

Tesi doctoral presentada per En/Na

**David CASANOVA I CASAS**

amb el títol

**"Mesures de forma i simetria en química:  
algorismes i aplicacions"**

per a l'obtenció del títol de Doctor/a en

QUÍMICA

Barcelona, 28 de juny del 2006.

Facultat de Química  
Departament de Química Inorgànica

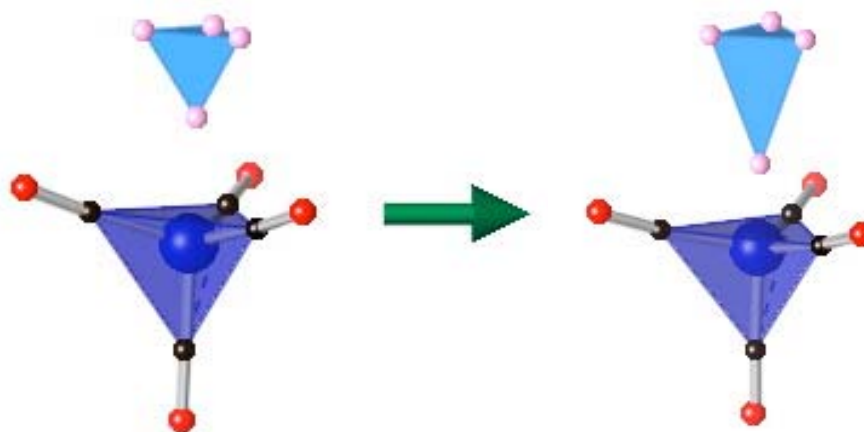


UNIVERSITAT DE BARCELONA



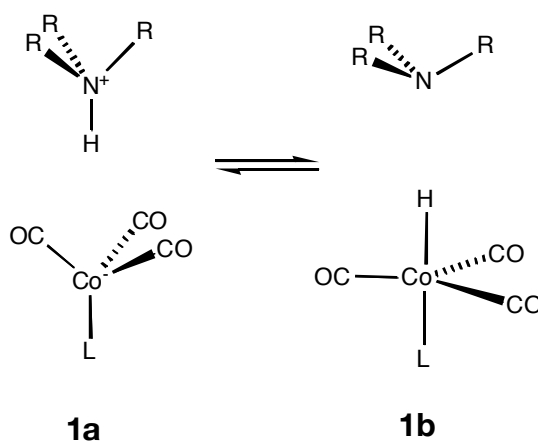
## 5. ESTUDI D'UN CAMÍ DE REACCIÓ AMB L'ÚS DE LES CShM: TRANSFERÈNCIA DE PROTÓ ENTRE EL CATIÓ AMONI I L'ANIÓ $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$

En aquest capítol es presenta un exemple de la utilització de les CShM i de les eines que se'n deriven, com són els mapes de forma, els camins de mínima distorsió i la coordenada generalitzada d'interconversió de poliedres, a l'estudi d'un camí de reacció. Per aquest motiu s'han analitzat els canvis en la forma dels poliedres de coordinació a l'entorn dels àtoms de Co i de N en la reacció de transferència de protó entre el catió amoni i l'anió  $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ .



La transferència de protó entre cations amoni ternaris i anions  $[\text{CoL}(\text{CO})_3]^-$  ( $\text{L} = \text{CO}$ ,  $\text{PR}_3$ ) ha estat il·lustrada per Brammer et al.<sup>[1]</sup> a través de sèries d'estructures cristal·lines segons el *principi de correlació estructural*, que indica que “si podem trobar una correlació entre dos o més paràmetres independents que descriuen l'estructura d'un fragment donat per una varietat d'entorns, llavors, la funció de correlació representa un camí de mínima energia en l'espai dels paràmetres considerats”.<sup>[2]</sup> Els dos extrems de la reacció de transferència de protó corresponen al parell iònic format per un catió amoni i l'anió  $[\text{CoL}(\text{CO})_3]^-$  (**1a**) i a les molècules independents d'amina i de l'hidrurcarbonil complex (**1b**). Les estructures analitzades per Brammer et al. corresponen a compostos amb enllaços d'hidrogen  $\text{N-H}\cdots\text{Co}$ , un comportament que està d'acord amb l'acidesa del complex d'hidrurcarbonil en aigua.<sup>[3]</sup> Segons el principi de correlació estructural,<sup>[2]</sup> la varietat de distàncies  $\text{H}\cdots\text{Co}$  trobades, entre 2.63 Å per a una espècie amb enllaç d'hidrogen ( $\text{N-H}\cdots\text{Co}$ ) i 1.43 Å per a un hidrur complex

(H-Co), haurien de correspondre als diferents passos al llarg de la coordenada de reacció de la transferència de protó.



Partint del fet que les esferes de coordinació del N i del Co pateixen modificacions significatives al llarg de la reacció de transferència de protó, aquests sistemes aporten una excel·lent oportunitat per comprovar l'aplicabilitat de les mesures de forma polièdriques com a coordenades de reacció i per correlacionar la superfície d'energia potencial amb l'evolució estructural del sistema. En aquest sentit, el propòsit d'aquest estudi és mostrar com els càlculs DFT aporten un perfil d'energia de la reacció suficientment acurat com per recollir els detalls de la distribució de les estructures al llarg del camí, i com la transferència de protó es troba acoblada a canvis en els poliedres de coordinació dels àtoms de N i de Co. S'intentarà descriure els canvis que es produeixen en l'energia i en l'estereoquímica que acompanyen la transferència de protó com a funció d'un únic paràmetre, la coordenada generalitzada d'interconversió de poliedres.<sup>[4]</sup>

