

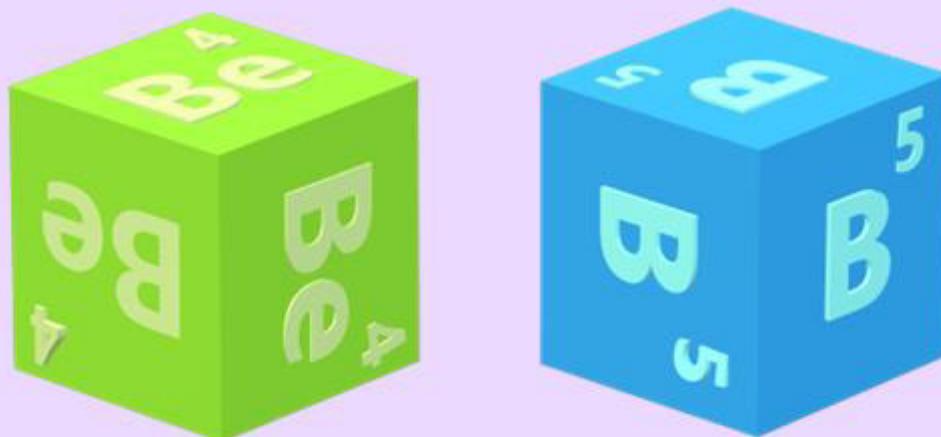


Universitat
de Girona

Doctoral Thesis

Theoretical Study of Metallomimetic Reactions Using Boron And Beryllium Containing Compounds

Daniel Eduardo Trujillo González



2023



Tesis Doctoral:

**Theoretical Study of Metallomimetic Reactions Using Boron And
Beryllium Containing Compounds**

Daniel Eduardo Trujillo González

Supervisado por:

Dr. José Oscar Carlos Jiménez Halla (Director)

Departamento de Química. División de Ciencias Naturales y Exactas. Universidad de Guanajuato

Dr. Gerardo González García (Co-Director)

Departamento de Química. División de Ciencias Naturales y Exactas. Universidad de Guanajuato

Prof. Dr. Miquel Solà i Puig (Director externo)

Instituto de Química Computacional y Catálisis. Facultad de Ciencias. Universitat de Girona

Tutor:

Dr. José Oscar Carlos Jiménez Halla

Este trabajo de tesis es presentado en conjunto para la obtención del grado de
Doctor en Ciencias Químicas por parte de la Universidad de Guanajuato y la
Universitat de Girona

2023

EVALUADORES

Dr. Crispin Silviano Cristóbal Gasga.

Profesor tiempo completo Departamento de Química. División de ciencias Naturales y Exactas. Universidad de Guanajuato.

Dr. Juan Erick Cerpa Calixto.

Profesor tiempo completo Unidad Profesional Interdisciplinaria de Ingeniería Campus Guanajuato del Instituto Politécnico Nacional.

Dr. Luis Manuel Orozco Castellanos.

Profesor tiempo completo Departamento de Farmacia. División de Ciencias Naturales y Exactas. Universidad de Guanajuato.

Dr. José Eduardo Báez García.

Profesor tiempo completo Departamento de Química. División de ciencias Naturales y Exactas. Universidad de Guanajuato.

Dr. Oracio Serrano Torres.

Profesor tiempo completo Departamento de Química. División de ciencias Naturales y Exactas. Universidad de Guanajuato.

Dra. Delia Paulina Rodríguez Garnica.

Posdoctorante Departamento de Química. División de ciencias Naturales y Exactas. Universidad de Guanajuato.

Dr J. Oscar C. Jiménez Halla, Dr. Gerado González, from University of Guanajuato; and Prof. Dr. Miquel Solà i Puig from the University of Girona,

WE DECLARE:

That the thesis entitled “Theoretical Study of Metallomimetic Reactions Using Boron And Beryllium Containing Compounds”, presented by Daniel E. Trujillo González to obtain a doctoral degree, has been completed under our supervision and meets the requirements to opt for an International Doctorate.

For all intents and purposes, we hereby sign this document.

Signature



Dr. J. Oscar C. Jiménez Halla



Dr. Gerardo González García



Prof. Dr. Miquel Solà i Puig

Guanajuato, 26 de Julio de 2023

Girona, 25 de Julio de 2023

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, agradezco a Dios, mis padres, Carlos y Constanza, hermanos, cuñados y sobrinos por estar en todo este proceso y ser un apoyo incondicional. A los doctores Oscar Jiménez, Gerardo González y Miquel Solà por la confianza que depositaron en mí, enseñándome, ampliando mis horizontes, y preparándome como investigador y persona. Cada uno, a su manera, me mostro la química desde ángulos diferentes. Al Dr. Pablo Martínez y familia, por ser un consejero, un maestro en la academia y lo personal. A la Dra. Emilbus Uribe y familia por su formación y enseñanzas. Al Dr. Aldo y familia los cuales me brindaron un hogar.

Gracias al comité evaluador, sus comentarios y revisiones han hecho que este tuviese un mejor desarrollo. A las universidades de Guanajuato y Girona, especialmente al posgrado en Química y al Institut de Química Computacional i Catàlisi (IQCC) por abrirme sus puertas. Al CONACYT, DAIP e IQCC por la financiación otorgada la cual me permitió realizar este posgrado. A México, una segunda casa, un segundo hogar.

También a L. Lugo, I. Díaz, J. Ibarra, J. Rangel, A. Álvarez, O. González, D. Falcón, F. Pino, M. Ayala, J. Gómez, L. Barón, M. Villar, D. Cortes, A. Miranda, D. Guinea, E. Burgos, L. Guerrero, L. Lemus, N. Quezada, L. Quezada, L. Rodríguez, M. Fragosó, D. Vargas, S. López, M. Ortíz, M. Ortíz, D. Arias, J. Herrera, M. Báez, N. Durán, N. Duarte, C. Gutiérrez, C. Cadavid, G. Monroy y especialmente a Z. González, que siempre estuvieron en las buenas y en las malas, mis amigos de la USTA, a mis amigos del CAN, P. Huertas, B. Corzo, D. Vacca, D. Martínez. M. Puentes, J. Salazar, S. Gutiérrez, S. Rivera, L. Riveros, J. Alban y A. Osorio, fueron todo un apoyo emocional. A los miembros del IQCC por los agradables momentos del café. Dr. J Luis, Dr. L. Blancafort, Dr. F. Feixas, P. Besalú, G. George, S. Escayola, D. Masó, E. Sabater, A. Soto, J. Duran y A. J. Stasyuk.

Este agradecimiento será eterno, porque en donde esté los llevo y no olvidaré quienes fueron, que hicieron y ese grano de arena que hoy me componen, Incluso las personas que no están (por diversos motivos) hicieron su aporte. Espero seguir aprendiendo para poder darles lo mejor de mí, esto el aprendizaje no llega a su fin y espero poder seguir compartiendo nuevas etapas con ustedes.

ACRÓNIMOS

| | |
|--|--|
| CB | Compuestos de boro. |
| TM | Metal de transición (TM, siglas en inglés). |
| CBe | Compuestos de berilio. |
| CAAC | Alquilaminocarbenos cíclicos. |
| NHC | Carbenos N-heterocíclicos. |
| DFT | Teoría de los Funcionales de la Densidad (siglas en inglés). |
| HOMO | Orbital Molecular más Alto Ocupado (siglas en inglés). |
| LUMO | Orbital Molecular más Bajo Desocupado (siglas en inglés). |
| BL/AL | Base de Lewis/Base de Lewis. |
| PFL | Par Frustrado de Lewis. |
| CDC | Carbodicarbenos. |
| QTAIM | Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas (siglas en inglés). |
| Dip | 2,6-diisopropilfenil. |
| Mes | 2,4,6-trimetilfenil/mesitilo. |
| Dep | 2,6-Et ₂ C ₆ H ₃ . |
| Dur | 2,3,5,6-tetrametilfenil. |
| iPir | 1,3-diisopropil. |
| Mes* | 2,4,6-tri-ter-butilfenil. |
| Bediene | dietilentriamina de berilio. |
| PSC | fosfino(silil)carbeno. |
| Be((NHMe ₂) ₃) | trisdimetilamina. |
| ADF | Amsterdam Density Functional (siglas en inglés). |
| BMes | Mesitilborileno. |
| BMpyr | Mesitilpiridinborileno. |
| Pyr | Piridina (abreviación en inglés). |
| EDA | Energy Decomposition Analysis (siglas en inglés). |
| ASM | Activation Strain Model (siglas en inglés). |
| NICS | Nucleus-independent chemical shift (siglas en inglés). |
| MCI | Multicenter index (siglas en inglés). |

| | |
|-----|--|
| IBO | Intrinsic Bond Orbitals (siglas en inglés). |
| ISE | Isomerization Stabilization Energies (siglas en inglés). |
| EOS | Effective Oxidation States (siglas en inglés). |
| MO | Molecular Orbital (siglas en inglés). |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1.1 Abundancia de los elementos en la corteza terrestre: (a) grupo 2 y (b) grupo 13. Abundancia medida en ppm por masa. ^[1] | 19 |
| Figura 1.2 Estructura del B ₂ H ₆ , donde la distancia entre los boros es de 1.77 Å. ^[12] | 20 |
| Figura 1.3 Diferentes especies de boro. | 20 |
| Figura 1.4 Reducción de tetraaminoboranos para formar el doble enlace boro-boro. ^[14] | 20 |
| Figura 1.5 (a) Reacción para la obtención del diboreno. (b) Tipos de diborenos sintetizados. ^[16,17] | 21 |
| Figura 1.6 (a) Reacción para la obtención del borano estabilizado por carbeno. (b) Mecanismo de activación de enlace C-H. ^[19] | 22 |
| Figura 1.7 (a) Geometría del diboreno, en paréntesis valores experimentales reportados. (b) Geometría del diborino. ^[20] | 23 |
| Figura 1.8 Representación de la geometría del (a) diborano. (b) diboreno y (c) diborino. ^[21] | 23 |
| Figura 1.9 Esquema de la coordinación de los diferentes carbenos. ^[22] | 24 |
| Figura 1.10 Síntesis de diboreno y diborino, donde Dip = 2,6-diisopropilfenil, a partir del tetrabromodiborano estabilizado con NHCs. ^[24] | 24 |
| Figura 1.11 Ejemplificación de la activación de enlaces y fijación de pequeñas moléculas utilizando un PFL. ^[28] | 26 |
| Figura 1.12 Mecanismo propuesto para la hidroaminación utilizando un compuesto de boro. ^[38] | 27 |
| Figura 1.13 Deshidrogenación de boroaminas e inserción de CO. ^[31] | 27 |
| Figura 1.14 Ejemplificación de la activación de enlaces y fijación de pequeñas moléculas utilizando compuestos diboranos, diborenos y diborinos. ^[28] | 28 |
| Figura 1.15 Ejemplificación de la activación de enlaces y fijación de pequeñas moléculas utilizando un compuesto diborino. ^[39] | 28 |
| Figura 1.16 Longitudes de enlace C-B y B-B en los diborinos: (a) IDip, (b) SIDip, (c) CAAC. ^[40] | 29 |
| Figura 1.17 Hidroboración de diborinos. ^[41] | 29 |
| Figura 1.18. Ejemplificación de la activación de enlaces y fijación de pequeñas moléculas utilizando un compuesto que contiene un centro de boro. ^[28] | 30 |
| Figura 1.19 Sililación del enlace C-H aromático con hidrosilanos catalizados por un compuesto de boro. ^[30] | 30 |
| Figura 1.20 Activación de enlace H-H utilizando un compuesto de boro. ^[42] | 31 |
| Figura 1.21 Inserción de N ₂ en un borano. ^[43] | 31 |
| Figura 1.22 (a) Estructura de berilio donde se forma un enlace dihidrógeno. (b) Estructura del berilio tetracoordinado. ^[55] | 32 |
| Figura 1.23 Geometrías optimizadas para los BeL ₃ . (a) L = CO, (b) NHC y (c) PMe ₃ . ^[56] | 33 |
| Figura 1.24 Compuesto de berilio y diferentes carbenos N-heterocíclicos. ^[57] | 33 |
| Figura 1.25 Síntesis del L ₂ Be. ^[58] | 34 |
| Figura 1.26 Descomposición termal del dibenzoberilol estabilizado con CAAC. ^[62] | 37 |
| Figura 2.1 Orbital molecular ocupado más alto (HOMO) y orbital molecular desocupado más bajo (LUMO). Fuente: tomado de la referencia. ^[72] | 47 |
| Figura 2.2 Esquema que se sigue en un análisis de la descomposición de la energía de un complejo AB entre sus fragmentos A y B. | 54 |
| Figura 3.1 Mecanismo de homoacoplamiento de 1 a 2a calculado al nivel ω-B97XD/(6-311G(d,p),LANL08d), utilizando como solvente benceno. | 58 |
| Figura 3.2 Mecanismo de reacción basado en el ataque del radical boril al grupo arilo calculado al nivel ω-B97XD/(6-311G(d,p),LANL08d), utilizando como solvente benceno. | 59 |

