



Comportaments no clàssics
d'enllaços σ
a l'esfera de coordinació
de metalls de transició

Maria Besora Bonet

Tesi doctoral
2005

Departament de Química
Universitat Autònoma de Barcelona

al Robert

Comportaments no clàssics
d'enllaços σ
a l'esfera de coordinació
de metalls de transició

Maria Besora Bonet

Tesi doctoral

dirigida per:

Agustí Lledós i Falcó i Feliu Maseras i Cuní

setembre del 2005

Departament de Química, Facultat de Ciències

Universitat Autònoma de Barcelona

Els sotasignants Agustí Lledós i Falcó, catedràdic d'universitat del Departament de Química de la Universitat Autònoma de Barcelona, i Feliu Maseras i Cuní, titular d'universitat del Departament de Química de la Universitat Autònoma de Barcelona i Director de grup de recerca a l'Institut Català d'Investigació Química,

CERTIFIQUEM:

Que na Maria Besora Bonet, llicenciada en Ciències Químiques per la Universitat Autònoma de Barcelona ha realitzat sota la nostra direcció al departament de Química de la Universitat Autònoma de Barcelona el treball que porta per títol:

“Comportaments no clàssics d'enllaços σ a l'esfera de coordinació de metalls de transició”

que es presenta en aquesta memòria per optar al grau de doctor en Química.

I per tal que així consti a efectes legals signem aquest certificat.

Agusti Lledós Falcó

Feliu Maseras Cuní

Bellaterra, 20 de setembre del 2005.

En aquestes quatre ratlles m'agradaria fer pal·lesa la meva gratitud envers totes aquelles persones que m'han ajudat en el desenvolupament d'aquesta tesi, donant èmfasi a l'esforç que hi han dedicat el Feliu i l'Agustí.

Afegir més noms als agraïments em sembla un despropòsit, i una falta de consideració cap a l'Agustí i el Feliu, però no puc evitar pensar en la quantitat de gent que he anat trobant al llarg d'aquest camí i m'ha ofert un cop de mà i un somriure. El camí ha estat bastant llarg, però alegre i divertit. Comença evidentment a Vilaplana, passa per Tarragona i fa una parada d'honor a Bellaterra, prén camí cap a Montpel·lier, i s'enfila a poc a poc cap al nord, fa una paradeta al marc incomparable, i fa cap a York. Abans de tornar a Vilaplana,... el camí es recorda de les russes, ai! i de les avellanes, i l'oli... i decideix fer via a tornar a casa.

Moltes gràcies a tots per tot! Eskerik asko zuri guztiagatik!

Per no haver contactat amb tots els coautors de les publicacions que es volien presentar en aquesta tesi, part d'aquestes es presenten en els Annexos A i B. A efectes legals aquestes publicacions no formen part d'aquesta tesi.

Índex

I	Introducció	1
1	Els complexos σ	5
1.1	Què són els complexos σ	5
1.1.1	Donació-Retrodonació	6
1.2	Agòstics, un cas especial	8
1.3	El descobriment dels complexos σ	8
1.3.1	La caracterització del primer dihidrogen	9
1.3.2	Abans de caracteritzar el primer dihidrogen	10
1.3.3	Els complexos σ asimètrics	12
1.3.4	Com és que no s'havien descobert abans?	14
1.4	Com són els complexos σ	15
1.5	Importància dels complexos σ	16
1.5.1	Addició oxidant	17
1.5.2	Trencament heterolític	18
2	H-H, enllaços d'hidrogen i transferència protònica	21
2.1	Els enllaços d'hidrogen	21
2.1.1	Enllaços d'hidrogen X-H \cdots M	23
2.1.2	Enllaços d'hidrogen X-H \cdots H-M	25
2.2	Transferència protònica al metall	28
2.3	Transferència protònica a l'hidrur	29
2.3.1	Resolució del mecanisme	32
2.3.2	Estimació del perfil energètic	33
2.4	Competència metall / hidrur	34
3	Si-H, estructures inusuals	35
3.1	Silici i carboni	35
3.2	Els silils	36

3.2.1	Una mica d'història	37
3.2.2	Formació de lligands silil	37
3.3	Els sililens	39
3.3.1	Una mica més d'història	40
3.3.2	Formació de lligands sililè	41
3.4	Les migracions	42
3.5	Les estructures inusuals	42
3.5.1	Estructura tipus "pontant" (C1 i C1')	45
3.5.2	Estructura tipus "paraigües" (C2)	46
3.5.3	Estructura tipus "romboide" (C3 i C3')	46
4	Precedents computacionals	49
4.1	Quins mètodes computacionals per a què?	49
4.2	M-H	52
4.3	H-H	53
4.3.1	Complexos dihidrogen	54
4.3.2	Enllaços d'hidrogen i dihidrogen	55
4.3.3	Acoblament de bescanvi quàntic, efecte túnel	56
4.3.4	Complexos dihidrogen allargats	56
4.3.5	Trencament de l'enllaç H-H	58
4.3.6	Estudis sobre transferències protòniques	58
4.4	Si-H	59
4.4.1	Complexos σ -H-SiR ₃	59
4.4.2	Silils, sililens i estructures inusuals	62
II	Les nostres inquietuds	65
III	Resultats i discussió	69
5	Transferències protòniques a hidrurs	71
5.1	Mecanisme de transferència protònica	73
5.2	Lloc de protonació	76
5.3	Efecte dels ions en solució	81
6	Estructures inusuals "SiHR₂"	85
6.1	Els complexos	87
6.2	Les estructures	90
6.2.1	A, silil	90

6.2.2	B, sililè	90
6.2.3	C, estructures no clàssiques	91
IV	Conclusions	93
	Bibliografia	99
V	Publicacions	111
	Article I Influence of Media and Homoconjugated Pairing on Transition Metal Hydride Protonation. An IR and DFT Study on Proton Transfer to CpRuH(CO)(PCy ₃)	113
	Article V The Effect of the “Inert” Counteranions in the Deprotonation of the Dihydrogen Complex <i>trans</i> -[FeH(η^2 -H ₂ (dppe) ₂) ⁺ : Kinetic and Theoretical Studies	127
	Article VI Silyl, Hydrido-Silylene, or Other Bonding Modes: Some Unusual Structures of [(dhpe)Pt(SiHR ₂)] ⁺ (dhpe = H ₂ P-CH ₂ -CH ₂ -PH ₂ ; R = H, Me, SiH ₃ , Cl, OMe, NMe ₂) and [(dhpe)Pt(SiR ₃)] ⁺ (R = Me, Cl) from DFT Calculations . . .	131
	Annex A	141
	Article II First Investigation of Non-Classical Dihydrogen Bonding between an Early Transition-Metal Hydride and Alcohols: IR, NMR, and DFT Approach	143
	Article III Hydrogen bonding and proton transfer involving the trihydride complexes Cp [*] M(dppe)H ₃ (M = Mo, W) and fluorinated alcohols: the competitive role of the hydride ligands and metal	157
	Annex B	163
	Article IV Hydrogen bonding and proton transfer to the trihydride complex Cp [*] MoH ₃ (dppe): IR, NMR, and theoretical investigations	165
	Article VII Silyl, hydrido silylene and other bonding modes: a DFT study on the structure of systems [(C ₅ H ₅)Ir - (PH ₃)(SiHR ₂)] ⁺ and [(C ₅ H ₅)Ir(PH ₃)(SiR ₃)] ⁺ (R = H, CH ₃ , SiH ₃ , Cl)	185

Part I

Introducció

Quina feina més meravellosa la dels investigadors! Descobrir secrets amagats!!

Quantes coses per descobrir. Quantes explicacions perfectament lògiques per trobar. Quantes cares d'estupefacció dintre de despatxos i laboratoris. Quantes neurones cremades. Quantes alegries i decepcions duran la ciència i la vida a veterans i novells investigadors.

Imagineu la vostra pròpia cara trobant el resultat buscat, pot ser un miratge però també pot ser la troballa. Imagineu que la llei de Murphy no es compleix i que no és un miratge, és quelcom nou que ningú ha vist abans. Una explicació a una cosa que no en tenia. Si el camí de buscar-la ja és bonic, trobar-la ha de ser meravellós. Un petit secret que hauríeu descobert vosaltres.

Suposo que es pot comparar amb un truc de màgia.

Mentre dura el truc ... ooohhh sorpresa, fascinació, ulls brillants i boca entreoberta. Després, anàlisi dels fets. Algú trobarà una explicació racional, cara alegre i somriure irònic. Veneració cap al mag, o en un altre cas cap a la natura, que ha sabut mantenir el secret amagat.

Bé, només començar i sembla que ja me n'estic anant del tema... però la veritat és que no m'en estic anant tant com és això.

Us imagineu descobrir una nova forma d'enllaç?

Doncs us podeu imaginar la cara que devia fer tot just fa una vintena d'anys un científic amèricà en descobrir i demostrar la possibilitat de coordinació d'una molècula de dihidrogen com a lligand en un complex d'un metall de transició. Aquesta forma d'enllaç avui per avui completament acceptada va causar a la dècada dels 80 gran controvèrsia. La descoberta es va dur a terme en un terreny prou inhòspit del nostre planeta, Los Alamos, i el científic en qüestió era l'afortunat i persistent Gregory J. Kubas.

De fet, potser hauria de compartir la fama amb alguns científics més, però aquesta és una història que serà degudament explicada més endavant.

Per a tots aquells que s'han quedat amb les ganes de descobrir una nova forma d'enllaç sento haver de dir que, encara que queden moltes i moltíssimes coses per descobrir i encara més per entendre, difícilment podem pensar que queda alguna nova forma d'enllaç.¹ I és que els motius pels quals aquesta forma d'enllaç va quedar amagada tant de temps, és prou especial (veure secció 1.3.4). Ara bé, tampoc hi posaria pas la mà al foc. I és que la veritat, la naturalesa és sàvia, però el cervell dels humans sovint és petit i cabut.

Els complexos que presentaven aquest nou tipus d'enllaç es van anomenar complexos σ i no només van fascinar a en Kubas, sinó que un important nombre d'investigadors es van abocar a intentar desxifrar els secrets que amagava aquest tipus d'enllaç.

En aquesta tesi és presenta el resultat d'uns cinc anys d'investigació en química organometàl·lica, intentant treure l'entrellat a diferents problemes químics amb un denominador comú, l'estructura i la reactivitat especial que presenten els complexos σ .

¹Sobretot després dels treballs que han aconseguit provar l'existència d'enllaços quintuples.¹

Capítol 1

Els complexos σ

1.1 Què són els complexos σ ?

El nom dels complexos σ ja augura un tipus de complexos especial i fascinant. Les lletres gregues sempre han servit per designar diferents aspectes de la ciència, i en general han aconseguit per elles mateixes fascinar tant els científics com també innumerables escriptors de ciència ficció. Així l'arxifamós número π , que científicament respón al quocient entre la longitud d'una circumferència i el seu diàmetre, també és a el títol d'una pel·lícula de Darren Aronofsky, on el protagonista, un matemàtic, espera trobar moltes respostes darrera el número.

Els complexos σ no han estat protagonistes de cap pel·lícula de ciència ficció, però han aconseguit fascinar a gran quantitat de científics des de les acaballes del segle XX. Van ser inicialment anomenats complexos enllaç σ , com el seu nom indica es caracteritzen per contenir un lligand amb un enllaç σ coordinat a l'esfera d'un complex d'un metall de transició. L'excepcionalitat del complex és deguda a que el lligand no es troba coordinat al metall a través d'un àtom sinó a través d'un enllaç σ entre dos àtoms. Es tracta d'una coordinació en la que intervenen 3-centres i 2-electrons (3c-2e). Els tres centres són l'àtom metàl·lic i els dos àtoms X i Y que formen part d'un lligand i els dos electrons són el parell d'electrons enllaçants de l'enllaç σ X-Y.

Les parelles d'àtoms XY que és coneix que són capaces de formar complexos σ estables són: H-H, B-H, C-H, Si-H, Ge-H i Sn-H. D'aquestes la que ha despertat més interès i ha estat més estudiada és la parella H-H. Aquests complexos σ H-H s'anomenen complexos de dihidrògen.

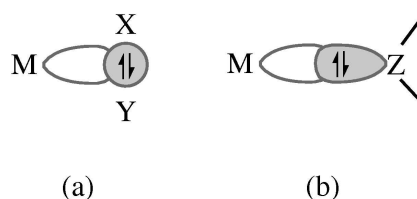


Figura 1.1: Representació de la donació en els complexos σ (a) i en els complexos de Werner (b). M representa ML_n .

Per analogia als carbocacions i borans amb enllaços a $3c-2e$, els complexos σ són anomenats sovint no clàssics. Aquest tipus de coordinació s'acostuma a representar mitjançant el símbol " η^2 " davant el lligand coordinat mitjançant l'enllaç σ . El símbol indica que en la coordinació hi participen 2 àtoms del lligand, els complexos " η^2 " més coneguts són els complexos π , que van ser descoberts i interpretats molts anys abans que els complexos σ .

Una característica dels complexos σ és que segons la definició de molts científics, aquest és un enllaç en què les espècies enllaçades han de ser estables per separat. Per formar el complex organometàl·lic ($ML_n(\eta^2-XY)$), cal que el complex de partida (ML_n) que conté la vacant que ocuparà l'enllaç σ sigui estable, i l'espècie (X-Y) que conté l'enllaç σ també. És una coordinació intermolecular per definició, que ha de ser estabilitzada únicament per la interacció metall-enllaç σ .

1.1.1 Donació-Retrodonació

Un complex σ es pot descriure com un complex $ML_n(\eta^2-XY)$, que conté com a mínim un lligand coordinat mitjançant un enllaç σ entre dos àtoms X i Y. Aquesta coordinació és estable gràcies a la donació de densitat electrònica per part de l'enllaç σ , a la vacant d'un complex de metall de transició electròfil [ML_n], (veure figura 1.1, (a)). Donació de densitat electrònica comparable amb la donació en els complexos de Werner, on el lligand dona densitat electrònica d'un parell d'electrons no enllaçant a la vacant del metall (veure figura 1.1, (b)). La donació del parell d'electrons no enllaçant fa els complexos de Werner estables. En els complexos σ , la donació de densitat electrònica de l'enllaç σ sovint no és suficient, necessiten una altra interacció per ser estables, la retrodonació. Retrodonació que efectuen els orbitals d ocupats del metall cap a l'orbital σ^* buit de l'enllaç X-Y. Una representació gràfica d'aquesta retrodonació, i la donació, es presenta a la figura 1.2 (a). El mo-

del de Dewar-Chat-Duncanson de donació-retrodonació va ser desenvolupat inicialment per explicar la coordinació d'enllaços π a metalls de transició (complexos π). Posteriorment es va revelar adequat per descriure també els complexos σ .² La donació-retrodonació que es dona en els complexos σ és semblant a la dels complexos π (veure figura 1.2 (b)).^{3,4}

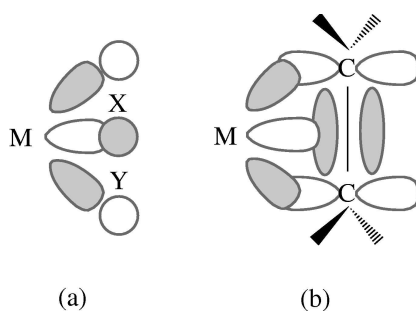


Figura 1.2: Representació de la donació i retrodonació en els complexos σ (a) i en els complexos π (b). M representa ML_n .

Si la retrodonació és dèbil la formació del complex σ no és favorable, ja que no hi ha bon solapament entre els orbitals d ocupats i l'orbital antienllaçant σ^* . Si la retrodonació és forta i hi ha un molt bon solapament el complex σ tampoc és estable, ja que l'alta ocupació de l'orbital antienllaçant σ^* provoca el trencament de l'enllaç. Els complexos σ seran estables si els factors electrònics i estèrics són els indicats, un subtil balanç donació-retrodonació fa possible la seva existència.

Aquest tipus de coordinació metall-lligand pot semblar feble degut a que la donació d'electrons enllaçants afebleix l'enllaç X-Y, però no és així gràcies a que la retrodonació és força forta. En diversos complexos s'ha observat que una molècula d'hidrogen és capaç de desplaçar una molècula d' H_2O .⁵⁻⁷ És a dir que, la formació d'un complex σ pot desplaçar un complex de Werner. Aquest fet va sorprendre ja que la donació de densitat electrònica d'un enllaç σ no és comparable a la donació d'un parell no enllaçant (complex de Werner). La donació de la molècula d'hidrogen no pot desplaçar una molècula d'aigua, però el fenomen es dona, ja que els complexos de Werner no accepten retrodonació del metall i els complexos σ sí.

1.2 Agòstics, un cas especial

No hi ha dubte de que els agòstics són un cas especial, i es que segons qui els considera complexos σ i segons qui no. En general hi ha una una unió de parers en la definició de complex σ . Es defineix de manera que la coordinació de l'enllaç σ al metall ha de ser l'única interacció que manté estable el complex (veure secció 1.1).⁸ Les interaccions agòstiques són intramoleculares, el metall i el lligand es mantenen units no només per donació-retrodonació, sinó també per una sèrie d'enllaços clàssics, per tant no poden ser considerats propiament complexos σ . Anomenem complexos σ *estrictes* als que responen a la definició anterior, i complexos *no estrictament* σ als que contenen un enllaç σ coordinat al metall però són intramoleculares, com els agòstics.

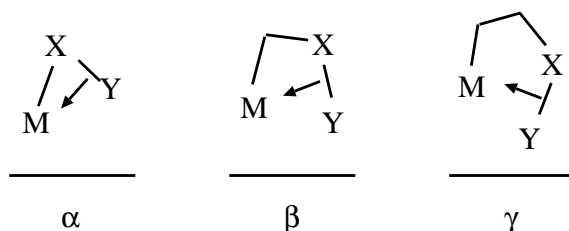


Figura 1.3: Esquema interaccions agòstiques, M representa ML_n

Aquests es classifiquen en α , β , γ ,... segons la posició dins el lligand clàssic de l'enllaç σ que interacciona amb el metall. Els més usuals són els α i β , degut a la proximitat amb el metall. Un esquema d'aquestes interaccions es pot veure a la figura 1.3. En els α agòstics un dels àtoms de l'enllaç σ que interacciona amb el metall, forma al mateix temps un enllaç clàssic amb aquest. Els enllaços C-H, Si-H, S-H, P-H, i també C-P, C-B i C-N poden formar aquest tipus d'agòstics. Els complexos β agòstics, tenen un dels àtoms que forma l'enllaç σ coordinat al metall, enllaçat a un àtom coordinat al metall per un enllaç clàssic. Els γ dos... Els enllaços X-Y capaços de formar interaccions β agòstiques, són C-H, Si-H, B-H, N-H, i també els menys usuals C-C i Si-C.

1.3 El descobriment dels complexos σ

La postulació de l'existència dels complexos σ simètrics, dihidrògens, es va fer ja fa una bona colla d'anys, tants com casi una cinquantena.⁹ Des de la postulació a la caracterització del primer dihidrogen va passar un quart de

segle. Sembla que la major part de la comunitat científica creia fermament que aquestes espècies no podien existir, o com a mínim no hi ha constància de que cap grup les busqués. La cronologia de les descobertes que van acompanyar el complex de dihidrogen s'explicarà tot seguit però, els dihidrògens van ser els primers complexos σ que es van descobrir?

Doncs la veritat és que més aviat no, abans de la descoberta dels dihidrògens es van descobrir les interaccions agòstiques (no són complexos σ estrictes, veure secció 1.2).¹⁰ Els anys 60 i 70 diversos complexos amb interaccions agòstiques C-H, Si-H i B-H van ser caracteritzats.¹¹⁻¹³ Tot i la importància que s'ha vist que tenen aquestes interaccions no van tenir gaire repercussió sobre la comunitat científica.

També abans de caracterització del primer dihidrogen, es van caracteritzar diversos complexos amb enllaços B-H coordinats a un metall. Aquests complexos tampoc són estrictament σ , ja que una molècula de BH_4 interacciona amb un complex organometàl·lic, però no per un dels enllaços B-H sinó amb dos o tres dels quatre.¹⁴⁻²³

El pas més important cap als complexos σ es va fer amb la coordinació d'enllaços Si-H.²⁴⁻²⁷ Es van descobrir diferents complexos σ Si-H que es van interpretar com enllaços a 3c-2e, però no es va saber veure la seva importància fins la descoberta de Kubas. Per aquest motiu es començarà a explicar la història de la descoberta dels complexos σ pels dihidrògens.

1.3.1 La caracterització del primer dihidrogen

El descobriment dels complexos σ es relaciona sempre amb Gregory J. Kubas, que és el científic a qui s'acostuma a atribuir el descobriment dels complexos de dihidrogen, ja que va aconseguir caracteritzar mitjançant raigs X i difracció de neutrons, el $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2(\eta^2\text{-H}_2)]$.

En la recerca duta a terme en la seva tesis, Kubas havia investigat el comportament com a àcid o base de Lewis d'uns complexos dialquílics de zinc amb un ió hidrur. Alguns complexos estaven en equilibri amb un hidrur pontant entre dos complexos de zinc. Va agafar experiència en discernir entre hidrurs i hidrurs pontants, cosa que més tard el va ajudar a diferenciar els dihidrògens dels dihidrurs.

L'any 70 Kubas en una investigació al voltant de la pluja àcida, va veure que el N_2 podia coordinar-se reversiblement al $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PCy}_3)_2]$. Animat per la troballa d'un complex capaç de coordinar N_2 , va estudiar la seva reactivitat amb molècules petites.^{10, 28, 29}

Des de l'any 79 fins el 83 Kubas va estar seguint la pista al complex de dihidrogen, va observar que l'hidrogen era capaç d'addicionar-se reversiblement

al complex de molibdè, obtenint un complex de similars característiques. Va estudiar una possible activitat catalítica d'aquest complex i el seu homòleg amb tungstè respecte l'hidrogenació d'etilens, i va veure que no hi havia reacció. En els estudis va observar que el complex $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$, tenia una inusual facilitat per alliberar H_2 en el buit o sota atmosfera d'argó. Això i unes anormals freqüències IR van despertar-li la curiositat.

Espectres Nujol mostraven tres bandes a 1570, 950 i 465 cm^{-1} , enlloc de les característiques ν_{WH} a 1700-2300 cm^{-1} i δ_{WH} a 700-900 cm^{-1} per un dihidrur hepta-coordinat. Les baixes freqüències i la gran labilitat de l' H_2 en aquest complex van suggerir que hi havia d'haver un nou mode d'enllaç entre l'hidrogen i el complex metàl·lic, el $\text{M}-(\eta^2\text{-H}_2)$.

Això passava l'any 80, i a partir de llavors els esforços es van dedicar a desxifrar l'estructura cristal·lina. Els raigs X no van arribar a resoldre la posició dels hidrògens per culpa del desordre cristal·lí. Tot i això, confirmaven que l'estructura era octaèdrica amb una vacant lliure (suposadament ocupada per H_2). Amb l'ajuda de la difracció de neutrons es va aconseguir resoldre una part de l'estructura el 1982, però no completament degut a desordre en les fosfines. L'estructura mostrava tenuosament la presència d'un lligand H_2 enllaçant segons el tipus "side-on" (veure figura 1.4, (a)). Finalment a partir d'un nou anàlisi de raigs X a baixa temperatura, es va resoldre l'estructura i es va veure una distància H-H de 0.75 Å. Per difracció de neutrons la mateixa distància va ser recalculada en 0.84 Å.³⁰

Posteriorment a la publicació d'aquests resultats, Kubas i col·laboradors van seguir fent proves amb aquests complexos per tal de determinar-ne les seves propietats.^{29,31-35} No només aquest grup va seguir les investigacions, Sweany³⁶ i Upmacis et al.³⁷ van ser els primers en observar aquests complexos en matrius d'argó i xenó líquid mitjançant espectroscòpia IR.

1.3.2 Abans de caracteritzar el primer dihidrogen

Com ja s'ha dit la caracterització del primer dihidrogen no es va realitzar fins l'any 1983. El títol de l'article era "*Characterization of the First Examples of Isolable Molecular Hydrogen Complexes, $\text{M}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)_2(\text{H}_2)$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{R} = \text{Cy}, i\text{-Pr}$). Evidence for a Side-on Bonded H_2 Ligand.*"³⁰ Però no era ni la primera vegada que s'aconseguia aïllar un complex de dihidrogen, ni la primera vegada que es parlava de complexos amb hidrogen molecular com a lligand, ni la primera vegada que es caracteritzava un complex σ . Això si, va ser la primera vegada que es va aconseguir caracteritzar un dihidrogen, i el més important, la troballa va fer obrir els ulls i despertar la curiositat de la comunitat científica.

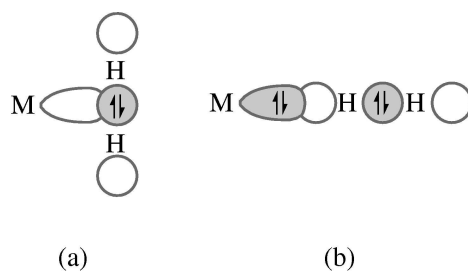


Figura 1.4: Propostes d'enllaç σ ; "side-on" donació d'electrons σ a la vacant del metall (a) i "end-on", donació d'electrons del metall cap a l'orbital σ^* (b).

Posteriorment a la caracterització del primer complex de dihidrogen, es va veure que alguns dels polihidrurs aïllats anys abans, no s'havien caracteritzat amb la rigorositat necessària per veure que les senyals obtingudes no eren pròpies d'un hidrur, i corresponien a un dihidrogen.

Els inicis dels complexos de dihidrogen a la literatura comencen 20 anys abans de la seva caracterització, en estudis sobre l'hidrogenació catalítica. Es discuteix sobre com es dona la interacció entre la molècula d' H_2 i el centre metàl·lic, sense dades experimentals o computacionals. Els autors raonen possibles vies per les que un complex inorgànic pot captar H_2 , proposen dos tipus de coordinació, una geometria "end-on" on H_2 actua com a àcid (figura 1.4, (b)),^{38,39} i una "side-on" on H_2 actua com a base (figura 1.4, (a)).^{9,40}

D'entre els treballs que proposaven la coordinació d'hidrogen molecular, destaca el de Halpern que l'any 1959 suggeria que els electrons enllaçants de l'hidrogen podrien atacar l'orbital vacant del metall.⁹

Un treball de Aresta et al. sobre uns complexos organometàl·lics de ferro va ser publicat el 1970.⁴¹ Experimentalment es va observar que el complex assignat com a tetrahidrur, perdia H_2 sota atmosfera d'argó o heli, i formava un dihidrur. També van observar la formació del suposat tetrahidrur a partir del dihidrur en atmosfera de N_2 . Espectres Nujol mull mostraven quatre bandes, dues a $1850-1950\text{ cm}^{-1}$ i dues més a $2380-2400\text{ cm}^{-1}$, la banda més alta desapareixia en el cas del dihidrur. Aresta et al. van trobar un complex de dihidrogen, però no van ser capaços d'interpretar els resultats.

Singleton et al van fer l'any 1976 una pre-descoberta dels complexos de dihidrogen.⁴² Van presentar un estudi sobre un complex de ruteni, que consideraven que tenia una molècula de dihidrogen neutra ocupant la única vacant en l'esfera de coordinació, i que hauria d'actuar com a donador d'electrons.

Diversos treballs teòrics anteriors al 1983 van proposar i estudiar la coordinació d'hidrogen molecular. D'entre aquests destaca el review d'Or-

hin i Rupilus publicat l'any 1972.⁴³ El document tracta el mecanisme de la reacció oxo d'hydroformilació, i proposa l'existència del dihidrogen $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{COR})(\text{H}_2)]$. A més a més de proposar l'estabilització d'aquesta espècie gràcies a una donació d'electrons σ de l'hidrogen cap a l'orbital buit del metall, i una retrodonació dels orbitals d ocupats del metall cap als orbitals σ^* H-H. Els autors dibuixen aquesta interacció aproximadament com a la figura 1.2 (a), i la relacionen amb la coordinació en els complexos π .

Un dels primers treballs computacionals que es van dur a terme en aquest camp va predir l'existència dels complexos de dihidrogen. El grup de Bagatur'yants va estudiar la interacció d'una molècula de dihidrogen amb un àtom de Pd.^{44,45} Alguns anys abans de la caracterització del complex de Kubas, diversos científics que treballaven en zeolites van aconseguir trobar evidències de l'existència de molècules d'hidrogen dins d'aquestes.⁴⁶⁻⁴⁸

Així, el que sembla extrany es que quan Kubas va publicar el seu primer article l'any 1984, no fes una recerca bibliogràfica suficientment acurada com per trobar algun d'aquests treballs. Tot i l'interés i la quantitat dels resultats trobats abans del 1983,^{40,49-55} no va ser fins a la caracterització i publicació del primer complex de dihidrogen que es va aconseguir causar gran impacte en la comunitat científica.⁵⁶⁻⁶² La qual ràpidament va començar una cursa cap a la recerca de nous complexos d'aquestes característiques, i es van veure les seves implicacions en múltiples mecanismes. Avui en dia, ja s'han descrit i caracteritzat centenars de complexos de dihidrogen, ja l'any 2003 es va publicar l'article número 1000 sobre aquesta temàtica.

1.3.3 Els complexos σ asimètrics

Com ja s'ha dit de complexos σ asimètrics se'n coneixen per diferents parelles X-Y. En tots els exemples disponibles, s'ha observat que per tal d'obtenir un complex σ estricte és necessari que $Y=\text{H}$. Els àtoms X capaços de formar complexos σ estrictes asimètrics són X= B, C, Si, Ge i Sn. D'aquests B, Si, Ge i Sn són capaços de formar complexos σ estables, en canvi pel C no s'ha aconseguit caracteritzar cristal·logràficament cap exemple i es coneix de la seva existència gràcies a dades espectroscòpiques.

B-H Els primers complexos no estrictament σ es van descobrir l'any 1960 en el complex $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{H}_2\text{BH}_2)$. A partir d'espectres IR, es va proposar una estructura amb dos hidrògens pontants entre el bor i el titani.¹⁴ La primera estructura de raigs X que confirmava aquest tipus d'espècies es va resoldre l'any 1965 per al $\text{Mn}_3(\text{CO})_{10}(\text{H})(\text{B}_2\text{H}_6)$, que contenia sis interaccions Mn-H-B i un pontant Mn-H-Mn.¹⁵ Els complexos $\text{Cu}(\text{BH}_4)(\text{PPh}_3)_2$ i $\text{Zr}(\text{BH}_4)_4$ van ser els primers monometàl·lics amb interaccions B-H carac-

teritzats cristal·logràficament.^{16,17} Cap d'aquests complexos és un complex σ B-H estrictes, ja que presenten interaccions intramoleculares i/o contribucions iòniques. Després de la caracterització del primer dihidrogen, ja el 1984 es van presentar les estructures de complexos σ B-H estrictes, bidentats $\text{ZnCl}_2(\text{B}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{PR}_3)$ i el $\text{CuX}(\text{B}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{PR}_3)$ on X=halur, i monodentats $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{B}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{PR}_3)$ i $\text{W}(\text{CO})_5(\text{BH}_3 \cdot \text{PMe}_3)$.^{18,19}

Si-H Els complexos σ Si-H van ser els primers complexos σ estrictes descoberts, encara que la seva importància no va ser reconeguda fins la caracterització del primer complex de dihidrogen. Els primers van ser sintetitzats als anys 60, es va observar que les estructures trobades no eren usuals i es van interpretar com a producte d'un enllaç no clàssic.⁶³ L'any 1969 un dímer d'un complex de reni va ser el primer complex σ Si-H resolt cristal·logràficament. L'estructura era anòmala i es va interpretar com un hidrogen pontant entre el centre metàl·lic, i el silici. Els hidrògens no van poder ser localitzats per raigs X, però dades NMR indicaven la seva presència.^{24,25}

Una altra estructura que presentava un enllaç σ Si-H coordinat al centre metàl·lic va ser caracteritzada mitjançant raigs X el 1971. Era un estudi sobre el complex $\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{HSiPh}_3)$.²⁷ En aquest es deia que l'hidrogen estava enllaçat amb el Mn com un hidrur, i que hi havia una interacció feble entre el H i el Si que feia que la distància Si-H fos anormalment curta (1.76 Å). Per explicar això, es va proposar un equilibri entre dues estructures diferents, una estructura hidrur-silil (H-M-SiPh_3) i una estructura tipus complex σ . De l'estructura tipus complex σ s'explicava que el parell d'electrons enllaçant de l'enllaç Si-H donaria electrons al metall igual que en un complex de Werner. Ja el 1978, estudiant la mateixa estructura es va suggerir que eren espècies on l'addició oxidativa s'hauria fet només parcialment.⁶⁴ Es van dur a terme altres estudis en aquest complex i en complexos molt similars per tal d'intentar dilucidar el problema.⁶⁵ Finalment el 1987 l'ús de tècniques computacionals, va permetre relacionar aquests complexos amb els ja descoberts dihidrògens.⁶⁶

C-H Les primeres estructures en les que es va detectar una interacció entre un enllaç σ C-H i un metall de transició, es van publicar el 1965.^{67,68} Eren interaccions C-H agòstiques en un complex de Ru i un de Pd, que van ser descrites com una aproximació de l'enllaç C-H al metall. L'any 1972 es publicava un treball en el que es mostrava la interacció d'un enllaç C-H amb Pd. Una distància d'enllaç M-H curta i acoblament NMR entre l'hidrogen de l'agòstic i àtoms de fósfor coordinats al metall, van permetre proposar una interacció $\text{M} \cdots \text{H} \cdots \text{C}$.⁶⁹ Més tard Trofimenko i Cotton van estudiar aquestes interaccions.⁷⁰⁻⁷⁴ Cotton va proposar que la proximitat que s'observava entre un enllaç C-H i el metall en $\text{Mo}[\text{Et}_2\text{B}(\text{ps})_2](\text{CO})_2(\text{CH}_2\text{CPhCH}_2)$ era deguda

a la presència d'un enllaç a 3c-2e.

Els complexos σ estrictes C-H no s'han pogut aïllar i caracteritzar mitjançant raigs X o difracció de neutrons. Es coneix de la seva existència com a intermedis en el trencament de l'enllaç C-H detectats espectroscòpicament gràcies a dades NMR.⁷⁵⁻⁸³ Els enllaços H-H i H₃C-H tenen energies, polaritats i orbitals σ i σ^* semblants, però un forma complexos σ estables i l'altre no, la diferència s'atribueix en el solapament amb els orbitals d del metall.¹⁰

Ge-H La coordinació de germans és prou anàloga a la dels silans. Tot i això se n'han preparat molt pocs exemples.⁸⁴ La diferència entre Si-H i Ge-H, rau en que l'orbital σ^* de l'enllaç Ge-H és més baix en energia que el σ^* Si-H. Aquesta diferència provoca una retrodonació més important pels enllaços Ge-H que faciliten la formació de l'hidrur-germilè. El primer complex σ Ge-H que es va caracteritzar va ser el complex *cis*-(η^5 -CH₃C₅H₄)(CO)₂(R₃Ge)(H)Mn, R₃ = PH₃, 1-NpPhMe i Cl₃, l'any 1984. En l'estudi es comparen germans i silans, presenten la caracterització per difracció de neutrons del complex σ Si-H, però no del σ Ge-H.⁸⁵ Dades NMR van proposar l'existència d'un complex σ Ge-H en un complex de titani.⁸⁶ Finalment ja l'any 1996 es publicava la caracterització per difracció de neutrons d'un complex bimetàl·lic amb una interacció entre un enllaç σ Ge-H i el centre metàl·lic, en el Cp*₂Fe₂(CO)₂(μ -Gep-TolH₂)₂.⁸⁷

Sn-H La coordinació d'aquests enllaços σ Sn-H, és anàloga a la dels enllaços σ Si-H i Ge-H. Tot i això, es coneixen molt pocs exemples de complexos σ Sn-H. Segurament per aquest mateix motiu la caracterització d'aquest tipus d'enllaç, va ser més tardana. L'any 1984 es va publicar la primera observació experimental d'un enllaç a 3c-2e en el clúster [Os₃SnH₂(CO)₁₀{CH(SiMe₃)₂}₂]. Posteriorment es va localitzar un complex monometàl·lic amb un enllaç σ Sn-H. L'estudi sobre (η^5 -MeCp)(CO)₂(H)Mn(SnPh₃), va ser publicat l'any 1989 per Schubert et al.⁸⁸ Posteriorment, altres complexos amb enllaços σ Sn-H han estat sintetitzats i caracteritzats.

1.3.4 Com és que no s'havien descobert abans?

L'existència de complexos de dihidrogen o de qualsevol altre complex σ no es creia possible abans del 1983. Degut a la manca d'electrons lliures o electrons π , es creia que l'enllaç σ no era ni prou bon electrodonador, ni prou bon electroacceptor com per formar un complex estable. De fet per entendre com és que no s'havia descobert abans seria bo donar un cop d'ull a la bibliografia. El primer hidrur de metall de transició no es va descobrir fins al 1931, quan

Hieber va estudiar un dihidrur de ferro.^{89,90} Tot i la descoberta, els hidrurs no va ser acceptats fins una vintena d'anys més tard el 1955, quan van ser més ben caracteritzats.⁹¹ Això era 30 anys abans de la caracterització del primer dihidrogen.

Durant aquests 30 anys diversos científics van tenir la possibilitat de descriure aquesta forma de coordinació i no la van saber aprofitar. L'any 1962 un estudi de Vaska i DiLuzio,⁹² van observar un equilibri entre un complex d'Ir(I) + H₂ i un dihidrur d'Ir(III), que hauria pogut portar els complexos σ a la llum, però no va ser així. Ni Wilkinson que va dur a terme un experiment semblant en un complex de Rh. Tampoc les anomalies en les dades experimentals, com les NMR d'Aresta et al.,⁴¹ o els resultats de Singleton,⁴² ni els treballs teòrics d'Orchin⁴³ i Bagatur'yants,⁴⁴ van anar més enllà o van tenir una repercussió mediàtica dins el món científic.

Però el motiu principal pel qual no s'havien descobert abans rau en la dificultat d'aconseguir localitzar els hidrògens amb precisió. Els àtoms d'hidrogen són molt lleugers i per tant difícils de localitzar experimentalment. Cal aïllar el complex, cristal·litzar-lo adequadament i inclús en el cas d'aconseguir un bon cristall sense desordres interns, la resolució d'aquests mitjançant raigs X té associat un important error. Actualment es pot resoldre per difracció de neutrons, però es requereix un cristall sense desordres i no és una tècnica a l'abast de tothom. Tot i les significatives diferències que presenten els espectres d'un dihidrogen i un dihidrur, es pot entendre que ningú interpretés les anomalies correctament. És interessant notar que el que fa que es tinguin dificultats experimentals per resoldre cristal·logràficament aquestes espècies, és el que permet acurats anàlisis computacionals.

1.4 Com són els complexos σ

En el cas més habitual, són complexos de metalls de transició, generalment pseudo hexa-coordinats, provinents de complexos insaturats electrònicament (16-e⁻), (nucleòfils i electròfils, neutres o positius) que sovint responen a una estructura [ML₅] amb centres metàl·lics d⁶. Acostumen a tenir grups π -donadors com carbonils trans a l'enllaç σ que disminueixen la retrodonació, evitant l'elevada ocupació de l'orbital σ^* que afavoreix l'addició oxidativa.

Es coneixen casos de formació de complexos σ estables amb centres metàl·lics molt electrodeficients (retrodonadors dèbils). Càlculs en aquestes espècies mostren que la pobre retrodonació és veu compensada per un augment de la donació d'electrons per part de l'enllaç σ cap al metall. Així, complexos menys electrodeficients amb la mateixa retrodonació dèbil evolu-

cionen cap a l'addició oxidativa, mentre que aquests més electrodeficients no ho fan.

Tot i que no és fonamental perquè són més importants els efectes electrònics, acostumen a tenir lligands voluminosos, els efectes estèrics dels quals eviten una preferència per l'addició oxidativa que implica un lligand més a l'esfera de coordinació.

En darrer lloc, cal dir que la majoria de complexos σ estrictes són dihidrògens, si comparem el número de complexos de dihidrogen amb els complexos σ asimètric estrictes, veurem que aquest últim és més petit.

1.5 Importància dels complexos σ

És evident que la importància de les coses és relativa, i moltes vegades depèn de coses tant banals com la moda. Però la importància d'aquests complexos es pot entreveure amb facilitat després d'una senzilla explicació. El trencament d'un mol de molècules de hidrogen H_2 costa al voltant de 100 kcal, per tant és impossible que aquesta reacció es doni sense aport d'energia en condicions ambient. En canvi si aquest mol de molècules de H_2 reacciona amb un complex d'un metall de transició formant un complex de dihidrogen, l'enllaç H-H es pot trencar i formar diverses vegades per segon amb un baix cost energètic. El procés s'anomena addició oxidativa, i és la base que usen múltiples processos catalítics, entre d'altres l'hidrogenació catalítica.

El mateix que es dona per l'enllaç H-H es dona per altres enllaços capaços de formar complexos σ . Els complexos σ asimètrics tenen gran importància en l'activació dels enllaços X-H, ja que igual que per H_2 redueixen el cost del trencament de l'enllaç.⁹³ Els complexos σ Si-H i Si-H agòstics tenen un paper important en química organometàl·lica, es coneix que intervien en mecanismes d'hidrosilació d'alquens i en la preparació de polímers de silici. D'especial interès és l'activació d'enllaços C-H i els C-H agòstics per la seva participació en múltiples processos catalítics, com la polimerització d'olefines o l'hidroformilació. Els complexos σ B-H intervien en processos d'hidroboració catalitzats per metalls.

A part d'aquestes aplicacions, l'estudi dels dihidrògens pot tenir especial repercussió en les nostres vides, si és veritat que un dia deixem els contaminants combustibles fòssils i passem a l'ús d'una font d'energia més neta, l'hidrogen. Per tal d'usar hidrogen com a combustible, no només fa falta aconseguir hidrogen a baix cost, sinó que també tecnologia. Encara que de bones a primeres pugui no semblar un problema, l'emmagatzematge d'hidrogen és un repte. Això és degut a què cal poder emmagatzemar hidrogen

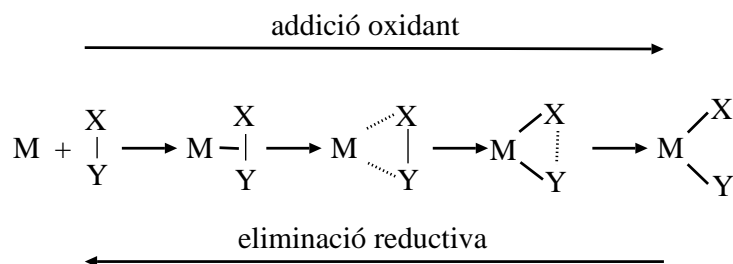


Figura 1.5: Addició oxidant i eliminació reductiva. M representa ML_n .

a baix volum. Una solució és l'ús d'hidrogen líquid o altament comprimit, però això implica una gran despesa energètica i certa perillositat. L'emmagatzematge en estat sòlid sembla el més segur i efectiu, però cal un material de baix cost, baix pes, i sobretot amb capacitat per emmagatzemar grans quantitats d'hidrogen reversiblement i amb una cinètica ràpida d'absorció-desorció. Uns materials capaços de reunir aquestes característiques són els hidrurs de metalls de transició.⁹⁴

De fet, però a la pràctica el més important és que entenent la química d'aquests complexos es poden controlar dos importants processos químics, relacionats amb la ruptura de l'enllaç σ : l'addició oxidant/eliminació reductiva (trencament homolític de l'enllaç σ) i el trencament heterolític.

1.5.1 Addició oxidant

Un dels processos químics en que es posa de relleu la importància dels complexos σ és l'addició oxidant. Una espècie amb un enllaç σ interactua amb un metall de transició, trencant l'enllaç σ X-Y i formant dos nous enllaços σ M-X i H-Y. En aquest procés l'estat d'oxidació del metall augmenta en dues unitats. Dependent de les propietats que tingui el complex i l'enllaç σ a coordinar, podem localitzar complexos σ com a intermedis en el procés (veure figura 1.5). Generalment l'addició oxidant es dona en complexos nucleofílics, implica baixa donació dels orbitals σ de l'enllaç X-Y i forta retrodonació dels orbitals d, provocant una ocupació elevada de l'orbital σ^* i el trencament homolític de l'enllaç X-Y.

El mateix procés en sentit contrari s'anomena eliminació reductiva, en aquesta es parteix de dos lligands del metall, que interaccionen per formar un enllaç σ . Tant en l'addició oxidativa com en l'eliminació reductiva, els complexos σ formats poden tenir diferents distàncies X-Y dependent de la parella XY i el complex organometàl·lic.

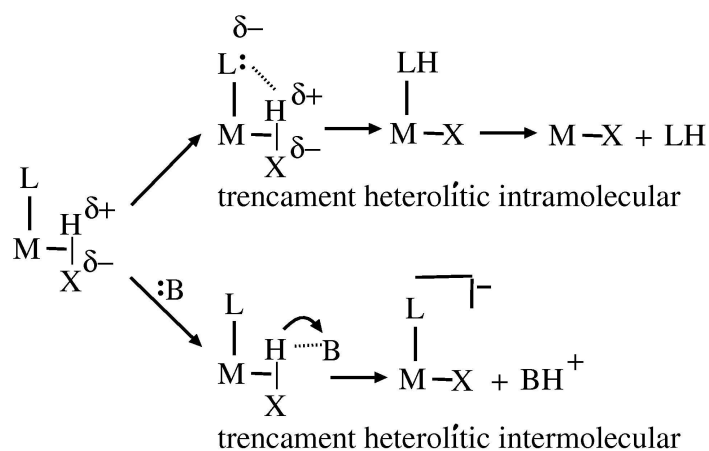


Figura 1.6: M representa ML_n , L lligand *cis*, B base externa i $X = H, C, B$.

1.5.2 Trencament heterolític

Els complexos σ també participen en processos de trencament heterolític de l'enllaç σ , que intervenen en reaccions tant biològiques com industrials.

En aquest procés l'enllaç σ X-Y es trenca heterolíticament donant lloc a una espècie carregada positivament i una negativament. Generalment els dos àtoms de l'enllaç es polaritzen $H^{\delta+}-X^{\delta-}$ i l'enllaç es debilita. Perquè es trenqui completament l'enllaç σ cal que un dels dos àtoms abandoni l'esfera de coordinació. Generalment, l'espècie carregada positivament (el protó) és transferida a una base. Depenent de si la base és externa, o interna tindrem un trencament heterolític intramolecular o intermolecular. Un esquema d'aquests processos es presenta a la figura 1.6.⁹⁵

Per a un trencament heterolític intramolecular, cal que hi hagi un lligand bàsic *cis* a l'enllaç σ capaç de descoordinar-se i formar una espècie protonada estable. Després del trencament, l'àtom o espècie carregada negativament acostuma a coordinar-se al complex metàl·lic. Aquest nou lligand pot ser un altre hidrogen o qualsevol X com CR_3, SiR_3, \dots . En el cas d'un trencament heterolític intermolecular, no és un lligand en *cis* qui capta el protó, sinó una base externa al complex. No es dona la descoordinació de cap dels lligands i només s'allibera el protó. El trencament heterolític intramolecular conserva la càrrega i perd un número de coordinació respecte el complex σ , mentre que el trencament heterolític intermolecular disminueix en un la seva càrrega i conserva el número de coordinació.

El trencament heterolític d'enllaços Si-H és un cas especial, ja que la polarització de l'enllaç es dona en sentit contrari, $Si^{\delta+}-H^{\delta-}$. Enlloc de formar-se

un protó susceptible de ser captat per una base es forma un hidrur. L'espècie carregada positivament és el silici que s'allibera de l'esfera de coordinació, acostuma a interaccionar amb anions en solució, com OH^- o F^- .

A grans trets es pot dir que el trencament heterolític es veu afavorit en complexos electrofílics amb forta donació σ i baixa retrodonació, que no estabilitza la interacció metall-enllaç σ fent que sigui vulnerable a l'atac d'una base.

Capítol 2

H-H, enllaços d'hidrogen i transferència protònica

Existeixen diferents tipus d'enllaços d'hidrogen, els més coneguts són els que formen part d'estructures biològiques tan famoses com l'ADN, i potser els menys coneguts, però no per això menys importants, són els que formen els complexos de metalls de transició. Els complexos de metalls de transició, sobretot els que contenen hidrurs, poden formar una petita gran varietat d'enllaços d'hidrogen que tenen un paper transcendental en les transferències protòniques en complexos organometàl·lics. Tant els complexos amb enllaços d'hidrogen com els mecanismes de transferència protònica són centre d'atenció en aquest capítol.

2.1 Els enllaços d'hidrogen

L'estructura d'aquestes interaccions respón a l'esquema X-H \cdots A. El grup X-H ha de tenir un cert caràcter àcid respecte A, i A és l'àtom acceptor de la interacció que en principi ha de tenir un parell d'electrons lliures. La interacció X-H δ^+ \cdots A δ^- , permet una estabilització que pot arribar a ser molt important energèticament i estructuralment.

Els enllaços d'hidrogen es coneixen des de principis de segle passat, tot i que no van passar a formar part del coneixement general fins el 1939, gràcies a Pauling. Fins als anys 90 es coneixien tres tipus d'enllaços d'hidrogen els forts, els moderats i els dèbils. En tots tres casos l'àtom acceptor de la

interacció és un àtom electronegatiu amb un parell d'electrons lliure.⁹⁶

Els enllaços d'hidrogen forts, són els formats per la combinació d'àtoms F-H·F⁻, O-H·O⁻ o bé O⁺-H·O. Són enllaços a dos centres, molt direccionals, amb distàncies molt curtes i amb energies d'interacció superiors a 15 kcal/mol.

Els enllaços d'hidrogen dèbils, són els que responen a un esquema X-H·A. On X i A han de ser àtoms forçosament electronegatiu, i X-H és un àcid feble. Formen enllaços multicentre, hi ha pèrdua de la direccionalitat i les energies d'enllaç baixen sota les 4 kcal/mol.

Es consideren enllaços d'hidrogen moderats aquells que no pertanyen ni al grup dels forts, ni al grup dels dèbils, i per tant les seves energies es troben entre 4 i 15 kcal/mol.

Avui en dia aquesta nomenclatura encara es conserva, però es coneixen nous enllaços d'hidrogen en els que l'àtom acceptor no és un àtom electronegatiu. Per distingir uns enllaços d'hidrogen dels altres, s'anomenen enllaços clàssics els que es coneixien abans dels any 90 (A electronegatiu), i no clàssics als descoberts posteriorment.⁹⁷ Es va veure que per formar un enllaç d'hidrogen no és necessari que X sigui molt electronegatiu, sinó només que X-H sigui una mica polar. A tampoc té perquè ser un àtom o anió particularment electronegatiu, i només cal que tingui accessible una càrrega negativa.

Actualment es coneixen quatre classes d'enllaços d'hidrogen no clàssics, que es diferencien segons quin és l'àtom o grup que actua com a acceptor. Els quatre acceptors no clàssics són:

un sistema π (normalment un anell), X-H · π ;⁹⁸⁻¹⁰¹

un metall de transició, X-H·M;¹⁰²⁻¹⁰⁴

un hidrur d'un metall de transició, X-H·H-M;¹⁰⁵⁻¹¹¹

i un hidrur de bor, X-H·H-B.^{112, 113}

Per la seva implicació en mecanismes de transferència protònica a metalls de transició, i la seva participació en múltiples processos catalítics en els que també participen els complexos σ , en aquesta tesi es presenten en detall dues d'aquestes quatre classes d'enllaç d'hidrogen no clàssic. Els enllaços d'hidrogen a un metall de transició X-H·M i a un hidrur d'un metall de transició X-H·H-M.

Un altre tipus d'enllaç d'hidrogen interessant va ser descobert fa pocs anys, té un acceptor clàssic i un donador no clàssic. Els hidrurs de metalls de transició catiónics, poden actuar com a àcids i formar enllaços d'hidrogen del tipus [M-H]⁺·B.¹¹⁴⁻¹¹⁸ Així, els hidrurs de metalls de transició són espècies duals que poden ser acceptors A i donadors X-H.

2.1.1 Enllaços d'hidrogen X-H··M

Els enllaços d'hidrogen no clàssics X-H··M es caracteritzen perquè l'acceptor de la interacció és un metall de transició amb un parell d'electrons en un orbital *d* no enllaçant (veure figura 2.1 (a)). És un enllaç d'hidrogen molt semblant als enllaços d'hidrogen clàssics, amb la diferència que en aquest cas el parell d'electrons no enllaçant prové d'un metall de transició enlloc d'un heteroàtom.

Aquesta interacció M··H-X, porta fàcilment a interpretacions errònies i sovint és interpretat com una interacció agòstica X-H. Encara que les similituds estructurals són grans, diferenciar entre un enllaç d'hidrogen M··H-X i una interacció agòstica H-X, és en general senzill. Les interaccions agòstiques són enllaços a 3c-2e, el metall és deficient en electrons, l'enllaç σ X-H dona densitat electrònica al metall i el metall retrodonació cap a l'enllaç σ^* X-H (veure apartat 1.2). En canvi en un enllaç d'hidrogen la interacció és a 3c-4e, el metall no ha de ser deficient en electrons. En general hi ha diferents maneres de saber quina interacció tenim, així en complexos plano-quadrats a 16-e⁻, es pot distingir fàcilment entre agòstics i enllaços d'hidrogen. En aquests sistemes, els agòstics provoquen un desplaçament a camp alt en la ressonància de protons, mentre que els enllaços d'hidrogen provoquen un desplaçament a camp baix, respecte el lligand lliure. Distingir entre una i altra interacció pot no ser fàcil per alguns complexos, en cas de dubte normalment els enllaços d'hidrogen dèbils són els que estan afavorits.¹⁰⁴

La descoberta de l'enllaç d'hidrogen amb metalls de transició

Aquest tipus d'enllaç d'hidrogen no clàssic ja s'havia proposat abans de la seva descoberta, degut a les similituds amb els enllaços d'hidrogen clàssics. L'enllaç X-H interacciona amb els parells d'electrons lliures de tipus *d* del metall de transició, situació que no és tant diferent a l'enllaç d'hidrogen clàssic. Tot i la recerca d'evidències que demostrassin l'existència d'aquest enllaç des dels anys 70, no es van aconseguir localitzar estructures intermoleculares amb aquest tipus d'interacció fins als 90.¹¹⁹ Sí que es van localitzar estructures intramoleculares, però al no localitzar-ne d'intermoleculares, es va creure que la interacció era deguda a efectes estèrics.

L'any 1990 Vinogradova et al. van publicar un estudi on s'indicava la formació d'un enllaç d'hidrogen entre el 4-fluorofenol i metalls de transició rics en electrons, metal·locens de Ru i Os i derivats de rodi norboradienilciclopentadienil.^{120,121} Tot i aquest treball, es considera que els descobridors d'aquest tipus d'enllaç d'hidrogen són Brammer i col·laboradors, ja que van aconseguir resoldre mitjançant difracció de neutrons la primera estruc-

tura amb un enllaç X-H··M. Van estudiar una sal d'un complex de platí bimetal·lic $[\text{Pr}^n_4\text{N}]_2[\text{PtCl}_4]_{\text{cis}}[\text{PtCl}_2(\text{NH}_2\text{Me})_2]$ que presenta una interacció N-H··Pt. L'estructura caracteritzada per difracció de neutrons, mostra una distància Pt··H de 2.26Å i un angle N-H-Pt de 167°. Posteriorment, el mateix grup va observar enllaços d'hidrogen iònics caracteritzats en estat sòlid mitjançant difracció de neutrons,^{102,103,122} i en solució.^{123,124} Destaca l'estudi en el qual es va detectar una interacció H··Co en el parell iònic simple, $[\text{R}_3\text{NH}]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$. L'estructura presenta un enllaç N-H allargat i una distància H··Co curta, de 2.50Å.¹²⁵ Es va determinar la força de l'enllaç N-H··Co mitjançant la modificació de lligands, es va observar que un augment de la basicitat del cobalt mitjançant canvi de lligands CO del metall per fosfines, implicava un augment de la interacció N-H··Co.

Les interaccions entre diferents donadors de protons i complexos "sandwich" i "half-sandwich" de Fe, Ru, Os, Co, Rh i Ir van ser estudiades mitjançant espectroscòpia IR.¹²⁶ També es van realitzar mesures accurades d'espectroscòpia IR en medi supercrític per diferents alcohols fluorats.¹²⁷ Així com estudis NMR, en els que es va observar una reducció de la constant d'acoblament ^1H - ^{15}N NMR en sistemes amb enllaç d'hidrogen tipus X-H··M.¹²⁸

Importància de l'enllaç d'hidrogen M··H-X

Aquests enllaços d'hidrogen en els que el metall actua com a acceptor de protons, tenen especial interès ja que poden ser una via de protonació de complexos de metalls de transició. I per tant una eina per a la generació d'hidrurs i polihidrurs organometal·lics. L'interès d'aquests enllaços també rau en l'estabilització donada al sistema gràcies a la construcció d'aquestes interaccions, que són claus en múltiples processos químics, i prenen especial importància en la construcció d'estructures supramoleculares.

En la protonació d'hidrurs de metalls de transició sovint existeixen diferents posicions susceptibles de formar un enllaç d'hidrogen amb un donador de protons. Les posicions en les que és possible protonar un hidrur organometal·lic són el centre metal·lic i l'hidrur (o hidrurs). En general, el lloc de formació de l'enllaç d'hidrogen coincideix amb el lloc de protonació, per tant l'estabilitat i selectivitat dels complexos amb enllaços d'hidrogen pot ser clau per a l'obtenció dels hidrurs o dihidrògens. Un intermedi amb un enllaç d'hidrogen del tipus X-H··M possiblement portarà a la protonació del centre metal·lic.

2.1.2 Enllaços d'hidrogen X-H··H-M

Un hidrur d'un complex de metall de transició pot actuar com a acceptor de protons formant un enllaç d'hidrogen no clàssic X-H··H-M, que es caracteritza perquè l'acceptor de protons (donador d'electrons) és l'enllaç M-H. L'enllaç no té cap parell d'electrons no enllaçant i forma la interacció gràcies al parell d'electrons σ enllaçant. Es pot veure una representació d'aquest tipus d'enllaç d'hidrogen a la figura 2.1(b). Perquè aquesta interacció es doni cal que el centre metàl·lic sigui menys electronegatiu que l'hidrogen de l'hidrur, així es produeix un àtom d'hidrogen relativament ric en electrons i els dos hidrògens tenen densitat de càrrega oposada X-H $^{\delta+}$ ··H $^{\delta-}$ -M.

Aquests enllaços sovint s'anomenen enllaços de dihidrogen,¹¹² el motiu és clar, és un enllaç d'hidrogen no clàssic amb dos àtoms d'hidrogen i una distància H-H curta. El nom es troba encara més encertat en veure la repercussió que tenen aquests enllaços en diferents mecanismes on participen els complexos de dihidrogen. Tot i això, o justament per això, aquesta nomenclatura pot induir fàcilment a confusions entre enllaços de dihidrogen i complexos de dihidrogen. Per aquest motiu no s'usarà aquesta terminologia en aquesta memòria.

Donat que l'hidrogen enllaçat al metall té una densitat de càrrega negativa (hidrur) i l'hidrogen enllaçat a la base conjugada del donador de protons té una densitat de càrrega positiva (protó), anomenarem aquesta espècie adducte hidrur-protó enlloc de complex amb enllaç de dihidrogen. Les energies d'interacció d'aquestes espècies acostumen a estar entre 2 i 8 kcal/mol, depenent de la natura de X i M. Les distàncies H··H en aquests compostos són més llargues que en els complexos de dihidrogen i es troben entre 1.75 i 2.2 Å.¹²⁹

Els polihidrurs de metalls de transició poden presentar un cas especial d'aquest tipus d'enllaç d'hidrogen. Dos hidrurs en posicions pròximes poden formar enllaços d'hidrogen bifurcats M-H··H-X. Els enllaços d'hidrogen bifurcats es caracteritzen perquè un donador de protons interactua amb dos enllaços σ M-H, tenen distàncies H··H més llargues que els no bifurcats (veure figura 2.1(c)). Existeix un altre tipus d'estructura bifurcada a concentració elevada de donadors de protons, conté dos àtoms d'hidrogen del donador de protons interaccionant amb un mateix hidrur.

La descoberta de l'estructura hidrur-protó

Els primers resultats que feien entreveure l'existència d'aquest tipus d'enllaç d'hidrogen es van publicar l'any 1986 de la mà de Milstein i col·laboradors. Tot i això la primera evidència clara de la seva existència no es va trobar fins

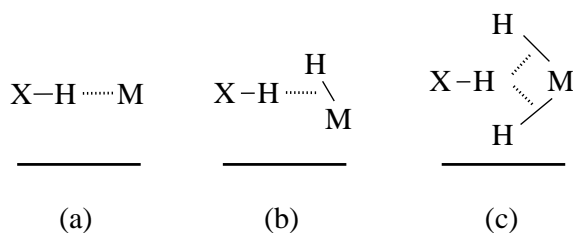


Figura 2.1: Enllaços d'hidrogen; centre metàl·lic (a), enllaç M-H (b), i dos enllaços M-H (c) com a acceptors de protons.

8 anys més tard, el 1994. L'any 1986 es va estudiar el complex d'iridi *cis*-[IrH(OH)(PMe)₄][PF₆]. Les anomalies que presenta l'estructura feien pensar en un nou tipus d'interacció. S'observa un angle Ir-O-H de 91°, una conformació H-Ir-O-H eclipsada, i una distància H-H de 2.441 Å, distància massa llarga per ser considerada un enllaç d'hidrogen. Els autors van proposar l'existència d'una interacció atractiva entre dos àtoms d'hidrogen.¹³⁰ Posteriorment l'estudi de difracció de neutrons a baixa temperatura sobre aquest complex va determinar la posició dels àtoms d'hidrogen amb més exactitud. Es va veure que la distància H··H és de 2.40 Å i l'angle Ir-O-H de 104.4°,¹³¹ que confirma una distància H-H allargada respecte les que es coneixien per un enllaç d'hidrogen.

Anys més tard, el 1994, Berke i col·laboradors van suggerir la formació d'interaccions del tipus M-H^{δ+}··H^{δ-}-X. Segons els seus estudis, complexos amb aquestes interaccions precedirien la protonació d'hidrurs de metalls de transició i la formació de complexos de dihidrogen.¹³²

La primera evidència de l'existència d'un enllaç d'hidrogen entre un donador de protons i un hidrur d'un metall de transició, es va aconseguir al mateix temps i independentment per dos grups d'investigadors. Els grups de Crabtree i de Morris van aconseguir detectar enllaços d'hidrogen curts de 1.8 i 1.75 Å. En els dos casos es tracta d'una interacció intramolecular en un complex d'iridi. Crabtree i col·laboradors van estudiar el [(C₉H₆N)N=C(OH)Me} IrH₂(PPh₃)₂]⁺.¹⁰⁵ Van detectar que el grup amina es troba en forma d'iminol, degut a una interacció entre l'enllaç Ir-H i l'enllaç OH, la distància H··H no es va poder determinar en estat sòlid. Mesures ¹H-NMR *T*₁ en solució van mostrar una distància H-H de 1.8 Å i acoblament entre els hidrògens Ir-H i O-H, mostrant cert caràcter covalent. La força de la interacció es va estimar en 4 kcal/mol. El sistema de Morris era el [Ir(H··HNC₅H₄S-η¹)₂(PCy₃)₂][BF₄],^{110, 133} caracteritzat en solució i mitjançant

difracció de raigs X. La posició dels hidrògens no va poder ser determinada amb precisió. El complex mostrava dues interaccions Ir-H··H-N, estimades en 1.75 Å gràcies a mesures de temps de relaxació T_1 .¹⁰⁶ Un estudi computacional fet per Hoffmann i Liu sobre un model del mateix sistema (PH₃ per PCy₃), va confirmar la interacció atractiva H··H i va concloure que tenia una natura majoritàriament electroestàtica.¹³⁴

Posteriorment, Morris i col·laboradors van detectar l'existència d'enllaços d'hidrogen H··H bifurcats. Van estudiar diferents complexos d'iridi amb enllaços d'hidrogen intramoleculars del tipus Ir-H··HO i Ir-H··H-N, detectant una interacció bifurcada del tipus Ir-H··H(N)··HN, i un bifurcat Ir-H··H(N)··F-B.^{109,135}

La primera estructura hidrur-protó intermolecular va ser observada per Crabtree, Eisenstein i col·laboradors, en el complex [(PPh₃)₃ReH₅] amb indol que presenta un enllaç d'hidrogen bifurcat.¹³⁶⁻¹³⁸ Les distàncies H-H són de 1.73 i 2.21 Å i els angles NH··H-Re de 119 i 97°, segons dades de difracció de neutrons. La interacció va ser estimada en 4 kcal/mol segons espectres IR en estat sòlid. Càlculs DFT sobre el model [ReH₅(PH₃)₃]NH₃, van confirmar la naturalesa atractiva de la interacció. Les distàncies H··H en el model eren de 1.92 i 2.48 Å, i l'energia d'interacció pujava fins unes 8 kcal/mol en fase gas.

Altres estudis van rebelar estructures de tipus hidrur protó en estat sòlid i solució, per altres complexos i àcids febles.¹³⁹⁻¹⁴³ Espectres IR sobre diferents sistemes van mostrar que la força de la interacció estava correlacionada amb l'acidesa de X-H i la basicitat de M-H. Es va veure que les energies d'interacció es troben dins el rang entre 2 i 10 kcal/mol,¹⁴¹ energia comparable a la d'un enllaç d'hidrogen clàssic de força moderada o dèbil.

Importància de l'adducte hidrur-protó

La importància d'aquest tipus d'enllaços d'hidrogen M-H··H-X, es veu en multitud de processos catalítics,¹⁴⁴⁻¹⁴⁶ amb aplicacions en múltiples camps de la química.^{93,96,126,147} De tots els processos on intervenen aquestes espècies, cal destacar el procés de transferència protònica d'un àcid dèbil a un hidrur d'un metall de transició i la conseqüent formació d'un complex de dihidrogen. La transferència protònica a un hidrur d'un metall de transició ha estat molt estudiada, i és un dels temes claus en aquesta tesi, per aquest motiu es tractarà amb més detall en l'apartat 2.3.

Un altre procés on trobem intermedis estabilitzats gràcies a la formació d'estructures amb enllaços d'hidrogen H··H és la metàtesi d'enllaços σ , on es pot formar un intermedi amb un anell a 4 àtoms. Depent de quin enllaç σ es formi o trenqui, es passa per un intermedi hidrur-protó.⁹³

Aquestes espècies són claus degut a l'estabilització estructural que comporta la formació d'enllaços d'hidrogen. Les interaccions hidrur-protó poden contribuir de manera molt significativa a augmentar l'estabilitat de diferents sistemes com estats conformacionals moleculars en solució i produir efectes en empaquetament cristal·lí o agregació molecular en estat sòlid. Aquest fet té importants aplicacions en química supramolecular, com van saber veure Morris i col·laboradors, en la construcció de polímers basats en cations de metalls alcalins i polihidrurs aniònics.¹⁴⁸

2.2 Transferència protònica al metall

El centre metàl·lic d'un complex organometàl·lic pot actuar com a base i acceptar un protó d'un donador de protons. Si aquest procés es dona s'obté un hidrur d'un metall de transició com a resultat de la transferència protònica. La transferència protònica es dona a través del mecanisme presentat a la figura 2.2. Un complex organometàl·lic i un donador de protons reaccionen per formar diferents espècies;

$[M] \cdots H-X$ un complex amb un enllaç d'hidrogen $M \cdots H$ intermolecular,

$[M]-H^+ X^-$ un hidrur catiònic amb interacció electroestàtica amb la base conjugada aniònica associada al donador de protons, i

$[M]-H^+$ un complex hidrur catiònic.

Segons quin sigui el complex organometàl·lic i segons quin sigui el donador de protons, tindrem més o menys intermedis estables i el producte final serà l'hidrur catiònic o un dels intermedis. Per un donador de protons fortament àcid la detecció d'intermedis amb enllaços d'hidrogen és difícil, ja que la transferència total del protó està afavorida. La detecció d'intermedis amb enllaços d'hidrogen és més senzilla per donadors de protons d'acidesa dèbil o moderada, com alcohols fluorats.

El mecanisme de la transferència protònica va ser investigat pel grup de Shubina que va estudiar la transferència protònica d'un protó de l'àcid trifluoroacètic a diferents compostos organometàl·lics, per espectroscòpia UV-vis i IR, i van poder caracteritzar cada intermedi del mecanisme de transferència.^{115, 116, 119, 149}

Existeixen complexos amb enllaç d'hidrogen de tipus $A \cdots H \cdots B$, que poden ser considerats una "parada" en la transferència protònica de A a B. La posició del protó al llarg de la coordenada de reacció depèn de les basicitats relatives de A i B. Les interaccions en sistemes de tipus $[X-H]^+[M]^-$ poden ser

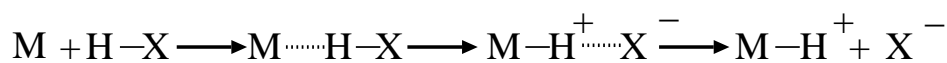


Figura 2.2: Representació de la transferència protònica, des d'un donador de protons X-H a l'àtom central d'un complex organometàl·lic M.

vistes com a enllaços d'hidrogen M-H incipients, i el sistema pot representar-se com a M-H \cdots X. Si el complex on es dona la transferència protònica és un hidrur o polihidrur organometàl·lic, és possible que es doni una reordenació dels lligands del complex i es formi un dihidrogen (veure secció 2.4).

La transferència protònica també es pot donar en sentit invers, i protonar una base X a partir d'un hidrur organometàl·lic catiònic. El mecanisme que segueix aquesta transferència protònica és el descrit anteriorment però en sentit oposat.

2.3 Transferència protònica a l'hidrur

En un hidrur o polihidrur d'un complex organometàl·lic, la transferència protònica es pot donar al centre metàl·lic, o es pot donar sobre un dels hidrurs. Si es dona en el centre metàl·lic seguirà el mecanisme descrit en la secció 2.2. La transferència protònica a un hidrur d'un metall de transició és d'especial interès degut a què és una via de formació de complexos de dihidrogen. El mecanisme d'aquesta transferència passa per la formació de diferents intermedis,

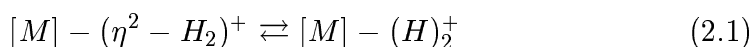
[M]-H \cdots H-X un complex amb un enllaç d'hidrogen H \cdots H intermolecular, que anomenarem adducte hidrur-protó,

[M]-(η^2 -H₂)⁺ X⁻ un complex de dihidrogen catiònic amb interacció electroestàtica amb la base conjugada aniònica associada al donador de protons que anomenarem parell iònic íntim, i

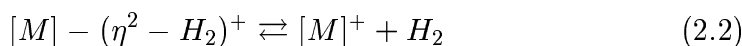
[M]-(η^2 -H₂)⁺ un complex de dihidrogen catiònic que anomenarem dihidrogen.

El producte final de la reacció és diferent segons el complex organometàl·lic estudiat, el donador de protons, el medi i les condicions de reacció. El producte pot ser un dels tres intermedis del mecanisme, si algun d'ells

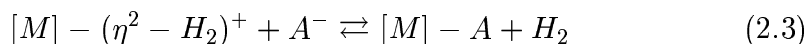
és prou estable. Així, s'han obtingut estructures corresponents a adducte hidrur-protó i dihidrogen estables. El mecanisme de transferència protònica a un hidrur va ser proposat per Morris¹³³ i Shubina¹⁵⁰ l'any 2001, uns mesos més tard de l'inici de les investigacions que es presenten en aquesta tesi. Per tant, tot i que avui en dia aquest és un mecanisme ja acceptat, en l'inici de l'estudi que es presenta no era així. A més a més de dihidrògens o adductes hidrur-protó, la reacció de transferència protònica a un hidrur pot tenir altres productes. A partir del complex de dihidrogen, es pot obtenir per exemple un polihidrur clàssic, eq. 2.1.



El producte més comú i també més interessant des d'un punt de vista químic és l'alliberament de H₂, donat que ens permet interpretar múltiples resultats experimentals i té eventual connexió amb el problema pràctic de l'emmagatzematge d'hidrogen (veure secció 1.5). La reacció d'eliminació d'hidrogen molecular respon a l'eq. 2.2.



En la majoria de casos el producte de la reacció no és aquest complex catiònic, amb una vacant a l'esfera de coordinació del centre metàl·lic, sinó que la base conjugada del donador de protons (A⁻) ocupa el lloc lliure a l'esfera de coordinació estabilitzant-se ella mateixa i estabilitzant també el complex metàl·lic. Així s'obté una espècie amb la base conjugada del donador de protons coordinada al metall ([M]-A) i hidrogen, (eq. 2.3).



Un esquema global del mecanisme de transferència protònica es pot veure a la figura 2.3, per un complex octaèdric. Els reactius són un *hidrur* d'un complex d'un metall de transició (**1**) i un *donador de protons* HX, que formen un complex de tipus *adducte hidrur-protó* (**2**). Aquesta espècie evoluciona formant una espècie amb un lligand dihidrogen, que manté una interacció amb la base conjugada del donador de protons (**3**), i que anomenem *parell iònic íntim*. Aquest pot evolucionar eliminant la interacció entre el lligand dihidrogen i el donador de protons, formant un *complex de dihidrogen catiònic* (**4**). La separació entre aquestes dues espècies només es donarà en cas que el dissolvent assisteixi aquesta separació. El complex dihidrogen pot evolucionar eliminant H₂ i formant un complex catiònic amb una vacant a l'esfera de coordinació (**5**), que posteriorment pot coordinar la base conjugada del donador de protons (**6**). El dihidrogen pot no evolucionar cap a

l'eliminació d'hidrogen molecular i formar un *dihidru*r clàssic (7). En el cas d'un complex octaèdric, la formació d'aquesta espècie heptacoordinada no és en principi favorable a no ser que el complex elimini un dels lligands.

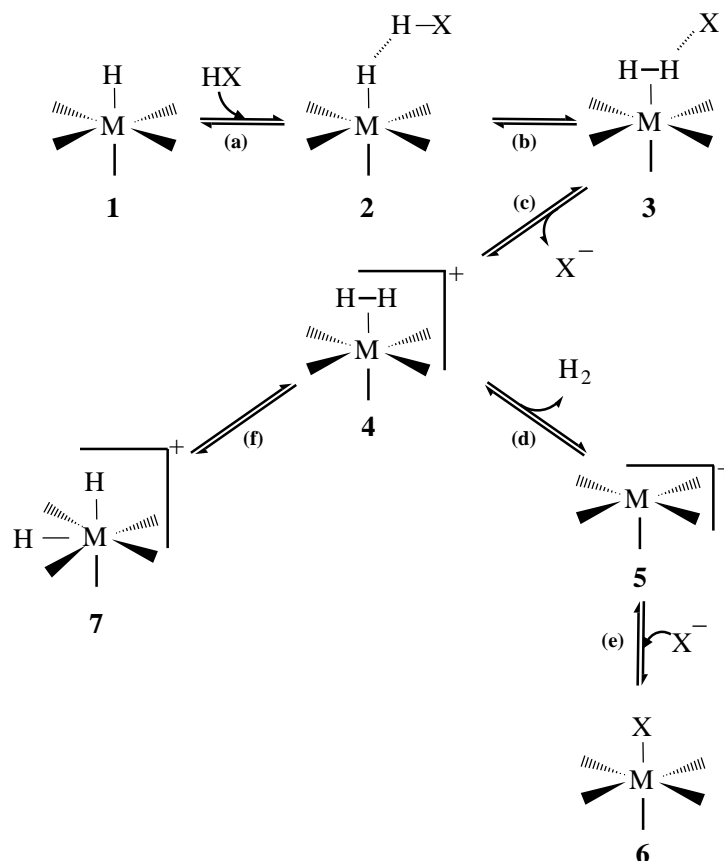


Figura 2.3: Mecanisme de transferència protònica a o des d'un hidruir de metall de transició

És un mecanisme reversible, podem obtenir un dihidrogen a partir d'un hidruir i un donador de protons ((a)→(c)) o bé obtenir un hidruir i una base protonada a partir d'un dihidrogen, ((c)→(a)). De la mateixa manera, podem obtenir H_2 a partir d'un hidruir i un donador de protons, ((a)→(d)). O bé, a partir d'un complex organometàl·lic i H_2 podem obtenir un complex de dihidrogen ((e)→(d)) o un complex hidruir i la protonació d'una base ((e)→(a)).

El mecanisme de transferència protònica passa per un seguit d'intermedis en els quals es dona generació de càrrega, figura 2.3. Aquestes espècies

fan que aquest sigui un mecanisme assistit pel dissolvent. Escollir un o un altre dissolvent és clau en l'estabilització de les diferents espècies. La transferència protònica està més afavorida per dissolvents poc polars que pels apolars, i més afavorida pels apolars que en el buit, degut a què constants dielèctriques lleugerament elevades del dissolvent afavoreixen l'etapa de separació de càrregues catió dihidrogen i anió (c). La resta d'estapes estan lleugerament més estabilitzades per dissolvents apolars que per dissolvents poc polars. L'estabilitat dels tres intermedis i el desplaçament dels equilibris depèn de les constants d'acidesa dels diferents reactius. Els pK_a de reactius i productes depenen del dissolvent. Per això s'ha dedicat temps i esforços a elaborar taules d'acidesa en diferents dissolvents. En alguns casos les constants de velocitat dels equilibris del mecanisme no correlacionen amb les constants d'acidesa,¹³³ degut a la formació de parells homoconjugats o enllaços d'hidrogen. La influència del hidrurs en la formació de complexos adducte hidrur-protó, pot ser quantitativament escalada d'acord amb el factor de basicitat, E_j .¹⁵¹

2.3.1 Resolució del mecanisme

El mecanisme de transferència protònica d'un donador de protons a un hidrur per formar H_2 , o el procés invers (figura 2.3 (a) \longleftrightarrow (e)), va ser proposat per diferents grups d'investigació.^{105,113,136,141} La proposta es basava en que s'havien aconseguit adductes estables amb enllaços d'hidrogen no clàssics de tipus hidrur-protó; així com complexos amb lligands dihidrogen. L'existència d'aquestes espècies va fer suposar que les transferències protòniques portaven a la formació d'intermedis adducte hidrur-protó, que formaven dihidrògens i aquests alliberaven H_2 .

La primera observació experimental, que donava peu a acceptar el mecanisme va ser l'observació d'equilibri dinàmic entre l'adducte hidrur-protó (**2**) i el parell iònic íntim (**3**), equilibri (b) figura 2.3. Aquest equilibri va ser observat l'any 1997, mitjançant estudis cinètics 1H NMR, per Chaudret i col·laboradors.¹⁵² S'estudiava la transferència protònica intermolecular, entre el dihidrur $RuH_2(dppm)_2$, i els donadors de protons $HOR = PhOH$ i $HFIP (HOCH(CF_3)_2)$. Es va observar l'equilibri entre *trans*- $[(dppm)_2HRu(H \cdot HOR)]$ i $[(dppm)_2HRu(\eta^2-H_2)]^+(OR)^-$. Experimentalment van determinar que el complex de dihidrogen era unes 17 kcal/mol més estable que l'adducte hidrur-protó. L'existència de l'espècie hidrur-protó va ser confirmada per dades IR. Experimentalment es va observar que el donador de protons HFIP portava a l'eliminació de H_2 i a la formació d'un complex de tipus $[M]-OR$. Orlova i Scheiner van dur a terme càlculs DFT sobre aquest

sistema, que els van dur a confirmar els mínims hidrur-protó i parell iònic íntim.¹⁵³ L'estabilitat del parell iònic íntim respecte l'adducte es va estimar en unes 10 kcal/mol.

Després d'aquestes observacions, diversos estudis teòrics i experimentals van estudiar l'efecte que té el donador de protons sobre la transferència protònica.¹⁵⁴⁻¹⁵⁶ Gruendemann i col·laboradors van estudiar la influència del medi,¹⁵⁷ i van veure la importància de la constant dielèctrica del dissolvent en el procés. Més tard Epstein i Shubina van trobar més indicis en concordança amb el mecanisme.^{154, 158-160} Van observar els intermedis de la transferència protònica en medi poc polar o apolar, variant la concentració i la força del donador de protons, mitjançant estudis NMR i IR a temperatura variable. Van aconseguir dades termodinàmiques sobre els diferents passos de la reacció. Basallote i col·laboradors van estudiar cinèticament diferents hidrurs de ferro i ruteni amb àcids forts mitjançant mètodes electroquímics.^{156, 161, 162} Aquests no van aportar informació estructural, però van aconseguir determinar les barreres d'activació.

Després d'aquesta introducció es podria pensar que els factors que governen els mecanismes de transferència protònica són del tot coneguts però la veritat és que encara queda molta feina per fer. A grans trets es pot resumir dient que queden per estudiar els efectes del metall, els lligands i el medi de reacció, sobre la basicitat i el perfil energètic de la transferència protònica.

2.3.2 Estimació del perfil energètic

Gràcies a diferents estudis, tant computacionals com experimentals, d'acord amb el mecanisme presentat a la figura 2.3, es pot descriure semi-quantitativament el perfil energètic de la transferència protònica a un lligand hidrur en solució.^{118, 151}

Els reactius de la transferència protònica són un donador de protons H-X i un hidrur d'un metall de transició (**1**). Aquestes espècies poden tenir interaccions intermoleculares dèbils en solució. Es considera que no es forma una estructura de tipus adducte hidrur-protó (**2**) fins que la distància H··H no és igual o menor de 2.4 Å. En general aquestes estructures de tipus adducte hidrur-protó tenen unes distàncies H-H força més curtes, d'uns 1.7 Å. L'estabilitat relativa de l'adducte hidrur-protó respecte les espècies separades està estimada en una energia d'entre -5 i -7 kcal/mol. La barrera estimada per aquesta primera etapa en solució és d'un 3 o 4 kcal/mol respecte a reactius.