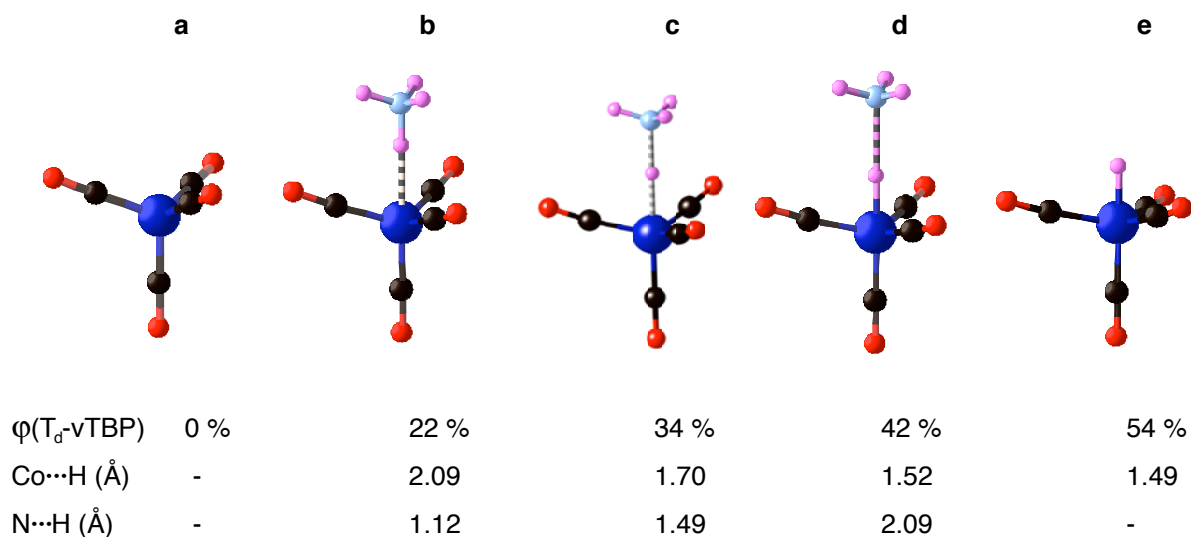


Figura 5.1. Estructures optimitzades al llarg del camí de transferència de protó entre  $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$  i  $\text{NH}_4^+$ : (a) ió  $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$  aïllat; (b) parell iònic amb enllaç  $\text{N-H}\cdots\text{Co}$ , (c) estat de transició, (d) espècie amb enllaç  $\text{N}\cdots\text{H-Co}$  i (e)  $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$  aïllat. Per a cadascuna de les estructures optimitzades al llarg del camí d'interconversió del tetraedre a la bipiràmide triangular amb una posició axial vacant (**vTBP**), s'indica la coordenada generalitzada associada,  $\varphi(\text{T}_d\text{-vTBP})$ .

En els càlculs realitzats s'ha escollit com a catió amoni l'exemple més senzill,  $\text{NH}_4^+$ , mentre que per representar la família d'anions  $[\text{CoL}(\text{CO})_3]^-$  s'ha pres l'anió  $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ . Per tal d'explorar la superfície d'energia potencial del sistema, s'ha calculat una coordenada de reacció de trànsit lineal per a l'agregat  $\text{NH}_4^+[\text{CoL}(\text{CO})_3]$ , mantenint la distància  $\text{Co}\cdots\text{H}$  fixada i optimitzant la resta de la geometria (veure annex B) del sistema. Els dos mínims i el màxim obtinguts han estat optimitzats de forma completa i s'han pogut caracteritzar com a punts estacionaris en la superfície d'energia potencial a través de l'anàlisi de freqüències (els paràmetres corresponents a les geometries i freqüències dels tres punts estacionaris es mostren a les taules A.1 i A.2 de l'annex A). Els dos mínims corresponen a les dues situacions amb enllaç d'hidrogen alternatives: (a)  $\text{N-H}\cdots\text{Co}$ , que en aquest estudi s'anomenarà *parell iònic*, per evitar confusions amb el segon mínim, i (b)  $\text{N}\cdots\text{H-Co}$ , que s'indicarà com a *complex amb enllaç d'hidrogen*. El màxim es correspon a un estat de transició amb un enllaç d'hidrogen deslocalitzat del tipus  $\text{N}\cdots\text{H}\cdots\text{Co}$ . Els fragments aïllats,  $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NH}_3$  i  $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$ , també han estat optimitzats. Les estructures optimitzades es mostren a la figura 5.1. Les estructures corresponents als complexos de cobalt presenten un bon acord amb les determinades experimentalment per a  $[\text{HCo}(\text{CO})_4]^{[5]}$  i per a diferents sals de l'anió  $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ , a partir de les cerques fetes a la Cambridge Structural Database (CSD, versió 5.26).<sup>[6]</sup>

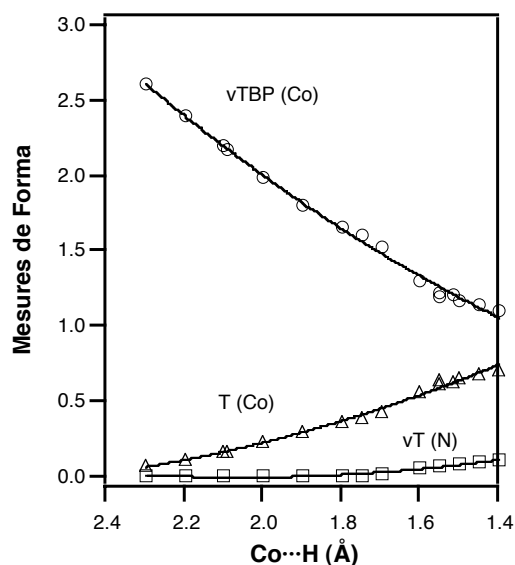


Figura 5.2. Evolució de les mesures de forma dels entorns de coordinació dels àtoms de N i Co al llarg de la reacció de transferència de protó, respecte el tetraedre vacant per al  $\text{NH}_3$  (quadrats), i respecte el tetraedre (triangles) i bipiràmide triangular vacant (cercles) per al fragment  $\text{Co}(\text{CO})_4$ .