| | |
|---|----|
| Figura 3.3 Mecanismo de reacción basado en el borileno, conversión de 1 a 3a calculado al nivel ω -B97XD/(6-311G(d,p),LANL08d), utilizando como solvente benceno..... | 60 |
| Figura 3.4 Mecanismo de reacción de 3a a 2a calculado al nivel ω -B97XD/(6-311+G(2d,p),LANL08d) utilizando como solvente al benceno. | 61 |
| Figura 3.5 Mecanismo de reacción de la migración de Int1 a 2a al nivel ω -B97XD/(6-311+G(2d,p),LANL08d)//M06-2X/6-31+G(d), utilizando como solvente benceno..... | 62 |
| Figura 3.6 Ejemplos seleccionados de compuestos con enlaces múltiples Al-Al, P-B y B-B..... | 65 |
| Figura 3.7 Ligandos y boranos estudiados en este trabajo. Gris: C, aqua: Be, blanco: H, azul: N, rojo: O, Verde: F, ámbar: P, naranja: B, caqui: Si. | 67 |
| Figura 3.8 Geometrías optimizadas de los complejos $L \rightarrow BF_3$. Las distancias de enlace dativos (R_e) están en Å, los ángulos (\sphericalangle) se encuentra en grados, las energías de disociación de enlace ($-\Delta E_{BDE}$) en fase gas y las entalpías de disociación de enlace ($-\Delta H_{BDE}$) en DCM están en kcal/mol. Gris: C, aqua: Be, blanco: H, azul: N, rojo: O, Verde: F, ámbar: P, naranja: B, caqui: Si..... | 70 |
| Figura 3.9 Análisis de descomposición de la energía para $L \rightarrow BF_3$: $-\Delta E_{BDE}$ (Azul), ΔE_{prep} (naranja), ΔE_{int} (gris), ΔE_{Pauli} (rojo), ΔE_{elect} (verde), ΔE_{orb} (amarillo) y ΔE_{dis} (morado). Los diferentes ligandos (L) considerados están ubicados en el eje horizontal. Los complejos están ordenados de izquierda a derecha, de mayor a menor en función de la energía de disociación de enlace. | 72 |
| Figura 3.10 Geometrías optimizadas de los complejos $L \rightarrow BMe_3$. Las distancias de enlace dativos (R_e) están en Å, los ángulos (\sphericalangle) se encuentra en grados, las energías de disociación de enlace ($-\Delta E_{BDE}$) en fase gas y las entalpías de disociación de enlace ($-\Delta H_{BDE}$) en DCM están en kcal/mol. Gris: C, aqua: Be, blanco: H, azul: N, rojo: O, Verde: F, ámbar: P, naranja: B, caqui: Si..... | 73 |
| Figura 3.11 Análisis de descomposición de la energía para $L \rightarrow BMe_3$: $-\Delta E_{BDE}$ (Azul), ΔE_{prep} (naranja), ΔE_{int} (gris), ΔE_{Pauli} (rojo), ΔE_{elect} (verde), ΔE_{orb} (amarillo) y ΔE_{dis} (morado). Los diferentes ligandos (L) considerados están ubicados en el eje horizontal. Los complejos están ordenados de izquierda a derecha, de mayor a menor en función de la energía de disociación de enlace. | 75 |
| Figura 3.12 (izquierda) ASM y (derecha) EDA para los $L \rightarrow BF_3$ (línea punteada de triángulos) y $L \rightarrow BMe_3$ (línea continua de cuadrados), calculados con el nivel de teoría PBE0-D3(BJ)/TZ2P. $-\Delta E_{BDE}$ (Azul), ΔE_{prep} (naranja), ΔE_{int} (gris), ΔE_{Pauli} (rojo), ΔE_{elect} (verde), ΔE_{orb} (amarillo) y ΔE_{dis} (morado). | 78 |
| Figura 3.13 Correlaciones entre (a) $-\Delta E_{BDE}$ e IE, (b) $-\Delta E_{BDE}$ y GAP_{H-L} , (c) $-\Delta E_{BDE}$ y el factor S^2/GAP_{H-L} , y (d) ΔE_{orb} y el factor S^2/GAP_{H-L} . Puntos naranja para los aductos BMe_3 y puntos azules para los aductos BF_3 | 79 |
| Figura 3.14 Diborinos estudiados. Longitudes de enlace L-B en Å, Orden de enlace de Mayer (MBO)(electrones), y $-\Delta E_{BDE}$ y $-\Delta G_{BDE}$ (en DCM) en kcal/mol. Gis: C, aqua: Be, blanco: H, azul: N, rojo: O, naranja: B. | 81 |
| Figura 3.15 Geometrías de equilibrio (en Å y grados) y energías de disociación de enlace homolítico electrónico (en kcal/mol) de los enlaces B-B en B_2^{**} , $B_2(H_2O)_2$, $B_2(NH_3)_2$, $B_2H_2^{**}$, $B_2H_2(OH_2)_2$ y $B_2H_2(NH_3)_2$. Calculado al nivel de teoría ZORA-BLYP-D3(BJ)/TZ2P..... | 86 |
| Figura 3.16 a) ASM y b) EDA (en kcal/mol) en función de la longitud del enlace B-B mientras se mantienen congelados los fragmentos B-H en la geometría optimizada $B_2H_2^{**}$. La energía de dispersión es insignificante y, por lo tanto, ahora se muestra. Calculado en ZORA-BLYP-D3(BJ)/TZ2P. | 89 |
| Figura 3.17 a) ASM y b) energía de interacción orbitalica (en kcal/mol) en función de la longitud del enlace B-B mientras se mantienen congelados los fragmentos B(H)L. Calculado al nivel de teoría ZORA-BLYP-D3(BJ)/TZ2P. | 91 |
| Figura 3.18 Compuestos de berilios reportados con diferentes ligandos..... | 94 |
| Figura 3.19 Geometrías optimizadas al nivel de teoría ω B97X-D/def2-SVPP. | 98 |

| | |
|--|-----|
| Figura 3.20 EDA calculado al nivel de teoría BLYP-D3(BJ)/TZ2P// ω B97X-D/def2-SVPP. Todas las energías están en kcal/mol. | 99 |
| Figura 3.21 Orbitales intrínsecos de Enlace (IBO) calculados al nivel ω B97X-D/def2-SVPP. | 99 |
| Figura 3.22 Mecanismo de reacción calculado al nivel de teoría ω B97X-D/def2-TZVP(SMD:tolueno)// ω B97X-D/def2-SVPP. X = F (verde), Cl (rosa), Br (café) y I (morado). | 101 |
| Figura 3.23 Mecanismo de reacción calculado al nivel de teoría ω B97X-D/def2-TZVP(SMD:tolueno)// ω B97X-D/def2-SVPP. X = F (verde), Cl (rosa), Br (café) y I (morado). | 102 |
| Figura 3.24 Mecanismo de reacción calculado al nivel de teoría ω B97X-D/def2-TZVP(SMD:tolueno)// ω B97X-D/def2-SVPP. X = F (verde), Cl (rosa), Br (café) y I (morado). | 103 |
| Figura 3.25 Mecanismo de reacción calculado al nivel de teoría ω B97X-D/def2-TZVP(SMD:tolueno)// ω B97X-D/def2-SVPP. X = F (verde), Cl (rosa), Br (café) y I (morado). | 104 |
| Figura 3.26 Mecanismo de reacción calculado al nivel de teoría ω B97X-D/def2-TZVP(SMD:tolueno)// ω B97X-D/def2-SVPP. X = F (verde), Cl (rosa), Br (café) y I (morado). | 106 |
| Figura 3.27 Mecanismo de reacción calculado al nivel de teoría ω B97X-D/def2-TZVP(SMD:tolueno)// ω B97X-D/def2-SVPP. X = F (verde), Cl (rosa), Br (café) y I (morado). | 107 |

LISTA DE ESQUEMAS

| | |
|--|-----|
| Esquema 1.1 Configuración electrónica del berilio, el boro y sus posibles especies. L es un ligando σ -donador y R es un sustituyente. | 18 |
| Esquema 1.2 Ejemplos de reacciones de activación de enlaces E-E' utilizando CBs. ^[28] | 25 |
| Esquema 1.3 (a) Síntesis del bisdiimidosulfonato de Berilio. (b) Síntesis del bisamidinato de Berilio. (c) y (d) Reacción de eliminación de alcanos. ^[60] | 34 |
| Esquema 1.4 Síntesis de los compuestos 1 a 6 . Mes=mesitilo, Dep=2,6-dietilfenil, Dip=2,6-diisopropilfenil. ^[61] | 35 |
| Esquema 1.5 Síntesis de los compuestos 7 a 15 . Mes=mesitilo, Dep=2,6-dietilfenil, Dip=2,6-diisopropilfenil. ^[61] | 37 |
| Esquema 1.6 Síntesis de los compuestos 17 y 18 (a) utilizando dióxido de carbono y (b) monóxido de carbono. ^[63] | 38 |
| Esquema 1.7 Preparación del compuesto de berilio 21 . Dip = 2,6-diisopropilfenil. ^[64] | 39 |
| Esquema 3.1 Reducción directa y paso a paso de borano a diboreno a través del intermediario Borirano-Borano. | 57 |
| Esquema 3.2 Interacción entre el LUMO del borano y el HOMO de la amina que conduce a la formación del aducto ácido/base de Lewis. | 66 |
| Esquema 3.3 Formación paso a paso de a) $B_2H_2^{**}$ b) B_2L_2 y c) $B_2H_2L_2$ (L = H_2O , NH_3). | 85 |
| Esquema 3.4 Diagrama de orbitales moleculares para la valencia de las reacciones a) $B^* + B^* \rightarrow B_2^{**}$ y b) $B_2^{**} + H_2 \rightarrow B_2H_2^{**}$ | 87 |
| Esquema 3.5 Diagrama de orbitales moleculares para la valencia de las reacciones a) $B_2^{**} + L_2 \rightarrow B_2L_2^{**}$ y b) $B_2H_2^{**} + L_2 \rightarrow B_2H_2L_2^{**}$ | 90 |
| Esquema 3.6 Activación de enlaces reportadas en este trabajo (a) utilizando el $(CAAC)_2Be$ y (b) utilizando anillos heterocíclicos de berilio de cinco miembros. | 96 |
| Esquema 3.7 reducción del $NtBuNtBuBeBr_2$ a $NtBuNtBuBe$ | 100 |

LISTA DE TABLAS

| | |
|--|----|
| Tabla 3.1 Energías de disociación de los complejos $L \rightarrow BX_3$ calculados con el método de cúmulos acoplados de orbitales naturales de pares locales basados en el dominio (DLPNO-CCSD(T)/def2-TZVPPD) y el método PBE0-D3(BJ)/TZ2P. Valores en kcal/mol. | 71 |
| Tabla 3.2 Energía de disociación de enlace para diborinos, $-\Delta E_{BDE:B-B}$, calculados con las energías del estado base para cada fragmento BL (L = ligando). $-\Delta E_{BDE:B-B}$ en kcal/mol. Todos los valores calculados al nivel de teoría PBE0-D3(BJ)/TZ2P..... | 80 |
| Tabla 3.3 Energías relativas en kcal/mol, calculados al nivel de teoría $\omega B97X-D/def2-SVPP$ | 97 |

ARTÍCULOS PUBLICADOS

Relacionados con el tema de tesis

Alexander Hermann, Merle Arrowsmith, Daniel E. Trujillo-González, J. Oscar C. Jimenez-Halla, Alfredo Vargas, Holger Braunschweig, Trapping of a Borirane Intermediate in the Reductive Coupling of an Arylborane to a Diborene, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 5562-5567.

Daniel E. Trujillo-González, Gerardo González-García, Trevor A Hamlin, F Matthias Bickelhaupt, Holger Braunschweig, J Oscar C Jiménez-Halla, Miquel Solà, The Search for Enhanced σ -Donor Ligands to Stabilize Boron-Boron Multiple Bonds, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2023**, e202200.

Daniel E. Trujillo-González, Gerardo González García, J. Oscar C. Jiménez-Halla, Miquel Solà, Beryllium Compounds for the Carbon–Halogen Bond Activation of Phenyl Halides: The Role of Non-Innocent Ligands, *Dalton Tans.* **2023**. Aceptado. DOI: 10.1039/D3DT02251J.

Colaboraciones

Satkar Yuvraj, Wröbel Kazimirez, Daniel E. Trujillo-González, Rafael Ortiz-Alvarado, J. Oscar C. Jiménez-Halla, César R. Solorio-Alvarado, The Diaryliodonium(III) Salts Reaction With Free-Radicals Enables One-Pot Double Arylation of Naphthols, *Front. Chem.*, **2020**, 8, 563470.

Emilbus A. Uribe, María C. Ramírez-Romero y Daniel E. Trujillo-González, Estudio teórico y quimiotopológico de sustancias químicas TMO_n (TM=Sc–Zn y n=1–4), Ediciones USTA, **2020**, e-isbn: 978-958-782-362-2.

ÍNDICE

| | |
|--|-----|
| RESUMEN DE LA TESIS..... | 15 |
| RESUM DE LA TESI | 16 |
| SUMMARY OF THE THESIS | 17 |
| CAPÍTULO 1. QUÍMICA DEL BORO Y DEL BERILIO..... | 18 |
| 1.1 Los Compuestos de Boro..... | 19 |
| 1.1.1 Comportamiento metalomimético del boro | 25 |
| 1.1.1.1 El boro como par frustrado de Lewis..... | 26 |
| 1.1.1.2 Compuestos de boro-boro múltiplemente enlazados | 28 |
| 1.1.1.3 Compuestos mononucleares de boro..... | 30 |
| 1.2 Los compuestos de Berilio | 31 |
| CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO | 40 |
| 2.1 La ecuación de Schrödinger | 40 |
| 2.2 Aproximación de Born-Oppenheimer | 41 |
| 2.3 Método Hartree-Fock..... | 43 |
| 2.4 Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT)..... | 45 |
| 2.4.1 Aproximación Kohn-Sham | 45 |
| 2.4.2 Las ecuaciones de Kohn-Sham-Roothaan y el método de campo auto consistente (SCF)..... | 47 |
| 2.4.3 Conjunto Base | 49 |
| 2.5 Teoría del estado de transición | 50 |
| 2.6 Orbitales Intrínsecos de Enlace..... | 50 |
| 2.7 Análisis de descomposición de la Energía (EDA)..... | 52 |
| CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN..... | 56 |
| 3.1 Acoplamiento reductivo de un dihaloarilborano NHC estabilizado | 56 |
| 3.2 Estudio teórico de la interacción Acido-Base de Lewis para mejorar el enlace múltiple Boro–Boro | 63 |
| 3.3 Diborinos versus Diborenos, análisis del enlace múltiple. | 83 |
| 3.4 Estudio computacional de la activación del enlace X-Ph (X= F, Cl, Br, I) utilizando compuestos de berilio..... | 92 |
| CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES | 108 |
| REFERENCIAS | 110 |
| ANEXOS..... | 117 |

RESUMEN DE LA TESIS

En estos tiempos, la química de los elementos del grupo principal ha comenzado a desarrollarse. Por un lado, se encuentra el boro y sus compuestos, que han demostrado poder llevar a cabo reacciones que se creían exclusivas de los metales de transición. A su izquierda se encuentra el berilio, tóxico para la salud, pero esencial en el desarrollo de tecnología, también puede llevar a cabo reacciones similares a los metales de transición.

En esta tesis se estudiaron diferentes aspectos de los compuestos de boro y de berilio, como su formación, estabilización y posibles mecanismos de reacción. En el capítulo 1, se encuentra una revisión sobre los casos en los cuales el boro se comporta como metal de transición y también la química del berilio, sus riesgos y algunas síntesis que se han llegado a realizar. En el capítulo 2, se describen los métodos y la teoría mecanocuántica utilizada en el desarrollo de este trabajo.

El capítulo 3, se divide en tres secciones. La primera, es un trabajo en el cual se calculó el mecanismo de reacción para la obtención de diborenos, el cual concuerda con lo reportado experimentalmente. En la segunda sección, se estudió de forma teórica las interacciones entre boranos (BX_3 , $X = F$ o Me) y ligandos σ -donadores en sistemas modelos $L \rightarrow BX_3$ utilizando el análisis de descomposición de la energía (EDA). Finalmente, la tercera sección contiene el estudio computacional de activaciones de enlace $X-Ph$ utilizando compuestos de berilio: dos obtenidos experimentalmente y cuatro propuestos a partir del experimental. En el capítulo 4 se encuentran las conclusiones para cada uno de los trabajos desarrollados.

RESUM DE LA TESI

En aquest temps, la química dels elements del grup principal ha començat a desenvolupar-se. D'una banda, hi es troba el bor i els seus compostos, que han demostrat poder dur a terme reaccions que es creien exclusives dels metalls de transició. A la seva esquerra, hi es troba el Beril·li, tòxic per a la salut, però essencial en el desenvolupament de tecnologia, també en pot dur a terme reaccions similars als metalls de transició.

En aquesta tesi es van estudiar diferents aspectes dels compostos de bori i beril·li, com la seva formació, estabilització i possibles mecanismes de reacció. Al capítol 1, hi es troba una revisió sobre els casos en què el bor es comporta com a metall de transició. També s'en descriu la química del beril·li, els seus riscos i algunes síntesis que s'han realitzat. Al capítol 2, s'expliquen els mètodes i la teoria mecano-quàntica utilitzada en el desenvolupament d'aquest treball.

El capítol 3 es divideix en tres seccions. La primera és un treball en el què es va calcular el mecanisme de reacció per l'obtenció de diborans, el qual concorda amb el que s'ha reportat experimentalment. A la segona secció, s'estudien de forma teòrica les interaccions entre borans (BX_3 , $X = F$ o Me) i lligands σ -donants en sistemes models $L \rightarrow BX_3$ utilitzant l'anàlisi de descomposició de l'energia (EDA). Finalment, la tercera secció conté l'estudi computacional d'activacions d'enllaç X-Ph utilitzant compostos de beril·li: dues obtinguts experimentalment i quatre proposats a partir de l'experimental. Al capítol 4 hi es troben les conclusions per a cadascú dels treballs desenvolupats.

