



UNIVERSITAT DE
BARCELONA

Estudio teórico de enlaces no clásicos

Andrés Falceto Palacín

ADVERTIMENT. La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX (www.tdx.cat) i a través del Dipòsit Digital de la UB (diposit.ub.edu) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX ni al Dipòsit Digital de la UB. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX o al Dipòsit Digital de la UB (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

ADVERTENCIA. La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR (www.tdx.cat) y a través del Repositorio Digital de la UB (diposit.ub.edu) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR o al Repositorio Digital de la UB. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR o al Repositorio Digital de la UB (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

WARNING. On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX (www.tdx.cat) service and by the UB Digital Repository (diposit.ub.edu) has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized nor its spreading and availability from a site foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository is not authorized (framing). Those rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.



UNIVERSITAT DE
BARCELONA

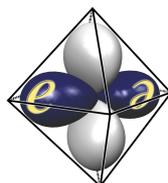
Facultat de Química

Departament de Química Inorgànica i Orgànica, Secció de Química Inorgànica

Programa de doctorado de Química Inorgànica Molecular

Estudio teórico de enlaces no clásicos

Andrés Falceto Palacín



Grupo de Estructura Electrónica

Director: Dr. Santiago Alvarez Reverter (Departament de Química Inorgànica i Orgànica,
Secció de Química Inorgànica, Facultat de Química)

Barcelona, Octubre de 2016

INTRODUCCIÓN

1. La naturaleza del enlace químico a lo largo de la historia

Hoy en día, muchos científicos comparten la impresión generalizada de que la química ha ido perdiendo su identidad, dejando atrás la búsqueda de respuestas fundamentales y pasando a ser una ciencia sin territorio. Algunos creen firmemente que la idea de la química como ciencia central se ha ido perdiendo gradualmente, mientras se fusiona dentro otras ciencias. Sin embargo, tal y como sostiene Shaik en su ensayo “*The Lewis Legacy: The Chemical Bond – A Territory and a Heartland of Chemistry*”,¹ esta afirmación se puede poner en duda. El propio autor argumenta que “uno de los territorios fundamentales de la química es el enlace químico”. La idea de enlace podría tener su origen en la alquimia² y en los filósofos griegos³ como Demócrito, que hablaba de “uniones entre átomos”. Los atomistas griegos tenían la visión de que los átomos eran diferentes en forma y disposición de sus partes y su combinación podía dar lugar a tres estados de la materia: sólido, líquido y gaseoso.

En química, las raíces del concepto de enlace se encuentran en la formación de sustancias y su transformación.⁴ El estudio de cómo las sustancias se combinaban dio lugar a distintas teorías en las cuáles uno de los conceptos mas importantes era la “afinidad química”. Según los historiadores,⁵⁻⁶ parece ser que fue Étienne-François Geoffroy el primero en generalizar el concepto de química moderna, del cuál se dice que un “compuesto” presenta “afinidad química” entre los constituyentes. En 1718, publicó su “*Table des rapports*” aportando, por primera vez, una organización de lo que se sabía sobre el desplazamiento de sustancias químicas y dando lugar a una clasificación de los compuestos químicos conocidos hasta entonces. Hacia la segunda mitad del siglo XVIII y después de la contribución de Geoffroy, los químicos aumentaron rápidamente el número de tablas de este tipo, que no eran más que nuevas versiones con más compuestos, pero sin ningún cambio fundamental en la estructura visual.

No sería hasta unos 70 años después de los estudios de Geoffroy cuando reaparece la idea de “afinidad”. Uno de los trabajos más importantes fue probablemente el “*Disquisitio de Attractionibus Electivis*” de Bergman (1775, “*A Dissertation on Elective Attractions*”), en el cuál incluyó tablas que enumeraban los elementos en el orden de su afinidad, que él llamó “atracción electiva”, que no es más que la habilidad de dichos elementos para reaccionar y desplazar otros elementos en un compuesto.⁷⁻⁹

Lo que ocurrió después fue un cambio significativo en la idea que se tenía sobre la afinidad para dar lugar al término que conocemos hoy en día como “enlace químico”, provocado principalmente por dos revoluciones consecutivas.