Els canvis en l'entorn de coordinació del N i del Co es poden seguir amb l'ajuda de les mesures contínues de forma (CShM).<sup>[7-9]</sup> A la figura 5.2 es representa l'evolució de diferents mesures de forma en funció de la distància  $\text{Co}\cdots\text{H}$ : (i) la corresponent al grup  $\text{NH}_3$  relativa al tetraedre vacant i les del fragment  $\text{Co}(\text{CO})_4$  relatives (ii) al tetraedre i (iii) a la bipiràmide triangular vacant (una bipiràmide triangular de la que s'ha eliminat un dels lligands axials, la qual s'abreuja com **vTBP**). L'estereoquímica al voltant de l'àtom de cobalt, perfectament tetraèdrica en els primers passos de la reacció ( $\text{Co}\cdots\text{H} \approx 2.4 \text{ \AA}$ ), es distorsiona gradualment a mesura que el catió amoni s'hi aproxima, i aquesta pèrdua de la forma tetraèdrica de l'entorn de coordinació es correlaciona amb la tendència a adquirir la geometria de bipiràmide triangular vacant. Tot i això, el producte final de la transferència de protó,  $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$ , es troba encara lluny de ser una bipiràmide triangular perfecta, cosa que indica el valor (diferent a zero) de la CShM del fragment  $\text{Co}(\text{CO})_4$  relativa a la **vTBP**. Aquest fet concorda amb la seva estructura experimental (els angles d'enllaç  $\text{C}_{\text{ax}}-\text{Co}-\text{C}_{\text{eq}}$  calculats i experimentals són  $105^\circ$  i  $99^\circ$ , respectivament). L'estereoquímica al voltant del N, per contra, varia molt poc durant els primers passos de la reacció, mantenint-se propera al tetraedre fins i tot a  $\text{Co}\cdots\text{H} = 2.1 \text{ \AA}$ , corresponent a la geometria d'equilibri de les espècies amb enllaç  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Co}$  (parell iònic). A distàncies  $\text{Co}\cdots\text{H}$  de  $1.8 \text{ \AA}$  o més curtes, les mesures de forma augmenten gradualment, encara que poc, reflectint la pèrdua del protó i el reajustament de la resta d'angles  $\text{H}-\text{N}-\text{H}$  cap a la geometria piramidal de l'amoníac. Donada la petita diferència en els angles d'enllaç entre

$\text{NH}_3$  i  $\text{NH}_4^+$  ( $115.5$  i  $109.5^\circ$ , respectivament), els canvis en les mesures de forma del fragment  $\text{NH}_3$  són més aviat petites comparades amb les que es produeixen en l'entorn de coordinació del cobalt.

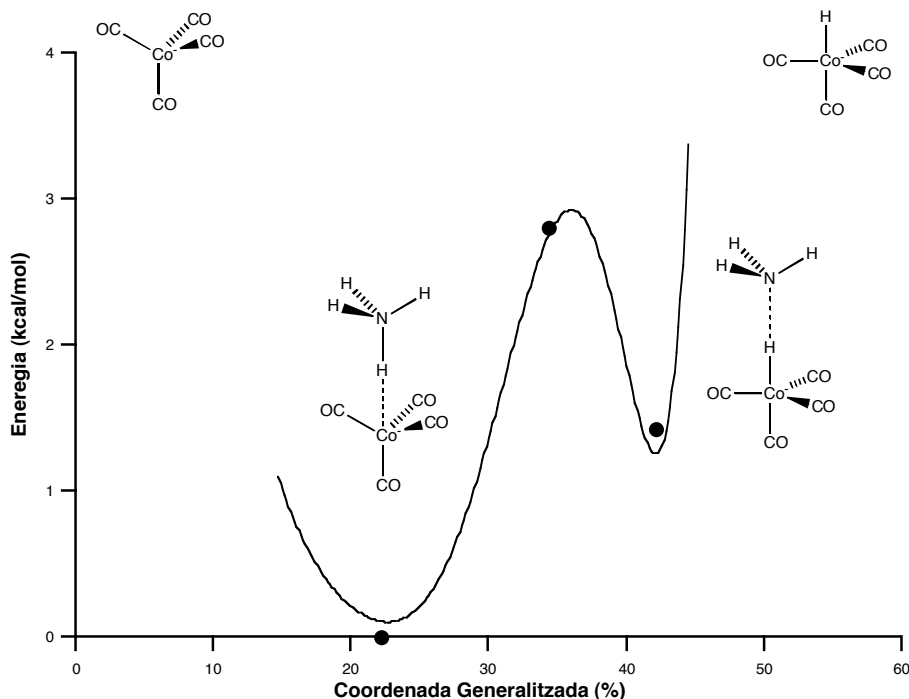


Figura 5.3. Energia calculada (fase gas) per a l'aducte  $\text{NH}_4 \cdot \text{Co}(\text{CO})_4$  al llarg del camí de transferència de protó, en funció de la coordenada generalitzada per a la reorganització polièdrica del fragment  $\text{Co}(\text{CO})_4$  des de la forma tetraèdrica a la forma de piràmide triangular vacant ( $v\text{TBP}$ ). La línia contínua representa el conjunt de punts al llarg del camí de trànsit lineal i els cercles corresponen als punts estacionaris.