SUMMARY OF THE THESIS

Nowadays, the chemistry of main group elements has been developing. On one hand, there is boron and its compounds, which have shown the ability to carry out reactions previously thought to be exclusive for transition metals. To its left, it is beryllium, toxic for health but essential in technology development, also capable of similar reactions for transition metals.

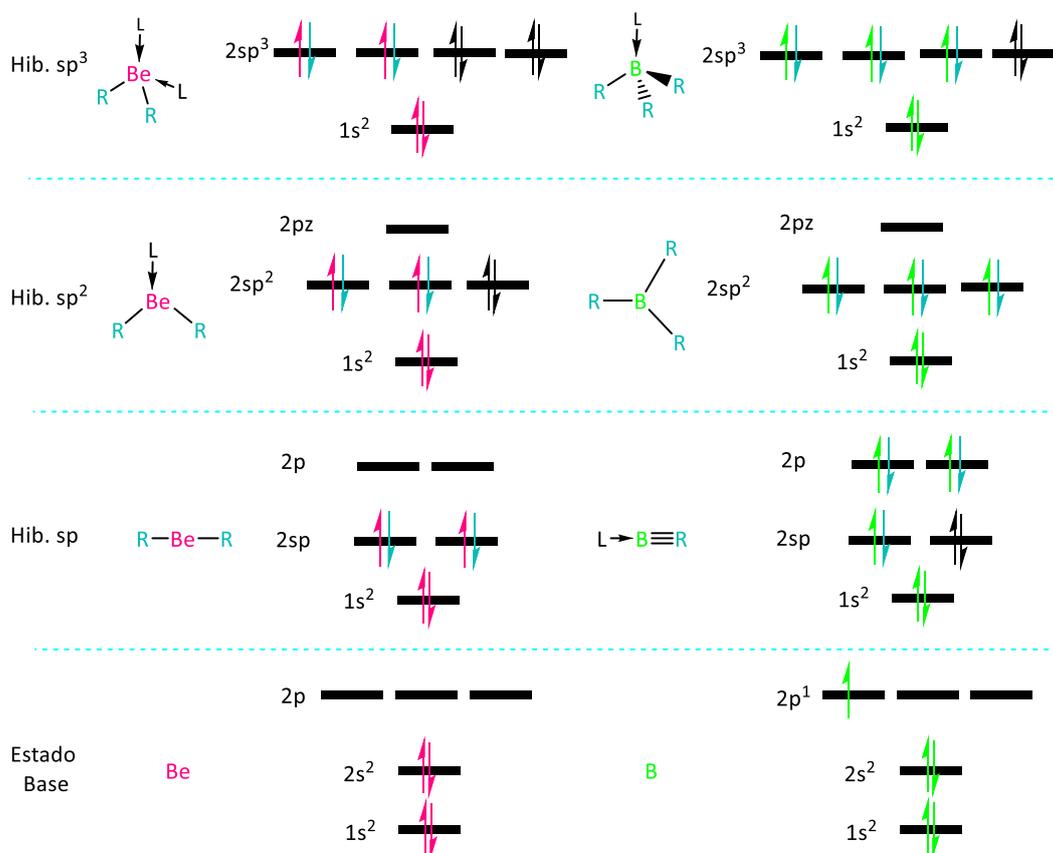
In this work, we studied different aspects of boron and beryllium compounds, such as their formation, stabilization, and possible reaction mechanisms. Chapter 1 presents a review of cases where boron behaves like a transition metal. It also covers beryllium chemistry, its risks, and some performed syntheses. Chapter 2 describes the methods and quantum mechanics theory used in this thesis.

The chapter 3 is divided into three sections. The first involves the computational calculation of the reaction mechanism for obtaining diborenes, which agrees with experimental reports. The second section focuses on the theoretical study of interactions between boranes (BX_3 , $X = F$ or Me) and σ -donor ligands in model systems $L \rightarrow BX_3$ using Energy Decomposition Analysis (EDA). Lastly, the third section contains the computational study of X-Ph bond activations using beryllium compounds: two obtained experimentally and four proposed based on experimental data. Chapter 4 presents the conclusions for each section.

CAPÍTULO 1. QUÍMICA DEL BORO Y DEL BERILIO

En el presente capítulo se abordan los antecedentes de los compuestos de boro (CB), su importancia y los casos donde este tiene un comportamiento comparable con los metales de transición (su comportamiento *metalomimético*). Por otro lado, también se discuten los compuestos de berilio (CBe), las razones que los hacen atractivos y lo que se ha reportado tanto experimentalmente como teóricamente.

El boro es un elemento perteneciente al grupo 13. En su capa de valencia tiene tres electrones, por lo que es electro-deficiente. Es el segundo elemento más abundante en su familia (los icoságenos). Al lado izquierdo del boro, en la Tabla Periódica, se encuentra el berilio, que pertenece al grupo 2 (familia de los alcalinotérreos) y posee dos electrones de valencia y es el elemento menos abundante de su familia (ver Esquema 1.1).



Esquema 1.1 Configuración electrónica del berilio, el boro y sus posibles especies. L es un ligando σ -donador y R es un sustituyente.

El boro se encuentra comúnmente en minerales como el bórax ($\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$) y la kernita ($\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$).^[1] Por otro lado, el berilio se encuentra en la naturaleza como berilo ($\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_3]_6$) y bertrandita ($\text{Be}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2$).^[1]

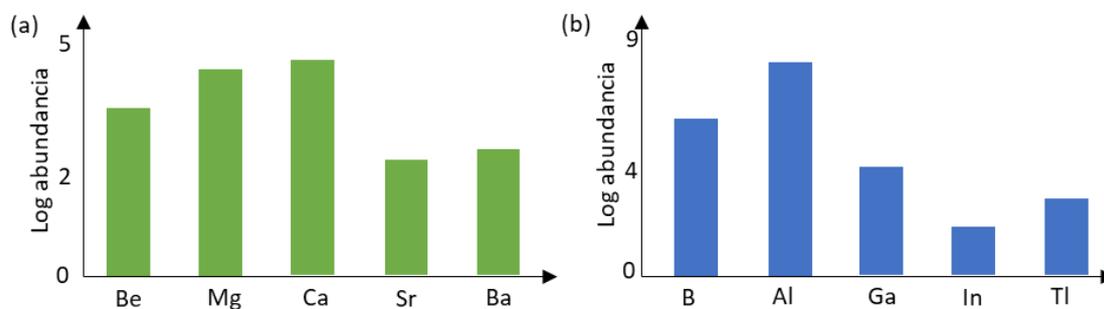


Figura 1.1 Abundancia de los elementos en la corteza terrestre: (a) grupo 2 y (b) grupo 13. Abundancia medida en ppm por masa.^[1]

1.1 Los Compuestos de Boro

Los compuestos de boro (CB), desde su descubrimiento, han captado la atención por su aplicabilidad en química inorgánica, síntesis orgánica, ciencias de materiales y catálisis.^[2-6] Se ha encontrado que polímeros que contienen boro pueden servir como precursores para polimerización, retardantes, componentes para baterías de ión litio e incluso para dispositivos optoelectrónicos,^[7] además de su capacidad de actuar como sensores de iones.^[8]

Dentro de la química de los compuestos de boro (CB), se vienen desarrollando diferentes técnicas y tipos de ligandos para la obtención de compuestos multienlazados.^[9] Dichos compuestos presentan una forma no convencional de enlazarse (n-centros, 2-electrones, $nc-2e$, $n \geq 3$).^[3,10,11] Por ejemplo, Alfred Stock en 1933 publicó un libro respecto a los trabajos que realizó, reportando metodología y resultados sobre los hidruros de boro, donde muestra la forma no convencional de enlazarse de estos compuestos (ver **figura 1.2**).

[12]

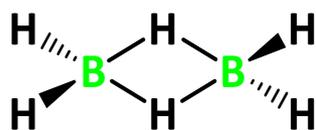


Figura 1.2 Estructura del B_2H_6 , donde la distancia entre los boros es de 1.77 Å. ^[12]

Los compuestos de boro tienen tendencia a formar clústeres tridimensionales. Sin embargo, en algunos casos se han encontrado compuestos que tienen más de dos átomos de boro enlazados entre sí y concatenados (B-B-B) con enlaces de 2c-2e de forma similar a la que se encuentran los hidrocarburos.^[10] A diferencia de los hidrocarburos alifáticos, los enlaces B-B dobles y triples son poco habituales en los compuestos de boro (ver **Figura 1.3**) y, por ello, la caracterización de compuestos con enlaces B-B múltiples es de gran interés en la química actual.

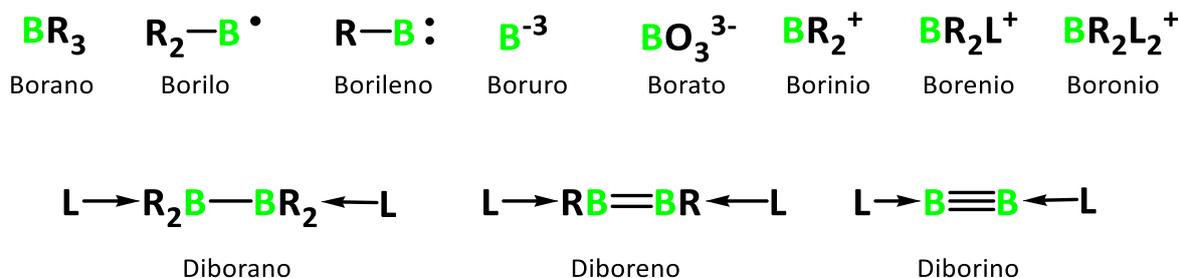


Figura 1.3 Diferentes especies de boro.

En 1992, Moezzi *et al.* llevaron a cabo la reacción del $Br(Me_2N)BB(NMe_2)Br$ con dos equivalentes de PhLi en hexano, obteniendo $[Ph(Me_2N)BB(NMe_2)Ph]$.^[13] Después, adicionaron Li en exceso en éter etílico/tetrahidrofurano y obtuvieron un diborano dianiónico $[Ph(Me_2N)BB(NMe_2)Ph]^{2-}$, el cual presenta un enlace doble entre los boros, un diboreno.^[13] Posteriormente, Nöth y colaboradores, a partir del $R_2N(Me_2N)BB(NMe_2)NR_2$ (NR = pirrolil, indolil y carbazolil), dos equivalentes de litio, éter etílico y tolueno, produjeron el compuesto dianiónico con el doble enlace entre los boros (ver **Figura 1.4**).^[14]

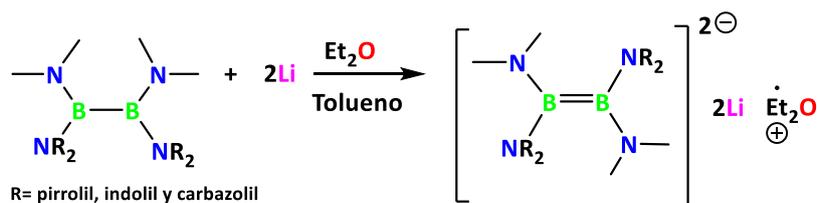


Figura 1.4 Reducción de tetraaminoboranos para formar el doble enlace boro-boro.^[14]

Papakondylis y colaboradores estudiaron de forma teórica los sistemas del tipo B-Ng (Ng = He, Ne, Ar, Kr) con multiplicidad 4, los sistemas B-L (L = CO, CS, N₂) dobles y cuadrupletes y L'-B-B-L' (L' = Ar, Kr, CO, CS, N₂) singuletes, utilizando un nivel de teoría CCSD(T)/cc-PVQZ en MOLPRO 2002.^[15] Como resultado, observaron que las longitudes de los enlaces B-Ng varían entre 1.42 a 2.77 Å, mientras que para los cuadrupletes, las distancias boro ligando (B-L) van de 1.39 a 1.46 Å. Finalmente, para los sistemas L'-B-B-L' las longitudes de enlaces B-B oscilan entre 1.39 a 1.48 Å. Además, estos autores afirmaron que el enlace B-L es de carácter dativo a consecuencia de la transferencia de carga del ligando al orbital 2p_z del boro.^[15]

En el 2007, Robinson *et al.* obtuvieron el primer CB neutro el cual presentaba un doble enlace boro-boro.^[9,16] Para ello, llevaron a cabo la reacción del L₁→BBr₃ (L₁ = :C{N(2,6-Prⁱ₂C₆H₃)CH}₂) con KC₈ en dietil éter obteniendo dos productos: L₁(H₂)B-B(H₂)L₁ y L₁HB=BHL₁ (ver **Figura 1.5a**). Adicionalmente, realizaron cálculos DFT con el nivel de teoría B3LYP/6-311+G^{**}, para la estructura L₂(H)B=B(H)L₂ (L₂ = :C(NHCH)₂), en la cual observaron que el orbital molecular ocupado más alto (HOMO, siglas en inglés) es el enlace π entre los dos boros.^[16] Al siguiente año, se realizó la síntesis del diboreno utilizando un ligando menos voluminoso, L₃=:C{N(2,4,6-Me₃C₆H₂)CH}₂. Como resultado, obtuvieron cuatro subproductos: el diborano y tres tipos de diborenos, los cuales podían ser planos, torsionados o en posición *trans* (ver **Figura 1.5b**). De igual forma, corroboraron su hallazgo con cálculos teóricos para su modelo simplificado L₄(H)B=B(H)L₄ (L₄ = :C(NRCH)₂) observando también al enlace π entre los boros en el HOMO.^[17]

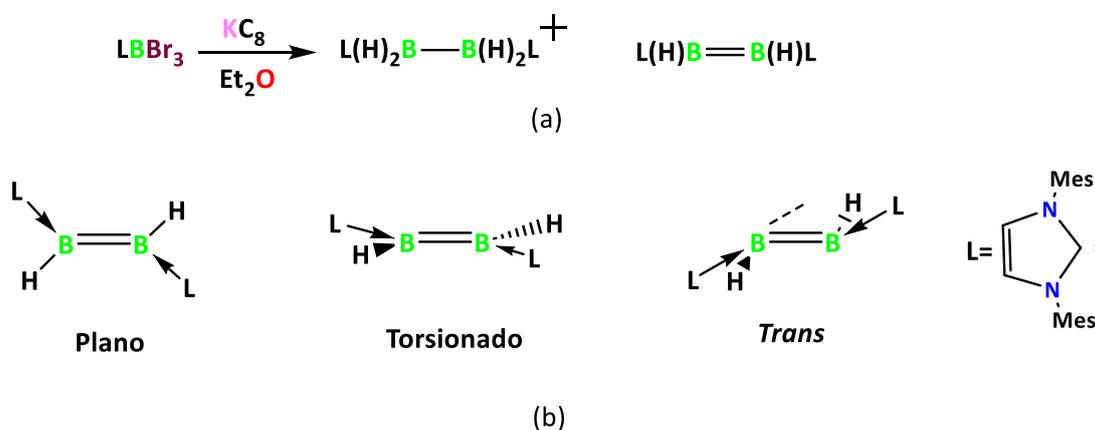


Figura 1.5 (a) Reacción para la obtención del diboreno. (b) Tipos de diborenos sintetizados.^[16,17]