La primera es la que se puede denominar “revolución composicional”. Los experimentos sobre la electricidad al inicio del siglo XIX arrojaron luz sobre la naturaleza de la afinidad química. Humphry Davy utilizó la electrólisis para descubrir varios metales entre los que estaban potasio, sodio, calcio, bario y magnesio. Berzelius propuso un modelo que explicaba la afinidad para compuestos inorgánicos sencillos que consistía en una atracción entre las componentes negativa y positiva de un compuesto, introduciendo el concepto de *enlace iónico*.¹⁰ Posteriormente, las teorías de Davy y Berzelius serían sustituidas por las teorías de Edward Frankland y Friedrich August Kekule entre otros, lo que daría lugar al concepto de “valencia”.

A comienzos del siglo XX, Thomson descubre el electrón, lo que generará una imagen más clara de la estructura atómica. Estos hechos llevarían a la segunda revolución, “la revolución de la estructura atómica”, que culminaría con la hipótesis de Lewis del enlace de pares de electrones en 1916.¹¹ Le seguirá la reformulación de las ideas de Lewis según la teoría de la mecánica cuántica, donde hay que destacar los trabajos de Pauling,¹² Slater,¹³ y otros.

Así pues queda clara la dirección que ha tomado la química, primero hacia la física y posteriormente introduciéndose en otras ciencias. Dice Shaik sobre esto: “la actividad actual de la comunidad química en el descubrimiento de cuestiones fundamentales del enlace, nuevas características de enlace, etc, no es excesivamente intensa. Pareciera que los químicos han abandonado su territorio como si todo sobre el enlace fuera conocido y entendido”. Partiendo de esta premisa, hemos querido retomar esa idea inicial de la química que era capaz de explicar la naturaleza de la atracción de diferentes sustancias y cómo se combinaban.

2. Objetivos

El trabajo de esta tesis comprende una variedad de problemas químicos directamente relacionados con situaciones inusuales de enlace en moléculas. Estos temas se pueden agrupar en dos líneas bien definidas: la aplicación de las *medidas de pseudosimetría* a los orbitales moleculares y otra línea más general que engloba diferentes casos particulares de enlace químico a estudiar.

La metodología utilizada, el *análisis de pseudosimetría de los orbitales moleculares* por medio de las *medidas de representación irreducible* propuestas recientemente, es un trabajo previo realizado en el grupo.¹⁴⁻¹⁵ Se ha desarrollado un algoritmo para cuantificar el contenido de pseudosimetría de un objeto. Las expresiones matemáticas obtenidas permiten descomponer los orbitales moleculares en términos de representaciones irreducibles de cualquier grupo puntual de simetría de referencia. Esta metodología será de gran utilidad a lo largo de la tesis para facilitar la comprensión de algunos de los problemas que se van a analizar. Así pues, dentro del marco de las medidas de pseudosimetría, es de gran interés comprender cómo varían los orbitales moleculares de complejos tetracoordinados de metales de transición con geometrías a lo largo del camino de interconversión entre el cuadrado y el tetraedro. Para ello se ha planteado cómo sus orbitales moleculares pueden expresarse en términos de representaciones de ambos grupos de simetría tetraédrico y tetragonal (figura 1).

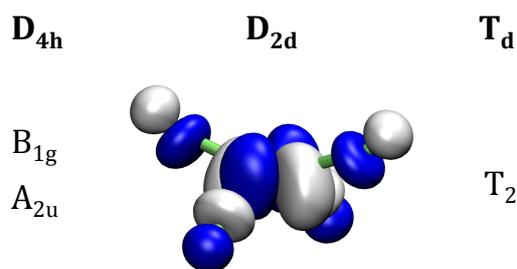


Figura 1. Representaciones del OM del tipo x^2-y^2 del anión $[NiF_4]^{2-}$ en una geometría planocuadrada y tetraédrica intermedia a lo largo del camino de planarización, en términos de las representaciones irreducibles respecto de los grupos puntuales D_{4h} y T_d .

Así, el objetivo de un capítulo de esta tesis es poder expresar la contribución del OM del tipo x^2-y^2 , b_{1g} (t_2), en geometrías intermedias e identificar la mezcla y/o hibridación con otros OM al perderse la simetría tetragonal (o tetraédrica).

