



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

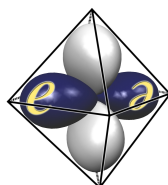
Facultat de Química

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

CAPÍTULO 5

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

Debido a su importancia en química, la naturaleza de las interacciones electrónicas implicadas en enlaces químicos de tipo Lewis es un tema de investigación fascinante.¹⁻² Un problema particularmente atractivo surge cuando la distancia entre los átomos en un enlace dativo es superior a los valores esperados para los enlaces covalentes convencionales. En estos casos, se plantea la cuestión de si existe un enlace real, es decir, si hay suficiente compartición de un par de electrones para unir los átomos.³

Entre las muchas contingencias de este tipo que han sido descritas en la bibliografía,⁴⁻⁵ las interacciones Cr-C_{areno} presentes en las moléculas de los complejos Ar'CrCrAr' con enlace quintuple metal-metal publicados por Power y colaboradores⁶⁻⁷ (Ar' = ligando terfenilo) constituyen el ejemplo más relevante del trabajo presentado en este capítulo. Estos dímeros exhiben un núcleo plano C_{arilo}CrCrC_{arilo} doblado en *trans* (figura 5.1a) con una distancia de enlace Cr-Cr muy corta (ca. 1.81-1.83 Å) y con distancias Cr-C_{arilo} de aproximadamente 2.13 Å. Si embargo, cada átomo de cromo presenta también una interacción secundaria Cr-C_{areno} más débil (a ca. 2.29 Å, coherente con la distancia promedio encontrada en la CSD para complejos cromo-areno, 2.24(6) Å) con el carbono *ipso* de uno de los sustituyentes arilo del grupo terfenilo enlazado al otro átomo metálico. Estudios estructurales y teóricos detallados de esta interacción^{4-5, 8-10} revelan que es mucho más débil que el enlace sigma Cr-C_{arilo} y provoca sólo un pequeño debilitamiento del enlace quintuple Cr-Cr. Lo más probable es que esta interacción compense en parte la deficiencia de electrones de los centros de cromo con doce electrones.

En el grupo de Carmona se han caracterizado recientemente algunos complejos terfenilo de molibdeno y tungsteno con enlace cuádruple de composición [M₂(Ar')(O₂CR)₃] y [M₂(Ar')(O₂CR)₂] para diferentes grupos terfenilo (Ar') y carboxilato.¹¹⁻¹² En referencia a los ejemplos representativos de los complejos de molibdeno, los monoterfenilos exhiben una estructura como la de la figura 5.1b en la que uno de los átomos de Mo presenta una interacción Mo-C_{areno} a una distancia de aproximadamente 2.58 Å, más larga que las distancias promedio molibdeno-areno encontradas en la CSD, 2.38(8) Å. En los derivados bis-terfenilo (figura 5.1c) la separación Mo-C_{areno} aumenta significativamente (ca. 2.78 Å, aunque es todavía mucho más corta que la suma de los radios de van der Waals de 4.22 Å).¹³ En los dos tipos de compuestos hay un enlace cuádruple Mo-Mo de longitud aproximadamente 2.10 Å. En ausencia de una detallada investigación computacional, se ha sugerido¹¹ que a pesar de la debilidad de los contactos Mo-C_{areno} (2.58-2.80 Å) con respecto al enlace Mo-C_{arilo} (2.16-2.19 Å), la interacción Mo-C_{areno} compensa en cierto grado la

insaturación electrónica del molibdeno y ofrece al mismo tiempo protección estérica al centro metálico insaturado.