A més de la correlació existent entre les mesures de forma i la distància  $\text{Co} \cdots \text{H}$  al llarg del camí de reacció, també es pot observar, a partir dels valors propers a zero de la funció de desviació al camí,<sup>[10]</sup> com tots els punts corresponents al camí de trànsit lineal tenen mesures de forma per al fragment  $\text{Co}(\text{CO})_4$  que corresponen al camí d'interconversió de mínima distorsió<sup>[10]</sup> entre el tetraedre i la  $v\text{TBP}$ . Per aquesta raó, és possible descriure la reacció de transferència de protó a partir de la coordenada generalitzada de reacció<sup>[4]</sup> corresponent a la conversió d'un tetraedre  $\text{Co}(\text{CO})_4$  a una  $v\text{TBP}$  (figura 5.3). Utilitzant aquesta coordenada, els reactius es troben a un 0% del camí polièdric, ja que la forma aïllada de l'anió  $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$  és perfectament tetraèdrica. El 100% de la coordenada de reacció s'hauria de correspondre a la bipiràmide triangular vacant ( $v\text{TBP}$ ) per al fragment  $\text{Co}(\text{CO})_4$ , però els productes de reacció, representats per la posició de  $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$  al llarg del camí de mínima distorsió del tetraedre a la  $v\text{TBP}$ , apareixen a un 54% del camí d'interconversió, ja que el complex hidrurcarbonil no

assoleix la forma de bipiràmide triangular (figura 5.2e). Entremig, es pot veure que el parell iònic amb l'enllaç  $\text{N-H}\cdots\text{Co}$  apareix a un 22%, l'estat de transició a un 35% i el complex amb enllaç d'hidrogen  $\text{N}\cdots\text{H-Co}$  a un 42% de la transformació polièdrica al voltant de l'àtom de cobalt. S'ha de fer notar que el complex  $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$  aïllat és més proper (54% del camí) a la **vTBP** que per al cas del complex amb l'enllaç d'hidrogen (42%).

Una anàlisi detallada de les energies relatives dels punts estacionaris al llarg del camí de reacció en fase gas (les energies relatives per als nivells de càlcul B3LYP i CCSD(T) es mostren a l'annex A, taula A.3), mostra que el parell iònic **1a** és molt més estable que els ions independents (93 kcal/mol); l'espècie amb enllaç d'hidrogen **1b** és quasi isoenergètica a **1a** (1.4 kcal/mol major que **1a**) i la barrera per a la transferència de protó és de només 2 kcal/mol. Els càlculs realitzats indiquen que l'energia necessària per a la dissociació de l'espècie amb enllaç d'hidrogen  $\text{N}\cdots\text{H-Co}$  (**1b**) en dues molècules neutres és d'aproximadament 2 kcal/mol. El fet que la ionicitat de les espècies que participen en aquesta reacció canviï al llarg del procés de transferència del protó, fa pensar que la presència de solvents amb diferents polaritats afectarà el perfil energètic de la reacció. Per simular l'efecte dels dissolvent s'han realitzat càlculs puntuals a partir de les geometries optimitzades en fase gas, emprant l'aproximació PCM (*polarizable continuum model*) amb les constants dielèctriques corresponents a l'aigua, el diclorometà i el cloroform (els perfils d'energia es mostren a la figura 5.4). Tal i com era d'esperar, l'estabilitat de les formes iòniques és major com més gran és la polaritat del solvent, fins al punt que, per al cas de l'aigua, els ions independents esdevenen més estables que el parell iònic **1a** (per 2.5 kcal/mol). Per això, tant l'espècie amb enllaç d'hidrogen **1b** com les molècules neutres esdevenen inestables en relació al parell iònic en els tres solvents estudiats, per més de 10 kcal/mol. Cal tenir present que la metodologia PCM, pel fet de tractar-se d'un model continu, no té en compte possibles interaccions enllaçants entre les molècules de solvent i les espècies que participen en la reacció, com són enllaços d'hidrogen o coordinacions febles. Per tant, el perfil d'energia que aquí es dona no s'hauria de prendre com una representació quantitativa de la reacció de transferència de protó en solució.

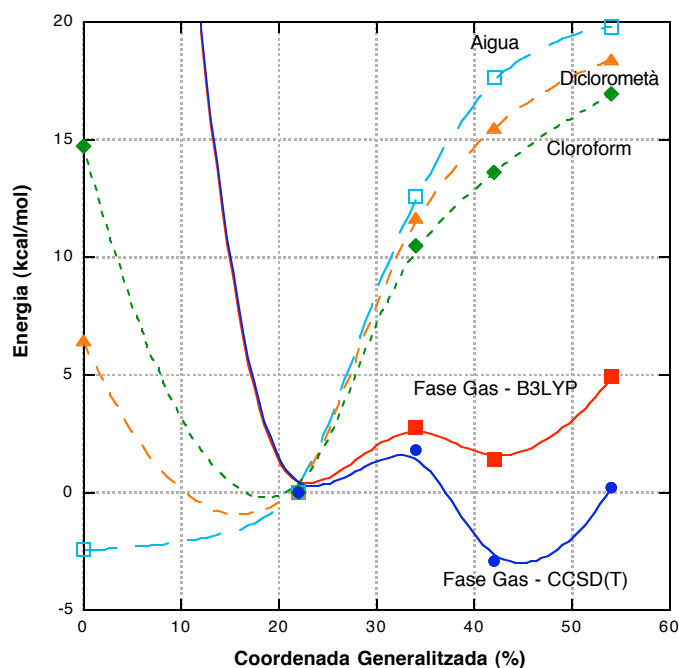


Figura 5.4. Perfil d'energia corresponent a la reacció de transferència de protó en fase gas i pels tres dissolvents estudiats.

Un cop s'ha obtingut una descripció simple i clara de l'estereoquímica i de les energies associades a aquest procés de transferència de protó, es pot recuperar la correlació estructural proposada per Brammer, basada en les distàncies i els angles experimentals. Per això, a la figura 5.5 es mostren, pas a pas, els resultats teòrics i algunes de les dades experimentals relacionades, representades en un mapa de forma.<sup>[9]</sup> En aquest, la línia contínua representa el camí d'interconversió de mínima distorsió entre el tetraedre i la bipiràmide triangular vacant, i els seus dos extrems es corresponen a les dues geometries ideals. Tots els punts calculats (figura 5.5, esquerra), tant els corresponents a les geometries optimitzades com a les estructures del trànsit lineal de la coordenada de reacció, es troben seguint el camí de mínima distorsió.



