



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

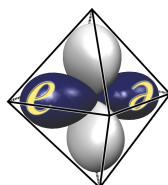
Facultat de Química

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

ÍNDICE

Introducción

1. La naturaleza del enlace químico a lo largo de la historia	1
2. Objetivos	2
3. Referencias	8

Capítulo 1- Pseudosimetría: análisis de la simetría de los orbitales moleculares

1.1. Pseudosimetría, simetría aproximada y cuasisimetría	12
1.2. Descomposición de pseudosimetría de funciones orbitales	16
1.3. Aplicaciones de las medidas de pseudosimetría: dos ejemplos sencillos	18
1.4. Conclusiones	25
1.5. Apéndice	26
Anexo 1.1	27
1.6. Referencias	32

Capítulo 2- Análisis de pseudosimetría de los orbitales moleculares del bloque d en complejos tetracoordinados

2.1. Mezcla orbital y pérdida de simetría de inversión	43
2.2. Mezcla orbital y representaciones de pseudosimetría	45
2.3. Análisis de pseudosimetría de las probabilidades de transición electrónica	50
2.4. Efectos de la sustitución química sobre la pseudosimetría de los orbitales	54
2.5. Conclusiones	59
2.6. Apéndice	60
Anexo 2.1	61
2.7. Referencias	63

Capítulo 3- Distorsiones de arenos π coordinados con carácter aniónico

3.1. Medidas de pseudosimetría y calibrado de las distorsiones por compresión del anillo	71
--	----

3.2. El dianión de benceno, la molécula aislada y el aducto <i>anti</i> -Li ₂ (C ₆ H ₆)	72
3.3. Análisis de pseudosimetría del plegamiento del anillo en la molécula <i>anti</i> -Li ₂ (C ₆ H ₆)	79
3.4. El dianión de benceno en la molécula <i>syn</i> -Li ₂ (C ₆ H ₆)	83
3.5. Aductos de litio de arenos dianiónicos sililados	88
3.6. Complejos de metales de transición: dos ejemplos de itrio	91
3.7. Análisis estructural de arenos dianiónicos coordinados	96
3.8. Conclusiones	102
3.9. Apéndice	104
3.10. Referencias	106

Capítulo 4- Efectos electrónicos y estructurales de la coordinación de baja hapticidad de anillos areno a metales de transición

4.1. Un modelo simple para la coordinación monohapto de arenos	114
4.2. Bajas hapticidades en complejos de metales de transición	117
4.3. Estudio computacional de la coordinación η^1 del benceno a un fragmento d ⁸ -PtL ₃	119
4.4. Localización de orbitales moleculares en los complejos η^1 y η^2 de platino(II)	124
4.5. Existencia de enlace de coordinación entre el areno y el metal	126
4.6. Conclusiones	130
4.7. Apéndice	131
Anexo 4.1	132
Anexo 4.2	133
Anexo 4.3	138
Anexo 4.4	139
Anexo 4.5	140
Anexo 4.6	141
4.8. Referencias	142

Capítulo 5- Estudio computacional de la interacción molibdeno-areno lateral en complejos dimolibdeno con enlace cuádruple y ligandos terfenilo

5.1. Coordinación de arenos a fragmentos de Mo_2^{II}	151
5.2. Reacciones de sustitución en $[\text{Mo}_2(\text{Ar}^{\text{Xyl}_2})(\text{I})(\text{O}_2\text{CMe})_2(\text{L})]$	156
5.3. Conclusiones	157
5.4. Apéndice	158
5.5. Referencias	159

Capítulo 6- Enlace quintuple Cr-Cr: topología de los ligandos e interacción entre los enlaces metal-metal y metal-ligando

6.1. Correlación ángulo de enlace-distancia de enlace	164
6.2. Restricciones geométricas de los ligandos puente	166
6.3. Orientación de los ligandos puente	169
6.4. Ligandos puente alternativos	172
6.5. Análisis orbital	177
6.6. Número de ligandos puente y elección de los átomos donadores	181
6.7. Ligandos quelatantes	183
6.8. Conclusiones	186
6.9. Apéndice	188
Anexo 6.1	189
Anexo 6.2	190
Anexo 6.3	191
6.10. Referencias	192

Capítulo 7- Comparación de los mecanismos de enlaces Cr-Cr cuádruple y quintuple

7.1. La historia del enlace múltiple	197
7.2. Variabilidad de las distancias Cr-Cr y el efecto de piramidalidad	199
7.3. Diagramas de OM representativos para enlaces múltiples Cr-Cr	202
7.4. Enlaces cuádruples vs. enlaces quintuples	205

7.5. Un primer plano de los orbitales moleculares	208
7.6. Conclusiones	211
7.7. Apéndice	211
7.8. Referencias	212

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

8.1. Factores responsables de las características estructurales en complejos $[\text{FeCl}_2(\text{SR}_2)\{\text{R}_2^1\text{PN}(\text{R}^2)\text{P}^1\text{R}_2^3\}]$ ($\text{R} = \text{H, Me; R}^1, \text{R}^2$ y $\text{R}^3 = \text{H, Me, Ph}$)	220
8.2. Conclusiones	230
8.3. Apéndice	232
Anexo 8.1	233
Anexo 8.2	234
Anexo 8.3	235
8.4. Referencias	237

Capítulo 9- Estereoquímica de complejos con enlaces metal-ligando dobles y triples: un análisis de medidas continuas de forma

9.1. Procedimiento	246
9.2. Distorsiones de poliedros de coordinación debidas a enlaces múltiples	246
9.3. Complejos <i>cis</i> - $[\text{MX}_2\text{L}_2]$ planocuadrados	252
9.4. Complejos <i>cis</i> - $[\text{MO}_2\text{L}_4]$ octaédricos	253
9.5. Complejos <i>trans</i> - $[\text{MO}_2\text{L}_4]$ octaédricos	257
9.6. Complejos $[\text{X}=\text{ML}_5]$ y <i>trans</i> - $[\text{X}\equiv\text{MYL}_4]$ octaédricos	257
9.7. Complejos $[\text{X}\equiv\text{ML}_4]$ y $[\text{X}=\text{ML}_4]$ pentacoordinados	260
9.8. Dioxo complejos pentacoordinados <i>cis</i> - $[\text{MO}_2\text{L}_3]$	261
9.9. Oxidorreductasas de molibdeno	264
9.10. Complejos $[\text{X}\equiv\text{ML}_3]$ tetra coordinados ($\text{X} = \text{C, N, P}$)	266
9.11. Complejos uranilo y actinilo	267
9.12. Tetraedricidad del carbono en haloalcanos	271

9.13. Conclusiones	272
9.14. Apéndice	274
Anexo 9.1	275
Anexo 9.2	276
Anexo 9.3	277
Anexo 9.4	278
Anexo 9.5	279
9.15. Referencias	280
Conclusiones generales	287

