ ) que los de spin alto ( $0.07 \leq \Delta d \leq 1.14 \text{ \AA}$ ), con la única excepción de un complejo de Ru,<sup>103</sup> en la región de distancias M-P cortas y solapándose un poco con la región de los valores calculados para los complejos de Fe de spin alto, debido probablemente al impedimento estérico de sus dos ligandos DPPA.

## 8.2. Conclusiones

En este capítulo, hemos discutido ejemplos que muestran cómo cambios sutiles en un ligando pueden resultar en la formación de complejos con estructuras muy diferentes. De este modo, a pesar de la semejanza entre los dos ligandos de bocado pequeño  $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{SMe}$  (**1**) y  $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(p\text{-C}_6\text{H}_4)\text{SMe}$  (**2**), sus complejos de Fe(II)  $[\text{FeCl}_2(\mathbf{1})]_n$  (**3**) y  $[\text{FeCl}_2(\mathbf{2})]_2$  (**4**) adoptan estructuras muy diferentes en el estado sólido, aunque han sido obtenidos por Braunstein y colaboradores bajo condiciones sintéticas y de cristalización rigurosamente similares. Mientras **3** es un polímero de coordinación en el que el ligando **1** actúa como un *P,P*-pseudoquelato y un (*P,P*),*S*-puente, **4** es un dímero cloruro-puente en el que el ligando **2** actúa sólo como un *P,P*-pseudoquelato.

Nuestro estudio teórico ha encontrado que esta diferencia se debe a la diferente naturaleza del espaciador entre el átomo de nitrógeno y el grupo SMe, que es flexible en **3** pero rígido en **4**. Un examen de las estructuras en estado sólido ha descartado una explicación basada en efectos de empaquetamiento. Ha sido interesante encontrar que en ambos complejos una distancia de enlace Fe-P es inusualmente larga, conduciendo a un comportamiento asimétrico del ligando difosfina de bocado pequeño potencialmente quelatante. Los resultados de un análisis teórico y del análisis estructural del complejo más impedido estéricamente  $[\text{Fe}(\text{OAc})(\mathbf{2})_2]\text{PF}_6$  (**6**) han concluido que factores electrónicos y no estéricos explican estas características inusuales. Nuestros cálculos DFT en los complejos de hierro(II) de spin alto de fórmula general  $[\text{FeCl}_2(\text{SR}_2)\{\text{R}_2^1\text{PN}(\text{R}^2)\text{PR}_2^3\}]$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{Me}$ ;  $\text{R}^1, \text{R}^2 \text{ y } \text{R}^3 = \text{H}, \text{Me}, \text{Ph}$ ) revelan la existencia de un grado variable de asimetría de los dos enlaces Fe-P, calibrado por valores en el intervalo de 0.07-0.32 Å para la diferencia de

distancias  $\Delta d$ . Una correlación entre  $\Delta d$  y la distancia Fe-P' más larga indica una rotación rígida del esqueleto del ligando PNP alrededor de los átomos de Fe desde una coordinación casi simétrica a una fuertemente asimétrica. El intercambio entre las posiciones de los dos átomos de P puede proceder a través de un estado de transición simétricamente coordinado, con una energía libre de activación calculada de 3.2 kcal.mol<sup>-1</sup>.

Un análisis de una variedad de patrones de sustitución de los ligandos tioéter y difosfinoamina muestra que los sustituyentes en el átomo de fósforo más fuertemente enlazado y en el átomo de N tienen un efecto menor en las distancias de enlace Fe-S y Fe-P, mientras que los sustituyentes en el P débilmente enlazado o en el átomo de azufre afectan considerablemente esas dos distancias. De este modo, el carácter básico más fuerte del SMe<sub>2</sub>, en comparación con el SH<sub>2</sub>, da como resultado un debilitamiento sistemático del enlace Fe-P' en *trans*, y la naturaleza de los sutituyentes en el fósforo débilmente enlazado favorece enlaces Fe-P' más fuertes en el orden Me > Ph > H, indicando una fuerte influencia *trans* de los enlaces Fe-S y Fe-P', que hace a uno de ellos más débil conforme el otro se vuelve más fuerte y viceversa. La influencia de los sustituyentes en esos dos átomos donadores se asocia con los efectos inductivos que modulan su basicidad, mientras que los efectos estéricos pueden descartarse dentro de la amplia familia de modelos computacionales utilizados.