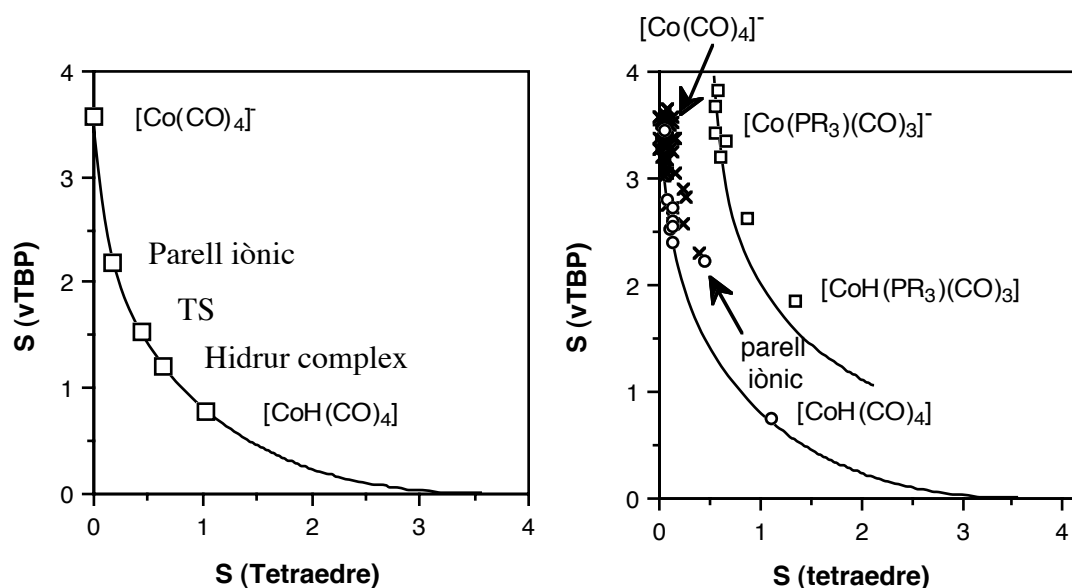
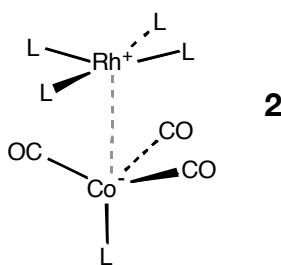


Figura 5.5. Mapes de forma corresponents a les dades calculades (esquerra) i experimentals (dreta) per als fragments tetracoordinats en l'espai tetraedre/bipiràmide triangular vacant, en els que es mostra el camí d'interconversió de mínima distorsió (línia contínua), i un camí de distorsió amb el lligand axial a una distància més gran ( $d'/d = 1.27$ ) que la resta (línia discontinua). El conjunt de dades teòriques representades es corresponen a les estructures optimitzades (esquerra, quadrats). Les estructures experimentals provinents de l'anàlisi per raigs X (dreta) es corresponen a sals d'amoni ternari amb l'anió  $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$  (cercles), altres sals amb el mateix anió (creus),  $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$  i els anàlegs amb fosfines substituïdes,  $[\text{Co}(\text{PR}_3)(\text{CO})_3]^-$  i  $[\text{HCo}(\text{PR}_3)(\text{CO})_3]$  (quadrats).

Les dades estructurals de les sals d'amoni amb l'anió  $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$  es troben, dins el mapa de forma, en la regió compresa entre les posicions calculades per als anions aïllats i el parell iònic (figura 5.5, dreta), reflectint la poca profunditat del pou de potencial al voltant del parell iònic i la presència d'un efecte estèric que, en alguns casos, manté els àtoms de Co i N a una distància relativament llarga (per exemple,  $\text{Co}\cdots\text{H} = 2.73 \text{ \AA}$  per a la sal de quinuclidini<sup>[11]</sup>). El fet que totes les sals d'amoni del carbonilcobaltat estructuralment caracteritzades presentin una estructura corresponent al parell iònic i que, per altra banda, no s'observin estructures corresponents a l'hidrurcarbonil complex en presència d'una amina, és coherent amb el fet que els càlculs indiquen que aquest, en presència d'una amina, només és estable en fase gas. L'estructura experimental en fase gas de  $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$  també ocupa la posició predita al llarg del camí de mínima distorsió. L'absència d'estructures experimentals en la regió corresponent a l'estat de transició suggereix que es tracta d'una regió d'alta energia, confirmant la relació existent entre el mapa de forma i el perfil d'energia potencial del sistema estudiat.

Si al mapa de forma s'afegeixen les estructures de les sals del mateix anió carbonilcobaltat amb altres cations, es veu que també es troben alineades al llarg del camí de mínima distorsió. Com que per a aquests casos els cations no són donadors de protó, sembla sorprenent trobar aquest tipus de desviació de la geometria de l'anió  $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$  respecte el tetraedre. Per il·lustrar la utilitat del mapa de forma s'analitza el cas més extrem, corresponent a l'estructura que es troba pràcticament a la mateixa posició que el parell iònic amb l'enllaç d'hidrogen més curt. Aquesta correspon al carbonilcobaltat del catió amb geometria planoquadrada  $[\text{Rh}(\text{CNR})_4]^+$ .<sup>[12]</sup> Tenint en compte que per a aquest cas s'ha de descartar l'enllaç d'hidrogen, les mesures de forma suggereixen que tenim algun tipus d'interacció entre els dos ions que causa la distorsió de la geometria de coordinació del Co del tetraedre cap a la bipiràmide triangular, com confirmen la distància relativament curta,  $\text{Co}\cdots\text{Rh}$  de 3.38 Å, i la considerable distorsió de l'entorn de coordinació del Rh del quadrat cap a la piràmide quadrada (**2**). En altres paraules, el centre de rodi del complex catiònic és un àcid de Lewis que juga el paper del protó de les sals d'amoni. Es coneixen diferents precedents de metalls amb geometria planoquadrada i amb configuració electrònica  $d^8$  actuant com a àcids de Lewis, i l'existència del mateix tipus d'enllaç feble  $\text{Co}\cdots\text{Rh}$  amb la corresponent piramidalització de l'esfera de coordinació del metall ha estat explicada a partir dels orbitals moleculars del sistema.<sup>[13]</sup>



