

## Resum

En aquesta tesi es presenten els resultats obtinguts en l'estudi del comportament no clàssic d'enllaços  $\sigma$  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.

El primer bloc tracta 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, i determinar-ne la seva estabilitat relativa. Els complexos a estudiar són el  $\text{CpRuH}(\text{CO})(\text{PCy}_3)$ , el  $\text{Cp}_2\text{NbH}_3$ , el  $\text{CpM}(\text{dppe})\text{H}_3$   $\text{M}=\text{Mo}$  i  $\text{W}$ , i el  $\text{trans-}[\text{FeH}(\eta^2\text{-H}_2)(\text{dppe})_2]^+$ . Els diferents complexos s'han estudiat paral·lelament des d'un punt de vista computacional i experimental. Part experimental desenvolupada en grups amb els que col·laborem estretament.

L'estudi sobre el complex  $\text{CpRuH}(\text{CO})(\text{PCy}_3)$ , 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. S'ha estudiat la transferència amb dos donadors de protons  $\text{CF}_3\text{COOH}$  i  $(\text{CF}_3)_3\text{COH}$  a més de  $\text{H}_3\text{O}^+$ , ja que presenten dos reptes interessants, determinar l'efecte de la força del donador de protons i l'efecte de la formació d'espècies homoconjugades  $\text{ROHOR}^-$ . 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.

S'ha estudiat el complex  $\text{Cp}_2\text{NbH}_3$ , que a diferència del de ruteni presenta tres hidrurs, i per tant tres centres bàsics on es pot donar la protonació. S'ha determinat l'estabilitat dels diferents productes possibles, el tetrahidrur, el dihidrur dihidrogen, i el bis-dihidrogen, així com quin centre bàsic afavoreix més la protonació i quin és el producte format.

L'estudi sobre el lloc de protonació s'ha ampliat un sistema més complex, el  $\text{CpM}(\text{dppe})\text{H}_3$   $\text{M}=\text{Mo}$  i  $\text{W}$ , que presenta quatre centres bàsics, tres hidrurs i el centre metàl·lic. Investigant 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 ( $\text{HOCH}_2\text{CF}_3$ ), la formació de les espècies homoconjugades  $\text{ROHOR}^-$  i l'efecte del dissolvent.

En el complex  $\text{trans-}[\text{FeH}(\eta^2\text{-H}_2)(\text{dppe})_2]^+$ , la recerca que es vol dur a terme és prou diferent, enlloc d'estudiar-ne la protonació s'estudia la desprotonació. 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'altre bloc estudia la formació d'estructures inusuals "SiHR<sub>2</sub>", en els complexos [(dhpe)Pt(SiHR<sub>2</sub>)]<sup>+</sup> i [CpIr(PH<sub>3</sub>)(SiHR<sub>2</sub>)]<sup>+</sup>. Amb l'objectiu d'estudiar les migracions 1,2-H en complexos silil, per formar complexos sililè, s'han localitzat una varietat de isòmers estables. S'han caracteritzat isòmers clàssics i no clàssics del [(dhpe)Pt(SiHR<sub>2</sub>)]<sup>+</sup>, i determinat l'efecte dels substituents al silici en l'estabilitat relativa d'aquests isòmers. Per conèixer l'efecte de l'hidrogen en les estructures s'han estudiat els isòmers de [(dhpe)Pt(SiR<sub>3</sub>)]<sup>+</sup>.

En els complexos d'iridi [CpIr(PH<sub>3</sub>)(“SiHR<sub>2</sub>”)]<sup>+</sup> i [CpIr(PH<sub>3</sub>)(“SiR<sub>3</sub>”)]<sup>+</sup> s'ha estudiat 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 [(dhpe)Pt(“SiHR<sub>2</sub>”)]<sup>+</sup>, i [(dhpe)Pt(“SiR<sub>3</sub>”)]<sup>+</sup> i determinar l'efecte del complex en l'estabilitat relativa dels isòmers.