El complejo modelo de spin bajo [Fe(CN)<sub>2</sub>(SMe<sub>2</sub>)(Me<sub>2</sub>PN(Me)PMe<sub>2</sub>)] y el estado excitado de spin bajo de [FeCl<sub>2</sub>(SMe<sub>2</sub>)(Me<sub>2</sub>PN(Me)PMe<sub>2</sub>)] presentan distancias Fe-P más cortas y una quelación mucho más simétrica del ligando PNP que la encontrada para los complejos de spin alto estudiados. Un análisis estructural de los complejos con ligandos PNP muestra que nuestras conclusiones se pueden hacer más generales: los complejos de spin bajo con estos ligandos tienen distancias Fe-P más cortas y una quelación más simétrica que los de spin alto, independientemente de la naturaleza del metal, su estado de oxidación y su número de coordinación.

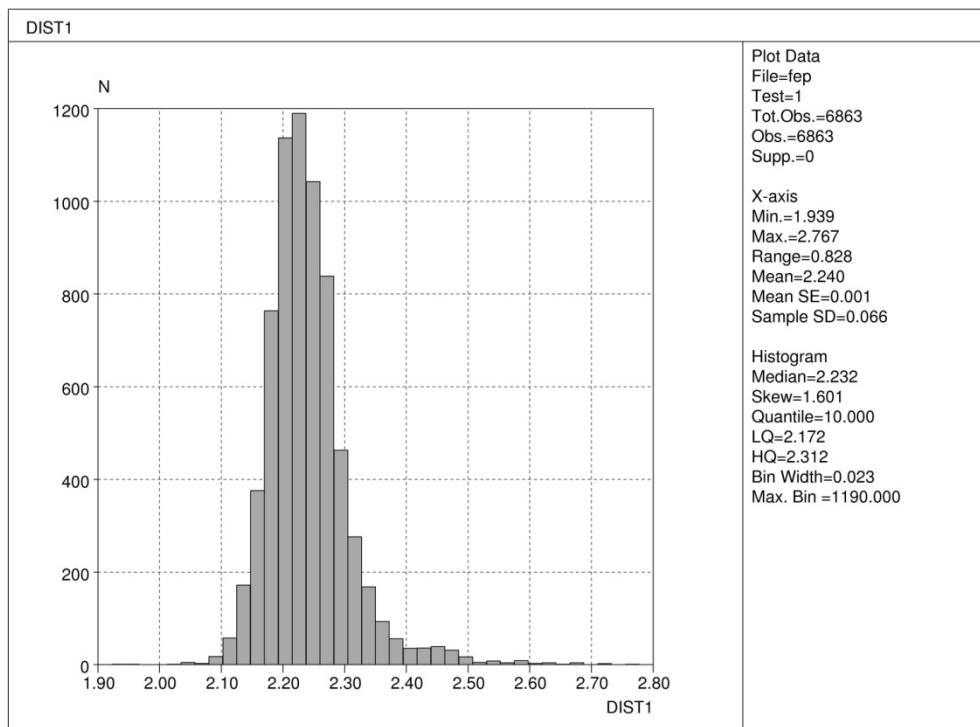
Se ha encontrado que el modo de enlace asimétrico de los ligandos PN(R)P se debe al desajuste entre la orientación de los orbitales del par solitario del fósforo y los orbitales aceptores del metal pero también a la fuerte influencia *trans* del ligando tioéter. El desajuste orbital se debe atribuir a los pequeños ángulos de bocado, ya que existen ligandos similares con ángulos de bocado mayores que presentan un grado mucho más pequeño de asimetría del anillo quelato. Otra consecuencia de los anillos quelato más simétricos con distancias de enlace Fe-P' más cortas es un debilitamiento del enlace Fe-S en *trans*.

En vista de la versatilidad de la química de coordinación observada en el trabajo de este capítulo con los ligandos de bocado pequeño funcionales **1** y **2**, se debe llevar a cabo más trabajo para extender el estudio de su comportamiento a otros metales de transición capaces de presentar esferas de coordinación variables.