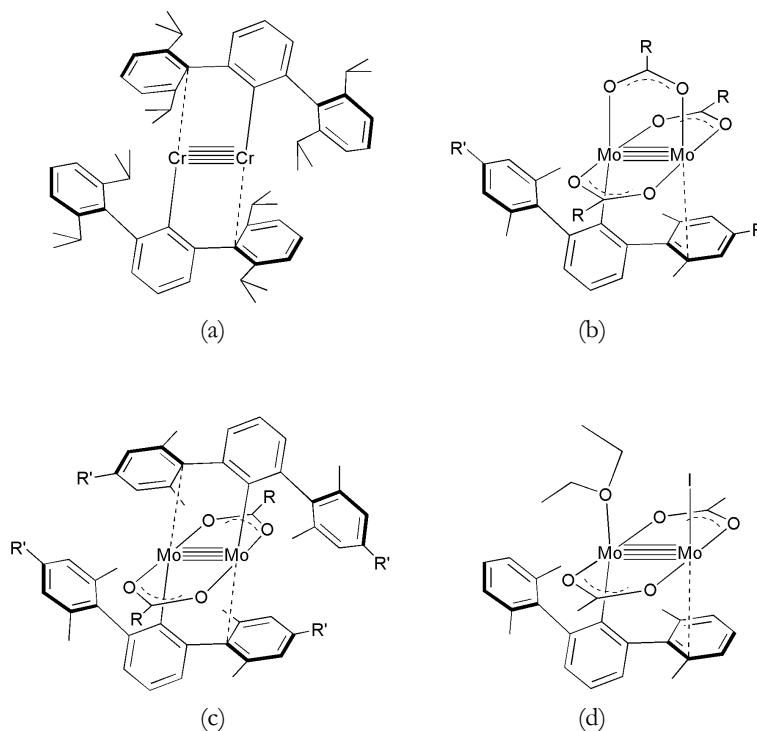


Figura 5.1. Ejemplos de complejos de cromo con enlace quintuple y de molibdeno con enlace cuádruple que presentan interacciones M-C_{areno}.

Para obtener una mejor comprensión de la naturaleza de la interacción Mo-C_{areno} en estas moléculas vamos a realizar un análisis completo de las mismas por medio de métodos teóricos. Carmona y colaboradores han realizado la síntesis y caracterización estructural¹⁴ de nuevos complejos de molibdeno con enlaces Mo≡Mo en los que un fragmento {Mo₂(Ar')(O₂CMe)₂} se estabiliza por la coordinación adicional de un ligando yoduro y una base de Lewis neutra (**L** : Et₂O, PMe₃, P*t*Pr₃, P(OMe)₃ y CNXyl (Xyl = xililo)). Como ilustra la estructura de un precursor sintético clave en este estudio, a saber, el aducto de éter [Mo₂(Ar^{Xyl})₂(I)(O₂CMe)₂(OEt₂)] **4**·OEt₂ (figura 5.2), el átomo de molibdeno tetracoordinado que tendría un recuento de 14 electrones participa en una interacción enlazante con el anillo arilo proximal lateral que puede aumentar el recuento de electrones a 16. El trabajo descrito en este capítulo comprende un estudio computacional de esta interacción llevada a cabo con complejos **4**·**L**, así como con los complejos mono y bisterfenilo [Mo₂(Ar^{Xyl})₂(O₂CMe)₃] y [Mo₂(Ar^{Xyl})₂(O₂CH)₂], respectivamente, y una

comparación con cálculos en un complejo modelo con un anillo de benceno independiente π coordinado, $[\text{Mo}_2(\text{H})(\text{O}_2\text{CMe})_3(\text{C}_6\text{H}_6)]$.

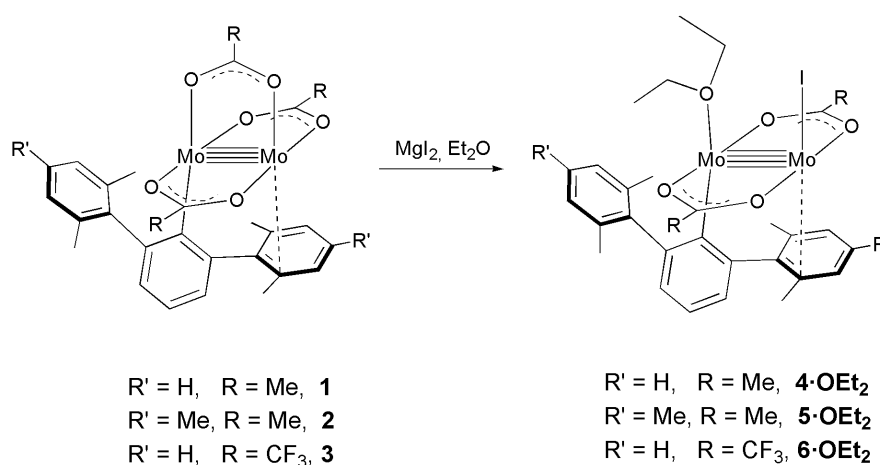


Figura 5.2. Síntesis de aductos de éter de complejos monoterfenil yoduro.