L'estabilitat relativa del parell iònic íntim (**3**) respecte l'adducte hidrur-protó (**2**) està estimada en menys de -7 kcal/mol. Aquest pas (b) del meca-

nisme és el de barrera més alta en el procés de transferència protònica, està estimada en unes 10-14 kcal/mol i la distància H-H en uns 0.9 Å. El pas del parell iònic íntim (3) al dihidrogen (4) està estimat entre -2 i -9 kcal/mol, s'espera que les espècies (3) i (4) tinguin estabilitats semblants. La separació d'aquestes espècies està assistida pel dissolvent, i es suposa que la barrera d'aquest procés és baixa.

2.4 Competència metall / hidrur

En general els hidrurs de metalls de transició presenten com a mínim dos centres bàsics, el centre metàl·lic (secció 2.2), i l'hidrur (secció 2.3). Tots dos processos de transferència protònica s'inicien per la formació de l'enllaç d'hidrogen, $M \cdot H-X$ o $M-H \cdot H-X$. La formació d'una o altra espècie acostuma a decidir quin és el lloc de protonació, i per tant si la transferència és al metall o a l'hidrur.

Acostuma a haver-hi preferència cinètica per la protonació a l'hidrur en lloc del centre metàl·lic, fins i tot quan la protonació pel metall està termodinàmicament afavorida. Això és degut a què la protonació al metall necessita una reordenació electrònica i geomètrica important que fa que el procés sigui lent; mentre que la protonació al lligand hidrur només implica un petit canvi en l'esfera de coordinació. Per tant, l'acidesa cinètica per formar el complex de dihidrogen acostuma a ser més gran que la dels seus corresponents dihidrurs.^{163,164} Però això no vol dir que la protonació al centre metàl·lic no es doni, només vol dir, que en general només es dona quan els efectes estèrics i electrònics impedeixen que la protonació es doni en els hidrurs.

Saber si la transferència protònica s'ha donat a un hidrur o al centre metàl·lic pot ser important, però no és senzill. No n'hi haurà prou en conèixer quin és el producte de la reacció ja que, per a diferents complexos s'observa un equilibri entre les dues espècies $[M]-H_2$ i $[M]-(\eta^2-H_2)^+$, equilibri (f) de l'esquema 2.3. El producte de la protonació a l'hidrur del metall de transició pot ser un dihidrur, o l'alliberació d'hidrogen molecular, i el producte de la protonació al centre metàl·lic pot ser un complex de dihidrogen. Per saber en quin centre bàsic es dona la transferència protònica cal fer un estudi cinètic del sistema, experimental o teòric.

Capítol 3

Si-H, estructures inusuals

Existeixen diferents lligands de complexos organometàl·lics basats en silici, el més comú i en general estable és el lligand silil ($-\text{SiR}_3$), que és l'equivalent al lligand alquil per al carboni. En els complexos amb un lligand hidrosilil ($-\text{SiHR}_2$), aquest pot interconvertir-se en un lligand hidrur i un sililè ($-\text{H}$, $-\text{SiR}_2$). Els lligands sililè són els anàlegs als carbens per a silici i generalment són menys comuns que els lligands silil. La importància i l'interés de l'estudi d'interconversió entre complexos silil i hidrur-sililè rau en que el procés implica l'activació d'enllaços Si-H.

Com passa sovint en múltiples camps, sovint les coses no són tan senzilles com poden semblar a primer cop d'ull. En el camí de l'estudi de la interconversió entre complexos amb lligands silil i complexos amb els lligands hidrur sililè, es va veure que a més a més d'aquestes dues estructures M-SiHR_2 i H-M-SiR_2 es podien formar un conjunt d'estructures inusuals de tipus no clàssic, en diferents casos més estables que les clàssiques. La formació d'aquestes espècies no és en general postulada experimentalment.

3.1 Silici i carboni

Degut a la importància que té el carboni en múltiples aspectes de la química, acostuma a ser difícil tractar determinats elements, com el silici, sense comparar-los amb ell. Sovint quan pensem en el silici, un element molt important en múltiples camps, pensem en un àtom de carboni, això sí, més "gros". La veritat és que això no deixa de ser curiós, i és que cal no oblidar que el silici és el segon element més abundant sobre l'esfera terrestre després

de l'oxigen, i que és de vital importància per exemple en ciència de materials degut a les seves propietats com a semiconductor.

Parlar del silici com un àtom de carboni més “gros” és certament, una simplificació agosarada, però com tots sabem les simplificacions són bones en alguns casos i en d'altres evidentment, molt dolentes. El que sí que està clar, és que són elements del mateix grup, que estan un a sobre l'altre a la taula periòdica, i per tant molt més semblants entre si que moltes altres parelles d'àtoms.

El silici i el carboni tenen configuracions electròniques $[\text{Ne}]3s^2 3p^2$ i $[\text{He}]2s^2 2p^2$ respectivament, cosa que els dóna comportaments similars i diferents. El silici és considerat un element semi-metàl·lic i el carboni un no-metall. El radi covalent del silici és 0.34 Å més gran que el del carboni, i el carboni és 0.7 punts més electronegatiu en l'escala de Pauling. A més a més el carboni presenta usualment més d'una valència estable +4, +2, -2 i -4 mentre el silici n'acostuma a presentar una +4.

Les propietats del silici en compostos organosilans són prou diferents de les propietats del carboni en els seus compostos orgànics anàlegs. El silici i el carboni tenen en comú modes de configuració d'enllaç ($\text{CX}_{n=2-6}$ i $\text{SiX}_{n=2-6}$), així com mecanismes i intermedis de reacció. Les diferències en la reactivitat dels dos elements, rauen en les diferents estabilitats relatives dels modes de configuració d'enllaç (CX_n , SiX_n) i dels intermedis de reacció.

El silici és un element hipervalent mentre que el carboni no ho és, cosa que fa que les configuracions d'enllaç CX_5 i CX_6 siguin rares o desconegudes per al carboni i en canvi per al silici, SiX_5 i SiX_6 , siguin relativament usuals. Altres configuracions d'enllaç són afavorides per al carboni (CX_2 i CX_3) i no per al silici (SiX_2 i SiX_3). Això és degut a què el carboni forma enllaços π més estables que no pas el silici. Hi ha una configuració d'enllaç comú i estable tant per al silici SiX_4 com per al carboni CX_4 , en aquest cas trobem les principals similituds entre els dos elements.

La comparació entre els lligands basats en silici i els basats en carboni, té especial interès gràcies a la relació de les espècies basades en silici amb l'activació de l'enllaç Si-H. I per tant la comparació dels seus anàlegs en carboni és més interessant si es relaciona amb l'activació de l'enllaç C-H.

3.2 Els silils

S'acostumen a anomenar “silils”, els complexos que contenen coordinat al metall almenys un lligand silil. Els lligands silil són lligands constituïts per un àtom de silici trisubstituït del tipus $-\text{SiR}_3$, on R poden ser diferents grups

o àtoms: alquils, oxans, sulfans, nitrans, hidrogen, clor, ... Els lligands silil es troben a l'esfera de coordinació de múltiples complexos organometàl·lics, i acostumen a formar complexos estables. En aquest lligand l'àtom de silici presenta una hibridació de tipus sp^3 .

3.2.1 Una mica d'història

El primer complex amb un lligand silil coordinat al metall, va ser el complex de ferro, $Cp(CO)_2FeSiMe_3$ descobert l'any 1956 per Wilkinson.¹⁶⁵ Tot i això no va ser fins a la dècada de 1970 quan es van començar a desenvolupar una gran varietat d'aplicacions d'aquest tipus de complexos, com la hidrosililació d'olefines.

En els últims trenta-cinc anys s'han caracteritzat complexos amb lligands silil per a una gran quantitat de complexos de metalls de transició. S'han dut a terme nombrosos estudis per determinar la reactivitat d'aquestes espècies i s'ha desenvolupat una varietat de mètodes sintètics.^{166,167} D'entre els mètodes usats per l'obtenció complexos de metalls de transició amb lligands silil, destaquen l'addició oxidativa i la metàtesi.

3.2.2 Formació de lligands silil

L'addició oxidativa de silans i la metàtesi dels mateixos són en general, les dues vies que s'utilitzen per a l'obtenció de complexos de metalls de transició amb lligands silil.

L'addició oxidant d'enllaços Si-H es du a terme per addició d'un hidrosilà ($H-SiR_3$) a l'àtom central d'un complex organometàl·lic. El mecanisme d'addició oxidant es troba explicat a l'apartat 1.5.1. Els àtoms X-Y de la figura 1.5, representen la parella d'àtoms Si-H.

Per a la formació de l'enllaç silici-metall de transició via metàtesi, serà imprescindible que coordinat al metall (M), hi hagi un lligand (L) capaç de formar un enllaç amb l'hidrogen de l'hidrosilà (veure figura 3.1).

Tant per a la metàtesi com per a l'addició oxidant, és necessari almenys un lloc lliure a l'esfera de coordinació del metall de transició. Aquest lloc lliure pot ja existir en el complex, si és estable en aquesta forma, o bé es pot aconseguir a partir de complexos metàl·lics considerats precursors. Els precursors es caracteritzen per tenir facilitat per perdre alguns dels seus lligands, com per exemple CO o PR_3 mitjançant termòlisi o fotòlisi.

En l'addició oxidant es dona un augment del nombre de coordinació del metall que ha de ser un complex a 16 electrons o menys. En la metàtesi el

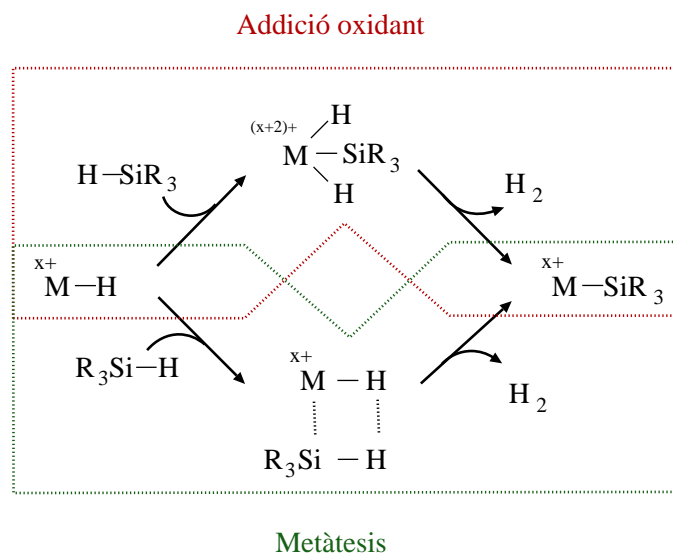


Figura 3.1: Addició oxidant i metàtesi d'un silà a un hidrur d'un metall de transició.

complex de partida pot ser a $18e^-$ per que no canvia l'estat d'oxidació del metall, en l'intermedi es formen els nous enllaços M-Si i L-H, al mateix temps que es trenquen els enllaços Si-H i M-L.

En la figura 3.1 es pot veure una representació dels processos addició oxidant i de metàtesi sobre un hidrur d'un metall de transició. El resultat del procés complet és el mateix per tots dos processos, però el camí pel qual s'obté és diferent. En l'addició oxidant es passa per diferents intermedis representats a la figura 1.5, i un cop donada l'addició oxidant s'acaba produint la pèrdua d'hidrogen molecular. En el cas de la metàtesi es produeix un intermedi o estat de transició amb un anell de quatre àtoms. El camí que es segueix és important ja que el producte de la reacció pot ser el resultat del procés d'addició oxidativa o metàtesi complet, però també pot ser que el producte sigui un dels intermedis.

La reacció d'un hidrosilà amb un centre metàl·lic via addició oxidativa pot produir un complex amb dos enllaços clàssics (2c-2e), o un complex amb un enllaç no clàssic (3c-2e) tots dos fruit d'addicions oxidatives retingudes.

Els metalls de transició primerencs (grups 3-5) tenen un estat d'oxidació elevat i afavoreixen la metàtesi. En canvi, els metalls de transició tardans (grups 9-10) són més rics en electrons i acostumen a formar complexos amb menys de 18-electrons i per tant afavoreixen l'addició oxidant. Els grups del

6 al 8, i de vegades el grup 5, estan constituïts per metalls amb baix estat d'oxidació, això fa que normalment siguin possibles tant la metàtesi com l'addició oxidant, d'entre les dues el procés que s'acostuma a donar és l'addició oxidant. El paper del silà es pot modelar segons els substituents al silici. En general grups enllaçats al Si sense requeriments estèrics i electronegatius o electrodonadors com per exemple SiCl_3 , afavoreixen l'addició oxidativa.

Els lligands del complex, el centre metàl·lic, i els substituents R que porta el silà (H-SiR_3), no només marquen si es dona addició oxidativa o metàtesi, sinó també l'estabilitat dels intermedis. Depenent de la suma dels efectes (electrònics i també estèrics), s'obtidran com a productes estables unes o altres espècies.

3.3 Els sililens

Els sililens són els anàlegs dels carbens, responen a una estructura del tipus $:\text{SiR}_2$, són espècies divalents i altament reactives.

El nostre interès en aquestes espècies no rau en la seva estabilitat com espècies orgàniques, sinó en la seva capacitat per actuar com a lligands en complexos de metalls de transició. Igual que en el cas dels silils, ens interessem la formació, estabilitat i propietats del lligand sililè. Els complexos que contenen com a mínim un lligand sililè, els anomenarem sililens. Se n'han caracteritzat per a un gran ventall de complexos organometàl·lics amb diferents centres metàl·lics, diferents lligands a l'esfera de coordinació del metall i diferents grups substituïts al silici. Els substituents del silici poden ser des d'alquils a halògens, com es dona en els silils.

Estudis de reactivitat fets sobre complexos amb lligands silil i silil sililè, mostren que el doble enllaç $\text{M}=\text{Si}$ està fortament polaritzat en el sentit $\text{M}^{\delta+}=\text{Si}^{\delta-}$. Aquest fet fa que els complexos sililè experimentin fàcilment un atac nucleofílic al silici del lligand sililè. L'alta reactivitat envers nucleòfils el fa susceptible de reaccionar amb nucleòfils comuns, com aigua, alcohols, cetonas o fosfines.¹⁶⁸

El doble enllaç metall-sililè pot activar enllaços C-H aromàtics. Això és important per l'estabilitat i reactivitat d'aquests complexos, ja que molts complexos organometàl·lics contenen lligands trifenilfosfina, dppe (difenilfosfinaetà),... En aquests casos i si és estèricament factible, un dels enllaços C-H d'un grup fenil de la fosfina, reaccionarà amb l'enllaç $\text{M}=\text{Si}$ per formar una interacció $\text{M}\cdots\text{H}$ i una $\text{Si}\cdots\text{C}$. El producte de la reacció pot ser un hidrur silil o un silil i l'eliminació d'hidrogen mitjançant la descoordinació d'un lligand bàsic.¹⁶⁸

3.3.1 Una mica més d'història

El primer complex silil no va ser descobert fins al 1956 i no es van fer avenços en aquest camp fins als anys 70, així no és d'estranyar que les primeres propostes d'estructures corresponents a lligands sililè no arribessin fins a la mateixa època.

Abans de la caracterització d'estructures d'aquest tipus es va postular la seva existència com a intermedis en diversos processos catalítics. L'any 1970 un treball de Yamamoto et al, presentava les reaccions de monomerització i oligomerització d'un hidropentametildisilà ($\text{Si}_2\text{Me}_5\text{H}$) en presència de *trans*- $\text{PtCl}_2(\text{PEt}_3)_2$ per formar una espècie del tipus $\text{Si}_n\text{Me}_{2n+1}\text{H}$, on $n=1-6$.¹⁶⁹ Per explicar la formació d'aquests productes es va proposar un mecanisme en el que en el primer intermedi el complex de platí incorpora un silà formant un complex hidrur-silil ($\text{H}[\text{M}]\text{SiMe}_2\text{SiMe}_3$), que evoluciona eliminant un silà SiMe_3H i formant un complex amb un lligand sililè ($[\text{M}]\text{SiMe}_2$). En un tercer pas incorpora una molècula de $\text{Si}_{n-1}\text{Me}_{2n-1}\text{H}$ al complex formant un silil, de manera que es forma un hidrur silil sililè, $(\text{H}[\text{M}])(\text{Si}_{n-1}\text{Me}_{2n-1})(\text{SiMe}_2)$.

Posteriorment es va proposar un altre mecanisme amb intermedis silil i silil sililè, en aquest cas el complex metàl·lic era el catalitzador de Wilkinson ($\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$) i l'hidrosilà el H_2SiPhMe .¹⁷⁰

L'any 1977 Schmid i Welz van publicar la síntesi del primer complex amb un lligand sililè.¹⁷¹ La irradiació de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ en presència de $\text{HSiMe}_2(\text{NEt}_2)$ produeix un complex amb un lligand sililè, el $(\text{OC})_4\text{Fe}=\text{Si}(\text{Me}_2\text{NHEt}_2)$. El lligand sililè no es troba "lliure" sinó estabilitzat per una molècula de dietilamina. No es va poder dur a terme una caracterització d'aquesta espècie mitjançant raigs X, ja que el complex es mostrava inestable a temperatura ambient. L'any 1987, dos grups van aconseguir caracteritzar els primers complexos amb lligands sililè, estabilitzats per una base. El grup de Zybilla van sintetitzar i caracteritzar el complex $(\text{OC})_4\text{Fe}=(\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_2\text{B})$, on $\text{B}=\text{HMPA}$ i THF ,¹⁷² i el grup de Tilley va fer el mateix per al complex $\text{Cp}^*(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Ru}=\text{Si}(\text{Ph}_2\text{NCMe})$.¹⁷³

El primer exemple de complex sililè isolat sense cap base estabilitzant el silici, no va poder ser caracteritzat fins l'any 1990 i no se'n va aconseguir la corresponent estructura de raigs X.¹⁷⁴ L'observació va ser realitzada de les mans del grup d'investigació de Tilley sobre un complex de ruteni. El complex que es va aïllar era el $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{PMe}_3)_2\text{Ru}=\text{Si}(\text{SR})_2\text{BPh}_4]$ on $\text{R}=\text{Et}$, $p\text{-MeC}_6\text{H}_4$. El mateix grup va aconseguir uns anys més tard la primera estructura de raigs X d'un complex sililè lliure.¹⁷⁵

Posteriorment es va voler demostrar la importància d'aquestes espècies en les migracions 1,2. Els esforços van donar el seu fruit l'any 1998, al mateix grup que havia aconseguit aïllar el primer complex amb un lli-

gand sililè.¹⁷⁶ El complex on es va poder observar la migració 1,2 va ser el complex de platí, [(dippe)Pt(Me)SiHMe₂], (dippe= ⁱPr₂PCH₂CH₂PⁱPr₂, Mes=2,4,6-Me₃C₆H₂). Es va observar que el complex no reaccionava duent a terme una migració de l'hidrogen del grup SiHMe₂ per formar una espècie pentacoordinada, però que si s'afegia una espècie B(C₆F₅)₃ reaccionava ràpidament per formar una espècie nova, que corresponia a l'hidrur-sililè [(dippe)(H)Pt=SiMe₂]. El B(C₆F₅)₃ descoordina el lligand metil del complex, fent que es pugui dur a terme la migració sense haver de formar una espècie pentacoordinada.

3.3.2 Formació de lligands sililè

Existeixen diverses vies de formació de complexos amb lligands sililè. Dependent de les propietats del complex metàl·lic i del sililè que es vulgui aconseguir s'haurà d'escollir una via de formació o una altra.¹⁶⁸

En cas que el grup sililè (:SiR₂) que volem coordinar a l'esfera de coordinació del complex metàl·lic sigui estable, una de les vies de formació del complex és **l'enllaç de sililè lliure a un complex metàl·lic**. La reacció directa d'un fragment metàl·lic [M] insaturat amb un sililè lliure és una de les maneres més senzilles d'obtenir un complex sililè. Aquest mètode també pot ser aplicat a sililens inestables generats tèrmicament o fotoquímicament.

Un mode de formació de sililens és **l'eliminació de dihidrogen de dihidrosilans**. Per què el producte final sigui un sililè, en l'eliminació de dihidrogen hi ha de participar el complex metàl·lic. Així el dihidrosilà R₂SiH₂ interacciona amb un complex metàl·lic [M]-L que acaba produint el complex sililè [M]=SiR₂, hidrogen molecular H₂ i l'eliminació d'un lligand L.

Una altra via de formació de sililens és a partir de silils. En el cas de tenir un complex amb un lligand silil ([M]-SiHR₂), es pot donar una **migració 1,2 de l'hidrogen**, per formar l'espècie hidrursililè (H-[M]-SiR₂). És possible que si el metall té l'esfera de coordinació saturada, sigui necessària l'eliminació d'algun lligand làbil per coordinar l'hidrur.

Una altra possibilitat és **l'abstracció d'hidrogen d'un complex silil**, en el cas de tenir un complex amb un lligand silil en què almenys un dels seus substituents sigui un hidrogen, el que es pot dur a terme és l'abstracció d'aquest hidrogen mitjançant una base. En aquest cas el complex quedarà carregat positivament i anirà acompanyat d'un contraió i necessitarà una base que estabilitzi el silici.

Les **reaccions fotoquímiques de complexos disilanil(carbonil)** ([M]-SiMe₂SiMeR₂) són una altra via de formació de complexos sililens, ja que poden donar lloc a un complex monosilil ([M]-SiMe₃) o a un complex

silil sililè ($\text{Me}_3\text{Si}-[\text{M}]-\text{SiMe}_2$).

Hi ha altres vies de formació de complexos silil sililè, entre d'altres fotòlisis i mètodes tèrmics per generar complexos insaturats.

3.4 Les migracions

Anomenem migracions a les reaccions en les que un àtom o grup canvien de posició dins d'un mateix complex. Per exemple, quan un substituent d'un lligand passa a coordinar-se al metall central, o bé quan un lligand d'un complex canvia de posició i passa a actuar com a substituent d'un altre lligand. Hi ha una nomenclatura acordada per a les migracions, s'atorguen dos números a cada migració que descriuen la posició inicial i final del grup que canvia de posició. Els números es donen segons els àtoms en els que el grup que migra forma o trenca l'enllaç. Es dona el número 1 al metall, als àtoms enllaçats directament al metall se'ls dona el número 2, als àtoms que estan enllaçats a un àtom enllaçat al metall el 3,... Independentment de quina sigui la situació inicial, i quina l'estructura més estable els números sempre es donen en ordre creixent.

La classificació entre reaccions de migració i reaccions d'inserció és arbitrària i en general no té implicacions mecanístiques. En el cas de complexos organometàl·lics amb lligands silil, sililè i silil sililè, es donen en general dos tipus de migracions. La migració d'un grup R' lligand d'un complex sililè ($\text{R}'-[\text{M}]-\text{SiR}_2$) de la posició 1 a la 2 per formar un silil ($[\text{M}]-\text{SiR}'\text{R}_2$), i a l'inversa, és una migració 1,2-R. I la migració d'un grup silil d'un silil sililè ($\text{R}_3\text{Si}-[\text{M}]-\text{SiR}'_2$) de la posició 1, a la 3 per formar un silil ($[\text{M}]-\text{SiR}'_2\text{SiR}_3$), o el procés contrari, és una migració 1,3-SiR₃.

Les migracions acostumen a ser usuals per R=H o R=Me, molts cicles catalítics i les transformacions per a sistemes metall-silici impliquen migracions de tipus 1,2. Els complexos sililè del tipus $\text{L}_n\text{M}=\text{SiR}_2$ han estat generalment assignats com a intermedis claus en els processos de migració 1,2 i migració 1,3.

3.5 Les estructures inusuals

La presència d'estructures no clàssiques en complexos amb lligands del tipus $\eta^2 \text{H}-\text{SiR}_3$ es va demostrar als anys 70, i és actualment més que acceptada (veure secció 1.3.3). Els productes no clàssics de l'addició oxidativa d'un

enllaç Si-H poden ser considerats complexos σ , enllaços a $3c-2e^-$, o complexos amb interaccions agòstiques. Els complexos σ o bé amb interaccions agòstiques ja han estat comentats a les seccions 1.3.3 i 1.2. Els complexos amb enllaços a $3c-2e^-$, fruit d'una addició oxidant retinguda, poden tenir com a pontant metils, silils, clors o hidrògens.

Diferents grups experimentals han postulat l'existència d'una estructura d'un complex d'un metall de transició que conté un lligand silil i un hidrogen pontant entre el metall i el silici. Compostos corresponents a aquesta estructura van ser caracteritzats per grups experimentals de Spaltenstein et al. i Luo et al. l'any 1994. Spaltenstein et al. postulaven a partir d'una estructura de raigs X, l'existència d'un enllaç σ Si-H coordinat a un complex de titani.¹⁷⁷ El complex presenta una distància Si-H massa llarga per a un silil, i massa curta per a un hidrur sililè, de manera que es considera el resultat d'una addició oxidant retinguda. El mateix passa en el complex de molibdè de Luo et al.¹⁷⁸ Tilley va proposar una interacció entre l'àtom metàl·lic i el silici en un complex de ruteni que contenia un grup silaciclopentadienil.¹⁷⁹ Delpech et al. van presentar una estructura de raigs X d'un complex de ruteni que presentava dos enllaços d'hidrogen H \cdots Si.¹⁸⁰

Per a complexos que no tenen lligands H-SiR₃ sinó SiR₃, aquestes estructures també poden existir. En aquest cas, no són ni tan usuals ni tan conegudes. Es coneixen algunes estructures de tipus complex σ i agòstics per sistemes amb lligands "SiR₃".

En sistemes monometàl·lics, la interconversió de complexos silil o hidrur sililè en estructures de tipus no clàssic, no és en general postulada. Això es pot atribuir bàsicament a tres factors: la gran estabilitat que tenen els complexos silil, l'interès dels diferents grups experimentals per aïllar la primera estructura de raigs X amb un lligand sililè lliure (sense ser estabilitzat per una base), a més a més de la ja comentada dificultat de localitzar amb precisió els hidrògens a nivell experimental.

Sembla ser que l'interès per la caracterització del primer complex sililè (no aconseguida fins el 1997), ha dificultat la postulació experimental de la formació d'aquestes espècies. Estructures experimentals susceptibles de formar algun tipus d'interacció no clàssica, havien estat caracteritzades però no ben interpretades.

El motiu principal de la falta de assignació d'estructures com a no clàssiques és la dificultat en la localització dels hidrògens a nivell experimental. Les caracteritzacions s'acostumen a fer a partir de difracció de raigs X, que no permeten localitzar els hidrògens. La posició dels hidrògens és assignada

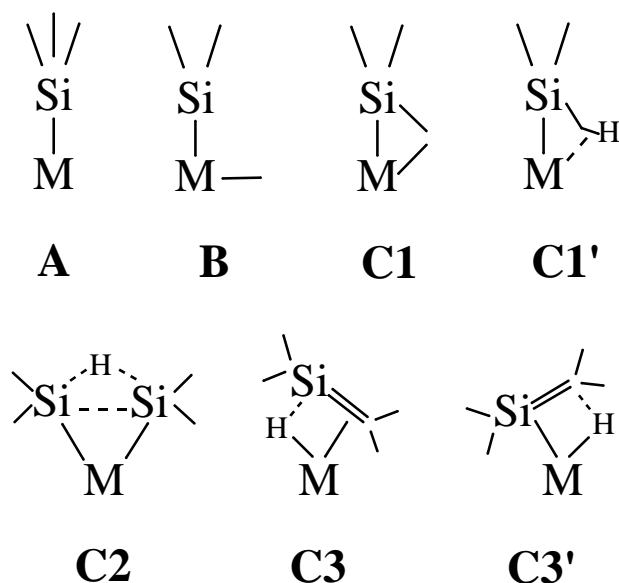


Figura 3.2: Complex silil (**A**), hidrur sililè (**B**) i estructures no clàssiques “pontant” (**C1** i **C1'**), “paraigües” (**C2**) i “romboide” (**C3** i **C3'**); $M = ML_n$.

nada a posteriori a partir de la posició dels altres àtoms, fent que l'estructura tingui sentit químic per a la persona que la resol. Per tant, estructures diferents que difereixin quasi únicament en la posició dels hidrògens no es poden diferenciar mitjançant raigs X. Malauradament el fet d'assignar-les com una o altra estructura depèn de què busqui el que la resol.

Aquest fet, i la dificultat en alguns casos per veure les bandes IR d'enllaços metall-hidrur mitjançant anàlisis $^1\text{H-NMR}$, ha fet que en molts casos no es pugui saber si tenim una estructura tipus hidrur sililè o sililè amb un hidrogen pontant entre el metall i el silici. Per tant, si experimentalment es prenen com a úniques espècies possibles les espècies silil i sililè, encara que no es tinguin espècies clàssiques s'assignaran com a tals. El resultat és que en els múltiples estudis d'interconversió entre lligands silil i sililè, quasi cap estructura experimental del tipus $-\text{SiR}_3$ ha estat assignada com a no clàssica.

Tot i això, des de finals del segle XX diversos treballs experimentals han proposat i detectat algunes d'aquestes estructures. Les estructures que s'han localitzat fins a data d'avui, responen a tres tipus que em classificat en: “pontant” **C1**, “paraigües” **C2** o “romboide” **C3**. Un esquema de la geometria que adopten aquestes espècies es presenta a la figura 3.2

3.5.1 Estructura tipus “pontant” (C1 i C1’)

L’estructura que em assignat com a estructura de tipus **C1**, és un complex organometàl·lic amb un lligand sililè i un grup pontant entre el centre metàl·lic i el silici. La diferència entre **C1** i **C1’** és que en el cas de **C1’** l’espècie pontant és un enllaç, que forma un β -agòstic X-H al metall.

No tenim notícia que hi hagi hagut cap grup experimental que hagi demostrat l’existència d’una espècie **C1**, per un complex monometàl·lic, tot i que s’han proposat estructures semblants. Les més usuals són les estructures hidrogen pontant però també existeixen estructures on el grup pontant és un metil o un halogen.

Experimentalment, es coneix de l’existència d’hidrogen pontants en un important número de complexos bimetàl·lics, que presenten un grup SiHR_2 (o més) coordinat a un dels àtoms metàl·lics, formant un enllaç σ Si-H amb l’altre àtom metàl·lic del complex.^{181–186}

Estudis computacionals han postulat l’existència d’aquestes espècies, no només per a hidrògens pontants sinó també per a altres àtoms o grups, com per exemple halògens o metils. L’any 2002 es va publicar en el si del nostre grup, un estudi pioner en la proposta d’aquestes estructures,¹⁸⁷ el qual està inclòs en aquesta tesi. El mateix any de la publicació del nostre primer treball en aquesta àrea, Tilley i el seu grup van participar en estudis que combinaven els resultats de la química teòrica i experimental.

El grup de Tilley, eminentment experimental, és un dels grups d’investigació que més a desenvolupat la química dels complexos organometàl·lics amb lligands silil i sililè. El grup va iniciar les investigacions en aquesta àrea sent un dels dos grups de recerca que va caracteritzar el primer complex amb un lligand sililè,¹⁷³ també va aconseguir efectuar la caracterització del primer complex amb un lligand sililè no estabilitzat per una base,¹⁷⁴ i fer la primera observació d’una migració 1,2 d’un silil per formar un hidrur-sililè.¹⁷⁶ En els menys de vint anys que han passat des de la publicació del seu primer article sobre lligands silil, aquest grup ha publicat més d’una cinquantena d’articles sobre aquest tema. Els complexos estudiats pel grup abasten molts metalls de transició.^{173–176, 188–197} Recentment en un estudi teòrico-experimental, postulen la formació d’una estructura hidrogen pontant tipus **C1**, o α agòstic Si-H, pel complex de hafni $[\text{Cp}_2\text{HfSiH}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2]^+$.^{198–200}

Un altre treball molt interessant, és el d’un grup d’investigació teòric sobre un complex de tungstè.²⁰¹ Pandey et al. van desenvolupar un estudi teòric sobre el complex $[\text{Cp}(\text{PH}_3)_2\text{W}(\text{H}_2\text{SiMe}_2)]^+$, que varen prendre com a model del sistema experimental estudiat per Tilley $[\text{Cp}^*(\text{dmpe})\text{W}(\text{H})_2\text{SiMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^+$.¹⁸⁹ Les posicions dels hidrògens de l’estructura experimental no van poder ser determinades. Computacional-

ment es van localitzar diferents mínims relativament pròxims en energia. El mínim més estable és un dihidrur sililè, però quatre mínims amb una estructura tipus hidrogen pontant van ser localitzades a menys de 5 kcal/mol d'aquest. És difícil dir quina és la geometria del complex en el cristall, si un dihidrur sililè o un hidrogen pontant.

3.5.2 Estructura tipus “paraigües” (C2)

L'estructura assignada a tipus **C2**, correspon a un complex organometàl·lic amb dos àtoms Si i X coordinats al metall, X= Si, C. Un àtom o grup pontant es col·loca en una posició entre el silici i l'àtom X, pel costat oposat al que es coordinen al metall. L'espècie es pot interpretar com una estructura que té Si i X enllaçats al complex metàl·lic, un amb un enllaç doble i l'altre simple, i que forma un agòstic H-X vers el silici. Aquest tipus d'estructura ha estat localitzat computacionalment i no tenim notícia de cap estudi experimental que en proposi l'existència. Tant sols unes estructures proposades per Ogino i col·laboradors, hi mantenen certa relació.

El grup de Ogino i Tobita ha estat un dels grups experimentals que més ha aportat al coneixement general de la química del complexos de metalls de transició, i més concretament en l'estudi dels complexos amb lligands silil, sililè i silil sililè. Van mostrar que un grup alquil (R) d'un lligand silil (-SiR₃) en cas que es donin els requeriments estèrics necessaris, és capaç d'interaccionar amb un lligand sililè (SiR'₂) que es trobi en el mateix complex i produir una migració 1,3 del grup alquil, per formar un nou silil (SiR'₂R) i un nou sililè (SiR₂).²⁰² Al llarg de quinze anys els esforços del grup en aquesta àrea s'han destinat sobretot a l'estudi de la química dels complexos amb lligands bis-sililè i silil sililè.²⁰³⁻²⁰⁶ Entre d'altres treballs destaquen dues publicacions, una sobre la reactivitat del complexos amb lligands sililè,²⁰⁷ i una sobre la síntesi de complexos silil sililè.²⁰⁸ De les estructures proposades per aquest grup experimental, algunes presenten interaccions no clàssiques, ja siguin per formació d'interaccions agòstiques o formació d'enllaços a tres centres dos electrons. Molts dels intermedis postulats presenten un dels substituents del grup silil amb una forta interacció amb un altre lligand, per exemple un grup sililè en la migració 1,3. Intermedi que tindria una estructura similar a **C2**.

3.5.3 Estructura tipus “romboide” (C3 i C3')

Les estructures tipus **C3** i **C3'** són les que contenen un doble enllaç Si=X coordinat a l'esfera d'un metall de transició i un grup pontant, veure figura

3.2. En els casos estudiats el grup pontant és un hidrogen, que forma un hidrogen pontant i $X = C$ i Si . Si l'hidrogen pontant és troba entre el metall i l'àtom de silici, serà una estructura tipus **C3**. En canvi si es dona sobre l'àtom X serà una estructura tipus **C3'**.

El tipus de geometria **C3** s'ha assignat experimentalment a més d'un complex. Una estructura d'aquest tipus va ser proposada per Pannell,²⁰⁹ i posteriorment observada espectroscòpicament a baixa temperatura per Wrighton,^{210,211} que va fer mesures espectroscòpiques en el complex $Cp^*(CO)FeH(\eta^2-CH_2SiMe_2)$. L'assignació a un tipus "romboide" es va deure a que s'observa una interacció Si-H dèbil, que els va fer pensar que potser la transferència del silici al metall no era completa.

A l'inici de les investigacions sobre el complexos amb lligands sililè, l'any 1988, el grup de Tilley va caracteritzar mitjançant raigs X l'estructura del complex $Cp^*(P(i-Pr)_3)Ru(H)(\eta^2-CH_2SiPh_2)$. Aquesta estructura va ser assignada a un hidrur d'un complex amb un lligand coordinat per un enllaç π $C=Si$. El grup tenia dades de raigs X, per tant l'hidrogen que es va assignar com a un hidrur, bé podria ser un hidrogen pontant.¹⁹⁷ Cinc anys més tard van fer una revisió dels resultats, ja que les dades 1H -NMR, IR, no permetien assignar les bandes Ru-H.¹⁹⁶

El 1995, Yin et al. van publicar un estudi molt interessant en el que postulaven l'existència d'una estructura tipus "romboide". Es tracta d'un complex de ruteni en el que l'àtom metàl·lic i el silici tenen un hidrogen pontant, al pla que formen els tres àtoms i en el costat oposat d'on hi ha l'hidrogen hi ha enllaçat al ruteni i al silici un carboni al·lílic pontant ($C=CPh_2$).²¹²

L'any 1987, el grup de D. H. Berry va iniciar les seves investigacions al voltant dels complexos amb lligands silil i sililè, estudiant la síntesis de complexos amb lligands silil.²¹³ Al llarg d'aquests anys el grup ha postulat la formació de diverses estructures amb la formació d'enllaços no clàssics de tipus agòstic, o per exemple la coordinació η^2 del lligand ($R_2Si=NR'$).²¹⁴ Un dels treballs experimentals més bonics és el que firmen Dioumaev et al. de l'any 1999. El sistema estudiat era un complex de ruteni a 16 electrons, el $(PMe_3)_3Ru(H)SiMe_3$. En una comunicació es postula una estructura amb un lligand del tipus $\eta^2-(Me_2Si=CH_2)$.²¹⁵ Estructura que es proposa com a intermedi per a l'activació d'enllaços C-H de trencament intramolecular, per a reaccions d'eliminació d'hidrogen β d'un lligand silil ($-SiMe_3$), i per a reaccions d'eliminació d'hidrogen β d'un lligand sililmetil ($-CH_2SiHMe_2$). El grup de Berry va estudiar el primer tipus de reaccions de trencament intramolecular. L'interès dels resultats trobats recau en el fet que és el primer cas en el que s'observa l'activació intramolecular d'un enllaç alifàtic C-H, en un complex silil a $16-e^-$. En la comunicació es proposa com a resultat de l'activació de l'enllaç C-H la formació d'un hidrur d'un complex amb un lligand del tipus

η^2 -(Me₂Si=CH₂), o bé -SiMe₂CH₂-, on tant el silici com el carboni estarien coordinats al metall. L'identificació del complex l'hidrur η^2 -(Me₂Si=CH₂) / -SiMe₂CH₂- es va fer a partir de dades NMR, ja que no es van poder separar els dos complexos per cristal·lització. L'any 2003, els mateixos investigadors van publicar un article on proposaven que la reacció estudiada passava per la formació de les espècies descrites en la comunicació, però el producte final era un complex amb una estructura que segons els autors conté un enllaç β -agòstic. Aquest enllaç β -agòstic [M]CH₂SiMe₂-H faria que es formés un complex amb un anell a quatre àtoms -[M]-C(H₂)-Si(Me₂)-H-.²¹⁶ La cloració d'aquest complex va permetre aïllar i caracteritzar mitjançant difracció de raigs X l'estructura de dos complexos que presentaven aquest anell de 4 àtoms [(Me₃P)₃(Cl)Ru(-C(H₂)-Si(Me₂)-H-)], un facial i l'altre meridional.

Capítol 4

Precedents computacionals

En aquest capítol es centra l'atenció en els diferents estudis computacionals sobre complexos σ que s'han dut a terme fins avui. El nostre interès per aquests rau tant en els resultats obtinguts, com en les eines utilitzades per dur-los a terme. Tot seguit es presenta una breu discussió sobre els mètodes usats en els estudis sobre complexos dihidrurs, silans o polihidrurs de metalls de transició, i posteriorment un resum dels treballs computacionals que ens han semblat més interessants per la seva relació amb la química d'hidrurs, dihidrògens, silans o estructures inusuals "SiHR₂" de metalls de transició.

4.1 Quins mètodes computacionals per a què?

Aquesta seria sense cap dubte la pregunta del milió en els estudis que pretenen usar tècniques computacionals per a la resolució de problemes químics. En la investigació sobre estructures, propietats i reactivitat química és de vital importància l'elecció del mètode computacional, cal que sigui adequat per poder extreure conclusions coherents. De què serviria dur a terme un estudi sinó poguéssim estar segurs que els resultats que obtenim són una representació de la realitat? Caldrà escollir un mètode de càlcul capaç de representar el nostre sistema, que ens doni els resultats amb la precisió necessària per als nostres objectius.

Tècniques computacionals molt precises impliquen temps de càlcul elevats, utilització de maquinari potent, estudi de sistemes petits (en general

models de sistemes més grans). Tècniques computacionals d'alt nivell, permeten estudiar sistemes una mica més grans, per tant més propers als problemes químics, a cost més baix però són menys precisos. Tècniques computacionals de nivell mig permeten l'estudi de sistemes relativament grans, i s'obtenen resultats no tant precisos. Tècniques a nivell baix permeten l'estudi de sistemes amb gran número d'àtoms però en general els resultats no són prou precisos.

La combinació de mètodes d'alt nivell, mecànica quàntica QM, i de baix nivell, mecànica molecular MM, ens porta a les tècniques híbrides QM/MM. Aquestes tracten zones diferents d'una mateixa molècula a diferent nivell de càlcul. També existeixen mètodes híbrids QM/QM on la molècula es tracta a diferents nivells de càlcul mecànic-quàntic.

Com és conegut en general, el que és bó és car, però és necessari saber el que volem i podem "pagar". Cal usar tècniques apropiades per a cada problema i sistema. Seria comparable a diferents situacions de la vida quotidiana. Imaginem que hem de fer un dinar, depenent del número de convidats, el temps per cuinar, l'espai a la cuina i el pressupost farem un menú o un altre.

Per sis podríem fer un dinar molt bó, 3 plats i postres amb matèria prima de primera qualitat, a la cuina de qualsevol casa. Per vint ja hauríem de triar si estar molt de temps a la cuina o fer alguna cosa més ràpida, tindríem problemes d'espai, i el pressupost augmentaria. Per solucionar els problemes, podríem reduir el número de convidats (fer un sistema model del dinar), disminuir el número de plats a cuinar (utilitzar un model més baix), o llogar una altra cuina (comprar hores de càlcul). Per un dinar de cent persones, podem reduir el mètode a un pica-pica, gastar tot el que tenim en cuines i cuiners, o reduir el número de persones a un model. Per dos-cents ... ja us ho podeu imaginar.

Si hi posem imaginació, les tècniques híbrides QM/MM i QM/QM serien encara més curioses, ja que part dels convidats menjarien asseguts i amb estovalles de roba, i l'altra meitat drets i amb estovalles de paper (de fet no seria tant estrany i el dinar de tesi en seria un exemple). Doncs més o menys el mateix que passa amb el dinar passa amb els càlculs, cal saber fins a on es pot arribar.

Els primers estudis computacionals sobre complexos de metalls de transició amb hidrurs i dihidrògens, eren càlculs extended Hückel sobre sistemes model petits. Comparant-los amb els estudis que es duen a terme avui en dia sobre sistemes relativament grans, aquells càlculs desperten somriures en les cares del jovent. Cal pensar però, que la química computacional avança de la mà de la informàtica. Fa uns quants anys el problema no era només que

el programari i la metodologia era més escàs i menys optimitzat, sinó que les computadores també eren menys potents i molt menys accessibles.

Aquest nivell de càlcul no permetia obtenir resultats precisos, però sí qualitatius sobre la naturalesa química de les diferents espècies. Pel que fa a l'estudi dels complexos σ , aquest nivell de càlcul donava, en general i sempre que no hi haguessin interaccions especials, estructures correctes encara que no era capaç de reproduir les distàncies X-H i M-H.

El mètode extended Hückel va ser força utilitzat en l'estudi de petits complexos en fase gas, per a sistemes triatòmics MH_2 o inclús sistemes una mica més grans, però s'obtenien resultats allunyats dels experimentals. Càlculs ab initio posteriors sobre el mateix tipus de sistema tampoc hi concordaven. Es va veure que aquests sistemes senzills necessiten un nivell de càlcul elevat, degut a què tenen orbitals atòmics de baixa energia que tant sols són ben descrits pels mètodes que tenen en compte la correlació electrònica.²¹⁷⁻²¹⁹

És molt més interessant, sobretot per a la nostra recerca, l'inici dels estudis sobre complexos σ saturats en representació dels complexos en solució. L'estudi dels complexos de dihidrogen allargats va revelar que tenen baixa sensibilitat energètica a la distància d'enllaç H-H, clau en l'estudi computacional d'aquests complexos, ja que errors petits en l'energia impliquen errors grans en la distància H-H, i al revès.²²⁰

El complex σ i el complex dihidrur (producte de l'addició oxidativa) són dos mínims, que difereixen essencialment en la naturalesa dels enllaços en els que participen els hidrògens. Per una descripció correcta del sistema cal que el mètode escollit sigui capaç de descriure correctament els dos mínims i les seves estabilitats relatives. Dels estudis computacionals sobre els complexos σ H-X i polihidrurs, es desprén que la correlació electrònica és fonamental per obtenir resultats representatius. Els estudis HF no descriuen correctament els sistemes degut a la manca de correlació associada. La presència de retrodonació del metall a l'orbital σ^* , implica que en els càlculs sense correlació una estructura tipus dihidrogen es veu estabilitzada en excés respecte el corresponent dihidrur.²²⁰⁻²²⁴

La incorporació de correlació electrònica s'acostuma a dur a terme amb mètodes DFT no local o MP2, que donen resultats diferents però aproximats als experimentals. Alguns treballs computacionals han centrat la seva atenció en estudiar quin mètode, MP2 o DFT no-local, és millor per representar complexos σ i polihidrurs. Bytheway compara càlculs MP2 i BLYP/B3LYP, troba geometries aproximadament iguals pels dos mètodes però distàncies H-H i M-H diferents.²²⁵ Càlculs puntuals MP4, tenen energies entre MP2 i B3LYP, MP2 sobreestima la interacció H_2 -metall i B3LYP la subestima. Un estudi de Clot i Eisenstein, compara MP2 i B3LYP, prenent com a referència càlculs puntuals CCSD(T). MP2 sobreestima la interacció mentre que B3LYP

la subestima, però per al sistema estudiat MP2 és més precís.²²⁶ Treballs relacionats amb aquests observen manca de precisió de B3LYP per a sistemes amb enllaços febles,²²⁷ però d'altres indiquen que és un mètode més acurat en alguns polihidrurs.²²⁸

A part d'usar un bon mètode de càlcul, cal usar un conjunt de bases que descriu correctament els electrons del sistema.²²⁹ Càlculs en complexos polihidrurs i en complexos de dihidrogen suggereixen que és necessari dotar als àtoms d'hidrogen de funcions polarització. El canvi de funcions de base doble- ζ a triple- ζ té efectes, encara que petits en la geometria i energia del sistema. Per a elements de la tercera sèrie de transició és necessari tenir en compte els efectes relativístics,^{229,230} que poden ser fàcilment incorporats als càlculs gràcies als pseudopotencials ideats a tal efecte.²³¹ El canvi en les funcions de base i mètode és més sensible per a complexos dihidrogen que per a dihidrurs.

A més del mètode usat cal fer atenció en el model, per qüestions de cost computacional sovint és necessari l'ús d'un sistema model. És molt important que representi el sistema a estudiar, sinó per més bó que sigui el mètode de càlcul no drem a terme l'estudi que ens interessa sinó un altre.

L'aparició de les tècniques híbrides QM/MM i QM/QM, ha ajudat a poder dur a terme estudis abans impossibles, sovint es poden dur a terme estudis sobre el sistema complet a cost raonable. És necessari escollir correctament la frontera entre la part QM i la part MM, o en el cas QM/QM entre les dues parts quàntiques. Cal tenir en compte que s'usen dos mètodes que cal escollir correctament perquè ens donin resultats realment representatius, cadascun de la seva partició.²³²

En general, mitjançant els diferents mètodes de la química quàntica es poden obtenir bons resultats en fase gas, tot i això la major part de les reaccions químiques i determinacions estructurals es donen en estat líquid o sòlid. Existeixen eines per reproduir l'efecte del dissolvent sobre les propietats químiques del sistema. Mètodes discrets, que descriuen el dissolvent a escala molecular, mètodes continus que descriuen el dissolvent com un continu dielèctric polaritzable, i mètodes mixtes discret-continuu. Degut al baix cost i a que en general només són necessaris resultats qualitatius, els mètodes continus tipus PCM, són dels més usats.

4.2 M-H

L'hidrogen és difícil de localitzar experimentalment, però fàcil computacionalment. Les estructures experimentals s'acostumen a resoldre per difracció

de raigs X, però aquesta tècnica potent i a l'abast de molts, no permet localitzar els hidrògens. L'espectroscòpia NMR també a l'abast de molts, dóna informació estructural però no la geometria detallada del complex. La difracció de neutrons sí que permet localitzar-los però degut a la baixa disponibilitat de la tècnica i la dificultat per obtenir monocristalls grans no és usual. En canvi computacionalment l'hidrur té baix cost (és el de menys electrons).

Les tècniques computacionals han estat usades per corregir estructures assignades per cristal·lografia de raigs X, el que s'anomena cristal·lografia computacional.^{233,234} Inicialment els mètodes MO i posteriorment DFT han sigut capaços de proporcionar estructures acurades per complexos amb metalls de transició de mida relativament gran.²³⁵ Coneixent la posició dels àtoms pesants gràcies als raigs X, una manera eficient de localitzar els hidrurs és fixar la posició dels pesants, i optimitzar els hidrògens.²³⁶ Si no es disposa de dades de raigs X, cal optimitzar la posició de tots els àtoms, el cost computacional és més alt però els resultats acostumen a ser bons. En aquests casos és important tenir en compte els diferents mínims estables de la superfície d'energia potencial, dur a terme una recerca conformacional,²²¹ i que només es poden simplificar els lligands (fosfines per PH_3 , silils per SiH_3 ,...) si no tenen efectes importants sobre el sistema.

Els primers estudis computacionals sobre hidrurs de metalls de transició estaven relacionats amb estudis experimentals en fase gas. Aquests van interessar els químics teòrics per la manca de solvent i la seva insaturació (sistemes petits). En realitat però aquests sistemes no tenen un cost computacional baix ja que la insaturació fa que hi hagi estats excitats de baixa energia a tenir en compte mitjançant mètodes computacionals de molt alt nivell. Els sistemes més senzills, diatòmics M-H, van ser estudiats als anys 70 per Bagus i Schaefer,²³⁷ i Scott i Richards,²³⁸ usant funcions d'ona HF. Posteriorment han estat modelats amb varietat de mètodes computacionals, CASSCF/CI, CASSCF/MRCI,GVB,..²³¹ Estudis sobre sistemes MH_2 , van mostrar la necessitat d'un bon mètode (inclusió d'efectes relativístics, correlació dinàmica i no dinàmica), per determinar correctament l'estat electrònic més estable.²³¹ En estudis en fase gas es van localitzar mínims hidrogen pontant $\text{M}\cdots\text{H}\cdots\text{M}$ a nivell teòric i experimental.²³⁹⁻²⁴³

4.3 H-H

La formació de complexos dihidrogen ha fascinat a més d'un, dos i tres científics i existeix un gran número de publicacions que exposen la recerca ci-

entífica en aquest camp. Com ja s'ha comentat a la secció 1.3.2, la descoberta de Kubas va anar precedida de diferents treballs computacionals de Bagatur'yants et al., CNDO i posteriorment ab initio, que postulaven l'existència dels complexos de dihidrogen.^{44, 45, 244, 245} Saillard i Hoffman, coetàniament al descobriment de Kubas, van postular l'existència d'un complex de dihidrogen a partir d'un estudi extended Hückel.⁵⁷ Des de llavors s'han dut a terme gran nombre d'estudis que han centrat l'atenció en els diferents aspectes de la química d'aquests complexos. El nostre interès no és fer una explicació detallada de cadascun dels treballs publicats, sinó més aviat donar una breu explicació dels treballs computacionals més importants i relacionats amb les nostres inquietuds.

El complex de Kubas era un complex saturat, i per això els primers càlculs de complexos de tipus dihidrogen també eren complexos saturats per lligands espectadors. La comunicació de l'existència d'un dihidrogen estable va disparar l'activitat dels químics teòrics, i poc després de la descoberta experimental es van publicar diferents treballs sobre el complex. D'aquesta etapa inicial, cal destacar el treball de Jean et al.⁶¹ on mitjançant l'anàlisi orbitalari basat en càlculs EH, es van posar les bases de l'aplicació del model de donació-retrodonació als complexos de dihidrogen. Els primers estudis sobre complexos $M(\eta^2\text{-H}_2)$ en fase gas es van dur a terme mitjançant mètodes ab initio. Destaca l'estudi sobre el complex neutre $\text{Cu}(\text{H}_2)\text{Cl}$ ^{246, 247} ja que la majoria de sistemes estudiats són catiónics.^{219, 248-251} Es va observar que la interacció del dihidrogen amb metalls de la primera sèrie de transició té una important component covalent.^{218, 252-258} També es van identificar les contribucions principals a la interacció $M\text{-(H}_2)$: donació de l'orbital σ H_2 al metall per estabilitzar la càrrega iònica, retrodonació dels orbitals d_π ocupats del metall a l'orbital σ^* de l' H_2 , hibridació entre els orbitals $3d_{z^2}$ i $4s$ (si l'orbital $3d_\sigma$ està mig-ple), contribució minoritària de la hibridació d'orbitals $4p$ (tot i que són significativament alts en energia), i una altra minoritària de les interaccions electroestàtiques no-covalents (càrrega induïda-dipol i càrrega-quadrupol).

4.3.1 Complexos dihidrogen

Des dels estudis de Bagatur'yants, Saillard i Hoffman^{44, 45, 57, 244, 245} diferents estudis computacionals han servit per determinar la natura i el comportament dels complexos de dihidrogen.

S'ha estudiat l'efecte dels lligands en l'esfera de coordinació del metall, càlculs qualitius van mostrar que els lligands π disminueixen la retrodonació prevenint el trencament de l'enllaç H-H i afavorint l'existència de com-

plexos σ .²⁵⁹⁻²⁶³ Càlculs HF amb restriccions geomètriques, van permetre localitzar el complex $W(CO)_3(PH_3)_2(H_2)$ però no van reproduir ni la distància H-H ni la barrera rotacional,⁶² estudis HF posteriors van obtenir resultats millors.²⁶⁴ L'ús de mètodes post-HF (MP2,CCSD(T)) i DFT ha permès conèixer l'efecte del centre metàl·lic i els lligands en el complex,^{226,265-270} així com l'estabilitat del $M(H)(H_2)$ cis i trans i la competència pels llocs de coordinació.²⁷¹⁻²⁷³

Altres treballs tracten la competència i interconversió entre dihidrur i dihidrogen. Lin i Hall, van buscar tendències periòdiques en la formació de dihidrurs i dihidrògens, per a $MH_n(PH_3)_m$, $CpMH_nL_{4-n}$, $CpMH_nL_{6-n}$, $MH_n(CO)_mL_p$ i $MH_nCl_mL_p$, en diferents metalls de transició.²⁷⁴ Van dibuixar una línia imaginària diagonal a la taula periòdica que passa per Ru i Ir en complexos neutres, o per Tc-Ru i Os-Ir en catiónics (complexos amb lligands fosfina). Els elements de la dreta de la línia tendeixen a la formació de dihidrògens, els de l'esquerra a dihidrurs i els de la línia poden formar ambdós isòmers.²⁷⁵

L'efecte del lligand L trans a H_2 en els complexos dihidrur i dihidrogen $M(CO)_4(L)(H_3)$, va ser estudiat mitjançant CCSD(T)//MP2.²⁷⁶ Per a la majoria de metalls i lligands només era estable el dihidrogen. Els dihidrurs es formen per a metalls 5d amb lligands π donadors trans a H_2 , i alguns formen els dos isòmers.

Un estudi sobre el *cis*- $W(CO)_3(PH_3)_2(H)_2$ va determinar que no hi havia barrera significant per passar del dihidrur (menys estable), al corresponent dihidrogen.²⁹ L'acoblament d'intercanvi quàntic en trihidrurs també va ser estudiat localitzant en alguns casos un mínim,^{277,278} i en d'altres dos.²⁷⁹⁻²⁸⁵ En l'estudi dels complexos de ferro, ruteni i osmi, $M(PH_3)_3H_4$, es va veure que l'introducció d'efectes relativístics era necessari per representar-los.²³⁰

Diferents eines computacionals permeten l'anàlisi de la interacció de H_2 -M, l'Anàlisi de Descomposició d'Energies (EDA),^{286,287} l'Estat de Transició Extés (ETS),^{230,288,289} l'Anàlisi de Descomposició de Càrregues (CDA),^{276,290} les freqüències vibracionals H-H i M-H i la d'stretching H-H (ajuden a determinar el grau de coordinació)^{62,266} i la teoria Atoms In Molecules (AIM).²⁹¹⁻²⁹³

4.3.2 Enllaços d'hidrogen i dihidrogen

Els enllaços d'hidrogen no clàssics tenen un paper clau en les transferències protòniques, veure secció 2.3. Els enllaços d'hidrogen no clàssics X-H \cdots M, han estat estudiats tant experimentalment com computacionalment. Alkorta et al van publicar un treball computacional on estudiaven aquestes interaccions

en sistemes neutres i iònics.²⁹⁴ Els enllaços de dihidrogen es van descobrir gràcies a l'anàlisi de difracció de neutrons del $\text{FeH}_2(\text{H}_2(\text{PEtPh}_2)_3)$, que presentava el lligand H_2 en la bisectriu de l'angle cis H-Fe-P. Un estudi EHT sobre la barrera rotacional del H_2 , mostrava compromís entre la retrodonació Fe- H_2 i una interacció entre H_2 i un hidrur del complex.²⁹⁵ Posteriorment es va dur a terme un estudi ab initio, sobre el sistema i es va confirmar la geometria experimental.²⁹⁶ Xu et al. van mostrar que els lligands espectadors són molt importants en la formació d'aquestes interaccions. Interaccions semblants van ser localitzades computacionalment en altres complexos.^{110, 113, 270, 271, 297, 298} Diversos estudis computacionals han revelat que pot ser necessari l'ús d'un model gran, que pot fer recomanable l'ús de mètodes QM/MM.^{111, 136, 299}

4.3.3 Acoblament de bescanvi quàntic, efecte túnel

Weitekamp et al.³⁰⁰ i Zilm et al.³⁰¹ van explicar l'any 1989, els espectres $^1\text{H-NMR}$ a baixa temperatura de ML_nH_3 de Chaudret³⁰² i Heinekey³⁰³ per acoblament de bescanvi quàntic (QEC), raonant les constants d'acoblament mitjançant l'efecte túnel entre dues configuracions equivalents.

Zilm va proposar un mecanisme per al bescanvi dels hidrurs dels complexos $\text{MH}(\text{H}_2)$,^{301, 304} que derivava d'un estudi anterior.³⁰⁵ El primer estudi ab initio sobre el mecanisme de bescanvi d'hidrurs de Zilm, RHF, sobre els sistemes model Cl_2MH_3 $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$,²⁷⁹ no va reproduir l'estat fonamental trihidrur,³⁰⁶ Un estudi posterior del sistema complet Cp_2MH_3 , B3LYP si va aconseguir fer-ho.²⁸⁰

Limbach va estudiar tres possibles mecanismes,³⁰⁷ el de Zilm, la rotació dels hidrurs fora del pla (no coincidia amb experiment), i un pre-equilibri entre l'estat fonamental trihidrur i l'isòmer $\text{MH}(\text{H}_2)$. Lledós, Lluch et al. van combinar càlculs ab initio i dinàmics RHF i MP2 en l'estudi de l'acoblament de bescanvi quàntic segons el tercer mecanisme,^{277, 278} van buscar el camí del túnel en una dimensió i van calcular les freqüències computacionals. Clot et al. van ser els primers en usar un model bidimensional,³⁰⁸ MP2. S'han dut a terme importants estudis en aquest camp.³⁰⁹⁻³¹⁵

4.3.4 Complexos dihidrogen allargats

Després del descobriment del dihidrògens es consideraven polihidrurs els complexos amb distàncies H-H de més de 1.6 Å, i dihidrògens els de distàncies H-H d'entre 0.8 i 1.0 Å. Els complexos que presenten distàncies H-H entre aquestes dues franges s'anomenen complexos de dihidrogen allargats.

La teoria Atoms In Molecules, mitjançant anàlisis de densitat electrònica va determinar que en general dos àtoms d'hidrògen situats a l'esfera de coordinació d'un metall de transició i separats per més de 1.0 Å no presenten punt crític d'enllaç.²⁹³ Els allargats també han estat estudiats mitjançant descomposició d'energies, i anàlisi de la retrodonació. L'energia de transferència de càrrega és gran en els allargats, es pot interpretar com a l'addició oxidant parcial pròxima a la formació de dos hidrurs.³¹⁶ Les energies d'enllaç del dihidrogen són més grans per als allargats (23-45 kcal/mol) que pels complexos de dihidrogen (15-20 kcal/mol),²³¹ i correlacionen bé amb les distàncies d'enllaç.

La forma de la superfície d'energia potencial al llarg de la coordenada R_{H-H} en els dihidrogen allargats ha estat estudiada. Els allargats es poden considerar espècies amb un trencament homolític de H_2 parcial, o bé, com dihidrur i dihidrogen en equilibri a través d'un procés de trencament i formació d'enllaç de baixa energia,¹⁶³ o una explicació alternativa es basa en el moviment ràpid dels dos hidrògens en una superfície potencial poc profunda.³¹⁷ Sense tenir en compte el mètode de càlcul, la superfície d'energia potencial pels complexos allargats és poc profunda i anharmònica respecte a la variació de la distància H-H.²³¹ Així la millor descripció dels complexos són dos hidrògens movent-se per una regió gran de l'esfera de coordinació del metall, quasi lliurement.

Els càlculs teòrics van ser clau per entendre aquestes interaccions i per localitzar els hidrògens. Tot i això es coneixen casos en els que computacionalment no s'han pogut reproduir les dades experimentals, la distància H-H en $IrH(H\cdot\cdot H)Cl_2(P^iPr_3)_2$ és de 1.1Å, en el model $IrH(H\cdot\cdot H)Cl_2(PH_3)_2$ a nivell MP2 i B3LYP la distància H-H de 1.40 i 0.984Å respectivament. En el complex $ReH_7(PH_3)_2$ les distàncies H-H depenen del mètode, B3LYP preveu enllaços H·H més forts i M-H més dèbils que MP2.²²⁵

Per un tractament més acurat d'aquestes interaccions cal combinar càlculs DFT amb càlculs quàntics de moviment nuclear. El complex $[Cp^*Ru(H\cdot\cdot H)(dppm)]^+$, presenta segons difracció de neutrons una distància H-H de 1.1Å, Càlculs B3LYP i CCSD(T) sobre el model $[CpRu(H\cdot\cdot H)(H_2PCH_2PH_2)]^+$ mostren un mínim en una superfície fortament anharmònica, amb una distància H-H de 0.89Å.³¹⁸ A partir de càlculs quàntics de moviment nuclear es va obtenir l'energia dels nivells de vibració, que reproduïen els experimentals. Càlculs similars en altres sistemes donen resultats satisfactoris.³¹⁹ Dels mateixos autors cal destacar diversos estudis computacionals més recents, i un interessant review sobre els complexos de dihidrogen allargats.³²⁰⁻³²²

4.3.5 Trencament de l'enllaç H-H

Com ja s'ha vist en els apartats 1.5.1 i 3.2.2, el trencament de l'enllaç H-H per un metall de transició es dona principalment via addició oxidant o metàtesi d'enllaços σ .

Addició oxidant. Ha estat centre d'atenció en diferents estudis ab initio, el primer dels quals va ser dut a terme per Kitaura et al.³²³ S'addicionava H_2 sobre el complex lineal $Pt(PH_3)_2$ (d^{10}), per formar els complexos dihidrur plano-quadrats $Pt(PH_3)_2H_2$ (d^8), cis i trans. Es van aplicar tècniques de gradient analític per localitzar l'estat de transició.^{324,325} Un altre treball ab initio pioner, va mostrar que l'estat de transició per la formació de *cis*- $Pd(H_2O)_2H_2$, era similar a reactius amb distàncies M-H iguals i una distància H-H d'entre 0.75 i 0.90 Å.⁵²

L'addició de H_2 en el complexos d^8 plano-quadrats tipus Vaska $Ir(PR_3)_2(CO)X$ ha estat força estudiada.³²⁶ Es poden formar dos complexos octaèdrics d^6 segons el pla d'entrada de l' H_2 . El sistema es va estudiar a diferents nivells de càlcul.^{327,328} Els efectes de X sobre el sistema i l'estabilitat termodinàmica dels productes van ser estudiats.³²⁹⁻³³² Es va veure que X π -acceptors promouien l'addició de H_2 mentre que X π -donadors la desafavorien. A part d'aquest estudis, se'n han dut a terme molts altres,³³³⁻³³⁸ també sobre l'efecte d'àcids de Lewis,^{282,283} i la intervenció en cicles catalítics.³³⁹⁻³⁴³

Metàtesi d'enllaços σ Els primers estudis mecanístics es van dur a terme a nivell extended Hückel, sobre els complexos d^0 Cp_2ZrH^+ i Cp_2LuH^+ , que poden intercanviar els seus àtoms d'hidrogen amb hidrogen lliure.^{51,344} L'estudi computacional del mecanisme va determinar que es formava un estat de transició amb un anell de quatre membres. Posteriorment es van dur a terme diversos estudis ab initio,³⁴⁵⁻³⁴⁸ confirmant un estat de transició de baixa energia a 4 centres. Més tard, es van poder estudiar els sistemes reals que van confirmar els resultats.^{349,350} Dedieu et al. van observar metàtesi d'enllaços σ en el complex de $PdH(NH_3)(OH)$, on una molècula de H_2 forma $PdH_2(NH_2)(OH_2)$, passant per un estat de transició de baixa energia a 4 centres (-M-H-H-O(H)-).³⁵¹⁻³⁵⁴

Diversos estudis han centrat la seva atenció en el paper de la metàtesi en la polimerització d'olefines,^{355,356} i en processos bioquímics com les hidrogenases.³⁵⁷⁻³⁵⁹

4.3.6 Estudis sobre transferències protòniques

Existeixen diferents estudis computacionals sobre el mecanisme i els factors que governen les transferències protòniques, dues publicacions recents pre-

senten el treball teòric i experimental dut a terme en els últims anys.^{118, 151} Les transferències protòniques a un hidrur d'un metall de transició es troben explicades a l'apartat 2.3, i les transferències al centre metàl·lic a 2.2.

Alguns treballs han tingut per objectiu determinar el centre de protonació de la reacció, determinar si la protonació es dona al metall o a l'hidrur, i en cas de més d'un hidrur en quin. Per tal de determinar el lloc de coordinació del donador de protons, experimentalment s'usen els espectres IR i NMR, computacionalment les freqüències d'stretching també han estat calculades en diversos treballs que combinen resultats teòrics i experimentals.³⁶⁰⁻³⁶² Computacionalment, a més a més de calcular les freqüències es pot conèixer l'energia relativa dels diferents intermedis, tant complexos amb enllaços d'hidrogen com complexos amb enllaços de dihidrogen, així com l'estabilitat relativa de complexos dihidrur i dihidrogen.

En general les energies d'interacció entre el complex i el donador de protons, estimades teòricament són més altes que les determinades experimentalment.¹¹⁸ Aquest fet es pot atribuir a que els càlculs en general es duen a terme en fase gas, a que els models usats no acostumen a tenir en compte lligands voluminosos que aporten un impediment estèric, i a que sovint es dona el problema d'error de superposició de base. Dels treballs publicats cal destacar l'estudi teòric-computacional on es presenten càlculs B3LYP de la transferència protònica de HFIP ($\text{HOCH}(\text{CF}_3)_3$) i TFA (HOCCF_3) al complex $\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{dppe})\text{H}$.³⁶¹

4.4 Si-H

4.4.1 Complexos σ -H-SiR₃

Els complexos amb enllaços σ -Si-H, han estat molt estudiats mitjançant tècniques computacionals. El primer treball teòric sobre la coordinació de silans a un complex d'un metall de transició, es va publicar l'any 1986 de la mà de Rabaâ et al.⁶⁶ que a partir de l'anàlisi extended Huckel (MO) sobre diferents complexos $\text{CpMnL}_2(\text{HSiR}_3)$, van observar la complexació d'un enllaç σ , formant una interacció MHSi a $3c-2e^-$. A partir del descobriment i acceptació dels complexos σ , multitud d'estudis han centrat l'atenció en diferents aspectes de la seva química. Tot seguit es presenta un apunt sobre els treballs computacionals que ens han semblat més interessants. Existeixen reviews sobre la matèria, encara que no són ni recents, ni exhaustius en la descripció computacional.^{13, 167, 274, 363}

Estudis sobre l'efecte de la retrodonació

Un enllaç σ busca l'estabilització de la retrodonació per coordinar-se. Fins al punt que dos lligands poden competir per l'estabilització que els aporta. El complex $\text{TiCp}_2(\eta^2\text{-trans-}^t\text{BuC}\equiv\text{CSiHMe}_2)$, va ser estudiat experimentalment³⁶⁴ i computacionalment.³⁶⁵ L'interès d'aquest rau en la forta interacció $\text{Ti}-(\eta^2\text{-HSi})$ que presenta, es pot considerar d^0 si l'acetilè reté dos electrons del metall (sense retrodonació), o bé d^2 si és un complex π (competència per la retrodonació). Segons estudis computacionals MP2 i B3LYP, és d^2 amb retrodonació comparable per al lligand acetilè i per al $\eta^2\text{-HSi}$, competència π/σ .

Els complexos bis(silà) presenten dos $\eta^2\text{-HSi}$ coordinats al centre metàl·lic, que competeixen per la retrodonació.^{180,366} Un estudi teòric-experimental va estudiar les forces que donaven estabilitat al *trans*-bis($\eta^2\text{-HSi}$) en el complex $\text{TpRu}(\text{PPh}_3)\text{H}(\eta^2\text{-HSiR}_3)$ $\text{R}_3 = \text{Et}_3, (\text{EtO})_3, \text{Ph}_3, \text{HEt}_2, \text{HPh}_2$ i H_2Ph .³⁶⁷ Els resultats computacionals no eren correctes, les espècies no eren ni simètriques, ni *trans* entre elles i no presentaven competència per a la retrodonació (orbitals diferents). Altres treballs computacionals sí que han localitzat un bis(silà) *trans*.³⁶⁸

El complex $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{SiH}_4)]$ va ser estudiat per Paterson et al. mitjançant mètodes DFT dependents del temps,³⁶⁹ s'ha vist que és inestable respecte a una distorsió pseudo-Jahn-Teller que porta un Si-H equatorial en contacte amb el centre metàl·lic.

Estudis sobre preferències isomèriques entre H_2 i H-SiR_3

Els complexos $\text{L}_n\text{M}(\text{H}_2\text{SiR}_3)$ poden presentar diferents formes isomèriques, des d'estructures dihidrur silil, fins a les no clàssiques dihidrogen silil o hidrur $\eta^2\text{-silà}$. Experimentalment la coordinació $\eta^2\text{-H-SiR}_3$ acostuma a ser prevalent sobre la formació de dihidrògens.^{370,371}

L'intermedi $[\text{OsH}_2(\text{SiEt}_3)\text{Cl}(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ va ser proposat experimentalment.³⁷² Un estudi ab initio (MO) sobre el model $[\text{OsCl}(\text{CO})(\text{PH}_3)_2(\text{H}_2\text{SiR}_3)]$, va determinar l'estabilitat de diferents isòmers, dos d'ells no clàssics, el dihidrogen-silil ($[\text{OsCl}(\text{CO})(\text{PH}_3)_2(\text{SiH}_3)(\eta^2\text{-H}_2)]$), i l'hidrur- $\eta^2\text{-silà}$ ($[\text{OsCl}(\text{CO})(\text{PH}_3)_2(\eta^2\text{-H-SiH}_3)]$).³⁷³ Es va veure que la coordinació η^2 de H-SiH_3 era més forta que la del dihidrogen i compensava la forta energia d'enllaç H-H respecte l'enllaç H-SiH₃.

El complex $[\text{RuH}_2(\eta^2\text{-H}_2)(\eta^2\text{-H-SiH}_3)(\text{PCy}_3)_2]$, presenta dos lligands σ . Càlculs B3LYP, van localitzar dos isòmers del sistema model, $[\text{RuH}_2(\eta^2\text{-H}_2)(\eta^2\text{-H-SiH}_3)(\text{PH}_3)_2]$ el més estable, i $[\text{Ru}(\eta^2\text{-H}_2)(\eta^2\text{-H}_2)(\text{SiH}_3)(\text{PH}_3)_2]$.³⁷⁴

Altres treballs han estudiat l'estabilitat de diferents isòmers segons determinats lligands siguin *cis* o *trans* a l'enllaç σ . Dades experimentals indiquen que el *cis*-Mo(CO)(PR₃)₄(H \cdots SiH₃) pot coordinar enllaços σ H-H, H-SiH₃ i agòstics C-H. Segons l'enllaç σ format es presenta una reordenació *cis* diferent,^{178,375,376} cosa que indica una important diferència en la natura de l'enllaç Si-H i H-H. Resultats MP2 en acord amb els experimentals,³⁷⁷ raonen les diferències entre coordinacions σ a partir de la interacció d'orbitals.

Estudis sobre interaccions Si \cdots H entre lligands silil i hidrur

El primer complex on es van detectar interaccions Si \cdots H va ser el (PPh₃)₂ReH₆(SiPh₃).³⁷⁸ Posteriorment es va postular la formació de dues interaccions atractives fortes hidrur-silil (distàncies Si-H d'uns 2.0 Å), formant un enllaç a 5c-6e⁻ (4 àtoms, 5 enllaços i 6 electrons). Estudis computacionals BP86 van mostrar una interacció Si \cdots H si el silil ocupa una posició lateral en [Cp₂NbH_{3-m}(SiH_nCl_{3-n})_m], m= 1, 2 i n= 2, 3.³⁷⁹⁻³⁸¹ Càlculs HF sobre diferents polihidrurs de reni, com [ReH₂(SiH₃)(CO)(PH₃)₃] i [ReH₆(SiH₃)(PH₃)₂] corroboraven l'existència d'interaccions dèbils Si-H.²³⁶ El complex [Pd(L){1,2-C₆H₄(SiH₂)₂}], L= dmpe (bis(dimetilfosfanil)età) o depe (bis(dietilfosfanil)età) va ser estudiat experimentalment, per condensació tèrmica forma un trímer.³⁸² Un dels Pd del trímer conté sis silicis a l'esfera de coordinació, pot ser interpretat com a un inusual Pd^{VI} amb sis lligands silil, o com a un Pd^{II} amb dos enllaços σ Si-Si. Un estudi B3LYP d'aquest sistema,³⁸³ sobre diferents models, va determinar que el trímer presenta un Pd^{II}.³⁸⁴

Estudis sobre l'efecte dels substituents del silici

Treballs teòrics i experimentals mostren que les distàncies Si-H depenen fortament dels substituents del silici. L'efecte dels substituents ha estat estudiat en diferents treballs. En el Cp(CO)₂M(η^2 -HSi(Cl_nH_{3-n})), M= Mn, Tc i Re i n=1-3, resultats computacionals i experimentals no concorden.³⁸⁵ Experimentalment, el lligand silà es dissocia més lentament per a complexos amb metalls rics en electrons, o per a substituents més electronegatius al silici. Computacionalment els resultats, MP2, B3LYP i puntuals CISD, mostren que les distàncies H-Si disminueixen i les energies de dissociació augmenten amb el número de substituents clor. Els autors justifiquen els resultats, dient que un augment de la interacció M-Si, no té perquè debilitar la interacció H-Si. El mateix complex, Cp(CO)₂MnHSiCl₃, va ser estudiat per Lichtenberger.³⁸⁶

Complexos de tipus metal·locè³⁸⁷ $\text{Cp}_2\text{M}(\text{SiCl}_n\text{H}_{3-n})_2(\text{H})$ i $\text{Cp}_2\text{M}(\text{SiCl}_n\text{H}_{3-n})(\text{H})\text{X}$ ($\text{M} = \text{Nb}$ i Ta , $n=1-3$ i $\text{X} = \text{H}$, Me i Cl) van ser estudiats a nivell MP2 amb restricció de simetria C_s , es va veure que els substituents halurs trans a l'hidrur causen un augment de la interacció Si-H, i l'augment del número de clors substituïts al silici una distància Nb-Si més curta.

Un article teòric-experimental sobre l'addició oxidativa de silans i germans va permetre estudiar les diferències Si-Ge i l'estudi de l'efecte dels seus substituents.⁸⁴ El model emprat en els càlculs va ser $\text{Mo}(\text{CO})(\text{EH}_{4-n}\text{vin}_n)(\text{dhpe})$ ($\text{vin} = \text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{dhpe} = \text{H}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PH}_2$, $\text{E} = \text{Si}$, Ge i $n=0-3$) i el mètode, B3LYP.

L'avaluació dels efectes estèrics en $[\text{ReH}_5(\text{PR}_3)_2(\text{SiR}'_3)_2]$, ($\text{R}_3 = \text{H}_3$, Ph^iPr_2 , Cyp_3 i $\text{R}'_3 = \text{H}_3$, HPh_2 , H_2Ph)³⁸⁸ es va fer mitjançant l'ús del mètode IMOMM, (Integrated Molecular Orbital Molecular Mechanics, MP2:MM3),³⁸⁹ que permet la descomposició de les energies de la part de mecànica molecular. Existeixen estudis més modestos de mecànica molecular que estudien l'efecte dels lligands voluminosos.³⁹⁰

4.4.2 Silils, sililens i estructures inusuals

Es coneixen mútitud d'estudis computacionals sobre l'estabilitat, estructura i reactivitat de sistemes amb lligands del tipus H-SiR₃, coordinats a l'esfera de metalls de transició. També existeixen molts estudis sobre la formació d'interaccions agòstiques Si-H. Els estudis computacionals no tan usuals, si es poden considerar existents, són els que estudien les particularitats geomètriques i la reactivitat de complexos silil i sililè.

Tal i com s'ha presentat en la secció 3.4, els complexos amb lligands silil i sililè, poden experimentar migracions dels seus substituents o interaccionar amb lligands del complex organometàl·lic per formar espècies no clàssiques. Aquestes espècies no són en general postulades i no han estat gaire estudiades ni experimentalment, ni computacionalment. Posteriorment a la publicació del nostre primer article sobre aquest tema, s'han publicat alguns estudis computacionals sobre sistemes en els que es donen migracions sobre els lligands silil o sililè. El grup que més ha tirat endavant aquesta recerca ha estat el de Tilley, els grups de Ziegler i Frenking hi han aportat el seu granet de sorra.

Com ja s'ha comentat el grup de Tilley és un grup experimental amb un imponent currículum pel que fa a l'estudi de complexos organometàl·lics amb lligands silil i sililè. Recentment han participat en investigacions que inclouen tècniques computacionals. Coetàniament a la publicació del nostre

primer article en aquesta matèria, Tilley va sotmetre una comunicació¹⁹⁸ d'un grup de cinc publicacions^{199,200,391,392} en les que presenten resultats teòrico-experimentals sobre la metàtesi d'enllaços σ . De les cinc publicacions només les dues últimes donen informació sobre resultats computacionals B3LYP. Els càlculs s'usen entre d'altres, per localitzar els hidrògens de les estructures. En el primer article amb resultats computacionals es presenten només dos mínims silil-hidrogen pontant,²⁰⁰ $[\text{Cp}_2\text{HfSiH}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2]^+$ i el seu model $[\text{Cp}_2\text{HfSiH}_3]^+$. En l'article més recent, els resultats computacionals guanyen pes,³⁹² s'estudia la metàtesi (M-CH_3 i SiH_4) i es calculen les energies relatives de reactius, productes i estats de transició per tres mecanismes proposats: la metàtesi directa de l'enllaç σ ($\text{M-SiH}_3 + \text{CH}_4$), la metal·lació del lligand Cp^* (no estudiat computacionalment), la hidrogenació catalítica (formació de l'hidrur $\text{M-H} + \text{CH}_4$, i posterior addició del silà).

Un publicació interessant en aquest sentit es deu a Harrod et al. que presenten els resultats d'un estudi teòric sobre els complexos $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{H})(\text{SiH}_3)$ i $\text{Cp}_2\text{TiSiH}_2$.³⁹³ S'estudia el seu paper en la polimerització d'organosilans primaris i es postulen un seguit d'espècies no clàssiques. Com a intermedis per al pas de $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{H})(\text{SiH}_3)$ a $\text{Cp}_2\text{TiSiH}_2$ i H_2 . La reacció s'inicia a partir de H-Si α -agòstic $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{H})(\text{H-SiH}_2)$, isòmer del complex inicial $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{H})(\text{SiH}_3)$, amb una distància Ti-H de 1.90 Å i una H-H de 1.81 Å. El complex α -agòstic forma un complex amb un enllaç d'hidrogen entre l'hidrogen del silil i l'hidrur $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{H}\cdots\text{H}\cdots\text{SiH}_2)$ que evoluciona cap a un complex de dihidrogen $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{H}_2)(\text{SiH}_2)$, i aquest elimina H_2 . Un cop es forma el $\text{Cp}_2\text{TiSiH}_2$, s'estudia la polimerització a partir de l'addició d'un nou silà. En aquest procés es localitza un intermedi similar al que es proposa en els nostres resultats, encara que no igual ja que en aquest cas el sistema conté un àtom d'hidrogen de més.