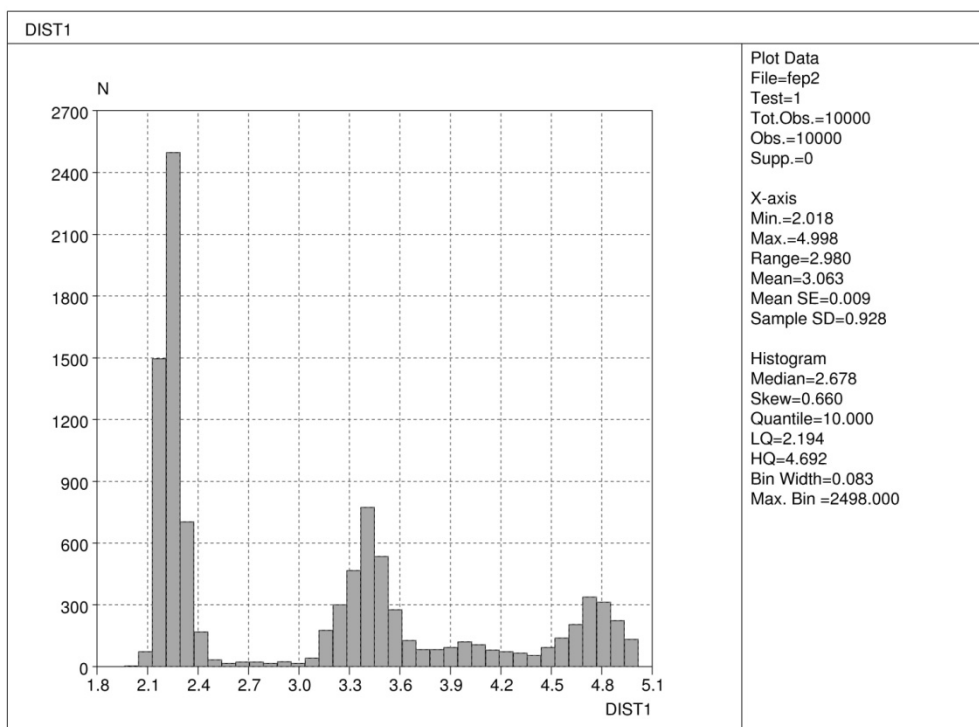
### 8.3. Apéndice

Todos los cálculos han sido llevados a cabo con el código Gaussian09<sup>104</sup> a nivel DFT, utilizando el método BP86 que adopta los funcionales de intercambio de Becke<sup>105</sup> y correlación de Perdew.<sup>106</sup> Este funcional no híbrido resuelve los problemas encontrados con otros funcionales en la descripción de las distancias de enlace calculadas y la asimetría (descrita como la diferencia entre las dos distancias Fe-P,  $\Delta d$ ), dando resultados altamente coherentes en comparación con las estructuras experimentales (ver anexos 8.1, 8.2 y 8.3). Hay que decir que una gran cantidad de cálculos con los funcionales B3LYP y B97D dieron resultados cualitativamente coherentes con los de BP86 mostrados en este capítulo. Se ha utilizado el conjunto de funciones de base triple- $\zeta$  propuesta por Schäfer y colaboradores<sup>107</sup> para todos los átomos. Todos los mínimos de energía y un estado de transición fueron caracterizados por análisis vibracional.

Anexo 8.1. Histograma que muestra el intervalo de distancias de enlace Fe-P en las estructuras encontradas en la CSD (versión 5.35). En  $x$ , la distancia Fe-P y en  $y$ , el número de ejemplos caracterizados estructuralmente



Anexo 8.2. Histograma que muestra el intervalo de contactos Fe-P (enlaces entre 2.05 y 2.50 Å (ver anexo 8.1 para más detalles), e interacciones entre 3.10 y 5.00 Å) en las estructuras encontradas en la CSD (versión 5.35). En el eje  $x$ , la distancia Fe-P y en el eje  $y$ , el número de ejemplos caracterizados estructuralmente



**Anexo 8.3. Ángulos de bocado (grados), distancias M-P (Å) y asimetría de la distancia M-P ( $\Delta d$ ) en las estructuras de complejos PNP encontrados en la CSD (versión 5.35) y representados en la figura 8.7 de este capítulo**