Otra aplicación de esta metodología tiene como objetivo el análisis cualitativo de la variedad de distorsiones que operan en el sistema π de arenos puente con carácter aniónico (figura 2). El análisis de la mezcla orbital producida por estas distorsiones se ha realizado de manera directa por un análisis de pseudosimetría de los HOMOs de las conformaciones distorsionadas. Los sistemas a estudiar incluyen aductos de Li^I o Y^{III} con benceno, así como derivados sustituidos con grupos trimetilsililo en el primer caso. Un análisis de los datos estructurales de una variedad de ligandos areno dianiónicos y tetraaniónicos coordinados a metales de transición en distintos modos puente se corresponde con las

principales tendencias encontradas en nuestro estudio computacional para el benceno y los dianiones de benceno sustituidos con grupos trimetilsililo, permitiendo una clasificación de los diferentes motivos estructurales encontrados en la bibliografía.

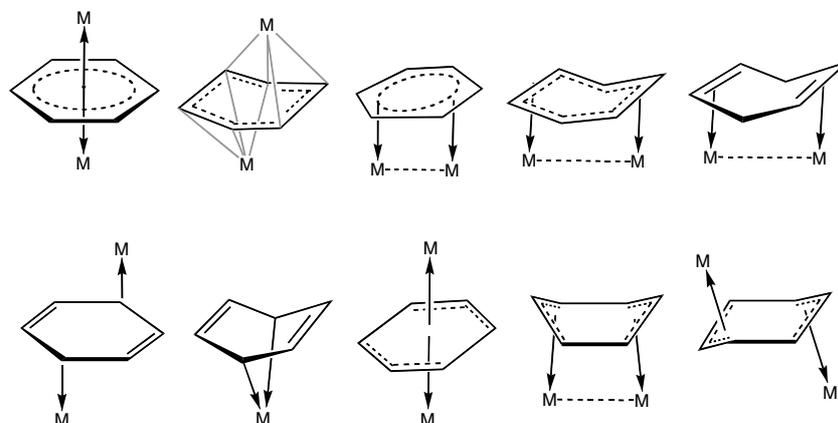


Figura 2. Representació esquemática de las diferentes geometrías experimentales que existen para arenos puente en complejos metálicos.

También se ha abordado un estudio computacional y un análisis estructural de la coordinación de arenos a metales de transición en modos de baja hapticidad (η^1 y η^2), incluyendo un análisis de pseudosimetría de los orbitales moleculares y la introducción de un mapa de hapticidades que hace evidente los diferentes grados de hapticidades intermedias. Los cálculos en complejos modelo $[\text{Pt}^{\text{II}}\text{L}_3(\text{C}_6\text{H}_6)]$ (figura 3) han revelado una preferencia por el modo η^2 , mientras que la coordinación η^1 es un estado de transición de baja energía para un desplazamiento haptotrópico. La unión del areno a un grupo lateral que está coordinado al metal introduce restricciones geométricas, que resultan en hapticidades intermedias entre uno y dos.

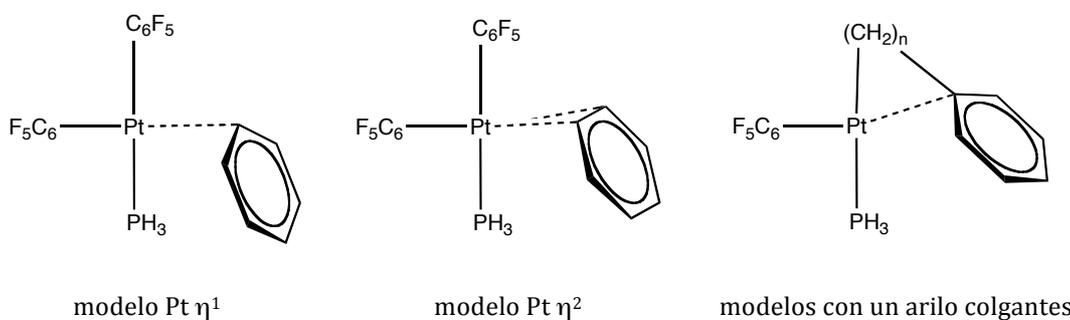


Figura 3. Modelos computacionales utilizados para investigar las coordinaciones η^1 y η^2 de un anillo fenilo a un solo átomo metálico ($n = 1-3$).

Para aclarar la naturaleza de la interacción Mo-C_{areno} en complejos terfenilo con enlaces cuádruples (figura 4), se ha realizado un estudio computacional que nos ha revelado que esta interacción compensa la insaturación coordinativa y electrónica de uno de los átomos de molibdeno de estos complejos, pero parece que es débil en términos de compartición de densidad electrónica entre los átomos de Mo y C_{areno} y no parece tener un efecto apreciable en la distancia de los enlaces Mo-Mo, Mo-X y Mo-L presentes en estas moléculas.