Solovyev *et al.* desarrollaron métodos para la síntesis de CBs del tipo NHC-boranos (NHC = 1,3-bis-(2,6-diisopropilfenil)imidazol-2-ilideno) con el fin de comprender su química. Como conclusión, propusieron tres rutas de síntesis: 1) reacciones de sustitución utilizando R-X (X= sulfonato o haluros), 2) reacciones con electrófilos (I₂ ó N-yodosuccinimida (NIS)) y 3) reacciones ácido/base con H-X.^[18] En el 2011, Bissinger y colaboradores describieron la formación de un aducto entre un carbeno N-heterocíclico y el 1,2-diaril-1,2-dihalodiborano, obteniendo el NHC-1,1-dicloro-diborano. Posteriormente, en presencia de KC₈ se dió la eliminación del cloro para la formación de un ciclo donde uno de los boros realizó una activación de enlace C-H (ver **Figura 1.6**).^[19]

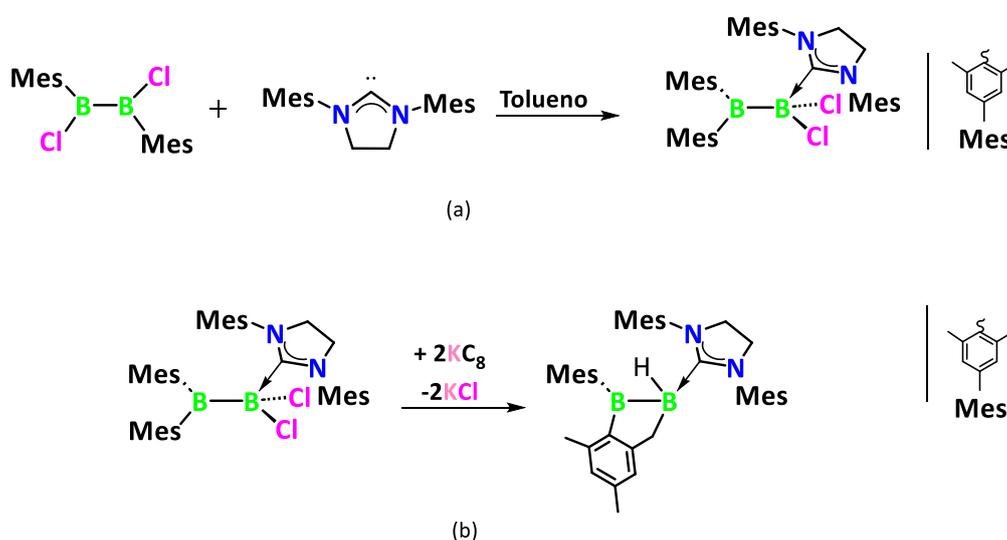


Figura 1.6 (a) Reacción para la obtención del borano estabilizado por carbeno. (b) Mecanismo de activación de enlace C-H.^[19]

Un estudio teórico realizado por Holzmann *et al.*, en el cual estudiaron hidruros del grupo 13 con fórmula (NHC)EH₃ (E = B, Al, Ga, In), reportaron la estructura de complejos (NHC)₂E₂H₄ utilizando un nivel de teoría BP86/def2-TZVPP para la optimización de geometría y, posteriormente, cálculos de energía a un nivel de teoría SCS-MP2/def2-TZVPP. Encontraron que, para B, Al y Ga, hay un ordenamiento *trans* en las geometrías obtenidas. Además, el compuesto de boro presentó una distancia B-B corta (1.470 Å) la cual sugiere un triple enlace (ver **Figura 1.7**).^[20]

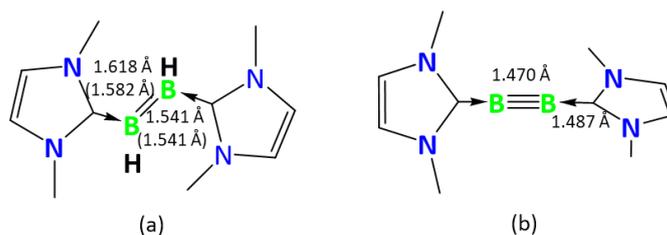


Figura 1.7 (a) Geometría del diboreno, en paréntesis valores experimentales reportados. (b) Geometría del diborano.^[20]

Utilizando ADF, Mitoraj y Michalak analizaron el enlace B-B en diboranos (H_2BBH_2), diborenos (LHBBHL, L = NHC, PMe_3 , PCl_3 , PF_3 y PH_3) y diborinos ($L'BBL'$, $L' = CO$, PMe_3 , PCl_3 y $(Me_2NCH_2CH_2)_2Ge$) (véase **Figura 1.8**), utilizando el funcional PBE y una base doble zeta. Para los diborenos se encontró que la longitud de enlace B-B disminuye de 1.60 a 1.57 Å en la siguiente dirección $NHC > PMe_3 > PCl_3 > PF_3 > PH_3$, mientras que en los diborinos la tendencia es $CO < PMe_3 = PCl_3 = (Me_2NCH_2CH_2)_2Ge$ con longitudes de enlace B-B entre 1.45 y 1.46 Å. Aplicando el análisis de descomposición de energía (EDA) concluyen que los ligandos que contienen fósforo como donador de electrones aumentan el carácter de doble y triple enlace.^[21]

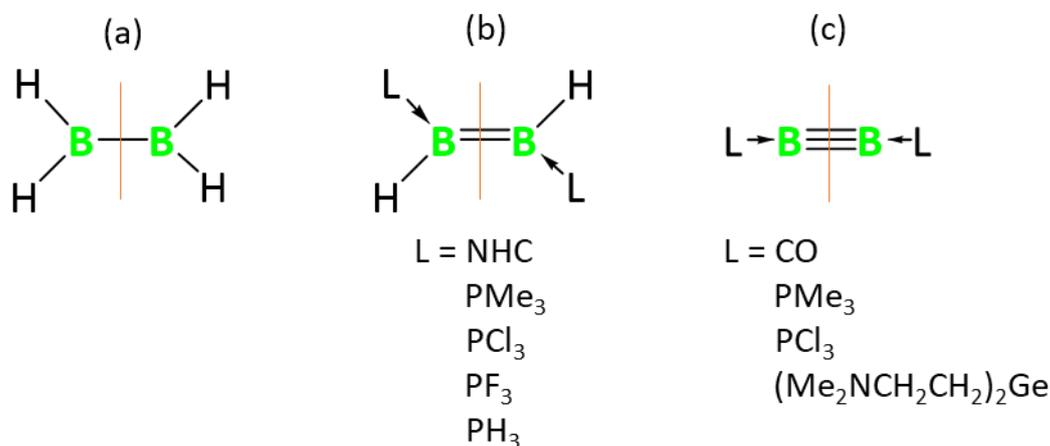


Figura 1.8 Representación de la geometría del (a) diborano. (b) diboreno y (c) diborino.^[21]

Además, Wang y Robinson recopilaron diferentes casos en los que se usaron NHCs para estabilizar el enlace múltiple E-E (E = B, Si, P y As), donde se emplearon principalmente carbenos voluminosos como $:C\{N(2,6-Pr^i_2C_6H_3)CH\}_2$, $:C\{N(2,4,6-Me_3C_6H_2)CH\}_2$ y $:C\{(i-Pr)-NC(Me)\}_2$. Estas síntesis inician con la reacción entre el NHC y EX_n (X = halógeno) en hexano a

temperatura ambiente (ver **Figura 1.9**). Posteriormente, en KC_6 se produce la dimerización formando el enlace E-E.^[22]

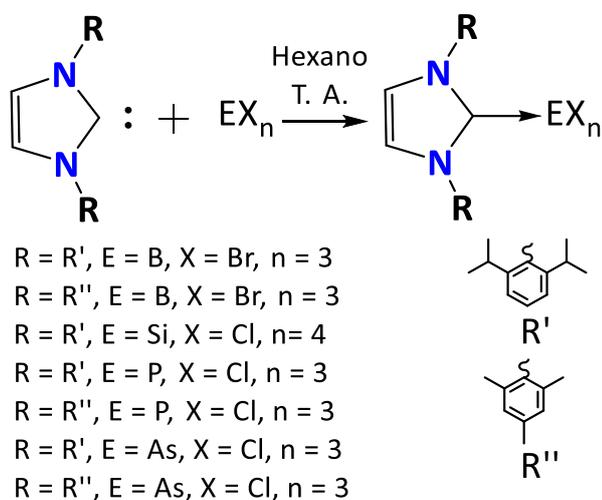


Figura 1.9 Esquema de la coordinación de los diferentes carbenos.^[22]

En el 2012, Braunschweig y colaboradores llevaron a cabo la reacción del tetrabromodiborano con dos equivalentes de NHC para incorporarlos a su estructura. A partir de $(NHC)Br_2B-BBr_2(NHC)$, se obtiene el dibromodiboreno (48% de eficiencia) y el diborino (estable a temperatura ambiente en ausencia de aire y agua, 56% de eficiencia) reduciendo con KC_6 (**Figura 1.10**).^[23] Por otra parte, se ha probado la reactividad de los CB triplemente enlazados frente al monóxido de carbono.^[24]

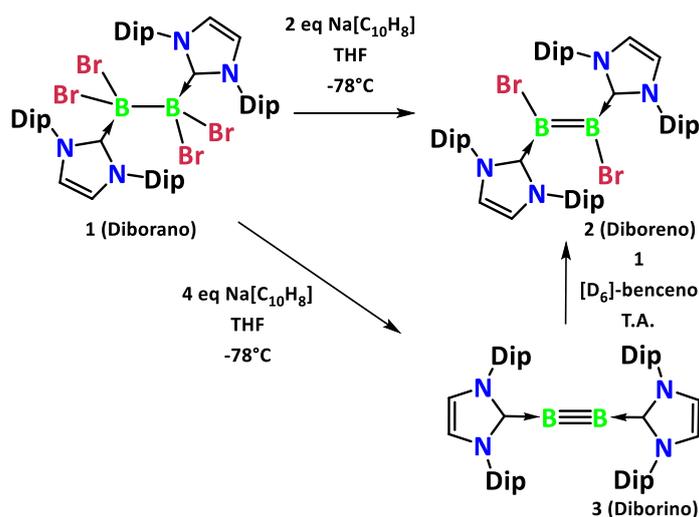


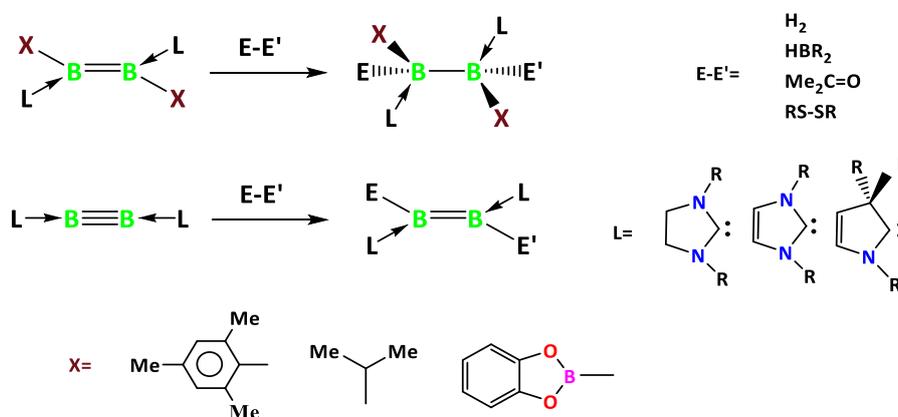
Figura 1.10 Síntesis de diboreno y diborino, donde Dip = 2,6-diisopropilfenil, a partir del tetrabromodiborano estabilizado con NHCs.^[24]

Dos años después, se presentó la hidroboración de un diboreno obteniendo un triborano estabilizado con NHCs a temperatura ambiente, sin catalizadores u otros aditivos, como estrategia para la producción de oligoboranos.^[25] Otro estudio en el 2018 demostró que el uso de diferentes ligandos causan cambios en la geometría y en la estabilidad electrónica de los diborenos, donde el impedimento estérico previene la dimerización favoreciendo las reacciones de activación C-H.^[26]

Un reto que plantea la sostenibilidad ambiental del planeta es evitar el uso de metales de transición (MT) en diferentes escenarios.^[27–30] Su extracción, costo y toxicidad,^[28,31,32] entre otros, conlleva a la búsqueda de nuevos materiales. Los compuestos que contienen elementos del grupo principal han llamado la atención porque, en algunos casos, se ha reportado un comportamiento similar a los MT. Por ejemplo, compuestos de estaño y galio pueden comportarse como el níquel en la activación de H₂.^[33]

1.1.1 Comportamiento metalomimético del boro

Entre los elementos del grupo principal se encuentra el boro, cuyos compuestos han mostrado capacidad de fijar pequeñas moléculas y activar enlaces elemento-hidrógeno e hidrógeno-hidrógeno (**Esquema 1.2**).^[28] En la literatura se describen tres diferentes modos de reactividad de los CBs: como par frustrado de Lewis, como compuestos de boro-boro múltiplemente enlazados y compuestos mononucleares de boro.^[28]



Esquema 1.2 Ejemplos de reacciones de activación de enlaces E-E' utilizando CBs.^[28]

A pesar del gran desarrollo en la química de los CBs en esta década, aún falta mucho por explorarse^[34,35] y, para contribuir al área, se plantea estudiar computacionalmente reacciones de interés que desarrollen y expliquen el comportamiento *metalomimético* (término introducido por primera vez por Rian D. Dewhurst en referencia a la imitación de la química de los metales de transición) de los compuestos que contienen boro, e incluso otros elementos del bloque *p* como el silicio y el estaño.