Refcode	M	P-M-P	M-P <sub>prom</sub>	M-P <sub>larga</sub>	M-P <sub>corta</sub>	$\Delta d$
CEYGUK	Fe1	71.0	2.260	2.264	2.257	0.007
CEYGUK	Fe2	70.8	2.264	2.270	2.258	0.012
CEYHAR	Fe1	70.6	2.252	2.259	2.244	0.015
CEYHAR	Fe1	71.0	2.261	2.265	2.257	0.008
CEYHEV	Fe1	71.5	2.181	2.192	2.171	0.021
HIGQEV	Fe1	72.1	2.175	2.181	2.170	0.011
HIGQIZ	Fe1	71.9	2.211	2.219	2.202	0.017
HIGQIZ	Fe2	71.8	2.199	2.194	2.204	0.010
HIGQIZ	Fe1	71.4	2.206	2.208	2.203	0.005
HIGQIZ	Fe2	71.4	2.200	2.212	2.188	0.024
SEZXOM	Fe1	72.0	2.180	2.183	2.177	0.006
AWIDAM	Fe1	70.8	2.268	2.287	2.250	0.037
AWIDAM	Fe2	70.9	2.270	2.284	2.255	0.029
AWIDAM	Fe3	71.0	2.273	2.288	2.259	0.029
AWIDAM	Fe2	70.8	2.274	2.280	2.269	0.011
AWIDEQ	Fe1	71.0	2.272	2.282	2.262	0.020
AWIDEQ	Fe2	71.0	2.280	2.287	2.272	0.015
FPMAFE10	Fe1	69.1	2.112	2.113	2.111	0.002
FUYBUW	Fe1	70.8	2.197	2.200	2.193	0.007
KUHZOC	Fe1	73.2	2.192	2.197	2.187	0.010
NANWII	Fe1	71.9	2.214	2.215	2.214	0.001
REGPEY	Fe1	71.6	2.197	2.206	2.187	0.019
REMMAX	Fe1	70.0	2.246	2.250	2.242	0.008
REMMAX	Fe2	70.2	2.249	2.254	2.244	0.010
SEJZOX	Fe1	71.9	2.192	2.200	2.184	0.016
TAJZAH	Fe1	71.5	2.258	2.270	2.246	0.024
TAJZAH	Fe2	71.3	2.256	2.267	2.245	0.022
VOFMOT	Fe2	70.9	2.160	2.168	2.151	0.017
XIWQIE	Fe1	71.3	2.213	2.214	2.212	0.002

XIWRAX	Fe1	71.7	2.217	2.217	2.216	0.001
AXOSOV	Ru(II)	69.3	2.310	2.377	2.242	0.135
AXOSOV	Ru(II)	69.9	2.299	2.373	2.226	0.147
GALSUH	Ir(I)	68.6	2.279	2.280	2.277	0.003
GOJWEH	Co(I)	71.7	2.159	2.167	2.150	0.017
GOJWEH	Co(I)	72.0	2.162	2.170	2.155	0.015
GOXZEY	Co(I)	71.5	2.142	2.147	2.138	0.009
GOXZEY	Co(I)	71.0	2.149	2.150	2.149	0.001
KUHYUH	Pt(II)	71.4	2.302	2.302	2.302	0.000
KUHYUH	Pt(II)	71.4	2.291	2.293	2.288	0.005
LIQSOT	Co(I)	71.5	2.228	2.250	2.206	0.044
LIQSUZ	Co(I)	71.9	2.188	2.201	2.174	0.027
LIQSUZ	Co(I)	72.0	2.210	2.226	2.194	0.032
TEYHOU	Ru(0)	68.2	2.342	2.349	2.336	0.013
TEYHOU	Ru(0)	68.3	2.342	2.351	2.332	0.019
WEYJAL	Co(I)	71.9	2.176	2.179	2.173	0.006
WEYJAL	Co(I)	71.9	2.176	2.180	2.172	0.008
XEFXAI	Cr(II)	66.4	2.508	2.528	2.488	0.040
XEFXAI	Cr(II)	66.6	2.489	2.500	2.478	0.022
ZAHVOT	Co(I)	71.5	2.222	2.231	2.214	0.017