Un treball prou interessant que cal destacar és l'estudi computacional DFT no local, ADF, que es va dur a terme en el grup de Frenking. En l'estudi es du a terme la recerca dels diferents mínims que presenta el complex de tungstè $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{PH}_3)_2\text{W}(\text{H}_2\text{SiMe}_2)]^+$.²⁰¹ Aquest complex va ser caracteritzat mitjançant raigs X per Tilley et al. L'estudi computacional optimitza el complex tenint en compte els possibles mínims que pot tenir el sistema d'acord amb les diferents posicions que poden adoptar els hidrògens del silà. El silà conté dos hidrògens, es van localitzar sis isòmers corresponents a: dos dihidrurs de tungsté, tres estructures corresponents a hidrur hidrogen pontant i una que presenta dos hidrògens pontants. L'estructura més estable correspon a un dihidrur, la resta d'estructures es troben a menys de 5 kcal/mol d'aquesta, exceptuant un dels hidrur hidrogen pontant que es troba a 10 kcal/mol. Per tant, no es pot dir amb certesa quina és la geome-

tria que adopta el complex en els cristalls. Les estructures que es presenten en la publicació són semblants als que havíem publicat en el nostre primer article en aquesta àrea, i mostren que la formació d'estructures "inusuals" és favorable en molts casos.

Estudis semblants als desenvolupats pel nostre grup van ser publicats per a lantànids.³⁹⁴ En l'estudi B3PW91, es van localitzar diferents estructures no clàssiques.

Part II

Les nostres inquietuds

Si hi ha una cosa clara és que d'inquietuds per les nostres neurones en corren moltes i de molts tipus. D'entre elles, les de caire científic tenen a veure amb el comportament no clàssic d'enllaços σ en complexos organometàl·lics. La recerca duta a terme es pot considerar dividida en dos blocs que tenen en comú l'estudi mitjançant tècniques computacionals, d'hidrurs de metalls de transició en la formació d'espècies no clàssiques. En els capítols anteriors s'ha fet una recopilació sobre els complexos σ , les transferències protòniques i la formació d'estructures inusuals "SiHR₂".

El primer bloc de resultats, que serà el més extens, tracta de la transferència protònica a hidrurs de metalls de transició, amb l'objectiu de caracteritzar l'estructura de reactius, intermedis i productes del mecanisme de transferència protònica, així com determinar-ne la seva estabilitat relativa. Els complexos a estudiar són el CpRuH(CO)(PCy₃), el Cp₂NbH₃, el CpM(dppe)H₃ M=Mo i W, i el *trans*-[FeH(η^2 -H₂)(dppe)₂]⁺. Els diferents complexos s'han estudiat paral·lelament des d'un punt de vista computacional i experimental. L'investigació computacional s'ha desenvolupat en el si del nostre grup, mentre que l'experimental s'ha desenvolupat en el si d'altres grups en els que estem en estreta col·laboració.

L'estudi sobre el complex CpRuH(CO)(PCy₃), s'ha dut a terme amb la finalitat de localitzar les diferents espècies que participen en la transferència protònica. Principalment amb ànim de caracteritzar l'espècie adducte hidrur-protó, que no ha pogut ser localitzada experimentalment. Es pretén estudiar la transferència amb dos donadors de protons CF₃COOH i (CF₃)₃COH a més de H₃O⁺, ja que presenten dos reptes interessants, determinar l'efecte de la força del donador de protons i l'efecte de la formació d'espècies homòconjugades ROHOR⁻. L'estudi també vol abordar un altre tema que sovint no es tingut en compte en els estudis computacionals, l'efecte del dissolvent i l'efecte de la constant dielèctrica d'aquest en la transferència protònica. Els resultats sobre aquest estudi es presenten en l'**article I**.

També s'ha volgut estudiar el complex Cp₂NbH₃, ja que a diferència del complex de ruteni, presenta més d'un hidrur bàsic on es pot donar la

protonació. El complex té tres hidrurs, i per tant tres centres bàsics. Es vol determinar l'estabilitat dels diferents productes possibles, el tetrahidrur, el dihidrur dihidrogen, i el bis-dihidrogen, així com quin centre bàsic té la protonació afavorida i quin es el producte format. Els resultats obtinguts de la recerca duta a terme es presenten a l'**article II**.

L'estudi sobre el lloc de protonació es vol ampliar amb l'estudi d'un sistema més complex, el $\text{CpM}(\text{dppe})\text{H}_3$ $\text{M}=\text{Mo}$ i W , que presenta tres centres bàsics tipus hidrur, i un centre bàsic al metall. Es pretén estudiar la competència entre la protonació al metall i la protonació a l'hidrur, i la competència entre els diferents hidrurs, així com l'efecte dels donadors de protons HFIP ($\text{HOCH}(\text{CF}_3)_2$) i TFE (HOCH_2CF_3), la formació de les espècies homoconjugades ROHOR^- i l'efecte del dissolvent. Els resultats obtinguts es presenten en els **articles III i IV**.

En el complex *trans*- $[\text{FeH}(\eta^2\text{-H}_2)(\text{dppe})_2]^+$, la recerca que es vol dur a terme és prou diferent, enlloc d'estudiar-ne la protonació volem estudiar la desprotonació, transferència protònica del complex a una base. El principal objectiu en aquest cas és determinar quin és l'efecte dels contraions en dissolució en la desprotonació, ja que dades experimentals mostren que l'addició aquests és capaç d'augmentar o disminuir la velocitat de desprotonació. L'estudi de l'efecte dels contraions es presenta a l'**article V**.

L'altre bloc que es presenta en aquesta tesi, és la recerca sobre la formació d'estructures inusuals "SiHR₂", en els complexos $[(\text{dhpe})\text{Pt}(\text{SiHR}_2)]^+$ i $[\text{CpIr}(\text{PH}_3)(\text{SiHR}_2)]^+$. Amb l'objectiu d'estudiar les migracions 1,2-H en els complexos silil, per formar complexos sililè, s'ha localitzat una petita gran varietat de isòmers estables. Es pretén caracteritzar els isòmers clàssics i no clàssics estables del $[(\text{dhpe})\text{Pt}(\text{SiHR}_2)]^+$, així com determinar l'efecte dels substituents al silici en l'estabilitat relativa d'aquests isòmers. També es pretenen detectar els substituents que afavoreixen la formació d'espècies no clàssiques, i caracteritzar les interaccions que es creen entre el SiHR₂ i el metall. Per conèixer l'efecte de l'hidrogen en les estructures es volen localitzar els isòmers de $[(\text{dhpe})\text{Pt}(\text{SiR}_3)]^+$. Els resultats d'aquest estudi es presenten en l'**article VI**.

En els complexos d'iridi $[\text{CpIr}(\text{PH}_3)(\text{"SiHR}_2\text{"})]^+$ i $[\text{CpIr}(\text{PH}_3)(\text{"SiR}_3\text{"})]^+$ es pretén estudiar l'efecte dels substituents del silici en l'estabilitat relativa dels isòmers, no només per veure l'efecte del substituent, sinó per relacionar els resultats amb els del complex $[(\text{dhpe})\text{Pt}(\text{"SiHR}_2\text{"})]^+$, i $[(\text{dhpe})\text{Pt}(\text{"SiR}_3\text{"})]^+$ i determinar l'efecte del complex en l'estabilitat relativa dels isòmers. El resultats d'aquest treball es presenten en l'**article VII**.

Part III

Resultats i discussió

Capítol 5

Transferències protòniques a hidrurs de metalls de transició

A l'inici dels estudis que es presenten en aquesta tesi el mecanisme de transferència protònica a hidrurs de metalls de transició des de donadors de força dèbil o moderada, havia estat proposat per Morris¹³³ i Shubina,¹⁵⁰ però cap estudi experimental o teòric havia pogut caracteritzar tots els intermedis proposats en un mateix sistema, veure secció 2.3. El primer estudi que vam dur a terme en aquest camp és fruit de la col·laboració entre el nostre grup d'investigació, i el grup experimental de la Dra. Shubina del Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds. L'hidrur que va ser estudiat, és el complex de ruteni, $\text{CpRuH}(\text{CO})(\text{PCy}_3)$, que va ser modelitzat com a $\text{CpRuH}(\text{CO})(\text{PCH}_3)$, **article I**. L'estudi pretenia caracteritzar mitjançant tècniques espectroscòpiques i computacionals tots els intermedis proposats en el mecanisme. En aquest estudi es va localitzar per primer cop una estructura tipus hidrur-protó com a intermedi estable en la reacció de transferència protònica, mitjançant mètodes computacionals.

Un cop localitzats tots els intermedis del mecanisme es va dur a terme una investigació sobre l'efecte de les espècies homoconjugades, l'acidesa del donador de protons ($\text{HFIP}=\text{HOCH}(\text{CF}_3)_2$ i $\text{TfE}=\text{HOCH}_2\text{CF}_3$) i el dissolvent (fase gas, diclorometà i heptà) en la transferència protònica.

Posteriorment, hem dut a terme altres estudis que han incidit de nou en aquests aspectes, però focalitzant l'atenció en la competència entre els llocs de protonació. La basicitat dels hidrurs i la competència entre ells ha estat estudiada en el sistema Cp_2NbH_3 , que presenta tres hidrurs capaços d'actuar com a acceptors de protons, **article II**. S'ha investigat l'efecte de la força

del donador de protons i la basicitat de l'hidrur en les energies d'interacció trihidrur-àcid. Els donadors de protons estudiats computacionalment són els donadors de protons fluorats HFIP, PFTB ($\text{HOC}(\text{CF}_3)_3$), TFE, CF_3OH i CF_3COOH i els no fluorats CH_3OH i CH_3COOH .

La competència entre la protonació a l'hidrur i la protonació al centre metàl·lic també ha estat estudiada; **articles III i IV**. El sistema escollit per a l'estudi són dos complexos el $\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{dppe})\text{H}_3$ i el seu anàleg en tungstè. Els donadors de protons usats són alcohols fluorats de diferent força. Els sistemes van ser modelitzats com a $\text{CpMo}(\text{dhpe})\text{H}_3$ i $\text{CpW}(\text{dhpe})\text{H}_3$, amb els alcohols HFIP i TFE. Aquest sistema presenta un repte interessant ja que a més a més de diferents possibilitats per la protonació a un hidrur (conté diferents hidrurs bàsics), presenta la possibilitat de protonació directa al metall.

Un estudi diferent dels que es presenten en els **articles I-IV**, però que segueix el mecanisme de transferència protònica descrit, és un estudi sobre la transferència protònica en sentit invers, des d'un complex de dihidrogen a una base, és a dir una desprotonació d'un complex de dihidrogen organometàl·lic. S'ha estudiat l'efecte que tenen els contraions presents en el medi de reacció sobre la reacció de desprotonació del complex de dihidrogen $\text{trans-}[\text{FeH}(\eta^2\text{-H}_2)(\text{dppe})_2]^+$ usant trietilamina com a base acceptora de protons. Aquestes espècies han estat modelitzades pel complex $\text{trans-}[\text{FeH}(\eta^2\text{-H}_2)(\text{dhpe})_2]^+$ i trimetilamina. Els contraions en solució estudiats són BF_4^- , PF_6^- i BPh_4^- , **article V**.

Les diverses reaccions de transferència protònica estudiades donen lloc a varietat de productes identificats mitjançant tècniques computacionals i experimentals. Els principals productes obtinguts són polihidrurs, complexos de dihidrogen i complexos alcòxid.

Les investigacions que es presenten sobre transferències protòniques a o des de complexos de metalls de transició han estat fruit de la col·laboració entre el nostre grup que ha desenvolupat la part teòrica de les investigacions i diversos grups experimentals. Els estudis teòrics i experimentals han estat duts a terme paral·lelament. La col·laboració teòrico-experimental és molt interessant científicament parlant, ja que permet l'estudi d'un mateix sistema des de dos fronts, guanyant efectivitat en la resolució del problema químic.

Els resultats obtinguts de la col·laboració amb el grup del Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds (Moscou), liderat per la Dra. Shubina es presenten en quatre articles, sobre transferències protòniques des de donadors de protons fluorats cap a complexos organometàl·lics "half sandwich" i "sandwich". El grup de Shubina ha dut a terme estudis d'espectroscòpia IR a temperatura variable, que es presenten en els **articles I, II, III, IV**. El grup del Laboratoire de Chimie de Coordination (Toulouse), que dirigeix

el Dr. Poli ha col·laborat en dos d'aquests estudis, **articles III i IV**, duent a terme estudis d'espectroscòpia NMR i anàlisis amb la tècnica de flux aturat (stopped flow). Els resultats presentats a l'**article II** s'han dut a terme en col·laboració amb Nikonov i el grup de Bakhmutov de la Moscow State University, que van realitzar estudis d'espectroscòpia NMR.

La col·laboració amb el grup del Dr. Basallote de la Universidad de Cadiz (Cadiz), va donar com a fruit la comunicació que es presenta com a **article V**. Els resultats experimentals provenen de dades d'espectroscòpia NMR, experiments de flux aturat (stopped flow), i espectres ^1H NOESY.

5.1 Mecanisme de transferència protònica

El mecanisme de transferència protònica a hidrurs de metalls de transició postulat per Morris i Shubina s'ha explicat pas a pas a la secció 2.3 de la introducció, on la figura 2.3 en mostra un esquema gràfic. La transferència protònica es veu afectada, com és fàcil imaginar per gran quantitat de paràmetres, com el complex organometàl·lic (l·ligands i àtom central), la força i la concentració del donador de protons o el dissolvent.

Es va estudiar el mecanisme de transferència protònica a l'hidrur del complex de ruteni $\text{CpRu(H)(CO)(PH}_3\text{)}$, els resultats trobats es presenten en l'**article I**. La recerca duta a terme mostra que el complex de ruteni és prou bàsic com per ser protonat no només per àcids forts sinó també per donadors d'àcidesa moderada.

L'estudi sobre la protonació del complex amb donadors de protons dèbils o moderats, com CF_3COOH (TFA) i $(\text{CF}_3)_3\text{COH}$ (PFTB), mostra que la reacció es dona via els intermedis proposats en el mecanisme. La transferència protònica a un hidrur organometàl·lic des d'un àcid dèbil, comença amb la formació d'un complex amb un enllaç de dihidrogen tipus adducte hidrur-protó. L'adducte hidrur-protó evoluciona cap a la formació d'un complex de dihidrogen catiònic i forma un parell iònic íntim amb la base conjugada del donador de protons. Si es dona la separació de càrrega entre aquestes dues espècies es forma un dihidrogen catiònic que pot ser estable o evolucionar cap a la formació d'un polihidrur clàssic o cap a l'alliberació d'hidrogen molecular. En cas d'alliberar hidrogen molecular és usual que el complex catiònic resultant reaccioni amb l'alcoholat aniònic formant un complex organometàl·lic amb un l·ligand alcòxid.

Aquest mecanisme ha estat ratificat en els nostres estudis teòrico-experimentals, en els que s'han localitzat els intermedis postulats. Les geometries de l'hidrur del complex de ruteni **[Ru]-H**, l'adducte hidrur-protó

$[\text{Ru}]\text{-H}\cdots\text{HO}(\text{R})\text{HOR}$ i el parell iònic íntim ($[\text{Ru}]\text{-H}_2^+$)(ROHOR^-) localitzades en la reacció de transferència protònica de l'àcid trifluoroacètic al complex de ruteni es presenten a la figura 5.1. També es presenta la geometria del complex alcòxid $[\text{Ru}]\text{-OR}$.

De l'estudi de la reacció del complex amb un àcid fort, H_3O^+ , es va veure que la protonació mitjançant àcids forts es dona sense barrera, els intermedis que es presenten en el mecanisme no van poder ser localitzats com a mínims.

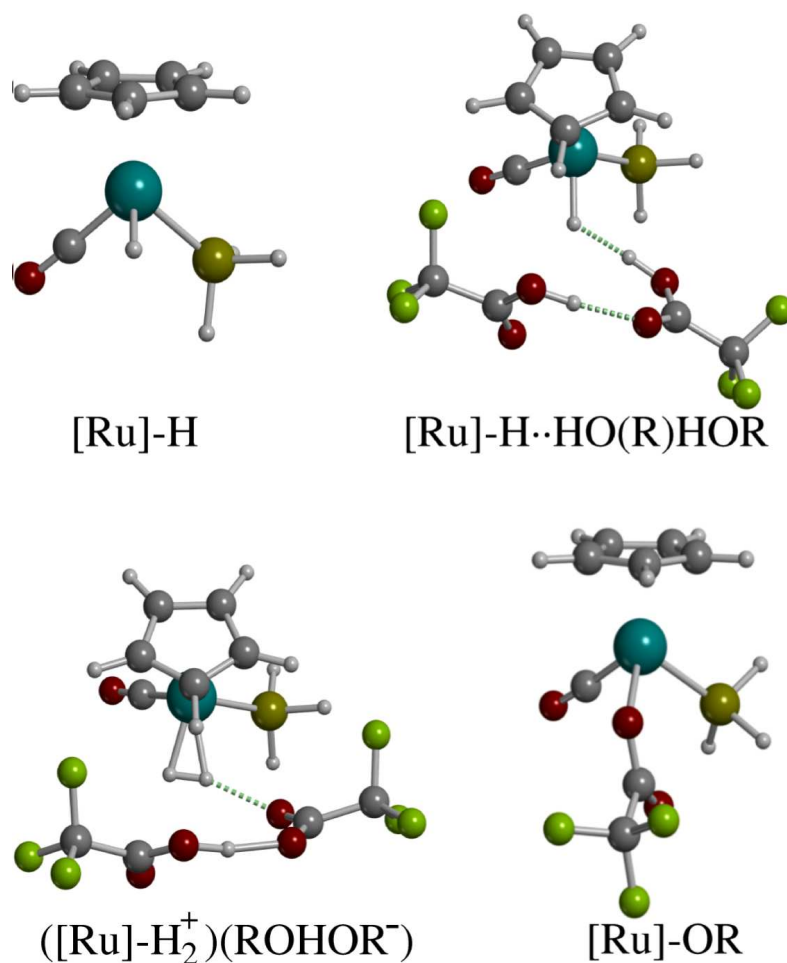


Figura 5.1: Estructures de l'hidrur de ruteni $[\text{Ru}]\text{-H} = \text{CpRu}(\text{H})(\text{CO})(\text{PH}_3)$, l'adducte hidrur protó $[\text{Ru}]\text{-H}\cdots\text{HO}(\text{R})\text{HOR}$ on $\text{HOR} = \text{CF}_3\text{COOH}$, el parell iònic íntim ($[\text{Ru}]\text{-H}_2^+$)(ROHOR^-), i el complex alcòxid $[\text{Ru}]\text{-OR}$.

En l'estudi de la transferència protònica al complex $\text{CpRu}(\text{H})(\text{CO})(\text{PH}_3)$

des de donadors de protons d'acidesa relativament moderada com CF_3COOH i $(\text{CF}_3)_3\text{COH}$, s'ha pogut observar que la formació d'espècies homoconjugades $(\text{HOR})_2$ i $\text{RO}\cdot\text{H}\cdot\text{OR}^-$, afavoreix la transferència protònica. Aquestes espècies només es poden formar quan hi ha major concentració de donador de protons que de complex organometàl·lic. Com a reactiu tenim el donador de protons HOR, durant el procés de transferència protònica es genera la base conjugada del donador de protons, OR^- . Les dues espècies HOR i OR^- són capaces de formar enllaços d'hidrogen amb una segona molècula de donador de protons HOR, per formar el dímer $(\text{HOR})_2$ i l'anió $\text{RO}\cdot\text{H}\cdot\text{OR}^-$. La formació de dímers de tipus $(\text{HOR})_2$ estabilitzats per ponts d'hidrogen és favorable, i la formació de l'espècie homoconjugada $\text{RO}\cdot\text{HOR}^-$ ho és més, ja que es troba molt estabilitzada per la formació d'un enllaç d'hidrogen fort, i per l'estabilització de la càrrega negativa sobre l'alcoholat. Aquesta interacció és fonamental en els sistemes estudiats ja que no es localitzen els intermedis de la transferència protònica, si no es té en compte la formació d'aquesta espècie ROHOR^- . Sense aquesta estabilització el complex no és estable.

La importància de la concentració del donador de protons va lligada a la formació d'aquestes espècies homoconjugades. Si la concentració de donadors de protons és baixa la formació de les espècies homoconjugades és poc favorable, i per tant la reacció de transferència protònica més difícil.

L'efecte del dissolvent també ha estat estudiat, en el cas del complex de ruteni, s'han comparat els resultats obtinguts pel sistema en fase gas amb els resultats obtinguts en els dissolvents heptà i diclorometà, que han estat modelats mitjançant un model continu (PCM). En aquest sistema, augmentant la polaritat del dissolvent disminueix l'exotermicitat de la reacció de transferència protònica per formar l'alcòxid $\text{CpRu}(\text{OR})(\text{CO})(\text{PH}_3)$, hidrogen molecular i HOR. El procés passa per la formació de les espècies hidrur-protó i parell iònic íntim, la barrera de reacció entre els quals s'ha vist que depèn de la força del donador de protons i del dissolvent. S'observa que per dissolvents més polars la barrera és més baixa. Les investigacions han mostrat que la polaritat del dissolvent té un paper important en l'estabilitat dels parells iònics íntims, degut a l'energia de la barrera del procés de separació de càrrega per formar el complex catiònic. Per dissolvents polars, aquesta separació de càrregues es veu afavorida, mentre que en dissolvents apolars, el parell iònic íntim es veu estabilitzat i la separació de càrregues desafavorida. Al mateix temps s'ha observat que en medi poc polar es dona una competència entre la protonació a l'hidrur del complex organometàl·lic i la protonació al grup carbonil CO.

Els dissolvents polars disminueixen la barrera entre l'hidrur protó i el parell iònic íntim i afavoreixen la separació de càrregues respecte els dissol-

vents apolars, però al mateix temps fan la reacció més endotèrmica ja que desestabilitzen els productes. Perquè el procés estigui el màxim d'afavorit cal trobar un equilibri entre afavorir el procés de separació de càrregues i afavorir l'exotermicitat de la reacció. Equilibri que es troba en dissolvents poc polars.

Més informació sobre la recerca duta a terme, com dades energètiques, geomètriques i altres resultats sobre el complex de ruteni, es poden trobar a l'**article I**. En els **articles II-V**, el mecanisme i els efectes sobre la transferència protònica dels donadors de protons, les espècies homoconjugades i el dissolvent confirmen la validesa general de les conclusions extretes del primer article per a d'altres complexos.

5.2 Lloc de protonació

Quan el complex organometàl·lic presenta més d'un centre bàsic, aquests competeixen pel protó del donador. S'han dut a terme dues investigacions sobre la competència pel lloc de protonació, que han donat lloc a tres articles. En la primera de les dues investigacions, s'ha estudiat la protonació i s'ha avaluat la interacció del complex de niobi Cp_2NbH_3 amb diferents donadors dèbils o moderats, **article II**. Els donadors de protons estudiats computacionalment han estat els fluorats CF_3OH , TFE, HFIP, PFTB, CF_3COOH i els no fluorats MeOH i CH_3COOH . El complex estudiat experimentalment, és el mateix que el sistema model computacional, però experimentalment s'ha estudiat un nombre menor de donadors de protons (HFIP, TFE i PFTB).

El complex de niobi és un complex tipus sandwich que conté tres hidrurs en el pla entre els dos ciclopentadienils. Els dos anells ciclopentadienílics no són paral·lels, sinó que es troben inclinats un cap a l'altre, deixant en un costat de l'àtom central un espai obert on es col·loquen els hidrurs. La geometria del trihidrur, $[\text{Nb}]\text{-H}_3$, es presenta a la figura 5.2. El complex mostra un hidrur central i dos hidrurs laterals. Els hidrurs laterals són equivalents per simetria. L'angle H-Nb-H entre l'hidrur central i un lateral és de 61° . S'ha estudiat la competència entre la protonació a l'hidrur central i al lateral, mitjançant l'estudi de les energies d'interacció del trihidrur amb una molècula de donador de protons.

Per a tots els donadors de protons considerats, s'ha estudiat la interacció d'aquests tant amb l'hidrur central com amb els laterals i la corresponent formació de complexos adducte hidrur-protó. Les energies d'interacció resultants de l'interacció es situen en un rang d'entre 3 i 8 kcal/mol tenint en compte l'error de superposició de base. Aquest valors correlacionen bé amb

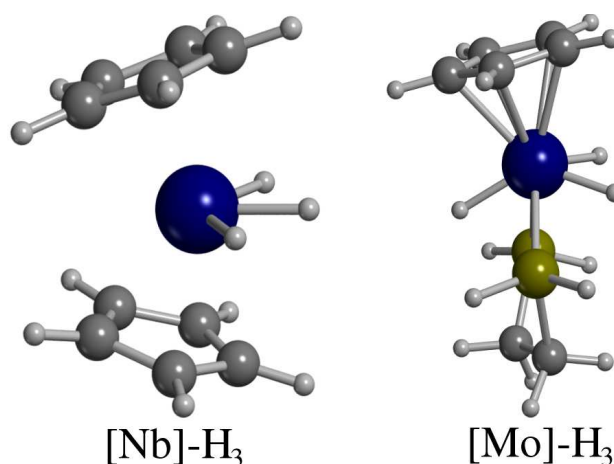


Figura 5.2: Geometria del trihidrur de niobi $[\text{Cp}_2\text{NbH}_3]$, $[\text{Nb}]\text{-H}_3$, i el trihidrur de molibdè $\text{CpMo}(\text{dpe})\text{H}_3$, $[\text{Mo}]\text{-H}_3$.

els valors calculats a la literatura per a aquest tipus d'interaccions, encara que cal tenir en compte que degut a que les interaccions han estat calculades en fase gas es troben sobreestimades. Quasi tots els sistemes estudiats mostren una lleugera preferència per a la interacció amb l'hidrur central, (diferències menors de 1.5 kcal/mol), comportament que s'atribueix a que l'hidrur central té major caràcter aniónic. La formació d'estructures adducte hidrur-protó és "normal" $\text{M-H}\cdot\text{HOR}$ en el cas dels hidrurs laterals, mentre que en la interacció amb l'hidrur central es formen adductes hidrur-protó amb enllaços d'hidrogen bifurcats. Els resultats computacionals mostren que les energies d'interacció són més grans pels donadors de protons fluorats que pels respectius no fluorats. La força de les interaccions $[\text{Cp}_2\text{NbH}_3]\cdot\text{HOR}$ descriu la tendència: $\text{MeOH} < \text{AcH} \approx \text{TFE} < \text{HFIP} < \text{PFTB} \approx \text{TFA} < \text{TFM}$. L'error de superposició de bases és molt important en aquestes espècies, arribant fins a errors del 60%. Les energies d'enllaç es redueixen encara que la tendència que segueixen els donadors de protons no es veu gaire afectada.

Tot i que la formació d'estructures adducte hidrur-protó $[\text{Cp}_2\text{NbH}_3]\cdot\text{HOR}$ és favorable, la formació d'aquestes espècies no porta a la protonació del complex de niobi, ja que la formació de complexos parell iònic íntim $[\text{Cp}_2\text{NbH}_2(\eta^2\text{-H}_2)]^+\text{OR}^-$ no és favorable. Tots els intents de localitzar un mínim parell iònic íntim han estat infructuosos quan només es considera una sola molècula de donador de protons. La transferència protònica al complex de niobi des de donadors dèbils només es dona quan hi ha un excés de donador de protons que

permet la formació d'espècies homoconjugades que estableixen el sistema.

Quan s'inclouen dues molècules de donador de protons, sí que es localitza el mínim parell iònic íntim, a més a més de l'adducte hidrur-protó. Això es pot explicar per la reducció de la basicitat de la base conjugada del donador de protons i la deslocalització de la càrrega negativa que es dona en ROHOR^- respecte OR^- . Els productes de la transferència protònica han estat estudiats, s'ha observat que el trihidrur pot ser protonat per formar un complex bis-dihidrogen, provinent de la protonació d'un hidrur lateral o per formar un dihidrur-dihidrogen, provinent de la protonació de l'hidrur central.

Experimentalment, a partir d'espectroscòpia IR, les bandes M-H han permès identificar la formació de d'enllaços de dihidrogen. Mentre que la regió d'stretching OH mostra la formació d'enllaços d'hidrogen. A partir de la correlació empírica de Iogansen,^{395,396} s'han calculat les entalpies d'interacció d'enllaç d'hidrogen Nb-H \cdots H-O, que es van valorar en 4.5 kcal/mol per TFE i 5.7 per HFIP \pm 0.3 kcal/mol, valors pròxims als computacionals. Dades d'espectroscòpia ^1H NMR han permès identificar la formació d'enllaços de dihidrogen (el desplaçament químic de l'hidrogen es mou a camps alts i el temps de relaxació disminueix), i obtenir valors de distàncies H \cdots HO semiquantitatius. Els resultats experimentals també mostren preferència per la coordinació a l'hidrur central, i presència d'interaccions bifurcades.

Més dades sobre el complex de niobi estudiat i la seva reactivitat es poden trobar a l'**article II**.

.

Posteriorment a la investigació sobre el complex de niobi, es va dur a terme la segona investigació sobre la competència pel lloc de protonació. En aquest cas, la recerca consistia en l'estudi de dos complexos gens senzills $\text{Cp}^*\text{M}(\text{dppe})\text{H}_3$, per a Mo i W. Aquests complexos difereixen del complex de niobi anterior, perquè a més a més de tenir diferents hidrurs bàsics capaços d'actuar com a acceptors de protons, presenten la possibilitat de protonació directa al centre metàl·lic. Els resultats d'aquest estudi es troben descrits als **articles III** i **IV**. Un altre tret interessant d'aquest treball, és que l'estudi de la transferència protònica sobre dos complexos organometàl·lics que només es diferencien per l'àtom central, permetrà veure els efectes de la basicitat del centre metàl·lic tant en la transferència protònica, com en l'estabilització dels productes finals de la reacció.

L'**article III** presenta els resultats preliminars sobre aquests dos complexos. Mitjançant càlculs DFT es van estudiar els intermedis i els productes de

la transferència protònica sobre el sistema model $\text{CpM}(\text{dhpe})\text{H}_3$, pels complexos de molibdè i tungstè, usant HFIP com a donador de protons. Els resultats teòrics mostren formació de diferents isòmers, dependent del lloc de protonació. S'han localitzat diferents mínims adducte hidrur-protó corresponents a la interacció del protó amb un hidrur, $\text{M-H}\cdots\text{HOR}$, estructures bifurcades o estructures corresponents a la interacció directa del protó amb el centre metàl·lic $\text{M}\cdots\text{HOR}$, totes elles pròximes en energia. Per al complex de molibdè, computacionalment s'ha localitzat com a mínim el producte no clàssic dihidrur-dihidrogen i el clàssic tetrahidrur. Per al complex de tungstè s'ha localitzat el tetrahidrur clàssic, però no s'ha localitzat el producte no clàssic de la transferència protònica, el dihidrogen. Resultats teòrics i experimentals mostren que la transferència protònica en el complex de molibdè prefereix la protonació a un dels hidrurs del complex, mentre que el complex de tungstè prefereix la protonació directa al centre metàl·lic.

Estudis experimentals NMR i IR a temperatura variable i mitjançant la tècnica de flux aturat (stopped flow), van ser duts a terme sobre la transferència protònica de donadors de protons de diferent força a aquests dos complexos organometàl·lics. Els donadors de protons estudiats experimentalment són $\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{OH}$, TFE, HFIP i PFTB.

L'**article IV** presenta un extens estudi sobre la transferència protònica des dels donadors de protons TFE i HFIP al complex de molibdè, en fase gas i en diclorometà. A diferència de la publicació anterior en aquesta no s'hi inclou cap resultat sobre el complex de tungstè. S'avalua l'efecte de l'enllaç d'hidrogen en els diferents llocs de protonació, explorant-ne la termodinàmica, així com el paper dels intermedis de la transferència protònica, les vies de protonació, l'estabilitat relativa dels diferents productes possibles i l'evolució dels productes de la protonació.

El complex de molibdè estudiat presenta una geometria que es pot interpretar com un prisma trigonal on les tres arestes es trobarien ocupades, per dos hidrògens i el Cp (que ocupa una única posició), i les altres tres pel tercer hidrur i els dos fòsfors de la fosfina bidentada, el molibdè es trobaria al centre del prisma. La geometria d'aquesta espècie es presenta a la figura 5.2, $[\text{Mo}]\text{-H}_3$.

Aconseguir tenir una idea clara de la reactivitat química i propietats d'aquest complex vers donadors de protons dèbils o moderats ha derivat cap a un número elevat de resultats. Computacionalment s'ha observat que el complex pot interaccionar amb un donador de protons (TFE o HFIP) i formar en línies generals tres tipus d'espècies adducte hidrur-protó. Imaginant un pla que passa pel centre del ciclopentadienil i inclou la fosfina bidentada, veurem que en un costat del pla del complex hi ha un hidrur "sol", i en l'altre n'hi han dos. Els tres tipus d'espècie adducte hidrur-protó responen

a l'interacció del donador de protons amb l'hidrur que està "sol" a la seva meitat, amb un dels altres dos hidrurs o de l'interacció directa amb el metall. En el cas de protonació directa al metall, es pot veure que el donador de protons s'haurà d'acostar al metall per l'espai que queda entre la fosfina bidentada i l'hidrur que està "sol". S'han analitzat els modes vibracionals de les estructures hidrur protó, i de la corresponent estructura per la protonació directa al metall, $M \cdot \text{HOR}$.

En el procés de protonació s'ha estudiat l'efecte de les espècies homoconjugades en la transferència protònica. Es va aconseguir localitzar el parell iònic, tetrahidrur-anió, tot usant una sola molècula de donador de protons, encara que molt desestabilitzat respecte el corresponent adducte hidrur-protó. El parell iònic, dihidrogen-anió, no va ser localitzat per una sola molècula de donador. Així és va observar que la participació de les espècies homoconjugades és clau per a que es doni la transferència protònica. Quan la concentració de donador de protons és baixa i no poden formar-se espècies homoconjugades, la reacció de transferència protònica té una barrera alta i ha d'anar a través de la protonació directa al metall, que porta a la formació del parell iònic tetrahidrur-anió. Aquest es troba desestabilitzat respecte els adductes hidrur-protó, i per tant la transferència protònica no es veu gaire afavorida.

Quan poden formar-se les espècies homoconjugades, la transferència es pot donar a través de la protonació a un hidrur i a través de la protonació directa al centre metàl·lic. Les espècies homoconjugades estableixen els parells iònics. En aquest cas si s'ha localitzat el parell iònic, dihidrogen-anió. El tetrahidrur-anió, és el producte més estable de la transferència protònica, i en aquest cas té energia propera a la dels adductes hidrur-protó. El dihidrogen-anió es troba lleugerament desestabilitzat respecte el tetrahidrur-anió. S'ha estudiat la coordenada de reacció de l'interconversió entre el dihidrogen-anió i el tetrahidrur-anió, i s'ha vist que la barrera és baixa. El producte de la transferència protònica és el tetrahidrur-anió, tant per la protonació directa al centre metàl·lic, com per la protonació a un hidrur. Aquests resultats concorden amb els experimentals, que observen el tetrahidrur com a producte.

Computacionalment s'han localitzat dos mínims tetrahidrur i dos mínims dihidrogen com a productes de la transferència protònica. Un tetrahidrur presenta els hidrògens situats en un pla paral·lel al que dibuixen els carbonis del ciclopentadienil resultat de la protonació al metall pel costat de l'hidrur que està "sol". L'altre tetrahidrur presenta tres hidrurs a un costat de l'eix del centre Cp i el pla de les fosfines i un sol hidrur a l'altre, en aquest cas els hidrurs no es troben en un mateix pla. Els dos dihidrògens són dihidrur-dihidrògens, un presenta el dihidrogen "sol" a un costat de l'eix ciclopentadienil fosfina bidentada. L'altre dihidrogen és fruit de la protonació d'un dels dos hidrurs que no està "sol", per tant queda un hidrur "sol"

a un costat del pla i a l'altre costat un altre hidrur i el dihidrogen. Les optimitzacions d'aquestes espècies es van dur a terme tant per al sistema model (amb Cp i dhpe) com per al sistema real (amb Cp* i dppe), es va veure que les simplificacions efectuades en el sistema model només tenen una petita influència en el valor de les energies relatives dels productes de la protonació.

També es va estudiar la formació d'espècies alcòxid com a productes finals després de l'eliminació d'hidrogen, i l'efecte de la coordinació d'una segona molècula de donador de protons. Es va veure que la formació de l'espècie a 18 electrons $\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{dppe})(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}-\text{H}-\text{OCH}_3\text{CF}_3)$ està clarament afavorida.

De la mateixa manera que en els altres treballs presentats sobre la transferència, les dades experimentals de les que es disposa són dades d'espectroscòpia IR i NMR. La transferència protònica va ser estudiada experimentalment amb donadors de protons de diferent força, en diclorometà. Van observar un equilibri entre una estructura adducte hidrur-protó $[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{dppe})\text{H}_3\cdots\text{HOR}]$ i el tetrahidrur $[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{dppe})\text{H}_4]^+[\text{ROHOR}]^-$. L'estudi de la transferència protònica amb TFE a baixes temperatures va mostrar eliminació d'hidrogen molecular, i la formació d'un producte diamagnètic sense lligands hidrur, la qual cosa suggereix la formació del complex insaturat a 16 electrons $\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{dppe})(\text{OCH}_3\text{CF}_3)$ o que junt amb l'addició d'una altra molècula de TFE, es forma el complex saturat a 18 electrons $\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{dppe})(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}-\text{H}-\text{OCH}_3\text{CF}_3)$, estabilitzat per la formació d'un enllaç d'hidrogen intramolecular.

Altres resultats i dades sobre aquest sistema així com una explicació i discussió més detallada sobre els estudis duts a terme i els resultats trobats es troba a l'**article IV**. On es presenten taules amb les energies relatives dels diferents complexos, així com taules i figures sobre les geometries dels complexos localitzats.

5.3 Efecte dels ions en solució

L'últim treball sobre transferències protòniques que es presenta és una mica diferent dels anteriors. Com ja s'ha explicat, el mecanisme de transferència protònica es pot donar des d'un donador de protons a un hidrur d'un complex organometàl·lic per formar un complex de dihidrogen, o bé des d'un complex de dihidrogen es pot protonar una base i formar un hidrur. En aquest últim treball es pretén estudiar la reacció de desprotonació del complex de dihidrogen *trans*- $[\text{FeH}(\eta^2\text{-H}_2)(\text{dppe})_2]^+$ que cedeix un protó a la trietilamina, que actua com a base per formar *cis*- $[\text{FeH}_2(\text{dppe})_2]$ i HNET_3^+ . L'interès d'aquest

complex rau en els resultats detectats pel grup de Basallote al efectuar un estudi cinètic sobre la desprotonació d'aquest complex. Quan s'afegeixen contraions a la solució, la cinètica de la reacció s'accelera o es desaccelera, segons la natura del contraió. En presència de contraions BF_4^- addicionals la reacció de desprotonació és accelerada fins a un valor de la constant de velocitat de segon ordre de $1.68 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (sense afegir electròlit el valor de la constant de velocitat és de $0.18 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). Usant PF_6^- com a contraió en dissolució, la constant de velocitat encara augmenta una mica més fins $2.4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. En canvi usant BPh_4^- es va observar que la reacció es desaccelera. La dependència de la velocitat amb la natura del contraió, i l'elevat valor del factor d'acceleració de la reacció fan que el canvi en la velocitat no es pugui atribuir a l'augment de la força iònica.

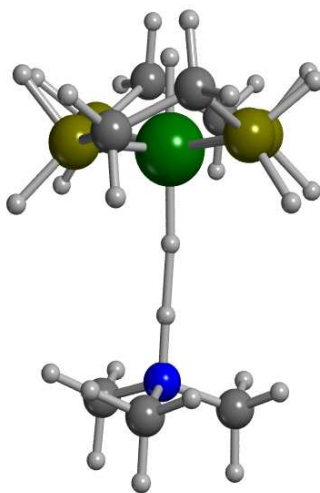


Figura 5.3: Geometria optimitzada de l'intermedi adducte hidrur-protó o complex de dihidrogen “end-on” $\text{trans-}[\text{FeH}(\text{dhpe})_2]\text{-H-HNMe}_3$.

Per tal de determinar l'efecte dels contraions presents al medi de reacció, s'ha estudiat primer la transferència protònica en la seva absència. El sistema va ser modelat per $\text{trans-}[\text{FeH}(\eta^2\text{-H}_2)(\text{dhpe})_2]^+$ i trimetilamina, i estudiat en fase gas, acetona i diclorometà. En l'estudi de la desprotonació del complex de dihidrogen es van localitzar els mínims corresponents a reactius i productes, així com les geometries corresponents als diferents intermedis, adducte hidrur-protó, parell iònic íntim i trans -dihidrur. De les geometries dels intermedis cal destacar la peculiar geometria de l'adducte hidrur-protó, que és pròxima a un complex de dihidrogen amb una geometria “end-on” (distància

H-H 1.211 Å). A la figura 5.3 es presenta la geometria optimitzada d'aquest intermedi, i a la figura 1.4 de l'introducció es pot veure la diferència entre un dihidrogen “side-on” i un “end-on”.

Després de l'estudi sense contraions, es va estudiar el paper dels contraions BF_4^- , PF_6^- i BPh_4^- , introduïnt aquestes espècies en els càlculs computacionals. Dels resultats computacionals es desprén que el principal paper dels anions en la reacció de desprotonació és afavorir la separació dels productes de reacció formant un parell iònic estable entre l'amina protonada i l'anió (A^- , $^+\text{HNMe}_3$).

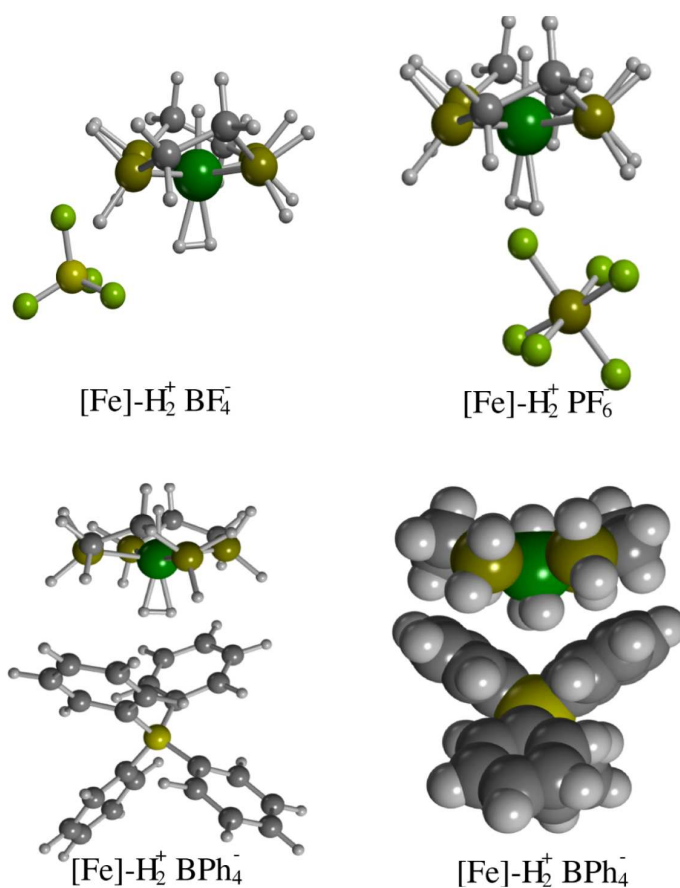


Figura 5.4: Geometries dels parells iònics formats entre el complex de ferro $[\text{Fe}]\text{-H}_2^+ = [\text{Fe}(\text{H}(\eta^2\text{-H}_2)(\text{dhpe})_2]^+$ i els contraions, la geometria de més a l'esquerra correspon al contraió BF_4^- , la següent a PF_6^- , i les dues últimes a BPh_4^- .

Això explica per que els contraions BF_4^- i PF_6^- acceleren la reacció, en canvi no explica per a que BPh_4^- la desaccelera. El camí de reacció passa a través de la formació de parells iònics, només és donarà la desprotonació quan el dihidrogen, la trietilamina i el contraió es puguin acostar. A partir dels càlculs es pot veure que la grandària de l'anió BPh_4^- impedeix que la base es pugui acostar al complex de dihidrogen per captar el protó, per tant impedeix que el complex es pugui desprotonar. La figura 5.4 mostra l'interacció dels contraions en dissolució amb els reactius. En ella es pot veure que el parell iònic que formen el BF_4^- i el PF_6^- amb el complex de ferro, deixa un costat lliure que pot permetre a la base apropar-se al complex i captar un protó del dihidrogen. En el cas del BPh_4^- , la figura mostra la mateixa geometria desde dos punts de vista diferents, es pot veure que perquè una base accedeixi a les proximitats del dihidrogen i capti un protó és necessari que el parell iònic es trenqui i el contraió s'allunyi del complex organometàl·lic. A més a més cal tenir en compte que el sistema model escollit és més senzill que l'experimental que conté lligands voluminosos en la dppe i per tant els impediments estèrics en el sistema real encara són més importants.

D'aquest estudi es desprén la importància de la formació de parells iònics en les propietats cinètiques dels complexos de dihidrogen, que per contra acostumen a ser considerats com a ions inerts. Més informació sobre aquest estudi, i les estabilitats relatives de les diferents espècies formades es pot trobar a l'**article V**.

Capítol 6

Estructures inusuals “SiHR₂”

És conegut que a través de migracions 1,2 els complexos amb lligands silil M-SiR₃ poden interconvertir-se en complexos amb lligands sililè R-M=SiR₂. El que no és tant conegut és que aquests isòmers clàssics poden interconvertir-se en un conjunt d'isòmers no clàssics estables. Els isòmers no clàssics presenten diversitat d'estructures, que hem classificat en tres tipus: “pontant” **C1**, “paraigües” **C2** i “romboide” **C3**, veure figures 3.2 i 6.1.

En els **articles VI** i **VII** es presenta la recerca duta a terme sobre els diferents isòmers estables de complexos tipus [ML_n “SiHR₂”] i l'efecte que tenen els substituents R en l'estructura i estabilitat dels diferents isòmers. Mitjançant tècniques computacionals s'han estudiat dos complexos de metalls de transició, el [(dhpe)Pt(“SiHR₂”)]⁺ (dhpe = H₂P-CH₂-CH₂-PH₂, R = H, Me, SiH₃, Cl, OMe, SMe, NMe₂), i el [CpIr(PH₃)(“SiHR₂”)]⁺ (R = H, Me, SiH₃, Cl). Per tal d'observar l'efecte del substituent hidrogen en la formació i estabilitat dels diferents isòmers, a més a més d'aquestes espècies amb lligands hidrosilil “SiHR₂”, s'han estudiat espècies amb lligands silil tipus “SiR₃” [(dhpe)Pt(“SiR₃”)]⁺ i [CpIr(PH₃)(“SiR₃”)]⁺, R = H, Me, SiH₃, Cl).

L'elecció dels dos complexos a estudiar no ha estat fortuïta, en el nostre estudi és important que els complexos tinguin una vacant a l'esfera de coordinació i siguin a 16-electrons ja que els centres metàl·lics han de ser electròfils, capaços de formar interaccions no clàssiques, en les que orbitals buits del metall interaccionin amb densitats electròniques d'enllaços σ, o formin enllaços a 3c-2e. També és interessant disposar de dades experimentals sobre els complexos, que en certifiquin l'estabilitat i donin informació estructural. Per això, els complexos escollits són models dels complexos estudiats experimentalment pel grup de Tilley, el [(dippe)Pt(SiHMe₂)]⁺ (dippe = ⁱPr₂P-CH₂-CH₂-PⁱPr₂, Mes = 2,4,6-Me₃C₆H₂) i el [(C₅Me₅)(PMe₃)Ir(HSiR₂)]⁺.

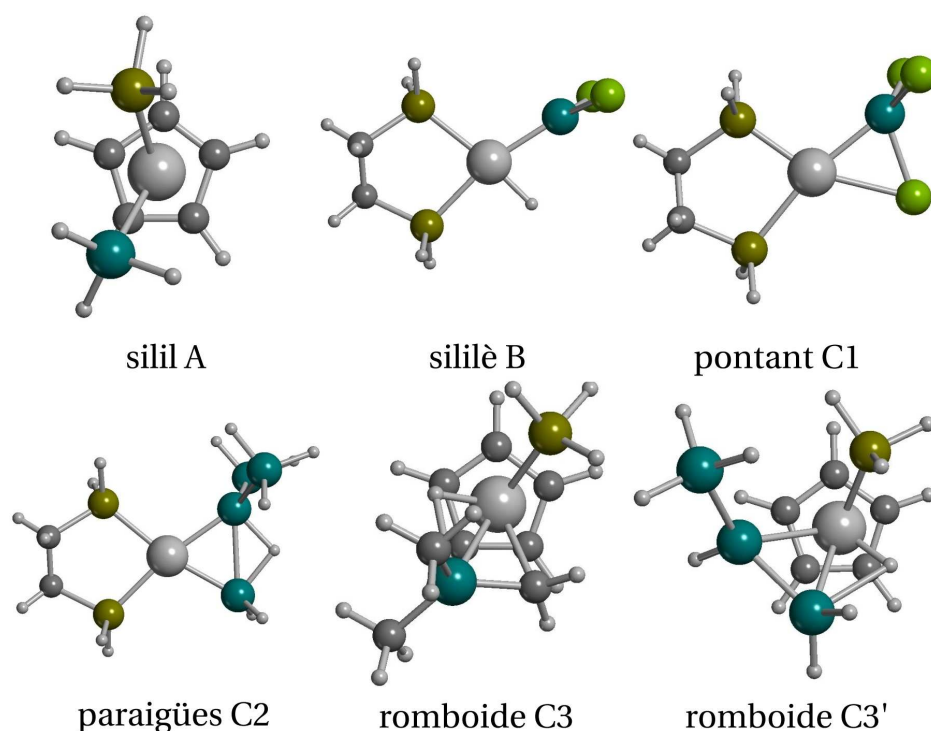


Figura 6.1: Geometries optimitzades tipus silil **A** ($R, R'=H$), romboide **C3** ($R, R'=CH_3$), **C3'** ($R=SiH_3, R'=H$) per $[CpIr(PH_3)(\text{“}SiR'R_2\text{”})]^+$, sililè **B** ($R=Cl, R'=H$), pontant **C1** ($R, R'=Cl$) i paraigües **C2** ($R, R'=SiH_3$) per $[(dhpe)Pt(\text{“}SiR'R_2\text{”})]^+$.

El complex $[(dippe)Pt(SiHMe_2)]^+$ passarà a l'història com el primer complex silil, sobre el que es va observar una migració 1,2 H, per formar un hidrur sililè.¹⁷⁶ Mitjançant raigs X es va resoldre l'estructura del complex silil $[(dippe)PtMe(SiHMe_2)]$, precursor del complex de platí mencionat. Es va observar que reacciona ràpidament amb $B(C_6F_5)_3$ en diclorometà i els autors van proposar la formació de $[(dippe)(H)Pt=SiMe_2]^+[MeB(C_6F_5)_3]^-$ a partir de dades d'espectroscòpia NMR. Un treball posterior amb un complex semblant, els va permetre caracteritzar el sililè neutre $[(Cy_3P)_2Pt=SiMe_2]$, $Cy=C_6H_5$.³⁹⁷

El sistema $[(C_5Me_5)(PMe_3)Ir(HSiR_2)]^+$ va ser estudiat experimentalment per a diferents substituents $R=Me, Ph$ i tBu .¹⁹¹⁻¹⁹⁴ Alguns dels productes i intermedis van ser identificats com a espècies pontants. L'estudi de l'hidrosilil substituït per dos metils va mostrar que el complex silil

$[(C_5Me_5)(PMe_3)Ir(SiMe_3)]^+$, és capaç de dur a terme una transferència β H per formar el complex $[(C_5Me_5)(PMe_3)Ir(\eta^2-CH_2SiMe_2)(“H”)]^+$ i una migració 1,2 H per formar el metil sililè $[(C_5Me_5)(PMe_3)(Me)Ir(SiMe_2)]^+$.¹⁹²

Les estructures clàssiques i no clàssiques que poden formar els complexos ML_n “SiHR₂”, les hem classificat en tipus **A**, **B**, **C1**, **C2** i **C3**, d’acord amb l’esquema presentat a les figures 3.2 i 6.1. D’entre les espècies tipus pontant, diferenciem un subtipus **C1’**. Anomenem espècies **C1** a aquelles que tenen un àtom pontant entre el metall i el silici, i **C1’** a les que presenten un enllaç pontant, que forma un β -agòstic. Les estructures “romboide” **C3** poden formar dues estructures diferents, anomenem **C3** a la que forma l’hidrogen pontant pel costat del silici (substituït), i **C3’** la que té l’hidrogen pontant al costat contrari al silici (substituït). Els complexos derivats de l’hidrosilil poden presentar subtipus d’estructura dependent de la posició relativa que ocupin H o R. L’estructura tipus sililè **B**, pot formar un hidrur sililè H- ML_n -SiR₂ **B(H)**, o el sililè R- ML_n -SiHR **B(R)**. En l’estructura pontant **C1**, el complex pot tenir com a pontants, l’hidrogen **C1(H)** o el grup R **C1(R)**.

Les estructures inusuals SiR₃ no tenen un hidrogen substituït al silici i només presenten un tipus d’estructura **B** i **C1**. Els resultats que s’obtenen per ML_nSiR_3 i ML_nSiHR_2 són els mateixos quan R=H. Les descripcions geomètriques dels diferents mínims localitzats es troben detallades als **articles VI i VII**.

6.1 Els complexos

$[(dhpe)Pt(“SiHR_2”)]^+$ En general les estructures tipus silil **A** es troben fortament desestabilitzades i només han estat localitzades per a R= H, OCH₃, SCH₃ i N(CH₃)₂. Per a l’hidrogen s’han localitzat dos isòmers estables, un silil **A** i un hidrogen pontant **C1**. L’estructura més estable per a R=CH₃, Cl és un hidrur sililè **B(H)**, s’han localitzat dos isòmers tipus pontant **C1(R)**, per R=CH₃ a més a més s’han localitzat dos isòmers **C1’(R)**. Per a R=SiH₃, cap de les espècies anteriors és estable, s’han localitzat dos isòmers tipus paraigües **C2** (els més estables), un tipus pontant **C1(H)** i l’única espècie tipus romboide **C3**. Per als grups R= OCH₃, SCH₃ i N(CH₃)₂, no s’han considerat les estructures amb geometria fixada. Els mínims localitzats, són estructures tipus silil **A**, sililè **B(H)** i pontant **C1(R)**. L’hidrur sililè **B(H)** és l’isomer més estable per a R=OCH₃, N(CH₃)₂, per a R=SCH₃ és estable però el mínim absolut és tipus pontant **C1(R)**. Cap estructura tipus **B(R)** ha estat localitzada. Les estructures no clàssiques són en general estables, l’estructura **C1(R)** s’ha localitzat per a tots els substituents excepte per a

$R=SiH_3$. Més informació sobre aquestes espècies es pot trobar a l'**article VI**, que presenta a més a més altres resultats interessants, com la recerca d'estats de transició d'isomerització de les diferents espècies, o l'estudi dels isòmers del complex $[(dhpe)Pt("CHR_2")]^+$.

$[CpIr(PH_3)("SiHR_2")]^+$ En el complex d'iridi estudiat la formació de complexos silil **A** no és en general favorable, i només s'ha localitzat com a mínim per a $R=H$. El complex hidrur sililè **B(H)** s'ha localitzat per a tots els substituents estudiats, és l'espècie més estable excepte per a $R=SiH_3$, l'isòmer més estable del qual és l'estructura paraigües **C2**. No s'ha localitzat cap mínim amb estructura pontant **C1(H)**, en canvi les altres espècies no clàssiques **C1(R)**, **C2** i **C3** són en general estables, sobretot per a $R=SiH_3$. Per a CH_3 s'han localitzat les estructures però són poc estables. La descripció detallada de les geometries i altres resultats d'aquests sistemes es presenten a l'**article VII**.

$[(dhpe)Pt("SiR_3")]^+$ L'espècie silil **A** tampoc es troba estabilitzada en aquest complex i només s'ha localitzat com a mínim per a $R=H$. Les estructures tipus sililè **B** estan clarament desestabilitzades, i no han estat localitzades per a cap dels substituents estudiats. Les espècies no clàssiques **C1**, **C1'**, **C2**, **C3** i **C3'** s'han revelat com les més estables. L'hidrogen i el clor no poden formar estructures tipus paraigües **C2** o romboide **C3**, però les estructures més estables són pontants **C1**. L'isòmer més estable per al CH_3 és el que presenta una geometria tipus romboide **C3**, també s'han localitzat els isòmers pontant **C1** i **C1'**, paraigües **C2** i romboide **C3'**. El mínim més estable per a $R=SiH_3$ respon a una geometria tipus paraigües **C2**, també presenta els isòmers **C3** i **C3'**. Els resultats obtinguts per a aquest sistema es presenten a l'**article VI**, junt amb altres resultats i una descripció geomètrica dels diferents mínims localitzats.

$[CpIr(PH_3)("SiR_3")]^+$ L'espècie silil **A** tampoc es troba estabilitzada, i només s'ha localitzat un mínim per a $R=H$. Sí que s'han localitzat isòmers sililè **B** que es troben molt estabilitzats, per a $R=H$ és el més estable. Per als altres grups R les geometries més estabilitzades corresponen a espècies no clàssiques. L'espècie més estable per a CH_3 és tipus romboide **C3** i per a SiH_3 tipus paraigües **C2**, per a $R=CH_3$ s'han localitzat totes les espècies no clàssiques possibles i per a SiH_3 totes menys les pontants **C1** i **C1'**. Per a $R=Cl$ només s'ha localitzat un únic isòmer estable, el clor pontant **C1**. Les geometries i particularitats d'aquest sistema es presenten a l'**article VII**, junt amb els seus paràmetres geomètrics.

.

Dels resultats es desprèn que les estructures dels isòmers localitzats no només corresponen als complexos silil i sililè sinó que es formen isòmers estables no clàssics tipus pontant, paraigües i romboide. La predicció d'estabilitat relativa dels isòmers no és senzilla, ja que per exemple R=H afavoreix la formació d'un hidrogen pontant **C1(H)** en el complex de platí, però en el complex d'iridi afavoreix l'hidrur sililè **B(H)**. L'estabilitat dels isòmers també depèn fortament dels substituents. Per a R=CH₃, el més proper a R=H, l'isòmer més estable en els complexos de platí i d'iridi és l'hidrur sililè **B(H)**.

Des d'un punt de vista computacional els estudis mostren l'alta sensibilitat d'aquests complexos a petits canvis químics, fent que escollir el model sigui clau, si l'estudi pretén obtenir una geometria acurada del mínim experimental. Les propietats electròniques i els efectes estèrics dels lligands dels complexos estudiats (la fosfina en el complex de platí, i els metils del Cp* en el complex d'iridi), i la presència dels contraions poden influir en l'estructura formada. Per tant, cal tenir en compte que els resultats obtinguts en els **articles VI i VII**, poden no predir l'isòmer format experimentalment, ja que els lligands i substituents han estat simplificats.

L'estabilitat relativa dels diferents isòmers depèn del complex i els substituents. Seria interessant raonar el canvi de comportament associat al canvi d'un substituent o complex. El complex de platí M-SiH₃ prefereix la formació de l'hidrogen pontant **C1**, mentre que el M-SiH(CH₃)₂ prefereix la de l'hidrur sililè **B(H)**, això es pot atribuir a la millor habilitat electrodonadora del metil respecte l'hidrogen, que possiblement estabilitza la formació del sililè. Això és consistent amb el que s'observa per a Cl, OR, SR, NR₂, en els complexos de platí i d'iridi. El complex d'iridi "SiH₃" presenta una estructura **B(H)**, l'hidrogen pontant **C1(H)** no és estable, possiblement perquè el complex d'iridi és més electroacceptor i té menys impediments estèrics que el de platí.

En general es pot veure que hi ha relació entre els resultats trobats per SiHR₂ i els trobats per SiR₃, tenint en compte que les espècies tipus **B(H)** i **C1(H)** no es poden formar per SiR₃. Si aquests isòmers són els més estables per a SiHR₂, per a SiR₃ els més estables en general són el segon isòmer més estable o un isòmer que no es formava per a SiHR₂.

6.2 Les estructures

6.2.1 A, silil

Els complexos silil **A** no estàn afavorits, només es troba com a mínim força estable per a $R=H$. Les estructures tipus hidrur sililè **B(H)**, s'han localitzat com a espècies estables per a tots els substituents R excepte per a l'hidrogen en el complex de platí, que prefereix la formació d'un complex hidrogen pontant **C1**.

6.2.2 B, sililè

Les estructures **B(H)** són el mínim absolut excepte per a $R=SiH_3$, que forma mínims amb aquesta geometria però força alts en energia. La preferència i estabilitat de l'estructura tipus hidrur sililè es justifica per la preferència en la formació de sililens amb silils substituïts per grups π donadors o electrodonadors. Per a $R=SiH_3$, aquestes espècies són relativament inestables, gràcies a que la hiperconjugació del silici permet la formació d'altres espècies més estables no accessibles per als altres substituents.

En el complex de platí els complexos tipus **B(R)** no han estat localitzats per a cap substituent, cosa que pot ser explicada per la preferència del silil a ser substituït per grups π o electrodonadors enlloc d'hidrogen, per majors efectes estèrics en el complex plano-quadrat de platí que en el d'iridi, o preferència del complex de platí per la coordinació π de dobles enllaços $C=Si$, o $Si=Si$. Els sililens de tipus **B(R)** han estat localitzats en el complex d'iridi per $R=CH_3$ i SiH_3 (per a $R=H$ seria **B(H)**). Per a $R=CH_3$, la formació d'una espècie tipus metil sililè es troba desestabilitzada per a un complex ML_nSiHR_2 (respecte **B(H)**) i força estabilitzada per ML_nSiR_3 (respecte **C3**). Per a $Si(CH_3)_3$ l'estructura **B** es troba més estabilitzada, degut a què el mínim absolut en $SiH(CH_3)_2$ **B(H)**, no es pot formar. En els complexos d'iridi $ML_nSiH(SiH_3)_2$ i $ML_nSi(SiH_3)_3$, el silil sililè **C1(R)** es troba lleugerament desestabilitzat respecte l'estructura tipus paraigües **C2**. Per a $R=Cl$, les espècies **B(R)** no són estables i només es localitzen els mínims **B(H)** i **C1(R)**. Una possible explicació és que degut a la ja comentada estabilització del lligand sililè per grups π donadors, el complex prefereix els sililens $SiCl_2$ **B(H)**, que la formació de sililens $SiHCl$ **B(R)**.

6.2.3 C, estructures no clàssiques

En general la formació d'espècies no clàssiques **C** està afavorida, exceptuant els hidrogen pontants **C1(H)** que només es localitzen per R=H en el complex de platí. En el complex de platí SiR₃, i R=CH₃ s'han observat isòmers quasi isoenergètics de tipus **C1**, **C1'**, **C2** i **C3**. Les estructures tipus **B(H)** es troben afavorides respecte a les **C1(H)**, les **C1(R)** s'han localitzat com a mínims per R=CH₃ i Cl, i no per SiH₃. L'estabilitat relativa d'aquestes espècies depèn del substituent i del complex metàl·lic. En el complex de platí aquestes espècies es troben més estabilitzades que en el complex d'iridi, i són més estabilitzades pel clor que pel carboni. En cas que els substituents siguin metils, s'observa la formació d'una interacció β C-H agòstica **C1'**, i una estructura que presenta una interacció tipus α C-H agòstic paraigües **C2**. Estructures romboide **C3** no han estat localitzades per a metils en SiHR₂, cosa que s'interpreta com que la formació del doble enllaç C=Si no està afavorida, però sí que s'han localitzat estructures romboide **C3** i **C3'** per SiR₃. Per R=SiH₃, l'estructura pontant **C1(R)** o **C1**, no s'ha localitzat probablement degut a què evoluciona cap a una espècie pontant de tipus romboide **C3**. El substituent SiH₃ pot formar estructures tipus paraigües **C2** i romboide **C3'** clarament afavorides, degut a la tendència del silici a la hiperconjugació.

Part IV

Conclusions

Respecte les transferències protòniques estudiades:

- La reacció de transferència protònica des d'un donador de protons dèbil o moderat HOR als hidrurs organometàl·lics estudiats, $\text{CpRu(H)(CO)(PH}_3\text{)}$, Cp_2NbH_3 , CpMo(dpe)H_3 i CpW(dpe)H_3 , es dona segons un mecanisme de quatre passos que passa per tres intermedis.
 - En el primer pas es forma un enllaç d'hidrogen entre el donador de protons i el lligand hidrur per formar el complex adducte hidrur-protó.
 - En el segon pas l'adducte hidrur-protó transfereix el protó, es forma l'estructura parell iònic íntim que conté un lligand dihidrogen.
 - En tercer lloc es separa el parell iònic íntim formant el catió dihidrogen i la base conjugada.
 - Per últim el complex catiònic allibera hidrogen molecular i el complex organometàl·lic addiciona la base conjugada del donador de protons per formar un alcòxid.
- El complex *trans*- $[\text{FeH}(\eta^2\text{-H}_2)(\text{dhpe})_2]^+$ és desprotonat per la trimetilamina, segons el mecanisme de transferència protònica en sentit invers al descrit. Per aquest complex l'intermedi tipus adducte hidrur-protó presenta una geometria de dihidrogen "end-on".
- La força del donador de protons usat afecta decisivament l'estabilitat dels intermedis. Els donadors de protons moderats afavoreixen més l'estabilitat dels intermedis que els donadors dèbils.
- La formació d'espècies homoconjugades, entre la base conjugada del donador de protons i el donador de protons (ROHOR^-), és clau per que la protonació d'hidrurs de metalls de transició amb àcids dèbils tingui lloc.

- El dissolvent té un paper important en la reacció influïnt sobretot en l'etapa de separació de càrregues en el parell iònic íntim. Els dissolvents relativament polars fan la reacció més favorable que els no polars.
- El complex de niobi Cp_2NbH_3 presenta tres llocs de protonació. La protonació a l'hidrur central en general està més afavorida que en els laterals. Els donadors de protons fluorats HOR donen energies d'interacció més grans que els respectius no fluorats.
- Càlculs B3LYP sobre les energies d'interacció de complexos organometàl·lics amb alcohols fluorats, tenen associat un important error de superposició de base que pot arribar fins al 60%.
- La protonació des d'un donador de protons tipus alcohol fluorat, a un complex organometàl·lic tipus $\text{Cp}^*\text{M}(\text{dppe})\text{H}_3$, $\text{M} = \text{Mo}$ i W es pot donar a un dels tres hidrurs o al centre metàl·lic. En el complex de molibdè la protonació als hidrurs està afavorida, mentre que en el complex de tungstè està afavorida la protonació al centre metàl·lic.
- En el complex $\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{dppe})\text{H}_3$ la protonació porta a l'eliminació d'hidrogen molecular i la formació d'un complex alcòxid que interacciona amb una molècula de donador de protons per formar una espècie amb un lligand $\text{RO}\cdots\text{H}\cdots\text{OR}$ coordinat pels dos oxígens.
- La presència de contraions en solució afecta la desprotonació del *trans*- $[\text{FeH}(\eta^2\text{-H}_2)(\text{dhpe})_2]^+$. En general els contraions afavoreixen la reacció de desprotonació ja que assisteixen la separació dels productes mitjançant la formació de parells iònics ($\text{B-H}^+\text{A}^-$, on $\text{B} =$ base i $\text{A} =$ contraió). Contraions voluminosos com el BPh_4^- desacceleren la reacció degut a la formació de parells iònics amb els reactius que impedeixen l'atac de la base.

Respecte de les estructures inusuals “SiHR₂”, i “SiR₃”:

- Els complexos [(dhpe)Pt(“SiHR₂”)]⁺ (dhpe= H₂P-CH₂-CH₂-PH₂), [(dhpe)Pt(“SiR₃”)]⁺, [CpIr(PH₃)(“SiHR₂”)]⁺ i [CpIr(PH₃)(“SiR₃”)]⁺, per R= H, CH₃, SiH₃, Cl i (OCH₃, N(CH₃)₂, SCH₃) presenten diferents mínims propers en energia. Els isòmers localitzats corresponen a complexos tipus:
 - Silil **A**, la formació d’aquestes espècies no està afavorida i només s’ha observat per R=H.
 - Sililè **B**, les espècies hidrur-sililè corresponen, en general, a mínims locals en la hipersuperfície de potencial.
 - Estructures no clàssiques **C**, en general estan molt estabilitzades. S’han localitzat gran varietat de geometries, que inclouen hidrogen pontants, clor pontants, formació d’interaccions agòstiques, o coordinació de tipus η^2 ... que hem classificat en tipus: pontants **C1**, paraigües **C2** i romboide **C3**.
- La natura del mínim depèn fortament de la natura del lligand i del complex organometàl·lic, petits canvis en els substituents del silici porten a canvis importants en l’estabilitat de les estructures.
 - En l’ús de tècniques computacionals es necessari tenir aquest fet en compte ja que la simplificació del sistema a estudiar a un model pot portar a importants errors.
 - L’existència de diversos isòmers que només difereixen en la posició de l’hidrogen pot portar a errors d’interpretació importants, en estructures resoltes a partir de cristal·lografia de raigs X.

Bibliografia

- [1] Gagliardi, L.; Roos, B. O. *Nature* **2005**, *433*, 848.
- [2] Kubas, G. J. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *635*, 37.
- [3] Dewar, M. J. S. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1951**, *18*, C79.
- [4] Chatt, J.; Ducanson, L. A. *J. Chem. Soc.* **1953**, 2939.
- [5] Aebischer, N.; Frey, U.; Merbach, A. E. *Chem. Commun.* **1998**, 2303.
- [6] Crabtree, R. H.; Lavin, M. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1985**, 794.
- [7] Crabtree, R. H.; Lavin, M.; Bonneviot, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4032.
- [8] Brookhart, M.; Green, M. L. H.; Wong, L. L. *Progr. Inorg. Chem.* **1988**, *36*, 1.
- [9] Halpern, J. *Adv. Catal.* **1959**, *11*, 301.
- [10] Kubas, G. J., *Metal Dihydrogen and σ -Bond Complexes: Structure, Theory and Reactivity* (Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2001).
- [11] Cotton, F. A.; LaCour, T.; Stanislawski, A. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 754.
- [12] Cotton, F. A.; Calderon, J. L.; Jeremic, M.; Shaver, A. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1972**, 777.
- [13] Crabtree, R. H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 789.
- [14] Noth, H.; Hartwimmer, R. *Chem. Ber* **1960**, *93*, 2238.
- [15] Kaez, H. D.; Fellmann, W.; Wilkes, G. R.; Dahl, L. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 2753.
- [16] Lippard, S. J.; Melmed, K. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 3929.
- [17] Bird, P. H.; Churchill, M. R. *Chem. Commun.* **1967**, 403.
- [18] Parry, R. W.; Kodama, G. *Coord. Chem. Rev.* **1993**, *128*, 245.
- [19] Snow, M., S. A. and Shimoi; Ostler, C. D.; Thompson, B. K.; Kodama, G.; Parry, R. W. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 511.
- [20] Jarid, A.; Lledós, A.; Jean, Y.; Volatron, F. *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 436.
- [21] Jarid, A.; Lledós, A.; Jean, Y.; Volatron, F. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4695.
- [22] Demachy, I.; Esteruelas, M.; Jean, Y.; Lledos, A.; Maseras, F.; Oro, L.; Valero, C.; Volatron, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8388.
- [23] Xu, Z. T.; Lin, Z. Y. *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *156*, 139.
- [24] Jetz, W.; Graham, W. A. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 3375.
- [25] Hoyano, J. K.; Elder, M.; Graham, W. A. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 4568.
- [26] Jetz, W.; Graham, W. A. G. *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 4.
- [27] Hart-Davis, A. J.; Graham, W. A. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 4388.
- [28] Kubas, G. J. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1980**, 61.
- [29] Wasserman, H. J.; Kubas, G. J.; Ryan, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2294.
- [30] Kubas, G. J.; Ryan, R. R.; Swanson, B. I.; Vergamini, P. J.; Wasserman, H. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 451.
- [31] Zilm, K. W.; Merrill, R. A.; Kummer, M. W.; Kubas, G. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7837.
- [32] Kubas, G. J.; Ryan, R. R.; Wroblewski, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1339.

- [33] Kubas, G. J.; Unkefer, C. J.; Swanson, B. I.; Fukushima, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7000.
- [34] Kubas, G. J.; Ryan, R. R.; Unkefer, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 8113.
- [35] Kubas, G. J. *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 120.
- [36] Sweany, R. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2374.
- [37] Upmacis, R. K.; Poliakoff, M.; Turner, J. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3645.
- [38] Osborn, J. A.; Jardine, F. H.; Young, J. F.; Wilkinson, G. *J. Chem. Soc. A* **1966**, 1711.
- [39] Vaska, L.; Werneke, M. F. *Trans. N. Y. Acad. Sci.* **1971**, *172*, 546.
- [40] Syrkin, Y. K. *Usp. Khim* **1959**, *28*, 903.
- [41] Aresta, M.; Giannoccaro, P.; Rossi, M.; Sacco, A. *Inorg. Chim. Acta* **1971**, *5*, 115.
- [42] Ashworth, T.; Singleton, E. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1976**, 705.
- [43] Orchin, M.; Rupilus, W. *Catal. Rev.* **1972**, *6*, 85.
- [44] Gritsenko, O. V.; Bagatur'yants, A. A.; Moiseev, I. I.; Kazanskii, V. B.; Kalechits, I. V. *Kinet. Katal.* **1980**, *21*, 461.
- [45] Bagatur'yants, A. A.; Anikin, N. A.; Zhidomirov, G. M.; Kazanskii, V. B. *Zh. Fiz. Khim.* **1981**, *55*, 2035.
- [46] Naccache, C.; Taarit, B. *Proceedings of Symposium Zeolites* **1978**, 30.
- [47] Olivier, D.; Richard, M.; Che, M.; Bozonverduraz, F.; Clarkson, R. B. *J. Phys. Chem.* **1980**, *84*, 420.
- [48] Michalik, J.; Narayana, M.; Kevan, L. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 5236.
- [49] Harmon, R. E.; Gupta, S. K.; Brown, D. J. *Chem. Rev.* **1973**, *73*, 21.
- [50] Mays, M. J.; Simpson, R. N. F.; Stefanini, F. P. *J. Chem. Soc. A* **1970**, 3000.
- [51] Brintzinger, H. H. *J. Organomet. Chem.* **1979**, *171*, 337.
- [52] Brandemark, U. B.; Blomberg, M. R. A.; Pettersson, L. G. M.; Siegbahn, P. E. M. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 4617.
- [53] Davies, S. G.; Moon, S. D.; Simpson, S. J. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1983**, 1278.
- [54] Gell, K. I.; Posin, B.; Schwartz, J.; Williams, G. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1846.
- [55] Nakasuji, H.; Hada, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 8264.
- [56] Hay, P. J. *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *103*, 466.
- [57] Saillard, J. Y.; Hoffmann, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2006.
- [58] Low, J. J.; Goddard, W. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 8321.
- [59] Low, J. J.; Goddard, W. A. *Organometallics* **1986**, *5*, 609.
- [60] Jarque, C.; Novaro, O.; Ruiz, M. E.; Garcia-Prieto, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3507.
- [61] Jean, Y.; Eisenstein, O.; Volatron, F.; Maouche, B.; Sefta, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6587.
- [62] Hay, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 705.
- [63] Schubert, U. *Adv. Organomet. Chem.* **1990**, *30*, 151.
- [64] Andrews, M. A.; Kirtley, S. W.; Kaesz, H. D. *Adv. Chem. Ser.* **1978**, *167*, 229.
- [65] Colomer, E.; Corriu, R. J. P.; Marzin, C.; Vioux, A. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 368.
- [66] Rabâa, H.; Saillard, J. Y.; Schubert, U. *J. Organomet. Chem.* **1987**, *330*, 397.
- [67] LaPlaca, S. J.; Ibers, J. A. *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 778.
- [68] Bailey, N. A.; Jenkins, J. M.; Mason, R.; Shaw, B. L. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1965**, 237.
- [69] Roe, D. M.; Bailey, P. M.; Maitlis, P. P. M.; Moseley, K. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1972**, 1273.
- [70] Trofimenko, S. *Progr. Inorg. Chem.* **1986**, *34*, 115.
- [71] Trofimenko, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 6288.
- [72] Cotton, F. A.; Jeremic, M.; Shaver, A. *Inorg. Chim. Acta* **1972**, *6*, 543.
- [73] Cotton, F. A.; Stanislawski, A. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 5074.

- [74] Cotton, F. A.; Day, V. W. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1974**, 415.
- [75] Stahl, S. S.; Labinger, J. A.; Bercaw, J. E. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 2181.
- [76] Haddleton, D. M.; McCamley, A.; Perutz, R. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1810.
- [77] Vanzee, R. J.; Li, S.; Weltner, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2976.
- [78] Schultz, R. H.; Bengali, A. A.; Tauber, M. J.; Weiller, B. H.; Wasserman, E. P.; Kyle, K. R.; Moore, C. B.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7369.
- [79] Bengali, A. A.; Schultz, R. H.; Moore, C. B.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9585.
- [80] Lian, T.; Bromberg, S. E.; Yang, H.; Proulx, G.; Bergman, R. G.; Harris, C. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3769.
- [81] Osman, R.; Pattison, D. I.; Perutz, R. N.; Bianchini, C.; Peruzzini, M. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1994**, 513.
- [82] Lees, A. J.; Purwoko, A. A. *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *132*, 155.
- [83] McNamara, B. K.; Yeston, J. S.; Bergman, R. G.; Moore, C. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6437.
- [84] Vincent, J. L.; Luo, S.; Scott, B. L.; Butcher, R.; Unkefer, C. J.; Burns, C. J.; Kubas, G. J.; Lledós, A.; Maseras, F.; Tomàs, J. *Organometallics* **2003**, *22*, 5307.
- [85] Carre, F.; Colomer, E.; Corriu, R. J. P.; Vioux, A. *Organometallics* **1984**, *3*, 1272.
- [86] Aitken, C.; Harrod, J. F.; Malek, A.; Samuel, E. J. *Organomet. Chem.* **1988**, *349*, 285.
- [87] El-Maradny, A.; Tobita, H.; Ogino, H. *Organometallics* **1996**, *15*, 4954.
- [88] Schubert, U.; Kunz, E.; Harkers, B.; Willnecker, J.; Meyer, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2572.
- [89] Hieber, W.; Leutert, F. *Naturwissenschaften* **1931**, *19*, 360.
- [90] Hieber, W.; Leutert, F. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1932**, *204*, 145.
- [91] Wilkinson, G. W.; Birmingham, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 3421.
- [92] Vaska, L.; Diluzio, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 679.
- [93] McGrady, G. S.; Guilera, G. *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 383.
- [94] Grochala, W.; Edwards, P. P. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1283.
- [95] Kubas, G. J. *Adv. In. Chem.* **2004**, *56*, 127.
- [96] Calhorda, M. J. *Chem. Commun.* **2000**, 801.
- [97] Steiner, T. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2002**, *41*, 48.
- [98] Nishio, M.; Hirota, M. *Tetrahedron* **1989**, *45*, 7201.
- [99] Nishio, M.; Umezawa, Y.; Hirota, M.; Takeuchi, Y. *Tetrahedron* **1995**, *51*, 8665.
- [100] Hanton, L. R.; Hunter, C. A.; Purvis, D. H. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1992**, 1134.
- [101] Nishio, M. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 6923.
- [102] Brammer, L.; Charnock, J. M.; Goggin, P. L.; Goodfellow, R. J.; Orpen, A. G.; Koetzle, T. F. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 1789.
- [103] Brammer, L.; McCann, M. C.; Bullock, R. M.; McMullan, R. K.; Sherwood, P. *Organometallics* **1992**, *11*, 2339.
- [104] Yao, W.; Eisenstein, O.; Crabtree, R. H. *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *254*, 105.
- [105] Lee, J. C.; Peris, E.; Rheingold, A. L.; Crabtree, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11014.
- [106] Peris, E.; Lee, J. C.; Rambo, J. R.; Eisenstein, O.; Crabtree, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3485.
- [107] Crabtree, R. H.; Eisenstein, O.; Sini, G.; Peris, E. *J. Organomet. Chem.* **1998**, *567*, 7.
- [108] Crabtree, R. H. *J. Organomet. Chem.* **1998**, *577*, 111.
- [109] Park, S. H.; Ramachandran, R.; Lough, A. J.; Morris, R. H. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1994**, 2201.
- [110] Lough, A. J.; Park, S.; Ramachandran, R.; Morris, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8356.
- [111] Lee, D. H.; Patel, B. P.; Clot, E.; Eisenstein, O.; Crabtree, R. H. *Chem. Commun.* **1999**, 297.

