



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) i a través del Dipòsit Digital de la UB (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) y a través del Repositorio Digital de la UB (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) service and by the UB Digital Repository (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

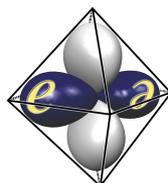
Facultat de Química

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

CONCLUSIONES GENERALES

En esta tesis se han abordado diferentes problemas químicos relacionados con situaciones inusuales de enlace en moléculas. Para algunos de estos problemas se ha aplicado el *análisis de pseudosimetría de los orbitales moleculares*, que aporta una forma elegante y eficiente de analizar la mezcla de los orbitales moleculares tras la pérdida de simetría.¹ Así pues, el análisis de las propiedades de pseudosimetría de los orbitales moleculares nos ha permitido definir de forma rigurosa conceptos hasta ahora ambiguos como pseudosimetría, simetría aproximada y cuasisimetría, así como describir de forma cuantitativa y cualitativa estas tres manifestaciones de pseudosimetría. Al analizar la descomposición de pseudosimetría de orbitales moleculares para el caso particular de complejos tetracoordinados de metales de transición hemos mostrado que los OMs del bloque d para geometrías intermedias entre el planocuadrado y el tetraedro pueden nombrarse de forma razonable utilizando etiquetas de pseudosimetría de ambas simetrías ideales en los extremos del camino, D_{4h} y T_d . Además, podemos obtener también una descripción cuantitativa de la mezcla de orbitales de diferentes especies de pseudosimetría, así como estudiar procesos físicos y químicos en los que están implicadas las composiciones de los orbitales moleculares, como la intensidad de la banda de absorción asociada a una transición electrónica.²

Por otro lado, se ha llevado a cabo el análisis cualitativo de la variedad de distorsiones que operan en el sistema π de arenos puente con carácter aniónico. Estas distorsiones producen una mezcla orbital que puede ser analizada directamente mediante el análisis de pseudosimetría de los HOMOs de las conformaciones distorsionadas.³ En relación a lo anterior, hemos analizado también la coordinación de arenos a metales de transición en modos de baja hapticidad (η^1 y η^2), para los que hemos propuesto un mapa de hapticidades que permite calibrar las hapticidades intermedias, así como un análisis de pseudosimetría de los orbitales moleculares de estos arenos.⁴

Por otra parte, tomando como referencia una serie de complejos terfenilo de núcleo $\text{Mo} \equiv \text{Mo}$ con enlace cuádruple molibdeno-molibdeno, hemos desarrollado un estudio estructural y computacional sistemático de la llamada interacción secundaria $\text{Mo}-\text{C}_{\text{areno}}$ presente en estos complejos. Se ha encontrado un carácter enlazante significativo, indicativo de que esta interacción compensa la insaturación coordinativa y electrónica de uno de los átomos de Mo, a pesar de ser débil en términos de compartición de densidad electrónica entre los dos átomos. Se han optimizado una serie de compuestos terfenilo $[\text{Mo}_2(\text{RC}_6\text{H}_3\text{R}')(\text{O}_2\text{CMe})_3]$, en los cuales $\text{R} = \text{Ph}, \text{Xyl}$; $\text{R}' = \text{Ph}, \text{Xyl}$, y se han representado las estructuras calculadas en un mapa de hapticidad, lo que nos ha permitido concluir que

mientras la molécula de benceno independiente prefiere una coordinación η^2 , los grupos fenilo de los complejos terfenilo están forzados a presentar modos de coordinación η^1 para $R = \text{Ph}$ o η^3 para $R = \text{Xyl}$ debido al impedimento estérico que introducen los grupos metilo en posición *orto*.⁵