---



#### 8.4. Referencias

1. T. Appleby, J. Derek Woollins, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *235* (1–2), 121-140.
2. P. Bhattacharyya, J. D. Woollins, *Polyhedron* **1995**, *14* (23), 3367-3388.
3. I. Haiduc, I. Silaghi-Dumitrescu, *Coord. Chem. Rev.* **1986**, *74*, 127-270.
4. F. Ok, M. Aydemir, F. Durap, A. Baysal, *Appl. Organomet. Chem.* **2014**, *28* (1), 38-43.
5. M. Aydemir, N. Meric, C. Kayan, F. Ok, A. Baysal, *Inorg. Chim. Acta* **2013**, *398*, 1-10.
6. H. W. Cheung, C. M. So, K. H. Pun, Z. Zhou, C. P. Lau, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353* (2-3), 411-425.
7. M. Aydemir, A. Baysal, S. Özkar, L. T. Yıldırım, *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *367* (1), 166-172.
8. M. Aydemir, A. Baysal, S. Özkar, L. T. Yıldırım, *Polyhedron* **2011**, *30* (5), 796-804.
9. V. Rosa, C. Fliedel, A. Ghisolfi, R. Pattacini, T. Aviles, P. Braunstein, *Dalton Trans.* **2013**, *42* (34), 12109-12119.
10. A. Ghisolfi, C. Fliedel, V. Rosa, R. Pattacini, A. Thibon, K. Yu. Monakhov, P. Braunstein, *Chemistry – An Asian Journal* **2013**, *8* (8), 1795-1805.
11. C. Fliedel, R. Pattacini, P. Braunstein, *J. Cluster Sci.* **2010**, *21* (3), 397-415.
12. M. Rodriguez-Zubiri, V. Gallo, J. Rose, R. Welter, P. Braunstein, *Chem. Commun.* **2008**, (1), 64-66.
13. V. Gallo, P. Mastroilli, C. F. Nobile, P. Braunstein, U. Englert, *Dalton Trans.* **2006**, (19), 2342-2349.
14. A. Choualeb, P. Braunstein, J. Rosé, S.-E. Bouaoud, R. Welter, *Organometallics* **2003**, *22* (22), 4405-4417.
15. I. Bachert, P. Braunstein, M. K. McCart, F. Fabrizi de Biani, F. Laschi, P. Zanello, G. Kickelbick, U. Schubert, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *573* (1–2), 47-59.
16. I. Bachert, P. Braunstein, E. Guillon, C. Massera, J. Rosé, A. DeCian, J. Fischer, *J. Cluster Sci.* **1999**, *10* (3), 445-458.
17. I. Bachert, I. Bartusseck, P. Braunstein, E. Guillon, J. Rosé, G. Kickelbick, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *580* (2), 257-264.
18. I. Bachert, P. Braunstein, R. Hasselbring, *New J. Chem.* **1996**, *20*, 993-995.
19. F. Schweyer-Tihay, P. Braunstein, C. Estournès, J. L. Guille, B. Lebeau, J. L. Paillaud, M. Richard-Plouet, J. Rosé, *Chem. Mater.* **2003**, *15* (1), 57-62.
20. P. Braunstein, H.-P. Kormann, W. Meyer-Zaika, R. Pugin, G. Schmid, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6* (24), 4637-4646.