- [112] Richardson, T. R.; Gala, S.; Crabtree, R. H.; Siegbahn, P. E. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12875.
- [113] Crabtree, R. H.; Siegbahn, P. E. M.; Eisenstein, O.; Rheingold, A. L. *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 348.
- [114] Jeffrey, G. A.; Saenger, W., *Hydrogen Bonding in Biological Structures* (Springer, Berlin, 1991).
- [115] Shubina, E. S.; Krylov, A. N.; Kreindlin, A. Z.; Rybinskaya, M. I.; Epstein, L. M. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *465*, 259.
- [116] Epstein, L. M.; Shubina, E. S.; Krylov, A. N.; Kreindlin, A. Z.; Rybinskaya, M. I. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *447*, 277.
- [117] Peris, E.; Crabtree, R. H. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1995**, 2179.
- [118] Belkova, N. V.; Shubina, E. S.; Epstein, L. M. *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 624.
- [119] Shubina, E. S.; Belkova, N. V.; Epstein, L. M. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *536*, 17.
- [120] Vinogradova, L. E.; Kreindlin, A. Z.; Leites, L. A.; Chizevskii, I. T.; Shubina, E. S.; Epstein, L. M. *Metalloorg. Khim.* **1990**, 1192.
- [121] Vinogradova, L. E.; Kreindlin, A. Z.; Leites, L. A.; Chizevskii, I. T.; Shubina, E. S.; Epstein, L. M. *Organomet. Chem. in USSR* **1990**, 618.
- [122] Wehman-Ooyevaar, I. C. M.; Grove, D. M.; Kooijman, H.; Vandersluis, P.; Spek, A. L.; Vankoten, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9916.
- [123] Zhao, D.; Ladipo, F. T.; BraddockWilking, J.; Brammer, L.; Sherwood, P. *Organometallics* **1996**, *15*, 1441.
- [124] Rivas, J. C. M.; Brammer, L. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *183*, 43.
- [125] Brammer, L.; Zhao, D.; Ladipo, F. T.; Braddockwilking, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *51*, 632.
- [126] Epstein, L. M.; Shubina, E. S. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *231*, 165.
- [127] Kazarian, S. G.; Hamley, P. A.; Poliakov, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9069.
- [128] Albinati, A.; Lianza, F.; Pregosin, P. S.; Muller, B. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2522.
- [129] Clot, E.; Eisenstein, O.; Lledós, A.; Maseras, F. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 601.
- [130] Milstein, D.; Calabrese, J. C.; Williams, I. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6387.
- [131] Stevens, R. C.; Bau, R.; Milstein, D.; Blum, O.; Koetzle, T. F. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 1429.
- [132] Feracin, S.; Burgi, T.; Bakhmutov, V. I.; Eremenko, I.; Vorontsov, E. V.; Vimenits, A. B.; Berke, H. *Organometallics* **1994**, *13*, 4194.
- [133] Morris, R. H., a *Recent Advances in Hydride Chemistry*, edited by Peruzzini, M.; Poli, R. (Elsevier, Amsterdam, 2001), pp. 1–38.
- [134] Liu, Q.; Hoffmann, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10108.
- [135] Park, S.; Lough, A. J.; Morris, R. H. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3001.
- [136] Wessel, J.; Lee, J. C.; Peris, E.; Yap, G. P. A.; Fortin, J. B.; Ricci, J. S.; Sini, G.; Albinati, A.; Koetzle, T. F.; Eisenstein, O.; Rheingold, A. L.; Crabtree, R. H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2507.
- [137] Patel, B. P.; Yao, W.; Yap, G. P. A.; Rheingold, A. L.; Crabtree, R. H. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1996**, 991.
- [138] Sini, G.; Eisenstein, O.; Yao, W. B.; Crabtree, R. H. *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *280*, 26.
- [139] Peris, E.; Wessel, J.; Patel, B. P.; Crabtree, R. H. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1995**, 2175.
- [140] Desmurs, P.; Kavallieratos, K.; Yao, W. B.; Crabtree, R. H. *New J. Chem.* **1999**, *23*, 1111.
- [141] Shubina, E. S.; Belkova, N. V.; Krylov, A. N.; Vorontsov, E. V.; Epstein, L. M.; Gusev, D. G.; Niedermann, M.; Berke, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1105.
- [142] Belkova, N. V.; Shubina, E. S.; Ionidis, A. V.; Epstein, L. M.; Jacobsen, H.; Messmer, A.; Berke, H. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1522.
- [143] Orlova, G.; Scheiner, S. *J. Phys. Chem.* **1998**, *102*, A 260.
- [144] Chu, H. S.; Lau, C. P.; Wong, K. Y. *Organometallics* **1998**, *17*, 2768.

- [145] Noyori, R.; Yamakawa, M.; Hashiguchi, S. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 7931.
- [146] Yamakawa, M.; Ito, H.; Noyori, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1466.
- [147] Custelcean, R.; Jackson, J. E. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1963.
- [148] Landau, S. E.; Groh, K. E.; Lough, A. J.; Morris, R. H. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2995.
- [149] Shubina, E. S.; Krylov, A. N.; Belkova, N. V.; Epstein, L. M.; Borisov, A. P.; D., M. V. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *493*, 275.
- [150] Belkova, N. V.; Ionidis, A. V.; Epstein, L. M.; Shubina, E. S.; Gruendemann, S.; Golubev, N. S.; Limbach, H. H. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1753.
- [151] Bakhmutov, V. I. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 245.
- [152] Ayllon, J. A.; Gervaux, C.; SaboEtienne, S.; Chaudret, B. *Organometallics* **1997**, *16*, 2000.
- [153] Orlova, G.; Scheiner, S.; Kar, T. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 514.
- [154] Shubina, E. S.; Belkova, N. V.; Bakhmutova, E. V.; Vorontsov, E. V.; Bakhmutov, V. I.; Ionidis, A. V.; Bianchini, C.; Marvelli, L.; Peruzzini, M.; Epstein, L. M. *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *280*, 302.
- [155] Orlova, G.; Scheiner, S. *J. Phys. Chem.* **1998**, *102*, A 4813.
- [156] Basallote, M. G.; Durán, J.; Fernández-Trujillo, M. J.; Mañez, M. A. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 2205.
- [157] Grundemann, S.; Ulrich, S.; Limbach, H. H.; Golubev, N. S.; Denisov, G. S.; Epstein, L. M.; SaboEtienne, S.; Chaudret, B. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 2550.
- [158] Epstein, L. M.; Shubina, E. S. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1998**, *102*, 359.
- [159] Belkova, N. V.; Bakhmutova, E. V.; Shubina, E. S.; Bianchini, C.; Peruzzini, M.; Bakhmutov, V. I.; Epstein, L. M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2163.
- [160] Bakhmutova, E. V.; Bakhmutov, V. I.; Belkova, N. V.; Besora, M.; Epstein, L. M.; Lledós, A.; Nikonov, G. I.; Shubina, E. S.; Tomas, J.; Vorontsov, E. V. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 661.
- [161] Basallote, M. G.; Durán, J.; Fernández-Trujillo, M. J.; Mañez, M. A.; Torre, de la J. R. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 745.
- [162] Basallote, M. G.; Durán, J.; Fernández-Trujillo, M. J.; Mañez, M. A. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5067.
- [163] Jessop, P. G.; Morris, R. H. *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *121*, 155.
- [164] Heinekey, D. M.; Oldham, W. J. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 913.
- [165] Piper, T. S.; Lemal, D.; Wilkinson, G. *Naturwissenschaften* **1956**, *43*, 129.
- [166] Schubert, U. *Transition Met. Chem.* **1991**, *16*, 136.
- [167] Corey, J. Y.; Braddock-Wilking, J. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 175.
- [168] Brook, M. A., *In Silicon in Organic, Organometallic, and Polymer Chemistry* (Wiley, New York, 2000).
- [169] Yamamoto, K.; Okinoshima, H.; Kumada, M. *J. Organomet. Chem.* **1970**, *23*, C7.
- [170] Ojima, I.; Inaba, S.; Kogure, T.; Nagai, Y. *J. Organomet. Chem.* **1973**, *55*, C7.
- [171] Schmid, G.; Welz, E. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 785.
- [172] Zybilla, C.; Muller, G. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 669.
- [173] Straus, D. A.; Tilley, T. D.; Rheingold, A. L.; Geib, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5872.
- [174] Straus, D. A.; Grumbine, S. D.; Tilley, T. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7801.
- [175] Grumbine, S. D.; Tilley, T. D.; Rheingold, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 358.
- [176] Mitchell, G. P.; Tilley, T. D. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 2524.
- [177] Spaltenstein, E.; Palma, P.; Kreuzer, K. A.; Willoughby, C. A.; Davis, W. M.; Buchwald, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10308.
- [178] Luo, X.-L.; Kubas, G. J.; Bryan, J. C.; Burns, C. J.; Unkefer, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10312.
- [179] Freeman, W. P.; Tilley, T. D.; Rheingold, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8428.

- [180] Delpech, F.; Sabo-Etienne, S.; Chaudret, B.; Daran, J.-C. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3167.
- [181] Simons, R. S.; Tessier, C. A. *Organometallics* **1996**, *15*, 2604.
- [182] Wang, W. D.; Eisenberg, R. *Organometallics* **1992**, *11*, 908.
- [183] McDonald, R.; Cowie, M. *Organometallics* **1990**, *9*, 2468.
- [184] Champion, B. K.; Keyn, R. H.; Tilley, T. D. *Organometallics* **1992**, *11*, 3918.
- [185] Fryzuk, M. D.; Rosemberg, L.; Rettig, S. *Organometallics* **1996**, *15*, 2871.
- [186] Aitken, C. T.; Harrod, J. F.; Samuel, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4059.
- [187] Besora, M.; Maseras, F.; Lledós, A.; Eisenstein, O. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 7105.
- [188] Mork, B. V.; Tilley, T. D.; Schultz, A. J.; Cowan, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10428.
- [189] Mork, B. V.; Tilley, T. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9702.
- [190] Mork, B. V.; Tilley, T. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4375.
- [191] Klei, S. R.; Tilley, T. D.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1816.
- [192] Klei, S. R.; Tilley, T. D.; Bergman, R. G. *Organometallics* **2001**, *20*, 3220.
- [193] Klei, S. R.; Tilley, T. D.; Bergman, R. G. *Organometallics* **2002**, *21*, 4648.
- [194] Klei, S. R.; Tilley, T. D.; Bergman, R. G. *Organometallics* **2002**, *21*, 3376.
- [195] Glaser, P. B.; Tilley, T. D. *Organometallics* **2004**, *23*, 5799.
- [196] Champion, B. K.; Heyn, R. H.; Tilley, T. D.; Rheingold, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5527.
- [197] Champion, B. K.; Heyn, R. H.; Tilley, T. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7558.
- [198] Sadow, A. D.; Tilley, T. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6814.
- [199] Sadow, A. D.; Tilley, T. D. *Organometallics* **2003**, *22*, 3577.
- [200] Sadow, A. D.; Tilley, T. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9462.
- [201] Pandey, K. K.; Lein, M.; Frenking, G. *Organometallics* **2004**, *23*, 2944.
- [202] Ueno, K.; Tobita, H.; Ogino, H. *Chem. Lett.* **1990**, *3*, 369.
- [203] Okazaki, M.; Suzuki, E.; Miyajima, N.; Tobita, H.; Ogino, H. *Organometallics* **2003**, *22*, 4633.
- [204] Ueno, K.; Asami, S.; Watanabe, N.; Ogino, H. *Organometallics* **2002**, *21*, 1326.
- [205] Ueno, K.; Masuko, A.; Ogino, H. *Organometallics* **1999**, *22*, 2694.
- [206] Okazaki, M.; Ohshitanai, S.; Iwata, M.; Tobita, H.; Ogino, H. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *226*, 167.
- [207] Okazaki, M.; Tobita, H.; Ogino, H. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2003**, 493.
- [208] Ogino, H. *The Chemical Record* **2002**, *2*, 291.
- [209] Pannell, K. H. *J. Organomet. Chem.* **1970**, *21*, P17.
- [210] Lewis, C.; Wrighton, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7768.
- [211] Randolph, C. L.; Wrighton, M. S. *Organometallics* **1987**, *6*, 365.
- [212] Yin, J.; Klosin, J.; Abboud, K. A.; Jones, W. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3298.
- [213] Berry, D. H.; Mitstifer, J. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3777.
- [214] Procopio, L. J.; Carroll, P. J.; Berry, D. H. *Polyhedron* **1995**, *14*, 45.
- [215] Dioumaev, V. K.; Plossl, K.; Carroll, P. J.; Berry, D. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8391.
- [216] Dioumaev, V. K.; Carroll, P. J.; Berry, D. H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2003**, *42*, 3947.
- [217] Blomberg, M. R. A.; Siegbahn, P. E. M. *J. Chem. Phys.* **1983**, *78*, 5682.
- [218] Kemper, P. R.; Weis, P.; Bowers, M. T.; Maître, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 13494.

- [219] Niu, J.; Rao, B. K.; Khanna, S. N.; Jena, P. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *230*, 299.
- [220] Craw, J. S.; Bacskay, G. B.; Hush, N. S. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2230.
- [221] Maseras, F.; Koga, N.; Morokuma, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8313.
- [222] Lin, Z.; Hall, M. B. *Organometallics* **1993**, *12*, 4046.
- [223] Lin, Z.; Hall, M. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2928.
- [224] Milet, A.; Dedieu, A. *Theor. Chim. Acta* **1995**, *92*, 361.
- [225] Bytheway, I.; Bacskay, G. B.; Hush, N. S. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 6023.
- [226] Clot, E.; Eisenstein, O. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 3592.
- [227] Ruiz, E.; Salahub, D. R.; Vela, A. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 12265.
- [228] Gelabert, R.; Moreno, M.; Lluch, J. M.; Lledós, A. *Organometallics* **1997**, *16*, 3805.
- [229] Barea, G.; Ujaque, G.; Maseras, F.; Lledós, A. *J. Mol. Struct.:THEOCHEM* **1996**, *371*, 59.
- [230] Li, J.; Dickson, R. M.; Ziegler, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11482.
- [231] Maseras, F.; Lledós, A.; Clot, E.; Eisenstein, O. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 601.
- [232] Balcells, D.; Drudis-Sole, G.; Besora, M.; Dolker, N.; Ujaque, G.; Maseras, F.; Lledós, A. *Faraday Discuss.* **2003**, *124*, 429.
- [233] Basch, H.; Musaev, D. G.; Morokuma, K.; Fryzuk, M. D.; Love, J. B.; Seidel, W. W.; Albinati, A.; Kozetzle, T. F.; Klooster, W. T.; Mason, S. A.; Eckert, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 523.
- [234] Abrahamson, H. B.; Niccolai, G. P.; Heinekey, M.; Casey, C. P.; Bursten, B. E. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 471.
- [235] Noell, J. O.; Hay, P. J. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 14.
- [236] Lin, Z.; Hall, M. B. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2569.
- [237] Bagus, P. S.; Schaefer, H. F. *J. Chem. Phys.* **1973**, *58*, 1844.
- [238] Scott, P. R.; Richards, W. G. *J. Chem. Phys.* **1975**, *63*, 1690.
- [239] Kudo, T.; Gordon, M. S. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 9340.
- [240] Webb, S. P.; Gordon, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3846.
- [241] Garcia, A.; Ugalde, J. M. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 12277.
- [242] Garcia, A.; Mercero, J. M.; Ugalde, J. M. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 5953.
- [243] Garcia, A.; Mercero, J. M.; Fowler, J. E.; Ugalde, J. M. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 2055.
- [244] Bagatur'yants, A. A.; Anikin, N. A.; Zhidomirov, G. M. *Russ. J. Phys. Chem.* **1980**, *54*, 2993.
- [245] Gritsenko, O. V.; Bagatur'yants, A. A.; Moiseev, I. I.; Kazanskii, V. B.; Kalechits, I. V. *Kinet. Katal.* **1981**, *22*, 266.
- [246] Musaev, D. G.; Makhaev, V. D.; Charkin, O. P. *Koordinatsionnaya Khimiya* **1990**, *16*, 749.
- [247] Plitt, H. S.; Bar, M. R.; Ahlrichs, R.; Schnoekel, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 832.
- [248] Rivera, M.; Harrison, J. F.; Alvaradoswaisgood, A. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 6969.
- [249] Filatov, M.; Shaik, S. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 3835.
- [250] Perry, J. K.; Ohanessian, G.; Goddard, W. A. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 5238.
- [251] Niu, J.; Rao, B. K.; Jena, P. *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *68*, 2277.
- [252] Bauschlicher, C. W.; Partridge, H.; Langhoff, S. R. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 2475.
- [253] Maître, P.; Bauschlicher, C. W. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 11912.
- [254] Bushnell, J. E.; Kemper, P. R.; Maître, P.; Bowers, M. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9710.
- [255] Bauschlicher, C. W.; Maître, P. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 3444.
- [256] Maître, P.; Bauschlicher, C. W. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 6836.

- [257] Kemper, P. R.; Bushnell, J. E.; Maitre, P.; Bowers, M. T. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *242*, 244.
- [258] Bushnell, J. E.; Maitre, P.; Kemper, P. R.; Bowers, M. T. *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 10153.
- [259] Volatron, F.; Jean, Y.; Lledós, A. *New J. Chem.* **1987**, *11*, 651.
- [260] Burdett, J. K.; Pourian, M. R. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 4445.
- [261] Burdett, J. K.; Pourian, M. R. *Organometallics* **1987**, *6*, 1684.
- [262] Burdett, J. K.; Phillips, J. R.; Pourian, M. R.; Poliakov, M.; Turner, J. J.; Upmacis, R. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 3054.
- [263] Burdett, J. K.; Lee, S. J. *Solid State Chem.* **1985**, *56*, 211.
- [264] Eckert, J.; Kubas, G. J.; Hall, J. H.; Hay, P. J.; Boyle, C. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2324.
- [265] Li, J.; Ziegler, T. *Organometallics* **1996**, *15*, 3844.
- [266] Dapprich, S.; Frenking, G. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 354.
- [267] Tomàs, J.; Lledós, A.; Jean, Y. *Organometallics* **1998**, *17*, 190.
- [268] Tomàs, J.; Lledós, A.; Jean, Y. *Organometallics* **1998**, *17*, 4932.
- [269] Hauger, B. E.; Gusev, D.; Caulton, K. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 208.
- [270] Albinati, A.; Bakhmutov, V. I.; Caulton, K. G.; Clot, E.; Eckert, J.; Eisenstein, O.; Gusev, D. G.; Grushin, V. V.; Hauger, B. E.; Klooster, W. T.; Koetzle, T. F.; McMullan, R. K.; Oloughlin, T. J.; Pelissier, M.; Ricci, J. S.; Sigalas, M. P.; Vymenits, A. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7300.
- [271] Maseras, F.; Duran, M.; Lledós, A.; Bertran, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2879.
- [272] Bakhmutov, V. I.; Bertran, J.; Esteruelas, M. A.; Lledós, A.; Maseras, F.; Modrego, J.; Oro, L. A.; Sola, E. *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 815.
- [273] Gusev, D. G.; Kuhlman, R. L.; Renkema, K. B.; Eisenstein, O.; Caulton, K. G. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6775.
- [274] Lin, Z. *Chem. Soc. Rev.* **2002**, *31*, 239.
- [275] Lin, Z.; Hall, M. B. *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *135*, 845.
- [276] Dapprich, S.; Frenking, G. *Organometallics* **1996**, *15*, 4547.
- [277] Jarid, A.; Moreno, M.; Lledós, A.; Lluch, J. M.; Bertran, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5861.
- [278] Jarid, A.; Moreno, M.; Lledós, A.; Lluch, J. M.; Bertran, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1069.
- [279] Barthelat, J. C.; Chaudret, B.; Daudey, J. P.; Deloth, P.; Poilblanc, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9896.
- [280] Camanyes, S.; Maseras, F.; Moreno, M.; Lledós, A.; Lluch, J. M.; Bertran, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4617.
- [281] Camanyes, S.; Maseras, F.; Moreno, M.; Lledós, A.; Lluch, J. M.; Bertran, J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 265.
- [282] Camanyes, S.; Maseras, F.; Moreno, M.; Lledós, A.; Lluch, J. M.; Bertran, J. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 2334.
- [283] Camanyes, S.; Maseras, F.; Moreno, N.; Lledós, A.; Lluch, J. M.; Bertran, J. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1166.
- [284] Antinolo, A.; Carrillo-Hermosilla, F.; Fajardo, M.; Garcia-Yuste, S.; Otero, A.; Camanyes, S.; Maseras, F.; Moreno, M.; Lledós, A.; Lluch, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6107.
- [285] Sabo-Etienne, S.; Chaudret, B.; Abouelmakarim, H.; Barthelat, J. C.; Daudey, J. P.; Moise, C.; Leblanc, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9335.
- [286] Maseras, F.; Li, X. K.; Koga, N.; Morokuma, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10974.
- [287] Morokuma, K. *Acc. Chem. Res.* **1977**, *10*, 294.
- [288] Ziegler, T.; Rauk, A. *Theor. Chim. Acta* **1977**, *46*, 1.
- [289] Bickelhaupt, F. M.; Baerends, E. J.; Ravenek, W. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 350.
- [290] Dapprich, S.; Frenking, G. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 9352.
- [291] Bader, R. F. W. *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 9.
- [292] Bader, R. F. W., *Atoms in Molecules. A Quantum Theory* (Oxford University Press, Oxford, 1994).

- [293] Maseras, F.; Lledós, A.; Costas, M.; Poblet, J. M. *Organometallics* **1996**, *15*, 2947.
- [294] Alkorta, I.; Rozas, I.; Elguero, J. *J. Mol. Struct.* **2001**, *537*, 139.
- [295] Sluys, Van der L. S.; Eckert, J.; Eisenstein, O.; Hall, J. H.; Huffman, J. C.; Jackson, S. A.; Koetzle, T. F.; Kubas, G. J.; Vergamini, P. J.; Caulton, K. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4831.
- [296] Riehl, J. F.; Pelissier, M.; Eisenstein, O. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3344.
- [297] Chaudret, B.; Chung, G.; Eisenstein, O.; Jackson, S. A.; Lahoz, F. J.; Lopez, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2314.
- [298] Gusev, D. G.; Hubener, R.; Burger, P.; Orama, O.; Berke, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3716.
- [299] Patel, B. P.; Wessel, J.; Yao, W. B.; Lee, J. C.; Peris, E.; Koetzle, T. F.; Yap, G. P. A.; Fortin, J. B.; Ricci, J. S.; Sini, G.; Albinati, A.; Eisenstein, O.; Rheingold, A. L.; Crabtree, R. H. *New J. Chem.* **1997**, *21*, 413.
- [300] Jones, D. H.; Labinger, J. A.; Weitekamp, D. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3087.
- [301] Zilm, K. W.; Heinekey, D. M.; Millar, J. M.; Payne, N. G.; Demou, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3088.
- [302] Arliguie, T.; Chaudret, B.; Devillers, J.; R, P. *C. R. Acad. Sci., Ser. II* **1987**, *305-II*, 1523.
- [303] Heinekey, D. M.; Payne, N. G.; Schulte, G. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *110*, 2303.
- [304] Zilm, K. W.; Heinekey, D. M.; Millar, J. M.; Payne, N. G.; Neshyba, S. P.; Duchamp, J. C.; Szczyrba, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 920.
- [305] Landesman, A. *Ann. Phys.* **1973**, *8*, 53.
- [306] Antinolo, A.; Chaudret, B.; Commenges, G.; Fajardo, M.; Jalon, F.; Morris, R. H.; Otero, A.; Schwelzer, C. T. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1988**, 1210.
- [307] Limbach, H. H.; Scherer, G.; Maurer, M.; Chaudret, B. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1369.
- [308] Clot, E.; Leforestier, C.; Eisenstein, O.; Pelissier, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1797.
- [309] Scheurer, C.; Wiedenbruch, R.; Meyer, R.; Ernst, R. R.; Heinekey, D. M. *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 1.
- [310] Hiller, E. M.; Harris, R. A. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 2077.
- [311] Hiller, E. M.; Harris, R. A. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 7652.
- [312] Hiller, E. M.; Harris, R. A. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 2522.
- [313] Kuhlman, R.; Clot, E.; Leforestier, C.; Streib, W. E.; Eisenstein, O.; Caulton, K. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10153.
- [314] Szymanski, S. *J. Phys. Chem.* **1996**, *104*, 8216.
- [315] Grundemann, S.; Limbach, H. H.; Rodriguez, V.; Donnadiou, B.; Sabo-Etienne, S.; Chaudret, B. *Bunsenges. Physik. Chem.* **1998**, *102*, 344.
- [316] Craw, J. S.; Bacskay, G. B.; Hush, N. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5937.
- [317] Maltby, P. A.; Schlaf, M.; Steinbeck, M.; Lough, A. J.; Morris, R. H.; Klooster, W. T.; Koetzle, T. F.; Srivastava, R. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5396.
- [318] Gelabert, R.; Moreno, M.; Lluch, J. M.; Lledós, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9840.
- [319] Gelabert, R.; Moreno, M.; Lluch, J. M.; Lledós, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8168.
- [320] Gelabert, R.; Moreno, M.; Lluch, J. M.; Lledós, A.; Pons, V.; Heinekey, D. M. *Organometallics* **1997**, *16*, 3805.
- [321] Gelabert, R.; Moreno, M.; Lluch, J. M.; Lledós, A.; Heinekey, D. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5632.
- [322] Heinekey, D. M.; Lledós, A.; Lluch, J. M. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 175.
- [323] Kitaura, K.; Obara, S.; Morokuma, K. *Chem. Phys. Lett.* **1981**, *77*, 452.
- [324] Kitaura, K.; Obara, S.; Morokuma, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2891.
- [325] Obara, S.; Kitaura, K.; Morokuma, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 7482.
- [326] Vaska, L. *Acc. Chem. Res.* **1968**, *1*, 335.
- [327] Jean, Y.; Lledós, A. *New J. Chem.* **1986**, *10*, 635.
- [328] Sargent, A. L.; Hall, M. B.; Guest, M. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 517.

- [329] Abu-Hasanayn, F.; Krogh-Jespersen, K.; Goldman, A. S. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 495.
- [330] Abu-Hasanayn, F.; Krogh-Jespersen, K.; Goldman, A. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8019.
- [331] Abu-Hasanayn, F.; Goldman, A. S.; Krogh-Jespersen, K. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 5890.
- [332] Abu-Hasanayn, F.; Goldman, A. S.; Krogh-Jespersen, K. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5122.
- [333] Musaev, D. G.; Morokuma, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12366.
- [334] Rosini, G. P.; Liu, F. C.; Krogh-Jespersen, K.; Goldman, A. S.; Li, C. B.; Nolan, S. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9256.
- [335] Mamaev, V. M.; Prisyazhnyuk, A. V.; Gloriov, I. P.; Ishchenko, S. Y.; Ustynyuk, Y. A. *Kinet. Catal.* **1998**, *39*, 162.
- [336] Ziegler, T.; Tschinke, V.; Fan, L.; Becke, A. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 9177.
- [337] Musaev, D. G.; Morokuma, K. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *504*, 93.
- [338] Macgregor, S. A.; Eisenstein, O.; Whittlesey, M. K.; Perutz, R. N. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 291.
- [339] Dedieu, A. *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 375.
- [340] Daniel, C.; Koga, N.; Han, J.; Fu, X. Y.; Morokuma, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3773.
- [341] Musaev, D. G.; Mebel, A. M.; Morokuma, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10693.
- [342] Matsubara, T.; Koga, N.; Ding, Y. B.; Musaev, D. G.; Morokuma, K. *Organometallics* **1997**, *16*, 1065.
- [343] Niu, S. Q.; Hall, M. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3992.
- [344] Rabaa, H.; Saillard, J. Y.; Hoffmann, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4327.
- [345] Steigerwald, M. L.; Goddard, W. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 308.
- [346] Rappé, A. K. *Organometallics* **1987**, *6*, 354.
- [347] Rappé, A. K. *Organometallics* **1990**, *9*, 466.
- [348] Rappé, A. K.; Upton, T. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7507.
- [349] Ziegler, T.; Folga, E.; Berces, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 636.
- [350] Ziegler, T.; Folga, E. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *478*, 57.
- [351] Hutschka, F.; Dedieu, A.; Leitner, W. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1742.
- [352] Hutschka, F.; Dedieu, A.; Eichberger, M.; Fornika, R.; Leitner, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4432.
- [353] Milet, A.; Dedieu, A.; Kapteijn, G.; Koten, van G. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3223.
- [354] Milet, A.; Dedieu, A.; Canty, A. J. *Organometallics* **1997**, *16*, 5331.
- [355] Deng, L. Q.; Woo, T. K.; Cavallo, L.; Margl, P. M.; Ziegler, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6177.
- [356] Froese, R. D. J.; Musaev, D. G.; Morokuma, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1581.
- [357] Pavlov, M.; Siegbahn, P. E. M.; Blomberg, M. R. A.; Crabtree, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 548.
- [358] Niu, S. Q.; Thomson, L. M.; Hall, M. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4000.
- [359] Amara, P.; Volbeda, A.; Fontecilla-Camps, J. C.; Field, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4468.
- [360] Gutsul, E. I.; Belkova, N. V.; Sverdlov, M. S.; Epstein, L. M.; Shubina, E. S.; Bakhmutov, V. I.; GRibanova, T. N.; Minyaev, R. M.; Bianchini, C.; Peruzzini, M.; Zanobini, F. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2219.
- [361] Belkova, N. V.; Collange, E.; Dub, P.; Epstein, L. M.; Lledós, A.; Poli, R.; Revin, P. O.; Shubina, E. S.; Vorontsov, E. V. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 873.
- [362] Belkova, N. V.; Filippov, O. A.; Filin, A. M.; Teplitskaya, L. N.; Shmyrova, Y. V.; Gavrilenko, V. V.; Golubinskaya, L. M.; Bregadze, V. I.; Epstein, L. M.; Shubina, E. S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 3453.
- [363] Schneider, J. J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1068.
- [364] Ohff, A.; Kosse, P.; Baumann, W.; Tillack, A.; Kempe, R.; Görls, H.; Burlakov, V. V.; Rosenthal, U. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10399.

- [365] Fan, M. F.; Lin, Z. *Organometallics* **1997**, *16*, 494.
- [366] Delpech, F.; Sabo-Etienne, S.; Daran, J.-C.; Chaudret, B.; Hussein, K.; Marsden, C. J.; Barthelat, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6668.
- [367] Ng, S. M.; Lau, C. P.; Fan, M.-F.; Lin, Z. *Organometallics* **1999**, *18*, 2484.
- [368] Fan, M. F.; Lin, Z. *Organometallics* **1999**, *18*, 286.
- [369] Paterson, M. J.; Chatterton, N. P.; McGrady, G. S. *New J. Chem.* **2004**, *28*, 1434.
- [370] Luo, X. L.; Crabtree, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2527.
- [371] Delpech, F.; Sabo-Etienne, S.; Donnadieu, B.; Chaudret, B. *Organometallics* **1998**, *17*, 4926.
- [372] Esteruelas, M. A.; Oro, L. A.; Valero, C. *Organometallics* **1991**, *10*, 462.
- [373] Maseras, F.; Lledós, A. *Organometallics* **1996**, *15*, 1218.
- [374] Hussein, K.; Marsden, C. J.; Barthelat, J. C.; Rodriguez, V.; Conejero, S.; Sabo-Etienne, S.; Donnadieu, B.; Chaudret, B. *Chem. Commun.* **1999**, 1315.
- [375] Luo, X.-L.; Kubas, G. J.; Burns, C. J.; Bryan, J. C.; Unkefer, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1159.
- [376] Sato, M.; Tatsumi, T.; Kodama, T.; Hidai, M.; Uchida, T.; Uchida, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4447.
- [377] Fan, M.-F.; Jia, G.; Lin, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9915.
- [378] Luo, X. L.; Baudry, D.; Boydell, P.; Charpin, P.; Nierlich, M.; Ephritikhine, M.; Crabtree, R. H. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1511.
- [379] Nikonov, G. I.; Kuzmina, L. G.; Vyboishchikov, S. F.; Lemenovskii, D. A.; Howard, J. A. K. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2947.
- [380] Nikonov, G. I. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3353.
- [381] Nikonov, G. I. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *635*, 24.
- [382] Chen, W.; Shimada, S.; Tanaka, M. *Science* **2002**, *295*, 308.
- [383] Aullón, G.; Lledós, A.; Alvarez, S. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2002**, *41*, 1956.
- [384] Sherer, E. C.; Kinsinger, C. R.; Kormos, B. L.; Thompson, J. D.; Cramer, C. J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2002**, *41*, 1953.
- [385] Choi, S.-H.; Feng, J.; Lin, Z. *Organometallics* **2000**, *19*, 2051.
- [386] Lichtenberger, D. L. *Organometallics* **2003**, *22*, 1599.
- [387] Fan, M.-F.; Lin, Z. *Organometallics* **1998**, *17*, 1092.
- [388] Barea, G.; Maseras, F.; Jean, Y.; Lledós, A. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6401.
- [389] Maseras, F.; Morokuma, K. *J. Comput. Chem.* **1995**, *16*, 1170.
- [390] Britten, J.; Mu, Y.; Harrod, J. F.; Polowin, J.; Baird, M. C.; Samuel, E. *Organometallics* **1993**, *12*, 2672.
- [391] Sadow, A. D.; Tilley, T. D. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2003**, *42*, 803.
- [392] Sadow, A. D.; Tilley, T. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 643.
- [393] Harrod, J. F.; Ziegler, T.; Tschinke, V. *Organometallics* **1990**, *9*, 897.
- [394] Perrin, L.; Maron, L.; Eisenstein, O. *Inorg. Chem.* **2002**, *17*, 4355.
- [395] Iogansen, A. V., a *Vodorodnaya svyaz [Hydrogen Bond]* (Nauka, Moscou, 1981), p. 134.
- [396] Jeffrey, G. A., *Introduction to Hydrogen Bonding* (Oxford University Press, New York, Oxford, 1997).
- [397] Feldman, J. D.; Mitchell, G. P.; Nolte, J.-O.; Tilley, T. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11184.

Part V

Publicacions

Article I

Influence of Media and
Homoconjugated Pairing on Transition
Metal Hydride Protonation.
An IR and DFT Study
on Proton Transfer to
 $\text{CpRuH(CO)(PCy}_3\text{)}$

Influence of Media and Homoconjugate Pairing on Transition Metal Hydride Protonation. An IR and DFT Study on Proton Transfer to CpRuH(CO)(PCy₃)

Natalia V. Belkova,[†] Maria Besora,[‡] Lina M. Epstein,[†] Agustí Lledós,^{*‡}
Feliu Maseras,[‡] and Elena S. Shubina^{*‡}

Contribution from A. N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, 28 Vavilov Street, 119991 Moscow, Russia, and Departament de Química, Edifici Cn, Universitat Autònoma de Barcelona, 08193 Bellaterra, Spain

Received December 12, 2002; E-mail: agusti@klngon.uab.es

Abstract: The interaction of the ruthenium hydride complex CpRuH(CO)(PCy₃) (**1**) with proton donors HOR of different strength was studied in hexane and compared with data in dichloromethane. The formation of dihydrogen-bonded complexes (**2**) and ion pairs stabilized by hydrogen bonds between the dihydrogen ligand and the anion (**3**) was observed. Kinetics of the interconversion from **2** to **3** was followed at different (CF₃)₃COH concentrations between 200 and 240 K. The activation enthalpy and entropy values for proton transfer from the dihydrogen-bonded complex **2** to the (η^2 -H₂)-complex **3** ($\Delta H^\ddagger = 11.0 \pm 0.5$ kcal/mol and $\Delta S^\ddagger = -19 \pm 3$ eu) were obtained for the first time. The results of the DFT study of the proton transfer process, taking CF₃COOH and (CF₃)₃COH as a proton donors and introducing solvent effects in the calculation with the PCM method, are presented. The role of homoconjugate pairs [ROHOR]⁻ in the protonation is analyzed by means of the inclusion of an additional ROH molecule in the calculations. The formation of the free cationic complex [CpRu(CO)(PCy₃)(η^2 -H₂)]⁺ is driven by the formation of the homoconjugated anionic complex [ROHOR]⁻. Solvent polarity plays a significant role stabilizing the charged species formed in the process. The theoretical study also accounts for the dihydrogen release and production of CpRu(OR)(CO)(PCy₃), observed at temperatures above 250 K.

Introduction

In recent years the formation of "unconventional" intramolecular and intermolecular hydrogen bonds involving the hydride ligand as a proton acceptor has been reported.¹ This nonclassical bonding, also called dihydrogen bond, seems to have an activating effect on the metal hydride toward H/D exchange and possibly also toward catalytic hydrogenation.² The idea that these H \cdots H hydrogen-bonded complexes constitute important intermediates of transition metal hydride protonation has been subsequently proposed in a number of works^{3,4} and afterward found its experimental confirmation.^{5,6} For example, the ap-

plication of IR and/or NMR methods in a wide range of temperatures allowed the establishment of the existence of a slow equilibrium between M-H \cdots H-OR and [M-(η^2 -H₂)]⁺[OR]⁻ species in the case of RuH₂(dppm)₂,⁵ {MeC(CH₂PPh₂)₃}-Re(CO)₂H,⁶ and Cp^{*}Ru(PCy₃)H₃.⁷ In the latter study, where NMR experiments were performed using both toluene and a liquefied Freon mixture CDF₂Cl/CDF₃ (2:1) as solvents, it was realized that protonation takes place if the solvent polarity is large enough. Interestingly, both the Freon mixture and CH₂-Cl₂ possess similar dielectric constants which increase drastically by lowering the temperature. As a consequence, protonation occurs at low temperatures as a solvent-assisted process in contrast to nonpolar toluene, where only the M-H \cdots H-OR complex was observed.⁷

The above-mentioned studies of MH \cdots HOR complexes fit well into the received concept of proton transfer mechanism where the dihydrogen bond formation is the first stage. Usually, in the second stage the hydrogen-bonded complex is converted into an ion pair, leading finally to free ions. In case of transition metal hydrides the process can be visualized as shown in

[†] A. N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds.

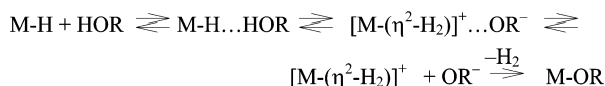
[‡] Universitat Autònoma de Barcelona.

- (1) For reviews on the dihydrogen bonding see: (a) Crabtree, R. H.; Siegbahn, P. E. M.; Eisenstein, O.; Rheingold, A. L.; Koetzle, T. F. *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 348. (b) Shubina, E. S.; Epstein, L. M. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *231*, 165. (c) Custelcean, R.; Jackson, J. S. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1963. (d) Epstein, L. M.; Belkova, N. V.; Shubina, E. S. In *Recent Advances in Hydride Chemistry*; Peruzzini, M., Poli, R., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 2001; Chapter 14, pp 391–418.
- (2) Morris, R. H. In *Recent Advances in Hydride Chemistry*; Peruzzini, M., Poli, R., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 2001; Chapter 1, pp 1–38.
- (3) Wessel, E.; Lee, J. C.; Peris, E.; Yap, G. P.; Fortin, J. B.; Ricci, J. S.; Sini, G.; Albinati, A.; Koetzle, T. F.; Eisenstein, O.; Rheingold, A. L.; Crabtree, R. H. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2507.
- (4) Shubina, E. S.; Belkova, N. V.; Krylov, A. N.; Vorontsov, E. V.; Epstein, L. M.; Gusev, D. G.; Niedermann, M.; Berke, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1105.
- (5) Ayllón, J. A.; Gervaux, C.; Sabo-Etienne, S.; Chaudret, B. *Organometallics* **1997**, *16*, 2000.

(6) Shubina, E. S.; Belkova, N. V.; Bakhmutova, E. V.; Vorontsov, E. V.; Bakhmutov, V. I.; Ionidis, A. V.; Bianchini, C.; Marvelli, L.; Peruzzini, M.; Epstein, L. M. *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *280*, 302.

(7) Gruendeman, S.; Ulrich, S.; Limbach, H.-H.; Golubev, N. S.; Denisov, G. S.; Epstein, L. M.; Sabo-Etienne, S.; Chaudret, B. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 2550.

Scheme 1



Scheme 1. If the cationic dihydrogen complex $[\text{M}-(\eta^2\text{-H}_2)]^+$ is unstable, the alkoxy complex M-OR would be the final product.^{4–6}

In our recent study⁸ of low-temperature (200–250 K) dihydrogen bonding and proton transfer to $\text{CpRuH}(\text{CO})(\text{PCy}_3)$ (**1**) in the low polar media of dichloromethane we have found for the first time experimental evidence of the formation of the hydrogen bond-stabilized ion pair **3**. Moreover, slow interconversion of an $\text{H}\cdots\text{H}$ hydrogen-bonded complex **2a** into a hydrogen-bonded ion pair **3** was shown to be the rate-limiting step of the proton transfer reaction and was followed in the case of PFTB at 200 K. However in dichloromethane at temperatures above 220 K both hydrogen-bonded ion pair **3** and free cationic dihydrogen complex **4** easily lose dihydrogen, producing alkoxy complexes **6**.

The role of homoconjugate ions ($[\text{X}\cdots\text{H}\cdots\text{X}]^{\text{or-}}$) in organic chemistry is well known. Recently its importance in the protonation equilibria has been recognized for organometallic systems.^{9,10} Norton et al.⁹ have justified that the protonation of $\text{CpHW}(\text{CO})_2\text{PMe}_3$ by PhNH_3^+ occurs despite the weak acidic character of PhNH_3^+ because of homoconjugate pair formation between PhNH_3^+ and its conjugate base PhNH_2 . The production of $[\text{PhNH}_2\cdots\text{H}\cdots\text{H}_2\text{NPh}]^+$ has been considered the driving force of the protonation reaction. In our previous study of the protonation of **1** by TFA we pointed out that the dissociation of the ionic pair **3** into the free cationic complex **4** is assisted by the formation of homoconjugate ions $[\text{RO}\cdots\text{H}\cdots\text{OR}]^-$ (**5**).⁸ Such organic complexes with symmetric or quasi-symmetric ionic hydrogen bonds are known as the most stable species in solution whose features have been studied.¹¹

The first computational study on dihydrogen bonding appeared almost simultaneously to the experimental ones,¹² and since then, dihydrogen bonding attracts considerable attention of theoreticians.¹³ The nature and geometrical and energetic features of dihydrogen-bonded complexes have been thoroughly studied. In the very recent work of Alkorta et al.¹⁴ the influence of proton donor strength on structural, energetic, and IR spectroscopic properties of model $\text{X-H}\cdots\text{H-M}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$) complexes was studied. Nevertheless the role of dihydrogen-bonded complexes as intermediates in protonation reaction is

considered only in a few theoretical works.^{15–17} Modeling the protonation of $\text{CpRuH}(\text{CO})(\text{PH}_3)$ by H_2O , CF_3OH , and H_3O^+ , Scheiner et al.¹⁶ obtained dihydrogen-bonded or nonclassical $(\eta^2\text{-H}_2)$ cationic complexes depending on the proton donor strength. The critical role of proton donor acidity was lately recognized by Lau et al.,¹⁷ but to our knowledge there is no work where the roles of solvent and of homoconjugate anion complexes have been taken into account for transition metal hydride protonation, although they have been extensively studied for organic systems.¹⁸

Here we treat the influence of media polarity on the proton transfer to **1** both experimentally and theoretically. The use of nonpolar hexane instead of low-polar dichloromethane in the IR study increases the stability of all species, allowing us to look deeper into the mechanism of proton transfer to hydrides. The results of the kinetic study in hexane utilizing a wider temperature (200–250 K) and concentration range (in comparison to our previous study⁸) presented in this paper gave for the first time the activation enthalpy and entropy of conversion of the $\text{H}\cdots\text{H}$ bonded complex **2** into the ion pair **3** and revealed very interesting peculiarities of this proton transfer process in nonpolar media. Introduction of solvent effects into DFT calculations showed the stabilizing role of solvent in the protonation process and explained the experimental findings. Calculation of the protonation reaction with participation of dimeric $(\text{ROH})_2$ species demonstrates the role played by homoconjugate pairs stabilizing the protonation products.

Experimental Section

The hydride $\text{CpRuH}(\text{CO})\text{PCy}_3$ (**1**) studied in this work was prepared as described.¹⁹ Fluorinated alcohols were from P&M company (Moscow). All manipulations were performed in an atmosphere of dry argon using standard Schlenk techniques. Hexane was dried by refluxing over sodium and distilled under dry argon prior to use. IR measurements were carried out on a “Specord M82” spectrometer in 0.1 cm CaF_2 cells. The study of hydrogen bonds was carried out in the range of XH-stretching vibrations of proton donors in low concentration ($C = 1 \times 10^{-3}$ to 1×10^{-2} mol L^{-1}) in the presence of the hydride excess ($C = 10^{-1}$ to 2×10^{-2} mol L^{-1}). Positions of the band $\nu_{\text{XH}\cdots\text{HRu}}$ correspond to their center of gravity ($s = \pm 3$ cm^{-1}). Studies in the range of stretching vibrations of carbonyl ligands (ν_{CO}) were carried out in the presence of equimolar amounts and of excess of proton donors.

Low-temperature IR measurements were carried out in a Carl Zeiss Jena cryostat in the temperature range 200–300 K using a stream of liquid nitrogen. The accuracy of temperature adjustment was ± 0.5 K. To suppress the reaction, reagents were mixed at low temperatures. Then the cold solution was transferred into the cryostat precooled to a required temperature. The reaction between hydride **1** and PFTB was studied by following the increase of the carbonyl stretch at 1978 cm^{-1} corresponding to hydrogen-bonded ion pair **3**. A representative set of spectral changes is shown in Figure 2. The first-order rates were obtained by plotting $\ln(A_\infty - A_t)$ versus time. Fitting of eq 3 to obtain k_2 and k_{-2} values was done using STATISTICA software²⁰ ($n = 8$, $R = 0.91–0.97$).

(8) Belkova, N. V.; Ionidis, A. V.; Epstein, L. M.; Shubina, E. S.; Gruenedemann, S.; Golubev, N. S.; Limbach, H.-H. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1753.

(9) (a) Papish, E. T.; Rix, F. C.; Spetseris, N.; Norton, J. R.; Williams, R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12235. (b) Papish, E. T.; Magee, M. P.; Norton, J. R. In *Recent Advances in Hydride Chemistry*; Peruzzini, M., Poli, R., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 2001; Chapter 2, pp 39–74.

(10) Fong, T. P.; Forde, C. E.; Lough, A. J.; Morris, R. H.; Rigo, P.; Rocchini, E.; Stephan, T. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 4475.

(11) (a) Castaneda, J. P.; Denisov, G. S.; Shreiber, V. M. *J. Mol. Struct.* **2001**, *560*, 150. (b) Driehko, N. V.; Kerenskaya, G. I.; Shreiber, V. M. *J. Mol. Structure* **1999**, *304*, 73. (c) Yuchnevich, G. V.; Tarakanova, E. G.; Maiorov, V. D.; Librovich, N. B. *J. Mol. Struct.* **1992**, *265*, 237.

(12) Liu, Q.; Hoffmann, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10108.

(13) For recent reviews of theoretical work on dihydrogen bonding see: (a) Alkorta, I.; Rozas, I.; Elguero J. *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 163. (b) Maseras, F.; Lledós, A.; Clot, E.; Eisenstein, O. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 615. (c) Clot, E.; Eisenstein, O.; Lee, D. H.; Crabtree, R. H. In *Recent Advances in Hydride Chemistry*; Peruzzini, M., Poli, R., Eds.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2001; Chapter 3, pp 75–88.

(14) Alkorta, I.; Elguero, J.; Mo, O.; Yañez, M.; Del Bene, J. E. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 9325.

(15) Orlova, G.; Scheiner, S.; Kar, T. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 514.

(16) Orlova, G.; Scheiner, S. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 4813.

(17) Chu, H. S.; Xu, Z.; Ng, S. M.; Lau, C. P.; Lin, Z. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 993.

(18) Scheiner, S. *Hydrogen Bonding: A Theoretical Perspective*; Oxford University Press: New York, 1997.

(19) (a) Chinn, M. S.; Heinekey, D. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5166. (b) Chinn, M. S.; Heinekey, D. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5865.

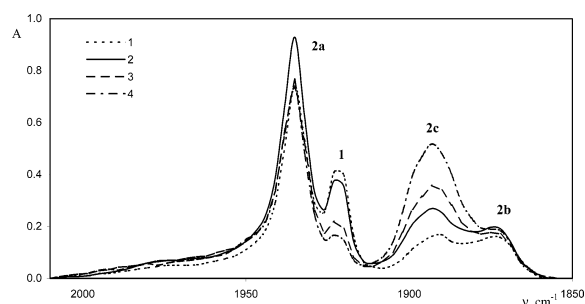


Figure 1. IR spectra in the ν_{CO} range of CpRuH(CO)(PCy₃) (**1**) (0.004 mol L⁻¹) in the presence of excess PFTB at 220 K in hexane; ratio **1**/PFTB = 1:6 (**1**), 1:8 (**2**), 1:12 (**3**), 1:16 (**4**).

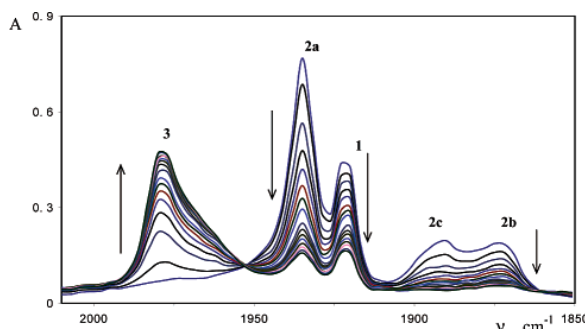


Figure 2. Time-dependent IR spectra in the ν_{CO} range of CpRuH(CO)(PCy₃) (**1**) (0.004 mol L⁻¹) in the presence of 6 equiv of PFTB at 220 K in hexane (over 30 min period).

Computational Details

Calculations were performed with the Gaussian 98 series of programs.²¹ Density functional theory (DFT) was applied with the B3LYP functional.²² Effective core potentials (ECPs) were used to represent the innermost electrons of the ruthenium atom as well as the electron core of phosphorus atom.²³ The basis set for the Ru and P atoms was that associated with the pseudopotential,²³ with a standard double- ζ LANL2DZ contraction,²¹ supplemented in the case of P with a set of d-polarization functions.²⁴ A 6-31G(d,p) basis was used for hydrogen, oxygen, and carbon atoms directly bonded to the metal, while a 6-31G basis set was used for the rest of the atoms in the system.²⁵ Solvent effects were taken into account by means of polarized continuum model (PCM) calculations²⁶ using standard options.²¹ Free energies of solvation were calculated with dichloromethane ($\epsilon = 8.93$)

Table 1. Dependence of IR ν_{CO} Absorptions on Proton Donor Used for Dihydrogen-Bonded Complex **2a**, Ion Pair **3**, and Alkoxo Complex **6**, in Hexane and Dichloromethane^a

HA	$\nu_{\text{CO}}(\mathbf{2a})$, cm ⁻¹	$\nu_{\text{CO}}(\mathbf{3})$, cm ⁻¹	$\nu_{\text{CO}}(\mathbf{4})$, cm ⁻¹	$\nu_{\text{CO}}(\mathbf{6})$, cm ⁻¹
Hexane, $\nu_{\text{CO}}(\mathbf{1}) = 1920$ cm ⁻¹				
HFIP	1931	1972		1946
PFTB	1935	1978		1955
TFA	1940	2004		1963
Dichloromethane, ^a $\nu_{\text{CO}}(\mathbf{1}) = 1890$ cm ⁻¹				
PFTB		1960		1944
TFA		1996	2020	1957
HBF ₄			2020	

^a Data from ref 8.

and *n*-heptane ($\epsilon = 1.92$) as solvents, keeping the geometry optimized for the gas phase species (single-point calculations). For technical reasons, due to the program limitations, it has not been possible to perform calculations in *n*-hexane. However, close values of the dielectric constant were obtained for both solvents ($\epsilon(\text{hexane}) = 2.0$, $\epsilon(\text{heptane}) = 1.92$), suggesting the results for both solvents must be very similar.

Results and Discussion

Hydrogen Bonding and Protonation of 1 in Hexane. The hydride **1** is of moderate basicity ($E_{\text{H}}^{\text{1d},27} = 1.02$) and forms medium strength ($\Delta H^{\circ} = -5.1/-7.3$ kcal/mol) hydrogen bonds with fluorinated alcohols.⁸ The values of $\Delta H^{\circ} = -7.3$ kcal/mol and of $\Delta S^{\circ} = -21.6$ cal K⁻¹ mol⁻¹ have been determined for the dihydrogen-bonded complex of **1** with PFTB in hexane from the temperature dependence of formation constants K_1 obtained from ν_{CO} intensity changes at 200–250 K.⁸

This hydride exhibits in hexane a quite narrow ($\Delta\nu_{1/2} = 7$ cm⁻¹) band $\nu_{\text{CO}}(\mathbf{1})$ at 1920 cm⁻¹. Upon addition of a proton donor, a new band belonging to the hydrogen-bonded complex **2a** arises immediately at higher frequency, which does not overlap with the $\nu_{\text{CO}}(\mathbf{1})$ band. The position of this $\nu_{\text{CO}}(\mathbf{2a})$ band depends on the complex strength: the more stable the hydrogen-bonded complex, the larger the band shift (Table 1).

Studying the interaction of **1** with PFTB at different alcohol concentrations surprisingly we observed another new band $\nu_{\text{CO}}(\mathbf{2b})$ at 1872 cm⁻¹. Such low-frequency shift (-48 cm⁻¹) is typical for hydrogen bonding to a carbonyl group,²⁸ and we believe this band belongs to the hydrogen-bonded complex **2b** (Scheme 2). At 6-fold PFTB excess (and higher) another band arises at 1892 cm⁻¹ (Figure 1), which belongs to the hydrogen-bonded complex **2c** between **1** and two PFTB molecules (Scheme 2). This situation is similar to what we observed for the ν_{NO} band of rhenium hydride ReH₂(CO)(NO)(PEt₃)₂.²⁹ This hydride formed hydrogen-bonded complexes of ReH \cdots HOR and NO \cdots HOR types, which appeared in the IR spectra as two new bands shifted to higher and lower frequencies relative to the ν_{NO} band of the free hydride. The hydrogen-bonded complex with two alcohol molecules contained both H \cdots H and NO \cdots H bonds, and its ν_{NO} band appeared in the spectra 20 cm⁻¹ higher than the ν_{NO} band in the ReNO \cdots HOR complex.²⁹

(20) STATISTICA for Windows [Computer program manual]; StatSoft, Inc.: Tulsa, OK, 1999.

(21) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A., Jr.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Gonzalez, C.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. *Gaussian 98*; Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA, 1998.

(22) (a) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785. (b) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648. (c) Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623.

(23) (a) Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299. (b) Wadt, W. R.; Hay, P. J. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 284.

(24) Höllwarth, A.; Böhme, M.; Dapprich, S.; Ehlers, A. W.; Gobbi, A.; Jonas, V.; Köhler, K. F.; Stegmann, R.; Veldkamp, A.; Frenking, G. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *208*, 237.

(25) (a) Francl, M. M.; Pietro, W. J.; Hehre, W. J.; Binkley, J. S.; Gordon, M. S.; Defrees, D. J.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 3654. (b) Hehre, W. J.; Ditchfield, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257. (c) Hariharan, P. C.; Pople, J. A. *Theor. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213.

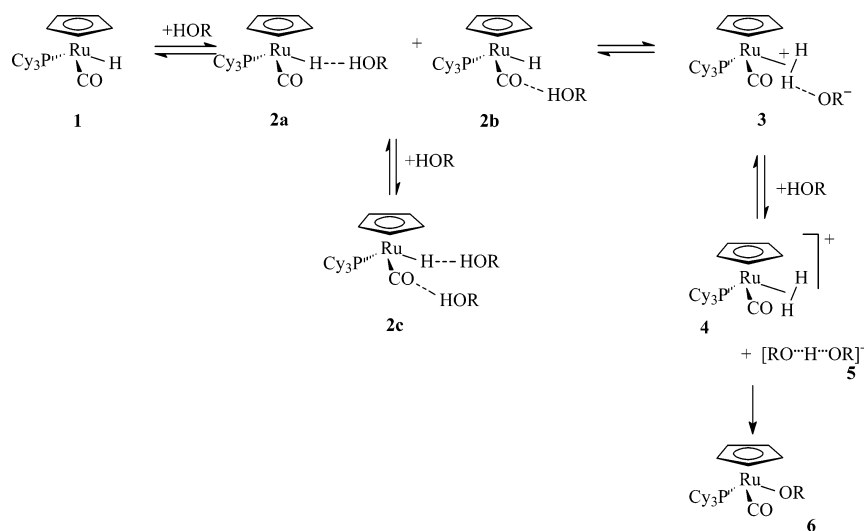
(26) (a) Tomasi, J.; Persico, M. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2027. (b) Amovilli, C.; Barone, V.; Cammi, R.; Cancès, E.; Cossi, M.; Mennucci, B.; Pomelli, C. S.; Tomasi, J. *Adv. Quantum Chem.* **1998**, *32*, 227.

(27) Iogansen, A. V. *Theor. Experim. Khim.* **1971**, 302–320.

(28) (a) Kazarian, S. G.; Hamley, P. A.; Poliakov, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 994. (b) Kazarian, S. G.; Hamley, P. A.; Poliakov, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9069. (c) Hamley, P. A.; Kazarian, S. G.; Poliakov, M. *Organometallics* **1994**, *13*, 1767.

(29) Belkova, N. V.; Shubina, E. S.; Gutsul, E. I.; Epstein, L. M.; Nefedov, S. E.; Eremenko, I. L. *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *610*, 58.

Scheme 2



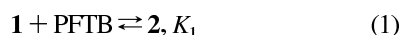
Similarly to the situation in dichloromethane,⁸ the interaction does not stop at this point and all the ν_{CO} bands of the hydrogen-bonded complexes decrease in time, while the high-frequency ν_{CO} band of the hydrogen-bonded ion pair **3** appears and grows (Figure 2). The position of the ν_{CO} (**3**) band depends on the nature of the proton donor used. As can be seen from the data in Table 1, a weaker proton donor having a more basic conjugated anion produces a larger low-frequency shift from the position of the ν_{CO} (**4**) band of the free cationic dihydrogen complex, which can be associated with a stronger hydrogen-bonding interaction within the corresponding ion pair: TFA < PFTB < HFIP.

The strength of the proton donor determines not only the strength of the hydrogen-bonding interaction in **2** and **3** but also the protonation reaction rate and the time of the equilibrium $\mathbf{2} \leftrightarrow \mathbf{3}$ settlement. While the formation of ion pair **3** by the reaction of **1** with TFA at 200 K proceeds almost immediately, it takes about 1 h in the case of PFTB and even longer (3–4 h) in the case of HFIP at the same temperature. So, we concentrated our efforts on studying the kinetics of proton transfer from **2** to **3** in hexane using PFTB as a proton donor, which gives reaction rates optimal for measurement by conventional IR techniques with some freedom to change the reaction conditions such as temperature and concentration of the reagents.

Kinetics of Proton Transfer in Hexane. We studied the kinetics of protonation of **1** by PFTB at 200–240 K (with 10 K steps); concentrations used were 0.003–0.010 mol/L for **1** and 0.006–0.080 mol/L for the alcohol.

Despite the diversity of hydrogen-bonded species, the proton transfer process in Scheme 2 can be simplified into two consecutive equilibrium steps: $\mathbf{1} + \text{PFTB} \rightleftharpoons \mathbf{2} \rightleftharpoons \mathbf{3}$. From the kinetic point of view this represents a typical reaction with so-called rapid preequilibrium.

diffusion-controlled first stage:



rate-limiting step:



We studied the kinetics of this reaction following the intensity

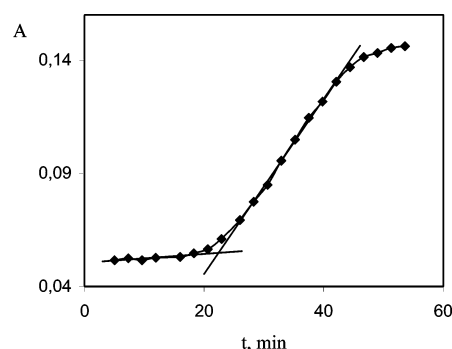


Figure 3. Kinetic curve for the reaction of CpRuH(CO)(PCy₃) (**1**) (0.004 mol L⁻¹) with 2 equiv of PFTB at 240 K in hexane.

changes of the ν_{CO} (**3**) band, which gave the same results as ν_{CO} (**1**) and ν_{CO} (**2a**).

Unexpectedly we found that at low alcohol concentration an induction period t_{ind} exists, as one can see from the representative kinetic curve in Figure 3. This induction period t_{ind} (determined as depicted in Figure 3) gets shorter with the increase of PFTB concentration and almost disappears at 6-fold alcohol excess at 220 K (Figure 4a). Moreover the increase of total concentrations of reagents (from 0.003 to 0.004 and 0.005 mol/L of **1** at 240 K) keeping the hydride–PFTB ratio at 1:5 leads to disappearance of the induction period, as does a temperature increase.

The observed rate constants k_{obs} were determined from the plots of $\ln(A_{\infty} - A_t)$ versus time considering only the part of the kinetic curve after the induction period. It appeared that k_{obs} becomes independent of PFTB concentration at the same concentration as t_{ind} disappears (Figure 4b).

The explanation of this phenomenon can be proposed on the basis of the comparison of the hexane and dichloromethane properties. The rather polar medium, in which proton transfer is usually studied, preferentially stabilizes the ion pair, causing proton transfer toward the base.¹⁸ Dichloromethane is indeed a rather polar solvent, whose dielectric constant increases dramatically by lowering the temperature.⁷ Dichloromethane molecules easily create a polar shell around the hydrogen-bonded complex,

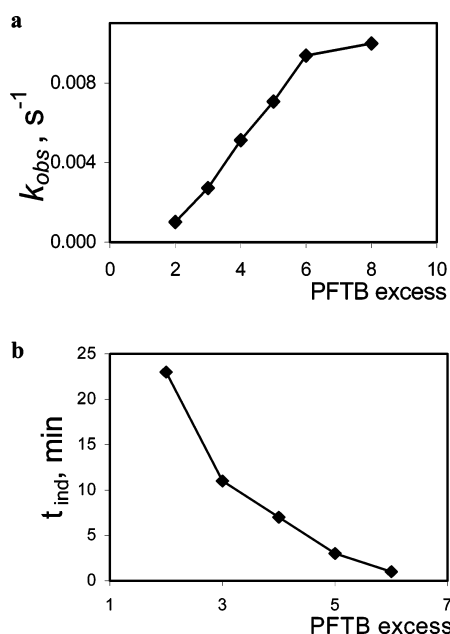


Figure 4. Influence of alcohol concentration on the induction period t_{ind} (a) and rate constant k_{obs} (b) for the reaction of CpRuH(CO)(PCy₃) (**1**) (0.004 mol L⁻¹) with PFTB at 220 K in hexane.

which assists proton transfer by increasing local polarity.³⁰ In the case of nonpolar solvents such as hexane the oriented polarization of the solvent molecules assists proton transfer impossible in the gas phase.³¹ In addition, we suppose that the orientation of the alcohol molecules can take place increasing the shell polarity around the hydrogen-bonded complex. At low proton donor concentrations such organization probably takes some time, being the cause of the existence of the induction period.

The observed rate constant in the present case can be described by eq 3.

$$k_{\text{obs}} = k_2 \left(\frac{K_1[\text{HA}]}{1 + K_1[\text{HA}]} \right) + k_{-2} \quad (3)$$

Fitting this equation gives real values for the k_2 and k_{-2} rate constants, which are 5.4×10^{-2} and $1.1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, respectively, at 240 K. Correspondingly, the equilibrium constant $K_2 = k_2/k_{-2}$ (eq 2) is equal to 49. Unfortunately at lower temperatures we observed that the reaction does not reach equilibrium. Instead at some point the intensity of the $\nu_{\text{CO}}(\mathbf{3})$ band decreases probably due to the low solubility and the precipitation of the ion-paired complex **3**. This fact precluded us from determining K_2 values at other temperatures. Nevertheless, we were able to estimate k_2 values taking into account that k_{-2} is at least 2 orders of magnitude less than k_2 and can be neglected. So, obtained in this way the k_2 values range from $5.4 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ at 240 K to $4.5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ at 200 K. These data allow us to use the Eyring plot (Figure 5) and calculate (eq 4) for the first time the enthalpy and entropy of activation for proton transfer from the dihydrogen-bonded complex to the ($\eta^2\text{-H}_2$)-complex: $\Delta H^\ddagger = 11.0 \pm 0.5 \text{ kcal/mol}$ and $\Delta S^\ddagger = -19 \pm 3 \text{ eu}$.

(30) Golubev, N. S.; Schenderovich, I. G.; Smimov, S. N.; Denisov, G. S.; Limbach, H.-H. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 492

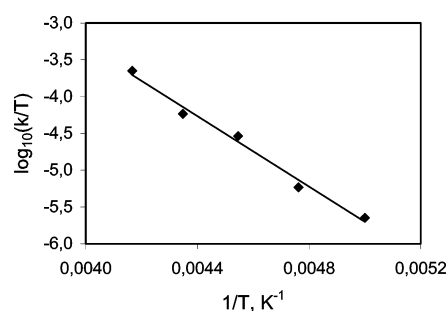


Figure 5. Eyring plot of $\log(k_2/T)$ vs $1/T$ for transformation of CpRu(CO)(PCy₃)H \cdots HOC(CF₃)₃ (**2a**) into [CpRu(CO)(PCy₃)($\eta^2\text{-H}_2$)]⁺ \cdots OC(CF₃)₃ (**3**).

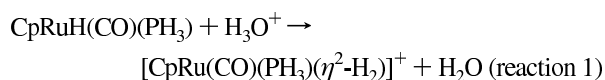
$$\log(k_2/T) = -\frac{\Delta H^\ddagger}{4.576T} + \frac{\Delta S^\ddagger}{4.576} + 10.319 \quad (4)$$

The free energy of activation of the proton transfer ΔG^\ddagger at 200 K is slightly higher in hexane (14.8 kcal/mol) than in dichloromethane (14.1 kcal/mol),⁸ in agreement with theoretical findings (see below). The major difference observed when moving from dichloromethane to hexane solvents is the decrease in the stability of the dihydrogen-anion ion pair (found both experimentally and theoretically) and the increase of the energy barrier in the charge separation process, shown theoretically.

Theoretical Study of the Proton Transfer. The large amount of experimental data accumulated for the protonation of CpRuH(CO)(PR₃) complexes makes them a very good target to perform a theoretical study of the factors governing the transition metal-hydride protonation. First of all we will present the results for the bimolecular reaction in the gas phase and we will analyze further how they are modified when solvent effect and homoconjugate pairs are taken into account.

Proton Transfer in the Gas Phase. We have considered the interaction of CpRuH(CO)(PH₃) (**1t**) with H₃O⁺, CF₃COOH (TFA), and (CF₃)₃COH (PFTB) as proton donors of different strength. As several structures had been calculated in the theoretical study of Orlova and Scheiner,¹⁶ this preliminary study will also serve to evaluate our methodology.

When the strong acid H₃O⁺ is placed near **1t**, a proton transfer to the hydride takes place without barrier and the dihydrogen complex [CpRu(CO)(PH₃)($\eta^2\text{-H}_2$)]⁺ (**4t**) is formed. The optimized geometries of **1t** and **4t** are depicted in Figure 6. In agreement with the previous study no dihydrogen-bonded intermediate is found. It is known that **1** forms a stable cationic dihydrogen complex under the action of HBF₄.¹⁹ The same result was obtained for the complex CpRuH(CO)(P^tPr₃).³² Although the presence of traces of the *trans*-dihydrido isomer have been reported,³² it was found 3.5 kcal/mol less stable than **1t** in the previous study, and we have not considered it. The reaction



is very exothermic. Products are found 48.1 kcal/mol below reactants.

(31) Denisov, G. S.; Kulbida, A. I.; Mikhchev, V. A.; Rumynskaya, I. G.; Shreiber, V. M. *J. Mol. Liq.* **1983**, *26*, 159.

(32) Esteruelas, M. A.; Gómez, A. V.; Lahoz, F. J.; López, A. M.; Oñate, E.; Oro, L. A. *Organometallics* **1996**, *15*, 3423.

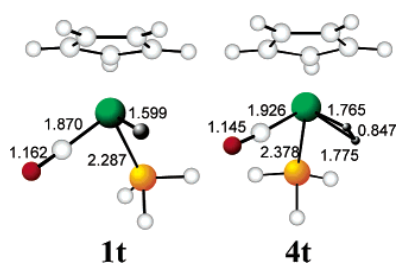


Figure 6. Optimized geometries of CpRuH(CO)(PH₃) (**1t**) and [CpRu(CO)(PH₃)(η²-H₂)]⁺ (**4t**).

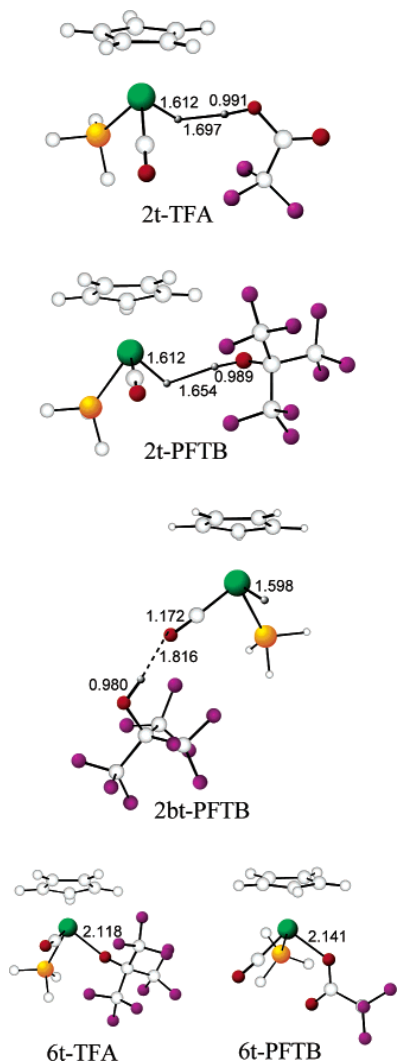


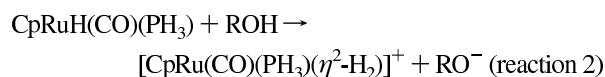
Figure 7. Optimized geometries of CpRuH(CO)(PH₃)⋯CF₃COOH (**2t-TFA**), CpRuH(CO)(PH₃)⋯(CF₃)₃COH (**2t-PFTB**), CpRuH(CO)(PH₃)⋯(CF₃)₃COH (**2bt-PFTB**), CpRu(CO)(PH₃)(OCOCF₃) (**6t-TFA**), and CpRu(CO)(PH₃)(OC(CF₃)₃) (**6t-PFTB**).

When weaker proton donors such as TFA and PFTB are placed near **1t**, the optimization leads to the dihydrogen-bonded complexes **2t-TFA** and **2t-PFTB**, respectively. Both complexes present similar geometries, shown in Figure 7. The formation of the hydrogen bond between the hydride and the proton is reflected in the lengthening of the Ru-H and O-H bond distances from their values in the isolated compounds (Ru-H,

1.599 Å in **1t**; O-H, 0.972 Å in TFA and 0.971 Å in PFTB). Our structures compare well with that previously reported for CF₃OH.¹⁶ The thermodynamics of the dihydrogen bond formation with both proton donors is similar. In the gas phase, ΔE values of -8.4 and -9.7 kcal/mol are found for TFA and PFTB, respectively. These values compare well with calculated values reported in the literature for this kind of interaction.^{1,13} However, our calculated value for PFTB is higher than the experimental value of **1** in hexane (ΔH° = -7.3 kcal/mol).

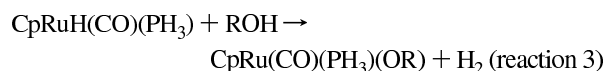
We have also considered the possibility of formation of a CO⋯HOR hydrogen bond. Starting the optimization with a PFTB molecule in the carbonyl region, we have obtained the structure **2bt-PFTB** (Figure 7), which corresponds to the proposed hydrogen-bonded complex **2b**. The formation of the hydrogen bond involving the carbonyl ligand is reflected in the lengthening of the CO bond distance from its value in **1t** (1.172 Å in **2bt-PFTB**, 1.162 Å in **1t**). The binding energy of this CO⋯HOR hydrogen bond (-8.4 kcal/mol) indicates that it is of similar strength to the MH⋯HOR dihydrogen bond and thus that the carbonyl and hydrogen ligands can compete as hydrogen bond acceptor sites.

Our results indicate that in the case of poor or moderate proton donors, a dihydrogen-bonded intermediate is initially formed in the protonation pathway. In the next step, proton transfer from ROH to CpRuH(CO)(PH₃) should lead to the formation of the ionic pair [CpRu(CO)(PH₃)(η²-H₂)]⁺⋯OR⁻. We have searched for this minimum, but all attempts to find it ended up in the dihydrogen-bonded complexes **2t-TFA** and **2t-PFTB**. Thus, in the gas phase the conjugate OR⁻ bases are so strong that they pull the proton from the dihydrogen complex and no minimum like **3** is found. Considering the cationic dihydrogen complex and the anion infinitely apart we have calculated the thermodynamics of the proton transfer reaction:



As expected, due to the net charge creation in the reaction (neutral reactants and +1 and -1 products), this process is extremely unfavorable in the gas phase. Products are found 107.7 kcal/mol (for CF₃COOH) and 111.5 kcal/mol (for (CF₃)₃COH) above the reactants.

It has been observed that at temperatures above 220 K **4** loses a dihydrogen molecule and alkoxy complexes **6** are produced. The protonation of similar hydride CpRuH(CO)(PⁱPr₃) with HBF₄ in acetone leads to [CpRu(η¹-OC(CH₃)₂)(CO)(PⁱPr₃)]⁺ by releasing H₂.³² We have optimized the geometries of the complexes CpRu(CO)(PH₃)(OCOCF₃) (**6t-TFA**) and CpRu(CO)(PH₃)(OC(CF₃)₃) (**6t-PFTB**) (Figure 7). The feasibility of the dihydrogen elimination can be appreciated looking at the thermodynamics of the reaction



Products are found 6.8 kcal/mol below the reactants for ROH = TFA and 2.7 kcal/mol above for ROH = PFTB.

Gas phase results show the dependence of the proton transfer to a metal hydride on the proton donor strength.¹⁶ For a strong proton donor there is no energy barrier for the protonation, whereas moderate proton donors form complexes of H⋯H

bonding type, but are unable to overcome the huge barrier required for the formation of the dihydrogen complex **3** in the gas phase. In the next section we will show how solvent assists the proton transfer.

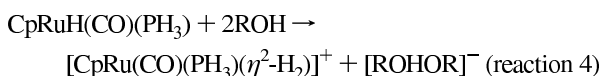
Solvent Effects. We have calculated the thermodynamics of reaction 1 in *n*-heptane and dichloromethane. Both solvents stabilize preferentially the smallest charged species (H₃O⁺), leading to a decrease of the exothermicity. In *n*-heptane products are found 26.6 kcal/mol below the reactants, and in the more polar dichloromethane 13.6 kcal/mol below the reactants.

We have performed solvent calculations for all the species found in the gas phase study with TFA and PFTB proton donors. Formation energies of the dihydrogen-bonded species change only slightly when the solvent is taken into account, but in all cases the interaction energy between the transition metal hydride and the proton donor decreases when the polarity of the solvent increases. Values of -5.2 and -2.4 kcal/mol have been obtained for **2t-TFA** in *n*-heptane and dichloromethane, respectively. For **2t-PFTB** the calculated values are -5.6 kcal/mol in heptane and -2.4 kcal/mol in dichloromethane. The calculated value for **2t-PFTB** in heptane is in reasonable agreement with the experimental value in hexane ($\Delta H^\circ = -7.3$ kcal/mol). Thus, theoretical values obtained in the gas phase overestimated the strength of the H \cdots H interaction. The binding energies for the CO \cdots HOR hydrogen-bonded complex **2bt-PFTB** in heptane and dichloromethane are -4.9 and -3.2 kcal/mol, respectively. These solution values do support the coexistence of the dihydrogen-bonded complex **2a** with the hydrogen-bonded complex **2b**, as suggested by the IR study (Figure 1).

As expected, polar solvents stabilize charged species, and the strongest effect introduced by the solvent is on the relative stabilities of the charged species **4t** and OR⁻. The thermodynamics of reaction 2 is dramatically changed. **4t** + CF₃COO⁻ are found 64.6 and 22.1 kcal/mol above the reactants, in heptane and dichloromethane, respectively. Values for **4t** + (CF₃)₃CO⁻ are 72.5 kcal/mol (heptane) and 32.1 kcal/mol (dichloromethane). We must point out that even considering the strongest proton donor (TFA) and the more polar solvent (dichloromethane), the solvent-separated ions are still 22.1 kcal/mol above the reactants. With this result, we cannot account for the observation of dihydrogen complexes in solution.

Given the electroneutrality of reaction 3, solvent effects are not very important for this process. The stability of the products slightly decreases increasing the solvent polarity. **6t-TFA** lies 5.5 kcal/mol below the reactants in heptane and 4.2 kcal/mol in dichloromethane. **6t-PFTB** is found 6.0 and 8.1 kcal/mol above the reactants, in heptane and dichloromethane, respectively.

Role of Homoconjugate Anionic Species [ROHOR]⁻. To investigate the possibility that homoconjugate ions play a role in the protonation, we have theoretically studied the proton transfer reaction with participation of two ROH molecules of the proton donor, both in the gas phase and in solution. After the proton transfer takes place a [ROHOR]⁻ anion will be present in the media. The overall reaction is



CF₃COOH As Proton Donor. There are multiple possibilities for hydrogen bonding in a system with the metal hydride **1**

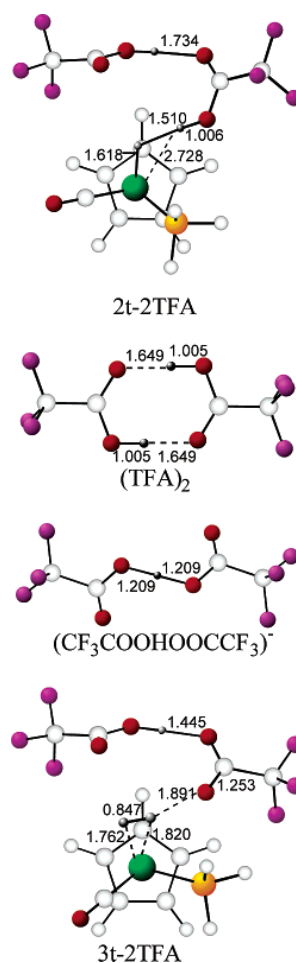


Figure 8. Optimized geometries of CpRuH(CO)(PH₃) \cdots (CF₃COOH)₂ (**2t-2TFA**), (CF₃COOH)₂, [CpRu(CO)(PH₃)(η^2 -H₂)]⁺ \cdots [CF₃COOHOOCCF₃]⁻ (**3t-2TFA**), and [CF₃COOHOOCCF₃]⁻.

and two molecules of TFA. As we are interested in [ROHOR]⁻ anion formation, we have not performed a systematic search of all the minima, but we have taken as a starting point the optimized geometry of **2t-TFA** and placed a new molecule of the acid forming a hydrogen bond with the carbonylic oxygen of the former. In this way we have found the dihydrogen-bonded complex **2t-2TFA**, in which H \cdots H and O \cdots H hydrogen bonds are present (Figure 8a). An energy scheme with the relative energies of all the species involved in the proton transfer with the TFA dimer is depicted in Figure 9. The zero of energy in this figure corresponds to the hydride **1t**, with two CF₃COOH molecules infinitely apart. The dihydrogen-bonded complex is found 24.5 kcal/mol below the reactants. The extra stabilization with respect to the monomer case is due to the hydrogen bond between the two TFA molecules. If **1t** with the (CF₃COOH)₂ dimer is taken as the origin of energies, the interaction energy is only 1.7 kcal/mol. This low value comes from the destabilization introduced by the rupture of one strong O–H \cdots O interaction, present in the bifurcated dimer (Figure 8b), which is in part compensated by the new Ru–H \cdots H–O interaction.

One important point when considering the dimeric species is that now the ion pair **3**, formed by the cationic dihydrogen complex and the anion, is found as a minimum, even in the gas

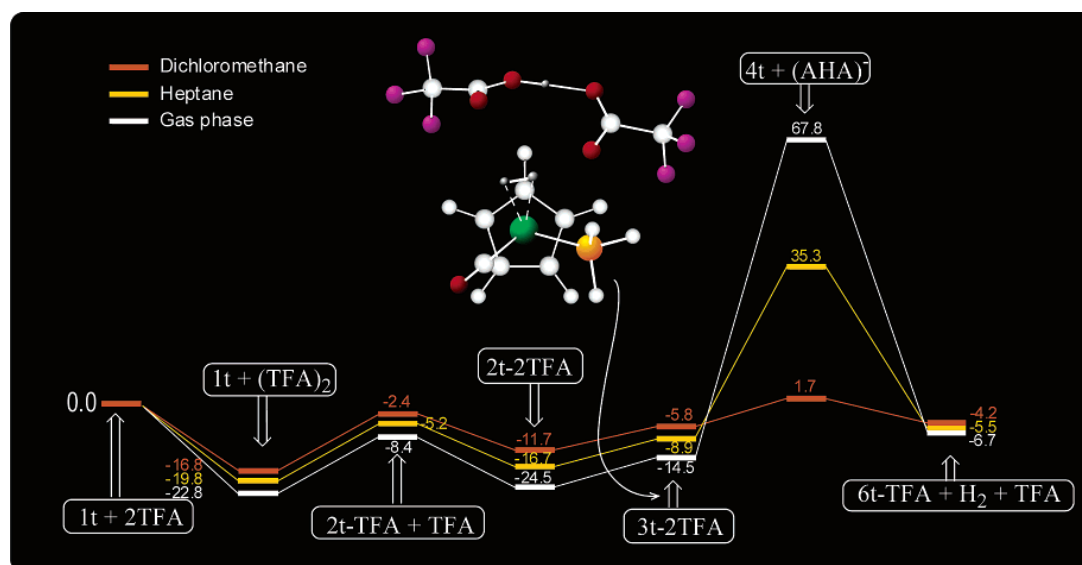


Figure 9. Energy scheme of the protonation of **1t** with $(\text{CF}_3\text{COOH})_2$. Energies are in kcal/mol.