Per veure com l'ús dels mapes de forma aporta una informació clara referent als detalls del camí de reacció a través de correlacions estructurals, s'han analitzat de forma separada les famílies d'anions  $[\text{Co}(\text{PR}_3)(\text{CO})_3]^-$  i  $[\text{Co}(\text{PR}_3)_4]^-$ . Els anions de tipus  $[\text{Co}(\text{PR}_3)(\text{CO})_3]^-$  havien estat inclosos en l'estudi de la correlació estructural del carbonilcobaltat feta per Brammer. La posició dels complexos de lligands mixtes en el mapa de forma (figura 5.5, dreta, quadrats) mostra que, com a resultat de les diferències entre les distàncies Co-C i Co-P, aquestes segueixen un camí paral·lel al camí de mínima distorsió. El producte de la reacció de

transferència de protó,  $[\text{Co}(\text{PR}_3)(\text{CO})_3]$ , presenta una geometria que també es troba aproximadament a mig camí en la direcció de la bipiràmide triangular. Aquestes semblances confirmen la validesa de la proposta d'una correlació estructural per a les dues famílies de molècules a nivell qualitatiu. La substitució completa dels carbonils per fosfines en els anions  $[\text{Co}(\text{PR}_3)_4]^-$  (que no es mostra a la figura 5.5 per simplicitat) hauria de portar de nou al camí de mínima distorsió, just pel fet que totes les distàncies d'enllaç analitzades del poliedre corresponent al fragment  $\text{CoP}_4$  són pràcticament idèntiques. També s'ha trobat un hidrur derivat  $[\text{CoH}(\text{PR}_3)_4]^{[14]}$  que apareix just al llarg del camí de mínima distorsió. Complexos d'hidrur anàlegs amb lligands tríode tetrudentats presenten geometries molt més properes a la bipiràmide triangular, pel fet que el lligand tríode força angles d'enllaç  $\text{P}_{\text{axial}}\text{-Co-P}_{\text{equatorial}}$  molt més propers a  $90^\circ$ . El fet que els complexos homolèptics amb lligands fosfina es trobin sobre el mateix camí que els corresponents carbonils indica que els canvis en el camí de reacció deguts a la substitució pels complexos heterolèptics es deuen a l'asimetria introduïda per a la diferent grandària dels àtoms donadors.

En resum, l'estudi de la reacció de transferència de protó entre un catió amoni i un carbonilcobaltat mostra que l'evolució de les mesures de forma del fragment  $\text{Co}(\text{CO})_4$  al llarg del camí de reacció es poden utilitzar com a coordenada de reacció. Aquesta ha servit per descriure, de forma adequada, els canvis en les distàncies i angles d'enllaç, així com l'energia potencial del sistema. Aquests canvis que acompanyen la transferència de protó han estat descrits en funció d'un sol paràmetre, la coordenada generalitzada d'interconversió<sup>[4]</sup> per a la transformació d'un tetraedre  $\text{CoL}(\text{CO})_3$  en una bipiràmide triangular vacant. Les geometries de les estructures experimentals de famílies de compostos amb una fórmula general  $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ ,  $[\text{Co}(\text{PR}_3)(\text{CO})_3]$ ,  $[\text{CoH}(\text{CO})_4]$ ,  $[\text{CoH}(\text{PR}_3)(\text{CO})_3]$  i  $[\text{CoH}(\text{PR}_3)_4]$  ofereixen una visió de les regions de baixa energia de la superfície d'energia potencial per la transferència de protó en fase gas. A més, existeix una bona correspondència entre les estructures optimitzades de les espècies que participen en aquesta reacció i aquelles que es troben experimentalment. Paradoxalment, la reacció de transferència de protó sembla estar desfavorida en solució i només s'espera l'existència del parell iònic o dels ions dissociats, depenent de la polaritat del dissolvent utilitzat.

**Annexes**Annex A. Taules

Taula A.1. Paràmetres geomètrics corresponents a les estructures optimitzades del parell iònic (**1a**), l'estat de transició (**TS**) i el complex amb enllaç d'hidrogen  $\text{N}\cdots\text{H}-\text{Co}$  (**1b**) obtingudes amb la metodologia B3LYP i amb la base atòmica triple  $\zeta$  d'Ahlrichs amb dues funcions de polarització  $p$  per l'àtom de Co.

<b>Paràmetre</b>	<b>Parell iònic 1a</b>	<b>TS</b>	<b>Complex enllaç H 1b</b>
d (Co-H')	2.093	1.701	1.518
d (H-N)	1.122	1.484	2.093
d (Co-N)	3.215	3.185	3.610
d (Co-C <sub>eq</sub> )	1.768	1.775	1.787
d (Co-C <sub>ax</sub> )	1.795	1.809	1.812
d (C <sub>eq</sub> -O)	1.180	1.172	1.165
d (C <sub>ax</sub> -O)	1.167	1.163	1.160
d (N-H)	1.020	1.017	1.013
$\alpha$ (Co-H'-N)	179.66	180.00	179.95
$\alpha$ (C <sub>ax</sub> -Co-C <sub>eq</sub> )	105.42	102.61	101.21
$\alpha$ (C <sub>eq</sub> -Co-C <sub>eq</sub> )	113.20	115.37	116.32
$\alpha$ (Co-C <sub>eq</sub> -O)	176.22	175.17	174.22
$\alpha$ (Co-C <sub>ax</sub> -O)	179.97	179.43	180.00
$\alpha$ (H'-N-H)	108.23	107.68	106.31
$\alpha$ (H-N-H)	110.68	111.21	112.44
$\beta$ (H-N-Co-C <sub>eq</sub> )	5.71	0.01	11.71

Taula A.2. Freqüències calculades (en  $\text{cm}^{-1}$ ) pel parell iònic (**1a**), l'estat de transició (**TS**) i el complex amb enllaç d'hidrogen  $\text{N}\cdots\text{H}\text{-Co}$  (**1b**), amb la metodologia B3LYP i amb la base atòmica triple  $\zeta$  d'Ahlrichs amb dues funcions de polarització  $p$  per l'àtom de Co. Els dos mínims (**1a** i **1b**) només tenen freqüències reals, mentre que l'estat de transició presenta un únic valor imaginari.