5.1. Coordinación de arenos a fragmentos de Mo_2^{II}

La modelización de $[\text{Mo}_2(\text{Ar}^{\text{Xyl}_2})(\text{O}_2\text{CMe})_3]$ ¹² como un complejo con un anillo de benceno independiente coordinado en un modo monohapto en $[\text{Mo}_2(\text{H})(\text{O}_2\text{CMe})_3(\eta^1\text{-C}_6\text{H}_6)]$ nos debe permitir obtener un valor aproximado de la energía de enlace entre el grupo fenilo lateral del ligando terfenilo y la unidad Mo_2 . La figura 5.3 presenta la curva de energía potencial para la disociación de un anillo de benceno independiente unido al fragmento $\{\text{Mo}_2(\text{H})(\text{O}_2\text{CMe})_3\}$. Un ajuste de las energías calculadas a un potencial de Morse da lugar a una distancia $\text{Mo}\cdots\text{C}$ de 2.645 Å y una entalpía de disociación de 9.0 kcal.mol⁻¹, mientras que una optimización completa da prácticamente la misma distancia (2.644 Å, en buena concordancia con la encontrada experimentalmente para el areno lateral en la figura 5.1b, 2.571 Å) al igual que una entalpía de disociación con la corrección BSSE muy parecida (8.1 kcal.mol⁻¹). Los cálculos de energía libre para la estructura optimizada predicen que este aducto es estable frente a la disociación por debajo de 220 K.

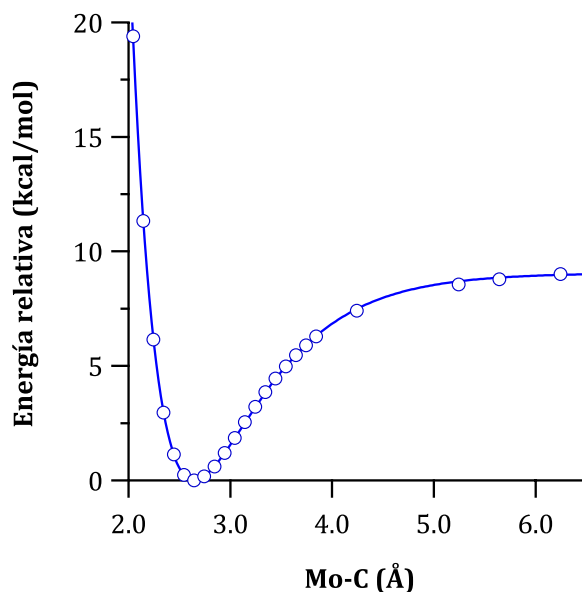


Figura 5.3. Energía potencial de [Mo₂(H)(O₂CMe)₃(η¹-C₆H₆)] en función de la distancia Mo-C(benceno) más corta, relativa a la de la geometría optimizada.

En la siguiente discusión, a menudo tendremos que encontrar una manera sistemática de clasificar la hapticidad de un areno coordinado como η^1 , η^2 o η^3 . Aunque pueden existir algunas situaciones intermedias, en general la representación de dos parámetros estructurales en un «mapa de hapticidad», como hemos mostrado en el capítulo 4,¹⁵ se ha encontrado útil para discriminar las hapticidades bajas. En resumen, nuestra propuesta consiste en comparar las tres distancias M-C_{areno} más cortas ($d_1 < d_2 < d_3$) por medio de las relaciones definidas en las ecuaciones 4.1 y 4.2. Una representación de esas relaciones en un mapa de hapticidad tiene tres regiones que pueden atribuirse aproximadamente a los modos de coordinación η^1 , η^2 o η^3 , aunque con regiones limítrofes algo imprecisas (figura 5.4).