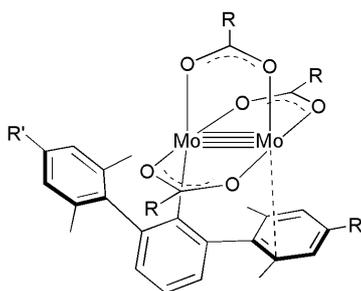


Figura 4. Representación esquemática de los complejos de molibdeno con enlace cuádruple que presentan interacciones M-C_{areno}.

Por otra parte, en el novedoso campo de los enlaces quintuples metal-metal ha habido sólo intentos limitados orientados a comprender los factores geométricos y electrónicos que determinan la distancia metal-metal, por ejemplo en complejos dinucleares de Cr con enlace quintuple, de manera que hemos optado por un estudio computacional del efecto que tiene la elección de ligandos sobre el enlace Cr-Cr. Mientras que para ligandos monodentados se ha podido predecir que la distancia Cr-Cr disminuye conforme el ángulo de enlace Cr-Cr-L aumenta, con ligandos bidentados puente la tendencia es la opuesta, dado que esos ligandos con un espaciador entre los átomos donadores favorecen ángulos de enlace mayores y distancias de enlace más largas (figura 5).

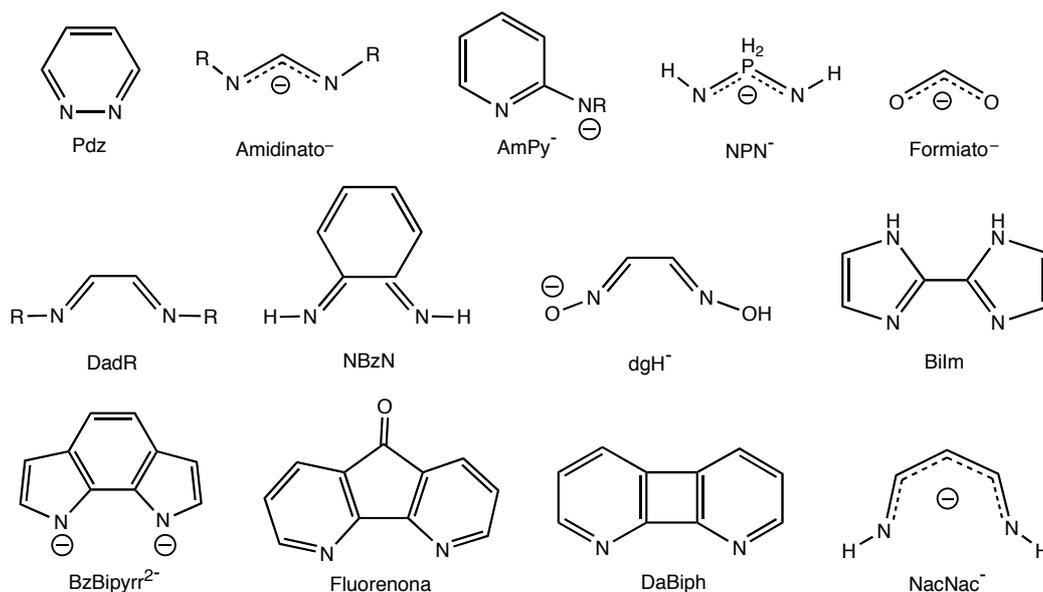


Figura 5. Ligandos utilizados para una exploración computacional de complejos con enlace quíntuple Cr-Cr.

En la última parte de la tesis, hemos realizado un estudio teórico de complejos de hierro(II) coordinados por ligandos de tipo DPPA, $[\text{FeCl}_2(\mathbf{1})]$ y $[\text{FeCl}_2(\mathbf{2})]$, (donde $\mathbf{1}$ es $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{SMe}$ y $\mathbf{2}$ es $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(p\text{-C}_6\text{H}_4)\text{SMe}$ ($\mathbf{2}$)). En ambos compuestos, se ha encontrado que uno de los enlaces Fe-P es inusualmente largo, y se han llevado a cabo cálculos para un conjunto de complejos de fórmula general $[\text{FeCl}_2(\text{SR}_2)\{\text{R}_2^1\text{PN}(\text{R}^2)\text{PR}_2^3\}]$ ($\text{R} = \text{H, Me}$; R^1, R^2 y $\text{R}^3 = \text{H, Me, Ph}$) para entender las razones electrónicas o estéricas de la significativa desviación de la esfera de coordinación del hierro lejos del tetraedro y de la bipirámide trigonal, así como el grado variable de asimetría de los dos enlaces Fe-P de los ligandos PN(R)P.