1.1.1.1 El boro como par frustrado de Lewis

En 1923, Lewis describió la capacidad de moléculas de recibir (ácido) y donar (base) electrones, donde la interacción de un ácido (AL) y una base de Lewis (BL) puede formar un aducto de Lewis.^[36] Sin embargo, cuando se intenta la reacción de una AL y un BL voluminosos su impedimento estérico evita la formación un aducto clásico, por lo cual se dice que es un par frustrado de Lewis (PFL).^[36,37]

Los mecanismos de activación de enlaces y fijación de pequeñas moléculas se ilustran en la **Figura 1.11**. Para la activación de enlaces, el AL acepta donación de densidad electrónica σ ó π mientras que la BL retro dona densidad electrónica al orbital de antienlace σ ó π . Por otra parte, en el mecanismo de fijación de pequeñas moléculas, la molécula que se coordina dona densidad electrónica al AL, mientras que la BL retro dona al orbital de antienlace de la molécula.^[28]

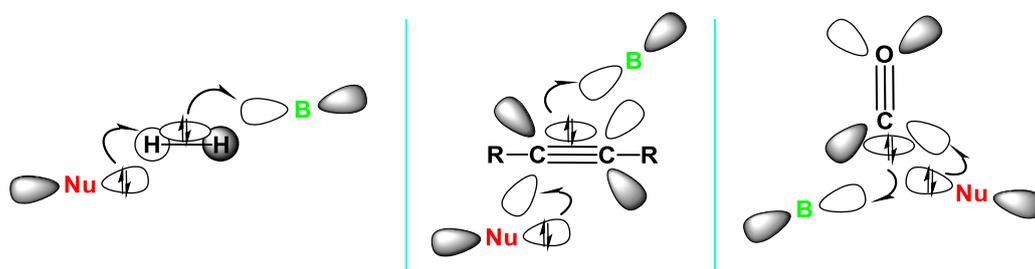


Figura 1.11 Ejemplificación de la activación de enlaces y fijación de pequeñas moléculas utilizando un PFL.^[28]

Por ejemplo, Tussing *et. al.*, utilizando el N-bencil-2-aminotolano y el $B(C_6F_5)_3$ en benceno deuterado a 25°C, produjeron la hidroaminación utilizando el CB como iniciador.^[38]

Además, proponen que el mecanismo se inicia con la coordinación del borano al alquino por medio de una donación π al orbital $2p_z$ vacío del boro. Después, el par libre del nitrógeno amínico ataca a uno de los carbonos del triple enlace para ciclar la molécula formándose un carbeno coordinado al borano. Posteriormente, se lleva a cabo la migración 1,3 del hidrógeno de la amina al carbono carbénico, desplazando al borano para utilizarse de nuevo como catalizador en esta síntesis (ver **Figura 1.12**).^[38]

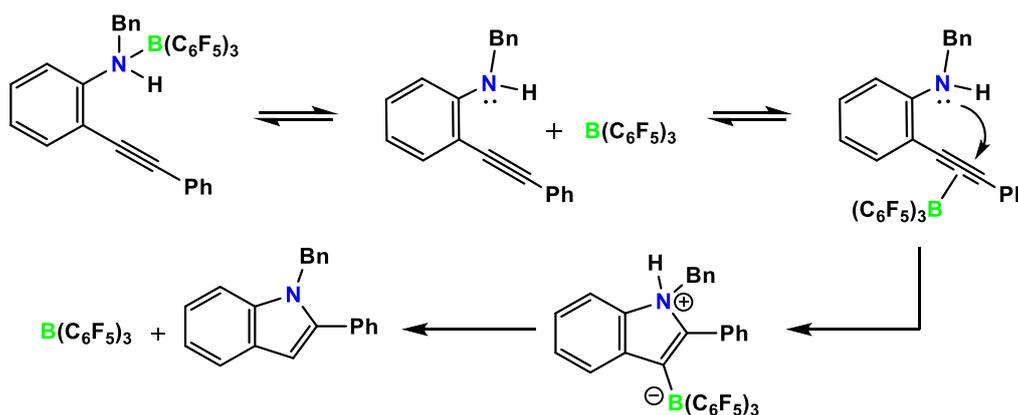


Figura 1.12 Mecanismo propuesto para la hidroaminación utilizando un compuesto de boro.^[38]

Por otra parte, Ríos-Gutiérrez y colaboradores estudiaron la fijación de CO computacionalmente, utilizando un nivel de teoría $\omega B97X-D/6-311G(d,p)$, en el [N'-(2,6-diisopropilfenilo)-N-(pentafluorofenil)acetimidamida]bis(pentafluorofenil)-borato y [N'-(2,6-diisopropilfenilo)-N-(4-cianofenilo)-acetimidamida]bis(pentafluorofenil)borato (**Figura 1.13**). Ellos reportaron que se realiza primero una deshidrogenación. Después, en presencia de monóxido de carbono, éste se coordina al boro formando un anillo de cinco miembros donde el CO está enlazado al N y al B. Además, utilizando la función electrónica localizada (ELF, siglas en inglés), determinaron que la reacción es una cicloadición [4+1].^[31]

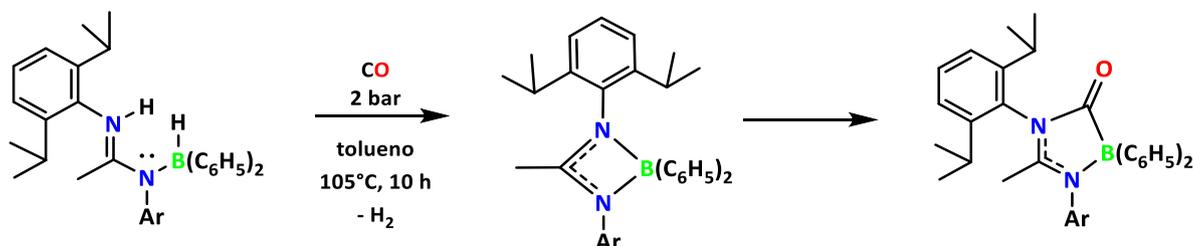


Figura 1.13 Deshidrogenación de boroaminas e inserción de CO.^[31]

1.1.1.2 Compuestos de boro-boro múltiplemente enlazados

Los CBs que contienen dos o más centros de boro que están múltiplemente enlazados llevan a cabo la activación de enlaces E-H, E-E (E=C, B, Si, halógenos) y la fijación de pequeñas moléculas. Para ello y, según se ilustra en la **Figura 1. 14**, se produce el ataque nucleofílico de la especie insaturada a uno de los orbitales $2p_z$ vacíos de uno de los boros y el otro boro retro dona carga al orbital π vacío de la especie insaturada para formar el producto de cicloadición.^[28]

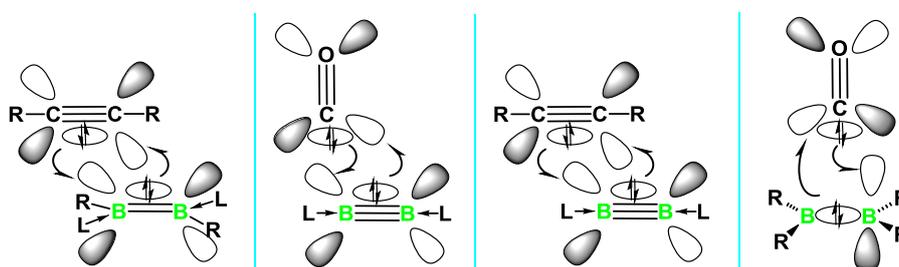


Figura 1.14 Ejemplificación de la activación de enlaces y fijación de pequeñas moléculas utilizando compuestos diboranos, diborenos y diborinos.^[28]

Arrowsmith *et. al.* estudiaron la activación del enlace triple C-C en un 2-butino utilizando un diboreno estabilizado con fosfinas, en presencia de luz y éter etílico a temperatura ambiente. Como resultado observaron una cicloadición [2+2] entre el triple enlace carbono-carbono y el doble enlace boro-boro, formándose un enlace tipo 3c-2e entre -B-C-B- en el producto. Además, utilizaron un diboreno estabilizado con CAAC en atmosfera de propino obteniendo un anillo de cuatro miembros -B-C-B-C- (**Figura 1.15**).^[39]

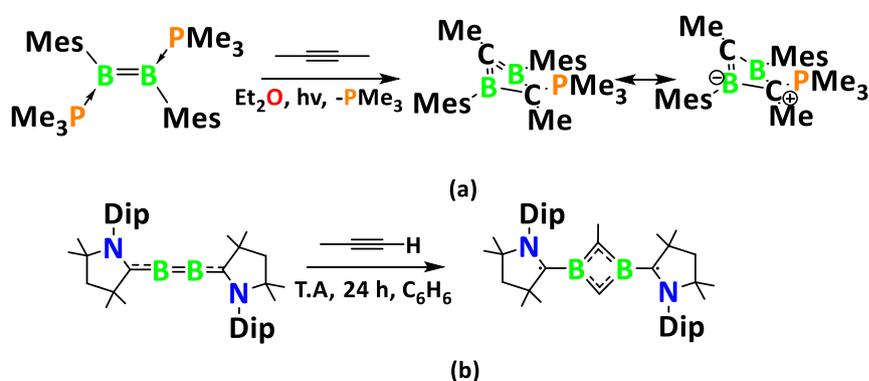


Figura 1.15 Ejemplificación de la activación de enlaces y fijación de pequeñas moléculas utilizando un compuesto diborino.^[39]

Böhnke y colaboradores evaluaron la acidez π en sistemas L-B₂-L (L= 1,3-bis[diisopropilfenil]-4,5-dihidroimidazol-2-ilideno (SIDip), 1,3-bis[diisopropilfenil]imidazol-2-ilideno (IDip) y 1-[2,6-diisopropilfenil]-3,3,5,5-tetrametilpirrolidin-2-ilideno (CAAC)), encontrando que el CAAC tiene mayor acidez que los otros ligandos (**Figura 1.16**). De acuerdo con el tipo de ligando el carácter del enlace múltiple variará. Adicionalmente, estudiaron la reactividad de dichos compuestos en presencia de CO, hallando que para los CBs que tienen los ligandos SIDip e IDip se produce la fijación de CO y se forma una *bis*-boralactona.^[40]

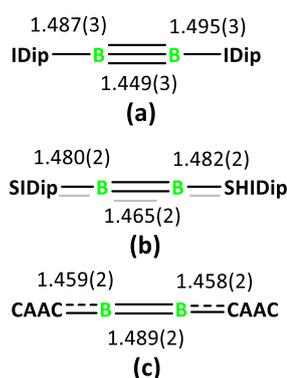


Figura 1.16 Longitudes de enlace C-B y B-B en los diborinos: (a) IDip, (b) SIDip, (c) CAAC.^[40]

Brückner y compañía, utilizando el bis(catecolato)diboro (B₂Cat₂), realizaron la daboración de un diborino estabilizado con carbenos N-heterocíclicos a temperatura ambiente y en benceno. Como resultado, se dio la activación del enlace B-B en el B₂Cat₂, donde cada uno se coordina a los boros del diborino para dar así a un diboreno. Esta es una forma de polimerizar los centros de boro en un compuesto. Además, estos están enlazados de forma lineal (B-B=B-B).^[41]

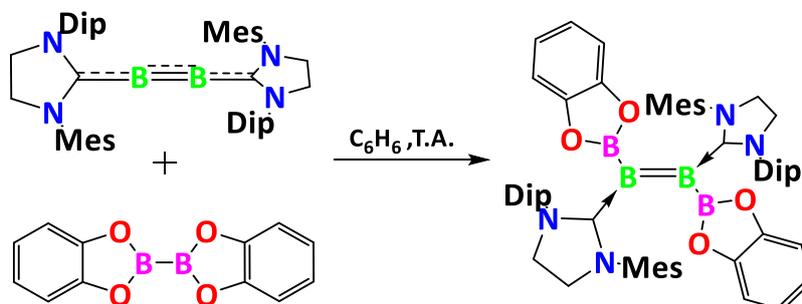


Figura 1.17 Hidroboración de diborinos.^[41]

1.1.1.3 Compuestos mononucleares de boro

El último caso reportado en la literatura sobre el comportamiento *metalomimético* del B es cuando se encuentra un solo centro de boro. Como muestra la **Figura 1.18**, la molécula a coordinar dona carga al orbital p_z vacío del boro y éste, a su vez, retrodona carga a la especie que se coordina a través de un orbital lleno (como en el caso de los borilenos) o a través de uno de los enlaces σ .^[28]

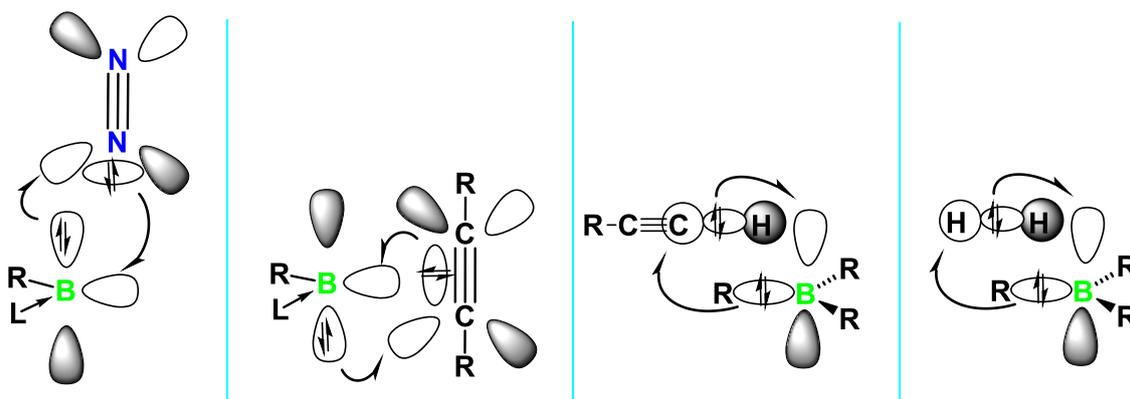


Figura 1.18. Ejemplificación de la activación de enlaces y fijación de pequeñas moléculas utilizando un compuesto que contiene un centro de boro.^[28]

Empleando el tris(pentafluorofenil)borano, Ma et al. realizaron la hidrosililación de la N,N-dimetilanilina (**Figura 1.19**). Los compuestos de silicio Ph_2SiH , PhSiH_2 y PhSiHCl fueron activados con el catalizador de boro, lo cual permite que el silicio se coordine a la posición preferente del nitrógeno. Finalmente, se produce H_2 y se libera el catalizador de boro.^[30]

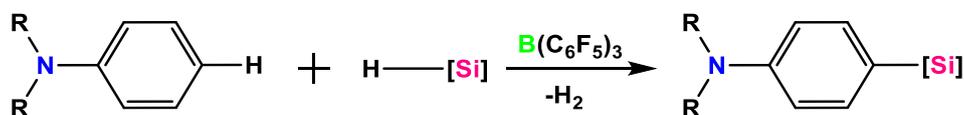


Figura 1.19 Sililación del enlace C-H aromático con hidrosilanos catalizados por un compuesto de boro.^[30]

Houghton y colaboradores llevaron a cabo la activación del enlace H-H por medio del pentaarilborol ($\text{Ar} = \text{C}_5\text{F}_6$ ó $\text{Ar} = \text{C}_5\text{H}_6$). Para ello fue necesario utilizar una atmósfera de presión y diclorometano deuterado (**Figura 1.20**). En este proceso pueden formarse tres productos: uno en posición *cis*, otro en posición *trans* y otro que causa una apertura de anillo.^[42]

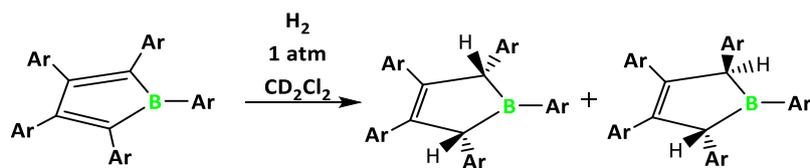


Figura 1.20 Activación de enlace H-H utilizando un compuesto de boro.^[42]

Légaré *et al.* redujeron dos veces el $[\text{DurB}(\text{CO})(\text{CAAC})]$ (con Dur= 2,3,5,6-tetrametilfenil y CAAC) en exceso de KC_8 , obteniendo un borileno (**Figura 1.21**). Si el borileno se deja bajo atmosfera de N_2 , se da la inserción del nitrógeno molecular entre dos borilenos en menor proporción.^[43]

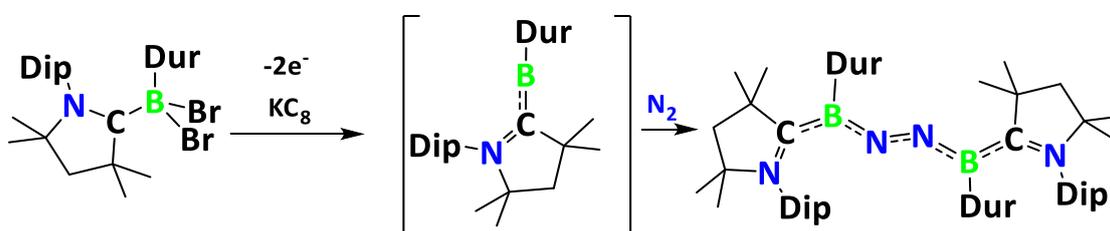


Figura 1.21 Inserción de N_2 en un borano.^[43]