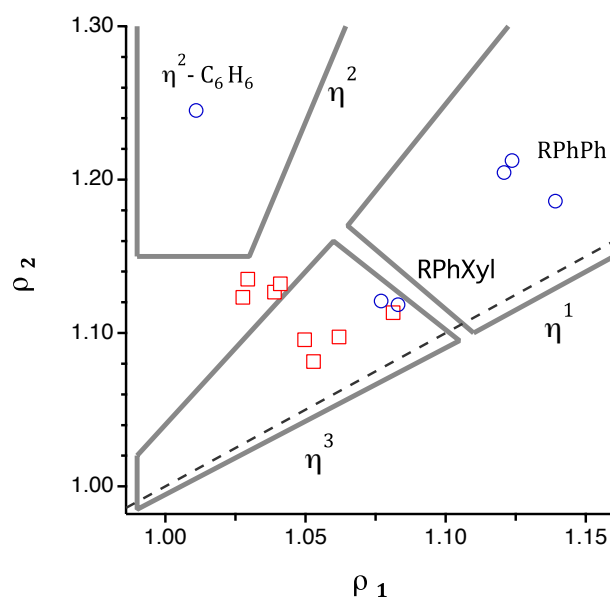


Figura 5.4. Mapa de hapticidad que representa las relaciones de las tres distancias M-C más cortas definidas en las ecuaciones 4.1 y 4.2, con los límites de las regiones η^1 , η^2 y η^3 definidos arbitrariamente, en los que están representados los anillos areno laterales de los complejos calculados $[\text{Mo}_2(\text{H})(\text{O}_2\text{CMe})_3(\eta^2\text{-C}_6\text{H}_6)]$ y $[\text{Mo}_2(\text{R-Ph-R}')(\text{O}_2\text{CMe})_3]$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Ph}, \text{Xyl}$; $\text{R}' = \text{Ph}, \text{Xyl}$) (círculos) y las estructuras experimentales (cuadrados).

Si se representan las relaciones de las distancias $\text{Mo-C}_{\text{areno}}$ obtenidas para los modelos en un mapa de hapticidad de este tipo, el anillo de benceno de $[\text{Mo}_2(\text{H})(\text{O}_2\text{CMe})_3(\text{C}_6\text{H}_6)]$ puede clasificarse de forma clara como η^2 coordinado, a diferencia de los grupos arilo anclados en las estructuras experimentales, que están situados en regiones cercanas a la frontera $\eta^1\text{-}\eta^3$ (figura 5.4). Estos resultados indican que la coordinación η^2 es la preferida por un anillo de benceno independiente, y parece razonable asumir que el anclaje de los grupos fenilo en los complejos terfenilo puede forzar los modos de coordinación menos favorables η^1 o η^3 , más claramente visibles en **2**, **4-OEt**₂, **4-P(OMe)**₃ (figura 5.2) y $[\text{Mo}_2(\text{Ar}^{\text{Xyl}_2})_2(\text{O}_2\text{CH})_2]$. Para verificar esta hipótesis se han realizado cálculos adicionales empleando modelos más realistas.

La optimización de análogos anclados $[\text{Mo}_2(\sigma\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}\pi\text{-R})(\text{O}_2\text{CMe})_3]$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Xyl}$), en los que los ligandos hidruro y benceno han sido reemplazados por un grupo biarilo, dan lugar a una coordinación del areno lateral mediante su átomo de carbono *orto*, como en las estructuras experimentales, y a la misma distancia Mo-C (2.570 y 2.571 Å para las estructuras calculada y experimental, respectivamente). A diferencia de las estructuras experimentales, y a pesar de la excelente concordancia en la distancia de enlace Mo-C, este

compuesto calculado se identifica inequívocamente como una especie monohapto y tiene también un ángulo de aleta Mo-C···C β (ver figura 5.5) mucho mayor que la estructura experimental (99° y 78-84°, respectivamente).

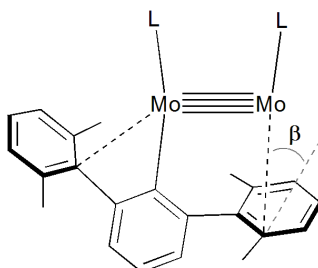


Figura 5.5. Modelo de tipo $[\text{Mo}_2(\sigma\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}\pi\text{-R})(\text{O}_2\text{CMe})_3]$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Xyl}$) en el que se especifica el ángulo de aleta β .