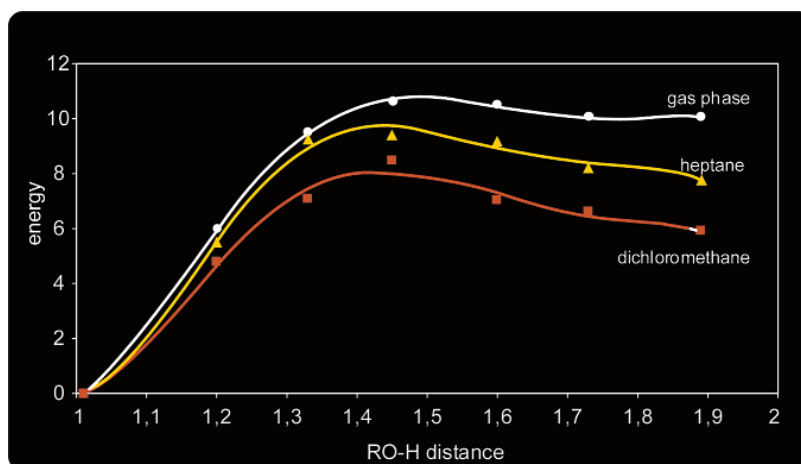


Figure 10. Potential energy curves for the $2t-2TFA \rightarrow 3t-2TFA$ process taking the O–H distance of the transferring proton as a reaction coordinate. Energies are in kcal/mol.

phase. Starting from **4t** and $(\text{CF}_3\text{COO}\cdots\text{H}\cdots\text{OOC}\text{CF}_3)^-$ the optimization does not revert to the dihydrogen-bonded complex **2t-2TFA**, but it ends up in the ion pair **3t-2TFA** (Figure 8). In this intermediate the $\eta^2\text{-H}_2$ acts as a hydrogen bond donor to the electronegative atom of the incoming base RO^- . For the first time such an intermediate in the proton transfer pathway between a moderate proton donor and a neutral hydride has been obtained in a theoretical study, thus supporting the experimental evidence of this kind of intermediate.⁸ A hydrogen bond between the dihydrogen ligand and the oxygen of the anion is at work, stabilizing this ion pair complex. As a consequence of the hydrogen bond, the Ru–H distances of the dihydrogen ligand are not equivalent, and the dihydrogen is tilted. We can see in Figure 9 that **3t-2TFA** is found only 10 kcal/mol above the reactant complex **2t-2TFA**. In gas phase calculations the presence of $[\text{ROHOR}]^-$ stabilizes the dihydrogen. The reduced basicity of $[\text{ROHOR}]^-$ in front of that of RO^- prevents pulling out a proton from the dihydrogen complex and allows it to be a stable species. However, even with the introduction of an

additional TFA molecule the charge separation process, which leads from the ion pair to solvent-separated ions, is extremely unfavorable. Solvent will play a major role in this step.

We have calculated the energies of all the species involved in the proton transfer between **1t** and a dimer of TFA in heptane and dichloromethane. Solvent effects are minor for neutral species. When increasing solvent polarity, both the dihydrogen-bonded complex and the ion pair are destabilized with respect to the separated reactants (Figure 9). However solvent effects play a minor role in the dihydrogen-bonded complex/ion pair equilibrium. The thermodynamics of the proton transfer step (energy difference between **3t-TFA** and **2t-TFA**) are not very much affected by the solvent. The ion pair is 10 kcal/mol above the dihydrogen-bonded complex in the gas phase, 7.8 kcal/mol above in heptane, and 5.9 kcal/mol in dichloromethane. On the contrary, the solvent polarity is crucial in the charge separation process, from the ion pair to the solvent-separated ions. Solvents of low dielectric constant, like hexane and dichloromethane, will favor the formation of ion pairs. On the contrary, in solvents

of high dielectric constant most of the ions will be solvent-separated and not ion-paired.

The formation of the $[\text{RO}\cdots\text{H}\cdots\text{OR}]^-$, with a strong hydrogen bond (Figure 8), stabilizes the solvent-separated ions and displaces the equilibrium in reaction 2 toward the products. When both the formation of the homoconjugate anion complex and the solvent effects are taken into account, the protonation of the ruthenium metal hydride by a moderate proton donor such as TFA becomes feasible. As can be seen in Figure 9, the process in dichloromethane exhibits a very smooth energy profile. The highest energy species (the solvent-separated ions) lies only 1.7 kcal/mol above the separated reactants. A considerably slower charge separation is predicted in heptane, as experimental data in hexane indicate. Our theoretical study confirms the proposal that the formation of homoconjugate pairs can be the driving force for the protonation of transition metal hydrides by weak acids.

Until now we have considered only the thermodynamics of the proton transfer. We will focus now on the kinetic aspects. As no transition states are expected either for the process of formation of a dihydrogen-bonded complex or for the charge separation process, we have considered only the proton transfer step. To estimate the energy barrier for this step, we have computed the potential energy curve for the **2t-2TFA** \rightarrow **3t-2TFA** process, taking the O–H distance of the transferring proton as a reaction coordinate and optimizing all the geometrical parameters at each fixed value of this distance. The O–H distance varies from 1.000 Å in the dihydrogen-bonded hydride to 1.891 Å in the dihydrogen cation. The potential energy curves in the gas phase, *n*-heptane, and dichloromethane are depicted in Figure 10, taking as zero energy that of each dihydrogen-bonded complex **2**. The energy profiles present a low barrier, in agreement with the fast process observed for the formation of an ion pair by reaction of **1** with TFA. Increasing the media polarity decreases slightly the barrier, and the lowest barrier is found for the reaction in dichloromethane. A slightly larger stabilization due to solvent effect is found for the ion pair than for the dihydrogen-bonded hydride. This factor makes the barrier for the reverse reaction (deprotonation of the dihydrogen) increase when the media polarity increases. In fact this reaction has almost no barrier in the gas phase, in agreement with the difficulties encountered in locating a stable dihydrogen complex–anion ion pair.

(CF₃)₃COH As Proton Donor. We have performed the same calculations described above with (CF₃)₃COH as proton donor. Calculated structures are depicted in Figure 11, and an energy scheme of the whole process is shown in Figure 12. We first optimized the dihydrogen-bonded species **2t-2PFTB** (Figure 11). As in the previous case, we did not perform a search for several hydrogen-bonded minima, but we added a PFTB molecule to the optimized structure of the monomer, with the O–H bond of the second molecule interacting with the O of the former. The main difference with TFA is that now the same oxygen atom is involved in the two hydrogen bonds. The relative energy of the **2t-2PFTB** complex with respect to the monomer case reflects the extra stabilization caused by the additional hydrogen bond.

We have also considered the formation of a species such as **2c**, in which one molecule of PFTB is forming a dihydrogen bond with the hydride while a second molecule of PFTB is

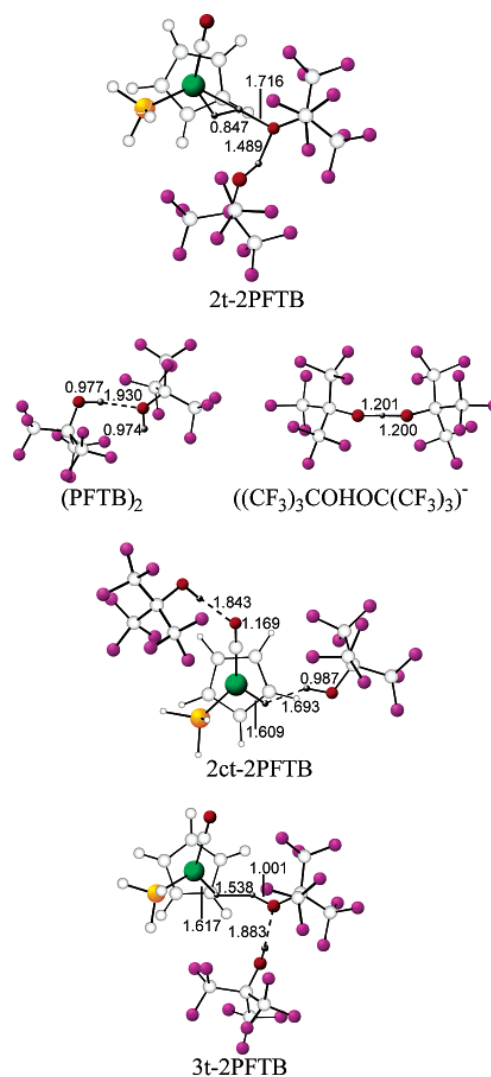


Figure 11. Optimized geometries of CpRuH(CO)(PH₃) \cdots ((CF₃)₃COH)₂ (**2t-2PFTB**), ((CF₃)₃COH)₂ (**2PFTB**), CpRuH(CO) \cdots HOC(CF₃)₃(PH₃) \cdots (CF₃)₃COH (**2ct-2PFTB**), [CpRu(CO)(PH₃)(η^2 -H₂)]⁺ \cdots [(CF₃)₃COHOC(CF₃)₃]⁻ (**3t-2PFTB**), and [(CF₃)₃COHOC(CF₃)₃]⁻.

forming a hydrogen bond with the carbonylic oxygen atom. The optimized structure of this adduct (**2ct-2PFTB**) is given in Figure 11. Comparing the relative energies of this adduct in the gas phase, heptane, and dichloromethane (−17.6, −7.8, and −2.5 kcal/mol, respectively) with the same values for **2t-2PFTB** (−19.6, −7.7, and −1.9 kcal/mol, see Figure 12), it is clear that the hydroxylic oxygen of the dihydrogen-bonded PFTB molecule and the carbonylic oxygen of the CO ligand are competing as hydrogen-bonding acceptors for the proton of the second PFTB molecule. This result accounts for the experimental detection of **2c** at 6-fold and higher PFTB excess.

We have not been able to locate a minimum structure corresponding to the ion pair minimum **3t-PFTB** in the gas phase. This result can be explained looking at the gas phase energy profile for TFA (Figure 10). With a less strong acid such as PFTB (a stronger conjugated base) it can be expected that the reverse reaction occurs without barrier, thus giving rise to only a minimum (**2t-PFTB**). To estimate the energy of the ion

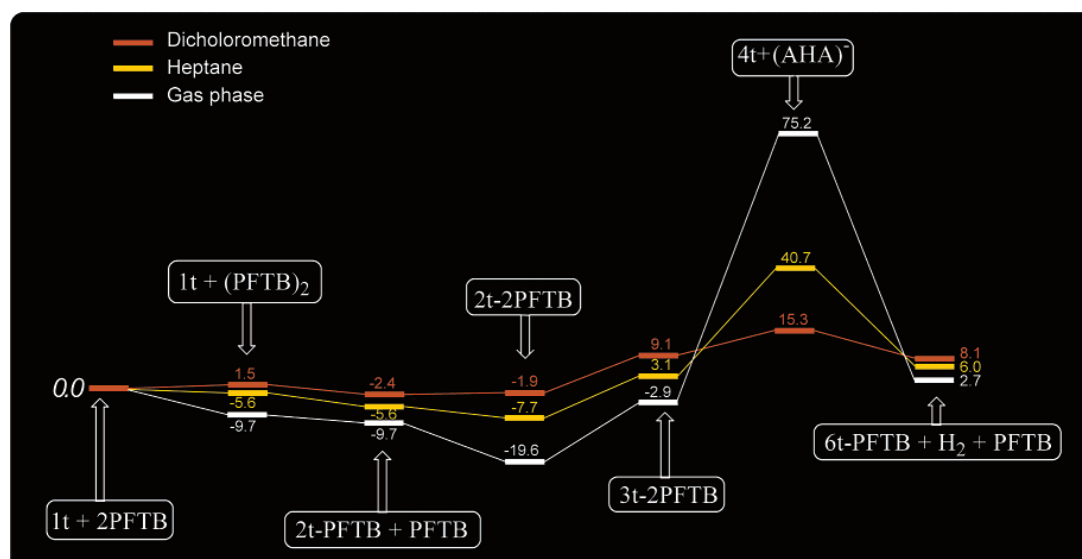


Figure 12. Energy scheme of the protonation of **1t** with $((\text{CF}_3)_3\text{COH})_2$. Energies are in kcal/mol.

pair and to get a structure to perform calculations in solvent, we have optimized the structure of the ion pair with the dihydrogen H–H distance and the Ru–H–H angle fixed at the values we obtained for **3t-2TFA** (0.847 Å and 80.2°, respectively). This structure, depicted in Figure 11, is found 4.5 kcal/mol above **1t** + $((\text{CF}_3)_3\text{COH})_2$ (Figure 12).

Solvent effects are not very important for the relative stabilities of the dihydrogen-bonded and the ion pair species. In all cases both species are destabilized with respect to separated reactants. It is worth mentioning the interaction energy calculated for the $(\text{CF}_3)_3\text{COH}$ dimer in dichloromethane. Its positive value (+1.5 kcal/mol) nicely shows that our calculations are able to reproduce that this alcohol is not susceptible to self-association. An interesting point is the energy of the proton transfer step ($2t - 2\text{PFTB} \rightarrow 3t - 2\text{PFTB}$). The process is endothermic, with energy differences of 16.7, 10.8, and 11.0 kcal/mol in the gas phase, *n*-heptane, and dichloromethane, respectively. We have seen for TFA that the energy barrier for the proton transfer is very small and that the energy differences are not very far from the potential energy barriers (Figure 10). So, our calculated energy difference for the proton transfer in heptane with PFTB as a proton donor (10.8 kcal/mol) is in good agreement with the experimentally determined ΔH^\ddagger (11.0 ± 0.5 kcal/mol). The calculated values for PFTB are considerably higher than those for TFA, in agreement with slower proton transfer.

Given the low dielectric constant of the solvents we are using, the charge separation step to obtain solvent-separated ions appears as a difficult process, in the same way as that for TFA. Energy differences between the ion pair **3t-2PFTB** and the solvent-separated ions are similar to those obtained for TFA. However for PFTB all the species from the dihydrogen-bonded complex to the alkoxy product are found between 5 and 15 kcal/mol higher than for TFA.

Conclusion

Despite its apparent simplicity, the protonation of a transition metal hydride appears as a complicated process in which hydride basicity, proton donor strength, solvent polarity, secondary

interactions among the acids and bases present, and concentration effects are relevant. The hydride ligand of the $\text{CpRuH}(\text{CO})(\text{PR}_3)$ complexes is basic enough to be protonated not only by strong acids but also by moderate ones, offering the possibility of analyzing all the factors that play a role in the hydride protonation. With this in mind we used the combination of the low-temperature IR study and DFT calculations. In DFT calculations the proton transfer process was studied both in the gas phase and in low-polar media. The solvent nature and homoconjugate anion effects were taken into account for the first time. The protonation with a strong acid takes place without barrier, and only the cationic dihydrogen complex or products of the dihydrogen elimination are obtained. In this case increasing the solvent polarity decreases the exothermicity of the reaction.

The spectral and theoretical studies of proton transfer with moderate or weak acids show a double-well energy surface. The two minima are the dihydrogen-bonded hydride-proton complex (**2**) and the ion pair stabilized by hydrogen bonds between the dihydrogen ligand and the anion (**3**), and they are separated by an energy barrier that depends on the proton donor strength and the solvent. The stability of the hydrogen-bonded ion pair **3** increases with the counteranion basicity. Moreover, it is possible to achieve a fine-tuning of the thermodynamics and kinetics of the **2** to **3** transformation by means of the dielectric constant of the solvent and the capability of the proton donor to form homoconjugate pairs.

The DFT calculations also show the critical role of the solvent polarity in the stability of the hydrogen-bonded ion pairs and in the increase of the energy barrier in the charge separation process, in agreement with the experimental finding. The use of nonpolar hexane in the IR experiments really increases the stability of all the species, allowing us to look deeper into the mechanism of proton transfer to hydrides. Very interesting peculiarities of the proton transfer process in nonpolar media were revealed, such as the competition between hydride ligand and CO groups as the additional site of hydrogen bonding, the existence of an induction period at low concentration of the

proton donor, and the higher activation barrier than in CH₂Cl₂. The results of the kinetic study gave for the first time the activation enthalpy and entropy of conversion of M–H···H–OR hydrogen-bonded complex **2** into a [M–(η²-H₂)]⁺···OR⁻ ion pair **3**. The computed values of the activation energy are in very good agreement with those values.

A methodological conclusion arises from this paper: despite the complexity inherent to the theoretical modeling of solution processes, it is not always necessary to go to very complex methods to represent the reactive media, as long as the key interactions are included in the calculations. A combined experimental and theoretical study of the hydrogen bonding to OsHCl(CO)(P^tBu₂Me)₂ demonstrated the importance of the proper modeling of the system when studying this kind of problem.³³ In our studied systems the numerical values would be more precise and slightly different if more ROH molecules would be included, but the agreement with the experimental

data we have attained indicates that the essential part of the interactions is already represented with only two ROH molecules and including the solvent effects with a continuum model.

Acknowledgment. Thanks are expressed to Prof. H.-H. Limbach for fruitful discussions. This work was supported by Russian Foundation for Basic Research (02-03-32194, 02-03-06380), INTAS (00-00179), and the Spanish “Dirección General de Investigación” (Project BQU2002-04110-CO2-02). The use of computational facilities of the Centre de Supercomputació de Catalunya (C⁴) is gratefully appreciated. Partial support from the EC-RTN project “Hydrochem” (HPRN-CT-2002-00176) is also acknowledged.

Supporting Information Available: Tables of the optimized geometries (Cartesian coordinates) for all the calculated species. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

(33) Yandulov, D. V.; Caulton, K. G.; Belkova, N. V.; Shubina, E. S.; Epstein, L. M.; Khoroshun, D. V.; Musaeov, D. G.; Morokuma, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12553.

JA029712A

Article V

The Effect of the “Inert”
Counteranions in the Deprotonation
of the Dihydrogen Complex
trans-[FeH(η^2 -H₂(dppe)₂)⁺:
Kinetic and Theoretical Studies

The Effect of the “Inert” Counteranions in the Deprotonation of the Dihydrogen Complex $trans\text{-}[\text{FeH}(\eta^2\text{-H}_2)(\text{dppe})_2]^+$: Kinetic and Theoretical Studies

Manuel G. Basallote,^{*,†} María Besora,[‡] Joaquín Durán,[†] M. Jesús Fernández-Trujillo,[†]
Agustí Lledós,^{*,‡} M. Angeles Máñez,[†] and Feliu Maseras[‡]

Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Cádiz, Apartado 40, Puerto Real, 11510 Cádiz, Spain, and Departament de Química, Edifici Cn, Universitat Autònoma de Barcelona, 08193 Bellaterra, Barcelona, Spain

Received November 28, 2003; E-mail: manuel.basallote@uca.es; agusti@klingon.uab.es

In the past few years there is growing evidence that shows the formation of stable ion pairs involving metal hydride and dihydrogen complexes and different anions.^{1,2} However, most work to date has dealt with the structural features of these ion pairs, and no report has been made on their effect on the kinetic properties of the complexes, despite the fact that ion pairing has been shown to influence the reaction rate for other coordination compounds.³ In the present communication, we report on the kinetics of deprotonation by NEt_3 of the dihydrogen complex $trans\text{-}[\text{FeH}(\text{H}_2)(\text{dppe})_2]^+$ (**1**) ($\text{dppe} = \text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$) and demonstrate that ion pairing leads to drastic kinetic changes, the reaction being accelerated or decelerated depending on the nature of the anion. Complex **1** has a pK_a (12–13)⁴ close to that of NEt_3 (10.8), and thus, reaction 1 is expected to be displaced to the right only in the presence of a large excess of base. NMR experiments in acetone and thf solutions confirm that the addition of an excess of NEt_3 causes the complete conversion of $[\text{1}](\text{BF}_4^-)$ to $cis\text{-}[\text{FeH}_2(\text{dppe})_2]$ (**2**) and show that the process occurs without accumulation of any reaction intermediate.⁵



Stopped-flow experiments yield kinetic traces that can be well fitted by a single exponential, the observed rate constant increasing linearly with the concentration of amine (Figure 1a) and yielding a second-order rate constant of $0.18 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. When the kinetic measurements are carried out in the presence of added Bu_4NBF_4 , the results are surprising because ionic strength effects are usually small for reactions involving a neutral reagent,⁶ and reaction 1 is accelerated by a factor of 10 ($k = 1.68 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, see Figure 1b). Moreover, the effect is strongly dependent on the nature of the anion because Bu_4NPF_6 only increases slightly the second-order rate constant to a value of $0.27 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ and NaBPh_4 causes a significant decrease of the rate of reaction.⁷ As the stopped-flow experiments showed a clear effect of added anions on the reaction kinetics, the NMR experiments were repeated in the presence of added salts to confirm that the nature of the reaction product remains the same.

These results show clearly that the anion plays an active role in the deprotonation process, probably through the formation of an adduct with some kind of interaction with the dihydrogen ligand. To obtain information about these interactions, the relaxation time of the H_2 ligand in **1** was measured at different temperatures in the presence of the salts used in the kinetic studies. Although the added salts only cause negligible changes in the $T_{1\text{min}}$ values, the temperature at which the minimum is achieved increases in the

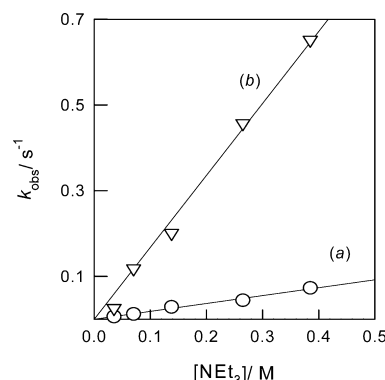


Figure 1. The dependence of the observed rate constant (25 °C, dry thf solvent, Ar atmosphere) upon base concentration for the reaction of $[\text{1}](\text{BF}_4^-)$ ($2.0 \times 10^{-4} \text{ M}$) with NEt_3 in the absence of added electrolyte (a) and in the presence of $5.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ Bu_4NBF_4 (b).

presence of any of the salts, in agreement with a longer correlation time caused by adduct formation.⁸ However, these experiments do not show any difference when the nature of the anion is changed.

The ^1H NOESY spectrum of a solution of **1** with added NaBPh_4 shows that the phenyl protons of the anion interact with both the hydride and the dihydrogen ligands, which indicates that BPh_4^- approaches the complex in the directions of these ligands, thus imposing severe steric constraints to the approach of the base and causing a deceleration of the deprotonation process. Unfortunately, ^{19}F , ^1H HOESY experiments were unsuccessful in detecting any interaction between the protons of **1** and the BF_4^- anion, probably because the short relaxation times of the H^- and H_2 ligands and the fluorines in the anion cause the decay of any possible NOE during the mix time of the HOESY experiments. In the absence of information on the nature of the interaction between the H_2 ligand and BF_4^- , DFT calculations were carried out on this interaction and its role on the deprotonation process. To simplify the calculations, the model complex $trans\text{-}[\text{FeH}(\text{H}_2)(\text{dhpe})_2]^+$ (**1b**) ($\text{dhpe} = \text{H}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$) and NMe_3 were used instead of **1** and NEt_3 .⁹

Calculations were initially carried out considering exclusively the **1b** cation and NMe_3 , and the results are summarized in Figure 2. Deprotonation occurs through the initial formation of adduct **3** with a short H–H distance (0.810 Å), followed by reorganization to give a species **4** that can be described as a *trans*-dihydride/protonated amine adduct, although the interaction is quite uncommon because it involves the formation of a strong dihydrogen bond with a quasi-linear arrangement of the $\text{Fe}-\text{H}\cdots\text{H}-\text{N}$ unit and a short $\text{H}\cdots\text{H}$ distance (1.211 Å). The energy difference between **3** and **4** is quite small, but the overall deprotonation process is not

[†] Universidad de Cádiz.

[‡] Universitat Autònoma de Barcelona.

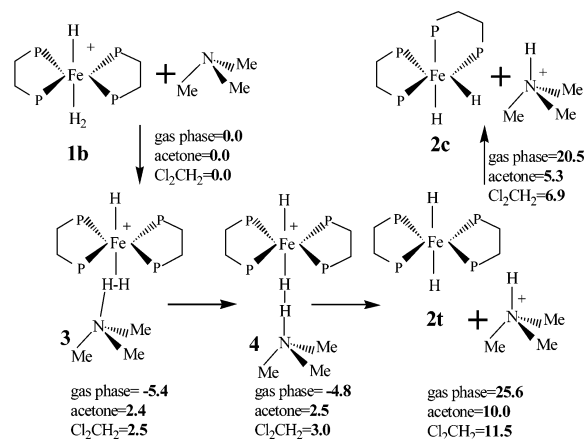


Figure 2. Reaction energies (kcal/mol), in gas phase, acetone, and dichloromethane, of the several steps of the **1b** + $\text{NMe}_3 \rightarrow \text{cis-}[\text{FeH}_2(\text{dppe})_2] + \text{HNMe}_3^+$ process.

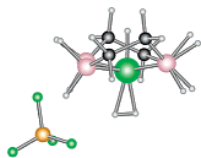


Figure 3. Optimized structure of the (**1b**, BF_4^-) ion pair.

avored because the release of *trans*- $[\text{FeH}_2(\text{dppe})_2]$ (**2t**) and HNMe_3^+ from **4** is highly endothermic. Although the subsequent isomerization to **2c** causes a stabilization, the overall process is still unfavorable.

When one BF_4^- anion is included in the calculations, an ion pair is formed between **1b** and BF_4^- , the anion interacting preferentially with the H_2 ligand (Figure 3). This ion pair then interacts with the base with the sequential formation of two adducts **5** and **6** with structures similar to **3** and **4**, except that there is now an additional interaction with the anion that is maintained through the whole deprotonation process (see Supporting Information). From **6**, the process continues with separation of the *trans*-dihydride and an (HNMe_3^+ , BF_4^-) ion pair, followed by isomerization to the *cis*-dihydride. The breaking of **6** requires less energy than in the absence of BF_4^- . For instance, the products **2c** + HNMe_3^+ are found 3.9 kcal/mol above **4** in dichloromethane, whereas **2c** + (HNMe_3^+ , BF_4^-) lie 5.4 kcal/mol below **6**. BF_4^- follows the proton along its transfer. Thus, it can be concluded that the role of the anion in the deprotonation process consists mainly in favoring the separation of the reaction products through the formation of a stable (HNMe_3^+ , BF_4^-) ion pair. From the mechanistic point of view, the acceleration observed in the presence of added BF_4^- would be then caused by the operation of a more favorable reaction pathway that goes through ion pairs. This explanation clearly differs from that previously proposed to explain the accelerating effect of small anions on the deprotonation of $[\text{MoH}(\text{CO})_2(\text{diphosphine})_2]\text{BF}_4$, for which a mechanism has been proposed in which the anions act as proton carriers from the sterically hindered proximity of the metal center to the amine.¹⁰

The accelerating effect is expected to be very dependent on the nature of the anion. The reaction pathway through the ion pairs will be effective only when the three starting species (**1**, the base, and the anion) can approach each other, and the phenyl groups in the dppe ligands impose serious steric constraints not considered in the calculations.

The deceleration observed for BPh_4^- indicates that the large size of this anion hinders the approach of the base to the (**1**, BPh_4^-)

ion pair and the reaction must go through the free-ion pathway: as the concentration of free **1** is very small in the presence of an excess of BPh_4^- , the reaction is largely decelerated.

The results in the present report clearly show the relevance of ion-pair formation in the kinetic properties of the dihydrogen complexes. It is evident that for charged complexes, ion pairing will be a general phenomenon in the solvents commonly used to study these complexes, and thus, special care must be taken to consider the possible effects of the usually considered "inert" counterions when examining the reactivity of these species.

Acknowledgment. Financial support by the Spanish DGI (Projects BQU2000-232 and BQU2002-04110-CO2-02) and Junta de Andalucía (Grupo FQM-137) is gratefully acknowledged. Partial support from the EC-RTN project "Hydrochem" (HPRN-CT-2002-00176) is also acknowledged.

Supporting Information Available: Experimental and computational details and tables of the optimized geometries (Cartesian coordinates) for the **1b** to **4** calculated species; optimized structures of **5**, **6**, and (**1b**, BPh_4^-) (PDF). This material is available free of charge via Internet at <http://pubs.acs.org>.

References

- (a) Xu, W.; Lough, A. J.; Morris, R. H. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1549. (b) Park, S.; Lough, A. J.; Morris, R. H. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3001. (c) Macchioni, A.; Zuccaccia, C.; Clot, E.; Gruet, K.; Crabtree, R. H. *Organometallics* **2001**, *20*, 2367. (d) Gruet, K.; Clot, E.; Eisenstein, O.; Lee, D. H.; Patel, B.; Macchioni, A.; Crabtree, R. H. *New J. Chem.* **2003**, *27*, 80. (e) Belkova, N. V.; Besora, M.; Epstein, L. M.; Liedós, A.; Maseras, F.; Shubina, E. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7715. (f) Belkova, N. V.; Revin, P. O.; Epstein, L. M.; Vorontsov, E. V.; Bakmutov, V. I.; Shubina, E. S.; Collange, E.; Poli, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11106.
- (a) Morris, R. H. In *Recent Advances in Hydride Chemistry*; Peruzzini, M., Poli, R., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 2001; Chapter 1, pp 1–38. (b) Papish, E. T.; Magee, M. P.; Norton, J. R. In *Recent Advances in Hydride Chemistry*; Peruzzini, M., Poli, R., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 2001; Chapter 2, pp 39–74. (c) Kubas, G. J. *Metal Dihydrogen and σ -Bond Complexes*; Kluwer Academic/Plenum Publishers: New York, 2001; pp 270–284.
- (a) Romeo, R.; Arena, G.; Scolaro, L. M.; Plutino, M. R. *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *241*, 81. (b) Barge, A.; Botta, M.; Parker, D.; Puschmann, H. *Chem Commun.* **2003**, 1386.
- (a) Jia G.; Morris, R. H. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 582. (b) Abdur-Rashid, K.; Fong, T. P.; Greaves, B.; Gusev, D.; Hinman, J. G.; Landau, S. E.; Lough, A. J.; Morris, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9155.
- These observations are coincident with a previous report showing the absence of intermediates during deprotonation of **1**: Cappellani, E. P.; Drouin, S. D.; Jia, G.; Maltby, P. A.; Morris, R. H.; Schweitzer, C. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3375. The reverse reaction, i.e., protonation of **2** to form **1**, also occurs without accumulation of any intermediate: Basallote, M. G.; Durán, J.; Fernández-Trujillo, M. J.; Mániz, M. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 2205.
- Wilkins, R. G. *Kinetics and Mechanism of Reactions of Transition Metal Complexes*, 2nd ed.; VCH: Weinheim, 1991; p 113.
- In the presence of an excess of NaBPh_4 the kinetic traces are not well behaved, but it can be estimated that the rate of reaction is several orders of magnitude slower. No formation of precipitate was observed during these experiments, and attempts to carry out kinetic studies using the BPh_4^- salt of **1** in the absence of additives were also unsuccessful.
- It has been previously shown that formation of hydrogen-bonded adducts of $\text{RuH}(\text{H}_2)\text{L}(\text{PCy}_3)_2$ ($\text{L} = \text{C}_5\text{H}_4\text{N-X}$, $\text{X} = \text{O}, \text{NH}$) with hydrogen bond donors does not change T_{min} but leads to longer correlation times, in agreement with formation of association complexes: Guari, Y.; Ayllon, J. A.; Sabo-Etienne, S.; Chaudret, B.; Hessen, B. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 640.
- DFT calculations with the B3LYP functional. Computational details are given in the Supporting Information.
- The kinetic features are also different in both cases. For the Mo complex, deprotonation is accelerated by small anions, but the rate law changes from a first-order dependence on the concentration of base to a first-order dependence on the anion concentration. In contrast, deprotonation of **1** is accelerated because of an increase of the second-order rate constant: (a) Hanckel, J. M.; Darensbourg, M. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6979. (b) Darensbourg, M. Y.; Ludvig, M. M. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2894.

JA039844J

Article VI

Silyl, Hydrido-Silylene,
or Other Bonding Modes:
Some Unusual Structures of
 $[(\text{dhpe})\text{Pt}(\text{SiHR}_2)]^+$
($\text{dhpe} = \text{H}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{PH}_2$; $\text{R} = \text{H},$
 $\text{Me}, \text{SiH}_3, \text{Cl}, \text{OMe}, \text{NMe}_2$)
and $[(\text{dhpe})\text{Pt}(\text{SiR}_3)]^+$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Cl}$)
from DFT Calculations

Silyl, Hydrido-Silylene, or Other Bonding Modes: Some Unusual Structures of [(dhpe)Pt(SiHR₂)]⁺ (dhpe = H₂P–CH₂–CH₂–PH₂; R = H, Me, SiH₃, Cl, OMe, NMe₂) and [(dhpe)Pt(SiR₃)]⁺ (R = Me, Cl) from DFT Calculations

Maria Besora,[†] Feliu Maseras,[†] Agustí Lledós,^{*†} and Odile Eisenstein^{*‡}

Unitat de Química Física, Edifici C.n., Universitat Autònoma de Barcelona, 08193 Bellaterra, Catalonia, Spain, and Laboratoire de Structure et Dynamique des Systèmes Dynamiques et Solides (UMR 5636), cc 14, Université Montpellier 2, 34095 Montpellier Cedex 5, France

Received July 29, 2002

DFT (B3LYP) calculations have been carried out in order to quantitatively evaluate the energies and stereochemistry of the accessible structures of [(dhpe)Pt(SiHR₂)]⁺ (dhpe = H₂P–CH₂–CH₂–PH₂; R = H, CH₃, SiH₃, Cl, OMe, SMe, NMe₂) and of [(dhpe)Pt(SiR₃)]⁺ (R = CH₃, Cl). A number of different isomers have been located. The expected terminal silyl or hydrido-silylene complexes are often not the most stable complexes. An isomer in which an H or an R group bridges a Pt=SiHR or Pt=SiR₂ bond is found to compete with the terminal silyl or hydrido-silylene isomers. In some cases, isomers derived from cleavage of a C–H bond and formation of a silene or disilene ligand are obtained. The structures of the platinum silyls differ from that of the equivalent alkyl complex, calculated for [(dhpe)Pt(CH₃)]⁺.

Introduction

Silyl transition metal complexes have been studied extensively recently because of the number and variety of transformations that the metal silylalkyl group can undergo.¹ Understanding of the bonding is a prerequisite for understanding the reactivity patterns of this class of complexes relative to the related metal alkyl. For instance, the Si–H bond forms an a or b agostic bond more easily than does the C–H bond.^{2–5} The Si–Si single bonds have been suggested to coordinate to a metal in an η² manner,⁶ but

this coordination is unknown, to our knowledge, for C–C single bonds. A Si–C agostic interaction has been suggested⁷ whereas a C–C agostic interaction has been reported in the case of a heavily strained system.⁸ It is currently accepted that Si-containing bonds are more reactive than the equivalent bond with carbon.⁹ A silicon center is well-known for being able to increase its coordination up to 5 and even 6, that is, to become hypervalent, and this bonding situation is unfavorable for C.¹⁰ The ability of Si to become hypervalent rationalizes some unusual structures in late transition metal

* To whom correspondence should be addressed. E-mail: agusti@klignon.uab.es (A.L.); odile.eisenstein@univ-montp2.fr (O.E.).

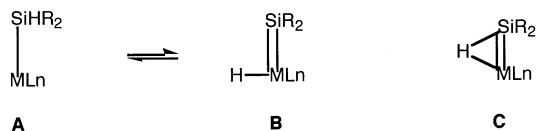
[†] Universitat Autònoma de Barcelona.

[‡] Université Montpellier 2.

- (1) (a) Brook, M. A. In *Silicon in Organic, Organometallic and Polymer Chemistry*; Wiley: New York, 2000. (b) Corey, J. Y.; Braddock-Wilking, J. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 175.
- (2) For late transition metals see for instance: Schneider, J. J. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1068. Schubert, U. *Adv. Organomet. Chem.* **1990**, *30*, 151.
- (3) Schubert, U.; Sholz, G.; Müller, J.; Ackermann, K.; Wörle, B.; Stansfield, R. F. D. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *306*, 303. Schubert, U.; Schwarz, M.; Möller, F. *Organometallics* **1994**, *13*, 1554.
- (4) Delpech, F.; Sabo-Etienne, S.; Daran, J.-C.; Chaudret, B.; Hussein, K.; Marsden, C. J.; Barthelat, J.-C. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 668.
- (5) Fan, M.-F.; Jia, G.; Lin, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9915. Fan, M.-F.; Lin, Z. *Organometallics* **1997**, *16*, 494. Fan, M. F.; Lin, Z. *Organometallics* **1999**, *18*, 286. Lin, Z. *Chem. Soc. Rev.* **2002**, *21*, 239.

- (6) Chen, W.; Shimada, S.; Tanaka, M. *Science* **2002**, *295*, 308. Shere, E. C.; Kinsinger, C. R.; Komros, B. L.; Thompson, J. D.; Cramer, C. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 1953. Aullón, G.; Lledós, A.; Alvarez, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 1956.
- (7) Koga, N.; Morokuma, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 108. Klooster, W. T.; Brammer, L.; Schaverein, C. J.; Budzelaar, P. H. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1381. Alelyanas, Y. W.; Baenziger N. C.; Prudence, P. K.; Jordan, R. F. *Organometallics* **1994**, *13*, 148. Gleiter, R.; Hyla-Kryspin, I.; Niu, S.; Erker, G. *Organometallics* **1993**, *12*, 3828. Horton, A. D.; Orpen, A. G. *Organometallics* **1991**, *10*, 3910. Clark, D. L.; Gordon, J. C.; Hay, P. J.; Martin, R. L.; Poli, R. *Organometallics* **2002**, *21*, 5000. Perrin, L.; Maron, L.; Eisenstein, O. *New. J. Chem.*, in press.
- (8) Rybtchinski, B.; Oevers, S.; Montag, M.; Vigalok, A.; Rozenberg, H.; Martin, J. M. L.; Milstein, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9064 and references therein.
- (9) Bassindale, A. R.; Glynn, S. J.; Taylor, P. G. In *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*; Rappoport Z., Apeloig, Y., Eds.; Wiley: New York, 1998; Vol. 2, p 355.

Scheme 1



complexes¹¹ and reactivity properties in lanthanide complexes.¹² From a computational point of view, the remarkable ability of Si–X σ bond to participate in agostic interactions has been the subject of many studies.^{4,5,11,12} The comparison of the reactivity of silanes, alkanes, or alkylsilanes has shown that the presence of Si lowers the energy barrier for oxidative addition.¹³

In this paper, we start from the experimental fact that the silylene [(dippe)Pt(H)(SiR₂)]⁺ (dippe = ⁱPr₂P–CH₂–CH₂–PⁱPr₂; R = mesityl) derived from a 1,2 H shift on the associated Pt(SiHR₂) complex observed by NMR.¹⁴ It is possible that the two structures, silyl **A** and hydrido/silylene **B** (Scheme 1), could be two valence tautomers separated by a transition state (TS). The factors that favor tautomer **A** or **B** are the subject of this paper. In the carbon analogues, there is a reasonable understanding of the factors that stabilize a M=CR₂ double bond¹⁵ and also of the factors that favor a carbene complex compared to other isomers.¹⁶ Transition metal silylene complexes have also been the focus of a number of studies.¹⁷ Computational studies of transition metal SiH₂ complexes have been carried out.^{15,18} As expected, silylene and carbene complexes obey the same general bonding rules. However, the factors that control the relative energy of isomers **A** and **B** are not understood. Furthermore, the ability for Si to enter into unusual bonding modes derived from either agostic interaction or hypervalent situations might result in the occurrence of unexpected structures. Therefore, we have carried out DFT calculations on a homogeneous series of complexes [(dhpe)Pt(SiHR₂)]⁺ (dhpe = H₂P–CH₂–CH₂–PH₂; R = H, CH₃, SiH₃, Cl, OMe, SMe, NMe₂) and [(dhpe)Pt(SiR₃)]⁺ (R = CH₃, Cl). The SiH₃ and CH₃ complexes have been also compared so that the differences

Table 1. Relative Energies of the Various Isomers or Transition States (TSs) for [(dhpe)Pt(SiHR₂)]⁺^a

R	type A	type B	type C		type D, E other
	M–SiHR ₂	H–M=SiR ₂	R bridged	H bridged	
H	3.1	3.8 TS	0		
CH ₃		0	8.2	0.4	
SiH ₃				15.2	0, 5.0
Cl	10.1 TS	0	0.4		
OMe	22.5 TS	0, 2.4	13.9		
SMe	23.9 TS	1.9	0		
NMe ₂	27.0 TS	0	5.4		

^a Energies in kcal·mol⁻¹. See Figures 1–4 for details.

and similarities between silicon- and carbon-containing ligands may be delineated. In some key examples, the transition state structures connecting minima have been calculated. The key result of this work is that structures other than **A** and **B** are also minima and that the structural preferences of this family of SiR₃ complexes vary in an unusual way with R. The type and relative energies of the isomers for the various SiHR₂ complexes have been collected in Table 1, and the geometries with the atom numbering scheme are given in Figures 1–3.

Computational Details

The calculations were carried with the Gaussian 98 suite of programs¹⁹ within the framework of DFT with the B3LYP functional.^{20a} The Hay and Wadt effective core potential ECP (quasirelativistic for Pt) was used to replace the 62 inner electrons of Pt,²¹ and the 10 inner electrons of Si, S, P, and Cl.²² The double ζ basis sets associated with the ECP were used for the valence shell of these atoms and were augmented by a d polarization shell for Si and P.²³ Atoms not directly bonded to Pt like H, C, N, O, S, and Cl were represented with a 6-31G basis set.²⁴ The H bonded to Si or to Pt was described with a 6-31G(d,p) basis set.²⁵ Unless mentioned, full optimization was carried out without symmetry restriction. The nature of all extrema was characterized by analytical frequency calculation. The topological properties of the electronic

- (10) Kost D.; Kalikhman, I. In *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*; Rappoport Z., Apeloig, Y., Eds.; Wiley: New York, 1998; Vol. 2, p 1339.
- (11) Nikonov, G. I. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *635*, 24. Nikonov, G. I. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 3353. Nikonov, G. I.; Kuzmina, L. G.; Lemenovskii, D. A.; Kotov, V. V. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10133.
- (12) Perrin, L.; Maron, L.; Eisenstein, O. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4355.
- (13) Koga, N.; Morokuma, K. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5454. Koga, N.; Morokuma, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6883. Sakaki, S.; Mizoc, N.; Masashi, Y.; Biswas, B.; Sugimoto, M. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 8027. Sakaki, S.; Ieki, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2373. Sakaki, S.; Ogawa, M.; Musashi, Y.; Arai, T. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1660.
- (14) Mitchell, G. P.; Tilley, T. D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 2524.
- (15) Frenking, G.; Fröhlich, N. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 717.
- (16) Coalter, J. N., III; Bollinger, J. C.; Huffman, J. C.; Werner-Zwanziger, U.; Caulton, K. G.; Davidson, E. R.; Gérard, H.; Clot, E.; Eisenstein, O. *New J. Chem.* **2000**, *24*, 9.
- (17) Lickiss, P. D. *Chem. Soc. Rev.* **1992**, *21*, 271.
- (18) Cundari, T. R.; Gordon, M. S. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 631. Cundari, T. R.; Gordon, M. S. *Organometallics* **1992**, *11*, 3122. Hratchian, H. P.; Prendergast T.; Milletti, M. C. *Polyhedron* **2001**, *20*, 209. Arnold, F., Jr. *Organometallics* **1999**, *18*, 4800. Jacobsen, H.; Ziegler, T. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 775. Jacobsen, H.; Ziegler, T. *Organometallics* **1995**, *14*, 224. Marquez, A.; Sanz, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2903.

- (19) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A., Jr.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B. G.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. *Gaussian 98*, revision A.9; Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA, 1998.
- (20) (a) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648. Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785. Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623. (b) Purvis, G. D.; Bartlett, R. J. *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 1910. Pople, J. A.; Head-Gordon, M.; Raghavachari, K. *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 5968.
- (21) Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299.
- (22) Wadt, W. R.; Hay, P. J. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 284.
- (23) Höllwarth, A. H.; Böhme, M. B.; Dapprich, S.; Ehlers, A. W.; Gobbi, A.; Jonas, V.; Köhler, K. F.; Stegmann, R.; Veldkamp, A.; Frenking, C. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *208*, 237.
- (24) Hehre, W. J.; Ditchfield, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257.
- (25) Hariharan, P. C.; Pople, J. A. *Theor. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213.

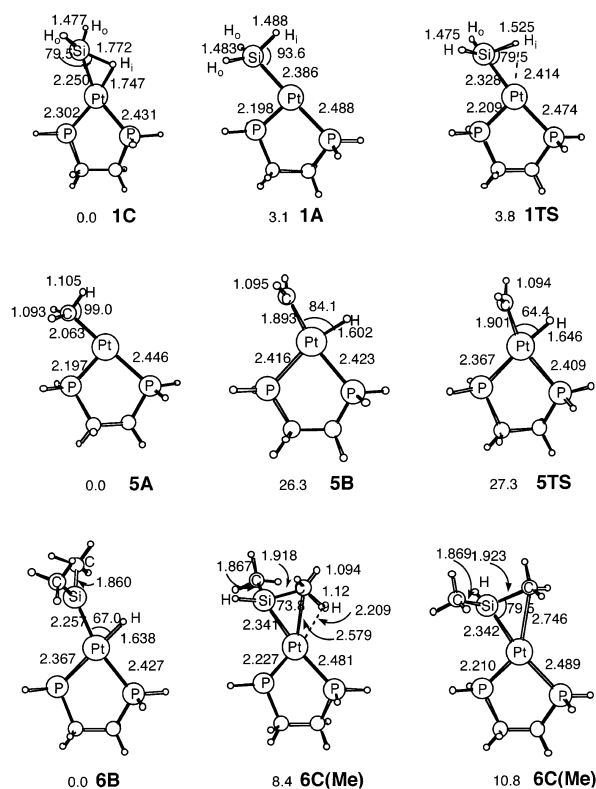
Unusual Structures of $[(dhpe)Pt(SiHR_2)]^+$ 

Figure 1. Optimized (B3LYP) structures for $[(dhpe)Pt(SiHR_2)]^+$ ($dhpe = H_3P-CH_2-CH_2-PH_2$; $R = H, Me$) and $[(dhpe)Pt(CH_3)]^+$. Relative energies in $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Selected geometrical parameters in \AA and deg.

charge density²⁶ were investigated using Xaim²⁷ and a version of the AIMPAC package.²⁸ The basis sets in the density analysis were those used for the geometry optimization except for Si. For this atom, an all electron 6-31G(d) basis²⁹ set was used to avoid the difficulties associated with the ECP in the density analysis. CCSD(T) calculations^{20b} on the DFT geometries were carried out for a more reliable evaluation of the relative energies of the extrema in selected cases.

The Simplest System, $[(dhpe)Pt(SiH_3)]^+$, **1**

Two minima, $3.1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ apart, with a connecting transition state $3.8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ above the most stable species have been found for $[(dhpe)Pt(SiH_3)]^+$ (Figure 1). Single point calculations of these structures at the CCSD(T) level give the corresponding energy values of 4.6 and $5.0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. This indicates that DFT calculations give reliable results for this class of compounds. Only this method of calculation will be used for all other systems. In all extrema (minima or transition states), the dhpe ligand is not planar and takes its usual envelope shape. However, inversion of

the envelope is essentially barrierless, and thus, deviation away from an ideal C_s symmetry has no chemical meaning. For this reason, we will not discuss the difference between structural parameters that would be averaged by inversion of the envelope. One of the two minima is a silyl complex, can be assigned the type A structure, and is thus labeled **1A**. Complex **1A** has a T shape with one P trans to the empty Pt coordination site. The two arms of dhpe are thus different: the Pt–P bond trans to the empty site is short 2.198 \AA whereas that trans to SiH_3 is longer (2.488 \AA) because of a large trans influence. The three Si–H bonds are different, but the averaging of the envelope of dhpe results in only two different Si–H bonds: Si–H in (H_i) and out (H_o and $H_{o'}$) of the molecular plane. The Pt–Si– H_i angle is only 93.6° which puts H_i 2.890 \AA away from Pt. The average Pt–Si– H_o angle is 113.8° . This may be indicative of, at best, a weak α agostic Si– H_i bond although the lack of Si–H elongation (1.488 \AA compared to the average Si– H_o 1.485 \AA) is in contrast to the usual elongation observed for an agostic Si–H bond.^{2–5} The more stable minimum, $3.1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ below **1A**, cannot be considered as representative of the type B species (Figure 1, Scheme 1) and is thus labeled **1C**. In **1C**, the Pt–Si bond (2.250 \AA) is significantly shorter than in **1A** (2.386 \AA); the $H_o-Si-H_{o'}$ moiety is essentially a planar silylene (angle sum at Si equal to 359.5°) coordinated to Pt. Despite the apparent formation of a silylene group, H_i does not occupy a terminal position expected for a hydride. H_i is almost equally bonded to Pt (1.747 \AA) and also to Si (1.772 \AA) and is best viewed as bridging the Pt–Si bond.

A transition state, **1TS**, connects **1A** and **1C**, and its nature is confirmed by the presence of an imaginary frequency of $149i \text{ cm}^{-1}$. **1TS** is $0.7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ above **1A**, and the two species have similar geometries. They differ by the Pt–Si– H_i angle (74.3° in **1TS** and 93.6° in **1A** to compare to 49.8° in **1C**). In **1TS**, the average Pt–Si– H_o is equal to 109° , and the native silylene group is not yet planar (angle sum at Si = 352.7°). The other parameters of **1TS** intermediate between that in **1A** and **1C** deserve no specific comment.

No true hydride/silylene complex could be located as a minimum on the potential energy surface. To have an estimate of the energy of this type of structure, an optimization of a species with Si–Pt– H_i angle fixed at 90° was carried out. This partially optimized structure of type B was found to be $3.4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ above **1C** and is thus even higher in energy than **1A**. It is notable that the silylene moiety has the same metric parameters in the forced hydride/silylene complex (the same Pt–Si distance, and a planar silylene group) in **1C**; only the position of H_i differs. Clearly, a terminal hydride is not favored in this system.

It is thus important to have a better understanding of the bonding in **1C**. For this, we have calculated $(dhpe)Pt(SiH_2)$ and $(dhpe)Pt(Me)(SiH_3)$. The first species is a model for the experimentally observed $L_2Pt(SiR_2)$ ($R = \text{mesityl}$, $L = PCy_3$),³⁰ and the latter is a model for the experimentally

(26) Bader, R. F. W. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*; Clarendon Press: Oxford, U.K., 1990. Bader R. F. W. *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 893.

(27) Xaim was developed by J. C. Ortiz and C. Bo, Universitat Rovira i Virgili, Tarragona, Spain. Xaim is freely available from <http://www.quimica.urv.es/XAIM>.

(28) Biegler-Konig, F. W.; Bader, R. F. W.; Tang, T. H. *J. Comput. Chem.* **1982**, *3*, 317.

(29) Francl, M. M.; Pietro, W. J.; Hehre, W. J.; Binkley, J. S.; Gordon, M. S.; DeFrees, D. J.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 3654.

(30) Feldman, J. D.; Mitchell, G. P.; Nolte, J.-O.; Tilley, T. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11184.

observed (dippe)Pt(Me)(SiR₂) (R = mesityl).¹⁴ The geometry of these complexes is well reproduced by the calculations. In (dhpe)Pt(SiH₂), the calculated Pt–Si bond length is 2.230 Å in the trigonal planar Pt(0) complex, close to the experimental value of 2.210 Å, and the silylene is perpendicular to the P–Pt–P plane as experimentally observed. In (dhpe)Pt(Me)(SiH₃), the Pt–Si single bond length is calculated to be equal to 2.367 Å which is also close to the experimental value of 2.388 Å. On the basis of the good reproduction of the metric of complexes with well defined double and single Pt–Si bonds, we carried out an AIM study of these Pt(0) and Pt(II) complexes and complexes **1C**. The value of ρ (0.1057) for the Pt–Si bond critical point is larger in (dhpe)Pt(SiH₂) than in (dhpe)Pt(Me)(SiH₃) ($\rho = 0.0936$), consistent with a double bond and a single bond, respectively. The ρ value in **1C** (0.1014) suggests a bond closer to that in (dhpe)Pt(SiH₂). The value of the ellipticity, ϵ , in the Pt–Si bond ($\epsilon = 0.275$) in **1C**, slightly closer to that in (dhpe)Pt(SiH₂) ($\epsilon = 0.475$) than in (dhpe)Pt(Me)(SiH₃), ($\epsilon = 0.026$) is consistent with a π Pt–Si bond in this unusual structure. This bonding scheme is very different from that which has been observed in transition metal complexes with an α agostic C–H bond with, in particular, the absence of any ring critical point.³¹

The situation found for species **1C** is analogous to that of carbocations in which H⁺ bridges a C=C bond. For this reason, a calculation of C₂H₅⁺ (**2**), Si₂H₅⁺ (**3**), and CSiH₅⁺ (**4**) was carried out with the same method and level of calculations. The results are similar to these previously published on these systems.³² Both C₂H₅⁺, **2**, and Si₂H₅⁺, **3**, have a H⁺ bridging an essentially planar frame. In the case of the unsymmetrical SiCH₅⁺, **4**, the optimized structure is that of a silylene bonded to a CH₃ group. No bridged H⁺ is obtained, and the positive charge resides on the more electropositive center (Si vs C). The preference for a bridged versus unbridged cation has been the center of considerable discussions, and no further discussion in the case of **2**, **3**, and **4** is needed. Our concern is the reason platinum complex **1C** is bridged as in **2** or **3** but unlike **4**. In the case of a symmetrical species X₂H₅⁺ like **2** or **3**, a bridged structure is found if the distances between the two X centers permit a good overlap with H⁺ so that the partial bonds of H⁺ with the two X centers are stronger than that of H⁺ to a unique X center. In the case of unsymmetrical systems such as **4** and **1C**, the bond energy of H⁺ to each center plays an important role. The electronegativity of the two centers is related to these bond energies. In **4**, H⁺ prefers to make a bond to the more electronegative center. A bridged 2e–3c structure is preferred for **1C** which is compatible with the fact that the electronegativity difference is less between Si and Pt than between C and Si. It should be kept in mind that the nonbridged system **1A** is very close in energy to **1C**. The

potential energy surface which describes this system is rather flat, and minor chemical changes at Si can easily modify the structural preferences.

To better understand the geometry of the Pt–SiH₃ complex relative to the Pt–CH₃ bond, the methyl complex (dhpe)Pt(CH₃)⁺ was calculated. The methyl complex and the hydrido-carbene complexes are both minima on the potential energy surface, the hydrido-carbene complex being 26.3 kcal·mol⁻¹ higher than the methyl complex. These two minima are both clear representatives of type **A** and **B** species and are labeled **5A** and **5B**. The geometry of the two structures presents no remarkable features. The T shaped methyl complex, **5A**, has no strong agostic C–H bond (C–H_i is equal to 1.105 Å compared to the two other C–H bonds of 1.093 Å), and the hydrido-carbene complex, **5B**, presents no possible interaction between the hydride and the carbene (C–Pt–H_i = 84.1°). The transition state, **5TS**, connecting the two minima is only 1 kcal·mol⁻¹ above the hydrido-carbene complex **5B**. Consequently, the geometries of **5TS** and **5B** are very similar; the only significant geometry change is the decrease of C–Pt–H_i from 84.1° to 64.4° in **5TS**. The methyl complex is thus clearly the only accessible structure on the potential energy surface. A search was made for the structural equivalent of **1C**, but no minimum was found. The bonding preferences of SiH₃ and CH₃ in this Pt complex are thus fundamentally different.

Substituted Systems [(dhpe)Pt(SiHR₂)]⁺, R = CH₃, **6**

The structure of silyl complexes strongly depends on the nature of R, and calculations for representative R groups have been carried out. In this section, we consider the case of the methyl group. The geometry of the minima for this species contrasts with that found for the SiH₃ complex (Figure 1). The most stable minimum is a hydrido-silylene complex, which belongs to type **B** and is labeled **6B**. The Pt–H_i distance (1.638 Å) is that of a terminal hydride. The Pt–Si bond is short, 2.257 Å, appropriate for a Pt–Si double bond, and the silylene group is perfectly planar (sum of angles around Si = 359.5°). This geometry appears to be different from **1C** as confirmed by further analysis. For instance, the Pt–Si distance is equal in **1C** and **6B**, and the angle Si–Pt–H_i is 66.6° which puts H_i 2.197 Å away from Si. This distance Si···H_i is, however, too long to suggest any significant interaction as confirmed by an AIM analysis which shows no bond critical point between Si and H_i. Thus, **6B** is a true representative of species **B** of Scheme 1.

A complex representative of type **A** was not located as a minimum on the potential energy surface. Geometry optimization fixing the H–Si–Pt angle shows that an hypothetical SiHMe₂ complex would be more than 21 kcal·mol⁻¹ above **6B**. Furthermore, no structure with bridged H could be located as minimum. A secondary minimum situated 8.4 kcal·mol⁻¹ above **6B** has been located; it involves a CH₃ group occupying a bridging position between Pt and Si and is thus labeled **6C(Me)**. The Pt–Si bond, in **6C(Me)**, is not very short (2.341 Å) and is close to that in **1A**, 2.386 Å. The carbon of the bridging CH₃ is 1.918 Å from Si and 2.579

(31) Haaland, A.; Scherer, W.; Ruud, K.; McGrady, G. S.; Downs, A. J.; Swang, O. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3762. Scherer, W.; Priermeier, T.; Haaland, A.; Volden, H. V.; McGrady, G. S.; Downs, A. J.; Boese, R.; Bläser, D. *Organometallics* **1998**, *17*, 4406.

(32) Lammertsma, K.; Ohwada, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7247. Trinquier, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6807.

Unusual Structures of $[(dhpe)Pt(SiHR_2)]^+$

Å from Pt. Remarkably, the C–H bond in the molecular plane is positioned to suggest some agostic interaction with a Pt···H distance of 2.209 Å and a C–H bond elongated to 1.129 Å, the average distance of the other two C–H bonds being 1.094 Å. A structure, **6C(Me)**, with the same bridging CH₃ but without an agostic C–H interaction, has been located as a transition structure for exchange H in the bridging Me group, 2.4 kcal·mol⁻¹ above **6C(Me)**. The transition state for the transformation of **6B** into **6C(Me)** was not searched.

It thus appears that the two methyl groups significantly stabilize the hydrido-silylene complex by donating electrons to the silylene group through hyperconjugation. Furthermore, with the methyl group being not a very good candidate for a bridge bond, **6C(Me)** is only a secondary minimum.

Why a structure similar to **1C** is not located as a minimum on the potential energy surface, especially because H⁺ is such a good candidate for bridging bonds, has no clear explanation. A possible explanation is that the methyl groups on silylene give more electron density to the Si center which in turn polarizes the Pt–Si π bond toward Pt. This favors H⁺ to get closer to Pt and to become a hydride. Why the methyl group assumes a bridging position and why there is no SiMe₂H complex of type A is also unclear. The agostic β C–H interaction from the bridging Me group in **6C(Me)** is not the only reason for the stability of this structure because removing the agostic C–H interaction costs only 2.4 kcal·mol⁻¹ and keeps the Me group at the same position. Species **6C(Me)** and **6C(Me)**' have truly bridging Me groups.

Case of $[(dhpe)Pt(SiMe_3)]^+$, 7

How is the bonding of the commonly used trimethylsilyl group related to that of SiMe₂H and that of SiH₃? The results are shown in Figure 2. The number of isomers is large because one can cleave a C–H bond to form a C–Si double bond or a C–Si bond to form a silylene group. The most stable structure results from the cleavage of a C–H bond. The resulting CH₂=SiMe₂ group is bonded to Pt, and the remaining H center bridges the Pt–Si bond. This complex does not belong to any of the previously defined structural types and is thus labeled **7D**. In **7D**, the CH₂=SiMe₂ is almost planar. The Pt–C bond (2.174 Å) is within the range found for olefin complexes. The Pt–Si bond (2.646 Å) is long especially compared to that in **1C**. The distance of the bridged H to Pt and Si is around 1.7 Å and is thus very similar to that in **1C**.

Another minimum, essentially at the same energy as **7D** (0.2 kcal·mol⁻¹ higher), has a Me group bridging a Pt=SiMe₂ group and is thus labeled **7C(Me)**. As in the case of **6C(Me)**, which it resembles, the ground state has a C–H bond interacting with Pt. The transition state, **7C(Me)**', for rotating the methyl group to remove the agostic interaction, is 2.1 kcal·mol⁻¹ above **7C(Me)**. The situation for **7C(Me)** and **7C(Me)**' is thus very similar to that for **6C(Me)** and **6C(Me)**'. The next higher minimum, **7E**, is a hydride/SiMe₂=CH₂ complex with H cis to the carbon center. It is 14.1 kcal·mol⁻¹ above **7D**. The binding of the SiMe₂=CH₂

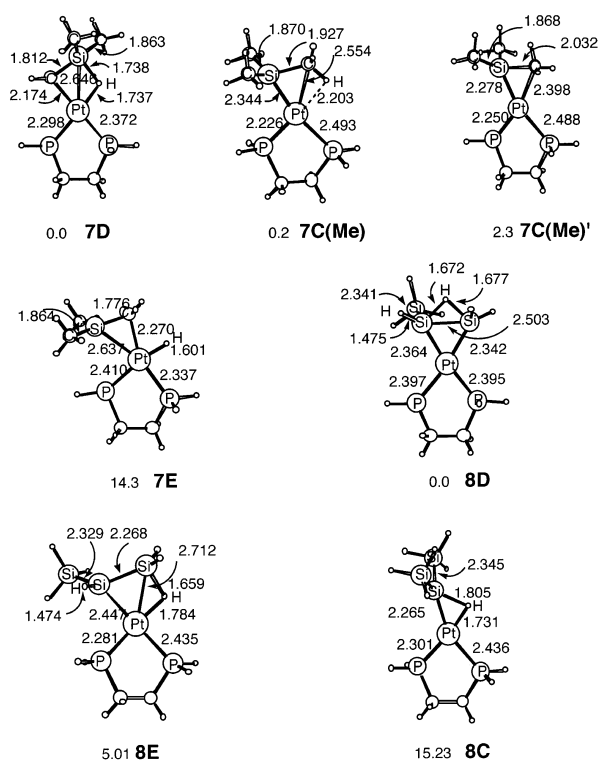


Figure 2. Optimized (B3LYP) structures for $[(dhpe)Pt(SiMe_3)]^+$ and $[(dhpe)Pt(SiHR_2)]^+$ ($dhpe = H_2P-CH_2-CH_2-PH_2$; $R = SiH_3$). Relative energies in kcal·mol⁻¹. Selected geometrical parameters in Å and deg.

is slightly more symmetrical with respect to Pt than that in **7D**. The Pt–H bond is typical of a terminal hydride.

The several extrema SiMe₃ complexes can be understood from the previous results. When H is near a Pt–SiR₂ bond, it has a preference for a bridging position (like in the Pt–SiH₃ complex) whereas when it is near a CH₂ group it prefers to make a unique bond to C or to Pt (like in the Pt–CH₃ complex), or to favor the formation of a methyl bridging group.

Case of $[(dhpe)Pt(SiH(SiH_3)_2)]^+$, 8

The remarkable differences between CH₃ and SiH₃ ligands in these Pt complexes lead us to calculate the PtSiH(SiH₃)₂ ligand and to compare it to the PtSiHMe₂. The results are shown in Figure 2. The most stable structure, **8D**, has a H bridging the Si=Si double bond. The next higher structure, **8E**, (5 kcal·mol⁻¹ above **8D**) has a SiH(SiH₃)=SiH₂ ligand and H bridging the Pt–Si bond. The highest energy structure, **8C**, 15.2 kcal·mol⁻¹ above **8D**, has a Si(SiH₃)₂ group and bridging H. The geometries of these systems have no surprising metric parameters compared to the previous structures presented in this work, and they will not be discussed further. It is noteworthy that the disilene species is nonplanar, suggesting electron donation from Pt to the Si–Si π^* orbital. The energy pattern is interesting. The silylene group is not stabilized by a group like SiH₃ resulting in the silylene isomer being higher in energy. In contrast, the methyl group is a stronger donor through π_{CH_3} (hyperconjugation) than SiH₃. The silylene group can thus be

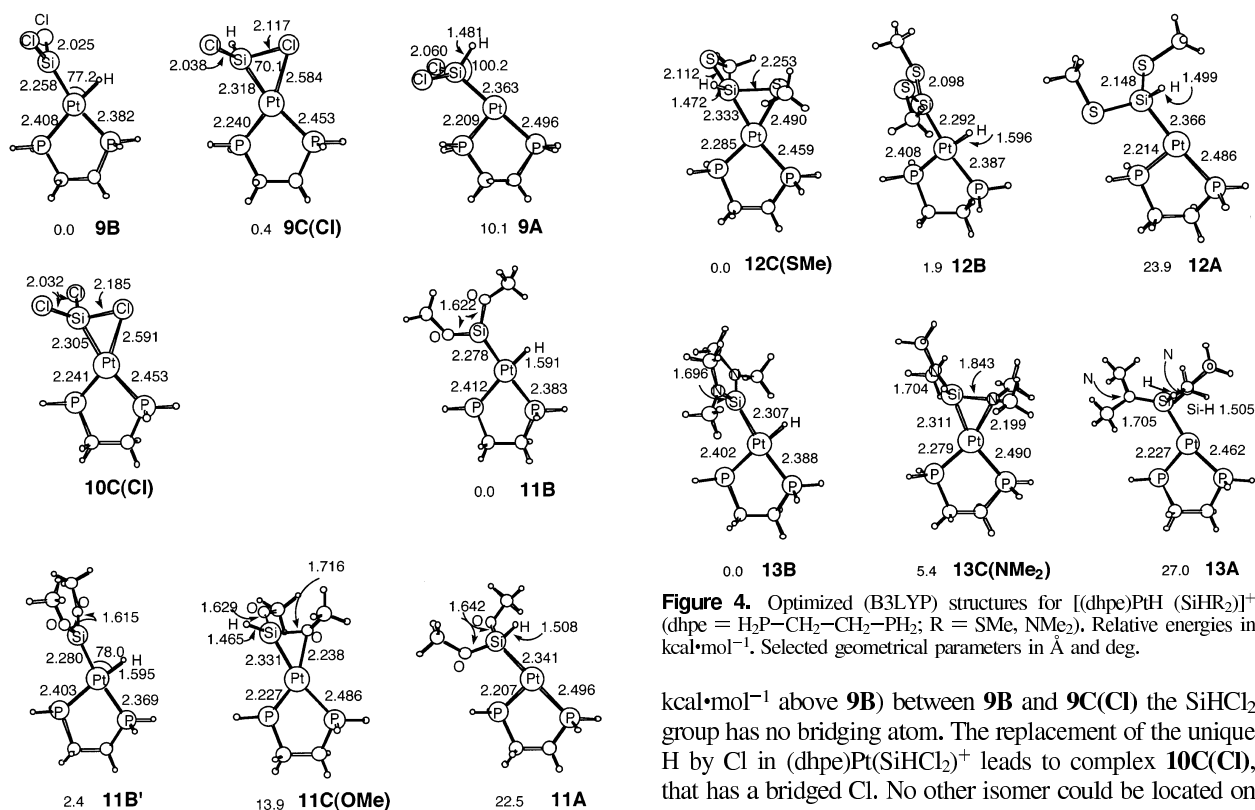


Figure 3. Optimized (B3LYP) structures for $[(\text{dhpe})\text{PtH}(\text{SiHR}_2)]^+$ ($\text{dhpe} = \text{H}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{PH}_2$; $\text{R} = \text{Cl}, \text{OMe}$) and $(\text{dhpe})\text{Pt}(\text{SiCl}_3)$. Relative energies in $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Selected geometrical parameters in Å and deg.

stabilized by the CH_3 group and not by SiH_3 . Thus, a complex with a $\text{Si}=\text{Si}$ bond receiving electron density from the $\text{Pt}(\text{O})$ center is favored. The small energy preference for H bridging the $\text{Si}=\text{Si}$ bond compared to a $\text{Pt}-\text{Si}$ bond has no obvious origin.

It clearly appears from this first set of calculations that the presence of a $\text{Pt}-\text{silylene}$ bond favors the formation of a bridge with various other groups or atoms. Such features are not present for the analogous carbon complexes.

Introducing Strong π Donors Cl, OMe, SMe, NMe₂

We will now discuss the structures for $[(\text{dhpe})\text{Pt}(\text{SiHX}_2)]^+$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{OMe}, \text{SMe}, \text{NMe}_2$) and $[(\text{dhpe})\text{Pt}(\text{SiCl}_3)]^+$. The results are shown in Figures 3 and 4.

The X groups that are introduced on Si carry lone pairs that make them good candidates for bridging positions. They are also efficient at stabilizing the silylene group through π donation into the empty p orbital of SiR_2 . These two factors should favor the silylene structure (B type) or the unusual bridge structure (C type) and disfavor the silyl A type complex.

The preferred structure of $[(\text{dhpe})\text{Pt}(\text{SiHCl}_2)]^+$ is the hydrido-silylene complex, **9B**, but at almost the same energy ($0.4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ above) is a structure with Cl bridging the $\text{Pt}-\text{Si}(\text{H})(\text{Cl})$ bond, **9C(Cl)**. The geometrical structure of **9B** is unremarkable. The structure of **9C(Cl)** shows a Cl equally bridging Si and Pt. For the transition state, **9A**, (10.1

Figure 4. Optimized (B3LYP) structures for $[(\text{dhpe})\text{PtH}(\text{SiHR}_2)]^+$ ($\text{dhpe} = \text{H}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{PH}_2$; $\text{R} = \text{SMe}, \text{NMe}_2$). Relative energies in $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Selected geometrical parameters in Å and deg.

$\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ above **9B**) between **9B** and **9C(Cl)** the SiHCl_2 group has no bridging atom. The replacement of the unique H by Cl in $(\text{dhpe})\text{Pt}(\text{SiHCl}_2)^+$ leads to complex **10C(Cl)**, that has a bridged Cl. No other isomer could be located on the potential energy surface; only type C structures are found for this system.

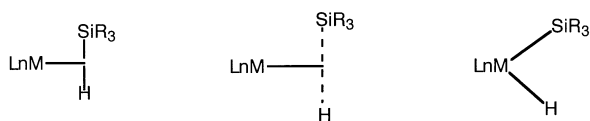
The preferred structure of $[(\text{dhpe})\text{Pt}(\text{SiH}(\text{OMe})_2)]^+$ has many more minima due to some additional conformational possibilities associated with the OMe group. The most stable group of structures is of the hydrido-silylene B type. In the most stable arrangement, **11B**, the $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$ plane is in the molecular plane. Another minimum, **11B'**, with the $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$ plane perpendicular to the $\text{P}-\text{Pt}-\text{P}$ plane is $2.4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ above **11B**, and the transition state between these two rotamers is $2.9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ above **11B**. There is clearly easy rotation of the $\text{Si}(\text{OMe})_2$ group. The next group of structures, **11C(OMe)**, $14 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ higher than **11B**, has an OMe group bridging the $\text{Pt}-\text{Si}(\text{H})(\text{OMe})$ bond. The transition state, **11A**, between the bridged OMe species, **11C(OMe)**, and the hydrido-silylene complex, **11B**, has a $\text{SiH}(\text{OMe})_2$ group with no bridging group and is found $22.5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ above **11B**. A transition state of comparable nature and energy to **11A** was found to exchange the bridging and terminal methoxy groups.

When OMe is replaced by SMe, the most important change compared to OMe is that the bridged SMe species, **12C(SMe)**, becomes $1.9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ more stable than the hydrido-silylene complex, **12B**, where the silylene is stabilized by two SMe groups. The transition state, **12A**, between **12C(SMe)** and **12B**, with a nonbridging $\text{SiH}(\text{SMe})_2$ group is $23.9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ above **12C(SMe)**. The more diffuse orbitals of S compared to O make it an especially good bridging group.

In the case of two NMe_2 groups, the hydrido-silylene complex, **13B**, is the most stable structure in accord with the strong π donating ability of N compared to O. The

Unusual Structures of $[(dhpe)Pt(SiHR_2)]^+$

Scheme 2



structure with a bridged NMe_2 group, **13C**(NMe_2), is 5.4 $kcal\cdot mol^{-1}$ above **13B**. The transition state, **13A**, between **13B** and **13C**(NMe_2) with a nonbridging $SiH(NMe)_2$ group is 27 $kcal\cdot mol^{-1}$ above **13B**.

Discussion

Our results generalize the results found for $SiHR_3$ to the case of the SiH_3 group itself. In the case of SiR_3-H , three different structural types (Scheme 2) have been found depending on the degree to which the hydride and the silyl group interact.^{5,11} In our case, the degree of $Si-H$ bonding also varies; the difference between SiR_3-H and the present case is that the former corresponds to a change of oxidation state to the metal while the latter is not associated with a redox process if the silylene is considered as a neutral ligand. No such behavior is seen in carbon chemistry where the bridged case is usually not found. As mentioned previously, the bridging hydrogen atom in carbon chemistry is very well documented in carbocation chemistry but not in transition metal alkane, alkyl, or alkylidene species. When H forms a bridge, it requires that the partial bonds to the bridge atoms must be sufficiently strong to overcome the classical situation when a H atom is bonded to a single carbon or silicon atom. The strong $C-H$ bond (100–110 $kcal\cdot mol^{-1}$) disfavors such a situation because the bond to the other atom would be considerably weaker when the other atom is a transition metal. The $Si-H$ bond energy, around 90 $kcal\cdot mol^{-1}$,³³ is closer to that of a $M-H$ bond.³⁴ These energy considerations account for the occurrence of a bridging situation like **C** type, but these considerations do not say it will occur. They do not give direction for when it does occur. Why is the bridge situation favored with the SiH_3 group and not with $SiHMe_2$? The electron donating ability of Me probably stabilizes the silylene group. This is consistent with the same effect seen with all other π donating groups (Cl, OR, SR, NR_2) considered in this work. However, in each case, bridged structures appear as alternate minima. This is the case for groups which are known to form bridge bonds by utilizing their lone pairs. The ability for CH_3 and SiH_3 groups to take a bridging position with the silyl ligand is remarkable. Recently, Tilley et al. have found a Ta complex in which the $SiMe_2H$ group of a $CH_2-SiMe_2-SiMe_2H$ chain is shown to be bridging the metal center and also forming a γ $Si-H$ interaction,³⁵ a structure which is said to be unprecedented.^{1b} Although the Ta complex is different from the systems studied here, they both illustrate the ability of the SiH_3 group to take a bridging position.

(33) Becerra, R.; Walsh, R. In *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*; Rappoport, Z., Apeloig, Y., Eds.; Wiley: New York, 1998; Vol. 2, p 153.

(34) Simoes, J. A. M.; Beauchamp, J. L. *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 629.

(35) Burckhardt, U.; Casty, G. L.; Gavenonis, J.; Tilley, T. D. *Organometallics* **2002**, *21*, 3108.

Although, as already mentioned, these bridging situations are unprecedented for alkyl/carbene complexes, it is worth mentioning that related structures can be found in the chemistry of transition metal boryl complexes.³⁶

In the case of the $SiMe_3$ group, the calculations have shown the presence of several isomers that are close in energy. In our system, the least stable isomer is a $Pt-methyl-SiMe_2$ complex. At lower energy are isomers with a silylene group with a bridged or terminal H depending on the position of H relative to the silylene and also a $Pt-SiMe_3$ complex with a bridged Me group. The existence of these nearly isoenergetic isomers is fully consistent with the observation of a silene-silylene rearrangement in a cationic iridium complex.³⁷ It is also consistent with the observation of a H elimination of an aliphatic $C-H$ bond from a silyl ligand to generate a silene complex of $Ru(II)$.³⁸ Likewise, the redistribution of the Me group between silicon centers in the bis-silyl tungsten complex attributed to the presence of a silylene/silyl intermediate is probably related to our finding.^{39a} The small calculated difference in energy between the various isomers in our Pt complexes can easily be modified by changing the metal and ligands. These points require further studies. Our very different results on the $Pt-SiH_3$ and $Pt-CH_3$ complexes are also consistent with the noted propensity for silyl complexes to undergo 1,2-rearrangement. These migrations have been found to be especially facile when a comparison is made to the behavior of the corresponding alkyl derivatives.^{39b}

The ability of a π donor group to function as a bridging group is no surprise. Our results for the SR substituted silyl group are fully consistent with the formation of $[cis-(PEt_3)_2Pt(\mu-SiBu)(HSi(SiBu))]^+$ from $[cis-(PEt_3)_2Pt(H)Si(SiBu)]^+$.⁴⁰ These two complexes, of type **C** and **A** according to our classification, are calculated to be only 1.9 $kcal\cdot mol^{-1}$ apart. A reversible 1,2 H-transfer was observed at low temperature in the experimental system. The transition state for this process has been calculated to be over 20 $kcal\cdot mol^{-1}$ above the two minima. This rather high transition state may be stabilized by coordination of OEt_2 at the Pt empty site.

The groups that favor a stable silylene complex (i.e., a minimum on the potential energy surface) are π donors either with their lone pairs (Cl, OR, SR, NR_2) or because of efficient hyperconjugation. Thus, the silylene complex is not a minimum for $R = H$ and SiH_3 . However, there is no simple rationale for understanding the relative energies of the nonbridged and bridged $Pt-silylene$ complexes because the

(36) (a) Hartwig, J. F.; Muhoro, C. N.; He, X.; Eisenstein, O.; Bosque, R.; Maseras, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10936. (b) Muhoro, C. N.; He, X.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5033. (c) Lam, W. H.; Lin, Z. *Organometallics* **2000**, *19*, 2625. (d) Montiel-Palma, V.; Lumbierres, M.; Donnadiet, B.; Sabo-Etienne, S.; Chaudret, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5624.

(37) Klei, S. R.; Tilley, T. D.; Bergman, R. G. *Organometallics* **2001**, *20*, 3220.

(38) Dioumaev, V. K.; Plössl, K.; Carroll, P. J.; Berry, D. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8391.

(39) (a) Mitchell, G. P.; Tilley, T. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7636. (b) Klei, S. R.; Tilley, T. D.; Bergman, R. G. *Organometallics*, **2002**, *21*, 3376.

(40) Pestena, D. C.; Koloski, T. S.; Berry, D. H. *Organometallics* **1994**, *13*, 4173.

Besora et al.

two situations can be stabilized by the occupied orbitals of the R groups.

The very high sensitivity of the silyl complexes to small chemical changes shown in this work shows that special care must be exercised when choosing the model for carrying out calculations when an accurate geometrical minimum is the goal. This could be a limitation for using calculations for determining the absolute minimum in this family of complexes. The electronic property of the phosphine ligand, its steric influence, as well as the presence of a counterion could all influence the geometry of the Pt–SiR₃ moiety and need to be included in the calculations. A similar conclusion was reached in a study of silyl groups interacting with a lanthanide metal center.⁴¹ A general conclusion that emerges from our studies is that special care should be taken when using computational studies for determining the absolute minimum of silicon-containing transition metal complexes. They are probably more sensitive to the nature of all elements of the complex than equivalent carbon complexes. For instance, the geometry of the molecule which initiates the work, [(dippe)Pt(H)(SiR₂)]⁺ (dippe = ⁱPr₂P–CH₂–CH₂–PⁱPr₂; R = mesityl), needs to be calculated with the complete

diphosphine ligand and the two mesityl groups. The work is in progress using QM/MM methodology.

Conclusions

The (diphos)Pt–silyl complexes reveal structural features that are unusual and unprecedented in equivalent alkyl complexes. Unusual bridged structures appear as possible minima in addition to or in replacement of the traditional silyl or silylene complexes that are derived from the analogy with the analogous carbon complexes. Even groups such as CH₃ and SiH₃ are candidates for bridging position in addition to the usual groups Cl, OR, SR, and NR₂ for such position. The nature of the minima depends strongly on the precise nature of the ligands, suggesting that considerable caution should be taken when modeling transition metal silicon-containing complexes.

Acknowledgment. Financial support from the Spanish DGES (Project PB98-0916-C02-01) and the Catalan DURSI (Project 1999 SGR00089) is acknowledged. F.M. thanks also the support of DURSI, which has allowed the stay of M.B. in Montpellier.

IC025911J

(41) Maron, L.; Eisenstein, O. *New J. Chem.* **2001**, 25, 251.

Annex A
Articles publicats,
que legalment no formen
part d'aquesta tesi

Article II

First Investigation
of Non-Classical Dihydrogen Bonding
between an Early Transition-Metal
Hydride and Alcohols:
IR, NMR, and DFT Approach

First Investigation of Non-Classical Dihydrogen Bonding between an Early Transition-Metal Hydride and Alcohols: IR, NMR, and DFT Approach

Ekaterina V. Bakhmutova,^[a] Vladimir I. Bakhmutov,^{*[a]} Natalia V. Belkova,^{*[b]} Maria Besora,^[c] Lina M. Epstein,^[b] Agustí Lledós,^{*[c]} Georgii I. Nikonov,^{*[d]} Elena S. Shubina,^[b] Jaume Tomàs,^[c] and Eugenii V. Vorontsov^[b]

Abstract: The interaction of [NbCp₂H₃] with fluorinated alcohols to give dihydrogen-bonded complexes was studied by a combination of IR, NMR and DFT methods. IR spectra were examined in the range from 200–295 K, affording a clear picture of dihydrogen-bond formation when [NbCp₂H₃]/HOR_f mixtures (HOR_f = hexafluoroisopropanol (HFIP) or perfluoro-*tert*-butanol (PFTB)) were quickly cooled to 200 K. Through examination of the OH region, the dihydrogen-bond energetics were determined to be 4.5 ± 0.3 kcal mol⁻¹ for TFE (TFE = trifluoroethanol) and 5.7 ± 0.3 kcal mol⁻¹ for HFIP. ¹H NMR studies of solutions of [NbCp₂H₂H^A] and HFIP in [D₈]toluene revealed high-field shifts of the hydrides H^A and H^B, characteristic of dihydrogen-bond formation, upon addition of alcohol. The magnitude of signal shifts and T₁ relaxation time measurements show preferential coordination of the alcohol to the central

hydride H^A, but are also consistent with a bifurcated character of the dihydrogen bonding. Estimations of hydride–proton distances based on T₁ data are in good accord with the results of DFT calculations. DFT calculations for the interaction of [NbCp₂H₃] with a series of non-fluorinated (MeOH, CH₃COOH) and fluorinated (CF₃OH, TFE, HFIP, PFTB and CF₃COOH) proton donors of different strengths showed dihydrogen-bond formation, with binding energies ranging from –5.7 to –12.3 kcal mol⁻¹, depending on the proton donor strength. Coordination of proton donors occurs both to the central and to the lateral hydrides of [NbCp₂H₃], the former interaction being of bifurcated type and energetically slightly more favourable. In the

case of the strong acid H₃O⁺, the proton transfer occurs without any barrier, and no dihydrogen-bonded intermediates are found. Proton transfer to [NbCp₂H₃] gives bis(dihydrogen) [NbCp₂(η²-H₂)₂]⁺ and dihydride(dihydrogen) complexes [NbCp₂(H)₂(η²-H₂)⁺ (with lateral hydrides and central dihydrogen), the former product being slightly more stable. When two molecules of TFA were included in the calculations, in addition to the dihydrogen-bonded adduct, an ionic pair formed by the cationic bis(dihydrogen) complex [NbCp₂(η²-H₂)₂]⁺ and the homoconjugated anion pair (CF₃COO^{••} H^{••}OOCF₃)⁻ was found as a minimum. It is very likely that these ionic pairs may be intermediates in the H/D exchange between the hydride ligands and the OD group observed with the more acidic alcohols in the NMR studies.