<b>Modes Normals</b>	<b>Parell iònic 1a</b>	<b>TS</b>	<b>Complex enllaç H 1b</b>
1	34.5	608.8 i	41.9
2	35.4	50.7	44.2
3	46.2	52.5	50.1
4	60.5	52.8	55.1
5	60.8	66.2	55.3
6	75.6	66.3	61.4
7	81.0	78.5	74.4
8	81.1	78.8	74.5
9	114.2	80.9	239.2
10	288.2	286.4	279.5
11	290.5	314.0	292.6
12	290.7	314.4	292.9
13	331.1	390.0	337.1
14	331.4	401.3	342.1
15	423.4	402.2	440.0
16	439.3	431.9	495.7
17	439.8	492.3	495.7
18	481.9	492.6	506.0
19	496.0	502.6	506.4
20	496.1	502.9	511.7
21	534.9	507.4	536.3
22	541.9	552.9	560.1
23	542.0	553.0	560.6
24	860.5	586.8	1411.0
25	879.8	1143.7	1548.9
26	880.9	1160.9	1549.8
27	1695.4	1162.7	1711.0
28	1695.9	1695.3	1711.6
29	1732.9	1695.5	1820.1
30	1930.8	1889.4	1844.5
31	1931.1	1889.9	1844.8
32	1950.9	1923.4	1916.5
33	2022.0	1994.5	2010.2
34	3429.9	3399.5	3379.4
35	3611.0	3566.1	3518.8
36	3611.2	3566.5	3520.2

Taula A.3. Mesures de forma respecte el tetraedre i la  $\nu\text{TBP}$  per als anions  $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$  trobats a la CSD. També s'indica la desviació ( $\Delta$ ) del camí  $\text{T}_d$ - $\nu\text{TBP}$ .

$S(\text{T}_d)$	$S(\nu\text{TBP})$	$\Delta$	Refcode	$S(\text{T}_d)$	$S(\nu\text{TBP})$	$\Delta$	Refcode
0.00	3.57	0.00	FUBYUW	0.06	3.29	0.09	HEFGEE
0.01	3.27	0.00	HEFGAA	0.06	3.19	0.08	BEHVIU
0.01	3.37	0.02	IXUGOX	0.06	3.38	0.10	BEHVIU
0.01	3.58	0.06	HEFGAA	0.07	3.41	0.11	BEHVIU
0.01	3.29	0.02	UGOTEP	0.07	3.48	0.13	SALCNA
0.01	3.59	0.06	CONTII	0.07	2.80	0.02	GOGGAK
0.01	3.35	0.03	UGOTAL	0.07	3.31	0.10	FUBZOR
0.02	3.47	0.06	YOTMEZ	0.07	3.06	0.07	SAXBEB
0.02	3.42	0.06	VEWSOF	0.08	3.65	0.16	FUBZIL
0.02	3.41	0.06	HEFGEE	0.08	2.76	0.03	PITWAQ
0.03	3.36	0.06	BADBUD	0.08	3.33	0.11	VEWSOF
0.03	3.56	0.09	MSIPCO	0.08	3.03	0.07	ZUXTAN
0.03	3.42	0.07	WIBHEU	0.09	3.17	0.10	KOKTEJ
0.03	3.42	0.07	LIQTAG	0.09	3.66	0.17	FUBZIL01
0.03	3.22	0.04	TISWAT	0.09	3.54	0.15	DOXFUR
0.03	3.33	0.06	KAQTOL	0.09	2.52	0.00	MAMCOB01
0.04	3.24	0.05	VISMAL	0.10	3.50	0.15	UGOTAL
0.04	3.21	0.05	FOGNIY	0.11	3.27	0.13	JOHMOI
0.04	3.46	0.09	BEHVOA	0.12	2.40	0.00	MAMCOB
0.04	3.20	0.05	WOLVUO	0.12	3.56	0.18	VISMED
0.04	3.46	0.09	LIJTIH	0.12	2.57	0.03	LEVBAP
0.04	3.20	0.05	HIWGEZ	0.12	3.37	0.15	IXUGOX
0.04	3.32	0.07	TPPCO20	0.13	2.60	0.04	ZUXTAN
0.04	3.19	0.05	TOYCUF	0.13	3.25	0.14	FUBZOR01
0.04	3.08	0.04	KARSAX	0.14	2.73	0.07	LEVBAP
0.05	3.35	0.08	VEWSOF	0.14	3.54	0.19	TOYCUF
0.05	3.37	0.09	LIGCAF	0.14	2.55	0.04	MAMCOA
0.05	3.17	0.06	ROFQAE	0.15	3.37	0.18	WEYJAL
0.05	3.13	0.06	ROFQEI	0.15	3.49	0.19	BEHVIU
0.05	3.02	0.04	PITWAQ	0.17	3.21	0.16	NOZQUO
0.06	2.87	0.02	CUGWOQ	0.17	3.06	0.14	FUBZEH
0.06	3.31	0.09	LIQSOT	0.24	2.89	0.16	FUBZEH01
0.06	3.50	0.12	VOSMOF	0.24	2.58	0.11	FUBYOQ
0.06	3.54	0.12	KARSEB	0.26	2.82	0.15	FUBZAD
0.06	3.61	0.13	GAJHOO	0.38	2.31	0.13	KOGKAS
0.06	3.61	0.13	GAJHOO10	0.45	2.21	0.14	MAMCOA
0.06	3.34	0.10	WOLVUO	1.15	3.78	0.59	HIWGAV
0.06	3.41	0.11	LIJTED	1.64	2.89	0.57	SAWPOV

Taula A.4. Mesures de forma respecte el tetraedre i la  $\nu\text{TBP}$ , desviació del camí entre les dues estructures ( $\Delta$ ) i distàncies atòmiques (en Å) per als anions  $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$  amb contactes N-H $\cdots$ Co trobats a la CSD.