En la búsqueda de la causa de las distintas hapticidades y ángulos de aleta en nuestros compuestos bifenilo modelo $[\text{Mo}_2(\sigma\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}\pi\text{-R})(\text{O}_2\text{CMe})_3]$, hemos llevado a cabo optimizaciones de la geometría para las series de compuestos terfenilo $[\text{Mo}_2(\text{RC}_6\text{H}_3\text{R}')(\text{O}_2\text{CMe})_3]$, en los cuales $\text{R} = \text{Ph}, \text{Xyl}$; $\text{R}' = \text{Ph}, \text{Xyl}$. Sustituir el bifenilo por un grupo terfenilo ($\text{R} = \text{R}' = \text{Ph}$) no afecta significativamente la hapticidad del anillo fenilo lateral ($\rho_1 = 1.14$, $\rho_2 = 1.19$). La introducción de grupos metilo en las posiciones *orto* del grupo arilo distal ($\text{R} = \text{Xyl}$, $\text{R}' = \text{Ph}$) no cambia la situación ($\rho_1 = 1.12$, $\rho_2 = 1.20$, y un ángulo de aleta de 97°). Es la presencia de grupos metilo en posición *orto* en el anillo areno π coordinado (i.e., $\text{R} = \text{Ph}, \text{Xyl}$; $\text{R}' = \text{Xyl}$) lo que sitúa este anillo fenilo cercano a la región η^3 en la que se encuentran las estructuras experimentales ($\rho_1 = 1.08$, $\rho_2 = 1.12$) y hace que el fenilo aleta apunte hacia abajo (ángulo M-C···C de 86°), con un incremento simultáneo de la distancia Mo···C. También hay que señalar que el compuesto isómero ($\text{R} = \text{Xyl}$, $\text{R}' = \text{Ph}$) es ligeramente más estable en nuestros cálculos (1.3 kcal.mol⁻¹) que el isómero alternativo ($\text{R} = \text{Ph}$, $\text{R}' = \text{Xyl}$). Por lo tanto, parece que la unión del grupo areno lateral al anillo σ enlazado evita su coordinación η^2 y favorece el modo η^1 , pero el impedimento estérico introducido por los grupos metilo en *orto* fuerza una distancia Mo-C algo más larga con el correspondiente debilitamiento de la interacción η^1 , que es en parte compensado por un desplazamiento hacia un modo η^3 a través de un ángulo de aleta menor. Vale la pena mencionar de paso que los anillos areno laterales en los complejos $\text{Ar}'\text{CrCrAr}'$ con enlace quintuple publicados por Power y colaboradores⁶⁻⁷ ocupan la misma región en el mapa de

hapticidad (que no se muestran en la figura 5.4 por simplicidad) como los compuestos de Mo_2 que se han presentado en este capítulo, y tienen ángulos de aleta similares.

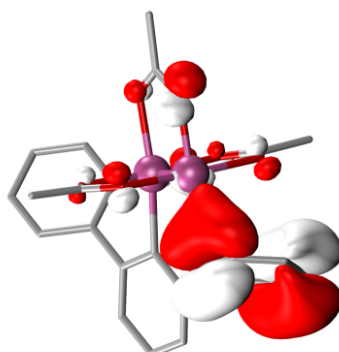


Figura 5.6. Un OM π enlazante ocupado del anillo bencénico lateral que muestra una contribución enlazante del átomo de Mo en $[\text{Mo}_2(\text{terfenilo})(\text{O}_2\text{CMe})_3]$

La existencia de una interacción enlazante entre el sistema π del areno lateral y el átomo de Mo se pone en evidencia en la mezcla significativa de un orbital atómico del molibdeno con un orbital π enlazante (figura 5.6). Además, un análisis topológico de la densidad electrónica muestra un punto crítico de enlace entre el átomo metálico y el átomo de carbono con coordinación η^1 del anillo bencénico en los complejos biarilo y terfenilo, y dos puntos críticos de enlace M-C para los bencenos η^2 coordinados. Un descubrimiento interesante es la existencia de un punto crítico de enlace entre el anillo bencénico no enlazado R y el átomo de Mo σ enlazado al grupo fenilo central en los complejos $[\text{Mo}_2(\text{RC}_6\text{H}_3\text{Ph})(\text{O}_2\text{CMe})_3]$, a distancias $\text{Mo} \cdots \text{C}$ muy largas (3.12 y 3.17 Å para R = Ph y Xyl, respectivamente) a lo largo del eje Mo-Mo. Cuando el anillo areno lateral es un xililo, esa distancia es ligeramente más larga (3.23 y 3.30 Å para R = Ph y Xyl, respectivamente), y el punto crítico de enlace desaparece, lo que indica una anulación estérica de la interacción débil enlazante de este tipo.

Los índices de Wiberg calculados del orden de 0.1-0.2 para el contacto $\text{M}-\text{C}_{\text{areno}}$ en las especies η^1 coordinadas son coherentes con la existencia de enlace. Por otra parte, los órdenes de enlace de alrededor de 0.05-0.1 con los dos átomos de carbono vecinos indican que el par electrónico involucrado en la donación hacia el átomo metálico no está totalmente localizado y que electrónicamente la coordinación tiene un pequeño carácter η^3 , independientemente de la hapticidad geométrica discutida arriba. Para las especies con

enlace η^2 los índices de enlace de Wiberg también tienen valores similares para los dos enlaces M-C (entre 0.1 y 0.2).