Keywords: ab initio calculations • hydrides • hydrogen bonds • IR spectroscopy • NMR spectroscopy

Introduction

The basicity of transition-metal hydrides is a well documented phenomenon, manifesting in, for example, various hy-

dride-transfer processes and in hydride-bridged structure formation.^[1] One major recent achievement in this area was the discovery of non-classical hydrogen bonds between transition-metal hydrides and proton donors, also called a “dihy-

[a] Dr. E. V. Bakhmutova, Dr. V. I. Bakhmutov
Chemistry Department, Moscow State University
Vorob'evy Gory, 119992 Moscow (Russia)
Fax: (+95)932-8846

[b] Dr. N. V. Belkova, Prof. Dr. L. M. Epstein, Prof. Dr. E. S. Shubina,
Dr. E. V. Vorontsov
Institute of Organoelement Compounds
Russian Academy of Sciences
28 Vavilov Street, Moscow 119991 (Russia)
Fax: (+95)135-5085

[c] M. Besora, Prof. Dr. A. Lledós, J. Tomàs
Departament de Química
Universitat Autònoma de Barcelona
08193 Bellaterra, Barcelona (Spain)
Fax: (+34)935-812-920

[d] Dr. G. I. Nikonov
Department of Chemistry, Texas A&M University
PO Box 30012, College Station, TX 77842-3012 (USA)
E-mail: nikonov@org.chem.tamu.edu

FULL PAPER

drogen bond",¹²⁻⁵¹ Having small interaction enthalpy, hydrogen bonding usually results only in small perturbations of the electronic structures of participating molecules. Nevertheless, it modifies their properties, giving the opportunity to fine-tune the properties of an organometallic complex.¹⁶¹ For example, the alteration of quantum exchange couplings¹⁷¹ in polyhydride compounds upon dihydrogen-bond formation has been observed.¹⁸¹ All these studies have been performed for metals from the late and middle parts of the transition series, but no example for early transition-metal complexes has been reported. This is surprising in view of

Abstract in Catalan: La interacció del [NbCp₂H₃] amb alcohols fluorats per donar complexos amb enllaços de dihidrogen ha estat estudiada combinant els mètodes IR, RMN i DFT. S'ha examinat l'espectre IR en l'interval 200–295 K. S'hi observen senyals clars de formació d'enllaç de dihidrogen quan les barreges [NbCp₂H₃]/HOR_f (HOR_f = hexafluoroisopropanol (HFIP) o perfluoro-*tert*-butanol (PFTB)) són ràpidament refredades fins a 200 K. A partir de l'estudi de la regió OH s'ha determinat que les energies de l'enllaç de dihidrogen són 4.5 ± 0.3 kcal mol⁻¹ per al TFE (TFE = trifluoroetanol) i 5.7 ± 0.3 kcal mol⁻¹ per al HFIP. Els estudis mitjançant mètodes ¹H RMN de solucions de [NbCp₂H₃]⁺ i HFIP en d₈toluè revelen uns desplaçaments cap a camp alt dels hidrurs H^A i H^B després de l'addició de l'alcohol, signe característic de la formació d'enllaç d'hidrogen. La magnitud dels desplaçaments químics i dels temps de relaxació T₁ mostra una preferència per la coordinació de l'alcohol a l'hidrur central H^A, que és consistent amb un caràcter bifurcat de l'enllaç de dihidrogen. Les estimacions de les distàncies hidrur–protó a partir de dades T₁ estan en concordança amb els resultats dels càlculs DFT. Aquests càlculs mostren la formació de l'enllaç de dihidrogen entre el [NbCp₂H₃] i sèries de donadors de protons de diferent força, no fluorats (MeOH, CH₃COOH) i fluorats (CF₃OH, TFE, HFIP, PFTB i CF₃COOH). Aquests enllaços tenen energies entre 5.7 i 12.3 kcal mol⁻¹, segons la força del donador. El donador de protons es pot coordinar tant a l'hidrur central del [NbCp₂H₃] com als laterals, la interacció sobre l'hidrogen central és de tipus bifurcat i és energèticament una mica més favorable que la lateral. En el cas d'un acid fort H₃O⁺, la transferència protònica es dona sense barrera, i no es troben intermedis amb enllaços dihidrogen. De la transferència protònica al [NbCp₂H₃] en resulten els complexos bis(dihidrogen) [NbCp₂(η²-H₂)₂]⁺ i dihidrur(dihidrogen) [NbCp₂(H)₂(η²-H₂)₂]⁺ (amb els hidrurs laterals i el dihidrogen central). Dels dos productes, el bis(dihidrogen) és una mica més estable que el dihidrur(dihidrogen). Quan s'inclouen dues molècules de TFA en els càlculs, a més a més de l'adducte amb enllaç dihidrogen es troba el mínim parell iònic, format pel complex catiònic bis(dihidrogen) [NbCp₂(η²-H₂)₂]⁺ i el parell aniònic homoconjugat (CF₃COO...H...OOCF₃)⁻. Aquests parells iònics poden ser intermedis en l'intercanvi H/D entre els lligands hidrur i el grup OD observat en els estudis de RMN amb els alcohols més acids.

the fact that in a comparable ligand environment, the more electropositive early transition metal renders the hydride more basic and, hence, a stronger dihydrogen bond would be expected.

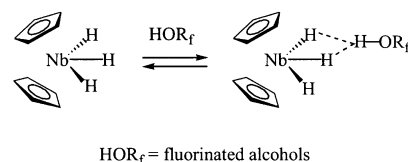
Some of us have previously showed that basic metal–hydride bonds of 18-electron Group 5 metallocene trihydrides undergo direct reactions with Group 14 and 15 Lewis acids.⁹¹ Analogous coordination of Group 13 Lewis acids to the same system was studied by quantum mechanical calculations.¹¹⁰¹ [NbCp₂H₃]¹¹¹¹ appears to be a perfect candidate with which to study the phenomenon of dihydrogen bonding in the early transition-metal hydrides, because this compound has basic hydrides, but no coordination vacancy or lone pairs on the metal or any other site of the complex, thus providing a very clear “picture” of the hydride and proton interactions. In addition, the structural and spectroscopic properties of this compound have previously been thoroughly studied experimentally by X-ray¹²¹ and NMR relaxation techniques,¹³¹ and computationally by DFT calculations.¹⁴¹

Here we report a comprehensive investigation of the interaction of [NbCp₂H₃] with proton donors by a combination of IR, NMR and DFT methods.

Results and Discussion

IR studies: Infrared spectroscopy has proved itself to be the most informative and useful method by which to investigate hydrogen-bond phenomena in solutions and solids.¹⁵¹ Study of the M–H stretching region provides identification and assignment of the dihydrogen-bond formation, whereas the OH stretching region in the IR spectrum provides strong evidence of hydrogen bonding and allows one to obtain quantitative information about the energetics of interaction. Given our previous experience in this field,^{2b,d,51} we set out to study the hydrogen bonding of [NbCp₂H₃] with several proton donors of different strengths: perfluoro-*tert*-butanol (PFTB), hexafluoroisopropanol (HFIP) and trifluoroethanol (TFE).

IR spectra of the [NbCp₂H₃]/ROH systems in the ν_{OH} region show a typical picture of hydrogen-bond formation (Scheme 1), exhibited by proton donors in the presence of



Scheme 1. Hydrogen-bond formation in [NbCp₂H₃]/ROH systems.

hydrides. We carried out the IR measurements at low ROH concentrations to avoid self association at room temperature. The intensities of free ν_{OH} bands decrease and new, broad, low-frequency bands of the bonded group (ν_{OH}^{bonded}) appear. The ν_{OH} band shift (Δν_{OH} = ν_{OH}^{free} – ν_{OH}^{bonded}) depends on the strength of proton donors (Table 1).

Table 1. IR spectral characteristics of the hydrogen-bonded adducts of [NbCp₂H₃] (1) with alcohols

	$\nu_{\text{OH free}}$ [cm ⁻¹]	$\nu_{\text{OH bonded}}$ [cm ⁻¹]	$\Delta\nu_{\text{OH}}$ [cm ⁻¹]	$-\Delta H$ [kcal mol ⁻¹]	$E_f^{\text{[a]}}$
TFE	3628	3380	248	4.6	0.91
HFIP	3621 3585	3270	333 ^[b]	5.7	0.95

[a] The basicity factor as defined in Equation (2). [b] Medium value of two $\nu_{\text{OH free}}$ bands was used for $\Delta\nu_{\text{OH}}$ calculation.

It is known that a new low-frequency ligand stretching vibration band (such as ν_{CO} , ν_{NO} , $\nu_{\text{M-Cl}}$, $\nu_{\text{M-H}}$) indicates that this ligand is a proton-accepting site. The bands of the ligands not participating in the hydrogen bonding shift upwards.^[2d] IR study of [NbCp₂H₃] is straightforward in that only hy-

dride ligands can be the site of proton attack. Two types of nonequivalent hydrides—one central (H^A) and two lateral (H^B)—in the bisecting plane of the niobocene moiety are present in the molecule of [NbCp₂H₃]. Since the symmetry of the molecule is C_{2v}, three fundamental M–H stretching vibrations (2a₁+b₁) should, in principle, be observed in the IR spectra.^[16] Being very close to each other,^[16] however, in methylcyclohexane they give only an average band ν_{NbH} of medium intensity at 1724 cm⁻¹. A decrease in the temperature leads to a steady decrease in the intensity of this band, due to a fall in solubility.

Addition of HFIP and PFTB to a saturated solution of [NbCp₂H₃] in methylcyclohexane at room temperature results in an approximately twofold decrease in the ν_{NbH} band intensity (Figure 1). The band broadens and its half-width

Abstract in Russian: Взаимодействие [NbCp₂H₃] со фторированными спиртами, приводящее к образованию комплексов с «диводородной» связью, было изучено методами ИК, ЯМР и ТФП (ДФТ). ИК спектры, измеренные в диапазоне 200–295 К, четко показывают образование диводородной связи в случае быстро охлажденной смеси [NbCp₂H₃]/HOR_f (HOR_f = гексафтор-2-пропанол (HFIP) или перфтор-трет-бутанол (PFTB)). Энтальпии образования диводородной связи (ΔH) определены по области валентных колебаний ОН-групп и составляют -4.5 ± 0.3 ккал моль⁻¹ для TFE (TFE = трифторэтанол) и -5.7 ± 0.3 ккал моль⁻¹ для HFIP. ¹H ЯМР исследования растворов [NbCp₂H^B₂H^A] и HFIP в толуоле-d₈ показывают смещение H^A и H^B гидридных сигналов в сильное поле при добавлении спирта, что является характерной чертой образования диводородной связи. Относительная величина сдвига сигналов и измерение времен релаксации T₁ указывают на предпочтительную координацию спирта по центральному гидриду H^A, однако также согласуются и с бифуркатым характером диводородной связи. Оценка расстояния гидрид-протон, основанная на данных T₁, хорошо согласуется с результатами расчетов ТФП. Расчеты ТФП взаимодействия [NbCp₂H₃] с серией нефторированных (MeOH, CH₃COOH) и фторированных (CF₃OH, TFE, HFIP, PFTB и CF₃COOH) протонодоноров различной силы показывают образование диводородной связи с энергией взаимодействия от -5.7 до -12.3 ккал моль⁻¹ в зависимости от силы протонодонора. Координация протонодоноров происходит как по центральному, так и по боковому гидридам [NbCp₂H₃], причем первое взаимодействие является бифуркатым и энергетически немного более выгодным. В случае сильной кислоты H₃O⁺ перенос протона происходит без барьера, и диводородно-связанные интермедиаты не образуются. Протонирование [NbCp₂H₃] приводит к бис-диводородному [NbCp₂(η²-H₂)₂]⁺ и диводород-дигидридному комплексам [NbCp₂(H)₂(η²-H₂)]⁺ (с боковыми гидридами и молекулой диводорода в центральном положении), причем первый продукт немного более стабилен. Когда две молекулы CF₃COOH были включены в расчет, в дополнение к диводородно-связанному аддукту был найден минимум, принадлежащий ионной паре, образованной катионным бис-диводородным комплексом [NbCp₂(η²-H₂)₂]⁺ и гомосопрежженным анионом (CF₃COO⁻⋯H⁺⋯OOCF₃)⁻. Такие ионные пары, весьма вероятно, могут быть интермедиатами Н/Д обмена между гидридными лигандами и OD-группой, который наблюдался в экспериментах ЯМР с использованием более кислых спиртов.

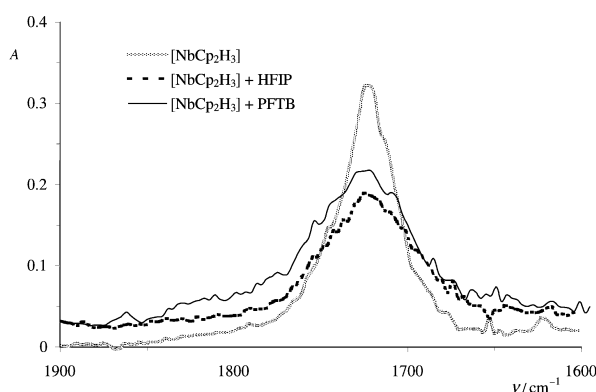


Figure 1. Room temperature IR spectra of [NbCp₂H₃] (1) in the presence of HFIP and PFTB.

($\Delta\nu_{\text{1/2MH}}$) increases to 45 and 60 cm⁻¹ in the presence of HFIP and PFTB, correspondingly (the initial $\Delta\nu_{\text{1/2MH}}$ is 32 cm⁻¹). The appearance of high- and low-frequency shoulders on the $\nu_{\text{Nb-H}}$ band (band broadening) indicates H^A⋯H complex formation. A steady decrease in the temperature to 200 K leads to a drastic decrease and broadening of the band. This trend is opposite to what would be expected on the basis of an equilibrium between the hydrogen-bonded and the free hydride, which should favour the formation of the complexed species at low temperature. The most likely cause of this trend is the precipitation of the initial hydride due to a drastic fall in solubility.

In contrast, rapid cooling of mixtures of [NbCp₂H₃] with PFTB and HFIP in methylcyclohexane to 200 K results in a dramatically different picture. IR spectra recorded immediately after preparation of the mixtures show a sharp increase in the integral intensity and the formation of two new bands (Figure 2). The intensity of the ν_{NbH} band of the starting trihydride decreases in the presence of HFIP ($c = 0.05\text{M}$) and practically disappears in the presence of PFTB ($c = 0.05\text{M}$), while new, low- and high-frequency bands appear. The low-frequency shifted band ($\Delta\nu = -30$ – 35 cm⁻¹) can be assigned to a ν_{NbH} stretching mode of the hydride ligand bonded to alcohol. The high-frequency bands at 1751–1746 cm⁻¹ ($\Delta\nu = +22$ – 27 cm⁻¹) are attributable to ν_{NbH} of the terminal NbH

FULL PAPER

V. I. Bakhmutov, N. V. Belkova, A. Lledós, G. I. Nikonov et al.

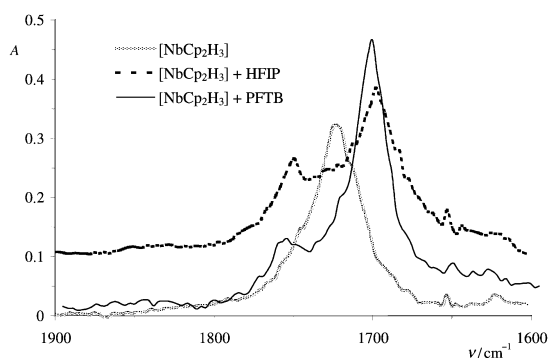


Figure 2. IR spectra of $[\text{NbCp}_2\text{H}_3]$ (**1**) in the presence of HFIP or PFTB at 200 K.

group of complexes with dihydrogen bonding. Comparison of the IR spectra of $[\text{NbCp}_2\text{H}_3]$ in the presence of HFIP and PFTB shows that the equilibrium between the dihydrogen-bonded complexes and starting trihydride shifts further to the right in the case of a stronger proton donor. IR spectra taken after rapid cooling to 230–270 K show formation of only one broad band of high intensity, while repeated recording of spectra from the same sample at any temperature between 200 and 270 K shows a steady decrease in this band. Further heating to room temperature restores the intensity of the band to the values obtained when the reactants are mixed at room temperature. These observations suggest that rapid cooling of the sample and immediate recording of the low-temperature IR spectra allow us to overcome the problem of the low solubility of $[\text{NbCp}_2\text{H}_3]$ at low temperatures and to show the shift of the equilibrium to the dihydrogen-bond formation on cooling.

Strength of the $\text{NbH}\cdots\text{HO}$ hydrogen bond: The hydrogen-bonding enthalpy ($-\Delta H^0$) of the $\text{NbH}\cdots\text{HO}$ bond was determined from the empirical correlation $-\Delta H^0$ versus $\Delta\nu_{\text{OH}}$ [Eq. (1)] proposed by Iogansen for organic systems^[15a] and employed by some of us^[2d,5] for dihydrogen bonds.

$$-\Delta H^0 = \frac{18\Delta\nu_{\text{OH}}}{\Delta\nu_{\text{OH}} + 720} \quad (1)$$

So far this has been used as a very simple and convenient method to determine the hydrogen-bond strength. Here it turned out to be the only method available, because we could not exactly determine the concentration of the trihydride $[\text{NbCp}_2\text{H}_3]$ due to its partial precipitation from the solution at low temperatures.

Calculations performed with Equation (1) showed that the dihydrogen bonds $\text{NbH}\cdots\text{HOR}$ in the $[\text{NbCp}_2\text{H}_3]/\text{HOR}$ system are of medium strength, namely $-\Delta H^0 = 4.5 \pm 0.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ for TFE and $5.7 \pm 0.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ for HFIP. The E_j basicity factor^[2d] value [Eq. (2)] of 0.93 shows that

$$E_j = \frac{\Delta H_{ij}}{\Delta H_{11}P_i} \quad (2)$$

this hydride is indeed quite basic and that its proton-accepting properties are comparable with those of hydride ligands in $[\text{ReH}(\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3)(\text{CO})_2]$ (0.97)^[5f] and $[\text{WH}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{PMe}_3)_2]$ (0.91).^[5a]

NMR studies: The formation of intermolecular dihydrogen bonds between transition-metal hydride complexes and Brønsted acids can be readily identified by ^1H NMR techniques.^[17] It has been shown that dihydrogen bonding affects two NMR parameters: the hydride chemical shift and the T_1 relaxation time. Upon complexation with a proton donor the hydride signal shifts to high field, which is typical for a hydride occupying a bridging position, whereas the T_1 relaxation time diminishes because a proton in the vicinity of a hydride provides an additional source of relaxation.

^1H NMR and ^1H T_1 relaxation studies of dihydrogen bonding between $[\text{NbCp}_2\text{H}^{\text{A}}\text{H}_2^{\text{B}}]$ (**1**) and HFIP have been performed in $[\text{D}_8]$ toluene. In full accord with previous results,^[13] the variable-temperature ^1H NMR spectra of free **1** show that the chemical shifts of the hydride ligands are only slightly dependent on the temperature. Both hydride resonances undergo insignificant low-field shifts (H^{A} and H^{B} by 0.10 and 0.05 ppm, respectively) on cooling in the 295–230 K temperature region. Also in agreement with related studies,^[13] the hydride ligands in **1** show ^1H $T_{1(\text{min})}$ times of 0.109 and 0.133 s for the H^{A} (central) and H^{B} (lateral) protons, respectively (190 K, 400 MHz). In addition, the $T_{1(\text{min})}$ time of the Cp protons is measured as 1.024 s. The addition of an equivalent of HFIP to the solution of **1** results in a high-field shift of the H^{A} hydride resonance from -2.38 to -3.67 ppm at 230 K. On cooling to 180 K this resonance appears at -4.03 ppm (Figure 3). The effect of the presence of

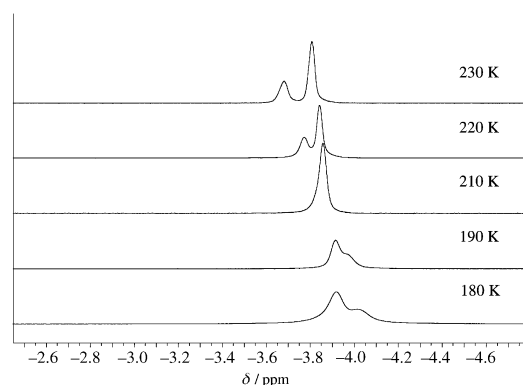


Figure 3. ^1H NMR spectra for the interaction of **1** with HFIP.

HFIP on the chemical shift of H^{B} is less pronounced (Figure 3). Nevertheless, the H^{B} resonance also undergoes a high-field shift on addition of HFIP, from -3.40 to -3.81 ppm at 230 K. As a result, both signals overlap at about 210 K. An increase in the concentration of HFIP magnifies this trend and at a ratio of **1** to HFIP of 1:2 the overlap is already observed at 250 K. These data can be interpreted well in terms of the formation of dihydrogen bonds with the participation of both hydride ligands, with the pref-

erential formation of a dihydrogen bond to the central ligand (H^A). These results are also consistent with a bifurcated character of this dihydrogen bonding (see DFT calculations). In support of the occurrence of dihydrogen bonding, we have measured the variable-temperature 1H T_1 times from the solution containing an equivalent of HFIP. The main feature of the data collected is the fact that the T_1 time of the CH proton of the alcohol goes through a minimum (0.136 s) at 210 K, very close to the temperature of minimal relaxation times for all the resonances of $[NbCp_2H_3]$ (200 K). Taking the small inertia moment of the free alcohol into account, such behaviour provides good evidence for intermolecular interactions between **1** and HFIP. Unfortunately, the T_1 times of the hydride ligands, measured in the presence of an equivalent of HFIP, show minimum values when the two hydride resonances overlap, whereas the addition of 5–10 equivalents of HFIP to **1** results in rapid decomposition into unidentified products, apparently because of complete proton transfer. The overlapped hydride signals show a 1H $T_{1(\min)}$ time of 0.106 s (200 K). Taking into account the twofold difference in the integral intensities of H^A and H^B , this relaxation time characterises the H^B resonance. In the absence of HFIP, the $T_{1(\min)}(H^B)$ time was determined as 0.133 s. Thus HFIP causes a shortening of $T_{1(\min)}(H^B)$, usually attributed to additional dipole–dipole interactions due to hydride–proton contacts.^[17] This proton–hydride relaxation contribution is calculated as 1.91 s^{-1} ($0.106^{-1}-0.133^{-1}$) and translates into a $H^B\cdots HO$ distance of 1.92 Å by a standard treatment.^[17] The overlap of resonances H^A and H^B does not provide a direct measurement of $T_{1(\min)}(H^A)$. At higher temperatures (higher than the temperature of the recording of the minimal relaxation time by 20, 30 and 40 K), however, resonances H^A and H^B are observed separately, providing the relaxation measurements (Table 2).

Table 2. The 1H T_1 relaxation times (in $[D_8]$ toluene) of **1**, **1**/HFIP (1:1) and **1**/ $[D_1]$ HFIP (1:1), measured for ligands H^A and H^B at temperatures higher than the temperatures of observations of minimal times (min) by 10, 20, 30 and 40 K.

δT [K]	1		1 /HFIP = 1:1		1 / $[D_1]$ HFIP = 1:1		
	$T_1(H^A)$	$T_1(H^B)$	$T_1(H^A)$	$T_1(H^B)$	$T_1(H^A)$	$T_1(H^A)^{[b]}$	$T_1(H^B)^{[c]}$
min	0.109	0.132	0.086 ^[a]	0.106	0.108	^[d]	0.142
10	0.116	0.146	^[e]	0.120	0.147	0.182	0.211
20	0.167	0.221	0.125	0.167	0.190	0.239	0.291
30	0.253	0.345	0.149	0.222	0.272	0.311	0.401
40	0.367	0.500	0.221	0.333			

[a] Estimated value. [b] Data for isotopomer $[NbCp_2H^B D^B H^A]$. [c] Data for the composite resonance of the H^B ligands in the isotopic mixture. [d] The H^A signals of $[NbCp_2H^B H^B H^A]$ and $[NbCp_2H^B D^B H^A]$ overlap. [e] The signals of H^A and H^B overlap.

Comparison of these data with the T_1 times, collected in a solution of **1** in $[D_8]$ toluene, shows that HFIP shortens the T_1 times of both hydride resonances. On the basis of the trend in Table 2 one can estimate $T_{1(\min)}(H^A)$ as 0.086 s. In turn, the proton–hydride dipolar contribution is calculated as 2.46 s^{-1} , corresponding to a $H^A\cdots HO$ distance of 1.84 Å. The distance estimations are semiquantitative, because they

are based on the assumption of a complete shift of the equilibrium towards the hydrogen-bonded complexes. In spite of this, the $H^A\cdots HO$ and $H^B\cdots HO$ distances correspond well to the results of DFT calculations, discussed in the next section.

To verify the above conclusions experimentally, we attempted the $T_{1(\min)}$ measurements for a Nb–H \cdots DOR dihydrogen-bond complex. The low-temperature addition of an equivalent of $[D_1]$ HFIP to a solution of **1** in toluene showed the expected high-field shifts of hydride resonances H^A and H^B with decreasing temperature. Unfortunately, the NMR spectra also revealed a very fast isotopic exchange between **1** and $[D_1]$ HFIP, resulting in the formation of a mixture of isotopomers $[NbCp_2H_3]$, $[NbCp_2D^B H^B H^A]$ and $[NbCp_2H^B H^B D^A]$. In good agreement with the high-field isotope shifts,^[13] the H^A ligands in $[NbCp_2H^B H^B H^A]$ and $[NbCp_2D^B H^B H^A]$ give the resonances at -3.78 and -3.82 ppm with an integral intensity ratio of 3:1 at 240 K. Poorly resolved H^B signals of the isotopomers are observed at -3.86 ppm. It is evident that the H/D exchange reduces the probability of the formation of Nb–H \cdots DOR bonds in relation to Nb–H \cdots HOR complexes. Nevertheless, taking account of the 3:1 ratio described above, the probability of the Nb–H \cdots DOR formation is significantly higher. Table 2 provides data from the 1H T_1 measurements for this isotopomeric mixture, leading to the following conclusions. Firstly, the T_1 times practically do not differ from those previously reported for the same isotopomeric mixture except in the absence of $[D_1]$ HFIP.^[13] According to reference [13] the increase in T_1 on going from $[NbCp_2H^B H^B H^A]$ to the D isomers is explained in terms of reduction of H^A – H^B dipole–dipole interactions. Secondly, the $T_1(H^A)$ times in the presence of $[D_1]$ HFIP are remarkably elongated with respect to those measured for **1**:HFIP. This effect clearly demonstrates the decrease in the hydride–proton dipole–dipole interactions in the Nb–H \cdots DOR pairs. Thirdly, the $T_{1(\min)}(H^A)$ times in free **1** and in the Nb–H \cdots DOR complex are practically identical. This strongly supports the above estimation of the relaxation contribution due to the $H^A\cdots HO$ contacts. Finally, it is very likely that this H/D exchange between the hydride ligands and OD group of the alcohol may proceed through the dihydrogen complexes found in the DFT calculations described below.

DFT study of the dihydrogen bonding

Structure and binding energy of the NbH \cdots HOR complexes:

The interaction of $[NbCp_2H_3]$ (**1**) with a series of proton donors of weak and medium strengths $[CH_3OH$ (MeOH), CH_3COOH (AcH), CF_3OH (TFM), CF_3CH_2OH (TFE), $(CF_3)_2HCOH$ (HFIP), $(CF_3)_3COH$ (PFTB) and CF_3COOH

FULL PAPER

V. I. Bakhmutov, N. V. Belkova, A. Lledós, G. I. Nikonov et al.

(TFA)] was studied by DFT calculations. In all cases the formation of a dihydrogen-bonded adduct was observed. Because **1** has two basic sites, the central H^A and lateral H^B hydrides, two coordination isomers are possible and for each of the proton donors considered; both forms, labelled as **c** (central) and **s** (side), were found as true minima on the potential-energy surface. The optimised structures with the non-fluorinated proton donors are shown in Figure 4 and

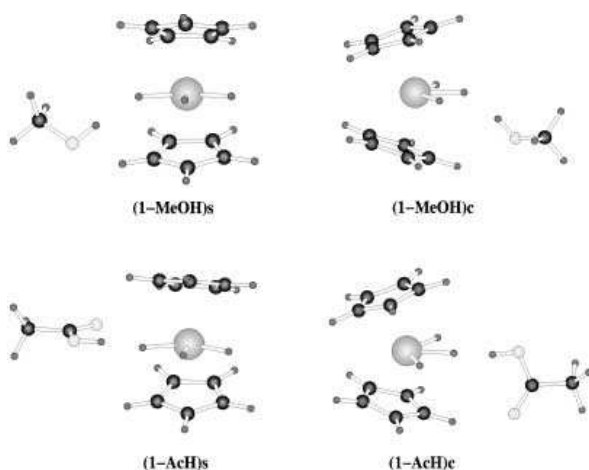


Figure 4. Optimised structures for the lateral (**s**) and central (**c**) adducts of **1** with MeOH and AcH.

those with the fluorinated ones in Figure 5. The main structural parameters and the interaction energies are collected in Table 3. The formation of the dihydrogen bond is reflected in the lengthening of the Nb–H and O–H bond lengths from their values in the isolated compounds. The hydrogen-bond energies span a range between 5 and 12 kcal mol⁻¹. After correction of the basis set superposition error (BSSE) the adducts are still stable, with interaction energies between 3 and 8 kcal mol⁻¹ (Table 3). These values compare well with the calculated values reported in the literature for this kind of interaction,^[3,18] although it has been shown that theoretical values obtained in the gas phase overestimate the strength of the H...H interaction.^[19] From the structural and energetic values the hydrogen bonds in this series of [NbCp₂H₃]HOR adducts can be classified as moderate.^[20]

In agreement with the experimentally obtained results, the formation of the central adduct to the hydride H^A is favoured in almost all the systems, although for a given proton donor the energy differences between adducts of the central (H^A) and lateral (H^B) hydrides are small (less than 1.5 kcal mol⁻¹). This behaviour can be attributed to the higher hydridic character of H^A . In [NbCp₂H₃] the Nb– H^A bond is significantly longer (0.014 Å) than the two Nb– H^B bonds, suggesting less efficient electron donation in this site and thus a more hydridic character for H^A . However, a fast exchange of the ROH molecule between the A and B sites can be expected from the low energy difference found between the two isomers. At high concentrations of the acid both positions could be occupied. The magnitude of the H...H interaction, reflected both in the H...H distance and in

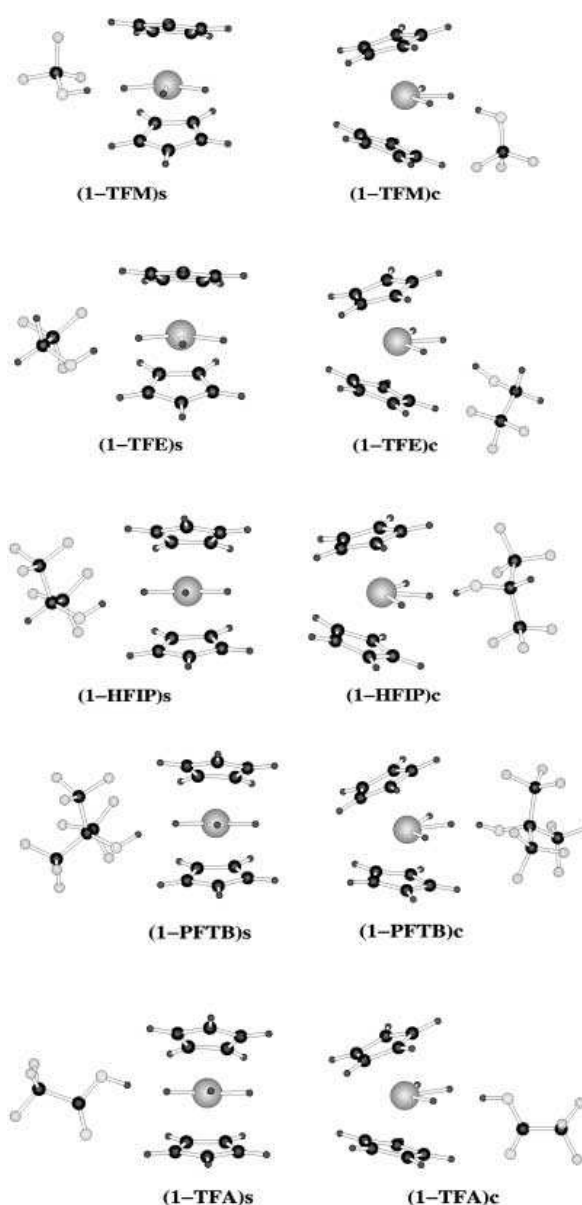


Figure 5. Optimised structures for the lateral (**s**) and central (**c**) adducts of **1** with TFM, TFE, HFIP, PFTB and TFA.

the ΔE of interaction correlates with the proton donor strength. Although the trihydride–alcohol interaction is stronger in the central adducts, for a given proton donor the H...H distance is shorter in the lateral adduct than in the central one. This apparent contradiction is explained by the bifurcated nature of the central dihydrogen-bond complexes. The proton is further away from H^A in **c** than from H^B in **s**, but in **c** there is an additional short proton... H^B distance (see Table 3). As a result, the Nb– H^B bond length corresponding to the hydride H^B closest to the proton is slightly elongated. The (Nb)H–H–O and Nb–H–H(O) angles also confirm the bifurcated nature of these hydrogen bonds.

Table 3. Main geometrical parameters [distances in Å and angles in degrees] and binding energies ΔE [kcal mol⁻¹] of the lateral (s) and central (c) dihydrogen-bonded complexes **1**-HOR.

	Nb–H ^A	Nb–H ^{B[a]}	Nb–H ^B	H–OR ^[b]	H ^A ...HOR	(Nb)H–H–O	Nb–H–H(O)	ΔE ^[d]
[NbCp ₂ H ₃] (1)	1.751	1.737	1.737					
(1 -MeOH) s	1.752	1.749	1.733	0.972(0.965)	1.781	159.7	150.4	-5.7(-3.3)
(1 -MeOH) c	1.759	1.738	1.736	0.972	1.792 ^[e] /2.593 ^[a]	160.6	133.4	-6.7(-4.1)
(1 -AcH) s	1.752	1.752	1.732	0.988(0.972)	1.668	164.0	128.8	-8.3(-4.8)
(1 -AcH) c	1.759	1.741	1.734	0.986	1.707 ^[e] /2.191 ^[a]	60.1	130.6	-8.6(-5.8)
(1 -TFE) s	1.752	1.753	1.731	0.979(0.967)	1.677	163.6	147.4	-8.7(-4.8)
(1 -TFE) c	1.763	1.737	1.734	0.979	1.646 ^[e] /2.802 ^[a]	170.1	139.6	-8.7(-5.9)
(1 -HFIP) s	1.751	1.753	1.730	0.986(0.969)	1.583	164.1	152.8	-10.2(-3.8)
(1 -HFIP) c	1.750	1.741	1.730	0.985	1.635 ^[e] /2.074 ^[a]	164.3	126.0	-9.5(-4.5)
(1 -PFTB) s	1.751	1.755	1.728	0.992(0.969)	1.510	165.7	155.9	-10.9(-5.1)
(1 -PFTB) c	1.755	1.740	1.731	0.990	1.589 ^[e] /2.054 ^[a]	165.3	125.6	-11.1(-6.4)
(1 -TFA) s	1.750	1.756	1.729	1.001(0.973)	1.467	170.9	148.7	-10.0(-7.5)
(1 -TFA) c	1.764	1.742	1.733	0.996	1.587 ^[e] /2.086 ^[a]	161.4	128.6	-11.3(-8.7)
(1 -TFM) s	1.751	1.762	1.728	0.997(0.968)	1.503	174.5	134.0	-11.9(-6.7)
(1 -TFM) c	1.764	1.741	1.734	0.990	1.670 ^[e] /1.961 ^[a]	159.0	121.9	-12.3(-8.0)

[a] Hydride H^B closest to the proton. [b] Values in brackets are O–H bond lengths in free alcohols ROH. [c] Hydride H^A. [d] BSSE-corrected binding energies in brackets.

While the former angle has similar values in the central and lateral adducts (between 160 and 170°), the latter is much more closed in the central complexes. The values of the Nb–H^A–H(O) angle (about 125°) place the proton not very far from the hydride H^B (at about 2 Å) in the central adducts. Additional interactions between the fluorine substituents and the H atoms of the Cp rings (in TFM, TFE, HFIP and PFTB) or between the carbonyl oxygen and the H atoms of the Cp rings (in AcH and TFA) further contribute to the stabilisation of the adducts. The shortest distances between the hydrogen atoms of the Cp rings and the F or O atoms are about 2.3–2.4 Å.

The binding energies of the fluorinated proton donors are higher than those of the non-fluorinated ones. The weakest dihydrogen bond is formed with MeOH, and the strongest with TFA and TFM. The order of the [NbCp₂H₃]·HOR interactions is: MeOH < AcH ≈ TFE < HFIP < PFTB ≈ TFA < TFM. When the BSSE is corrected the binding energies are considerably reduced, but the order is little affected. The only exception occurs with the HFIP adducts. Without consideration of the HFIP adducts, the mean percentage of the BSSE in the calculated binding energy is 42.4% for the side adducts and 34.3% for the central ones. Correction for the larger BSSE found in the HFIP adducts [62.6% in (1-HFIP)_s and 52.3% in (1-HFIP)_c] places HFIP between MeOH and AcH in the ordering of the proton donors by their binding energies.

The presence of the proton donor breaks the pseudo C_{2v} symmetry of the trihydride niobocene. Now the two lateral hydrides H_B are no longer equivalent. The Nb–H bond lengths already show this nonequivalence, but the main consequences are to be found in the H^A...H^B distances. Because of the C_{2v} symmetry of the isolated [NbCp₂H₃], its two lateral hydrides H^B are equidistant from H^A (H^A...H^B = 1.776 Å). In the central adducts with proton donors the central hydride H^A interacting with the proton moves away from the H^B closest to the proton and approaches the second noninteracting hydride H^B (H^B). For instance, in ([NbCp₂H₃]·TFA)_c the H^A...H^B separation is 1.901 Å and the H^A...H^B distance is 1.738 Å. Similarly, in the lateral adducts

the H^B–proton interaction induces a remarkable shortening of the H^A...H^B distance. For instance, in ([NbCp₂H₃]·TFA)_s, the H^A...H^B separation is 1.808 Å, whereas the H^A...H^B distance is 1.722 Å. These structural changes can be understood by regarding these hydrogen bonds as incipient proton-transfer reactions.^[20] At the limit, increasing dihydrogen bonds should lead to a complete transfer of the proton on the hydride and result in the formation of a η²-dihydrogen ligand. Indeed, there is mounting evidence that the H...H dihydrogen-bond complexes constitute important intermediates of transition-metal hydride protonation.^[2–5,19] Protonation at H^A should give a H^A–H dihydrogen ligand and so the central adducts could be intermediates in the formation of a dihydrogen–dihydride product. Protonation at H^B produces a H^B–H dihydrogen ligand. The formation of this π-acceptor ligand in the coordination sphere of niobium could induce the formation of a second dihydrogen ligand through the approach of H^A to H^B. The decrease in the H^A...H^B distances in the lateral adducts indicates that these dihydrogen-bonded complexes could be intermediates in the formation of a bis(dihydrogen) product. The same behaviour was found in a theoretical study of the trihydride niobocene with Lewis acids.^[10] The decrease in the electron density around the metal caused by the interaction between the lateral hydride H^B and the proton induces the incipient formation of a H^A...H^B bond.

We have tried to obtain the proton-transfer products—namely, the ion pairs composed of the Nb–dihydrogen cation and the RO anion—but all attempts to optimise such structures have ended up in the initial hydride–proton adducts. The protonation of a transition-metal hydride in the gas phase appears to be a difficult process with the weak or moderate proton donors considered above. The reaction energies ΔE (+168.4, +131.5, +105.4, +144.7, +125.4, +107.4 and +103.8 kcal mol⁻¹) were calculated in the gas phase for the proton-transfer reactions with MeOH, AcH, TFM, TFE, HFIP, PFTB and TFA, respectively. Looking at the thermodynamics of the proton transfer from R–OH to [NbCp₂H₃], it is clear that this reaction in the gas phase is highly unfavourable. This is an expected result, in view of the fact that

FULL PAPER

V. I. Bakhmutov, N. V. Belkova, A. Lledós, G. I. Nikonov et al.

this process entails the creation of two net charges (+ and -) from two initially neutral species. The final products could only be obtained if a polar solvent were to assist the charge-separation process by solvolysis of the ions. The enthalpies of protonation in solution must be much lower. For technical reasons relating to the size of the systems it was not possible to calculate the solution values of these energies. However, we think that the obtained ΔE values should be usable to classify this series of RO-H proton donors according to their tendency to protonate $[\text{NbCp}_2\text{H}_3]$. It is worth mentioning that the protonation energies follow the same trend as the magnitude of the H...H interactions, reinforcing the assumption of dihydrogen-bond formation as incipient proton-transfer reactions.

Proton transfer from H_3O^+ to $[\text{NbCp}_2\text{H}_3]$: We have also studied the interaction of a strong acid, modelled as H_3O^+ , with $[\text{NbCp}_2\text{H}_3]$. In this case no dihydrogen-bonded species was obtained as a minimum. With this strong acid a proton transfer to the hydride occurs without any barrier, leading to dihydrogen complexes (Figure 6). The process ($\mathbf{1} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow [\text{NbCp}_2(\eta^2\text{-H}_2)]^+ + \text{H}_2\text{O}$) is very exothermic in the gas phase ($\Delta E = -58.9 \text{ kcal mol}^{-1}$).

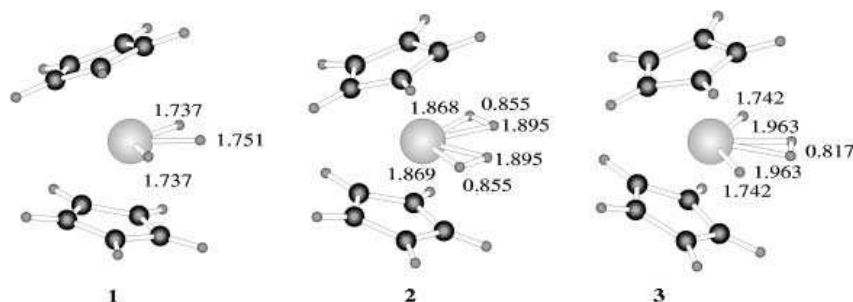


Figure 6. The optimised structures of **1** and the protonation products $[\text{NbCp}_2(\eta^2\text{-H}_2)]^+$ (**2**) and $[\text{NbCp}_2\text{H}_2(\eta^2\text{-H}_2)]^+$ (**3**).

As for the other proton donors, two isomers corresponding to the protonation of H^{A} and H^{B} result. The protonation at the lateral hydride H^{B} gives the compound **2** shown in Figure 6. Compound **2** is a bis(dihydrogen) complex $[\text{NbCp}_2(\eta^2\text{-H}_2)]^+$. In this compound, as a result of the formation of the $\text{H}^{\text{B}}\text{H}$ dihydrogen ligand, the two remaining hydrogen atoms approach in such a way that another dihydrogen ligand $\text{H}^{\text{A}}\text{H}^{\text{B}}$ is formed. In **2** there are some differences in the bonding parameters of the two M-H₂ units and the two M-H distances of each coordinated H₂ are slightly different.

The formation of the bis(dihydrogen) complex **2** can be compared with what happens when a π -acceptor ligand is present in a $[\text{MCp}_2\text{H}_2\text{L}]^+$ system:^[21] namely, the π -acceptor ligand stabilises the dihydrogen form. The d² $[\text{MCp}_2\text{LH}]$ complexes behave as Lewis bases and they can therefore be protonated by acids at room temperature to give the corresponding cationic complexes. When L is a π -acceptor ligand, the dihydrogen complex can be prepared.^[22] Compounds such as $[\text{NbCp}'_2(\eta^2\text{-H}_2)(\text{CO})]^+$ and $[\text{NbCp}'_2(\eta^2\text{-H}_2)(\text{CNR})]^+$

have been thoroughly studied both experimentally and computationally. In **2**, one of the dihydrogen ligands can be regarded as playing the role of a π -acceptor ligand L, and such behaviour has previously been observed in other systems.^[23]

In $[\text{MCp}_2\text{H}_2\text{L}]^+$ there is a possibility of finding two stereoisomers, depending on whether the two hydrides are *cisoid* or whether L is placed between them (*transoid*). In addition to the *cisoid*-isomer **2**, in which the two *cis*-hydrides approach to form a dihydrogen molecule, we have also found the *transoid*-isomer, actually a dihydrogen-dihydride structure (**3**) (Figure 6), the product of protonation of the central hydride H^{A} in **1**. Structure **3** lies only 1.7 kcal mol⁻¹ above the bis(dihydrogen) form **2**. The short H-H distance (0.817 Å) and long M-H distances (1.963 Å) in the Nb- η^2 -H₂ unit of **3** suggest that a very easy H₂ release can take place in this compound.

These results clearly show that the dihydrogen species are formed from the interaction of **1** with strong acids. Previously, protonation of metallocene hydrides had been experimentally addressed in the case of $[\text{MCp}_2\text{H}_2]$ (M = Mo, W). It was shown that protonation by HCl occurs through dihydrogen intermediates.^[24]

Influence of homoconjugated anionic species $[\text{RO}\cdots\text{H}\cdots\text{OR}]^-$ on the protonation: The importance of the homoconjugate pairs formed by the acid and its conjugate base in the protonation processes of transition-metal hydrides is becoming recognised.^[25] The production of such species has been regarded as the driving force of the protonation reaction with not very strong acids. The involvement of two alcohol molecules and the formation of a

homoconjugate pair in the protonation of $[\text{RuCp}(\text{H})(\text{CO})(\text{PCy})_3]$ ^[19a,b] and $[\text{FeCp}^*(\text{dppe})\text{H}]$ ^[19c] has been demonstrated recently. It has also been reported that treatment of $[\text{TaCp}'_2\text{H}_3]$ (Cp' = η^5 -*t*-BuC₅H₄) with excess trifluoroacetic acid leads to the formation of the dicarboxylate tantalum(v) complex $[\text{TaCp}'_2(\text{H})(\text{OCOCF}_3)_2]$, with evolution of H₂.^[26] Protonation of the trihydride by TFA has been proposed as the first step of the reaction. We have theoretically addressed this possibility in the niobocene trihydride complex, by considering the participation of two molecules of TFA.

There are multiple possibilities for hydrogen bonding in a system composed of the trihydride **1** and two molecules of TFA. As we are interested in the formation of $[\text{ROHOR}]^-$ ion, we did not perform a systematic search of all the minima, but have taken as a starting point the optimised geometry of **1**-TFA (vide supra) and placed a new molecule of the acid so that it would form a hydrogen bond with the carbonyl oxygen of the former. In this way we found the dihydrogen-bonded complex **1**-2TFA, in which both the H...H and the O...H hydrogen bonds are present (Figure 7). In this

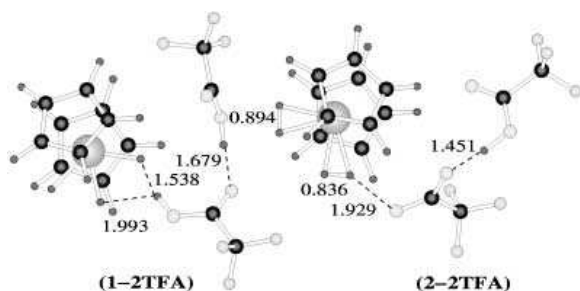


Figure 7. The optimised structures of the adducts of **1** with two molecules of TFA: $[\text{NbCp}_2\text{H}_3](\text{TFA})_2$ (**1-2TFA**) and $[\text{NbCp}_2(\eta^2\text{-H}_2)_2]^+(\text{OOC}\text{CF}_3\cdots\text{HOOC}\text{CF}_3)^-$ (**2-2TFA**).

structure a bifurcated dihydrogen bond is found, with the proton interacting both with the central and with one of the lateral hydrides. The dihydrogen-bonded complex is found $24.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ below the reactants. The extra stabilisation, of more than 10 kcal mol^{-1} with respect to the monomer case, is mainly due to the hydrogen bond between the two TFA molecules. If the sum of the energies of **1** and of the $(\text{CF}_3\text{COOH})_2$ dimer is taken as the origin of the energy, the interaction energy is only $5.3 \text{ kcal mol}^{-1}$. This low value is the result of the destabilisation introduced for the rupture of one strong $\text{O-H}\cdots\text{O}$ interaction present in the bifurcated $(\text{TFA})_2$ dimer, partly compensated for by the new $\text{Nb-H}\cdots\text{H-O}$ interaction.

The most important point in consideration of the dimeric acid species is that the ion pair **2-2TFA** formed by the cationic bis(dihydrogen) complex $[\text{NbCp}_2(\eta^2\text{-H}_2)_2]^+$ and the dimeric counteranion is now found as a minimum, even in the gas phase. Starting from **2** and $(\text{CF}_3\text{COO}\cdots\text{H}\cdots\text{OOC}\text{CF}_3)^-$, optimisation does not return to the dihydrogen-bonded complex **1-2TFA**, but ends up in the ion pair **2-2TFA** (Figure 7). In this intermediate, one $\eta^2\text{-H}_2$ ligand acts as a proton donor to one of the oxygen atoms of the incoming base CF_3COO^- , while the hydroxy proton of the second TFA molecule forms a strong hydrogen bond with the second oxygen of the carboxylate group. Such an ionic pair intermediate has been already found in the protonation of a Ru-H hydride with TFA.^[19] As a consequence of the hydrogen-bond formation, the Nb-H distances in the dihydrogen ligand interacting with OR^- are not equivalent and the dihydrogen is tilted.

Two effects account for the influence of the $[\text{ROHOR}]^-$ homoconjugated ion on stabilizing the dihydrogen complex. On one hand, the reduced basicity of $[\text{ROHOR}]^-$ relative to RO^- prevents abstraction of the proton from the dihydrogen complex and allows it to be a stable species. On the other hand, the presence of a strong $[\text{RO}\cdots\text{H}\cdots\text{OR}]^-$ hydrogen bond introduces an additional factor at work, which stabilises the proton-transfer product through the delocalisation of the negative charge. As a result of the two effects, the bis(dihydrogen) complex **2-2TFA** is found only $9.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ above the dihydrogen-bonded complex **1-2TFA**. However, even with the introduction of an additional TFA molecule, the charge-separation process leading from the ion pair to the solvent-separated ions is extremely energy-consuming.

The gas-phase ΔE for the hydride protonation with TFA is reduced from $103.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ to $66.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ when the participation of the second TFA molecule is taken into account, but this value is still too much higher to justify the existence of **2** as a product of the protonation with ROH acids. It has been shown in a study of the protonation of $[\text{RuCp}(\text{H})(\text{CO})(\text{PCy})_3]$ that solvent plays a major role in assisting the charge-separation step.^[19]

The finding of energetically accessible $[\text{NbCp}_2(\eta^2\text{-H}_2)_2]^+[\text{RO}\cdots\text{H}\cdots\text{OR}]^-$ ion pairs strongly supports our proposal of the participation of dihydrogen complexes in the observed H/D exchange between the hydride ligands of $[\text{NbCp}_2\text{H}_3]$ and the OD groups of the more acidic alcohols and also accounts for decomposition of $[\text{NbCp}_2\text{H}_3]$ in the presence of excess proton donors, such as HFIP, in nonpolar solvents.

Conclusions

Although early transition-metal hydrides are usually formed by metals in high oxidation states, thanks to the highly electropositive nature of the early metals they can exhibit a distinctive hydridic character. In this work the basic nature of an early transition-metal hydride such as $[\text{NbCp}_2\text{H}_3]$ has been demonstrated by study of the phenomenon of dihydrogen-bond formation with perfluorinated alcohols by IR, NMR and DFT studies. In spite of the formal oxidation state (v) of the niobium in this complex, the energetics of the dihydrogen bonds $\text{NbH}\cdots\text{HOR}$ determined by IR spectroscopy are medium in strength, being $4.5(3) \text{ kcal mol}^{-1}$ for trifluoroethanol and $5.7(3) \text{ kcal mol}^{-1}$ for hexafluoroisopropanol. The DFT study provides important details on the dihydrogen bonding: namely, 1) both nonequivalent hydride sites of $[\text{NbCp}_2\text{H}_3]$ form dihydrogen bonds, the central hydride being the preferential position and 2) coordination of the protons to the lateral hydride is normal, whereas bonding to the central hydride is bifurcated. From the DFT study the strength of the $[\text{NbCp}_2\text{H}_3]\cdots\text{HOR}$ dihydrogen bond follows the trend: $\text{MeOH} < \text{AcH} \approx \text{TFE} < \text{HFIP} < \text{PFTB} \approx \text{TFA} < \text{TFM}$. Proton transfer on $[\text{NbCp}_2\text{H}_3]$ occurs with excess alcohol or when stronger acids are used. DFT calculations showed that the proton transfer products are bis(dihydrogen) and dihydride(dihydrogen) complexes, the former being slightly more stable. Acids as strong as H_3O^+ afford proton transfer without intermediate formation of dihydrogen bonds. According to the DFT study, medium strength acids such as trifluoroacetic acid can give proton-transfer products as a consequence of the stabilizing effect of the homoconjugate anions $[\text{RO}\cdots\text{H}\cdots\text{OR}]^-$.

Experimental Section

All operations were carried out under dry argon with use of standard Schlenk techniques. Methylcyclohexane was dried over Na/K alloy and distilled before use. The $[\text{NbCp}_2\text{H}_3]$ complex was prepared by the literature method^[27] and recrystallised from diethyl ether. HFIP, TFE and PFTB were purchased from commercial sources. *O*-Deuterated HFIP was prepared by deprotonation of HFIP by BuLi with subsequent addi-

FULL PAPER

V. I. Bakhmutov, N. V. Belkova, A. Lledós, G. I. Nikonov et al.

tion of weak D₂SO₄ in D₂O, followed by separation and distillation. IR studies were carried out as described previously.^[5]

NMR studies: All NMR studies were carried out by standard techniques in NMR tubes sealed under vacuum. [D₈]Toluene was dried and deoxygenated by conventional procedures. NMR data were collected on Bruker AC200 and AMX400 spectrometers. The conventional inversion-recovery method (180–τ–90)^[28] was used to determine T₁, T_{1ρ} and T_{1ρ} relaxation times were measured by application of selective 180° pulses provided by the decoupler systems of the spectrometers. The duration and power of the 180° selective pulses (180_{sel}–τ–90) were regulated to excite only one or two NMR resonances. The calculation of relaxation times was made by use of the nonlinear three-parameter fitting routine of spectrometers. In each experiment, the waiting period was 5 times longer than the expected relaxation time and 16–20 variable delays were employed. The duration of pulses was controlled at every temperature. The errors in T₁ determinations were lower than 4%. The details of relaxation theory are given in reference [13].

Computational details: Calculations were performed by use of the Gaussian 98 series of programs.^[29] Density functional theory (DFT) was applied with the B3LYP functional.^[30] An effective core potential (ECP)^[31] and its associated double-ξ LANL2DZ basis set^[29] were used for the niobium atom. The C, O and hydride and hydroxyl H atoms were represented by use of the 6–31G(d,p) basis set, whereas the 6–31G basis set was employed for the F and the rest of the H atoms.^[32] All the geometry optimisations were full, with no restrictions. The basis set superposition error (BSSE) was computed by the counterpoise method,^[33] through the use of the MESSAGE keyword in the Gaussian program.^[29]

Acknowledgement

Generous support from the Russian Fund for Basic Research to GIN, LME and NVB (RFBR 02–03–32194, 03–03–6283) and the Division of Chemistry and Material Sciences of RAS (program 591–02) and INTAS (00–00179) to ESS is gratefully acknowledged. Partial support from the EC-RTN project “Hydrochem” (HPRN-CT-2002–00176) is also acknowledged.

- [1] a) R. H. Crabtree, in *Comprehensive Coordination Chemistry* (Ed.: G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, **1987**, Chapter 19, pp. 689–714; b) R. J. Angelici, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 51; c) K. W. Kramarz, J. R. Norton, *Prog. Inorg. Chem.* **1994**, *42*, 14.
- [2] For reviews on dihydrogen bonding see: a) R. H. Crabtree, P. E. M. Siegbahn, O. Eisenstein, A. L. Rheingold, T. F. Koetzle, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 348; b) E. S. Shubina, L. M. Epstein, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *231*, 165; c) R. Custelcean, J. S. Jackson, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1963; d) L. M. Epstein, N. V. Belkova, E. S. Shubina in *Recent Advances in Hydride Chemistry* (Eds.: M. Peruzzini, R. Poli), Elsevier, Amsterdam, **2001**, Chapter 14, pp. 391–418.
- [3] For recent reviews of theoretical work on dihydrogen bonding see: a) I. Alkorta, I. Rozas, J. Elguero, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 163; b) F. Maseras, A. Lledós, E. Clot, O. Eisenstein, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 615; c) E. Clot, O. Eisenstein, D.-H. Lee, R. H. Crabtree, in *Recent Advances in Hydride Chemistry* (Eds.: M. Peruzzini, R. Poli), Elsevier, Amsterdam, **2001**, Chapter 3, pp. 75–88.
- [4] a) J. Wessel, B. P. Patel, R. H. Crabtree, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2175; b) J. Wessel, J. C. Lee Jr., E. Peris, G. P. A. Yap, J. B. Fortin, J. S. Ricci, G. Sini, A. Albinati, T. F. Koetzle, O. Eisenstein, A. L. Rheingold, R. H. Crabtree, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2711; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2507; c) B. P. Patel, J. Wessel, W. Yao, J. C. Lee, Jr., E. Peris, T. F. Koetzle, G. P. A. Yap, J. B. Fortin, J. S. Ricci, G. Sini, A. Albinati, O. Eisenstein, A. L. Rheingold, R. H. Crabtree, *New J. Chem.* **1997**, *21*, 413; d) P. Desmurs, K. Kavallieratos, W. Yao, R. H. Crabtree, *New J. Chem.* **1999**, *23*, 1111; e) E. Peris, J. C. Lee, Jr., J. R. Rambo, O. Eisenstein, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3485; f) A. Messmer, H. Jacobsen, H. Berke, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3341; g) S. Park, A. J. Lough, R. H. Morris, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3001; h) J. A. Ayllon, C. Gervaux, S. Sabo-Etienne, B. Chaudret, *Organometallics* **1997**, *16*, 2000.
- [5] a) E. S. Shubina, N. V. Belkova, A. N. Krylov, E. V. Vorontsov, L. M. Epstein, D. G. Gusev, M. Niedermann, H. Berke, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1105; b) N. V. Belkova, E. S. Shubina, A. V. Ionidis, L. M. Epstein, H. Jacobsen, M. Niedermann, H. Berke, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1522; c) E. S. Shubina, N. V. Belkova, A. V. Ionidis, N. S. Golubev, S. N. Smirnov, L. M. Epstein, *Izv. Akad. Nauk Ser. Khim.* **1997**, 1405; *Russ. Chem. Bull.* **1997**, *44*, 1349; d) L. M. Epstein, E. S. Shubina, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1998**, *102*, 359; e) E. S. Shubina, N. V. Belkova, L. M. Epstein, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *536/537*, 17; f) E. S. Shubina, N. V. Belkova, E. V. Bakhmutova, E. V. Vorontsov, V. I. Bakhmutov, A. V. Ionidis, C. Bianchini, L. Marvelli, M. Peruzzini, L. M. Epstein, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *280*, 302; g) V. I. Bakhmutov, E. V. Bakhmutova, N. V. Belkova, C. Bianchini, L. M. Epstein, M. Peruzzini, E. S. Shubina, E. V. Vorontsov, F. Zanobini, *Can. J. Chem.* **2001**, *79*, 479; h) N. V. Belkova, E. S. Shubina, E. I. Gutsul, L. M. Epstein, S. E. Nefedov, I. L. Eremenko, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *610*, 58.
- [6] a) D. V. Yandulov, K. G. Caulton, N. V. Belkova, E. S. Shubina, L. M. Epstein, D. V. Khoroshun, D. G. Musae, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12553; b) B. Thiyagarajan, L. Michalczyk, J. C. Bollinger, J. C. Huffman, J. W. Bruno, *Organometallics* **1996**, *15*, 1989; c) P. Braunstein, Y. Chauvin, S. Mercier, L. Saussine, A. De Cian, J. Fisher, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2203.
- [7] S. Sabo-Etienne, B. Chaudret, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2077.
- [8] a) J. A. Ayllon, S. Sabo-Etienne, B. Chaudret, S. Ulrich, H.-H. Limbach, *Inorg. Chim. Acta.* **1997**, *259*, 1; b) Y. Guari, J. A. Ayllon, S. Sabo-Etienne, B. Chaudret, B. Hessen, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 640.
- [9] a) G. I. Nikonov, D. A. Lemenovskii, J. Lorberth, *Organometallics* **1994**, *13*, 3127; b) G. I. Nikonov, L. G. Kuzmina, P. Mountford, D. A. Lemenovskii, *Organometallics* **1995**, *14*, 3588; c) G. I. Nikonov, L. G. Kuzmina, Yu. K. Grishin, D. A. Lemenovskii, N. B. Kazennova, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *547*, 183; d) G. I. Nikonov, K. Harms, J. Lorberth, D. A. Lemenovskii, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2461; e) G. I. Nikonov, A. J. Blake, J. Lorberth, D. A. Lemenovskii, S. Wocadlo, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *547*, 235; f) G. I. Nikonov, D. A. Lemenovskii, J. Lorberth, *Polyhedron* **1996**, *15*, 1565; g) G. I. Nikonov, L. G. Kuzmina, J. A. K. Howard, *Organometallics* **1997**, *16*, 3723; h) G. I. Nikonov, L. G. Kuzmina, J. Lorberth, D. A. Lemenovskii, J. A. K. Howard, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 825; i) G. I. Nikonov, A. V. Churakov, M. Y. Antipin, *Organometallics* **2003**, *22*, 2178.
- [10] a) S. Camanyes, F. Maseras, M. Moreno, A. Lledós, J. M. Lluch, J. Bertrán, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1166; b) S. Camanyes, F. Maseras, M. Moreno, A. Lledós, J. M. Lluch, J. Bertrán, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 259; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 265; c) S. Camanyes, F. Maseras, M. Moreno, A. Lledós, J. M. Lluch, J. Bertrán, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 2334.
- [11] F. N. Tebbe, G. W. Parshall, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3793.
- [12] R. D. Wilson, T. E. Koetzle, W. D. Hart, A. Kvik, D. L. Tipton, R. Bau, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 1775.
- [13] V. I. Bakhmutov, E. V. Vorontsov, G. I. Nikonov, D. A. Lemenovskii, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 279.
- [14] S. Camanyes, F. Maseras, M. Moreno, A. Lledós, J. M. Lluch, J. Bertrán, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4617.
- [15] a) A. V. Iogansen, in *The Hydrogen Bond*, Nauka, Moscow, **1981**, p. 134; b) G. A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, NY, Oxford, **1997**.
- [16] R. B. Girling, P. Grebenik, R. N. Perutz, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 31.
- [17] See for example: refs [5a,f] and N. V. Belkova, E. V. Bakhmutova, E. S. Shubina, C. Bianchini, M. Peruzzini, V. I. Bakhmutov, L. M. Epstein, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2163.
- [18] a) S. J. Grabowski, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 5551; b) I. Alkorta, J. Elguero, O. M. M. Yáñez, J. E. Del Bene, *J. Chem. Phys. A* **2002**, *106*, 9325.
- [19] a) N. V. Belkova, A. V. Ionidis, L. M. Epstein, E. S. Shubina, S. Gruendemann, N. S. Golubev, H.-H. Limbach, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1735; b) N. V. Belkova, M. Besora, L. M. Epstein, A. Lledós, F. Maseras, E. S. Shubina, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7715; c) N. V. Belkova, P. O. Revin, L. M. Epstein, E. V. Vorontsov, V. I. Bakhmutov, E. S. Shubina, E. Collange, R. Poli, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11106.

- [20] T. Steiner, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 50; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 48 and references therein.
- [21] A. Antiñolo, F. Carrillo-Hermosilla, M. Fajardo, S. García-Yuste, A. Otero, S. Camaryes, F. Maseras, M. Moreno, A. Lledos, J. M. Lluch, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6107.
- [22] A. Antiñolo, F. Carrillo-Hermosilla, M. Fajardo, J. Fernández-Baez, S. García-Yuste, A. Otero, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *43*, 193–195 and references therein.
- [23] G. J. Kubas, *Metal Dihydrogen and σ -Bond Complexes*, Kluwer Academic/Plenum, New York, **2001**.
- [24] a) R. A. Henderson, K. E. Oglieve, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 3431; b) G. Parkin, J. E. Bercaw, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 255.
- [25] a) T. P. Fong, C. E. Forde, A. J. Lough, R. H. Morris, P. Rigo, E. Rocchini, T. Stephan, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 4475; b) E. T. Papish, F. C. Rix, N. Spetseris, J. R. Norton, R. D. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12235; c) E. T. Papish, M. P. Magee, J. R. Norton, in *Recent Advances in Hydride Chemistry* (Eds.: M. Peruzzini, R. Poli), Elsevier, Amsterdam, **2001**, Chapter 2, pp. 39–74.
- [26] P. Sauvageot, A. Sadorge, B. Nuber, M. M. Kubicki, J.-C. Leblanc, C. Möise, *Organometallics* **1999**, *18*, 2133.
- [27] a) J. A. Labinger, K. S. Wong, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *170*, 373; b) G. I. Nikonov, D. A. Lemenovskii, J. Lorberth, *Organometallics* **1994**, *13*, 3127.
- [28] A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism*, Oxford University Press, New York, **1971**.
- [29] Gaussian 98 (Revision A.7), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1998**.
- [30] a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648; b) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- [31] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299.
- [32] a) W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257; b) P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theor. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213; c) M. M. Francl, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. DeFrees, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 3654.
- [33] S. F. Boys, F. Bernardi, *Mol. Phys.* **1970**, *19*, 553.

Received: June 17, 2003

Revised: October 8, 2003 [F5244]

Article III

Hydrogen bonding and proton transfer
involving the trihydride complexes
 $\text{Cp}^*\text{M}(\text{dppe})\text{H}_3$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$)
and fluorinated alcohols:
the competitive role
of the hydride ligands and metal

Hydrogen bonding and proton transfer involving the trihydride complexes $\text{Cp}^*\text{M}(\text{dppe})\text{H}_3$ ($\text{M} = \text{Mo}$, W) and fluorinated alcohols: the competitive role of the hydride ligands and metal*

J. Andrieu,^a N. V. Belkova,^b M. Besora,^c E. Collange,^a L. M. Epstein,^b A. Lledós,^{c*} R. Poli,^{a*} P. O. Revin,^{a,b} E. S. Shubina,^{b*} and E. V. Vorontsov^b

^aLaboratory of Synthesis and Electrosynthesis of Organometallic Compounds, Gabriel Science Faculty, University of Burgundy, 6 Gabriel boulv., 2100 Dijon, France.**

E-mail: poli@u-bourgogne.fr

^bA. N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, 28 ul. Vavilova, 119991 Moscow, Russian Federation.

E-mail: shu@ineos.ac.ru

^cDepartment of Chemistry, University of Barcelona, 08193 Bellaterra, Spain.***

E-mail: agusti@klingon.uab.es

The protonation of complexes $\text{Cp}^*\text{M}(\text{dppe})\text{H}_3$ (dppe is ethylenebis(diphenylphosphine), $\text{M} = \text{Mo}$ (**1**), W (**2**)) by a variety of fluorinated alcohols of different acid strength ($\text{FCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$, $(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$, and $(\text{CF}_3)_3\text{COH}$) was investigated experimentally by the variable temperature spectroscopic methods (IR, NMR) and stopped-flow technique (UV-Vis). The structures of the hydrogen-bonded and proton transfer products were studied by DFT calculations. In agreement with the calculation results, the IR data suggest that the initial hydrogen bond is established with a hydride site for complex **1** and with the metal site for complex **2**. However, no intermediate dihydrogen complex found theoretically was detected experimentally on the way to the final classical tetrahydride product.

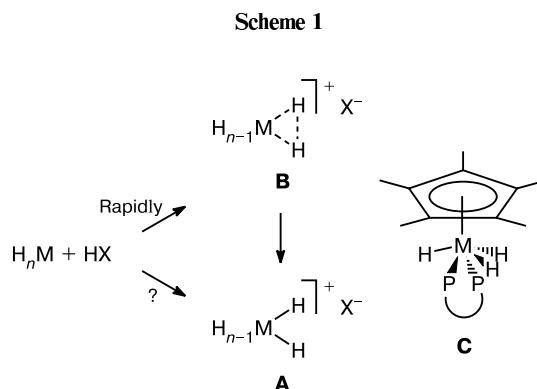
Key words: transition metal polyhydrides, IR spectroscopy, UV-Vis NMR spectroscopy, hydrogen bonding, proton transfer.

Proton transfer to transition metal hydride complexes has been extensively studied as a method to access dihydrogen complexes and for its biological relevance for hydrogenases enzymes.¹ It has been established that hydride ligands are the kinetically preferred protonation sites for hydride complexes. Whether direct protonation of the metal center in such complexes can occur under any experimental conditions has been the matter of some debate.² Even when the most stable protonation product is a classical complex **A**, *i.e.*, the product of formal proton transfer to the metal atom, detailed investigations proved the intermediacy of nonclassical complexes **B**

* Materials were presented at the Mark Vol'pin Memorial International Symposium "Modern Trends in Organometallic and Catalytic Chemistry" dedicated to his 80th anniversary.

** Laboratoire de Synthèse et d'Electrosynthèse Organométalliques (LSEO UMR 5632), Université de Bourgogne, Faculté de Sciences «Gabriel», 6 boulevard Gabriel, 21000 Dijon, France.

*** Departament de Química, Edifici Cn, Universitat Autònoma de Barcelona, 08193 Bellaterra, España.



(Scheme 1).^{3–7} A recent report of the rate ratio between the hydride and metal attack for the $\text{CpW}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)\text{H}$ complex is based on indirect measurements and does not demonstrate that a direct metal protonation occurs.⁸ Our recent kinetic investigation of the $\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{dppe})\text{H}$ protonation provides strong evidence that, at least for this system, direct protonation at the metal site is not competi-

tive with hydride protonation.⁹ The investigation of hydrogen bonding and the determination of the site at which this interaction occurs also gave useful information on the first step of the proton donor approach to the hydride complexes. In addition, theoretical investigations provide an increasingly accurate description of the energetics and geometry of the molecular interactions in solution, with the consideration of the solvent effect being possible through the use of polarizable continuum models.¹⁰

We report here preliminary investigations comprising spectroscopic, kinetic, and theoretical approaches, of the interaction of the fluorinated alcohols (FCH₂CH₂OH, MFE; CF₃CH₂OH, TFE; (CF₃)₂CHOH, HFIP; (CF₃)₃COH, PFTB) with the complexes Cp^{*}M(dppe)H₃ (dppe is ethylenebis(diphenylphosphine), M = Mo (1), W (2)).

Results and Discussion

As shown by X-ray diffraction and confirmed by DFT calculations,^{11,12} the geometry of complexes 1 and 2 is as shown in structure C and features the Cp^{*} and dppe ligands in opposite positions, with one hydride ligand on one side and two hydride ligands on the other side with respect to the Cp^{*}center—M—P₂ plane. Both complexes yield the classical tetrahydrido product [Cp^{*}M(dppe)H₄]⁺, when protonated by strong acids in weakly coordinating solvents (e.g., ether, THF). A difference is noted in MeCN: whereas the W analogue still yields the same cationic tetrahydride product, the Mo complex yields [Cp^{*}Mo(dppe)H₂(MeCN)]⁺ with loss of H₂.¹²

According to well established protocols,¹³ an IR analysis of the ν(OH) absorption of MFE and TFE in the presence of excess hydride complex shows the hydrogen bond formation. Use of the empirical Iogansen's relationships^{14,15} furnishes the enthalpy (ΔH°) and basicity factor (E_j) data (Table 1). The E_j values, especially that of compound 2, are among the highest ever reported values for transition metal hydride complexes (cf. 1.45 for [ReH₃(η⁴-N(CH₂CH₂PPh₂)₃)]¹⁶ where the site of hydrogen bonding is the metal atom, and 1.66 for [OsH₂{P(CH₂CH₂PPh₃)₃}]¹⁷ where the hydrogen bond

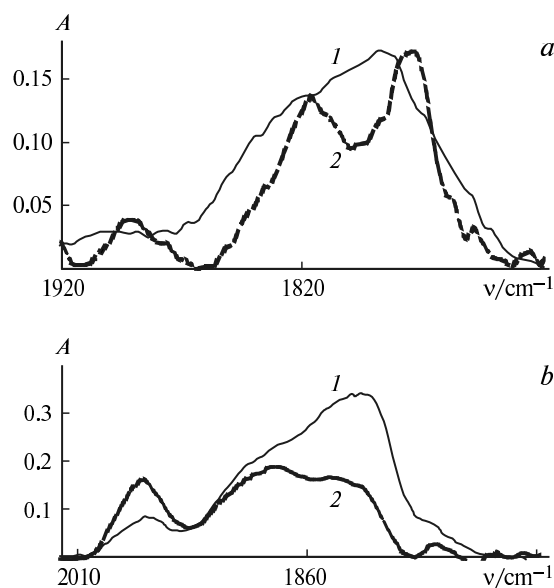


Fig. 1. IR spectra in the ν(MH) region: a, complex 1 (0.075 mol L⁻¹) (1) and the product of its interaction with TFE (25 equiv.) in THF at 200 K (2); b, complex 2 (0.035 mol L⁻¹) and the product of its reaction with MFE (15 equiv.) in CH₂Cl₂ at 200 K (2).

occurs at hydride ligand). Detailed analysis of the ν(MH) region of the IR spectrum (Fig. 1) shows low-frequency shifts in the case of the Mo complex, whereas the W system gives rise to small high frequency shifts. Following the available literature,^{13,18} this represents evidence for H-bonding to the hydride sites in the Mo case and to the metal site in the W case.

In order to analyze the structure of hydrogen-bonded complexes more in detail, we carried out theoretical investigations. The proton donor HFIP was chosen for analysis, since it gives stronger interactions, and the Cp^{*} and dppe ligands were modeled by Cp and dpe (PH₂CH₂CH₂PH₂) for reasons of computational speed. The most important results of the study are summarized in Table 2. Five hydrogen-bonded structures were found for both metals, which can be classified depending on the

Table 1. Spectral characteristics and enthalpies of formation of hydrogen bonds between Cp^{*}M(dppe)H₃ and MFE or TFE in CH₂Cl₂

Alcohol ROH	ν(OH _{free}) /cm ⁻¹	Cp [*] Mo(dppe)H ₃ (1)				Cp [*] W(dppe)H ₃ (2)			
		ν(OH _{bonded}) /cm ⁻¹	Δν	-ΔH° ^a /kcal mol ⁻¹	E _j ^b	ν(OH _{bonded}) /cm ⁻¹	Δν	-ΔH° ^a /kcal mol ⁻¹	E _j ^b
MFE	3612	3368	244	4.9	1.44	3230	364	6.0	1.65
TFE	3604	3248	364	5.9	1.41	3136	468	6.7	1.64

^a Calculated by Iogansen's empirical relationship¹⁴: -ΔH° = 18Δν/(Δν + 720), where Δν = ν_{free} - ν_{bonded}.

^b Basicity factors calculated as E_j = ΔH_{ij}/(ΔH₁₁P_i)¹⁵, where ΔH_{ij} is the enthalpy of the H-complex, ΔH₁₁ is the enthalpy of the standard phenol—diethyl ether H-complex (ΔH₁₁ = -4.6 kcal mol⁻¹ in CH₂Cl₂), P_i is the acidity factor of the proton donor.

Table 2. Calculated H-bonded distances (d), angles (ω), and enthalpies of formation for H-bonded CpM(dpe)H₃ complexes with HFIP

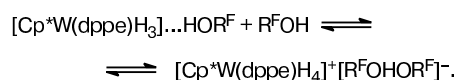
M	Structure	$d/\text{\AA}$		ω/deg		$-\Delta H^a$	ΔG^b
		H...H—O	M...H—O	H...H—O	M...H—O		
Mo	a	1.649	—	159.5	151.7	9.07	0.39
	b	1.560	(>3)	169.1	161.4	10.29	-0.77
	c	2.008	2.717	134.6	173.3	9.94	-0.49
W	a	1.706	—	151.7	150.6	9.00	0.43
	b	1.578	(2.898)	151.5	158.9	8.67	-0.57
	c	2.032	2.690	133.0	172.8	10.82	-1.73

^a Enthalpy of formation of the complex in the gas phase.^b Free energy of complex formation in CH₂Cl₂.

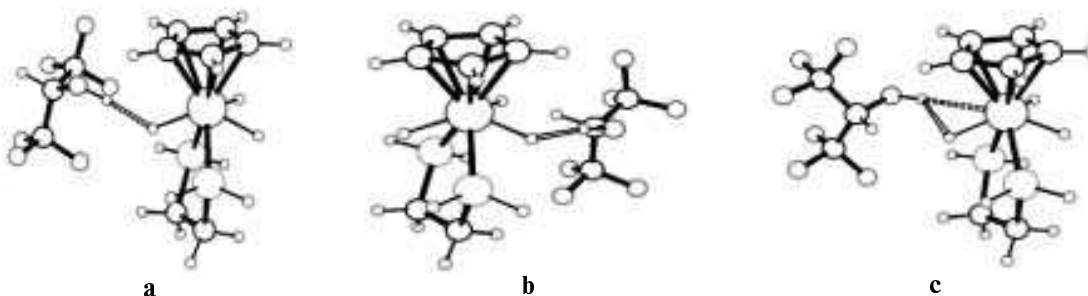
proton acceptor site: hydride, metal, or involving both sites. The coordination geometry of the metal center is not significantly perturbed by H-bonding. Although all the structures are close in energy, the hydrogen bond to the left-hand side hydride ligand (Fig. 2, structure **a**) is least favorable. The analysis of geometry (M...H and H...H distances, M...H—O and H...O—H angles) helps to distinguish different interactions and allows one to compare hydrogen bonding with the hydride (structures **a** and **b**) and with the metal (structures **c**) (see Fig. 2). Thus, for Mo the most favorable interaction is with the hydride ligand (**b**) (almost linear dihydrogen bond, H...H—O angle is 169.1°, short H...H distance 1.65 Å), while for W that is hydrogen bond to the metal atom (**c**) (M...H—O angle is 172.8°, M...H distance is 2.69 Å) with some additional interaction with the hydride ligand (H...H distance of 2.03 Å is less than the sum of van der Waals radii (2.4 Å), but the H...H—O angle 133.0° is indistinctive for intermolecular hydrogen bonds).

Another important computational result is the identification of a local minimum for the nonclassical Mo protonation product, [CpMo(dpe)(H₂)(H)₂]⁺ (3.4 kcal mol⁻¹ higher than the classical tetrahydride complex), whereas all attempts to locate an analogous W derivative systematically collapsed to the classical tetrahydride product [CpW(dpe)(H)₄]⁺. The identification of a nonclassical intermediate during the protonation of complex **1** was attempted by an ¹H and ³¹P NMR study. However, even

when using the weaker proton donor TFE in CD₂Cl₂, the NMR spectra showed only the resonances of the starting complex and classical tetrahydride product (-3.57 ppm, $T_{1\text{min}} = 173$ ms at 230 K). Thus, proton transfer occurs directly at the metal or the intermediate nonclassical complex rearranges too rapidly (very small barrier) to be observed, even at 200 K. Nor could a nonclassical intermediate be observed during the protonation of complex **2** by TFE. Additionally, preliminary kinetic stopped-flow investigation showed a single-step process for the protonation of **2** by HFIP and by PFTB. Together with finding of hydrogen bond to the metal atom only, this suggests that direct attack of the metal atom takes place for tungsten hydride. The rate constants obtained have first order dependence on the fluorinated alcohol concentration ($k = 1300 \pm 32$ L mol⁻¹ s⁻¹ for HFIP; 1250 ± 32 L mol⁻¹ s⁻¹ for PFTB). As detailed recently¹⁰ for the analogous investigation of the Cp*Fe(dppe)H—R_FOH⁹ system and theoretical calculations of the CpRuH(CO)(PCy₃) protonation, this result shows the involvement of two alcohol molecules, with the formation of a homoconjugate pair



Our theoretical calculations are in support of this interpretation. The energy change associated to the production of the homoconjugate pair from a separate alcoholate

**Fig. 2.** Calculated structures for hydrogen-bonded complexes of CpM(dpe)H₃ with HFIP (**a**, **b**, **c**).

and alcohol molecules is $-22.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ in CH_2Cl_2 . Analogous kinetic studies for **1** are in progress.