1.2 Los compuestos de Berilio

El berilio es un elemento no radioactivo toxico para la salud (a exposiciones prolongadas y sin las adecuadas medidas de protección puede generar berilosis).^[44-48] Sin embargo, debido a sus diferentes usos, el berilio y sus compuestos (CBe) son de gran interés. Como metal, estos son empleados mayormente en aplicaciones nucleares y estructurales.^[45] Por ejemplo, los materiales cerámicos de berilio se usan como sustratos en circuitos electrónicos. A su vez, éste es usado en aleaciones (Be-Ni, Be-Cu, Be-Al entre otros) para modular propiedades mecánicas y físicas de los materiales.^[45,46] De acuerdo con la literatura, una de las fuentes de Be es el $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$. Sin embargo, la comercialización de berilio se ve restringida por sus aplicaciones nucleares y su costo.^[49] Hasta 2015 se reportaron aproximadamente 179 compuestos que contienen enlaces Be-C, Be-N y B-P.^[47]

Los CBe han mostrado una interacción con bases de Lewis debido a su alta electronegatividad relativa.^[50] En 2010, Frenking *et al.* estudiaron computacionalmente la reacción del dicloruro de berilio y el bis(difenilfosfanil)metano obteniendo $[\text{BeCl}_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)_2]$.^[51] Al siguiente año, Puchta *et al.* sintetizaron el compuesto $[\text{Be}_3(\mu_3\text{-O})_3(\text{MeCN})_6\{\text{Be}(\text{MeCN})_3\}_3](\text{I})_6 \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$ a través de la reacción de berilio en polvo con yodo en una suspensión de acetonitrilo obteniendo cristales para su análisis.^[52] Petz y colaboradores obtuvieron un compuesto de Be tricoordinado, $\text{Cl}_2\text{Be}(\text{C}\{\text{PPh}_3\})_2$, por medio de la reacción de BeCl_2 y el carbodifosfano en 2-bromo-fluorobenceno.^[53]

Ciertamente, la mayor parte de los estudios de los CBe han sido teóricos debido a su toxicidad.^[49,50,54] Morales-Meza y colaboradores estudiaron de forma teórica el comportamiento del átomo de berilio con ligandos pentadienilo. Utilizando un nivel de teoría PBE/6-311++G(3d,2p), encontraron que el berilio muestra preferencia por un número de coordinación de tres cuando los ligandos contienen oxígeno, nitrógeno o azufre.^[54] Albretch *et al.* estudiaron compuestos imidazol-Be- X_2 y monoaldehído-Be- X_2 (X= H ó F) y su forma de enlazarse (**Figura 1.22**), utilizando el nivel de teoría B3LYP/6-311++G(3df,2p) además de la teoría de átomos en moléculas, enlaces no covalentes y orbitales naturales de enlace. Se encontró que los CBe interactúan fuertemente con los imidazoles y aldehídos. También se concluyó que los enlaces de berilio cooperan con los enlaces de hidrógeno cuando están presentes en el mismo sistema.^[55]

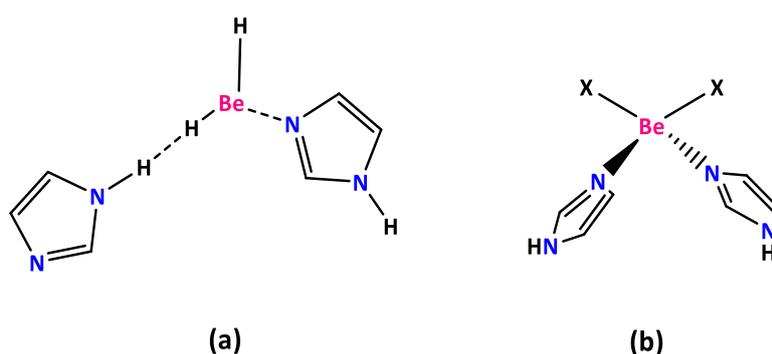


Figura 1.22 (a) Estructura de berilio donde se forma un enlace dihidrógeno. (b) Estructura del berilio tetracoordinado.^[55]

De y Parameswaran estudiaron, a nivel BP86/TZVPP, un CBe tricoordinado (BeL_3), con tres tipos de ligandos (L= CO, NHC, PMe_3) (**Figura 1.23**), los cuales son estables debido a la retrodonación π del berilio hacia los ligandos y son reactivos frente a ácidos de Lewis (H^+ , BH_3 ,

WO(CO)₅). Además, las longitudes de enlace con los AL son 1.37, 2.19 y 2.66 Å, respectivamente, cuando L = CO. Mientras que si L = NHC las longitudes de enlace son 1.43, 2.07 y 2.82 Å. Finalmente, para L = PMe₃ las longitudes de enlace son 1.38, 1.98 y 2.72 Å.^[56]

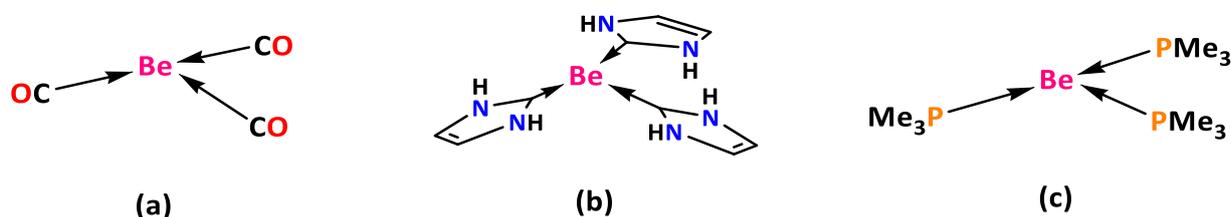


Figura 1.23 Geometrías optimizadas para los BeL₃. (a) L = CO, (b) NHC y (c) PMe₃.^[56]

Guha y colaboradores compararon computacionalmente un compuesto de berilio con diferentes carbenos heterocíclicos (ver **figura 1.24**) utilizando el nivel de teoría M06-2X/Def2-TVZP. Los autores encontraron que en el CBe los nitrógenos están unidos al Be(0) de forma donador-aceptor. Además, el compuesto es una base similar a los carbenos analizados en el estudio.^[57]

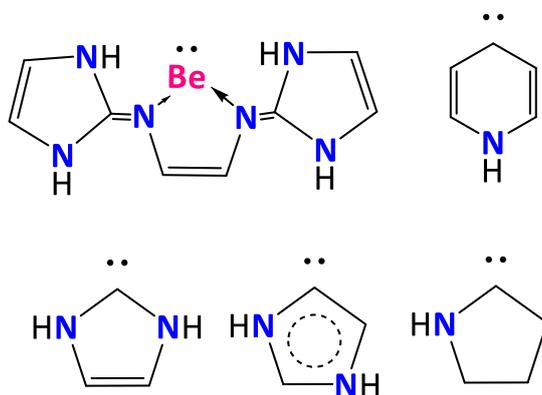


Figura 1.24 Compuesto de berilio y diferentes carbenos N-heterocíclicos.^[57]

No obstante, estudios experimentales también se han llevado a cabo. Tal es el caso del trabajo de Arrowsmith *et al.* en el cual utilizaron el ligando (L=1-(2,6-diisopropilfenil)-3,3,5,5-tetrametilpirrol-2-ilideno para hacerlo reaccionar con el BeCl₂ en presencia de C₆H₆ obteniendo el compuesto de la forma L→BeCl₂ (**Figura 1.25**). Posteriormente, en presencia de un equivalente de L, KC₈ y éter etílico logran estructuras (L→Be←L) para estabilizar un compuesto de berilio. Finalmente, concluyen que hay una donación σ por parte de los carbenos al berilio y una retrodonación del tipo π de parte del berilio a los carbenos, considerando enlaces π de 3c-2e.^[58,59]

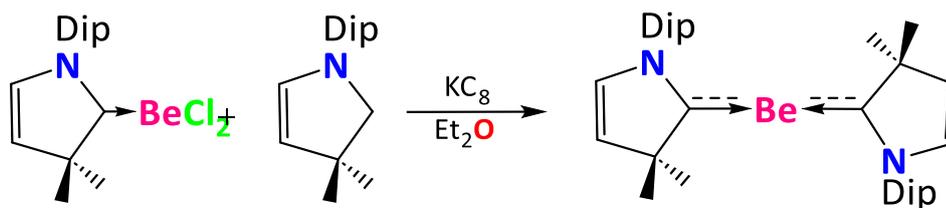
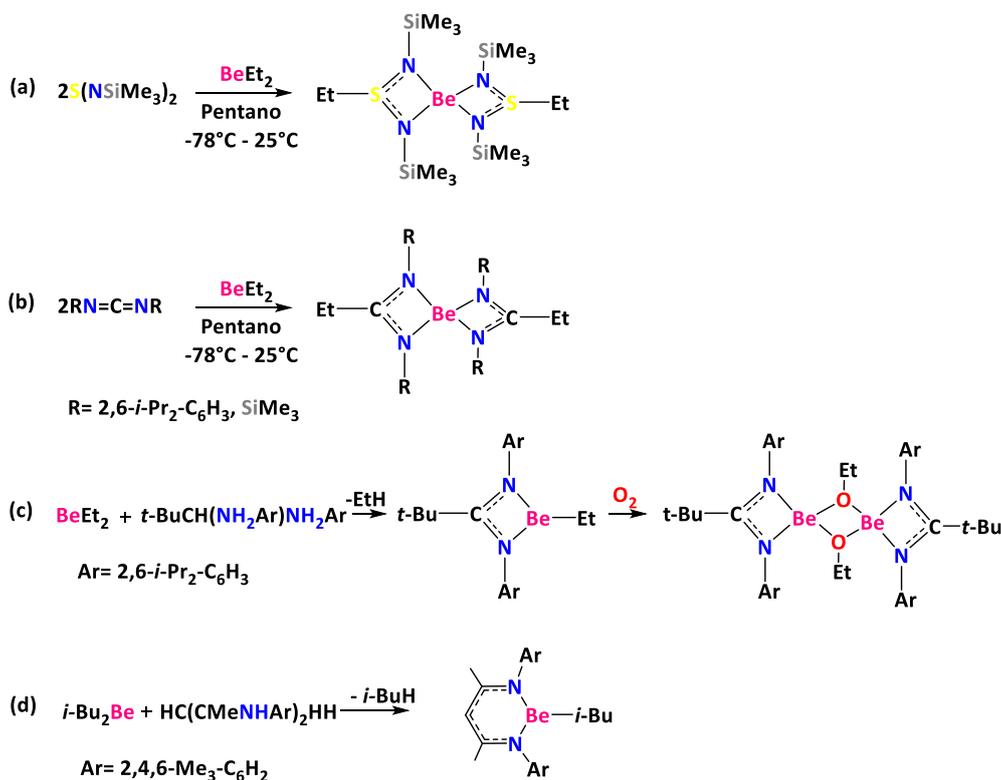


Figura 1.25 Síntesis del L_2Be .^[58]

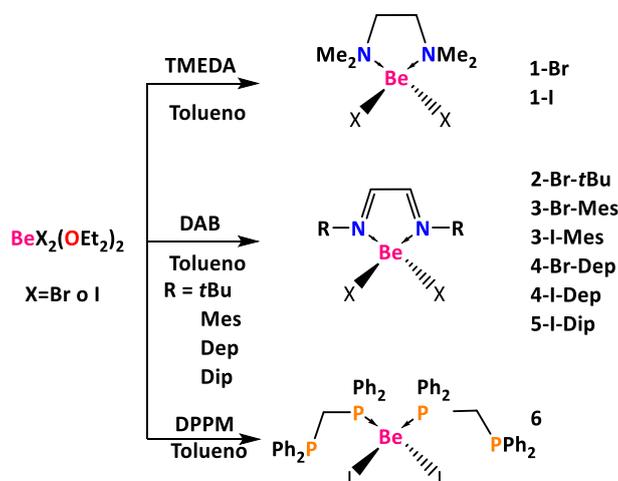
Schulz y colaboradores caracterizaron compuestos de berilio que contienen ligandos bisdiimidosulfonato, amidinato y β -dicetoiminato.^[60] Para la síntesis del bisdiimidosulfonato de berilio (**Esquema 1.3a**), disolvieron el $BeEt_2$ en pentano y enfriaron a $-78^\circ C$. Posteriormente adicionaron el $S(NSiMe_3)_2$. La solución fue llevada a temperatura ambiente por 12 horas. El cristal fue obtenido después de almacenar la solución por 1 día a $18^\circ C$. Así mismo, para la síntesis del bisamidinato (**Esquema 1.3b**), se diluyó el $C(NAr)$ en pentano y se enfrió a $-78^\circ C$. Después, se adiciono el $BeEt_2$ y se calentó durante 12 horas hasta alcanzar temperatura ambiente. Con un almacenamiento de 24 horas a $20^\circ C$ se obtuvo el cristal.^[60]



Esquema 1.3 (a) Síntesis del bisdiimidosulfonato de Berilio. (b) Síntesis del bisamidinato de Berilio. (c) y (d) Reacción de eliminación de alcanos.^[60]

Después de diluir $t\text{-BuC}(\text{NAr})_2\text{H}$ en tolueno y enfriando a -75°C , se adicionó BeEt_2 (**Esquema 1.3c**). Inmediatamente, durante 12 h se calentó la solución hasta alcanzar 25°C .^[60] La formación del cristal se observó al pasar 1 día a 20°C . Este compuesto tiene la capacidad de oxidarse como lo muestra el **Esquema 1.3c**. Finalmente, al disolver en tolueno el $\text{HC}[\text{C}(\text{Me})\text{NAr}]\text{H}$ (**Esquema 1.3d**), se adicionó $\text{Be}(i\text{-Bu})_2$ y agitó durante 1 h. Los autores consideran que la reactividad del BeEt_2 es mayor que la del ZnEt_2 debido al carácter nucleofílico del grupo Be-Et .^[60]

Paparo y Jones estudiaron la síntesis de compuestos de mono y dihaluros de berilio.^[61] Para la obtención de los dihaluros de berilio, llevaron a cabo la reacción entre $\text{BeX}_2(\text{EtO})_2$ ($\text{X} = \text{Br}$ o I) y el N,N,N',N' -tetrametiletilendiamina (TMEDA), diazabutadienos (DAB) y $\text{H}_2\text{C}(\text{PPh}_2)_2$ (DPPM), respectivamente (**Esquema 1.4**)^[61] Se lograron obtener los datos cristalográficos para los compuestos **1-Br** y **6**.^[61] Las longitudes de enlace Br-Be en **1-Br** son de 2.155 \AA , mientras que las longitudes N-Be oscilan entre 1.760 y 1.794 \AA . En el compuesto **6** las longitudes I-Be están entre 2.366 y 2.367 \AA , mientras que las longitudes P-Be están entre 2.183 y 2.193 \AA .^[61]