5.2. Reacciones de sustitución en $[\text{Mo}_2(\text{Ar}^{\text{Xyl}_2})(\text{I})(\text{O}_2\text{CMe})_2(\text{L})]$

Una característica geométrica intrigante de esta familia de compuestos es que el complejo de partida ($\text{L} = \text{Et}_2\text{O}$) tiene el ligando yoduro coordinado en *trans* al mismo átomo de Mo que el anillo fenilo σ enlazado, mientras que la sustitución del éter por ligandos del tipo PMe_3 , $\text{P}(\text{OMe})_3$, $\text{P}i\text{Pr}_3$ y CNXyl da como resultado el isómero alternativo con el yoduro *trans* al anillo fenilo $\pi:\eta^1$ coordinado. Nuestros cálculos DFT en los complejos $[\text{Mo}_2(\text{Ar}^{\text{Xyl}_2})(\text{I})(\text{O}_2\text{CMe})_2(\text{L})]$ ($\text{L} = \text{Et}_2\text{O}$, PMe_3 ; figura 5.7) indican de forma coherente que el isómero experimental es el más estable. Por otra parte, se ha calculado que la disociación del Et_2O cuesta apenas $0.4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, y da lugar a la formación de un intermedio con un yoduro puente. Dado que, en principio, el ligando entrante puede reaccionar con ambos átomos de Mo, parece razonable asumir que la protección estérica que provee el grupo xililo no enlazado favorece el ataque en el átomo de Mo con el xililo η^1 coordinado para dar lugar al isómero preferido termodinámicamente.