S( $T_d$ )	S( $\nu\text{TBP}$ )	$\Delta$	Co $\cdots$ H	Co $\cdots$ N	H $\cdots$ N	Refcode
0.12	2.57	0.03	2.653	3.641	0.988	LEVBAP
0.14	2.73	0.07	2.522	3.631	1.109	LEVBAP
0.04	3.46	0.09				LJTIH
0.14	2.55	0.04	2.523	3.398	0.875	MAMCOA
0.45	2.21	0.14	2.506	3.380	0.874	MAMCOA
0.12	2.40	0.00	2.849	3.719	0.870	MAMCOB
0.09	2.52	0.00	2.611	3.666	1.055	MAMCOB01
0.07	3.06	0.07	3.208	3.997	0.789	SAXBEB
0.08	3.03	0.07	2.482	3.449	0.967	ZUXTAN
0.13	2.60	0.04	2.520	3.426	0.906	ZUXTAN
0.07	2.80	0.02	2.733	3.563	0.830	GOGGAK

Taula A.5. Mesures de forma respecte el tetraedre i la  $\nu\text{TBP}$ , desviació del camí entre les dues estructures per als anions  $[\text{Co}(\text{PR}_3)(\text{CO})_3]^-$  i  $[\text{CoH}(\text{PR}_3)(\text{CO})_3]$  trobats a la CSD.

S( $T_d$ )	S( $\nu\text{TBP}$ )	$\Delta$	Refcode	
0.57	3.83	0.43	GOGGEO	
0.66	3.36	0.40	GOGGIS	
1.36	1.84	0.33	QAMDEN	
0.55	3.41	0.37	ZUXTER	
0.55	3.68	0.37	EBDAH	
0.87	2.61	0.35	VAFDIP	$[\text{CoH}(\text{PR}_3)(\text{CO})_3]$
0.61	3.19	0.36	ETAYON	

Taula A.6. Mesures de forma respecte el tetraedre i la  $\nu\text{TBP}$ , desviació del camí entre les dues estructures per als complexos  $[\text{CoH}(\text{PR}_3)_4]$  trobats a la CSD.

S( $T_d$ )	S( $\nu\text{TBP}$ )	$\Delta$	Refcode
0.56	1.39	0.01	ASUJAZ
4.13	0.02	0.16	COHPPP
5.34	0.25	0.49	HPEPCO
4.30	0.09	0.25	HPHPCO10

### Annex B. Càlculs

Els càlculs DFT al nivell B3LYP s'han realitzat emprant la base atòmica triple  $\zeta$  d'Ahlrich per tots els electrons amb dues funcions  $p$  de polarització per l'àtom de Co. S'ha corregit l'error de superposició de base per les energies d'interacció amb el mètode *counterpoise*. Tots els càlculs s'han realitzat amb el paquet informàtic Gaussian (Gaussian 03, revision B.4; M. J. Frisch et al.; Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 2003). Els càlculs puntuals a nivell CCSD(T) s'han realitzat a partir de les geometries optimitzades amb B3LYP.

Tots els càlculs corresponents a les mesures contínues de forma i de la funció de desviació a un camí que es mostren s'han realitzat amb el programa *SHAPE*<sup>[81]</sup> (versió 1.1).



## Referències

- [1] L. Brammer, J. C. Mareque Rivas, C. D. Spilling, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *609*, 36.
- [2] H.-B. Bürgi, in *Perspectives in Coordination Chemistry* (Eds.: A. F. Williams, C. Floriani, A. E. Meerbach), Verlag Helvetica Chimica Acta, Basel, **1992**; H.-B. Bürgi, *Acta Cryst.* **1998**, *A54*, 873; P. Murray-Rust, H.-B. Bürgi, J. D. Dunitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 921; H.-B. Bürgi, J. D. Dunitz, *Structure Correlations*, VCH, Weinheim, **1994**.
- [3] W. Hieber, E. Lindner, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 1417.
- [4] J. Cirera, E. Ruiz, S. Alvarez, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 3162.
- [5] E. A. McNeill, F. R. Scholer, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6243.
- [6] F. H. Allen, O. Kennard, *Chem. Des. Autom. News* **1993**, *8*, 31.
- [7] H. Zabrodsky, S. Peleg, D. Avnir, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7843; D. Avnir, O. Katzenelson, S. Keinan, M. Pinsky, Y. Pinto, Y. Salomon, H. Zabrodsky Hel-Or, in *Concepts in Chemistry: A Contemporary Challenge* (Ed.: D. H. Rouvray), Research Studies Press Ltd., Taunton, England, **1996**.
- [8] M. Lluell, D. Casanova, J. Cirera, J. M. Bofill, P. Alemany, S. Alvarez, M. Pinsky, D. Avnir, 1.1 ed., Barcelona, **2003**.
- [9] S. Alvarez, P. Alemany, D. Casanova, J. Cirera, M. Lluell, D. Avnir, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1693.
- [10] D. Casanova, J. Cirera, M. Lluell, P. Alemany, D. Avnir, S. Alvarez, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *126*, 1755.
- [11] L. Brammer, J. C. Mareque Rivas, D. Zhao, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5512.
- [12] I. Ojima, N. Clos, R. J. Donovan, P. Ingallina, *Organometallics* **1991**, *10*, 3211.
- [13] G. Aullón, S. Alvarez, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3137.
- [14] J. D. Crane, N. Young, *Acta Crystallogr., Sect. E.: Struct. Rep. Online* **2004**, *60*, m487.