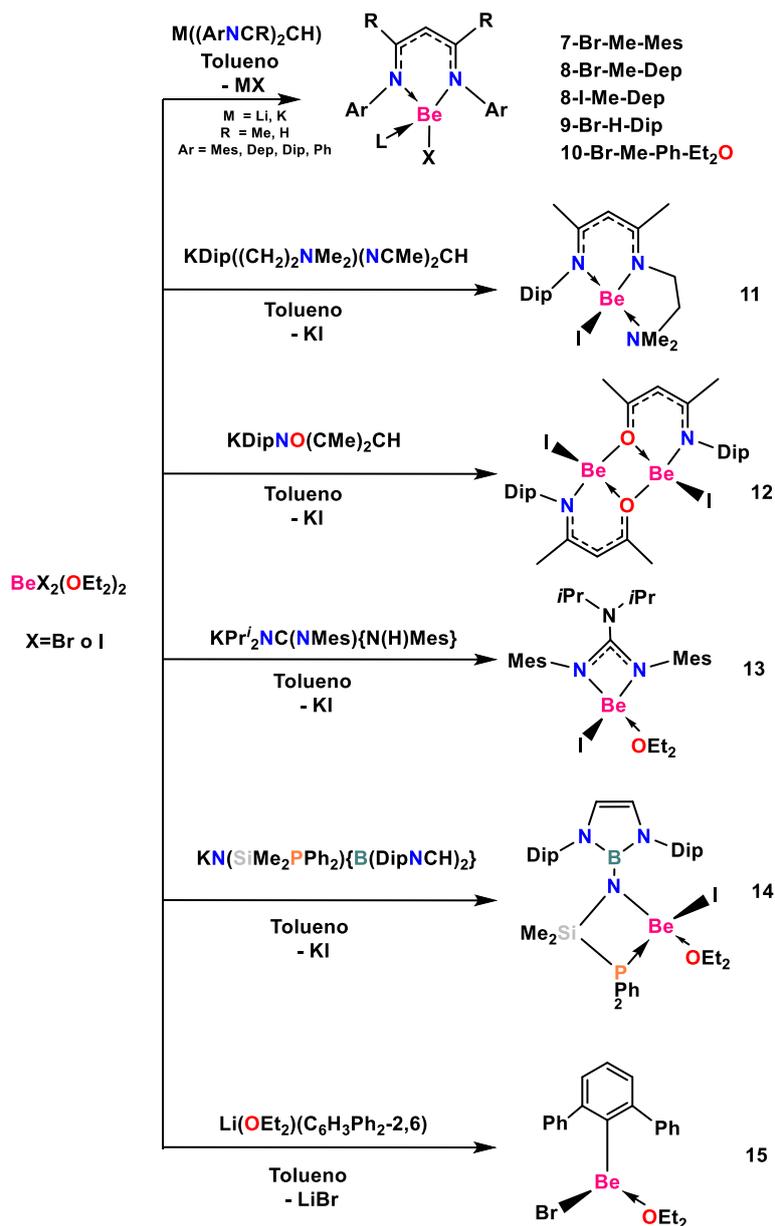
Esquema 1.4 Síntesis de los compuestos **1** a **6**. Mes=mesitilo, Dep=2,6-dietilfenil, Dip=2,6-diisopropilfenil.^[61]

Tiempo después, sintetizaron los monohaluros de berilio.^[61] Para el compuesto **7-Br-Me-Mes** (**Esquema 1.5**), se adiciono $\text{Li}(\text{MesNCMe})_2\text{CH}$ a una solución de $\text{BeBr}_2(\text{Et}_2\text{O})_2$ en tolueno a 0°C . Después, se calentó la mezcla hasta 25°C durante 3.5 horas. Las longitudes de enlace N-Be oscilan entre 1.596 a 1.607 \AA y la distancia Be-Br es de 2.067 \AA . Adicionando $\text{K}(\text{DepNCMe})_2\text{CH}$ a una solución de $\text{BeBr}_2(\text{Et}_2\text{O})_2$ en tolueno a -78°C , la cual se calentó durante una hora hasta 25°C , se obtuvo el compuesto **8-Br-Me-Dep**. Mientras que, para la síntesis de

8-I-Me-Dep se adiciono $K(\text{DepNCMe})_2\text{CH}$ a una solución de $\text{BeI}_2(\text{Et}_2\text{O})_2$ en tolueno, a temperatura ambiente durante 23 h. Las longitudes de enlace N-Be oscilan entre 1.601 a 1.606 Å y la distancia Be-I es de 2.284 Å. ^[61]

Para la síntesis del compuesto **9-Br-H-Dip**, se adicionó a la solución de $\text{BeBr}_2(\text{Et}_2\text{O})_2$ en tolueno (a 0°C) el $\text{Li}(\text{DipNCH})_2\text{CH}$ y se calentó durante 4 horas hasta 25°C. ^[61] Las longitudes de enlace son de 1.606 Å para N-Be y 2.058 Å para Be-Br. Para **10-Br-Me-Ph-Et₂O**, se adicionó al $K(\text{PhNCMe})_2\text{CH}$ la solución de $\text{BeBr}_2(\text{Et}_2\text{O})_2$ en tolueno a 25°C y 45 minutos. Las longitudes de enlace N-Be oscilan entre 1.680 a 1.700 Å y la distancia Be-Br es de 2.250 Å. El compuesto **11** se obtuvo de la mezcla del $\text{KDip}((\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2)(\text{NCMe})_2\text{CH}$ y $\text{BeI}_2(\text{Et}_2\text{O})_2$ en tolueno, agitando durante 17 horas a 25°C. Se encontraron distancias N-Be entre 1.613 a 1.637 Å y de 2.610 Å para la distancia I-Be. ^[61]

También se obtuvo un compuesto de berilio dimérico. ^[61] Calentando por 40 minutos hasta 25°C la mezcla entre $\text{KDipNO}(\text{CMe})_2\text{CH}$ y $\text{BeI}_2(\text{Et}_2\text{O})_2$ en tolueno dió como resultado el producto **12**. Adicionando $\text{KPr}^i_2\text{NC}(\text{NMes})\{\text{N}(\text{H})\text{Mes}\}$ a la solución de tolueno y $\text{BeI}_2(\text{Et}_2\text{O})_2$, calentando hasta 25°C durante 22 horas se obtuvo el compuesto **13**. ^[61] La síntesis del compuesto **14** se realizó con la adición de $\text{KN}(\text{SiMe}_2\text{PPh}_2)\{\text{B}(\text{DipNCH})_2\}$ a la solución $\text{BeI}_2(\text{Et}_2\text{O})_2$ en tolueno a -78°C durante 10 min. Con la adición de $\text{Li}(\text{OEt}_2)(\text{C}_6\text{H}_3\text{Ph}_{2-2,6})$ a la solución de $\text{BeBr}_2(\text{Et}_2\text{O})_2$ en tolueno a -78°C, calentando hasta 25°C y durante 10 minutos se obtuvo el compuesto **15**. Finalmente, las síntesis realizadas por Paparo y Jones pueden ser precursores para otros compuestos de berilio. ^[61]



Esquema 1.5 Síntesis de los compuestos 7 a 15. Mes=mesitilo, Dep=2,6-dietilfenil, Dip=2,6-diisopropilfenil.^[61]

Por otra parte, Braunschweig y colaboradores sintetizaron seis tipos de dibenzoberiloles. Uno de ellos, estabilizado con CAAC, experimenta una descomposición térmica dando a cabo la interacción Be- π y la doble expansión de anillo.

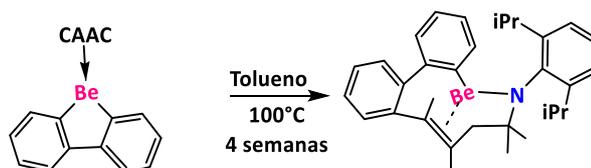
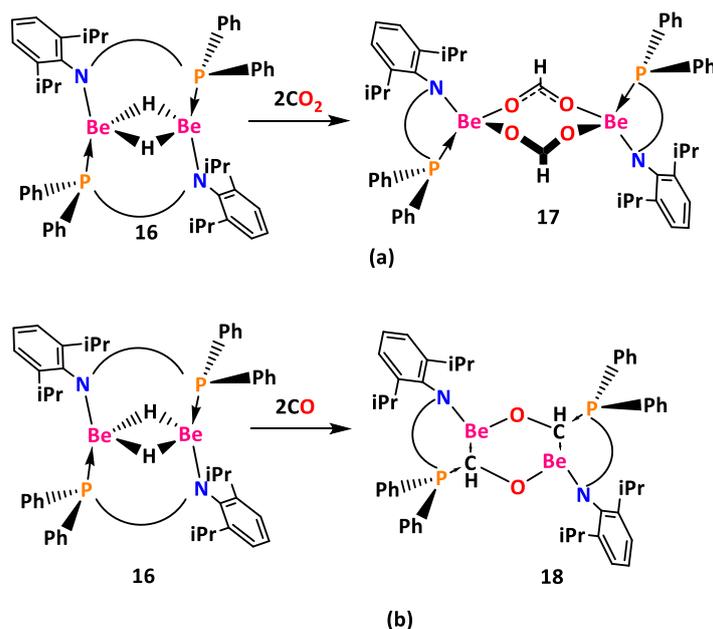


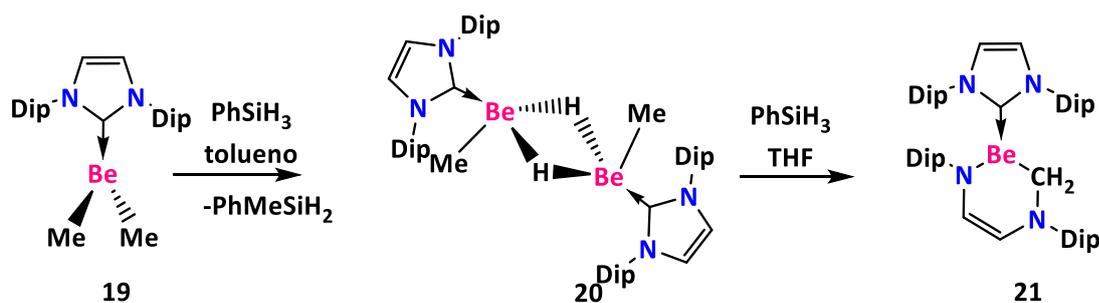
Figura 1.26 Descomposición térmica del dibenzoberilole estabilizado con CAAC.^[62]

A su vez, la capacidad de los CBes para fijar pequeñas moléculas también ha sido reportada. Hadlington y Szilvási en el desarrollo de la química de hidruros de berilio, utilizaron estos, en su forma de dímero, para la fijación de CO_2 y CO (esquema 1.6).^[63] En ambas síntesis ocurre la inserción del dióxido y el monóxido de carbono en cada uno de los enlaces Be-H.



Esquema 1.6 Síntesis de los compuestos **17** y **18** (a) utilizando dióxido de carbono y (b) monóxido de carbono.^[63]

Arrowsmith y colaboradores llevaron a cabo la reacción entre metil litio, el carbeno NHC, BeCl_2 en dietil éter, obteniendo **19**. Al añadir PhSiH_3 en tolueno y temperatura ambiente se da la formación de **20**, el cual presenta un puente Be-H-Be. Al suspender **20** en PhSiH_3 en THF ($80^\circ\text{C}/6\text{h}$) se produce **21**. En general, observaron la inserción de BeH_P en el enlace C-N de carbeno NHC.^[64]



Esquema 1.7 Preparación del compuesto de berilio 21. Dip = 2,6-diisopropilfenil.^[64]

De forma general, la química de los compuestos de boro está emergiendo con avance interesante. En este trabajo se pretende establecer las bases teóricas para seguir contribuyendo a esta área de la química y dar a conocer más ejemplos de la activación de enlaces E-E' (por ejemplo, H-H, C-H, B-H, etc), de cómo obtener compuestos de B-B múltiplemente enlazados y de evaluar los efectos de diferentes ligandos en la estabilización de boranos. Por otra parte, a pesar de que el berilio y sus compuestos son perjudiciales para la salud, se ha estado desarrollando su química. Por otro lado, se ha mostrado que: el berilio puede tener coordinación diferente a 2, puede formar enlaces con diferentes elementos de la tabla periódica, tiene preferencia por los halógenos, puede activar enlaces y fijar contaminantes ambientales (CO_x). Aquí estudiaremos la capacidad de los compuestos de berilio para activar enlaces halogeno-carbono con el fin de dar solución a una problemática generada por el uso de halobencenos.^[65,66]

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

En el siglo 20, la comunidad científica realizó aportes en las áreas de biología, física y química, entre otros. La creación de la mecánica cuántica impulsó el replanteamiento del comportamiento de la naturaleza a nivel profundo.^[67] Su fundación data entre los 1900 y los 1928,^[67] iniciando con la explicación de Planck sobre la radiación del cuerpo negro, pasando por la propuesta de ecuación para describir el comportamiento de partículas, átomos y moléculas de Schrödinger y finalizando con la ecuación de Dirac para el electrón.^[68] De ese instante, y hasta donde se conoce, se ha venido desarrollando y mejorando la teoría con aras de la comprensión de los fenómenos a nivel atómico y molecular e incluso en sus diversas aplicaciones como el área de nuevos materiales.

2.1 La ecuación de Schrödinger

La función de onda Ψ describe los estados de los sistemas químicos o sistemas de partículas pues contiene toda la información del sistema.^[69,70] Ψ es una función que depende de las posiciones de las partículas y del tiempo, $\Psi = \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_x, t)$. Para sistemas aislados, compuestos por átomos y moléculas, las fuerzas que actúan sobre el sistema solo dependen de las coordenadas de los electrones y núcleos, no del tiempo.^[69,70] La ecuación a resolver,

$$\hat{H}\Psi(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = E\Psi(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \quad (2.1)$$

se conoce como la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, donde Ψ es independiente del tiempo y \vec{R}_M y \vec{r}_N son las posiciones de los núcleos y electrones, respectivamente.^[69,70] El operador Hamiltoniano, que está compuesto por el operador de la energía cinética y el operador de la energía potencial, se puede expresar de la siguiente forma (en unidades atómicas):

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2}{2M_A} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{R}_A - \vec{r}_i|} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} \quad (2.2)$$

donde \vec{R}_A y \vec{r}_i son las coordenadas del núcleo A y el electrón i, respectivamente; M_A y Z_A son la masa y el número atómico del núcleo A, ∇_i^2 es el laplaciano electrónico y ∇_A^2 es el laplaciano nuclear, $|\vec{R}_A - \vec{r}_i|$ es la distancia cartesiana entre el núcleo y el electrón, $|\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ es la distancia entre los electrones i y j , y $|\vec{R}_A - \vec{R}_B|$ es la distancia entre los núcleos A y B.^[69,70] Los dos primeros términos de la ecuación 2.2 son los operadores de la energía cinética de los electrones y núcleos, respectivamente; los otros términos son los operadores de la energía potencial, atracción Coulombica electrón-núcleo, repulsión electrón-electrón y repulsión núcleo-núcleo, respectivamente.^[69,70]

Si se resuelve de manera exacta la ecuación 2.1, se puede determinar la estructura electrónica y las propiedades de cualquier molécula y sus diferentes estados estacionarios. Sin embargo, esta ecuación de N por M cuerpos no tiene solución analítica en general (a excepción del átomo de hidrogeno).^[69,70] Por ello, es necesario recurrir a teorías y métodos aproximados basados en fundamentos matemáticos para obtener soluciones. Algunos que emplearemos en esta Tesis se describirán a continuación.