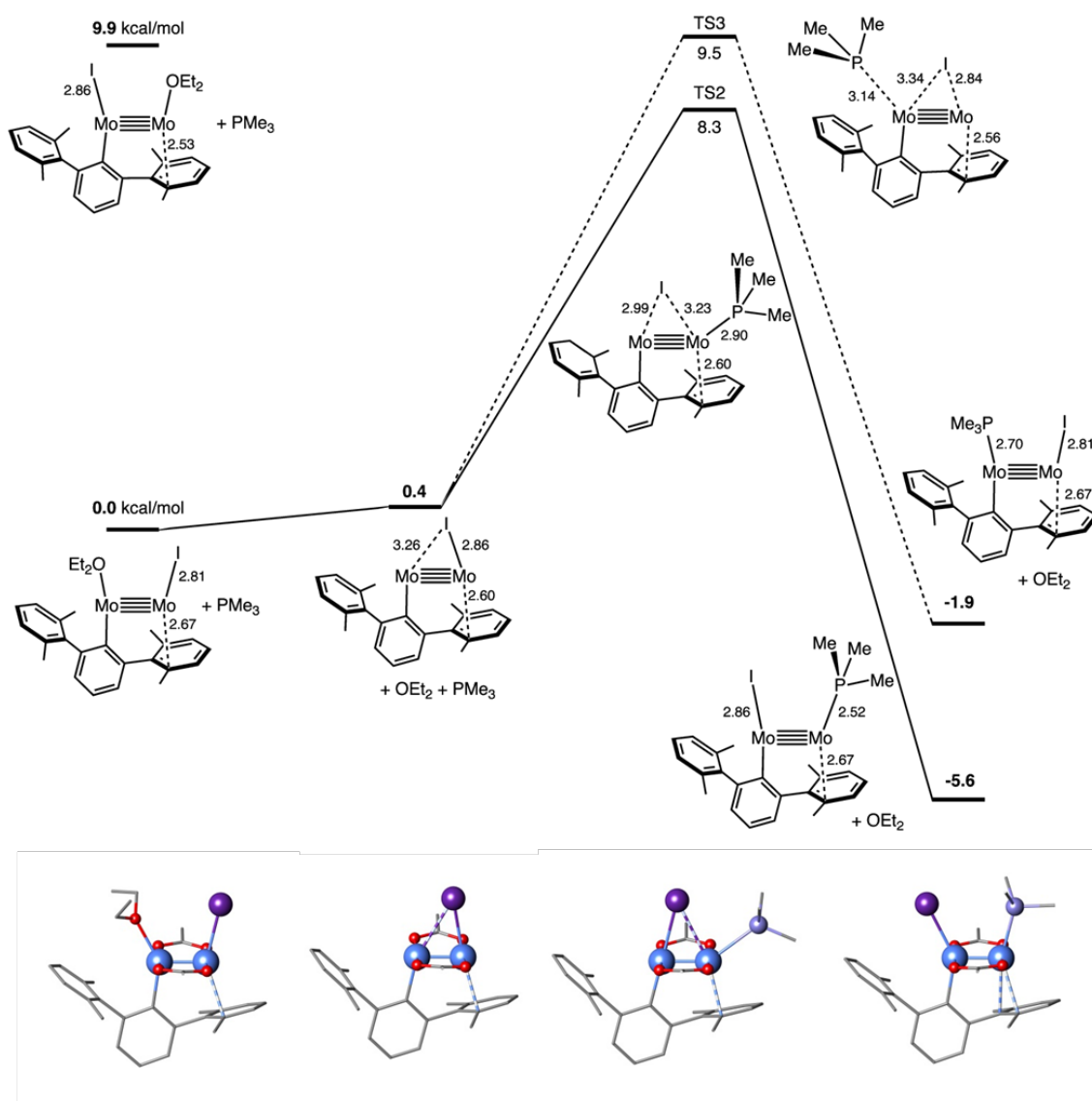


Figura 5.7. Parte superior: energías libres relativas a 298 K de los dos isómeros de $[\text{Mo}_2(\text{Ar}^{\text{Xyl}})_2(\text{I})(\text{O}_2\text{CMe})_2(\text{L})]$ ($\text{L} = \text{Et}_2\text{O}, \text{PMe}_3$), un intermedio disociado $[\text{Mo}_2(\text{Ar}^{\text{Xyl}})_2(\mu\text{-I})(\text{O}_2\text{CMe})_2]$, y dos estados de transición para la reacción de sustitución de ligando. Los grupos acetato se han omitido por claridad. Las distancias se dan en Å. Parte inferior: estructuras moleculares calculadas de las cuatro especies de menor energía encontradas a lo largo del camino de sustitución.

5.3. Conclusiones

Los estudios experimentales en los que se basa el trabajo que se muestra en este capítulo proporcionan un fácil acceso a una serie de complejos terfenilo de núcleo $\text{Mo} \equiv \text{Mo}$ con composición $[\text{Mo}_2(\text{Ar}')(\text{I})(\text{O}_2\text{Me})_2(\text{L})]$, en los que la naturaleza del grupo L puede variarse para acomodar ligandos de propiedades electrónicas y estéricas variadas. Esto ha permitido desarrollar un estudio estructural y computacional sistemático de la

llamada interacción secundaria presente en complejos dimetálicos con enlace múltiple de ligandos terfenilos.^{8-9, 11-12} Para el complejo modelo $[\text{Mo}_2(\text{H})(\text{O}_2\text{CMe})_3(\text{C}_6\text{H}_6)]$, se ha calculado un carácter enlazante significativo para la coordinación $\eta^2\text{-C}_6\text{H}_6$ al átomo de Mo más cercano, y se ha predicho que sería estable frente a la disociación por debajo de 220 K. En el modelo $[\text{Mo}_2(\text{RC}_6\text{H}_3\text{R}')(\text{O}_2\text{CMe})_3]$ o complejos aislados, los cálculos predicen coherentemente una unión η^1 del anillo arilo lateral, con las distancias $\text{Mo-C}_{\text{areno}}$ más cortas a un átomo de carbono *orto* en el intervalo 2.56-2.65 Å.

Para los complejos monoterfenilo anteriores y los bisterfenilo ya publicados,¹¹⁻¹² las distancias $\text{Mo-C}_{\text{areno}}$ experimentales varían en el intervalo 2.57-2.78 Å y se agrupan en la parte superior del intervalo encontrado para olefinas π enlazadas (ca. 2.6-2.7 Å).¹⁵⁻¹⁷ Una comparación de estas distancias con las sumas de los radios covalentes y de van der Waals (2.17 y 4.22, respectivamente) indica la existencia de una interacción enlazante $\text{Mo-C}_{\text{areno}}$, que sin embargo es más débil que los enlaces en los clásicos complejos mononucleares $\text{Mo}^{\text{II}}\text{-}\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$.¹⁸

En referencia a los derivados Ar^{Xyl_2} como ejemplos representativos, los cálculos DFT describen que la diferente estereoquímica de **4-OEt₂** y **4-PMe₃** (y por extensión de otros aductos **4-L**) viene determinada por factores termodinámicos. Además, los cálculos descubren un estado de transición con puentes yoduro de fácil acceso para la conversión de **4-OEt₂** en compuestos **4-L**.