21. B. Lin, Z. Liu, M. Liu, C. Pan, J. Ding, H. Wu, J. Cheng, *Catal. Commun.* **2007**, *8* (12), 2150-2152.
22. C. Fliedel, V. Faramarzi, V. Rosa, B. Doudin, P. Braunstein, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20* (5), 1263-1266.
23. S. Dagorne, C. Fliedel, *Top. Organomet. Chem.* **2013**, *41*, 125-171.
24. D. S. McGuinness, *Chem. Rev.* **2011**, *111* (3), 2321-2341.
25. T. Agapie, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255* (7-8), 861-880.
26. P. W. N. M. van Leeuwen, N. D. Clément, M. J. L. Tschan, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255* (13-14), 1499-1517.
27. J. T. Dixon, M. J. Green, F. M. Hess, D. H. Morgan, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689* (23), 3641-3668.
28. G. J. P. Britovsek, D. S. McGuinness, T. S. Wierenga, C. T. Young, *ACS Catalysis* **2015**, *5* (7), 4152-4166.
29. J. A. Suttill, P. Wasserscheid, D. S. McGuinness, M. G. Gardiner, S. J. Evans, *Catalysis Science & Technology* **2014**, *4* (8), 2574-2588.
30. S. Sa, S. M. Lee, S. Y. Kim, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2013**, *378*, 17-21.
31. S. Liu, R. Pattacini, P. Braunstein, *Organometallics* **2011**, *30* (13), 3549-3558.
32. B. Reddy Aluri, N. Peulecke, S. Peitz, A. Spannenberg, B. H. Muller, S. Schulz, H.-J. Drexler, D. Heller, M. H. Al-Hazmi, F. M. Mosa, A. Wohl, W. Muller, U. Rosenthal, *Dalton Trans.* **2010**, *39* (34), 7911-7920.
33. Z. Weng, S. Teo, T. S. Andy Hor, *Dalton Trans.* **2007**, (32), 3493-3498.
34. E. Killian, K. Blann, A. Bollmann, J. T. Dixon, S. Kuhlmann, M. C. Maumela, H. Maumela, D. H. Morgan, P. Nongodlwana, M. J. Overett, M. Pretorius, K. Höfener, P. Wasserscheid, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *270* (1-2), 214-218.
35. K. Blann, A. Bollmann, H. de Bod, J. T. Dixon, E. Killian, P. Nongodlwana, M. C. Maumela, H. Maumela, A. E. McConnell, D. H. Morgan, M. J. Overett, M. Prétorius, S. Kuhlmann, P. Wasserscheid, *J. Catal.* **2007**, *249* (2), 244-249.
36. A. Ghisolfi, C. Fliedel, V. Rosa, K. Y. Monakhov, P. Braunstein, *Organometallics* **2014**, *33* (10), 2523-2534.
37. P. Boulens, M. Lutz, E. Jeanneau, H. Olivier-Bourbigou, J. N. H. Reek, P.-A. R. Breuil, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014* (23), 3754-3762.
38. K. Song, H. Gao, F. Liu, J. Pan, L. Guo, S. Zai, Q. Wu, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009* (20), 3016-3024.

39. C. Kayan, N. Biricik, M. Aydemir, R. Scopelliti, *Inorg. Chim. Acta* **2012**, *385*, 164-169.
40. C. Kayan, N. Biricik, M. Aydemir, *Transition Met. Chem.* **2011**, *36* (5), 513-520.
41. M. Aydemir, A. Baysal, E. Sahin, B. Gumgum, S. Ozkar, *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *378* (1), 10-18.
42. N. Biricik, C. Kayan, B. Gümğüm, Z. Fei, R. Scopelliti, P. J. Dyson, N. Gürbüz, İ. Özdemir, *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *363* (5), 1039-1047.
43. O. Akba, F. Durap, M. Aydemir, A. Baysal, B. Gümğüm, S. Özkar, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694* (5), 731-736.
44. N. Biricik, F. Durap, C. Kayan, B. Gümğüm, N. Gürbüz, İ. Özdemir, W. H. Ang, Z. Fei, R. Scopelliti, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693* (16), 2693-2699.
45. M. Aydemir, A. Baysal, B. Gümğüm, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693* (26), 3810-3814.
46. J. Zhang, P. Braunstein, T. S. A. Hor, *Organometallics* **2008**, *27* (17), 4277-4279.
47. B. Gümğüm, N. Biricik, F. Durap, İ. Özdemir, N. Gürbüz, W. H. Ang, P. J. Dyson, *Appl. Organomet. Chem.* **2007**, *21* (8), 711-715.
48. A. Ghisolfi, F. Condello, C. Fliedel, V. Rosa, P. Braunstein, *Organometallics* **2015**, *34* (11), 2255-2260.
49. J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, O. K. Medhi, *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*. Pearson Education: Upper Saddle River, NJ, **2006**.
50. I. Bauer, H.-J. Knölker, *Chem. Rev.* **2015**, *115* (9), 3170-3387.
51. K. Riemer, S. Haslinger, A. Raba, M. P. Högerl, M. Cokoja, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *Chem. Rev.* **2014**, *114* (10), 5215-5272.
52. S. Enthaler, K. Junge, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47* (18), 3317-3321.
53. C. Bolm, J. Legros, J. Le Paih, L. Zani, *Chem. Rev.* **2004**, *104* (12), 6217-6254.
54. S. Asako, L. Ilies, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (47), 17755-17757.
55. T. Hatakeyama, Y. Okada, Y. Yoshimoto, M. Nakamura, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50* (46), 10973-10976.
56. T. Hatakeyama, T. Hashimoto, Y. Kondo, Y. Fujiwara, H. Seike, H. Takaya, Y. Tamada, T. Ono, M. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (31), 10674-10676.
57. A. Boudier, P.-A. R. Breuil, L. Magna, C. Rangheard, J. Ponthus, H. Olivier-Bourbigou, P. Braunstein, *Organometallics* **2011**, *30* (10), 2640-2642.
58. C. Bianchini, G. Giambastiani, I. G. Rios, A. Meli, W. Oberhauser, L. Sorace, A. Toti, *Organometallics* **2007**, *26* (20), 5066-5078.