## Abstract

The obtained results on the study about the non classical  $\sigma$  bonds in organometallic complexes, are presented in this thesis. We can divide the developed research in two blocks, which have in common the use of computational techniques for the study of non classical species in transition metal hydrides.

In the first block proton transfer to transition metal hydrides has been investigated aiming at characterization and determination of the structure and the relative stability of the reactants, intermediates and products of the proton transfer mechanism. The studied complexes are  $\text{CpRuH}(\text{CO})(\text{PCy}_3)$ ,  $\text{Cp}_2\text{NbH}_3$ ,  $\text{CpM}(\text{dppe})\text{H}_3$  ( $\text{M}=\text{Mo}$  and  $\text{W}$ ), and  $\text{trans-}[\text{FeH}(\eta^2\text{-H}_2)(\text{dppe})_2]^+$ . Those systems have been studied both computationally and experimentally. The experimental part has been developed in groups with whom we are in close collaboration.

The study on the  $\text{CpRuH}(\text{CO})(\text{PCy}_3)$  complex, has been developed with the aim of localize the species that participate on the proton transfer, mainly the hydride-proton adduct specie, which could not be localized experimentally. We have been studying the transfer with two proton donors  $\text{CF}_3\text{COOH}$  and  $(\text{CF}_3)_3\text{COH}$  (also  $\text{H}_3\text{O}^+$ ). The challenges were to determine the effects of the proton donor strength and the homoconjugated species formation. The study also pretends afford a factor which is usually not taken into account computationally, the effect of the solvent and its dielectric constant.

The  $\text{Cp}_2\text{NbH}_3$  complex, unlike the ruthenium one, presents three hydrides, and consequently three basic centers where the proton transfer can occur. The stability of the products, the tetrahydride, the dihydrogen-dihydride and the bis-dihydrogen has been determined. We have been also studying which basic center is easier protonated and which is the formed product.

The study about the protonation sites has been extended to a more complex system. The  $\text{CpM}(\text{dppe})\text{H}_3$  ( $\text{M}=\text{Mo}$  and  $\text{W}$ ), presents four basic centers, three hydrides and a metal center. The competition between the hydride and the metal center or between different hydrides has been investigated. Also the effect of the proton donor has been object of our research. We have studied the proton donors HFIP ( $\text{HOCH}(\text{CF}_3)_2$ ) and TFE ( $\text{HOCH}_2\text{CF}_3$ ), taking into account the formation of homoconjugated species and solvent effects.

In the  $\text{trans-}[\text{FeH}(\eta^2\text{-H}_2)(\text{dppe})_2]^+$  complex, the research we have developed is quite different. In order to study the protonation of a transition metal complex, we have studied the deprotonation. The most important challenge of this study is to determine the effect of the counter-anions in solution on the deprotonation. Experimental data shows that the addition of those species

accelerates or decelerates the deprotonation rate.

In the second block the formation of unusual structures “SiHR<sub>2</sub>”, in the [(dhpe)Pt(SiHR<sub>2</sub>)]<sup>+</sup> and [CpIr(PH<sub>3</sub>)(SiHR<sub>2</sub>)]<sup>+</sup> complexes has been investigated. Our initial study focuses on the 1,2-H migration in silyl complexes, to form silylenes. Nevertheless, a great variety of classical and non-classical stable isomers, has been localized. The effect of the silicon substitute on the relative stability of these isomers has been determined. In order to know the hydrogen effect on the structures, the [(dhpe)Pt(SiR<sub>3</sub>)]<sup>+</sup> isomers have been studied.

In [CpIr(PH<sub>3</sub>)(“SiHR<sub>2</sub>”)]<sup>+</sup> and [CpIr(PH<sub>3</sub>)(“SiR<sub>3</sub>”)]<sup>+</sup> complexes the effect of the silicon substitutes has been studied. The relative stability of the different isomers has been investigated and related with the results found in the [(dhpe)Pt(“SiHR<sub>2</sub>”)]<sup>+</sup> and [(dhpe)Pt(“SiR<sub>3</sub>”)]<sup>+</sup>. The effect of the complex on the relative stability of the different species has been studied.