Relacionado con el estudio de enlaces cuádruples Mo-Mo, hemos realizado un estudio computacional del enlace quintuple Cr-Cr que nos ha ayudado a comprender los factores geométricos y electrónicos que determinan la distancia metal-metal en complejos dinucleares de Cr(I). Mientras que para ligandos monodentados hay una clara correlación entre el ángulo de enlace (α) y la distancia de enlace, en complejos Cr_2L_2 con ligandos puente N-donadores, esta relación es mucho más compleja y depende de factores como la distancia de bocado $\text{N}\cdots\text{N}$, las distancias de enlace Cr-N y los factores estéricos de los sustituyentes. Además, la orientación de los pares solitarios de los átomos donadores del ligando, así como su grado de localización resulta en una correlación inversa entre las distancias de enlace Cr-N y Cr-Cr. Nuestro análisis orbital de complejos Cr_2L_2 con ligandos monodentados y complejos Cr_2L_2 con ligandos bidentados puente nos ha revelado que la hibridación de los OMs del enlace metal-metal mediante la mezcla de orbitales 4s y 4p fortalece estos enlaces a costa de debilitar los metal-ligando. Hemos demostrado que el segundo enlace δ en los complejos $[\text{Cr}_2\text{L}_4]^{2+}$ con enlace quintuple es más fuerte que el primer enlace δ , presente también en los análogos con enlace cuádruple, como resultado de este tipo de hibridación, que introduce un importante carácter σ . También existe un efecto de piramidalidad negativo sobre este orbital δ , lo que resulta en una variabilidad más pequeña de las distancias de enlace quintuple Cr-Cr respecto a los enlaces cuádruples.⁶⁻⁷

Por otra parte, se ha realizado un estudio teórico de complejos de hierro(II) coordinados por ligandos de tipo DPPA, $[\text{FeCl}_2(\mathbf{1})]$ y $[\text{FeCl}_2(\mathbf{2})]$, (donde $\mathbf{1}$ es $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{SMe}$ y $\mathbf{2}$ es $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(p\text{-C}_6\text{H}_4)\text{SMe}$ ($\mathbf{2}$)). A pesar de la semejanza entre estos dos ligandos, las estructuras adoptadas por sus complejos de Fe(II) son muy diferentes en el estado sólido. Hemos podido concluir que esta gran diferencia se debe básicamente a factores electrónicos y no estéricos, ya que existe una fuerte influencia *trans* de los enlaces Fe-S y Fe-P, así como al desajuste entre la orientación de los orbitales del par solitario del fósforo y los orbitales aceptores del metal. Además, se ha demostrado que los complejos de spin bajo con ligandos PNP 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.⁸

Finalmente, hemos introducido las medidas de forma de los poliedros de coordinación normalizados que nos permiten analizar la estereoquímica alrededor de átomos que tienen enlaces de distancias muy diferentes, algo que puede ser debido a diferentes factores: desde la presencia de enlaces múltiples, patrones de sustitución de átomos de tamaños muy distintos o la existencia de enlaces secundarios. Lo que nos facilita este tipo de análisis junto al de las medidas de forma de los poliedros experimentales es la posibilidad de desglosar las contribuciones angular y de distancias de enlace a la distorsión presente en la estructura experimental. Se han analizado una gran variedad de familias de complejos y ello nos ha permitido deducir las formas que mejor representan la estereoquímica de sus poliedros de coordinación normalizados, que sólo tienen en cuenta las distorsiones angulares.⁹

Referencias

1. D. Casanova, P. Alemany, A. Falceto, A. Carreras, S. Alvarez, *J. Comput. Chem.* **2013**, *34* (15), 1321-1331.
2. A. Falceto, D. Casanova, P. Alemany, S. Alvarez, *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (11), 6510-6519.
3. A. Falceto, D. Casanova, P. Alemany, S. Alvarez, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20* (45), 14674-14689.
4. A. Falceto, E. Carmona, S. Alvarez, *Organometallics* **2014**, *33* (22), 6660-6668.
5. M. Carrasco, I. Mendoza, E. Álvarez, A. Gorrane, C. Maya, R. Peloso, A. Rodríguez, A. Falceto, S. Álvarez, E. Carmona, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21* (1), 410-421.
6. A. Falceto, K. H. Theopold, S. Alvarez, *Inorg. Chem.* **2015**, *54* (22), 10966-10977.
7. A. Falceto, S. Alvarez, *Comparison of the Cr–Cr Quadruple and Quintuple Bonding Mechanisms*. in *The Chemical Bond II: 100 Years Old and Getting Stronger*, P. Mingos; D. Michael, Eds. Springer International Publishing, *Struct. Bond.* **2016**, Vol. 170, pp 249-264.
8. C. Fliedel, V. Rosa, A. Falceto, P. Rosa, S. Alvarez, P. Braunstein, *Inorg. Chem.* **2015**, *54* (13), 6547-6559.
9. S. Alvarez, B. Menjón, A. Falceto, D. Casanova, P. Alemany, *Inorg. Chem.* **2014**, *53* (22), 12151-12163.