59. R. Cowdell, C. J. Davies, S. J. Hilton, J.-D. Marechal, G. A. Solan, O. Thomas, J. Fawcett, *Dalton Trans.* **2004**, (20), 3231-3240.
60. A. Kermagoret, F. Tomicki, P. Braunstein, *Dalton Trans.* **2008**, (22), 2945-2955.
61. F. Speiser, P. Braunstein, L. Saussine, *Dalton Trans.* **2004**, (10), 1539-1545.
62. B. L. Small, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120* (28), 7143-7144.
63. G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, B. S. Kimberley, S. Mastroianni, C. Redshaw, G. A. Solan, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, (10), 1639-1644.
64. V. K. Appukkuttan, Y. Liu, B. C. Son, C.-S. Ha, H. Suh, I. Kim, *Organometallics* **2011**, *30* (8), 2285-2294.
65. C. Bianchini, G. Giambastiani, I. R. Guerrero, A. Meli, E. Passaglia, T. Gragnoli, *Organometallics* **2004**, *23* (26), 6087-6089.
66. Y. Chen, R. Chen, C. Qian, X. Dong, J. Sun, *Organometallics* **2003**, *22* (21), 4312-4321.
67. Y. Chen, C. Qian, J. Sun, *Organometallics* **2003**, *22* (6), 1231-1236.
68. B. L. Small, R. Rios, E. R. Fernandez, M. J. Carney, *Organometallics* **2007**, *26* (7), 1744-1749.
69. B. L. Small, R. Rios, E. R. Fernandez, D. L. Gerlach, J. A. Halfen, M. J. Carney, *Organometallics* **2010**, *29* (24), 6723-6731.
70. W.-H. Sun, P. Hao, S. Zhang, Q. Shi, W. Zuo, X. Tang, X. Lu, *Organometallics* **2007**, *26* (10), 2720-2734.
71. W.-H. Sun, S. Jie, S. Zhang, W. Zhang, Y. Song, H. Ma, J. Chen, K. Wedeking, R. Fröhlich, *Organometallics* **2006**, *25* (3), 666-677.
72. M. P. Shaver, L. E. N. Allan, H. S. Rzepa, V. C. Gibson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45* (8), 1241-1244.
73. V. C. Gibson, R. K. O'Reilly, W. Reed, D. F. Wass, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Commun.* **2002**, (17), 1850-1851.
74. T. Ando, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules* **1997**, *30* (16), 4507-4510.
75. V. C. Gibson, R. K. O'Reilly, D. F. Wass, A. J. P. White, D. J. Williams, *Macromolecules* **2003**, *36* (8), 2591-2593.
76. A. A. Danopoulos, P. Braunstein, M. Wesolek, K. Y. Monakhov, P. Rabu, V. Robert, *Organometallics* **2012**, *31* (11), 4102-4105.
77. R. A. Layfield, *Organometallics* **2014**, *33* (5), 1084-1099.
78. R. Poli, L. E. N. Allan, M. P. Shaver, *Prog. Polym. Sci.* **2014**, *39* (10), 1827-1845.
79. E. C. Horsfield, D. W. Engel, K. G. Moodley, *Acta Crystallogr.* **1988**, *C44*, 80-82.