5.4. Apéndice

Todos los cálculos se han obtenido a nivel DFT utilizando el funcional de intercambio-correlación B3LYP con la ayuda del conjunto de programas Gaussian 09.¹⁹ Las optimizaciones de las geometrías moleculares se han realizado con el conjunto de funciones de base 6-311G(d,p) para todos los átomos excepto para el Mo, para el que se ha utilizado pseudopotenciales relativistas de Stuttgart/Dresden y el conjunto de bases SDD. El análisis de las frecuencias vibracionales ha sido realizado dentro de la aproximación armónica. Las curvas de energía potencial para la disociación del anillo de benceno en $[\text{Mo}_2(\text{H})(\text{O}_2\text{CMe})_3(\eta^1\text{-C}_6\text{H}_6)]$ así como las energías de interacción con la corrección BSSE han sido obtenidas llevando a cabo cálculos de energía puntuales en las geometrías optimizadas con el conjunto de funciones de base TZVPalls2-triple- ξ ²⁰ para el Mo. Se ha llevado a cabo un análisis topológico de la densidad electrónica con el programa AIMAll.²¹

5.5. Referencias

1. G. Frenking, A. Krapp, *J. Comput. Chem.* **2007**, *28* (1), 15-24.
2. R. F. W. Bader, J. Hernández-Trujillo, F. Cortés-Guzmán, *J. Comput. Chem.* **2007**, *28* (1), 4-14.
3. H. S. Rzepa, *Nature Chem.* **2009**, *1* (7), 510-512.
4. D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49* (1), 46-76.
5. R. Martin, S. L. Buchwald, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41* (11), 1461-1473.
6. T. Nguyen, A. D. Sutton, M. Brynda, J. C. Fettinger, G. J. Long, P. P. Power, *Science* **2005**, *310* (5749), 844-847.
7. R. Wolf, C. Ni, T. Nguyen, M. Brynda, G. J. Long, A. D. Sutton, R. C. Fischer, J. C. Fettinger, M. Hellman, L. Pu, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **2007**, *46* (26), 11277-11290.
8. G. La Macchia, L. Gagliardi, P. P. Power, M. Brynda, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (15), 5104-5114.
9. T. Nguyen, W. A. Merrill, C. Ni, H. Lei, J. C. Fettinger, B. D. Ellis, G. J. Long, M. Brynda, P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47* (47), 9115-9117.
10. M. Brynda, L. Gagliardi, P.-O. Widmark, P. P. Power, B. O. Roos, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45* (23), 3804-3807.
11. M. Carrasco, I. Mendoza, M. Faust, J. López-Serrano, R. Peloso, A. Rodríguez, E. Álvarez, C. Maya, P. P. Power, E. Carmona, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (25), 9173-9180.
12. M. Carrasco, M. Faust, R. Peloso, A. Rodríguez, J. Lopez-Serrano, E. Alvarez, C. Maya, P. P. Power, E. Carmona, *Chem. Commun.* **2012**, *48* (33), 3954-3956.
13. S. Alvarez, *Dalton Trans.* **2013**, *42* (24), 8617-8636.
14. M. Carrasco, I. Mendoza, E. Álvarez, A. Grirrane, C. Maya, R. Peloso, A. Rodríguez, A. Falceto, S. Álvarez, E. Carmona, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21* (1), 410-421.
15. A. Falceto, E. Carmona, S. Alvarez, *Organometallics* **2014**, *33* (22), 6660-6668.
16. P. W. Coddling, K. Ann Kerr, A. Oudeman, T. S. Sorensen, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *232* (1), 193-199.
17. F. Carré, R. J. P. Corriu, C. Guerin, B. J. L. Henner, B. Kolani, W. W. C. Wong Chi Man, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *328* (1-2), 15-34.
18. J. L. Atwood, W. E. Hunter, R. D. Rogers, E. Carmona-Guzman, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, (10), 1519-1523.
19. 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**.

20. A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *The Journal of Chemical Physics* **1994**, *100* (8), 5829-5835.
21. T. A. Keith, *AIMALL (Version 10.12.08)*, TK Gristmill Software: Overland Park, KS, USA, **2010**.