Por último, se ha dedicado un capítulo a *las medidas de forma de los poliedros de coordinación normalizados*. Dado la íntima relación que existe entre el enlace químico y la estereoquímica, es muy importante poder reconocer fácilmente las distorsiones angulares de un poliedro de coordinación del metal, sin tener en cuenta las distorsiones debidas a diferencias en la longitud de los enlaces. Esto nos ofrecerá una herramienta para el análisis de la estereoquímica alrededor de los átomos que contienen enlaces de distancias muy distintas debido a, e. g., la presencia de enlaces múltiples, patrones de sustitución con átomos de tamaños muy diferentes o la existencia de enlaces secundarios. Para ello, a cada poliedro de coordinación le asociamos un *poliedro de coordinación normalizado* que mantiene la orientación angular de los enlaces átomo central-ligando pero tiene todos los vértices a la misma distancia del centro (figura 6). Ello nos permitirá, entre otras aplicaciones, hacer un

análisis estereoquímico mucho más significativo de complejos de molibdenilo, vanadilo o uranilo.

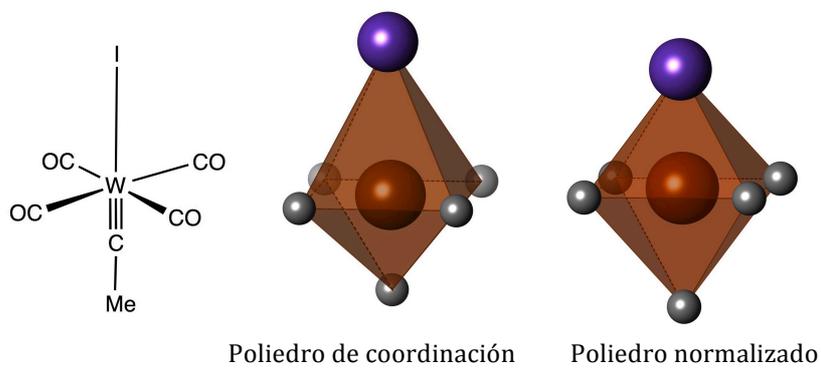


Figura 6. Poliedro de coordinación experimental (centro) y normalizado (derecha) de *trans*-[WMe(CO)₄I].

3. Referencias

1. S. Shaik, *J. Comput. Chem.* **2007**, *28* (1), 51-61.
2. A. Roob, in *The Hermetic Museum: Alchemy and Mysticism*, ed. S. Whiteside, Taschen Verlag GmbH, London, English Translation, **1997**, pp 132-133.
3. R. Myers, *The Basics of Chemistry. Basics of the Hard Sciences*. Greenwood Publishing Group: Westport, CT, **2003**.
4. R. Siegfried, *From Elements to Atoms: A History of Chemical Composition*. American Philosophical Society, Philadelphia, **2002**, p 16.
5. U. Klein, *Ambix* **1995**, *42*, 79-100.
6. B. R. Cohen, *Configurations* **2004**, *12* (1), 41-75.
7. B. Bensaude-Vincent, I. Stengers, in *A History of Chemistry*, ed. D. van Dam, Harvard University Press, Cambridge, English translation, **1996**, pp 69-70.
8. A. M. Duncan, *Ann. Sci.* **1962**, *18*, 177 and 217.
9. A. M. Duncan, Introduction to a facsimile reprint of the translation (London, 1785) of Bergman's "A Dissertation on Elective Attractions. Cass, London, **1969**.
10. W. A. Noyes, *J. Am. Chem. Soc.* **1917**, *39* (5), 879-882.
11. G. N. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **1916**, *38* (4), 762-785.
12. L. Pauling, *Proc. Nat. Acad. Sci.* **1928**, *14* (4), 359-362.
13. J. C. Slater, *Phys. Rev.* **1931**, *37* (5), 481-489.
14. D. Casanova, P. Alemany, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12* (47), 15523-15529.
15. P. Alemany, D. Casanova, S. Alvarez, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14* (33), 11816-11823.