80. C. J. Harlan, T. C. Wright, S. G. Bott, J. L. Atwood, *Journal of Crystallographic and Spectroscopic Research* **1992**, 22 (1), 91-94.
81. E. Simón-Manso, M. Valderrama, *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691 (3), 380-386.
82. Z.-Z. Zhang, J.-K. Zhang, W.-D. Zhang, H.-P. Xi, H. Cheng, H.-G. Wang, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 515 (1), 1-9.
83. S. E. Bell, J. S. Field, R. J. Haines, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, (7), 489-491.
84. N. Maithufi, S. Otto, *Acta Crystallogr.* **2011**, C67, m279-m283.
85. F. I. Adam, G. Hogarth, I. Richards, B. E. Sanchez, *Dalton Trans.* **2007**, (24), 2495-2498.
86. S. Ghosh, G. Hogarth, N. Hollingsworth, K. B. Holt, I. Richards, M. G. Richmond, B. E. Sanchez, D. Unwin, *Dalton Trans.* **2013**, 42 (19), 6775-6792.
87. L.-C. Song, Q.-L. Li, Z.-H. Feng, X.-J. Sun, Z.-J. Xie, H.-B. Song, *Dalton Trans.* **2013**, 42 (5), 1612-1626.
88. L.-C. Song, C.-G. Li, J.-H. Ge, Z.-Y. Yang, H.-T. Wang, J. Zhang, Q.-M. Hu, *J. Inorg. Biochem.* **2008**, 102 (11), 1973-1979.
89. Y. Wang, Z. Li, X. Zeng, X. Wang, C. Zhan, Y. Liu, X. Zeng, Q. Luo, X. Liu, *New J. Chem.* **2009**, 33 (8), 1780-1789.
90. C.-G. Li, Y.-F. Li, J.-Y. Shang, T.-J. Lou, *Transition Met. Chem.* **2014**, 39 (4), 373-378.
91. C. Fliedel, V. Rosa, A. Falceto, P. Rosa, S. Alvarez, P. Braunstein, *Inorg. Chem.* **2015**, 54 (13), 6547-6559.
92. P. Braunstein, F. Naud, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40 (4), 680-699.
93. W.-H. Zhang, S. W. Chien, T. S. A. Hor, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, 255 (17-18), 1991-2024.
94. P. Braunstein, *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689 (24), 3953-3967.
95. C. S. Slone, D. A. Weinberger, C. A. Mirkin, The Transition Metal Coordination Chemistry of Hemilabile Ligands. In *Prog. Inorg. Chem.*, John Wiley & Sons, Inc., **1999**, pp 233-350.
96. L. Routaboul, P. Braunstein, J. Xiao, Z. Zhang, P. A. Dowben, G. Dalmas, V. Da Costa, O. Félix, G. Decher, L. G. Rosa, B. Doudin, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134 (20), 8494-8506.
97. J. Cirera, E. Ruiz, S. Alvarez, *Inorg. Chem.* **2008**, 47 (7), 2871-2889.
98. D. Casanova, J. Cirera, M. Lluell, P. Alemany, D. Avnir, S. Alvarez, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126 (6), 1755-1763.

99. A. Jabri, P. Crewdson, S. Gambarotta, I. Korobkov, R. Duchateau, *Organometallics* **2006**, *25* (3), 715-718.
100. S. Alvarez, E. Ruiz, *Supramolecular Chemistry, From Molecules to Nanomaterials*. J. W. Steed, P. A. Gale Eds.; John Wiley & Sons: Chichester, U.K., **2012**; Vol. 5, pp 1993-2044.
101. D. Aguila, E. Escribano, S. Speed, D. Talancon, L. Yerman, S. Alvarez, *Dalton Trans.* **2009**, (33), 6610-6625.
102. S. Alvarez, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (22), 6795-6802.
103. J. Díez, M. P. Gamasa, J. Gimeno, Y. Rodríguez, S. García-Granda, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2078-2085.
104. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, *Gaussian 09 (B.1)*. Gaussian Inc., Wallingford, CT, **2010**.
105. A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38* (6), 3098-3100.
106. J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33* (12), 8822-8824.
107. A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829-5835.