In conclusion, a combination of spectroscopic, kinetic, and theoretical data suggest that the trihydride complexes **1** and **2** undergo proton transfer from fluorinated alcohols directly at the metal center *via* the hydrogen bond to the metal (for **2**) or with hydride ligand and unobservable dihydrogen complex intermediate (for complex **1**).

Experimental

Compounds **1** and **2** were prepared according to literature procedures.^{11,12}

Variable temperature spectra were recorded on a Specord M-82 spectrometer (IR) as described.^{10,16}

^1H and ^{31}P NMR experiments were carried on Bruker AMX-400 instrument (400.13 and 161.98 MHz, respectively). Chemical shifts in ^1H NMR spectra were measured relative to the residual signal of CD_2Cl_2 at 5.31 ppm. The conventional inversion-recovery method was used to determine the $T_{1\text{min}}$ relaxation times.

All calculations were carried out by the DFT approach with the B3LYP functional, the LANL2DZ basis set for the metal atoms, the double- ζ + polarization basis set for the atoms directly bound to the metal and the atoms involved in hydrogen bonds, and the double- ζ basis set for the rest of the atoms. Free energies of solvation were calculated with dichloromethane ($\epsilon = 8.93$) as solvent by means of the PCM model, using standard options.¹⁹

This work was financially supported by the European Commission RTN Program (HPRN-CT-2002-00176), the Division of Chemistry and Material Science of the Russian Academy of Sciences (Program 591-02), INTAS (00-00179), the Russian Foundation for Basic Research (Project Nos. 02-03-32194 and 03-03-6283), and NATO (Grant PST.CLG.978453).

References

1. *Recent Advances in Hydride Chemistry*, Eds. M. Peruzzini and R. Poli, Elsevier, Amsterdam, 2001.
2. E. T. Papish, M. P. Magee, and J. R. Norton, in *Recent Advances in Hydride Chemistry*, Eds. M. Peruzzini and R. Poli, Elsevier, Amsterdam, 2001, 39.
3. G. Parkin and J. E. Bercaw, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1989, 255.
4. M. S. Chinn and D. M. Heinekey, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 5166.
5. G. Jia, A. J. Lough, and R. H. Morris, *Organometallics*, 1992, **11**, 161.
6. P. Hamon, L. Toupet, J.-R. Hamon, and C. Lapinte, *Organometallics*, 1992, **11**, 1429.
7. J. R. Hamon, P. Hamon, L. Toupet, K. Costuas, and J. Y. Saillard, *Comptes Rendus Chimie*, 2002, **5**, 89.
8. E. T. Papish, F. C. Rix, N. Spetseris, J. R. Norton, and R. D. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 12235.
9. N. V. Belkova, P. O. Revin, L. M. Epstein, E. V. Vorontsov, V. I. Bakhmutov, E. S. Shubina, E. Collange, and R. Poli, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 11106.
10. N. V. Belkova, M. Besora, L. M. Epstein, A. Lledós, F. Maseras, and E. S. Shubina, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 7715.
11. J. C. Fettinger, B. Pleune, and R. Poli, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 4906.
12. B. Pleune, R. Poli, and J. C. Fettinger, *Organometallics*, 1997, **16**, 1581.
13. L. M. Epstein, N. V. Belkova, and E. S. Shubina, in *Recent Advances in Hydride Chemistry*, Eds. M. Peruzzini and R. Poli, Elsevier, Amsterdam, 2001, 391.
14. A. V. Iogansen, *Teor. Eksp. Khim.*, 1971, **7**, 312 [*Theor. Exp. Chem.*, 1971, **7** (Engl. Transl.)].
15. A. V. Iogansen, *Vodorodnaya svyaz' [Hydrogen Bond]*, Nauka, Moscow, 1981, 134 (in Russian).
16. A. Albinati, V. I. Bakhmutov, N. V. Belkova, C. Bianchini, I. de los Rios, L. Epstein, E. I. Gutsul, L. Marvelli, M. Peruzzini, R. Rossi, E. S. Shubina, E. V. Vorontsov, and F. Zanobini, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2002, 1530.
17. E. Gutsul, N. Belkova, M. Sverdlov, L. Epstein, E. Shubina, V. Bakhmutov, T. Griбанова, R. Minyaev, C. Bianchini, M. Peruzzini, and F. Zanobini, *Chem. Eur. J.*, 2003, **9**, 2219.
18. L. M. Epstein and E. S. Shubina, *Coord. Chem. Rev.*, 2002, **231**, 165.
19. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. J. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople, *GAUSSIAN-98, Revision A. 9*, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1998.

Received July 23, 2003;
in revised form October 20, 2003

Annex B
Articles encara no publicats,
que legalment no formen
part d'aquesta tesi

Article IV

Hydrogen bonding and proton transfer
to the trihydride complex
 $\text{Cp}^*\text{MoH}_3(\text{dppe})$: IR, NMR, and
theoretical investigations

Hydrogen bonding and proton transfer to the trihydride complex Cp*MoH₃(dppe): IR, NMR, and theoretical investigations.

Miguel Baya,^a Natalia V. Belkova,^b Maria Besora,^c Lina M. Epstein,^b Agustí Lledós,^{c*} Rinaldo Poli,^{a*}
Pavel O. Revin,^b Elena S. Shubina,^{b*} Evgenii V. Vorontsov^b

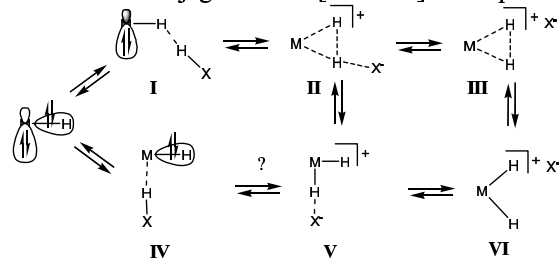
^aLaboratoire de Chimie de Coordination, 205 Route de Narbonne, 31077 Toulouse Cedex, France

^bNesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, Vavilov Street 28, 119991 Moscow, Russia

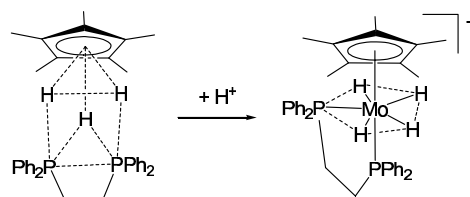
^cDepartament de Química, Edifici Cn, Universitat Autònoma de Barcelona, 08193 Bellaterra, Spain.

Introduction

Proton transfer processes to and from transition metal centers and hydride ligand sites continue to attract considerable research interest because of their fundamental importance for catalysis and in biochemistry.^[1, 2] The kinetic preference for hydride vs. metal protonation is now quite firmly established,^[3-9] though exceptions have recently been reported from studies carried out in our laboratories.^[10, 11] The proton transfer occurs via intermediates, for which characteristic spectroscopic signatures have been established, that contain hydrogen bonds between the proton donor and the proton acceptor (the metal center or a hydride ligand), see Scheme 1.^[12, 13] The term “non-classical hydrogen bonding” has been coined to address these interactions, while H-bonding specifically involving a hydride ligand has also been termed “dihydrogen bonding”.^[14] The relationship between the preferred thermodynamic site of hydrogen bonding (*i.e.* the relative energy of species I and IV) and the kinetic site of proton transfer (*i.e.* the relative energy barrier leading to species II and V) is of interest to us. We have recently presented combined experimental and theoretical results showing that the preferred hydrogen bonding site for compound Cp*Fe(dppe)H, *i.e.* the hydride site, corresponds to the site of preferred proton transfer.^[15] In parallel work, some of us have studied the mechanism of the hydride protonation, analyzing the influence of medium polarity and concentration effects, both experimentally and theoretically.^[16-18] We have demonstrated the involvement of ion pairs formed by cationic dihydrogen complexes and the anionic conjugate base of the proton donor. In these studies the stabilizing role of the solvent and the homoconjugate anions [A...H...A]⁻ in the protonation process has also been recognized.



Scheme 1



Scheme 2

In order to determine the general relationship between the thermodynamics of hydrogen bonding to various possible sites and the energy barrier leading from each of these sites to proton transfer, a greater number of case studies is necessary, especially for polyhydride complexes where the hydride ligands occupy inequivalent positions so that it is also possible in principle to discriminate between different hydride sites. For this reason, we have selected compound Cp*Mo(dppe)H₃, which was synthesized in one of our laboratories a few years ago.^[19] In this system there are four basic potential sites (the metal and the three hydride ligands) able to establish hydrogen bonds with a proton donor. Moreover several isomers could result from the proton transfer process. The X-ray structure of the trihydride compound was of sufficient quality to locate the hydride ligands and showed that they occupy two different sites as shown in Scheme 2.^[20] The geometry is best described as an ideal trigonal prism if the Cp* ligand is considered to occupy a single position in correspondence to its ring centroid. However, the compound is highly fluxional and a single hydride resonance, which is split into a binomial triplet by the two equivalent P nuclei, remained sharp down to 183 K.^[19]

Protonation studies have previously been carried out only with HBF₄, leading to the formal product of metal protonation, the classical tetrahydride complex [Cp*MoH₄(dppe)]⁺.^[19] However, this product is unstable and easily loses H₂. It could be isolated upon low temperature protonation in ether, where it precipitates. An X-ray structure was not obtained for the Mo complex, but the analogous W derivative displays a pseudo-pentagonal bipyramidal structure. Since the two metal complexes show analogous NMR properties, the same structure is also assumed to be adopted by the Mo complex and is illustrated in Scheme 2. They are fluxional at room temperature, showing only one hydride resonance and one phosphorus resonance, but the P resonance decoalesces at low temperature, whereas the hydride resonance does not. The protonation of Cp*Mo(dppe)H₃ in MeCN or the dissolution of [Cp*MoH₄(dppe)]⁺ in MeCN gives a variety of products resulting from the substitution of H₂ with MeCN. The tungsten compound is stable under these conditions.^[19]

Preliminary studies of the hydrogen bonding and proton transfer to the Cp*M(dppe)H₃ (M = Mo, W) compounds with weaker proton donors has been recently communicated.^[21] We present here a full report of our investigation on the Mo

compound, whereas further details concerning the W system, including a comparison of the two metal complexes, will be reported in a forthcoming paper.^[22]

Experimental section

General. All manipulations were carried out under an argon atmosphere by standard Schlenk techniques. The Cp*MoH₃(dppe) hydride was synthesized according to the literature.^[19] All solvents used (CH₂Cl₂, THF, toluene) have been dried using appropriate agents and freshly distilled prior to use.

IR and UV-visible investigations. The IR measurements were performed on a “Specord M82” spectrometer using CaF₂ cells (0.12 cm path length). In order to limit the significance of self-association phenomena, a concentration of the proton donor between 0.005 and 0.01 M was used for the $\nu(\text{OH})$ measurements. The UV measurements were performed on Specord M-40 and Varian Cary 5 spectrophotometers. Low temperature IR and UV measurements were carried out by use of a cryostat (Carl Zeiss Jena) in the 200–290 K temperature range. The accuracy of the temperature adjustment was ± 0.5 K. The reagents were mixed at low temperature and the cold mixtures were subsequently transferred into the pre-cooled cryostat.

NMR investigations. The NMR studies were carried out in standard 5 mm NMR tubes containing solutions of the complexes in CD₂Cl₂. The ¹H and ³¹P NMR data were collected with a Bruker AMX 400 spectrometer operating at 400.13 and 161.98 MHz, respectively. The conventional inversion-recovery-pulse method (180- τ -90) was used to determine the variable-temperature longitudinal relaxation time T₁. Low temperature experiments were carried out in the 180–260 K temperature range using a TV-3000 Bruker temperature control unit. The accuracy and stability of temperature was ± 1 K. All mixings between the alcohols and the hydride complexes were performed at low temperature.

Stopped-Flow Investigations. The stopped-flow kinetic runs were carried out at 293 K with a Bio-Logic SF20 apparatus coupled to a TIDAS diode-array UV-visible spectrophotometer using a cuvette with a 0.15 cm pathlength. The data were collected within the first 10 s, yielding reproducible results. Data analyses were carried out by using the SPECFIT31 global analysis package of programs. At least three runs were averaged to yield the reported results.

Computational details. Calculations were performed with the Gaussian98^[23] package at the DFT/B3LYP level.^[24–26] Effective core potentials (ECP) were used to represent the innermost electrons of the molybdenum atom as well as the electron core of phosphorous atoms.^[27, 28] The basis set for the Mo and P atoms was that associated with the pseudopotential,^[27, 28] with a standard double- ζ LANL2DZ contraction,^[23] supplemented in the case of P with a set of d-polarization functions.^[29] The carbon and hydrogen atoms of the transition metal complexes that are not bonded to the metal atom, together with the atoms of proton donor molecules (C, F, H) that are not involved in hydrogen bonds, were described with a 6-31G basis set.^[30] The carbon and hydrogen atoms directly bonded to the metal and the proton donor molecules hydrogen and oxygen atoms involved in hydrogen bonding were described with a 6-31G(d,p) set of basis functions.^[31] Solvent effects were taken into account by means of polarized continuum model (PCM) calculations,^[32, 33] using standard options.^[23] The solvation free energies were computed in dichloromethane ($\epsilon = 8.93$) at the gas phase optimized geometries. The gas phase complexation energies were corrected from the basis set superposition error according to the counterpoise method of Boys and Bernardi.^[34]

Results and Discussion

1. Experimental Studies

Two solvents – THF or CH₂Cl₂ – were used for spectroscopic studies. Their relatively high polarity ($\epsilon = 7.3$ for THF and 8.9 for CH₂Cl₂) helps maintain the ionic proton transfer products in solution. However, THF has itself pronounced proton acceptor properties and competes with the hydride complex for hydrogen bonding the proton donor. Therefore, much higher proton donor concentrations are needed in order to observe similar spectral changes to those in CH₂Cl₂.^[35] Unfortunately, compound Cp*Mo(dppe)H₃ slowly decomposes at room temperature in dichloromethane, probably by attack of the solvent C atom by the hydride ligand. The stability of the trihydride complex in CH₂Cl₂ is greatly enhanced at low temperatures, no visible change occurring at 200 K for at least 3 h. Thus IR and UV-vis studies were carried out either in THF or in CH₂Cl₂ at low temperatures, or in CH₂Cl₂ at higher temperatures within a short timescale relative to the decomposition reaction. The NMR studies were carried out at low temperatures in CD₂Cl₂. In all cases, the extent of decomposition was carefully monitored to insure the significance of the results. The proton donors used in this study were 2-monofluoroethanol (MFE), 2,2,2-trifluoroethanol (TFE), hexafluoroisopropanol (HFIP), perfluorotert-butanol, (PFTB), and p-nitrophenol (PNP).

(a) Analysis of the ν_{OH} region in the IR spectra

The interaction between Cp*Mo(dppe)H₃ and proton donors was first studied by IR in the ν_{OH} range by using MFE and TFE in CH₂Cl₂. The observed decrease of the intensity (A) of the $\nu_{\text{OH}(\text{free})}$ band and the appearance of a low-frequency shifted broad ν_{OH} band for the hydrogen-bonded OH group is unquestionable evidence for the formation of hydrogen bonds between the alcohol OH proton and the transition metal hydride complex, although it does not establish the nature of the hydrogen bonding site. The $\Delta\nu_{\text{OH}}$ band shift [$\Delta\nu_{\text{OH}} = \nu_{\text{OH}(\text{free})} - \nu_{\text{OH}(\text{bonded})}$] increased with the strength of the proton donors (see Figure 1 and Table 1).

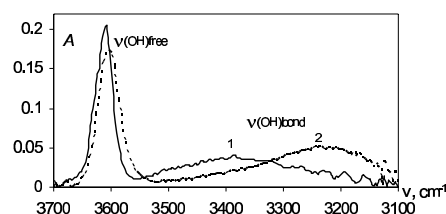


Figure 1. IR spectra in the $\nu(\text{R}_f\text{-O-H})$ stretching region showing the interaction between $\text{Cp}^*\text{MoH}_3(\text{dppe})$ and MFE (1) or TFE (2) in CH_2Cl_2 .

$$-\Delta H_{\text{HB}} = \frac{18\Delta\nu}{\Delta\nu + 720}$$

Equation 1

Table 1. Parameters of the dihydrogen bonding interaction between $\text{Cp}^*\text{MoH}_3(\text{dppe})$ and MFE or TFE, and basicity factors.

ROH	$\nu_{\text{OH}}(\text{free})$ cm^{-1}	$\nu_{\text{OH}}(\text{bonded})$ cm^{-1}	$\Delta\nu$ cm^{-1}	$\Delta H_{\text{HB}}^{\text{a}}$ kcal/mol	$\Delta H_{\text{HB}}^{\text{b}}$ kcal/mol	$\Delta S_{\text{HB}}^{\text{b}}$ $\text{cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	Ej
MFE	3612	3368	244	-4.9	-4.9±0.2	-15.7±0.7	1.44
TFE	3604	3248	364	-5.9	-6.1±0.3	-20.4±1	1.41

^a Calculated by the empirical relationship of Equation 1. ^b From van't Hoff's method.

The hydrogen bond enthalpies, ΔH_{HB} , were obtained by two independent methods (see Table 1). The first one is based on the empirical correlation outlined in Equation 1, originally established for classical H-bonds and later extended to hydrogen-bonds to metal centers and to hydride ligands as proton acceptors.^[12, 13] The *Van't Hoff* method uses the integrated IR intensities for the free alcohol absorption band in the presence or absence of the hydride complex as a function of temperature. It has the advantage of also yielding the reaction entropy. There is quite good agreement between the reaction enthalpies obtained from the two methods. It is to be noted that the computed values for the interaction with TFE (see later) are in good agreement with these experimental results.

(b) Analysis of the ν_{MH} region in the IR spectra.

The trihydride complex displays wide ν_{MH} bands of complex shape with the maxima at 1772 cm^{-1} in CH_2Cl_2 and at 1785 cm^{-1} in THF. Decomposition, after subtraction of overtones due to the phenyl groups, yields two overlapping bands at 1821 and 1772 cm^{-1} ($\Delta\nu_{1/2} = 57$ and 54 cm^{-1} , correspondingly), see Figure 2. A third, much weaker band is found at 1904 cm^{-1} ($\Delta\nu_{1/2} = 41 \text{ cm}^{-1}$). However, its parameters are less reliable because of the low intensity and superposition with one of the phenyl overtones. Therefore, it will not be used later for the comparison with the theoretical data. The intensities of the ν_{MH} bands increase as the temperature is decreased. The extinction coefficient of the strongest band increases from 49.0 to $60.3 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ upon cooling from 290 to 200 K in THF.

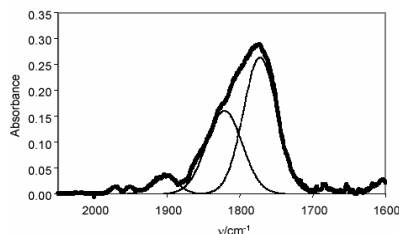


Figure 2. IR spectrum in the $\nu(\text{Mo-H})$ stretching region of $\text{Cp}^*\text{MoH}_3(\text{dppe})$ (0.030 M) in CH_2Cl_2 , after subtraction of the phenyl overtones, showing the band decomposition.

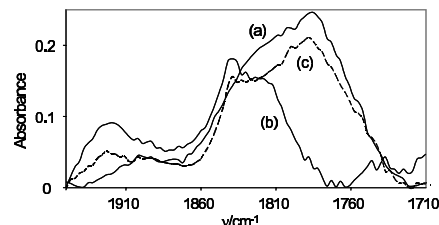


Figure 3. IR spectra in the $\nu(\text{Mo-H})$ stretching region of $\text{Cp}^*\text{MoH}_3(\text{dppe})$ (0.084M) in THF at 200 K . (a) Without proton donor. (b) With HBF_4 (1.1 equiv). (c) With HFIP (7 equiv) after subtraction of the HFIP spectrum.

The IR analysis in the ν_{MH} stretching vibration range was carried out with the goal of learning about the nature of the preferred hydrogen bonding site. Previous studies on monohydride complexes have demonstrated that the interaction with a hydride ligand has the effect of shifting the M-H stretching vibration to lower frequencies, whereas the opposite effect is associated to an interaction with the metal site or other ligands.^[12, 13] For polyhydride compounds, however, the situation may not be so simple, since each vibrational normal mode results from the combination of more M-H bond stretching vibrations, each of which may be affected by hydrogen bonding in a different way. A previous combined experimental and theoretical study on the dihydride complex $\text{Ru}(\text{PP}_3)_2\text{H}_2$ [$\text{PP}_3 = \text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$]^[35] was simplified by the fact that the two M-H bonds, being *trans* to ligands that exert a very different trans effect, do not mix extensively with each other, thus each of the two bands is composed of an essentially pure M-H stretching vibration. The study of hydrogen bonding implicating the Cp_2NbH_3 complex,^[18] having C_{2v} symmetry and one ν_{MH} vibrational band resulting from the overlap of $2a_1 + b_1$ vibrations,^[36] revealed the formation of dihydrogen bonded complexes leading to band splitting with a low frequency shift

for the hydrogen bonded ν_{MH} band. Although hydrogen bonding for other polyhydride compounds has been investigated,^[11] no detailed analysis of the normal modes and how these are affected by hydrogen bonding have been reported. We intend to carry out such an analysis here for the $\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{dppe})\text{H}_3$ complex, by a combination of experimental and computational methods.

Upon interacting the $\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{dppe})\text{H}_3$ complex with MFE at 200 K in CH_2Cl_2 the ν_{MH} band becomes wider and shifts to lower frequencies by ca. 5 cm^{-1} . A band decomposition analysis carried out after the subtraction of both dppe and MFE spectra shows that the two major bands become wider and appear at different positions: 1822 and 1769 cm^{-1} ($\Delta\nu_{1/2} = 73$ and 60 cm^{-1} , $\Delta\nu = +1$ and -3 cm^{-1} , respectively). These changes, although very subtle, can be attributed to the effect of hydrogen bonding on the MoH_3 moiety. The experiments in THF, as expected, necessitated the use of the stronger proton donors TFE or HFIP in order to observe similar changes. Using a 10-fold excess of TFE, the only observed change was an intensity decrease upon increasing the temperature, just like in the absence of alcohol, without a shape change. This change is reversible up to 270 K, demonstrating that no proton transfer occurs with this alcohol in THF up to 270 K (*cf.* proton transfer in CH_2Cl_2 later). A deeper analysis of the M-H stretching vibrations in the absence and presence of proton donors will be carried below in the light of the theoretical data.

(c) NMR and IR studies of proton transfer

As stated in the introduction, the molybdenum trihydride complex can be protonated by $\text{HBF}_4\cdot\text{Et}_2\text{O}$ to give the tetrahydride complex $[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{dppe})\text{H}_4]^+$.^[19] New ^1H NMR investigations carried out at low temperatures (200–250 K) in CD_2Cl_2 using either $\text{HBF}_4\cdot\text{Et}_2\text{O}$ or TFE show a direct transformation, without the detection of any intermediate (notably nonclassical species), and the establishment of an equilibrium between the starting $\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{dppe})\text{H}_3$ complex and the protonated product. Note that, even by using the strong acid $\text{HBF}_4\cdot\text{Et}_2\text{O}$, a quantitative proton transfer does not occur when using a stoichiometric amount. With the weaker proton donor TFE, a larger excess is needed to achieve a similar extent of proton transfer.

As well established, free and hydrogen bonded complexes exchange rapidly on the NMR time scale, yielding only one resonance. Typically, the effect of hydrogen bonding on chemical shifts is small, especially in the case of polyhydrides where the effect is averaged over the various hydride ligands. The $[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{dppe})\text{H}_4]^+$ complex on one side, and the rapidly equilibrating mixture of the free trihydride complex and the hydrogen bonded adduct $\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{dppe})\text{H}_3\cdots\text{HOR}_F$ on the other side, give rise to triplet resonances at ca. $\delta -3.7$ ($J_{\text{HP}} = 37.4\text{ Hz}$) and -6.0 ($J_{\text{HP}} = 48.0\text{ Hz}$) in the ^1H NMR spectrum at low temperatures (190–210 K). The positions of these peaks changes significantly with the temperature, moving to ca. -3.5 and -5.7 at 300 K. The chemical shift difference between these resonances decreases steadily from 2.32 ppm at 200 K to 2.22 ppm at 300 K. On the other hand, both chemical shifts, at a given temperature, do not seem highly dependent on the nature of the proton donor (TFE, HFIP or HBF_4), nor on its concentration. Furthermore, the J_{HP} values remain practically unchanged over the entire temperature range. Therefore, the chemical shift changes are probably unrelated to variations in hydrogen bonding equilibria. Parallel monitoring of the $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum affords the relative amounts of the tetrahydride complex (resonance at -75.0 ppm) and the rapidly equilibrating mixture of the free trihydride complex and the hydrogen bonded adduct $\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{dppe})\text{H}_3\cdots\text{HOR}_F$ (resonance at -92.8 ppm). As for the case of the ^1H NMR resonances, these $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR resonances do not depend on the nature and concentration of the proton donor.

The establishment of hydrogen bonding is more clearly evidenced from the change of longitudinal relaxation time (T_1) for the trihydride resonance, see Table 2. As expected, this value decreases upon addition of proton donors.^[2, 13] The greater decrease in the presence of the stronger proton donor suggests a stronger $\text{H}\cdots\text{H}$ interaction, as expected. The T_1 of the tetrahydride product is smaller relative to the parent complex, but not in the range expected for dihydrogen complexes.^[37] This decrease is expected since the dipolar relaxation implicates four hydride ligands instead of three. Note, however, that the tetrahydride resonance T_1 value is also sensitive, like that of the parent trihydride, to the nature of the proton donor used. A possible interpretation of this difference is a stronger hydrogen bonding between one or more hydride ligands with the stronger conjugate base $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}^-$, thereby increasing the average $\text{H}\cdots\text{H}$ distances.

Table 2. $T_{1\text{min}}$ (ms) for $\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{dppe})\text{H}_3$ in CD_2Cl_2 solution under different conditions.

	T_{min} (K)	$\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{dppe})\text{H}_3$	$[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{dppe})\text{H}_4]^+$
free	220	302	
+ HBF_4 (1 equiv)	230 ^a	274	174
+ TFE (6 equiv)	230 ^a	295	191

^aBoth resonances has a minimum T_1 at the same temperature.

Complex $[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{dppe})\text{H}_4]^+$ was also characterized by means of IR spectroscopy (see Figure 3). After the addition of 1.1 equivalents of HBF_4 , new bands appeared in the spectrum at 1818 , 1839 and 1920 cm^{-1} (see spectrum b). Formation of bands at higher frequency upon protonation is spectroscopic evidence for the formation of a cationic classical product. Treating $\text{Cp}^*\text{MoH}_3(\text{dppe})$ with 7 equivalents of HFIP in THF at 200K did not lead to significant proton transfer, only a minor decrease of the initial 1785 cm^{-1} band being observed after the subtraction of the HFIP spectrum (see spectrum c).

The protonation process was studied more extensively with a wider range of fluorinated alcohols of different strength in dichloromethane by variable temperature IR. An equilibrium between the hydrogen bonded system and the tetrahydride complex was observed, which shifts toward the protonation product for stronger alcohols and higher alcohol/Mo ratios. For

PFTB, the complete disappearance of the starting material occurs in the presence of a twofold excess at 200 K. The addition of 2 equivalents of TFE leads to only 20% conversion, while a tenfold excess is required to consume nearly all the hydride precursor (see Figure 4).

For the case of the weakest fluorinated alcohol MFE, a 50-fold excess lead only to a moderate decrease of the MoH band intensity. Above 250 K, a slow evolution of the spectroscopic properties was observed, indicating instability for the tetrahydride product (see below). A quantitative measurement of the equilibrium position in a wide temperature range was not possible by IR spectroscopy because of the complex shape of the spectra, further complicated by the temperature dependence of the extinction coefficients. The thermodynamic parameters of this equilibrium were obtained from UV and NMR investigations as shown below.

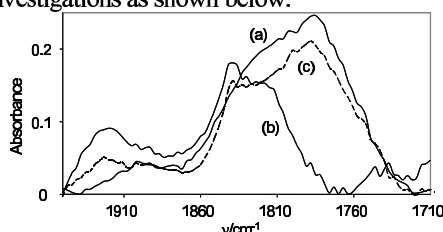


Figure 4. IR spectra in the $\nu(\text{Mo-H})$ stretching region of $\text{Cp}^*\text{MoH}_3(\text{dppe})$ (0.037 M) in CH_2Cl_2 at 200 K. (a) Without TFE. (b) With TFE (2 equiv). (c) With TFE (5 equiv). (d) With TFE (10 equiv)

(d) Establishment of the proton transfer stoichiometry

One interesting issue for proton transfer reactions to hydride molecules is the number of proton donor molecules that are involved in proton transfer. Although the involvement of only one molecule should be sufficient in principle, it has been shown in several cases that the protonation product contains the homoconjugate anion, therefore implicating two proton donor molecules in the reaction stoichiometry.^[8, 16, 17] It was also shown by kinetics investigations that a second proton donor molecule is necessary to trigger proton transfer from fluorinated alcohols to the hydride complex $\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{dppe})\text{H}$.^[38, 39] On the other hand, when the stronger acid CF_3COOH was used with the same hydride system, even a single acid molecule was sufficient to transfer the proton. We have carried out equilibrium and kinetics studies in order to establish the protonation stoichiometry for the current system.

The equilibrium resulting from the interaction between $\text{Cp}^*\text{MoH}_3(\text{dppe})$ and *p*-nitrophenol (PNP; $P_1 = 1.27$) was investigated by UV-visible spectroscopy. This was rendered possible by the sensitivity of the proton donor chromophore to hydrogen bonding and proton transfer,^[40] making it possible to probe the nature of the species in equilibrium. However, quantitative information on the concentration of each species was not accessible. Spectra were recorded for CH_2Cl_2 solutions of PNP (0.001 M) in the presence of $\text{Cp}^*\text{MoH}_3(\text{dppe})$ at different ratios from 1:0.1 to 1:2, in the 200 - 250 K temperature range, where the observed changes were fully reversible. The spectra show wide overlapping bands of both the phenol in its various forms and the hydride complexes (both free and dihydrogen bonded). The absence of free phenolate is signaled by the absence of a band at 430 nm. A decomposition analysis yields three bands with maxima at 312, 351, and 395 nm. The first two bands are assigned to free PNP and to the dihydrogen bonded complex $[\text{Cp}^*(\text{dppe})\text{MoH}_3] \cdots \text{HOC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$. Note that the 351 nm band is red shifted not only relative to free PNP ($\Delta\lambda = 39$ nm), but also to the related iron complex $[\text{Cp}^*(\text{dppe})\text{FeH}] \cdots \text{HOC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ (340 nm, $\Delta\lambda = 11$ nm), signaling a stronger hydrogen bonding interaction. This is consistent with the higher basicity factor of $\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{dppe})\text{H}_3$ (Table 1), vs. that of $\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{dppe})\text{H}$ (1.35-1.38).^[38] The band at 395 nm is attributed to a hydrogen-bonded phenolate ion, since this is blue-shifted from the free phenolate band by 35 nm. Notably, this band is red shifted in comparison to the corresponding band previously attributed to $[\text{Cp}^*(\text{dppe})\text{Fe}(\text{H}_2)]^+ \cdots [\text{ArOHOAr}]^-$.^[39] The assignment of this absorption to the 1:1 hydrogen-bonded ion pair $[\text{Cp}^*(\text{dppe})\text{MoH}_4]^+ \cdots [\text{OAr}]^-$, rather than to a species containing a homoconjugated pair $[\text{ArOHOAr}]$, was confirmed by the titration experiment (see Figure 5). Therefore, the proton accepting strength of the $\text{Cp}^*(\text{dppe})\text{MoH}_3$ complex is sufficiently high to abstract a proton from a single molecule of PNP.

The stoichiometry was then probed with a weaker proton donor, i.e. HFIP ($P_1 = 1.05$) and we have adopted a kinetics approach in this case. The reaction was studied in toluene at 293 K under pseudo-first order conditions with HFIP/ MoH_3 ratios in the 20-80 range, using the stopped-flow technique. The proton transfer step required a few seconds to reach equilibrium. On a much longer time scale, a slower decomposition reaction occurred as indicated by the NMR monitoring (see below). The time evolution of the spectra could be properly fitted on the basis of a first order decay, giving an observed rate constant that turned out to be essentially independent of the alcohol concentration, see Figure 6. The average value for k_{obs} is $10.1 \pm 0.2 \text{ s}^{-1}$. This result is consistent with the involvement of a single HFIP molecule in the rate-determining step (Scheme 3 Scheme), because the hydrogen bonding pre-equilibrium is heavily shifted to the adduct under these conditions, see Equation 2. Therefore, since $K_{\text{HB}}[\text{HA}] \gg 1$, the expression simplifies to $k_{\text{obs}} = (k_1 + k_{-1})$. In the previously published kinetics study of the $\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{dppe})\text{H} + \text{HFIP}$ system, on the other hand, a first order dependence on $[\text{HFIP}]$ was observed

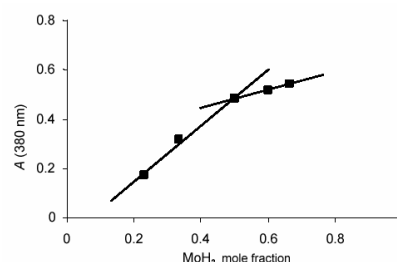
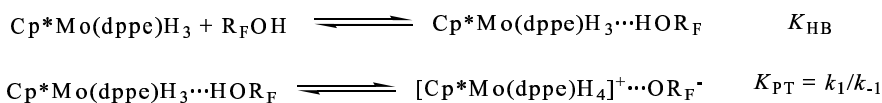


Figure 5. Intensity changes at 390 nm versus the $\text{Cp}^*(\text{dppe})\text{MoH}_3$ mole fraction

under the same ($K_{\text{HB}}[\text{HA}] \gg 1$) conditions. This difference is again consistent with the higher proton accepting ability of $\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{dppe})\text{H}_3$ vs. $\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{dppe})\text{H}$.



Scheme 3

$$\text{Equation 2} \quad k_{\text{obs}} = \frac{k_1 K_{\text{HB}}[\text{HA}]}{1 + K_{\text{HB}}[\text{HA}]} + k_{-1}$$

(e) Thermodynamics of the proton transfer equilibrium.

The equilibrium of proton transfer to $\text{Cp}^*\text{MoH}_3(\text{dppe})$ was investigated by UV-visible and ^{31}P NMR spectroscopies in the 200–240 K temperature range using TFE as proton donors. The results of the UV-visible study using TFE as shown in Figure 7. The spectra of the initial trihydride (a) and final tetrahydride (b) complexes have very different extinction coefficients at the λ_{max} of the trihydride species (400 nm): 2128 and 245, respectively. The UV-visible properties of the dihydrogen-bonded complexes are essentially indistinguishable from those of the free hydride complex: the UV-vis spectra of $\text{Cp}^*\text{MoH}_3(\text{dppe})$. MFE do not differ significantly from those of pure trihydride. The same phenomenon was observed earlier for iron hydride.^[39] Upon addition of TFE at 200 K, 54% of the complex converts to the tetrahydride, leading to an absorption decrease. The intensity of the band increases upon heating, showing that the equilibrium shifts towards the initial complex. These changes are perfectly reversible in the 200–240 K range.

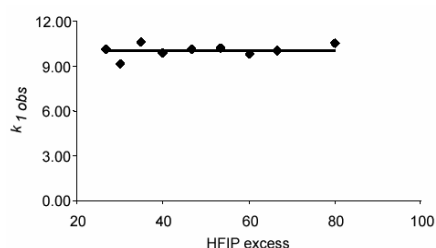


Figure 6. Pseudo-first order rate constants ($k_{1\text{obs}}$) for the proton transfer from HFIP to $\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{dppe})\text{H}_3$.

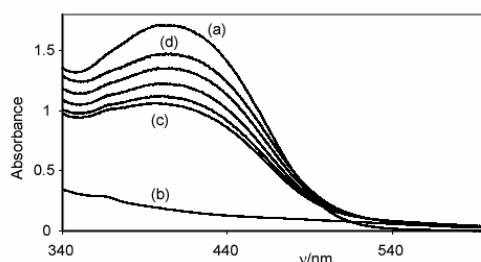


Figure 7. UV-visible study of the interaction between $\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{dppe})\text{H}$ and TFE (4 equiv) in CH_2Cl_2 . (a) Initial complex $C = 0.02$ M. (b) tetrahydride $C = 0.02$ M. (c) $T = 200$ K. (d) $T = 240$ K. The other intermediate spectra were recorded at each 10 K step.

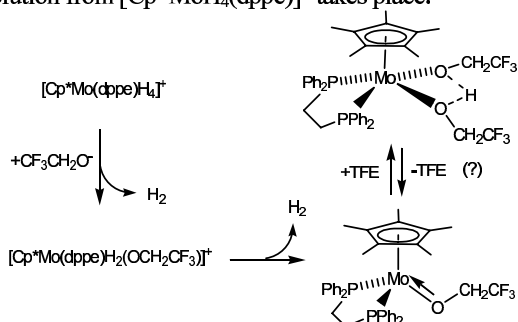
The temperature reversibility enabled the determination of the equilibrium constant for the formation of $\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{dppe})\text{H}_3/\text{TFE}$. It was assumed that the equilibria involve only one alcohol molecule, as experimentally verified for the PNP and HFIP systems (see above, Scheme 3). Taking into account the above determined K_{HB} constant for the hydrogen bond formation, the analysis of the data of Figure 7 led to the calculation of K_{PT} at each temperature. A van't Hoff analysis of these K_{PT} constants yields $\Delta H_{\text{PT}} = -2.8 \pm 0.4$ kcal mol⁻¹ and $\Delta S_{\text{PT}} = -15 \pm 2$ cal mol⁻¹ K⁻¹ for the proton transfer process.

The proton transfer equilibrium constants were also obtained by ^1H NMR spectroscopy. Like for the UV-visible investigation, the NMR technique only provides information on the sum of the concentrations of rapidly equilibrating free trihydride and its hydrogen bonded adduct. Knowledge of the K_{HB} allowed the calculation of the individual concentrations, from which the K_{PT} constants could be calculated at each temperature. The van't Hoff analysis yields $\Delta H_2 = -2.7 \pm 0.5$ kcal mol⁻¹ and $\Delta S_2 = -11 \pm 2$ cal mol⁻¹ K⁻¹. These values are identical to those established from the low-temperature UV-visible data within experimental error.

(f) Decomposition of the proton transfer product: hydrogen evolution.

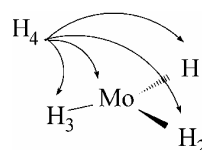
NMR monitoring of the $\text{Cp}^*\text{MoH}_3(\text{dppe}) - \text{TFE}$ interaction at high temperatures (> 280 K) revealed further irreversible evolution. The hydride resonances of the starting trihydride and the protonated tetrahydride complexes disappeared completely at 300 K. No new hydride resonance appeared in the spectrum. On the other hand, the formation of a new diamagnetic product was indicated by the replacement of the Cp^* resonances (δ 1.69 for the trihydride and 1.83 for the tetrahydride complexes) with a new one at δ 1.58 in the ^1H NMR and by the appearance of a resonance at δ -69.5 in the $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum. This indicates the formation of a single diamagnetic product, which contains no hydride ligands. This evolution is accompanied by the appearance of a new sharp resonance at δ 4.61 in the ^1H NMR spectrum, which is characteristic of free H_2 . All this evidence points to reductive elimination of two H_2 molecules from the tetrahydride

complex $[\text{Cp}^*\text{MoH}_4(\text{dppe})]^+$, the product being presumably stabilized by coordination of the trifluoroethoxide anion. Since the $\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{dppe})(\text{OCH}_2\text{CF}_3)$ product is unsaturated (16-electrons) according to the σ -bonding scheme, it is possible that one additional TFE molecule coordinates to afford an 18-electron adduct, which could even be further stabilized by intramolecular hydrogen bonding, s. The ^1H NMR spectrum does not remove this ambiguity, because the δ_{CH_2} resonance of TFE always remains in the same position (δ ca. 3.9). It is not split nor shifted by the deprotonation process, possibly because of a rapid exchange between the free alcohol and its conjugate anion. Thus, the absence of a new resonance in this region which could be attributed to a coordinated TFE molecule represents only negative evidence, because fast exchange could also average the resonances of free TFE/ $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}^-$ with that of any coordinated TFE. Neither does the OH resonance give any useful information, since it also remains unsplit under all conditions because of the rapid exchange processes. In addition, the position of this resonance is highly temperature and concentration dependent, even before any dihydrogen evolution from $[\text{Cp}^*\text{MoH}_4(\text{dppe})]^+$ takes place.



Scheme 4

Scheme 5



There are literature precedents suggesting that the $\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{dppe})(\text{OCH}_2\text{CF}_3)$ molecule may be stable without the need of additional TFE coordination. In fact, stable 16-electron compounds of type $(\text{C}_5\text{R}_5)\text{MoXL}_2$ exist when the X ligand has π -donating properties, e.g. $\text{CpMo}(\text{AsBu}^t_2)(\text{CO})_2$,^[41] $\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{PPh}_2)(\text{P}^i\text{Pr}_2)(\text{PMe}_3)$,^[42] $\text{Cp}^*\text{MoCl}(\text{dppe})$,^[43] and $\text{CpMo}(\text{OH})(\text{PMe}_3)_2$.^[43, 44] Interestingly, compounds $\text{CpMo}(\text{OH})(\text{PMe}_3)_2$ and $\text{Cp}^*\text{MoCl}(\text{dppe})$ have two unpaired electrons, whereas the presumed $\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{dppe})(\text{OCH}_2\text{CF}_3)$ complex is diamagnetic [like compound $\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{PPh}_2)(\text{P}^i\text{Pr}_2)(\text{PMe}_3)$].^[44] This spin states dichotomy for complex $\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{dppe})(\text{OCH}_2\text{CF}_3)$, as well as the thermodynamics of further TFE coordination has been investigated by DFT calculations (*vide infra*). All our attempts to isolate the final product in the crystalline state have unfortunately afforded impure products.

2. Computational studies

The interaction of $\text{Cp}^*\text{MoH}_3(\text{dppe})$ with fluorinated alcohols has been studied theoretically by using the model complex $\text{CpMoH}_3(\text{dpe})$ ($\text{dpe} = \text{H}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}^i\text{Pr}_2$) (MoH_3) and TFE and HFIP as proton donors, both in gas phase and in dichloromethane. Test calculations for the real complex have also been performed. The computational study was carried out with several objectives in mind: (i) explore the thermodynamics of hydrogen bonding at different sites; (ii) investigate the effect of hydrogen bonding at different sites on the vibrational modes of the MoH_3 moiety; (iii) investigate the stability of the protonation products and the possible involvement of nonclassical intermediates during the proton transfer process; (iv) determine the protonation pathway; (v) rationalize the further evolution of the protonation product.

(a) The free trihydride complex.

The optimization of the free $\text{CpMo}(\text{dpe})\text{H}_3$ model system gave a geometry that is in close correspondence with that observed experimentally^[19, 20] for the real $\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{dppe})\text{H}_3$ system. For the purpose of the present discussion, the most important parameters are those related to the MoH_3 moiety, see Figure 8. Taking the plane that contains the two P atoms and the center of the Cp as a reference, the three H ligands are disposed asymmetrically, two (H_1 and H_2) on one side and one (H_3) on the other side. The unique H_3 atom shows the longest distance to the Mo center (1.724 Å). The other two hydrides seem to occupy approximately symmetric positions relative to the Mo-H vector to the unique H ligand ($\text{H}_3\text{-Mo-H}_1 = 132^\circ$, $\text{H}_3\text{-Mo-H}_2 = 129^\circ$), but they in fact show quite different Mo-H distances. One distance (to H_2) is similar to that of the unique hydride (1.717 Å), whereas the other one is much shorter (1.682 Å). The three hydride ligands have quite different charges: -0.017, -0.003 and -0.053 for H_1 , H_2 and H_3 , respectively. Thus H_3 is clearly the most hydridic site. The distance between H_1 and H_2 (1.753 Å) indicates that they do not directly interact with each other because it is longer than the longest separation between hydrogen atoms in what have been described as “stretched dihydrogen ligands” (e.g. 1.49 Å in $[\text{OsH}_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]^+$).^[45] In addition, a theoretical analysis of another stretched dihydrogen complex (i.e. $[\text{Os}(\text{H}\cdots\text{H})(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)(\text{HCO}_2)]^+$ with a distance of 1.428 Å) indicates no critical point connecting the two atoms.^[46]

The analysis of the M-H normal modes in the free complex, also represented in Figure 8, will serve as a basis for discussion of the changes induced by hydrogen bonding in the next section. A comparison between the experimental spectrum for compound $\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{dppe})\text{H}_3$ and the computed one for the $\text{CpMo}(\text{dpe})\text{H}_3$ model shows a rather good agreement, both in terms of the frequencies and the relative intensities. As shown in Figure 8, the higher energy normal mode (ν_1) is essentially a pure stretching vibration of the hydride ligand H_1 , which shows the shortest (and therefore strongest) bond. The other two vibrations are relatively close to each other in frequency and are a mixture of the other two M-H bond vibrations, the higher frequency one (ν_2) being an in-phase combination with the major contribution from the shorter bond to

H2, and the lower frequency one (ν_3) being an out-of-phase combination with the major contribution from the longer bond to H3.

(b) Hydrogen bonded adducts with TFE: structures and vibrational modes

CpMoH₃(dpe) has four potential hydrogen bonding sites: the three hydrides and the metal (Scheme 5). To account for all the possible hydrogen bonded minima we optimized the adduct between TFE and the CpMoH₃(dpe) starting from the different regions around the metal. In this way five stable hydrogen-bonded structures were obtained, as shown in Figure 9.

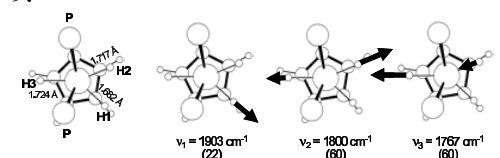


Figure 8. ORTEP view of the DFT optimized CpMo(dpe)H₃ molecule. The Cp and P bonded H atoms and ethylene backbone have been omitted for clarity. The M-H normal modes are represented with their respected computed frequency and relative intensity ($10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-2}$) in parentheses.

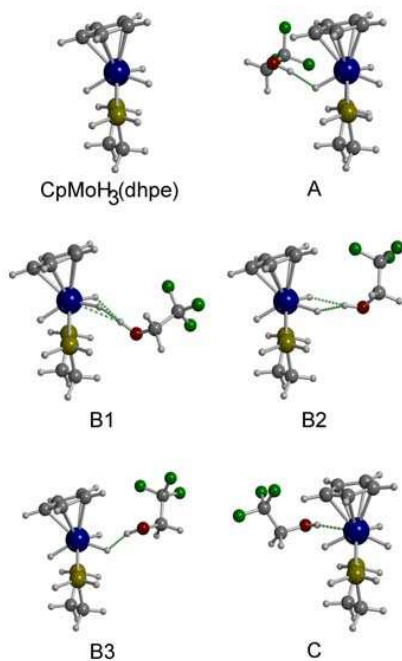


Figure 9. Optimized geometries of CpMo(dpe)H₃ and the CpMo(dpe)H₃...TFE hydrogen-bonded adducts A-C.

Table 3. Relevant optimized geometrical parameters (distances in Å; angles in degrees) for CpMo(dpe)H₃...TFE (A-C) adducts.^a

	A	B1	B2	B3	C
Mo-H1 ^b	1.678 (-0.004)	1.687 (+0.005)	1.684 (+0.002)	1.682 (0.000)	1.680 (-0.002)
Mo-H2 ^b	1.722 (+0.005)	1.713 (-0.004)	1.725 (+0.008)	1.736 (+0.019)	1.725 (+0.008)
Mo-H3 ^b	1.734 (+0.010)	1.724 (0.000)	1.720 (-0.004)	1.717 (-0.007)	1.731 (+0.007)
O-H ^c	0.977	0.980	0.977	0.979	0.979

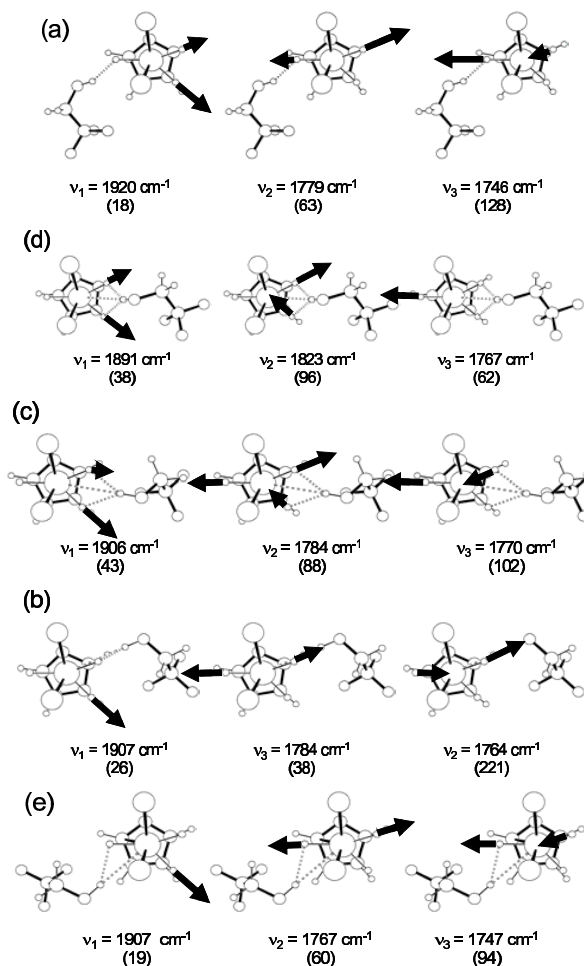


Figure 10. ORTEP view of the DFT optimized CpMo(dpe)H₃...TFE adducts, showing selected bonding parameters and a representation of the normal modes with the computed frequency and relative intensity ($10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-2}$) in parentheses. The P bonded H atoms and ethylene backbone have been omitted for clarity.

	(+0.012)	(+0.015)	(+0.012)	(+0.014)	(+0.014)
H...H1	4.042	2.057	1.944	2.942	3.312
H...H2	4.704	1.779	1.799	1.653	4.383
H...H3	1.816	4.104	4.524	4.545	2.104
H...Mo	3.068	2.927	3.034	2.987	2.864
O-H...H1	151.6	152.5	148.5	147.1	146.7
O-H...H2	161.0	150.1	150.6	160.3	160.0
O-H...H3	155.2	139.6	164.5	171.0	140.0
O-H...Mo	152.9	160.4	177.8	170.4	172.4

^aFor the location of H1, H2 and H3, see Figure 8.

^bValues in parentheses are the changes relative to free CpMo(dpe)H₃.

^cValues in parentheses are the changes relative to free TFE. Table 3 shows the relevant optimized geometrical parameters. The computed frequencies and the normal modes for the M-H stretching vibrations are depicted in Figure 10. The adducts can be classified depending on the proton acceptor site. System A is the only one where TFE interacts with the unique hydride ligand H3. In systems **B** (**B1**-**B3**) the interaction occurs at one or both of the other two hydride ligands H1 and H2 that occupy pseudo-equivalent positions. Systems **B2** and **B3** are topologically related since they exhibit the same Mo-H...H-O moiety. They differ in the relative orientation of the proton donor molecule, which places the C-H bond in front of the second hydride in **B3** and in the opposite direction in **B2**. Probably for this reason, system **B2** is also capable of establishing an additional secondary interaction with the other hydride ligand (H...H1 distance of 1.944 Å, vs. 1.799 Å for the primary interaction H...H2). This situation is similar to that described for the Cp₂NbH₃·HOR_F adducts as a “bifurcated dihydrogen bond”.^[18] In **B3** the proton is interacting only with H2, with H2...H-O and Mo...H-O angles of 160.3° and 170.4°, respectively. In system **B1** the alcohol molecule is placed with the same relative orientation as in **B2** but farther from the Cp ring. As in **B2** the proton is closer to H2, but also interacting with H1. Thus, this geometry may be better described as containing a bifurcated hydrogen bond. In addition, in system **B1** the distance of the proton from the metal center is also relatively short. Finally, system C is the only one where the most important interaction appears to involve the metal center, as indicated by the shortest Mo...H distance and the almost linear M...H-O bond. The metal-proton interaction is accompanied by a relatively long H...H3 interaction (2.104 Å). This initial description of the hydrogen-bonded adducts, based on the structural data, will be reinforced by the analysis of the changes in the vibrational frequencies and atomic charges of the MoH₃ moiety upon interaction with the proton donor.

It has been shown for monohydride compounds that the MH...HX interaction weakens the MH bond (low frequency shift for the M-H stretching vibration) and that the HM...HX interaction strengthens it (high frequency shift).^[12, 15, 47] The calculation results provide us, for the first time, with theoretical insight on how hydrogen bonding influences the vibrational modes for a polyhydride compound, in particular how a M-H vibration is affected by hydrogen bonding to another MH bond. As it turns out, an analysis of the evolution of the Mulliken charges on the hydride atoms and Mo atom on going from the free complex to the TFE adducts is particularly interesting. The relevant charges are collected in Table 4.

Table 4. Computed Mulliken charges for selected atoms in the CpMo(dpe)H₃ complex and for its TFE adducts.^a

	H(TFE)	Mo	H1	H2	H3
CpMoH ₃ (dpe)		-0.316	-0.017	-0.003	-0.053
TFE	0.326				
A	0.353	-0.307	-0.015	-0.001	-0.128
B1	0.373	-0.367	-0.017	-0.076	-0.047
B2	0.368	-0.310	-0.046	-0.088	-0.051
B3	0.364	-0.296	-0.020	-0.123	-0.049
C	0.373	-0.422	-0.010	0.002	-0.072

^aFor the location of H1, H2 and H3, see Figure 8

The O-H bond is lengthened in all complexes, in comparison to free TFE (0.965 Å). The magnitude of this elongation is variable but is always rather large (0.012 – 0.015 Å). The positive charge of the proton increases by 0.027 – 0.047 units. In system A TFE interacts only with the unique hydride ligand (H3). The negative charge of H3 increases from -0.053 to -0.128 ($\Delta q = -0.075$), whereas the charges of H1 and H2 remain essentially unchanged and that on Mo slightly decreases ($\Delta q = +0.009$). The Mo-H3 bond is significantly elongated ($\Delta r_{M-H} = +0.010$ Å), whereas the Mo-H1 and Mo-H2 bonds are less affected (slight contraction for the former and slight elongation for the latter). The composition of the three M-H vibrational modes remains close to that observed in the free trihydride (Figure 8). The ν_1 mode is blue-shifted by +17

cm^{-1} , in agreement with the slight contraction of the Mo-H1 bond, the ν_2 mode does not shift significantly (the major contribution is from Mo-H2, which maintains essentially the same distance) and the ν_3 mode is strongly red-shifted ($\Delta\nu_3 = -21 \text{ cm}^{-1}$), correlating with the weakening of the Mo-H3 bond by the hydrogen bond.

The H1 and H2 hydrides are involved in the hydrogen bond interaction in systems **B1-B3**. For system **B3**, the major observed effects of hydrogen bonding are a significant lengthening of the Mo-H2 bond (+0.019 Å), a slight shortening of Mo-H3 (-0.007 Å), a dramatic increase for the H2 negative charge (-0.120) and a slight decrease for that of Mo (+0.020). Therefore, these charge and bond distance changes confirm the description of this adduct as involving a dihydrogen bond to H2. The ν_1 vibration is very little influenced by the dihydrogen bonding ($\Delta\nu_1 = +4 \text{ cm}^{-1}$), whereas ν_2 and ν_3 are dramatically affected. In fact, hydrogen bonding with H2 weakens the Mo-H2 bond to such a point that the ν_2 mode (to which the Mo-H2 vibration contributes the most) now appears at lower frequency than ν_3 ($\Delta\nu_2 = -36 \text{ cm}^{-1}$). Conversely, ν_3 is shifted to higher frequency ($\Delta\nu_3 = +17 \text{ cm}^{-1}$), in agreement with the Mo-H3 bond shortening, and the band intensity is decreased by a factor of two. An additional contribution to the red-shift of ν_2 and to the blue-shift of ν_3 may be associated with the modified mixing: in-phase for ν_2 and out-of-phase for ν_3 , *i.e.* opposite with respect to the situation in the free trihydride.

Complexes **B2** and **B1** are nearly symmetrical, with the proton closer to H2 than to H1, see Table 3. For system **B2**, the negative charge increases significantly, relative to the free trihydride complex, on both H1 ($\Delta q = -0.029$) and especially H2 ($\Delta q = -0.085$), correlating well with the H•••H distances (longer for H1, 1.944 Å; shorter for H2, 1.799 Å). The charge slightly decreases on Mo ($\Delta q = +0.006$). The trends of the H•••H distances and hydride charges agree with the evolution of the Mo-H bond lengths: both Mo-H1 and Mo-H2 are lengthened (by +0.002 and +0.008 Å, respectively), whereas Mo-H3 is shortened (-0.004 Å). The O-H vector bisects the H1MoH2 angle, with an essentially coplanar MoH1H2•••HO fragment. System **B2**, therefore, appears to be best described as having a bifurcated hydrogen bond with H1 and H2. This situation reflects onto the vibrational modes as follows. The ν_1 mode appears at slightly higher frequency (+3 cm^{-1}), which is unexpected because the Mo-H1 bond is slightly lengthened by the hydrogen bond. The ν_2 mode exhibits a moderate low-frequency shift (-16 cm^{-1} ; a compromise between the Mo-H2 bond weakening and the Mo-H3 bond strengthening), whereas the ν_3 mode correspondingly shows a moderate high-frequency shift (+3 cm^{-1}) for the same reasons.

For system **B1**, on the other hand, the charge on H1 remains unchanged, whereas it increases significantly on H2 (-0.073) and also on the Mo atom (-0.051), suggesting that the metal center also participates directly to the hydrogen bonding. The O-H•••Mo distance is 0.1 Å shorter in **B1** than in **B2**. A folding of the O-H vector along the H1H2 axis by 141.2° toward the metal, in the opposite direction from the Cp ring, signals an interaction that forces the proton donor to approach the metal center. These changes suggest the description of adduct **B1** as featuring a bifurcated hydrogen bond to H2 and Mo. Note that, whereas the H•••H distances would suggest that hydrogen bonding with H2 is stronger in **B1** than in **B2** (1.779 Å vs. 1.799 Å), the Mo-H2 distance shortens (-0.004 Å), rather than lengthening, in **B1**. In addition, the charge on H2 increases to a smaller extent in **B1** than in **B2**. These perturbations may be caused by the Mo•••HO interaction and suggest that variations of charges and M-H bond lengths are better indicators of hydrogen bond strength than the H•••H distances. The low-frequency shift for ν_1 (-12 cm^{-1}) correlates with the lengthening of the Mo-H1 bond and the strong high-frequency shift for ν_2 (+23 cm^{-1}) correlates with the Mo-H2 bond compression, whereas there is no clear correlation with the H•••H distances. Note that system **B1** exhibits mixing of the Mo-H1 and Mo-H2 vibrations in ν_1 and ν_2 , whereas ν_3 is an essentially pure Mo-H3 vibration. The latter experiences no shift relative to the free trihydride compound, consistent with the invariance of the Mo-H3 bond distance.

Finally, system **C** shows a dramatic increase of the metal negative charge ($\Delta q = -0.106$), whereas the charge on H3 increases only slightly ($\Delta q = -0.019$). It shows the shortest H•••Mo distance (2.864 Å) amongst all computed adducts, while the Mo•••H-O moiety is very close to linear (172.4°). This is accompanied by a relatively long but non negligible H•••H3 interaction (2.104 Å, H3•••H-O = 140.0°). Therefore, this adduct can also be considered as having a bifurcated interaction with both the metal and the H3 sites, though dominated by the metal site, and is unique amongst all the optimized adducts **A-C** in this respect. It is interesting to observe that not only the Mo-H3 bond is elongated in this adduct (+0.007), but so is also the Mo-H2 bond (+0.008 Å), whereas the Mo-H1 bond is slightly shortened. This phenomenon does not find an obvious explanation. The evolution of the normal modes is again in line with the observed changes of Mo-H bond lengths: ν_1 shows a small high-frequency shift (+4 cm^{-1}), whereas ν_2 and ν_3 exhibit large low-frequency shifts (-33 and -20 cm^{-1} , respectively).

A first conclusion of this investigation is that the evolution of the vibrational frequencies follows, in most cases, the trends previously established for monohydride complexes: low-frequency shift for modes that involve M-H vibrations implicating a hydrogen bond to the hydride site, high-frequency shift for modes that involve M-H vibrations implicating a hydrogen bond to the metal site or to other hydride sites. However, the high mixing of the various Mo-H stretching vibrations in the normal modes calls for a more detailed and in-depth analysis. In addition, the changes of certain Mo-H bond length are found to be opposite to expectations based on H•••H distances (*e.g.* shortening of Mo-H2 in **B1**, lengthening of Mo-H2 in **C**). The existence, in the present case, of interactions that simultaneously involve more than one proton accepting site (bifurcated hydrogen bonds) may be the major cause of such complications. A second conclusion is that an interaction involving exclusively the metal center, without involvement of at least secondary interactions with hydride ligands, does not occur for this compound. It can be easily imagined, by extrapolation, that a direct hydrogen bond with a metal site may be difficult in general, if not impossible, when the system has a relatively crowded coordination sphere and

especially when more than one hydride ligand is present. Also, the same circumstances may favor the establishment of simultaneous interactions with more than one hydride ligand. When one imagines the reaction trajectory leading to proton transfer, it can be predicted that system **C** may lead to the classical tetrahydride complex directly, whereas systems **A-B** could yield dihydrogen intermediates.

(c) Hydrogen bonded adducts with TFE: relative stability

The relative stability of these systems was estimated by different ways, see Table 5. Comparing the energy changes associated to the hydrogen bond formation, the stronger interactions are those involving the two equivalent hydride ligands. Structures **B** show the most exothermic hydrogen bond. This behavior can be traced back to the establishment of two dihydrogen bonds in **B1** and **B2** or only one but strong dihydrogen bond in **B3**.^[18] Although the primary interaction is shorter in system **B3**, the relative stability of the three systems is not too different. A fast exchange of the ROH molecule between the three **B** sites can be expected from the structural features and low energy differences found between the three isomers. The interactions at the unique hydride site (**A**) and at the metal site (**C**) have similar energies, around 2 kcal/mol less exothermic than for the **B** structures. A fast exchange between the **A** and **C** sites can be also expected. The gas phase complexation energies span a range between 9 and 12 kcal/mol, similar to those calculated for the same kind of interactions in other transition metal hydride systems,^[17, 18, 39] and notably higher than the experimental enthalpies. Previous results concerning hydrogen bonding in transition metal systems showed that the Basis Set Superposition Error (BSSE) can be very important in this type of systems.^[18] BSSE-corrected bonding energies have been calculated, showing that the basis set superposition error account for 40-50 % of the interaction energy. However, after correction all the adducts are still stable, with interaction energies between 5 and 8 kcal/mol. It is worth mentioning that a negative and significant interaction energy remains at the metal site after the BSSE correction, in contrast with we have found in a recent study of the hydrogen bonding to the Cp*Fe(dppe)H.^[39] This result demonstrates the basicity of the molybdenum center in this compound and points towards a competition between the hydride and the metal sites for the proton.

The calculate enthalpies, taking the BSSE-corrected energies, are slightly decreased, but the ordering **B > C > A** is preserved. The interaction enthalpy was also estimated on the basis of Iogansen's empirical relationships (Equation 1^[48] and Equation 3^[49]) using the computed $\nu(\text{OH})$ stretching vibration frequencies or $\nu(\text{OH})$ band intensities **A** that are also reported in Table 5. Remarkably, the ΔH computed in the different ways are very similar. Indeed, the highest values obtained (about 6 kcal·mol⁻¹) are close to the experimental hydrogen bond enthalpies.

The $\nu(\text{OH})$ bands are found at lower frequency ($\Delta\nu(\text{OH}) = 227\text{-}292\text{ cm}^{-1}$), and with a dramatically increased intensity (from $0.38 \cdot 10^4\text{ l mol}^{-1}\text{ cm}^{-2}$ in free TFE to $(4.99\text{-}7.77) \cdot 10^4\text{ l mol}^{-1}\text{ cm}^{-2}$ in the H-bonded adducts), in good agreement with the experimental observations. Both correlations work well for medium strength hydrogen bonds of organic bases and appear to be successfully applicable also to organometallic complexes.^[12, 13] Note that Equation 3 is considered as universal (valid for different types of H-complexes in solution or in the gas phase) and more precise.

$$\text{Equation 3 } \Delta H = 2.9 \Delta A^{1/2} = 2.9 (A^{1/2}_{\text{bonded}} - A^{1/2}_{\text{free}})$$

Table 5. Calculated parameters of the hydrogen bonding interaction between CpMoH₃(dpe) and TFE.

	A	B1	B2	B3	C	
$\Delta E/\text{kcal mol}^{-1}$	-9.6	-11.3	-11.2	-11.5	-10.4	^a Complexation energy corrected by the basis set superposition error.
$\Delta E(\text{BSSE})/\text{kcal mol}^{-1\text{a}}$	-5.1	-7.9	-7.8	-5.9	-5.9	^b Complexation enthalpy, taking the BSSE-corrected energy.
$\Delta H(\text{BSSE})/\text{kcal mol}^{-1\text{b}}$	-3.5	-6.0	-6.1	-5.9	-4.3	^c Application of Equation 1, ^[48] using the computed $\Delta\nu(\text{OH})$.
$\nu(\text{OH})/\text{cm}^{-1}$	3617	3553	3605	3552	3576	^d Application of Equation 3, ^[49] using the computed intensities A .
$(10^4 A/L\text{ mol}^{-1}\text{ cm}^{-2})$	(4.99)	(7.25)	(7.15)	(7.77)	(6.23)	
$\Delta H(\Delta\nu)/\text{kcal mol}^{-1\text{c}}$	-4.3	-5.2	-4.5	-5.2	-4.9	^e Complexation free energy in dichloromethane.
$\Delta H(\Delta A)/\text{kcal mol}^{-1\text{d}}$	-4.7	-5.8	-6.0	-6.3	-5.5	
$\Delta G(\text{CH}_2\text{Cl}_2)/\text{kcal mol}^{-1\text{d}}$	-1.6	-3.1	-3.2	-3.4	-2.8	

PCM calculations give the solvation free energy of a species, and its partition into enthalpic and entropic parts is not possible. From the ΔG_{soln} of free CpMoH₃(dpe), free TFE, and their adduct, it is possible to get a rough estimation of the ΔG of the hydrogen bond formation in solution, which does not take into account the internal contributions to the entropy. The ΔG obtained in this way for adducts **A-C** in CH₂Cl₂ are collected in Table 5. Although the $\Delta G(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ are less exothermic than the ΔH in gas phase, for all the adducts $\Delta G(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ is negative, pointing out to the stability of the hydrogen bonded species in solution. Moreover the ordering **B > C > A** is maintained.

All the above methods agree in indicating that the most stable hydrogen bonded adducts between CpMo(dpe)H₃ and TFE are complexes **B**, where the proton donor approaches the complex from the side of the molecule containing hydrides H1 and H2. On the other hand, focusing just on the low frequency band (shift of -3 cm^{-1} in the experiment), one would be tempted to select structures **A** and **C** (ν_3 shifts of -21 and -20 cm^{-1} , respectively). High-frequency shifts are calculated for structures **B2** and **B3** and no shift for structure **B1**. A steric inadequacy of the model does not seem to be a possible cause

for an underestimation of the stability of **A** and **C**. In fact, the phosphine ligand leans to a greater extent toward the side of the molecule occupied by the unique hydride ligand H3, thus the steric bulk of the phosphine substituents should destabilize structures **A** and **C** to a greater extent than structures **B** and **C**. The Cp substituents should affect all structures to approximately the same extent. A possible way to reconcile this discrepancy is on the basis of structure **B3**. This structure, which yields the lowest energy minimum for the model system, shows a large low-frequency shifted ν_2 band, which appears 3 cm^{-1} lower than ν_3 mode in free trihydride. Thus, the experimentally observed low-frequency band in Figure 2 may in fact relate to the ν_2 vibrational mode, rather than to ν_3 . Conversely, the intermediate-frequency band would correspond to the high-frequency shifted ν_3 rather than to ν_2 . In conclusion, it seems that the proton donor approaches the complex from the side of the molecule containing the hydrides H1 and H2, and establishes a hydrogen bond with the hydride H2.

(d) Protonation products

The calculations on the protonation product, the system having the $[\text{CpMo}(\text{dpe})\text{H}_4]^+$ stoichiometry, reveal the existence of two stable local minima for the classical tetrahydride complex and another two for a dihydrogen-dihydride tautomer, $[\text{CpMo}(\text{dpe})(\text{H}_2)\text{H}_2]^+$. They can be envisaged as the products of the proton transfer to the different proton acceptor sites revealed by the hydrogen bonded adducts. The optimized structures are shown in Figure 11 and relevant geometrical parameters are gathered in Table 6.

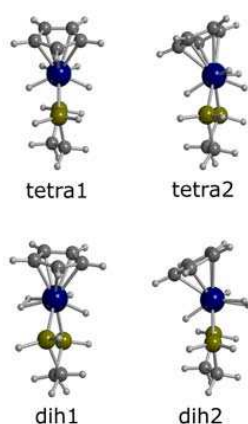


Figure 11. Views of the optimized geometries for isomeric structures having the $[\text{CpMo}(\text{dpe})\text{H}_4]^+$ stoichiometry.

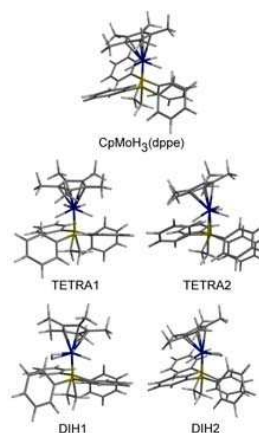


Figure 12. Views of the optimized geometries for the real systems $\text{Cp}^*\text{MoH}_3(\text{dppe})$ and the different minima of $[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{dppe})\text{H}_4]^+$.

The most stable isomer is the tetrahydride **TETRA1**. This structure presents a rather symmetrical arrangement, with two hydrides at each side of the plane defined by the two phosphorus atoms and the center of the Cp ring. The tetrahydride nature of this complex is evident from the H...H distances, the shortest one being 1.799 \AA . There are two sets of Mo-H distances, longer (1.708 and 1.706 \AA) for the two most distant hydrides, and shorter (1.671 and 1.674 \AA) for the closest ones. The geometry of **TETRA1** agrees with the experimental structure of $[\text{Cp}^*\text{WH}_4(\text{dppe})]^+$ and its description as a distorted pseudo-pentagonal bipyramid (see Schema 2).^[9] The four H ligands are practically in the same plane (the fourth H is only 0.010 \AA away) and one P atom is only 0.035 \AA away from the least-squares H_4 plane. The five angles between adjacent bonds in the pseudo pentagonal plane are relatively similar and close to that expected for the equatorial ligands in a pentagonal bipyramid (72°). **TETRA1** can be considered the product of proton transfer to the metal site, although it may also result from the oxidative addition of a coordinated dihydrogen ligand. Both possibilities will be considered in sections (e) and (f).

Table 6. Relevant optimized geometrical parameters (distances in \AA , angles in degrees) for $\text{CpMo}(\text{dpe})\text{H}_3$ and $[\text{CpMo}(\text{dpe})\text{H}_4]^+$ complexes. The values in italics and in parentheses refer to the real systems, $\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{dppe})\text{H}_3$ and $[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{dppe})\text{H}_4]^+$ (see text).^a

	MoH3	TETRA1	TETRA2	DIH1	DIH2
Mo-H1	1.682 (<i>1.684</i>)	1.674 (<i>1.665</i>)	1.668 (<i>1.665</i>)	1.689 (<i>1.684</i>)	1.681 (<i>1.678</i>)
Mo-H2	1.717 (<i>1.712</i>)	1.706 (<i>1.703</i>)	1.710 (<i>1.701</i>)	1.703 (<i>1.699</i>)	1.832 (<i>1.809</i>)
Mo-H3	1.724 (<i>1.723</i>)	1.708 (<i>1.704</i>)	1.691 (<i>1.692</i>)	1.822 (<i>1.821</i>)	1.692 (<i>1.694</i>)
Mo-H4	-	1.671 (<i>1.659</i>)	1.666 (<i>1.657</i>)	1.800 (<i>1.791</i>)	1.872 (<i>1.855</i>)
H1...H2	1.753 (<i>1.806</i>)	1.799 (<i>1.838</i>)	1.602 (<i>1.653</i>)	2.092 (<i>2.121</i>)	2.441 (<i>2.482</i>)
H2...H3	3.138 (<i>3.159</i>)	3.318 (<i>3.136</i>)	3.062 (<i>3.091</i>)	3.355 (<i>3.362</i>)	3.295 (<i>3.287</i>)
H3...H4	-	1.817 (<i>1.815</i>)	2.990 (<i>2.937</i>)	0.896 (<i>0.899</i>)	3.325 (<i>3.350</i>)
H4...H1	-	1.886 (<i>1.834</i>)	2.587 (<i>2.701</i>)	2.187 (<i>2.158</i>)	1.904 (<i>1.925</i>)
H4...H2	-	3.032 (<i>3.024</i>)	1.603 (<i>1.666</i>)	3.315 (<i>3.312</i>)	0.851 (<i>0.860</i>)

	MoH3	TETRA1	TETRA2	DIH1	DIH2
H3...H1	3.076 (3.046)	3.030 (3.004)	2.985 (2.958)	2.778 (2.766)	2.886 (2.856)
P-Mo-P	81.5 (81.6)	78.1 (78.8)	79.0 (79.0)	77.7 (78.8)	79.3 (79.4)
H1-Mo-H2	62.1 (64.3)	64.3 (66.1)	56.6 (58.8)	76.2 (77.7)	87.9 (90.7)
H2-Mo-H3	131.6 (133.7)	133.6 (133.9)	128.4 (131.2)	144.2 (145.5)	138.4 (139.6)
H3-Mo-H4	--	65.1 (65.3)	126.0 (122.5)	28.7 (28.8)	137.8 (141.4)
H4-Mo-H1	--	68.7 (67.0)	101.8 (108.8)	77.6 (76.7)	64.5 (65.8)
H4-Mo-H2	--	127.8 (128.1)	56.7 (59.4)	142.3 (143.3)	26.6 (27.1)
H3-Mo-H1	129.1 (126.8)	127.3 (126.2)	125.4 (123.5)	104.5 (104.2)	117.6 (115.7)
H2-Mo-P	64.2 (67.5)	70.4 (67.8)	74.5 (75.3)	75.7 (74.6)	72.2 (71.9)
H3-Mo-P	71.3 (71.3)	72.3 (74.5)	66.3 (66.9)	81.3 (82.1)	66.3 (67.7)
X-Mo-P ^b	--	--	--	94.4/78.8 (87.8/80.5)	76.8/94.4 (77.2/97.2)
X-Mo-H1 ^b	--	--	--	91.1 (90.6)	76.0 (78.0)
X-Mo-H2 ^b	--	--	--	145.8 (147.0)	--
X-Mo-H3 ^b	--	--	--	--	139.8 (142.5)

^a For the location of H1, H2 and H3 see Figure 8. H4 is the incoming proton.

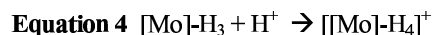
^b X = middle of the H-H vector in the dihydrogen ligand

The second tetrahydride minimum, **TETRA2**, has three hydrides on one side of the P-Cp_{centroid}-P plane and one on the opposite side. The Mo-H distances for the three hydrides on the same side are 1.666, 1.710 and 1.668 Å, the longest one being that to the central hydride. The shortest H...H distance is 1.602 Å (H1...H2), in agreement with the tetrahydride nature of this isomer. The Mo-H distance of the unique hydride H3 is 1.691 Å. **TETRA2** could be regarded as the protonation product at the metal site close to the hydrides H1 and H2. **TETRA2** is considerably less stable than **TETRA1**, lying 8.0 kcal·mol⁻¹ higher.

Two dihydrogen-dihydride structures have been characterized as local minima (**DIH1** and **DIH2**). Their geometries are comparable to that of the parent complex CpMoH₃(dpe), but with a η²-H₂ ligand in place of a hydride. **DIH1** is the most stable dihydrogen-dihydride isomer, only 3.7 kcal·mol⁻¹ above **TETRA1**. The presence of a dihydrogen ligand in the coordination sphere of the metal is apparent from the H-H distance of 0.896 Å between the adjacent H3 and H4 atoms. This structure is reached by protonation of the unique hydride H3 in the initial trihydride. The second dihydrogen-dihydride isomer (**DIH2**) is attained by proton transfer to the H1 or H2 ligands. The H-H distance in the dihydrogen ligand (0.851 Å) is shorter than in **DIH1**, indicating a weaker metal-H₂ interaction. In agreement with this, **DIH2** is less stable than **DIH1**, at 5.1 kcal·mol⁻¹ above **TETRA1**.

We have also considered the relative stability of the four [CpMo(dpe)H₄]⁺ isomers in dichloromethane. There is little change on going from the gas phase to the CH₂Cl₂ medium. The tetrahydride **TETRA1** remains the most stable species in CH₂Cl₂, with **TETRA2**, **DIH1** and **DIH2** being placed 6.6, 3.3 and 5.0 kcal·mol⁻¹ above **TETRA1**. To assess how the chosen model affects the results, we have studied the protonation products in the real system, performing full QM calculations on the actual [Cp*Mo(dppe)H₄]⁺ complex. The four stable structures found for the model [CpMo(dpe)H₄]⁺ system have also been located in the real system, with very similar arrangements of the MoH₄ unit to the model systems (Table 6, values in parentheses). A general view of the optimized geometries is depicted in Figure 12. As can be appreciated in Table 6, the structural changes induced by the modeling of the real ligands are minor.

The relative energies of the different isomers of the real system are comparable to those of the model system. The tetrahydride **TETRA1** is still the most stable species, with **TETRA2**, **DIH1** and **DIH2** placed 7.0, 4.4 and 6.6 kcal·mol⁻¹ above **TETRA1**. Thus, the calculations indicate that the classical tetrahydride product **TETRA1** is strongly favored relative to all possible dihydrogen structures. This result agrees with the experiment since the tetrahydride is the only observed protonation product. The presence of dihydrogen-dihydride species at low relative energies suggests that they may be intermediates along the proton transfer pathway. The simplifications introduced in the modeling of the system have a very little influence in the relative energies of the protonation products. To further check the differences between the model and the real systems we have computed the gas phase proton affinity (PA), that is the energy change associated to Equation 4:



where [Mo] stands for CpMo(dpe) or Cp*Mo(dppe) and **TETRA1** has been considered the protonation product. The model system presents a slightly lower proton affinity (249.9 kcal·mol⁻¹) than the real system (271.0 kcal·mol⁻¹), but the difference amounts to only 8 %. As all four protonated structures have very similar relative energies in the real and model systems, we can conclude that all the proton acceptor sites of the MoH₃ unit are a bit more basic in the real system than in the model one.

(e) Proton transfer reaction profiles with HFIP

We have also carried out a study of the CpMoH₃(dpe)·HFIP adduct, analogous to that illustrated above for the CpMoH₃(dpe)·TFE adduct. The results are not detailed for the sake of brevity, but the main outcome is that five hydrogen bonded structures comparable to the A-C ones reported for TFE (Figure 9) have been located. They follow the same stability ordering **B** > **C** > **A**, with slightly increased interaction energies, caused by the stronger acidity of the HFIP compared with TFE. For instance, the ΔH(BSSE) are -3.9, -6.3, -5.7, -6.8 and -4.4 kcal mol⁻¹ for the HFIP adducts **A**, **B1**, **B2**, **B3** and **C**, respectively. Giving that the most stable protonation products formally arise from proton transfer from **C** to

the metal site (**TETRA1**) or from **A** to the H3 hydride site (**DIH1**), we have studied both proton transfer pathways. In addition, the close vicinity of the protonation sites in the **A** and **C** structures will allow studying the direct competition for the proton between the hydride and the metal sites and discussing whether in such case it is possible a direct proton transfer to the metal.

Starting from the hydrogen bonded adducts **C** and **A**, the final products of the proton transfer should be the ion pairs made up by the **TETRA1** (metal site protonation) or **DIH1** (hydride site protonation) cations and the $[(CF_3)_2HCO]^-$ (**[A]**) anion. However, whereas the optimization of the **TETRA1**·**[A]** ion pair leads to a structure in which the proton has been transferred to the metal, the attempts to optimize the ion pair related to proton transfer at the hydride site (**DIH1**·**[A]**) always failed when considering only one molecule of HFIP, the system going back to the initial hydrogen bonded adduct. The optimized geometries of hydrogen bonded complexes and the ion pair are depicted in Figure 13.

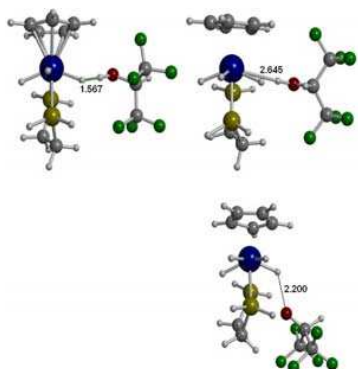


Figure 13. Optimized geometries of the hydrogen-bonded complexes (top) and of the ion pair (bottom) with HFIP. Left, hydride site protonation: **A**·HFIP (top). Right: metal site protonation: **C**·HFIP (top), **TETRA1**·**[A]** (bottom).

As no stable dihydrogen-conjugate base ion pair has been found, we have not pursued the proton transfer pathway at the hydride site, and only the protonation at the metal has been explored with one HFIP molecule. Initially the gas phase reaction profile leading from **C**·HFIP to **TETRA1**·**[A]** has been investigated by using the O-H distance of the HFIP donor as the pivot parameter along the reaction coordinate, all other geometrical parameters being optimized. Then, the maximum of this curve has been used as starting point to locate the transition state, which practically coincides with this maximum. The profile in the dichloromethane solvent was obtained from single-point calculations on each point of the gas phase profile with the solvent PCM. The energy of the starting hydrogen-bonded adduct **C**·HFIP was taken as the zero of energy. The energetic profiles are depicted in Figure 14.

The gas-phase energy barrier to form the ion pair at the metal site is $24.7 \text{ kcal mol}^{-1}$. The CH_2Cl_2 solvent slightly favors the kinetics of the proton transfer, decreasing the energy barrier to $22.8 \text{ kcal mol}^{-1}$. In the transition state the O-H bond is completely broken ($O-H = 1.581 \text{ \AA}$) and the Mo-H bond is almost formed ($Mo-H = 1.795 \text{ \AA}$). The distance between the proton that is being transferred and the contiguous H3 hydride (1.795 \AA) is long enough to prevent the formation of a dihydrogen. Thus, even in this crowded system there is a direct pathway for protonating the metal, without involvement of the hydride ligands.

Calculations show that the molybdenum center of $CpMoH_3(dpe)$ is basic enough to be protonated with a single molecule of HFIP, in agreement with the experimental results. However, the experimental study pointed out that even by using strong acids a quantitative proton transfer does not occur when using a stoichiometric amount, and higher alcohol/Mo ratios are needed to shift the proton transfer reaction towards the protonation product. These results can be related to the high endothermicity of the protonation reaction with one HFIP molecule found in the calculations (see Figure 14). Experimental evidences^[8, 38] and previous theoretical studies^[15] pointed out that the participation of a second molecule of the proton donor HFIP is crucial in stabilizing the protonation products by means of the so-called homoconjugate pairing effect.^[16-18] Thus, to account for the formation of the $[(CF_3)_2HCO \cdots HOCH(CF_3)_2]^-$ (**[AHA]**) homoconjugate pair we studied the proton transfer with two HFIP molecules. This situation can be related to the excess of HFIP in the experiments.^[38, 39] The final products of the proton transfer with two HFIP molecules are the ion pair made up by the **TETRA1** (metal site protonation) or **DIH1** (hydride site protonation) cations and the **[AHA]** homoconjugate pair. With the inclusion of the second AH molecule both the tetrahydride and the dihydrogen ion pairs are stable and it is possible to study the proton transfer process both at the metal and hydride sites. The corresponding starting points are the hydrogen bonded adducts **C** and **A**, with a second HFIP molecule joined by a $O \cdots H$ hydrogen bond to the first HFIP molecule **[HFIP]₂**. The optimized geometries of hydrogen bonded complexes and the ion pairs with two HFIP molecules are depicted in Figure 15.

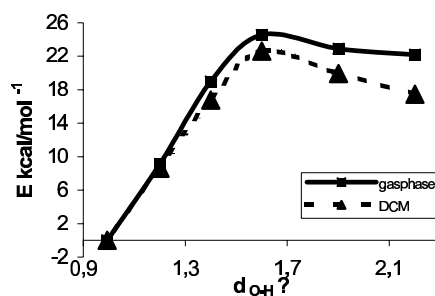
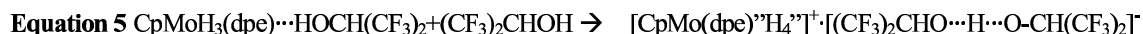


Figure 14. Potential energy curves for the proton transfer from HFIP to the Mo trihydride at the metal site. Plain curve and squares: in the gas phase; dashed line and triangles: in dichloromethane solution. The O-H length of the transferring proton has been taken as the reaction coordinate.

The thermodynamic viability of the proton transfer assuming that the reaction involves a second alcohol molecule (Equation 5) is very different from what happens without formation of the homoconjugate pair.



Now the reaction is clearly exothermic, by $-5.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ for the **C+HFIP/TETRA1·[AHA]** couple and $-6.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ for the **A+HFIP/DIH1·[AHA]** one. $\Delta G(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ values, although considerably decreased (-1.6 and $-0.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ for **TETRA1** and **DIH1**, respectively), suggest the thermodynamic feasibility of the reaction in dichloromethane and indicate that the equilibrium is displaced toward the right.

Both reaction profiles, leading from **A·HFIP** to **DIH1·[AHA]** and from **C·HFIP** to **TETRA1·[AHA]** have been investigated, both in gas phase and in the dichloromethane solvent, taking the O-H distance of the transferring proton as the reaction coordinate. The energy of the starting hydrogen-bonded adduct was taken as the zero of energy in each case. The energy profiles are depicted in Figure 16.

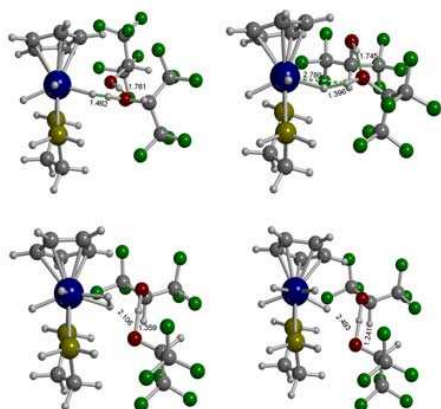


Figure 15. Optimized geometries of the hydrogen-bonded complexes (top) and of the ion pair (bottom) with HFIP molecules. Left, hydride site protonation: **A·[HFIP]₂** (top), **DIH1·[AHA]** (bottom). Right: metal site protonation: **C·[HFIP]₂** (top), **TETRA1·[AHA]** (bottom).

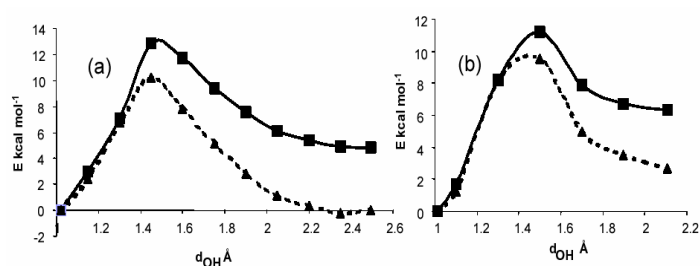


Figure 16. Potential energy curves for the proton transfer from two HFIP molecules to the Mo trihydride (a) at the metal site; (b) at the hydride site. Plain curves and squares: in the gas phase; dashed lines and triangles: in dichloromethane solution. The O-H length of the transferring proton has been taken as the reaction coordinate.

The gas-phase barriers to form the ion pair at the hydride and the metal sites are 11.2 and $12.9 \text{ kcal mol}^{-1}$, respectively. As already found with one HFIP molecule, the CH_2Cl_2 solvent favors the kinetics of the proton transfer, decreasing the energy barriers to 9.4 and $10.2 \text{ kcal mol}^{-1}$, respectively. The low barriers calculated for the proton transfer agree with the experimental evidence of a very fast process with HFIP excess. The close values of the energy barriers for the proton transfer to the metal and hydride sites indicate that in this molybdenum trihydride there is not a clear kinetic preference for the protonation at the hydride site. This theoretical result contrasts with the commonly admitted kinetic preference for the protonation at the hydride site, and with a recent theoretical study of the protonation of $\text{CpFe}(\text{dpe})\text{H}$ with two HFIP molecules.^[39] The ion pairs resulting from the protonation at the hydride (**[DIH1]⁺·[AHA]**) and metal site (**[TETRA1]⁺·[AHA]**) are found to be 6.3 and $4.8 \text{ kcal mol}^{-1}$, respectively, above the hydrogen-bonded complexes in the gas phase, and 2.7 above and $0.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ below, in dichloromethane. The solvent also favors the thermodynamics of the proton transfer, stabilizing the charged species to a greater extent than the initial neutral hydrogen-bonded ones. As shown in Figures 14 and 16, the formation of the homoconjugate species completely changes the thermodynamics of the proton transfer, displacing the reaction to the products. The role played by the homoconjugate pairing in the proton transfer process can be appreciated following the evolution of the two O-H distances of the HFIP dimer throughout the protonation process. In the hydrogen bonded initial species **A·HFIP** and **C·HFIP** there is a normal hydrogen bond between the oxygen atom of the first HFIP molecule and the proton of the second one. The $\text{O}\cdots\text{O}$ and $\text{O}\cdots\text{H}$ distances are 2.718 and 1.761 \AA in **A·HFIP** and 2.703 and 1.745 \AA in **C·HFIP**. The O-H bond of the second HFIP molecule is only slightly lengthened by the hydrogen bond interaction ($\text{O-H} = 0.980$ and 0.981 \AA in **A·HFIP** and **C·HFIP**, respectively). The presence of a strong $[\text{A}\cdots\text{H}\cdots\text{A}]^-$ hydrogen bond in the anion of the ion pair can be inferred from the shortening of the $\text{O}\cdots\text{O}$ distance (2.439 and 2.396 \AA in **[DIH1]⁺·[AHA]**) and **[TETRA1]⁺·[AHA]**, respectively). The $\text{O}\cdots\text{H}$ distances also agree with a proton shared by two $[(\text{CF}_3)_2\text{CHO}]^-$ units. The acidity of the coordinated dihydrogen makes the homoconjugate pair interact more strongly with the H of the dihydrogen than with that of the tetrahydride ($\text{H}\cdots\text{H}$ distances of 2.106 and 2.493 \AA in **[DIH1]⁺·[AHA]**) and **[TETRA1]⁺·[AHA]**, respectively). In opposition, the $\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$ interaction in the homoconjugate anion is stronger in **[TETRA1]⁺·[AHA]** than in **[DIH1]⁺·[AHA]**, according to the $\text{O}\cdots\text{H}$ distances.

Both in gas phase and in dichloromethane the tetrahydride ion pair resulting from the protonation at the metal site is more stable than the dihydrogen-dihydride ion pair, arising from the hydride protonation. Thus, the thermodynamic preference for the tetrahydride product is well established. This result agrees with the experiment since the tetrahydride is the only observed protonation product. The experiment does not show any evidence for the formation of a dihydrogen intermediate, whereas the preferred hydrogen bonding pathway appears to involve the hydride ligand. Thus, an intermediate dihydrogen complex along the proton transfer pathway may be expected. However, if this intermediate indeed forms during the proton transfer process, its activation barrier to the rearrangement leading to the classical tetrahydride product must be very low. We investigate such energy barrier in the next section.

(f) Dihydrogen-dihydride \rightarrow Tetrahydride interconversion in the ion pair

To solve the dichotomy between easy protonation at the hydride site and no detection of dihydrogen intermediates, we have studied the interconversion from the $[\text{DIH1}]^+ \cdots [\text{AHA}]^-$ to the $[\text{TETRA1}]^+ \cdots [\text{AHA}]^-$ ion pair. As in previous studies of dihydrogen \rightarrow dihydride interconversions,^[50] we have chosen the H-H distance as a reaction coordinate for the H-H bond breaking. This distance varies from 0.884 Å in the dihydrogen structure to 1.812 Å in the tetrahydride. For each fixed value of the reaction coordinate all the other geometrical parameters, including those of the homoconjugate anion, were optimized. The profiles in dichloromethane solvent were obtained from single-point calculations on each point of the gas phase profiles with the solvent PCM. The energy of the dihydrogen ion pair was taken as the zero of energy. The energetic profiles in gas phase and CH_2Cl_2 are depicted in Figure 17.

The calculations illustrate that the dihydrogen-dihydride \rightarrow tetrahydride rearrangement in the ion pairs easily takes place. The energy barrier is only 1.8 kcal mol⁻¹ in gas phase and 1.3 kcal mol⁻¹ in CH_2Cl_2 . The homoconjugate anion does not change appreciably its position along the interconversion, as proved by the evolution of the H \cdots O distance (from 1.359 Å in the dihydrogen structure to 1.241 Å in the tetrahydride). The process is exoergic, ending up in a tetrahydride ion pair 1.5 kcal mol⁻¹ more stable than the initial dihydrogen in the gas phase (-1.7 kcal mol⁻¹ in CH_2Cl_2). The solvent influence in this process is very small because it not involve a charge change.

Although the study of the protonation pathways points out that both dihydrogen-dihydride and tetrahydride species can be formed as a result of the proton transfer reaction, the study of its interconversion shows that the dihydrogen intermediate rearranges to the most stable tetrahydride very quickly, thus supporting the non detection of dihydrogen intermediates in the experimental study. The tetrahydride product can originate both from the direct protonation at the metal site or from the fast isomerization of the dihydrogen intermediate. The involvement of a transient dihydrogen species in the formation of trihydride by protonation of a transition metal dihydride has already been reported in a mechanistic study of the protonation of Cp_2MH_2 (M = Mo, W) by an excess of anhydrous HCl.

(g) Dihydrogen evolution

The experimental study has revealed that the $\text{Cp}^*\text{MoH}_3(\text{dpe}) - \text{TFE}$ interaction at high temperatures leads to the irreversible formation of a diamagnetic product which contains no hydride ligands. We have theoretically studied the species resulting from the successive elimination of two H_2 molecules. First we have considered the saturated Mo(IV) complex $\text{CpMoH}_2(\text{OCH}_2\text{CF}_3)(\text{dpe})$, which arises from reductive elimination of H_2 and subsequent coordination of the trifluoroethoxide anion. According with the existence of two different hydride sites in the parent trihydride complex (the unique H3 on one side and H1 or H2 on the other side), the substitution of one hydride by a R_fO^- ligand yields two different isomers. The replacement of H3 gives **HALKOXY2**, whereas that of H1 or H2 gives **HALKOXY1**. Their optimized geometries are shown in Figure 18. **HALKOXY1** is the most stable isomer, by 3.0 kcal mol⁻¹ in gas phase and 6.0 kcal mol⁻¹ in CH_2Cl_2 .

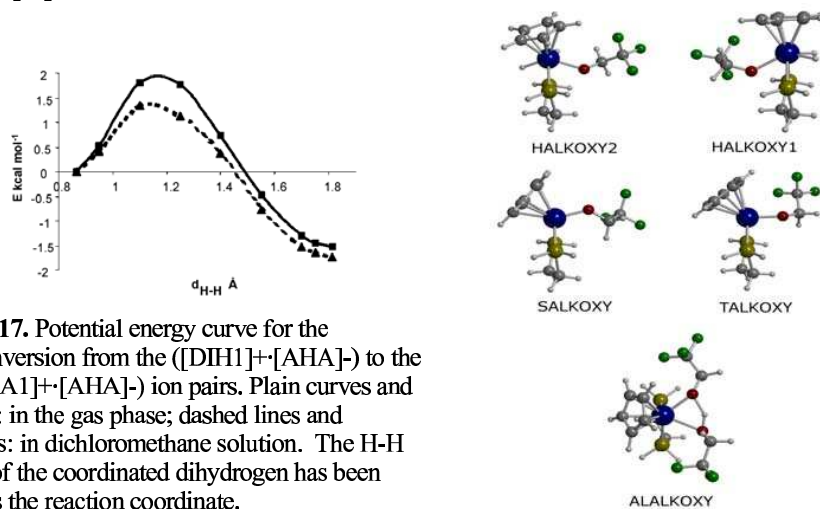
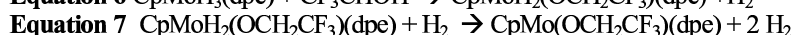


Figure 17. Potential energy curve for the interconversion from the $([\text{DIH1}]^+[\text{AHA}]^-)$ to the $([\text{TETRA1}]^+[\text{AHA}]^-)$ ion pairs. Plain curves and squares: in the gas phase; dashed lines and triangles: in dichloromethane solution. The H-H length of the coordinated dihydrogen has been taken as the reaction coordinate.

Figure 18. Optimized geometries of the hydrogen evolution products in the $\text{CpMoH}_3(\text{dpe}) - \text{TFE}$ system.

The feasibility of the successive dihydrogen elimination can be appreciated looking at the thermodynamics of the reactions:



For the first H_2 elimination, the **HALKOXY1** product is found $0.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ above the reactants in gas phase. It is further destabilized in dichloromethane, lying $7.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ above the reactants. $\text{CpMoH}_2(\text{OCH}_2\text{CF}_3)(\text{dpe})$ can further evolve by releasing a second H_2 molecule and giving the unsaturated Mo(II) complex $\text{CpMo}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)(\text{dpe})$ (Equation 6). According to the literature both singlet and triplet ground states can be found for this kind of 16-electron species. We have optimized $\text{CpMo}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)(\text{dpe})$ in the singlet (**SALKOXY**) and triplet (**TALKOXY**) electronic states (Figure 18). In agreement with the diamagnetic nature of the experimental product, **SALKOXY** is found 6.5 and $7.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ more stable than **TALKOXY**, in gas phase and CH_2Cl_2 , respectively. We have also calculated the energy of the singlet and triplet minima of the related $\text{CpMo}(\text{OH})(\text{PMe}_3)_2$ complex, which was experimentally characterized as a paramagnetic Mo(II) compound.^[44, 51] Accordingly, our calculations give a triplet ground state for this molecule, with the singlet $2.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ above it. The elimination of the second H_2 molecule is favored in gas phase, being the **SALKOXY** product plus two H_2 molecules $1.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ below the initial trihydride plus TFE in gas phase. The formation of **SALKOXY** is more difficult in CH_2Cl_2 , where it lies $7.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ above the trihydride.

We have also considered the possibility of a TFE coordination to the unsaturated $\text{CpMo}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)(\text{dpe})$. In this case the final diamagnetic product would be the 18-electrons Mo(II) complex $\text{CpMo}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)(\text{HOCH}_2\text{CF}_3)(\text{dpe})$ (**ALALKOXY**) (see Schema 4). The optimized geometry of the complex with a trifluoroethanol and a trifluoroethoxide ligands is presented in Figure 18. The complex can be described as the result of the coordination of the homoconjugate pair. In this species there is a strong hydrogen bond involving the two oxygen atoms, as proved by the two O-H distances (Figure 18). In gas phase **ALALKOXY** is notably more stable than the unsaturated complex plus a TFE molecule ($-15.0 \text{ kcal mol}^{-1}$). The intramolecular hydrogen bond largely contributes to stabilize **ALALKOXY**. As expected, in a polar solvent the strength of the intramolecular hydrogen bond is decreased due to the solute-solvent interactions. However, even in dichloromethane **ALALKOXY** is found only $1.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ above the trihydride, making it a manifest candidate to be the final product detected in the experiments.

Conclusions

The unambiguous determination of the hydrogen bonding site for a polyhydride compound by NMR and IR spectroscopic techniques is not an easy task. The high fluxionality of polyhydride complexes on the NMR time scale renders the application of this method less straightforward, while the use of vibrational spectroscopy is complicated by the normal mode structure and weak intensity of the M-H stretching bands. The theoretical analysis of the vibrational modes, which was performed here for the first time for a transition metal polyhydride compound in the absence and presence of hydrogen bonding, shows a different behavior for each M-H vibrational normal mode. Nevertheless, the evolution of the vibrational frequencies follows in most cases the trends previously established for monohydride complexes: a low-frequency shift for modes that primarily involve the M-H vibrations where the H ligand is implicated in the hydrogen bond and a high-frequency shift for modes that primarily involve M-H vibrations where the H ligand is not implicated in the hydrogen bond (hydrogen bonding to other hydride ligands or to the metal atom). According to the calculations the most stable hydrogen bonded adducts are those where the proton donor approaches the $\text{Cp}^*\text{MoH}_3(\text{dppe})$ complex from the side of the molecule containing the hydrides H1 and H2. Of these, the one giving a good agreement with the experimental IR observations features a hydrogen bond with H2.

Dihydrogen bond formation precedes the proton transfer to form the cationic tetrahydride $[\text{Cp}^*(\text{dppe})\text{MoH}_4]^+$ complex, stabilized by hydrogen bonding to the proton donor conjugate base. This is reversible at low temperatures (below 250 K) when using *p*-nitrophenol or HFIP. The theoretical study reveals that there is a direct pathway for protonating the metal, without involvement of the hydride ligands. The molybdenum center is basic enough to be protonated with a single molecule of HFIP. However, higher alcohol/Mo ratios are needed to shift the proton transfer reaction towards the protonation product. The protonation reaction with one HFIP molecule is very endothermic. However, when in the reaction products the conjugate base is stabilized by strong hydrogen bonding with a second molecule of proton donor, forming the homoconjugate pair $[\text{AHA}]^-$ the reaction is practically thermoneutral in dichloromethane. With the involvement of two HFIP molecules both the proton transfer at the metal, forming the tetrahydride and at the hydride site, leading to a dihydrogen, can occur. The experiments do not show any evidence for the formation of a dihydrogen intermediate, whereas the preferred hydrogen bonding pathway, according to the computational study, appears to involve the hydride ligand. Thus, the intermediacy of a dihydrogen complex along the proton transfer pathway may be expected. Local minima for the non-classical $[\text{Cp}^*(\text{dppe})\text{Mo}(\eta^2\text{-H}_2)\text{H}_2]^+$ complex were located computationally and an easy dihydrogen \rightarrow dihydride interconversion was revealed for the hydrogen bonded ion pairs $[\text{Cp}^*(\text{dppe})\text{Mo}(\eta^2\text{-H}_2)\text{H}_2]^+ \dots [\text{AHA}]^-$ and $[\text{Cp}^*(\text{dppe})\text{MoH}_4]^+ \dots [\text{AHA}]^-$ ($\text{HA} = \text{HFIP}$), the energy barrier being only $1.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ and the reaction energy being $-1.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ in CH_2Cl_2 . The theoretical study of the protonation pathways shows that the tetrahydride product can originate also from the direct protonation at the metal site, the energy barrier of this pathway being slightly higher. The CH_2Cl_2 solvent favors proton transfer by both lowering the barriers and by stabilizing the charged protonation product.

- Acknowledgement.** HYDROCHEM Financial support from the Spanish DGICYT of (project BQU2002-04110-CO2-02). Thanks the Generalitat de Catalunya for a Distinció per a la Promoció de la Recerca Universitària.
- [1] M. Peruzzini, R. Poli, *Recent Advances in Hydride Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, **2001**.
- [2] V. I. Bakhmutov, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 245-255.
- [3] G. Parkin, J. E. Bercaw, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 255-257.
- [4] M. S. Chinn, D. M. Heinekey, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5166-5175.
- [5] G. Jia, A. J. Lough, R. H. Morris, *Organometallics* **1992**, *11*, 161-171.
- [6] P. Hamon, L. Toupet, J.-R. Hamon, C. Lapinte, *Organometallics* **1992**, *11*, 1429-1431.
- [7] J. R. Hamon, P. Hamon, L. Toupet, K. Costuas, J. Y. Saillard, *C. R. Chimie* **2002**, *5*, 89-98.
- [8] E. T. Papish, F. C. Rix, N. Spetsers, J. R. Norton, R. D. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12235-12242.
- [9] E. T. Papish, M. P. Magee, J. R. Norton, in *Recent Advances in Hydride Chemistry* (Eds.: M. Peruzzini, R. Poli), Elsevier, Amsterdam, **2001**, pp. 39-74.
- [10] E. S. Shubina, A. N. Krylov, N. V. Belkova, L. M. Epstein, A. P. Borisov, V. D. Mahaev, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *493*, 275-277.
- [11] A. Albinati, V. I. Bakhmutov, N. V. Belkova, C. Bianchini, I. de los Rios, L. Epstein, E. I. Gutsul, L. Marvelli, M. Peruzzini, R. Rossi, E. S. Shubina, E. V. Vorontsov, F. Zanobini, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1530-1539.
- [12] L. M. Epstein, N. V. Belkova, E. S. Shubina, in *Recent Advances in Hydride Chemistry* (Eds.: M. Peruzzini, R. Poli), Elsevier, Amsterdam, **2001**, pp. 391-418.
- [13] L. M. Epstein, E. S. Shubina, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *231*, 165-181.
- [14] N. V. Belkova, E. S. Shubina, L. M. Epstein, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 624-631.
- [15] N. V. Belkova, E. Collange, L. Epstein, A. Lledós, O. Maresca, F. Maseras, R. Poli, P. O. Revin, E. S. Shubina, *Chem. Eur. J.* in press.
- [16] N. V. Belkova, A. V. Ionidis, L. M. Epstein, E. S. Shubina, S. Gruendemann, N. S. Golubev, H. H. Limbach, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1753-1761.
- [17] N. Belkova, M. Besora, L. Epstein, A. Lledós, F. Maseras, E. Shubina, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7715-7725.
- [18] E. Bakhmutova, V. Bakhmutov, N. Belkova, M. Besora, L. Epstein, A. Lledós, G. Nikonov, E. Shubina, J. Tomas, E. Vorontsov, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 661-671.
- [19] B. Pleune, R. Poli, J. C. Fettinger, *Organometallics* **1997**, *16*, 1581-1594.
- [20] J. C. Fettinger, B. Pleune, R. Poli, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4906-4907.
- [21] J. Andrieu, N. V. Belkova, M. Besora, E. Collange, L. M. Epstein, A. Lledós, R. Poli, P. O. Revin, E. S. Shubina, E. V. Vorontsov, *Russ. Chem. Bull.* **2003**, *52*, 2679-2682.
- [22] J. Andrieu, N. V. Belkova, M. Besora, E. Collange, L. M. Epstein, A. Lledós, R. Poli, P. O. Revin, E. S. Shubina, E. V. Vorontsov, **to be published**.
- [23] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. Montgomery, J. A., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, *Gaussian 98, Revision A.9*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1998**.
- [24] C. T. Lee, W. T. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785-789.
- [25] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652.
- [26] P. Stephens, F. Devlin, C. Chabalowski, M. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623-11627.
- [27] W. R. Wadt, P. J. Hay, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 284-298.
- [28] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299-310.
- [29] A. Höllwarth, M. Bohme, S. Dapprich, A. Ehlers, A. Gobbi, V. Jonas, K. Kohler, R. Stegmann, A. Veldkamp, G. Frenking, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *208*, 237-240.
- [30] W. Hehre, R. Ditchfie, J. Pople, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257-2261.
- [31] P. Harihara, J. Pople, *Theor. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213-222.
- [32] J. Tomasi, M. Persico, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2027-2094.
- [33] C. Amovilli, V. Barone, R. Cammi, E. Cancès, M. Cossi, B. Menucci, C. S. Pomelli, J. Tomasi, *Adv. Quantum Chem.* **1998**, *32*, 227-261.
- [34] S. F. Boys, F. Bernardi, *Mol. Phys.* **1970**, *19*, 553-566.
- [35] E. Gutsul, N. Belkova, M. Sverdlov, L. Epstein, E. Shubina, V. Bakhmutov, T. Gribanova, R. Minyaev, C. Bianchini, M. Peruzzini, F. Zanobini, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2219-2228.
- [36] R. B. Girling, P. Grebenik, R. N. Perutz, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 31-36.
- [37] R. H. Crabtree, D. G. Hamilton, *Adv. Organometal. Chem.* **1988**, *28*, 299-338.
- [38] N. V. Belkova, P. O. Revin, L. M. Epstein, E. V. Vorontsov, V. I. Bakhmutov, E. S. Shubina, E. Collange, R. Poli, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11106-11115.
- [39] N. V. Belkova, E. Collange, P. Dub, L. M. Epstein, D. A. Lemenovskii, A. Lledós, O. Maresca, F. Maseras, R. Poli, P. O. Revin, E. S. Shubina, E. V. Vorontsov, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 873-888.
- [40] E. I. Gutsul, N. V. Belkova, G. M. Babakhina, L. M. Epstein, E. S. Shubina, C. Bianchini, M. Peruzzini, F. Zanobini, *Russ. Chem. Bull.* **2003**, *52*, 1204-1206.
- [41] M. Luksza, S. Kimmer, W. Malisch, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 416-417.
- [42] R. T. Baker, J. C. Calabrese, R. L. Harlow, I. D. Williams, *Organometallics* **1993**, *12*, 830-841.
- [43] R. Poli, E. A. Quadrelli, *New J. Chem.* **1998**, *22*, 435-450.
- [44] J. C. Fettinger, H.-B. Kraatz, R. Poli, E. A. Quadrelli, *Chem. Commun.* **1997**, 889-890.
- [45] T. J. Johnson, A. Albinati, T. F. Koetzle, J. Ricci, O. Eisenstein, J. C. Huffman, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4966-4976.
- [46] F. Maseras, A. Lledós, M. Costas, J. M. Poblet, *Organometallics* **1996**, *15*, 2947-2953.
- [47] G. Orlova, S. Scheiner, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 260-269.
- [48] A. V. Iogansen, *Theor. Experim. Khim.*, **1971**, *7*, 312-317.
- [49] A. V. Iogansen, *Spectrochim. Acta A* **1999**, *55*, 1585-1612.
- [50] J. Tomás, A. Lledós, Y. Jean, *Organometallics* **1998**, *17*, 4932-4939.
- [51] J. C. Fettinger, H.-B. Kraatz, R. Poli, E. A. Quadrelli, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 497-508.

Article VII

Silyl, hydrido silylene and other
bonding modes:

a DFT study on the structure
of systems $[(C_5H_5)Ir(PH_3)(SiHR_2)]^+$
and $[(C_5H_5)Ir(PH_3)(SiR_3)]^+$
(R= H, CH₃, SiH₃, Cl)

Silyl, hydrido silylene and other bonding modes: a DFT study on the structure of systems $[(C_5H_5)Ir(PH_3)(SiHR_2)]^+$ and $[(C_5H_5)Ir - (PH_3)(SiR_3)]^+$ (R= H, CH₃, SiH₃, Cl)

Maria Besora,[†] Feliu Maseras,^{†,‡} Agustí Lledós,^{†,*} and Odile Eisenstein^{‡,*}

[†]*Unitat de Química Física, Edifici Cn, Universitat Autònoma de Barcelona, 08193 Bellaterra, Catalonia, Spain;*

[‡]*Institute of Chemical Research of Catalonia (ICIQ), 43007 Tarragona, Catalonia, Spain; and*

[‡]*Laboratoire de Structure et Dynamique des Systèmes Moléculaires et Solides (UMR 5636), cc 14, Université de Montpellier 2, 34095 Montpellier Cedex 5, France*

agusti@klington.uab.es (A.L.); odile.eisenstein@univ-montp2.fr (O.E.)

Abstract

DFT calculations with the B3LYP functional are carried out on the systems $[(C_5H_5)Ir(PH_3)(SiHR_2)]^+$ and $[(C_5H_5)Ir(PH_3)(SiR_3)]^+$ (R= H, CH₃, SiH₃, Cl), which are representative examples of experimental complexes where silylene ligands have been observed. Geometry optimizations for the different systems lead to the obtention of a large variety of structures, including the conventional silyl and hydrido silylene isomers, but also other less usual bridged structures, with a variety of groups taking a bridging position between the metal and a silicon atom, or between two silicon centers. Analysis of many complexes obtained, together with those previously reported for $[(dhpe)Pt(SiHR_2)]^+$ and $[(dhpe)Pt(SiR_3)]^+$ (dhpe= H₂P-CH₂-CH₂-PH₂), leads to a better understanding of the general factors governing the relative stabilities of the different isomeric forms available.

Introduction

Organosilanes are involved in many catalytic transformations.¹ A number of transition metal complexes are able to catalyze the Si-H activation process, through oxidative addition, σ bond metathesis or other mechanisms.² The coordination of the silicon atom to the metal is usually expected to produce species containing the formally simple silyl or silylene ligands. The case of silylene ligands, with a double bond between the metal and the silicon, has received extensive attention in recent years.³⁻¹² Other structures like σ complexes containing the η^2 -coordination

of H-SiR₃ bonds,¹³⁻¹⁸ or an agostic H-Si bond^{2,19,20} have also been characterized. An important amount of experimental work has been invested in the synthesis and characterization of transition metal complexes with silicon based ligands in order to shed some light on the detailed mechanism of the Si-H activation and the factors affecting it.^{1,9,10,21-24} The full structure of the complexes cannot be determined because of the lack of location of hydrogen, due to the use of X-Ray diffraction. Systems related to Si-H activation by transition metal complexes have been also the subject of considerable computational work.²⁵⁻³⁴ In particular, we

studied computationally²⁹ the structural features of the platinum complexes $[(\text{dhpe})\text{Pt}(\text{SiHR}_2)]^+$ and $[(\text{dhpe})\text{Pt}(\text{SiR}_3)]^+$ ($\text{dhpe} = \text{H}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{PH}_2$) with different R substituents. Related platinum complexes had been experimentally studied shortly following the synthesis and characterization of related complexes.²² Our computational study revealed that several types of bonding modes are possible (Figure 1). In addition to the conventional terminal silyl (**A**) or silylene (**B**) structures, a number of unusual bridged species (**C**) were found as a secondary minima and even, in some cases, as preferred structures. A schematic view of the types of structures that could be found is shown in Figure 1.

The structural complexity of this type of systems was confirmed by ulterior studies. A computational study by Frenking and co-workers³⁰ on a tungsten complex^{7,35} $[\text{Cp}^*(\text{dmpe})\text{W}(\text{H}_2\text{SiMe}_2)]^+$ found that the absolute minimum is a dihydride silylene structure, but four other structures with bridging hydrogen atoms are less than 5 kcal/mol above in energy. A theoretical study by Webster and Hall on Ir(V) species treats an Ir(III) complex with a SiH_3 ligand, and finds also bridging hydrogen structures **C1**. From an experimental point of view, bridged isomers of **C1** type were reported by Tilley and co-workers.³⁶ Berry and co-workers reported a bridged structure of **C3** type,³⁷ and proposed that it was related to C-H activation.

Inspired by the success of the predictions from our initial work,²⁹ we decided to extend the study to a different system. With this, we hope to be able to advanced towards a general systematization of the types of structures available. Evidence, by using a different metal and a different set of ligands we also expect to

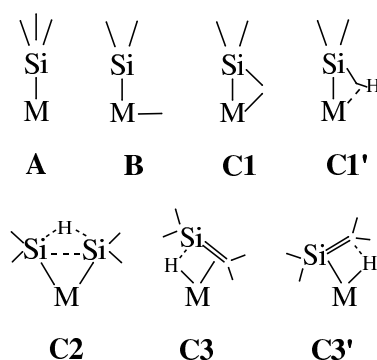


Figure 1: Schematic representation of the possible binding modes of a silyl group to a transition metal complex

draw some conclusions on the properties of the metallic fragment ruling the stability of the different possible isomeric forms. The model systems we chose for this new study were based on the experimental iridium complexes $[(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{PMe}_3)\text{Ir}(\text{HSiR}_2)]^+$. The reactivity of this type of species has been investigated by Tilley and co-workers.³⁻⁶ Furthermore, evidences of an interconversion involving silene and silylene ligands in the coordination sphere of a transition metal complex, was first reported.⁴ Experimental studies were carried out on systems with different R groups, like Me, Ph, Mes and S^tBu . Some of the products or short-live species were identified as bridging complexes such as $[(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{PMe}_3)\text{Ir}(\eta^2-\text{CH}_2\text{SiMe}_2)(\text{H})]^+$, which was shown to have a structure like **C3**.citeKlei3220

The experimental complex was modeled in our computational study as $[(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{PH}_3)\text{Ir}(\text{HSiR}_2)]^+$. This means replacing the methyl groups on both the ring and the phosphine by hydrogen atoms, which allows for a substantial decrease in computational time without altering too much the electronic properties around the

metal center. The computational R groups selected for the calculations were H, Me, SiH₃ and Cl. The [(C₅H₅)(PH₃)Ir(SiR₃)]⁺ systems, with SiR₃ instead of HSiR₂ were also computed for the sake of comparison.

The aim of this study is to evaluate via DFT geometri optimization the isomeric preferences and the range of structure that are energetically accessible in order to enlarge the scope of the earlier study.²⁹ **A** and **B** correspond to the conventional silyl and silylene complexes. For the case of the **C** species, the possibility of having a hydrido (**B(H)**) or an R group (**B(R)**) migrating to the metal was considered. The bridged species **C** present a large variety of arrangements, and are in fact an attempt to classify in simple terms a rather complex reality. Species **C1** and **C1'** possess a bridging group between silicon and iridium. A bridging position is known for monoatomic R, like H or Cl, but a a bridged structure with β -agostic C-H or Si-H may be preferred for polyatomic R groups. The **C2** label corresponds to species only present when R= SiH₃, and where a hydrogen occupies a bridging position between two silicon atoms. Isomers **C3** and **B3'** are in fact closely related to the β elimination product where two independent ligands, a hydride and an η^2 coordinated double bond, are present. They have been labeled as bridged species because in some cases strong interactions are observed between the hydride and one of the atoms in the double bond.

Computational Details

Calculations were performed with the Gaussian 98 series of programs.³⁸ Density functional theory (DFT)^{39–42} was applied with the B3LYP hybrid func-

tional.^{43,44} A quasi-relativistic effective core potential (ECP), was used to replace the innermost electrons for the third row elements Si, P, Cl and the transition metal Ir. The Hay and Wadt ECP replaced 60 inner electrons of the Ir atom⁴⁵ and 10 of Si, P and Cl.⁴⁶ The basis set used for the valence shell of these atoms was that associated with the pseudopotential, a standard double- ζ LANL2DZ contraction.³⁸ For Si and P the basis set was augmented by a d polarization.⁴⁷ A 6-31G(d,p) basis set was used for the H atoms attached to Si or to Ir.^{48,49} For the rest of the atoms (H and C), a 6-31G basis set was used.⁴⁸ All geometry optimizations were complete, without symmetry restrictions, unless otherwise stated. All computed minima were confirmed as such through analytical computation of the Hessian matrix. All discussions are carried out on the potential energies obtained from the SCF calculations.

Results

The simplest system,
[(C₅H₅)(PH₃)Ir(SiH₃)]⁺, **1**

The two optimized structures for [(C₅H₅)(PH₃)Ir(SiH₃)]⁺, **1**, are shown in Figure 2. The most stable structure is an hydrido silylene complex, **B**. Complex **1** is a 18 electrons pseudo octahedral piano stool complex with H-Si-R angle of 81.5°, suggesting the absence of any through space interaction between the hydride and the silylene group. The distances Ir-H of 1.596 Å and Ir-Si of 2.228 Å are representative of metal-terminal hydride and metal-silylene double bonds respectively. The silylene group is lying in the plane perpendicular to the cy-

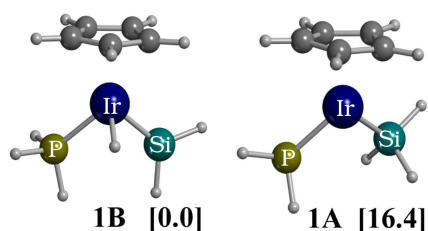


Figure 2: Optimized local minima for system **1** $[(C_5H_5)(PH_3)Ir(SiH_3)]^+$. In brackets, relative energies are indicated in kcal/mol.

cloptadienyl ring, which optimized the Ir-Si π bond. An MO analysis has rationalized the orientation of the similar CH_2 group in various d^6 $CpML_2CH_2$ complexes.^{50,51}

The other minimum, **1A**, which is 16.4 kcal/mol above **1B**, is a 16 electron 5 coordinated complex with a terminal silyl group. The metal is planar or bent as shown by some of the angles ($Cp_{centroid}$ -Ir-P, P-Ir-Si and Si-Ir-P). This non planar structure is characteristic of d^8 Cp_2ML_2 with non acceptor L group.^{52,53} The three Si-H bond on the SiH_3 group are almost equal (1.474, 1.476 and 1.490 Å) and the Ir-Si-H angle equal to 115.3, 113.3 and 99.3°. Despite the slight elongation of one Si-H bond and the slightly smaller Ir-Si-H angle, **1A** is best viewed as a having a terminal silyl group.

No minima corresponding to a bridged structure of type **B** was found in the potential energy surface of **1**. In order to estimate the energy of this type of structure an optimization with the H-Ir-Si angle fixed at 50.7° has been done. This angle was taken from the optimized geometry previously reported for the platinum complex.²⁹ This frozen structure is of type **C1** and has energy 4.6 kcal/mol higher than the hydrido-silylene species **1B**.

An unconstrained geometry optimization from **1C1** reverts into **1B**, thus confirming that it is not a local minimum.

The $[(C_5H_5)(PH_3)Ir(SiHR_2)]^+$ (R= CH₃, SiH₃, Cl) systems

Calculations

Calculations were carried out on species of the $[(C_5H_5)(PH_3)Ir(SiHR_2)]^+$ type, where the SiH_3 ligand of the parent compound was replaced by $SiHR_2$. In this way, the hydrido silylene form **B(H)** is still accessible, and the effect of other substituents at silicon can be analyzed. Three series of compounds of this type were studied, with R= CH₃ (**2**), SiH₃ (**3**) and Cl (**4**). A variety of local minima were computed for these systems, and they are collected in Figures 3, 4 and 5, respectively.

Seven isomers were located for system **2**, which possesses the ligand $SiH(CH_3)_2$. All these isomers are presented in Figure 3. The most stable isomer is by far the hydrido silylene complex **2B(H)**, which is more than 20 kcal/mol more stable than any of the other six local minima. The main geometrical features of **2B(H)** are similar to those of **1B**. **2B(H)** has short H-Ir (1.592Å) and Si-Ir (2.249Å) bond distances, and a large H-Ir-Si angle of 80.0°.

The other six isomers can be grouped in three pairs, the structures within each pair differing in a minor rearrangement. The most structurally simple of these pairs is defined by **2B(Me)a** and **2B(Me)b**, which correspond to methyl silylene complexes, and have energies 21.2 and 21.7 kcal/mol above **2B(H)**. These species have a methyl group attached to the metal with Ir-C distances of 2.170 and 2.165 Å, respectively. The silylene ligand ($SiHMe$) presents Si-Ir distances of 2.233 and 2.234 Å, indicative of a

double bond to the metal. **2B(Me)a** and **2B(Me)b** differ only in the relative arrangement of the hydrogen and the methyl substituents at the silylene, as can be seen in Figure 3.

The classification of the other four local minima is not as straightforward. We have decided to assign the **C1(Me)** and **C1'(Me)** labels to these structures, in the understanding that one methyl group is playing a bridging role between silicon and iridium for all of them. In structures **2C1(Me)a** and **2C1(Me)b**, with relative energies of 21.6 and 22.3 kcal/mol, the bending of the methyl group towards the metal can be visualized in the Ir-Si-C bond angles of 61.1° and 61.3°. The bridging role is here played by the methyl carbon itself, with Si-C distances of 2.190, 2.176 Å, and Ir-C distances of 2.254 Å, 2.257 Å. **2C1(Me)a** and **2C1(Me)b** are related by the exchange of the positions of a methyl and a hydrogen group, as happened for **2B(Me)a** and **2B(Me)b** (see Figure 3). The third and final pair of optimized structures to be discussed for system **2** is made of isomers **2C1'(Me)a** and **2C1'(Me)b**, with relative energies of 20.5 and 21.0 kcal/mol. In this case, there is also bending of the methyl group towards the metal, with an Ir-Si-C bond angle of 73.6° for both species, but the direct interaction with iridium is taking place through a β agostic interaction of one of the C-H bonds. This is shown by the H-C distances of 1.140 Å and 1.142 Å for the two structures. **2C1'(Me)a** and **2C1'(Me)b** are again related by the exchange of the hydrogen and methyl substituents.

The silyl (**A**) and the hydrogen bridging species (**C1(H)**) do not exist as local minima for system **2**. In order to estimate what could be their relative energies, constrained optimizations were carried out. The silyl species **2A**, computed by freezing the Ir-Si-H and Ir-Si-C angles to a value

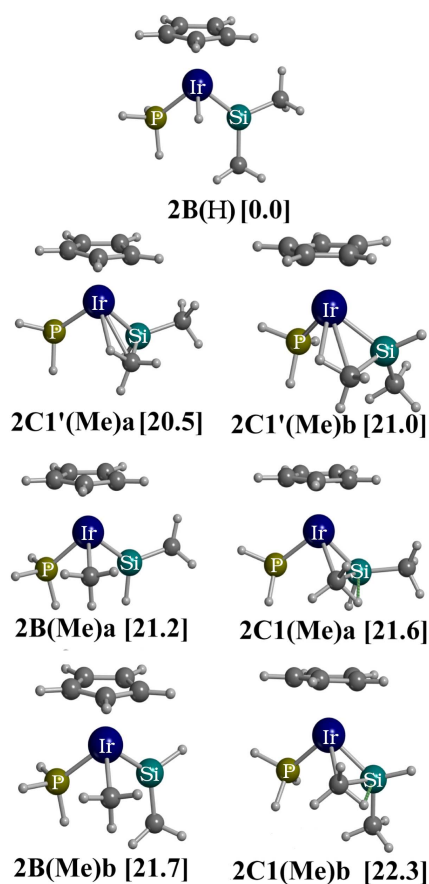


Figure 3: Optimized local minima system **2** $[(C_5H_5)(PH_3)Ir(SiH(CH_3)_2)]^+$. In brackets, relative energies are indicated in kcal/mol.

of 109.43°, has a high relative energy of 26.0 kcal/mol with respect to **2B(H)**. The hydrogen bridging structure **2C1(H)**, obtained by freezing the H-Ir-Si angle to a value of 50.7°, has a relative energy of only 5.9 kcal/mol. It is however not a local minimum, because the full optimization leads to the hydrido silylene complex **2B(H)**.

Calculations on the $[(C_5H_5)(PH_3)Ir(SiH(SiH_3)_2)]^+$ system, **3**, produce also seven local minima. They can be classified as

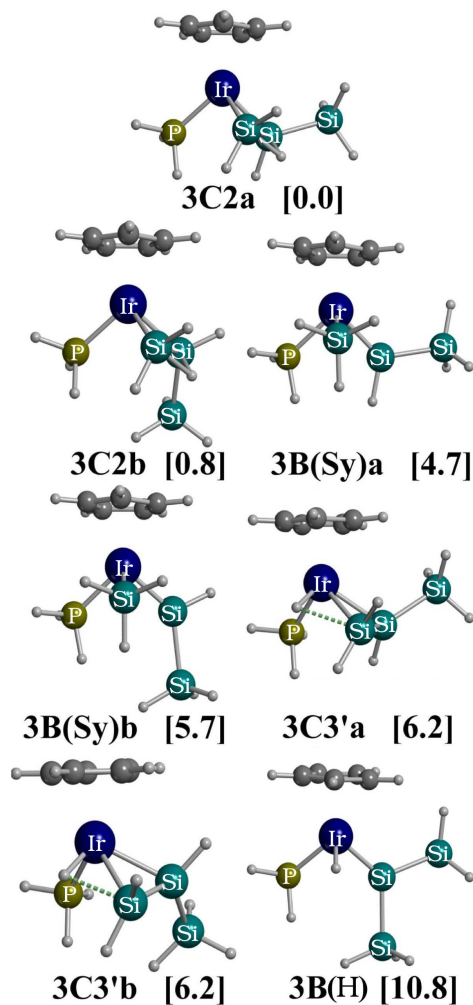


Figure 4: Optimized local minima for system **3**, $[(C_3H_5)(PH_3)Ir(SiH(SiH_3)_2)]^+$. In brackets, relative energies are indicated in kcal/mol.

one individual structure, **3B(H)**, and three pairs of geometries. All these local minima are presented in Figure 4. The most stable structures correspond to a **C2** type, and there are two of them, **3C2a** and **3C2b**, separated by only 0.8 kcal/mol. For the sake of clarity, only the geometry of **3C2a** will be commented, that of **3C2b** being very similar. In **3C2a**, both silicon atoms are bonded to iridium, with similar Ir-Si distances of 2.332 and 2.358 Å, and there is also a strong interaction between both silicon centers, with a Si-Si distance of 2.340 Å. The additional specific feature of this geometry as a **C2** structure is that one of the hydrogen atoms is bridging the two silicons in the face opposite to the metal (see Figure 4). The bonding of this atom is almost identical to both silicon centers, with Si-H distances of 1.680 and 1.681 Å. The Si-Si-H bond angles for this bridging hydrogen are 41.7° and 41.8°. **3C2b** differs from **3C2a** only in the relative arrangement of the silyl and hydrogen substituents not involved in other interactions, and has an energy only 0.8 kcal/mol above.

3C2a and **3C2b** are the two lower energy structures for system **3**, but the five remaining local minima have quite close energies, the least stable of them is only 10.8 kcal/mol above the absolute minimum. The pair of structures immediately above the most stable isomers of **3** are **3B(Sy)a** and **3B(Sy)b**, which are respectively 4.7 and 5.7 kcal/mol above **3C2a**. **3B(Sy)a** and **3B(Sy)b** are silyl silylene complexes. There is no direct interaction between both ligands, with Si-Ir-Si bond angles of 86.0° and 86.9°. The Ir-Si distances show the expected differences for silyl and silylene ligands, with values of 2.454, 2.449 Å for silyl, and values of 2.240, 2.245 Å for silylene. The two structures in the pair are again related by the exchange of the position of hydrogen and silyl substituents

at silicon (see Figure 4). The following pair of structures in terms of increasing energy are **3C3'a** and **3C3'b**, which have a fortuitously identical relative energy of 6.2 kcal/mol. As it corresponds to the **C3'** label, these are hydrogen elimination products, and they possess two independent ligands: one hydride and an η^2 Si-Si double bond. The Ir-H distances are 1.598 and 1.605 Å, the Si-Si double bonds are 2.222 Å in both cases, and the Ir-Si distances are 2.516, 2.540 Å for **3C3'a** and 2.530, 2.538 Å for **3C3'b**. The highest energy minima optimized for this system is **3B(H)**, the hydrido silylene complex, with a relative energy of 10.8 kcal/mol. The geometrical parameters are the expected ones, with Ir-H and Ir-Si distances of 1.592 and 2.256 Å, respectively, and a H-Ir-Si bond angle of 80.8°.

Species **3A** and **3C1(H)** could not be located as true minima, and their energies were estimated from constrained geometry optimizations. **3A** was obtained by freezing the Ir-Si-Si and Ir-Si-H bond angles to a value of 109.43°, and has a high relative energy of 27.4 kcal/mol. **3C1(H)** was obtained by freezing the H-Ir-Si angle to 50.7°. This species is 16.0 kcal/mol higher in energy than the most stable minima.

The third system under study containing a SiHR₂ group is that with a chlorine substituent [(C₅H₅)(PH₃)Ir(SiHCl₂)]⁺, labeled as **4**. This system is much simpler in terms of number of local minima, likely because of the monoatomic nature of the chlorine substituent. There are in fact only three local minima, which are shown in Figure 5. The most stable structure is **4B(H)**, the hydrido silylene complex. The H-Ir bond distance is 1.591 Å, and the Ir-Si bond is 2.229 Å. The H-Ir-Si bond angle is 83.0°, indicating that there is no direct interaction between both ligands. The two

chlorine substituents, with Si-Cl distances of 2.035 and 2.037 Å, are nearly coplanar with the plane defined by the metal, the silicon and the pseudo C_{5v} axis of the Cp ligand.

The other two minima located for system **4** are a pair of related structures, **4C1(Cl)a** and **4C1(Cl)b**, with energies 14.1 and 14.8 kcal/mol above **4B(H)**. These are formally simple structures containing a chlorine bridge. The bridging chlorine occupies an intermediate position between iridium and silicon, the Ir-Cl distances are 2.616, 2.617 Å, and the Si-Cl distances are 2.199, 2.202 Å. **4C1(Cl)a** and **4C1(Cl)b** differ only in the relative arrangement of the remaining chlorine and hydrogen substituents of silicon, as can be seen in Figure 5. The energy of some species which do not exist as local minima for system **4** was estimated through constrained geometry optimizations. In this way, **4A**, **4B(Cl)** and **4C1(H)** were computed. **4A**, containing the silyl ligand, was obtained freezing the Ir-Si-Cl and Ir-Si-H angles to 109.47°, and has an energy 24.0 kcal/mol above that of **4B(H)**. **4B(Cl)**, the chloride silylene species, was obtained freezing the Cl-Ir-Si bond angle to a value of 90.0°, and has also a high relative energy of more than 27 kcal/mol. In fact, there are two possible forms of **4B(Cl)** depending on the arrangement of the hydrogen and chlorine substituents attached to silicon, and both have similar relative energies of 27.3 and 27.7 kcal/mol. Finally, **4C1(H)**, the species with a bridging hydrogen, was obtained by freezing the H-Ir-Si angle to a value of 50.7°. **4C1(H)** has a moderate relative energy of 8.3 kcal/mol. Remarkably, it is more stable than the bridging chloride local minima **4C1(Cl)**, but it collapses spontaneously into the absolute minimum **4B(H)**.

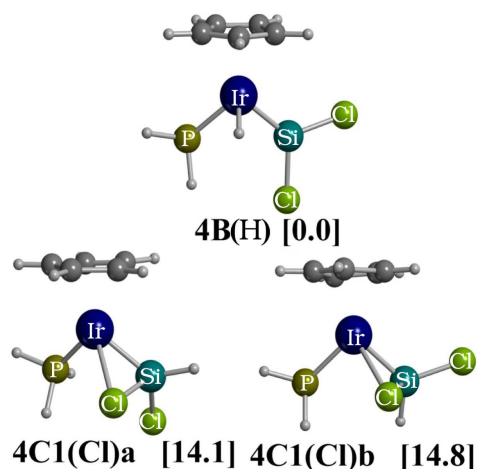


Figure 5: Optimized local minima for system 4, $[(C_5H_5)(PH_3)Ir(SiH(Cl)_2)]^+$. In brackets, relative energies are indicated in kcal/mol.

The $[(C_5H_5)(PH_3)Ir(SiR_3)]^+$ ($R=CH_3, SiH_3$), systems

The study is completed with the analysis of $[(C_5H_5)(PH_3)Ir(SiR_3)]^+$ species, where the SiH_3 ligand of the parent compound **1** is replaced by a trisubstituted silyl group SiR_3 . These complexes cannot form hydrido silylene complexes, but their comparison with those in the previous section will help to clarify the bonding features of these species. Three series of compounds of this type were studied, with $R=CH_3$ (**5**), SiH_3 (**6**) and Cl (**7**). The optimized local minima are collected in Figures 6, 7 and 8, respectively.

For system **5**, $[(C_5H_5)(PH_3)Ir(Si(CH_3)_3)]^+$, with the methyl substituent, the five minima shown in Figure 6 were located, all of them within a span of 3.8 kcal/mol. The most stable species is **5C3**, and consistently with its **C3** label, it cor-

responds formally to product of the elimination of a β hydrogen of one of the methyl substituents. A $Si=C$ double bond is formed, with a $Si-C$ distance of 1.799 Å, which coordinates to Ir in an η^2 fashion, with Ir-Si and Ir-C distances of 2.224 and 2.555 Å, respectively. The hydride ligand is much closer to Ir (1.622 Å) than to Si (2.010 Å), although the slightly elongated Ir-H distance suggests some interaction with the silicon center. Another isomer structurally related to **5C3** is **5C3'**, which is 3.8 kcal/mol less stable. The main difference between both structures, which can be seen in Figure 6, is in the position of the hydride ligand with respect to the double bond. It is on the silicon side on **5C3** and on the carbon side in **5C3'**. The hydride in **5C3'** has a short Ir-H distance of 1.582 Å, and practically no interaction with the carbon center, a feature that may explain the lower stability of this complex.

There are three other local minima with energies between those of **5C3** and **5C3'**. The second most stable species for system **5** is the methyl silylene complex **5B**, 1.3kcal/mol higher in energy than **5C3**. **5B** has normal distances for the Ir-Si double bond (2.245 Å) and the Ir-C single bond (2.161 Å), and its overall geometry (Figure 6) is in fact quite similar to those of **2B(Me)a** and **2B(Me)b**, reported in the previous section. The remaining two local minima have relative energies of 2.4 and 2.7 kcal/mol, and have been labeled as **5C1** and **5C1'**, respectively, because they possess a methyl bridge between silicon and iridium. These structures are similar to the **2C1(Me)** and **2C1'(Me)** pairs discussed above. In **5C1**, the bridging role of the methyl involves directly the carbon atom, which has very similar distances to iridium (2.253 Å) and to silicon (2.234 Å). In **5C1'**, the methyl bridge plays its main role

through a strong β C-H agostic interaction, with an elongated C-H distance of 1.139 Å.

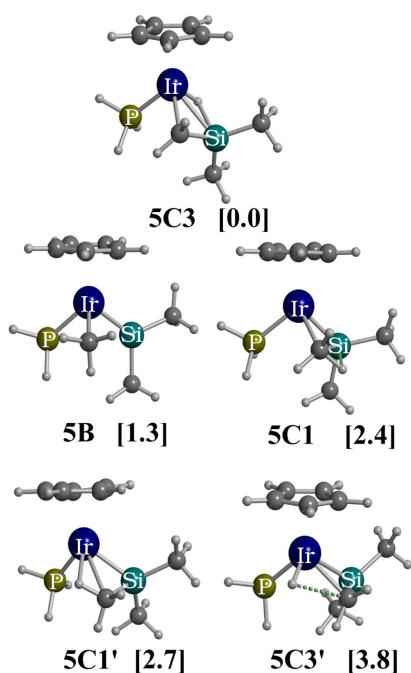


Figure 6: Optimized local minima for system **5**, $[(C_5H_5)(PH_3)Ir(Si(CH_3)_3)]^+$. In brackets, relative energies are indicated in kcal/mol.

The energy of the silyl species **5A**, which could not be located as a minimum, was estimated through a constrained geometry optimization with the Ir-Si-C angles frozen to 109.43° . The resulting structure had an energy 10.3 kcal/mol higher than the absolute minimum **5C3**.

The study was then extended to the system $[(C_5H_5)(PH_3)Ir(SiR(SiH_3)_3)]^+$, **6**, with three silyl substituents at silicon. For this system four isomers were lo-

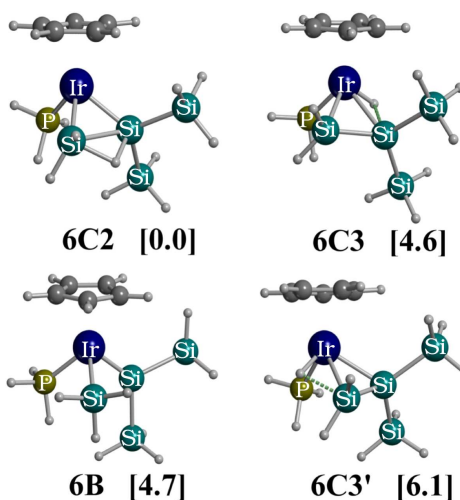


Figure 7: Optimized local minima for system **6**, $[(C_5H_5)(PH_3)Ir(Si(SiH_3)_3)]^+$. In brackets, relative energies are indicated in kcal/mol.

calculated as minima with quite close energies, all of them shown in Figure 7. The most stable structure corresponded to **6C2**, with the unusual shape already found before in **3C2**. Both silicon atoms are close to the metal center, with Ir-Si bonding distances of 2.326 Å and 2.388 Å. There seems to be a certain interaction between both silicon centers with a Si-Si distance of 2.520 Å and a Si-Ir-Si angle of 64.6° . This structure has again the specific feature of **C2** geometries, namely the presence of a hydrogen atom bridging the two silicon atoms in the face opposite to the metal (see Figure 7). This hydrogen atom has Si-H distances of 1.472 and 1.474 Å.

Two of the remaining local minima, **6C3** and **6C3'**, with relative energies of 4.6 and 6.1 kcal/mol, are closely related. Both of them formally derive from the β elimination of a hy-

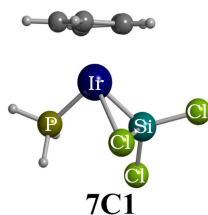


Figure 8: Optimized local minima for system **7**, $[(C_5H_5)(PH_3)Ir(SiCl_3)]^+$.

drude in the hypothetical tris(silyl)silyl species. As a result, they contain a Si=Si double bond (Si-Si distances of 2.226, 2.232 Å) in η^2 coordination to iridium and a hydride (Ir-Si distance of 1.600, 1.621 Å). They differ in the relative position of the hydride respect to the silicon centers, in **6C3** is on the side of $Si(SiH_3)_2$, in **6C3'** on the side of SiH_2 (see Figure 7). The final local minimum is **6B**, a silyl silylene complex. It has an energy 4.7 kcal/mol above the absolute minimum **6C2**. Its geometry is quite unremarkable, with a Ir-Si bond distance clearly shorter for the silylene (2.259 Å) than for the silyl (2.445 Å), and Si-Ir-Si bond angle of 86.5°.

The relative energy of the silyl complex **6A**, which could not be located as a local minimum, was estimated to be 27.6 kcal/mol in a constrained geometry optimization with the Ir-Si-Si angles frozen at 109.43°.

The final series of calculations was carried out on system **7**, $[(C_5H_5)(PH_3)Ir(SiCl_3)]^+$, where the ligand attached to iridium is trichlorosilyl. Only a local minimum was found for this system. It is **7C1**, with a chlorine atom bridge between silicon and iridium. It is shown in Figure 8. The Ir-Si distance is 2.293 Å, and the bridging chlorine has Ir-Cl and Si-Cl bond distances of 2.622 Å and 2.207 Å, respectively. The relative energies of **7A** and **7B** were es-

timated through constrained geometry optimizations. The silyl species **7A** was obtained freezing the the Ir-Si-Cl bond angles to a value of 109.43° and has a relative energy of 7.4 kcal/mol. The chloride silylene species **7B** was reached by freezing the Cl-Ir-Si bond angle to 90.0°, and its energy is 10.0 kcal/mol above **7C1**.

Discussion

The geometries and energies of the variety of isomers available for the different systems have been presented in the previous sections. Here, a global analysis will be carried out on these results, in order to try to identify general trends.

Table 1 collects the relative energies of the species computed for systems **1**, **2**, **3**, and **4** responding to the general form $[(C_5H_5)(PH_3)Ir(SiHR_2)]^+$. A first clear result from the Table is the high stability of the hydrido silylene species with the **B(H)** label. It corresponds to a true minimum for the four systems being investigated, and it is in fact the absolute minimum for R= H, CH₃, Cl. The intrinsic stability of the hydrido silylene form probably reflects a favorable energy balance in favor of the Ir-H bond with respect to the Si-H bond, and a good ability of Ir to form a double bond with Si. The stability of this type of structures is in fact not surprising because hydrido silylene complexes have been experimentally observed,⁸ and are in other cases proposed to exist as reactive intermediates interacting with OTf= OSO₂CF₃, or O(Et)₂ molecules.^{6,21,54} It is interesting to compare the energies of the hydrido silylene complex with that of other silylene species, like **2B(Me)**, **3C(Sy)** and **4C(Cl)**, where the hydrogen stays attached to silicon and

	A	B(H)	B(R)	C1(H)	C1(R)	C2	C3
H	16.4	0.0		(4.6)		-	-
CH ₃	(26.0)	0.0	21.2 21.7	(5.9)	20.5/21.0 21.6/22.3	-	
SiH ₃	(27.4)	10.8	4.7 5.7	(16.0)	-	0.0 0.8	6.2 6.2
Cl	(24.0)	0.0	(27.3) (27.7)	(8.3)	14.1 14.8	-	-

Table 1: Relative energies (kcal/mol) for the computed isomers of $[(C_5H_5)(PH_3)Ir(SiHR_2)]^+$ systems. The energy of the absolute minimum for each system is in boldface, and those derived from constrained geometry optimizations are in parentheses.

another group binds to the metal. For the electronegative substituents, like methyl and chlorine, these alternative silylene species have high energies more than 20 kcal/mol above **B(H)**, and **4C(Cl)** is not even a local minimum. In contrast, for the least electronegative silyl substituent (even less electronegative than hydrogen), silyl silylene **3B(Sy)** forms are even more stable (by *ca.* 6 kcal/mol) than the hydride silylene form **3B(H)**. There seems to be thus a general rule that, when the choice is possible, the more electronegative substituents stay at the silylene, and the least electronegative substituent binds directly to the metal.

System **3**, where R= SiH₃, is exceptional in the sense that the most stable form is not **B(H)**, like in the other cases, but **C2**, which furthermore only exists for this system. **C2** is certainly an unusual form, with the two silicon centers attached symmetrically to the metal and being bridged by a hydrogen atom. To our knowledge, there are no previous crystallographical reports of this type of coordination, and we suggest here its characterization as a topic

for experimental research. The presence of this **C2** form only when silyl substituents are attached to silicon is probably related to the combination of a variety of factors: silicon has a lower electronegativity, a larger tendency to hypervalency, and is the only one able to form this symmetrical arrangement with the silicon center in the parent compound.

System **3** is also the only one where **C3** species are present. This is however in our opinion not so remarkable. **C3** is the β elimination product, containing a hydride and an η^2 coordinated Si=X double bond. It is only accessible for systems **2** and **4**, the only ones possessing β hydrogens. The reason why it could not be optimized for **2** is probably the high stability of **2B(H)**, which does not allow topologically close species as **2C3** to exist as local minima.

The results for the species **C1** containing bridging groups are interesting. None of the hypothetical **C1(H)** species, with a hydrogen bridge between silicon and iridium are local minima, but all of them have relatively

	A	B	C1	C2	C3	C3'
H	16.4	0.0	(4.6)	-	-	-
CH ₃	(10.3)	1.3	2.7/2.4	-	0.0	3.8
SiH ₃	(27.6)	4.7	-	0.0	4.6	6.1
Cl	(7.4)	(10.0)	0.0	-	-	-

Table 2: Relative energies (kcal/mol) for the computed isomers of $[(C_5H_5)(PH_3)Ir(SiR_3)]^+$ systems. The energy of the absolute minimum for each system is in boldface, and those derived from constrained geometry optimizations are in parentheses.

low estimated energies. In fact, the highest relative energy above the corresponding **B(H)** isomer is for system **4**, with a difference of 8.3 kcal/mol. The fact that the **C1(H)** complexes are not local minima strongly suggests that the particular movement of the hydrogen from bridging to terminal hydride is very smooth from an energetic point of view, and that it is difficult to have an energy barrier between **C1(H)** and **B(H)**. Things are different when other bridges, like methyl (system **2**) and chlorine (system **4**) are considered. In these cases, bridged species exist as local minima, albeit with higher energies than what corresponds to the hydrogen bridge. Some of the methyl species have β agostic interactions, which have been reported experimentally for other transition metal silyl complexes.²⁰ The good bridging properties of chlorine are shown in the relative energies of 14.1 and 14.8 kcal/mol for species **4C1(Cl)**, significantly more stable than the corresponding methyl species **4C1(Me)**, with energies of 20.5 kcal/mol and above.

The silyl isomer (structure **A**) is structurally simple, but is not very stable for any of the R groups studied. In fact, it has been located as a local

minimum only for the parent system **1**, where it has a high relative energy of 16.4 kcal/mol, and the relative energy is even higher (above 20 kcal/mol) for all other cases. The lack of stability of this unsaturated species is probably associated to the high reactivity of the metal complex, which does not support well a vacant site in its coordination sphere.

The global picture emerging from the calculations collected in Table 1 on the $[(C_5H_5)(PH_3)Ir(SiHR_2)]^+$ systems can be thus summarized as follows. The system with R= H is representative in the sense that the hydrido silylene species **B(H)** is more stable by far over the eventual unsaturated silyl complex **A**; and that the species with a bridging hydrogen atom **C1(H)** is not stable as a local minimum, although its energy is not far above **B(H)**. The introduction of the R substituents somehow sophisticates the picture. The cases of R= CH₃ and R= Cl are quite similar, their key difference with respect to hydrogen being apparently the electronegativity. The silyl species **A** disappears as a local minimum, and its estimated energy (over 24.0 kcal/mol) is even higher than for the parent system (16.4 kcal/mol). The eventual methyl

	A	B(H)	B(R)	C1(H)	C1(R)	C2	C3
H	3.1	(3.4)		0.0		-	-
CH ₃	(15.6)	0.0	(21.5) (21.5)	(0.4)	8.2 / 8.4 10.8 / 10.8	-	-
SiH ₃	(20.3)	(18.3)	(12.0) (12.1)	15.2	-	0.0 0.0	5.0 5.0
Cl	(10.4)	0.0	(19.9)	(2.8)	0.4 0.4	-	-

Table 3: Relative energies (kcal/mol) for the computed isomers of $[(\text{dhpe})\text{Pt}(\text{SiHR}_2)]^+$ systems. The energy of the absolute minimum for each system is in boldface, and those derived from constrained geometry optimizations are in parentheses.

(or chloride) silylene complex **B(Me)** (or **B(Cl)**) is also destabilized with respect the corresponding hydride complex, the energy being more than 20 kcal/mol above. The main difference between the Me and Cl systems is, understandably, in the bridging species. Chlorine is a better bridging group, and the **C1(Cl)** species have relative energies of *ca.* 14 kcal/mol; while the corresponding **C1(Me)** species, which are structurally more complex, have relative energies above 20 kcal/mol. The case when R= SiH₃ is quite different. Here, the electronegativity of R is smaller than that of hydrogen, and the hydrido silylene species **B(H)** is no longer the absolute minimum. The silyl silylene species **B(Sy)** are lower in energy by *ca* 5 kcal/mol, but the absolute minimum (10.8 kcal/mol below **B(H)**) corresponds in fact to a complex labeled as **C2**, where the silicon centers interact with each other, with the metal, and with a hydrogen atom which serves as a bridge between them. The system with R= SiH₃, in contrast with the other three being studied, has a lot of isomers with energies

close to that of the absolute minimum, and their energy ordering could be altered by changes in the nature of the ligands or the substituents.

This overall discussion on substituent effects remains essentially valid when the $[(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{PH}_3)\text{Ir}(\text{SiR}_3)]^+$ systems are considered. The energetics for these complexes, corresponding to labels **1**, **5**, **6** and **7**, are collected in Table 2. The main difference between Tables 1 and 2 is the disappearance of the **B(H)** species in the latter. These hydrido silylene species are no longer possible when R is not hydrogen. The relative energies of the other isomers are practically unchanged.

The lack of a **B(H)** isomer is qualitatively relevant for the cases of R= CH₃ and R= Cl, where this one was by far the absolute minimum. In the case of R= CH₃, all minor isomers were more than 20 kcal/mol above the hydride silylene absolute minimum with the SiHR₂ system. In contrast, for the SiR₃ system there are a group of five structures within a span of 3.8 kcal/mol near the most stable form.

In fact, the absolute minimum is a **C3** structure, a β elimination product, which was not even a local minimum in Table 1 because it fell down to the hydride silylene isomer. In the case of R= Cl, there is only one minimum left, the bridging complex **C1**. This reflects the strong bridging ability of this group. Changes for the case when R= SiH₃ are qualitatively less remarkable, because in that case **B(H)** was never the absolute minimum.

It is interesting to related the results for the [(C₅H₅)(PH₃)Ir(SiHR₂)]⁺ and [(C₅H₅)(PH₃)Ir(SiR₃)]⁺ iridium species presented in this article with those previously reported by ourselves on the [(dhpe)Pt(SiHR₂)]⁺ and [(dhpe)Pt(SiR₃)]⁺ platinum species.²⁹ Most of the species considered in the present article were also considered before, with the sole exception of the case of the Si(SiH₃)₃ system, which has also been computed here for completion of the comparison. The results for the two sets of platinum species are collected in Tables 3 and 4. For these Tables, we have taken the labeling used in the current work, which has some minor refinements with respect to that of the previous report.

The overall patterns described above for the iridium complexes can be easily recognized for the platinum systems. In fact, of the seven systems being considered, only for one of them, that with R= H, there is a change in the nature of the absolute minimum. The similarity between the cases of R= CH₃ and R= Cl is conserved, as well as the strong preference of hydrido silylene complexes with respect to the methyl silylene or chloro silylene alternatives when they are available. The systems with R= SiH₃ have a quite particular behavior, and **C2** species are only present for them, when they are in fact the absolute minima.

The replacement of [CpIr(PH₃)]²⁺

by the [(dhpe)Pt]²⁺ fragment has nevertheless a significant effect on the relative energies of the different isomers. The main effect is a loss of relative stability of the silylene species **B**, which remains as a local minimum only for the systems with SiH(CH₃)₂ and SiHCl₂. The hydrido silylene complex is still the most stable species for the system containing SiH(CH₃)₂, but by a much smaller margin. In the iridium system, the second most stable species was 20.5 kcal/mol, while for the platinum system the margin is reduced to 8.2 kcal/mol. The change is even more dramatic for the system containing SiHCl₂, where the energy difference goes down from 14.1 to 0.4 kcal/mol. The change in the nature of the most stable system from hydrido silylene to hydrogen bridged for R= H can also be attributed to the loss of stability of the silylene species. From these results, it follows that the iridium fragment is a much better choice if one wants to be able to isolate silylene isomers. The reason for this can be probably traced down to the molecular orbitals. If we consider silylene as a neutral ligand, the metal must be able to provide π electrons for the M=Si double bond, and they seem more readily available in the iridium fragment.

The change in the metal fragment also brings changes in the energy difference between the unsaturated silyl species **A** and the bridging structures **C**. A general trend is however difficult to ascertain. For instance, the energy difference goes sharply down (from 11.8 to 3.1 kcal/mol) for the parent system with hydrogen, but it goes actually up (from 7.4 to 8.3 kcal/mol) for the system with SiCl₃. In any case, the changes are never sufficient to convert the silyl form **A** into the most stable isomer, and because of this we have not further analyzed this aspect.

	A	B	C1	C2	C3	C3'
H	3.1	(3.4)	0.0	-	-	-
CH ₃	(7.4)	(9.9)	0.2/2.3	-	0.0	14.3
SiH ₃	(22.8)	(11.6)	-	0.0	4.4	4.7
Cl	(8.4)	(15.8)	0.0	-	-	-

Table 4: Relative energies (kcal/mol) for the computed isomers of [(dhpe)Pt(SiR₃)]⁺ systems. The energy of the absolute minimum for each system is in boldface, and those derived from constrained geometry optimizations are in parentheses.

Conclusion

The [(C₅H₅)Ir(PH₃)(SiHR₂)]⁺ and [(C₅H₅)Ir(PH₃)(SiR₃)]⁺ complexes have been studied computationally for the cases of R= H, CH₃, SiH₃ and Cl. They present a variety of local minima, some of them close in energy. The structures go from the standard silyl and silylene complexes to species with unusual bridging arrangements. The particular case of the silyl isomer is not very favorable, and in fact exists only as a local minimum for R= H. In contrast, hydrido silylene species are quite stable and they correspond often to the most stable minimum. Besides the silyl and the hydrido silylene complexes, a variety of other structures have been found to exist, and we have collectively labeled them as bridging. They include structures with a simple hydrogen or chlorine bridge, isomers with strong C-H β agostic interactions and other more unusual shapes involving η^2 coordination of Si-Si bonds. These bridging structures can be quite stable, and in some cases become the absolute minimum. The current results complement a previous study²⁹ by ourselves on platinum complexes [(dhpe)Pt(SiHR₂)]⁺ and [(dhpe)Pt(SiHR₂)]⁺. The current

work leads to a better systematization of the results and to a comparison between both fragments. The results indicate conclusive that the iridium fragment is much better for the stabilization of isomers containing the silylene ligand.

Acknowledgement. Financial support from the Spanish MCyT (project BQU2002-04110-CO2-02) and FEDER, the Catalan DURSI (project 2001SGR00179) and the ICIQ foundation is acknowledged.

Supporting Information Available: PDF file containing information (Cartesian coordinates, total energy) of the structures reported in the text. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

Bibliography

- [1] Brook, M. A., *In Silicon in Organic, Organometallic, and Polymer Chemistry* (Wiley, New York, 2000).
- [2] Corey, J. Y.; Braddock-Wilking, J. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 175.
- [3] Klei, S. R.; Tilley, T. D.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1816.
- [4] Klei, S. R.; Tilley, T. D.; Bergman, R. G. *Organometallics* **2001**, *20*, 3220.
- [5] Klei, S. R.; Tilley, T. D.; Bergman, R. G. *Organometallics* **2002**, *21*, 3376.
- [6] Klei, S. R.; Tilley, T. D.; Bergman, R. G. *Organometallics* **2002**, *21*, 4648.
- [7] Mork, B. V.; Tilley, T. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9702.
- [8] Glaser, P. B.; Tilley, T. D. *Organometallics* **2004**, *23*, 5799.
- [9] Ogino, H. *Chem. Rec.* **2002**, *2*, 291.
- [10] Okazaki, M.; Tobita, H.; Ogino, H. *Dalton Trans.* **2003**, 493.
- [11] Watanabe, T.; Hashimoto, H.; Tobita, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2004**, *43*, 218.
- [12] Goikhman, R.; Milstein, D. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 2983.
- [13] Schubert, U. *Adv. Organomet. Chem.* **1990**, *30*, 151.
- [14] Sabo-Etienne, S.; Chaudret, B. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *178*, 381.
- [15] Kubas, G. J. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *635*, 37.
- [16] Maseras, F.; Lledós, A. *Organometallics* **1996**, *15*, 1218.
- [17] Dubberley, S. R.; Ignatov, S. K.; Rees, N. H.; Razuvaev, A. G.; Mountford, P.; Nikonov, G. I. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 642.
- [18] Lichtenberger, D. L. *Organometallics* **2003**, *22*, 1599.
- [19] Herrmann, W. A.; Eppinger, J.; Spiegler, M.; Runte, O.; Anwender, R. *Organometallics* **1997**, *16*, 1813.
- [20] Champion, B. K.; Heyn, R. H.; Tilley, T. D.; Rheingold, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5527.
- [21] Esteruelas, M. A.; Lahoz, F. J.; Oliván, M.; Oñate, E.; Oro, L. A. *Organometallics* **1994**, *13*, 4246.
- [22] Mitchell, G. P.; Tilley, T. D. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 2524.
- [23] Brunner, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2004**, *43*, 2749.
- [24] Osipov, A. L.; Vyboishchikov, S. F.; Dorogov, K. Y.; Kuzmina, L. G.; Howard, J. A. K.; Lemenovskii, D. A.; Nikonov, G. I. *Chem. Commun.* **2005**, 3349.
- [25] Barea, G.; Maseras, F.; Jean, Y.; Lledós, A. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6401.
- [26] Fan, M. F.; Lin, Z. Y. *Organometallics* **1999**, *18*, 286.
- [27] Lin, Z. Y. *Chem. Soc. Rev.* **2002**, *31*, 239.
- [28] Atheaux, I.; Donnadiou, B.; Rodriguez, V.; Sabo-Etienne, S.; Chaudret, B.; Hussein, K.; Barthelat, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5664.
- [29] Besora, M.; Maseras, F.; Lledós, A.; Eisenstein, O. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 7105.
- [30] Pandey, K. K.; Lein, M.; Frenking, G. *Organometallics* **2004**, *23*, 2944.
- [31] Paterson, M. J.; Chatterton, N. P.; McGrady, G. S. *New J. Chem.* **2004**, *28*, 1434.
- [32] Clot, E.; Eisenstein, O. *Struct. Bond.* **2004**, *113*, 1.
- [33] Nakajima, S.; Sumimoto, M.; Nakao, Y.; Sato, H.; Sakaki, S.; Osakada, K. *Organometallics* **2004**, *23*, 4672.
- [34] Nakajima, S.; Yokogawa, D.; Nakao, Y.; Sato, H.; Sakaki, S. *Organometallics* **2005**, *24*, 4029.
- [35] Mork, B. V.; Tilley, T. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4375.
- [36] Mork, B. V.; Tilley, T. D.; Schultz, A. J.; Cowan, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10428.
- [37] Dioumaev, V. K.; Carroll, P. J.; Berry, D. H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2003**, *42*, 3947.

- [38] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuse-
ria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Za-
krzewski, V. G.; Montgomery, J. A. J.; Stratmann,
R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.;
Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas,
O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.;
Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.;
Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui,
Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.;
Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.;
Ortiz, J. V.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko,
A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Mar-
tin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.;
Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Chal-
lacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen,
W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Gonzalez, C.;
Head-Gordon, M.; Replegle, E. S.; Pople, J. A.,
Gaussian (Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998).
- [39] Hohenberg, P.; Kohn, W. *Physical Review* **1964**, *136*,
B864.
- [40] Kohn, W.; Sham, L. *Physical Review* **1965**, *140*,
A1133.
- [41] Lee, C.; Parr, R. G.; Yang, W. *Physical Review* **1988**,
37, B785.
- [42] Ziegler, T. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 651.
- [43] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [44] Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Physical Review* **1988**,
37, B785.
- [45] Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*,
299.
- [46] Wadt, W. R.; Hay, P. J. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*,
284.
- [47] Höllwarth, A.; Böhme, M.; Dapprich, S.; Ehlers,
A. W.; Gobbi, A.; Jonas, V.; Köhler, K. F.;
Stegmann, R.; Veldkamp, A.; Frenking, G. *Chem.*
Phys. Lett. **1993**, *208*, 237.
- [48] Hehre, W. J.; Ditchfield, R.; Pople, J. A. *J. Phys.*
Chem. **1972**, *56*, 2257.
- [49] Hariharan, P. C.; Pople, J. A. *Theor. Chim. Acta*
1973, *28*, 213.
- [50] Schilling, B. E. R.; Hoffmann, R.; Lichtenberger,
D. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 585.
- [51] Kiel, W. A.; Lin, G. Y.; Constable, A. G.; Mc-
Cormick, F. D.; Strouse, C. E.; Eisenstein, O.;
Gladysz, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4865.
- [52] Hofmann, P. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*,
536.
- [53] Johnson, T. J.; Folting, K.; Streib, W. E.; Martin,
J. D.; Huffman, J. C.; Jackson, S. A.; Eisenstein,
O.; Caulton, K. G. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 488.
- [54] Esteruelas, M. A.; Gómez, A. V.; Lahoz, F. J.;
López, A. M.; Oñate, E.; Oro, L. A. *Organometallics*
1996, *15*, 3423.