2.2 Aproximación de Born-Oppenheimer

Con la aproximación Born-Oppenheimer es posible la reducción del número de variables presentes en el Hamiltoniano.^[71,72] Esta considera despreciable la energía cinética de los núcleos frente a la energía cinética de los electrones. La causa está fundamentada en que los núcleos tienen mucha mayor masa que los electrones (la masa de un protón es casi dos mil veces la masa del electrón). Como consecuencia son más pesados y el movimiento de estos es más lento que el de los electrones. Dentro de la aproximación Born-Oppenheimer se considera que los núcleos están fijos.^[71,72]

Teniendo en cuenta la premisa de esta aproximación, en el Hamiltoniano el término de la energía cinética para los núcleos se hace cero y el término de repulsión núcleo-núcleo, es igual a una constante. Los términos restantes constituyen el Hamiltoniano electrónico, \widehat{H}_e ,

$$\widehat{H}_e = - \sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\overline{R}_A - \vec{r}_i|} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.3)$$

donde las coordenadas nucleares son constantes ($\overline{R}_A = \text{cte}$). La Ψ total puede ser descrita de la siguiente forma:

$$\Psi(\vec{r}_i, \overline{R}_A) = \psi_e(\vec{r}_i; R_A) \psi_n(\overline{R}_A) \quad i = 1, \dots, N \text{ y } A = 1, \dots, M. \quad (2.4)$$

donde $\psi_e(\vec{r}_i; R_A)$ es la función de onda electrónica y $\psi_n(\overline{R}_A)$ es la función de onda nuclear (cada configuración nuclear lleva asociado un conjunto propio de ψ_e). La función de onda electrónica depende de las coordenadas de los electrones y paramétricamente de las coordenadas nucleares.^[71,72]

Entonces, la ecuación de Schrödinger para la parte electrónica es:

$$\widehat{H}_e \psi_e(\vec{r}_i; R_A) = E_e(R_A) \psi_e(\vec{r}_i; R_A) \quad (2.5)$$

donde E_e , es la energía electrónica.^[71,72] La ecuación de Schrödinger para la parte nuclear es:

$$\widehat{H}_n \psi_n(\overline{R}_A) = E_n(R_A) \psi_n(\overline{R}_A) \quad (2.6)$$

donde el Hamiltoniano nuclear es:

$$\widehat{H}_n = - \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2}{2M_A} + E_n(R_A) + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\overline{R}_A - \overline{R}_B|} \quad (2.7)$$

El problema de resolver la ecuación de Schrödinger bajo esta aproximación es encontrar un conjunto de coordenadas $(\vec{R}_A, \vec{R}_B, \dots, \vec{R}_M)$ tales que la energía del sistema sea mínima. No obstante, la ecuación 2.5 sigue sin tener solución de forma analítica.^[71,72] A continuación, se explicarán diferentes métodos para la solución de la ecuación 2.5.

2.3 Método Hartree-Fock

Para una adecuada descripción del comportamiento de los electrones es necesario incluir el espín. Para ello, se usan dos funciones $\alpha(m_s)$ y $\beta(m_s)$ que corresponden al espín arriba y abajo, respectivamente.^[73] Ahora, los electrones no sólo dependen de la posición sino también de m_s . Se denotará \vec{x} , donde $\vec{x} = (\vec{r}, m_s)$.^[73]

La función electrónica $\psi_e(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N)$ (a partir de ahora omitiremos el subíndice e) debe:^[73]

- Satisfacer la ecuación de Schrödinger electrónica (ecuación 2.5).
- Ser antisimétrica con respecto al intercambio de las coordenadas \vec{x} .
- Estar normalizada.

Para cumplir lo anterior, es necesario emplear el determinante de Slater, definido de la siguiente forma:

$$\psi^{DS}(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) = (N!)^{-1/2} \begin{bmatrix} \varphi_1(\vec{x}_1) & \varphi_2(\vec{x}_1) & \dots & \varphi_N(\vec{x}_1) \\ \varphi_1(\vec{x}_2) & \varphi_2(\vec{x}_2) & \dots & \varphi_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \varphi_1(\vec{x}_N) & \varphi_2(\vec{x}_N) & \dots & \varphi_N(\vec{x}_N) \end{bmatrix} \quad (2.8),$$

donde $N!$ es un factor de normalización y φ son los espín orbitales los cuales forman un conjunto ortonormal.^[73] El método Hartree-Fock es una aproximación para la solución del problema electrónico (ecuación 2.5) y un punto de partida para otras aproximaciones. Con este método se buscan funciones espín orbitales φ que minimicen la energía del sistema.^[73]

El estado basal de un sistema de N electrones puede ser descrito a partir de una función de onda:

$$\psi_0 = \psi_0^{DS}(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) \quad (2.9),$$

que a su vez cumple el principio de antisimetría y es un determinante de Slater.^[73] De acuerdo con el principio variacional, la función de onda es la que minimiza la energía electrónica:

$$E_0 = \langle \psi_0^{DS} | \hat{H} | \psi_0^{DS} \rangle \quad (2.10).$$

Con lo cual se obtiene el sistema de ecuaciones de Hartree-Fock:

$$\begin{aligned} \hat{f}\varphi_1(\vec{x}) &= E_1\varphi_1(\vec{x}) \\ \hat{f}\varphi_2(\vec{x}) &= E_2\varphi_2(\vec{x}) \\ &\vdots \\ \hat{f}\varphi_N(\vec{x}) &= E_N\varphi_N(\vec{x}) \end{aligned} \quad (2.11),$$

donde el operador que actúa sobre la función se escribe de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} \hat{f}\varphi_i(\vec{x}) &= -\frac{\nabla^2}{2}\varphi_i(\vec{x}) - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{R}_A - \vec{r}|}\varphi_i(\vec{x}) + \varphi_i(\vec{x}) \sum_{j=1}^N \int \frac{|\varphi_j(\vec{x}')|^2 d\vec{x}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \\ &\quad - \sum_{j=1}^N \varphi_j(\vec{x}) \int \frac{\varphi_i(\vec{x}')\varphi_j^*(\vec{x}') d\vec{x}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \end{aligned} \quad (2.12).$$

El operador \hat{f} se conoce como el operador de Fock que a su vez contiene la información *promediada* de la interacción de un electrón con todos los demás.^[73] El tercer y cuarto término se conocen como el operador de Coulomb (\hat{J}) y el operador de intercambio (\hat{K}), respectivamente. Las ecuaciones 2.11 son un conjunto de ecuaciones integrodiferenciales acopladas. El operador de Fock depende de las φ_i a través de los operadores \hat{J} y \hat{K} .^[73] La forma de resolver estas ecuaciones es por el método de auto consistencia (SCF, siglas en inglés).^[73]

2.4 Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT)

En la Teoría de los Funcionales de la Densidad, la función de onda ψ es sustituida por la densidad electrónica $\rho(\vec{r})$.^[74] El funcional exacto de la densidad se define como:^[75]

$$\rho(\vec{r}) = N \sum_{m_{s1}} \dots \sum_{m_{sN}} \int \dots \int |\Psi(\vec{r}, m_{s1}, \dots, \vec{r}_N, m_{sN})|^2 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N \quad (2.13),$$

el cual expresa la densidad de probabilidad de encontrar un electrón cualquiera en \vec{r} con cualquier espín.^[75] Los fundamentos teóricos de DFT están basados en los teoremas de Hohenberg y Kohn (HK).^[74] El primer teorema (ecuación 2.14) muestra que todas las propiedades de un sistema están definidas (o se pueden definir) por la densidad electrónica. En otras palabras, La densidad electrónica del estado base $\rho_0(\vec{r})$ determina el potencial externo (\hat{V}_{ext}) del sistema. Por lo tanto, las propiedades del sistema en su estado base se obtienen a partir de $\rho_0(\vec{r})$.^[75]

$$\rho(\vec{r}) \rightarrow \hat{V}_{\text{ext}} \rightarrow \hat{H} \rightarrow \psi \quad (2.14)$$

El segundo teorema muestra que la energía electrónica es un funcional de la densidad, $E = E[\rho(\vec{r})]$, tal que $E[\rho_0(\vec{r})] \leq E[\rho(\vec{r})]$. Es decir, $\rho_0(\vec{r})$ minimiza la energía del sistema.^[72]

2.4.1 Aproximación Kohn-Sham

Utilizando los teoremas de Hohenberg y Kohn, la energía del sistema se puede escribir en términos del funcional de la densidad electrónica como:^[72]

$$E[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V_{\text{ext}}[\rho(\vec{r})] + W[\rho(\vec{r})] \quad (2.15),$$

donde $T[\rho(\vec{r})]$ es el funcional de la energía cinética y $V_{\text{ext}}[\rho] = \int \vartheta^{\text{ext}}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}$ es el potencial externo.^[72] El termino $V_{\text{ext}}[\rho(\vec{r})]$ es conocido, sin embargo, el funcional de la energía cinética

no. Kohn y Sham (KS)^[76] propusieron una densidad electrónica de electrones no interactuantes, donde la función de onda del sistema está representada por un determinante de Slater:

$$\psi^{DS}(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) = (N!)^{-1/2} \begin{bmatrix} \phi_1^{KS}(\vec{x}_1) & \phi_2^{KS}(\vec{x}_1) & \dots & \phi_N^{KS}(\vec{x}_1) \\ \phi_1^{KS}(\vec{x}_2) & \phi_2^{KS}(\vec{x}_2) & \dots & \phi_N^{KS}(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1^{KS}(\vec{x}_N) & \phi_2^{KS}(\vec{x}_N) & \dots & \phi_N^{KS}(\vec{x}_N) \end{bmatrix} \quad (2.16),$$

A su vez, la densidad electrónica se puede expresar como:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i^{KS}(\vec{r})|^2 \quad (2.17).$$

Cada elemento del determinante en (2.16) es un spin-orbital, el cual está definido como $\phi_i^{KS} = \varphi_i^{KS} \alpha_i$. Por practicidad se omitirá el superíndice KS. El funcional de la energía en la formulación Kohn-Sham se puede escribir entonces como:

$$E[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (2.18),$$

donde $T[\rho(\vec{r})]$ es el funcional de la energía cinética, $V_{ext}[\rho(\vec{r})] = \int \vartheta^{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}$ es el potencial externo, $J[\rho] = \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')d\vec{r}d\vec{r}'}{|\vec{r}-\vec{r}'|}$ es el funcional de Coulomb y $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ es el funcional de intercambio y correlación. Aplicando el método variacional al funcional de la energía, se obtienen las ecuaciones de KS, ^[72]

$$\begin{aligned} [-\frac{\nabla^2}{2} + \vartheta^{ext}(\vec{r}) + \hat{J} + \widehat{V}_{XC}] \phi_1(\vec{r}) &= E_1 \phi_1(\vec{r}) \\ [-\frac{\nabla^2}{2} + \vartheta^{ext}(\vec{r}) + \hat{J} + \widehat{V}_{XC}] \phi_2(\vec{r}) &= E_2 \phi_2(\vec{r}) \\ &\vdots \\ [-\frac{\nabla^2}{2} + \vartheta^{ext}(\vec{r}) + \hat{J} + \widehat{V}_{XC}] \phi_N(\vec{r}) &= E_N \phi_N(\vec{r}) \end{aligned} \quad (2.19),$$

donde $\vartheta^{ext}(\vec{r}) = -\sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{R}_A - \vec{r}|}$, $\hat{J}\phi_i(\vec{r}) = \phi_i(\vec{r}) \int \frac{\rho(\vec{r}')d\vec{r}'}{|\vec{r}-\vec{r}'|}$ y $\widehat{V}_{XC} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho}$. Sin embargo, el término de correlación e intercambio no tiene una descripción matemática exacta. Para

encontrar $E_{xc}[\rho]$ es necesario emplear aproximaciones. Una de ellas es la aproximación local de la densidad (LDA, siglas en inglés) y otra es la aproximación de gradiente generalizado (GGA, siglas en inglés). LDA trata a la densidad como un gas uniforme y varía lentamente mientras que GGA incluye el gradiente de la densidad.^[72] A cada ϕ corresponde una energía y el llenado de los electrones se realiza desde los orbitales de menor energía a los orbitales de mayor energía, cumpliendo así el principio de Aufbau.^[72] El último orbital molecular ocupado se le conoce como HOMO, mientras que el primer orbital desocupado se le conoce como LUMO como muestra la **Figura 2.1**.

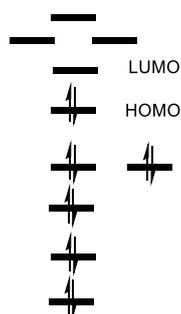


Figura 2.1 Orbital molecular ocupado más alto (HOMO) y orbital molecular desocupado más bajo (LUMO). Fuente: tomado de la referencia.^[72]

2.4.2 Las ecuaciones de Kohn-Sham-Roothaan y el método de campo auto consistente (SCF)

Este es uno de los métodos para resolver las ecuaciones integro diferenciales (2.19). El procedimiento es el siguiente:

1. Especificar la molécula y el conjunto base $\{\chi_\mu\}$. Los orbitales de Kohn-Sham se expanden en un conjunto de funciones base conocido $\{\chi_\mu(\vec{r}) | \mu = 1, 2, \dots, K\}$.

$$\phi_i(\vec{r}) = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \chi_\mu(\vec{r}); K > N \quad (2.20),$$

donde $C_{\mu i}$ son coeficientes de expansión.

2. Se construyen las ecuaciones de Kohn-Sham Roothaan: Sustituyendo (2.20) en las ecuaciones (2.19), multiplicando por $\chi_\mu^*(\vec{r})$ por la izquierda e integrando resulta en el conjunto de ecuaciones integro-diferenciales:

$$\sum_{\nu} C_{\nu i} \int \chi_\mu^*(\vec{r}) \hat{f}^{KS} \chi_\nu(\vec{r}) d\vec{r} = \epsilon_i \sum_{\nu} C_{\nu i} \int \chi_\mu^*(\vec{r}) \chi_\nu(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.21).$$

Este conjunto de ecuaciones se puede representar en la forma matricial $\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\epsilon$. \mathbf{F} es la matriz del operador Kohn-Sham, \mathbf{C} es la matriz de coeficientes, \mathbf{S} es definida como la matriz de traslape y ϵ representa la matriz de energía.

$$\mathbf{F} = \begin{pmatrix} \langle \chi_1 | \hat{f}^{KS} | \chi_1 \rangle & \cdots & \langle \chi_1 | \hat{f}^{KS} | \chi_K \rangle \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \langle \chi_K | \hat{f}^{KS} | \chi_1 \rangle & \cdots & \langle \chi_K | \hat{f}^{KS} | \chi_K \rangle \end{pmatrix} \quad (2.22).$$

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} C_{11} & \cdots & C_{1k} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ C_{k1} & \cdots & C_{kk} \end{pmatrix} \quad (2.23).$$

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} \langle \chi_1 | \chi_1 \rangle & \cdots & \langle \chi_1 | \chi_K \rangle \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \langle \chi_K | \chi_1 \rangle & \cdots & \langle \chi_K | \chi_K \rangle \end{pmatrix} \quad (2.24).$$

$$\epsilon = \begin{pmatrix} \epsilon_1 & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & \epsilon_K \end{pmatrix} \quad (2.25).$$

3. Resolviendo las ecuaciones de Kohn-Sham Roothaan y encontrando los componentes para la matriz de energía de los orbitales y la matriz de coeficientes por diagonalización de la matriz del operador Kohn-Sham, da la posibilidad de calcular la energía total del sistema y construir nuevos orbitales ϕ_i del sistema.
4. Convergencia: Si la energía total del sistema con los nuevos orbitales es igual (o cercana) a la energía del sistema con el conjunto de orbitales anterior entonces el proceso se dice que convergió ($|E - E_0| < \delta$). Si esto no se satisface, entonces el conjunto de orbitales calculados es utilizado en el primer paso y el proceso vuelve a iniciar.

El procedimiento del SCF es iterativo y es una de la manera utilizadas para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham en diferentes programas computacionales.

2.4.3 Conjunto Base

Los conjuntos base son un conjunto de funciones, linealmente independientes, que son usados para representar los orbitales moleculares. ^[73] Entre los más utilizados están los orbitales tipo Slater (Slater Type Orbitals (STO), siglas en inglés) y las Gaussianas (Gaussian Type Orbitals (GTO), siglas en inglés).^[70,73]

Las funciones tipo Slater tienen la siguiente forma:

$$\beta_i(\zeta, n, l, m; r, \theta, \phi) = Nr^{n-1}e^{-\zeta r}Y_{ml}(\theta, \phi) \quad (2.26),$$

donde N es una constante de normalización, ζ es un exponente característico, r, θ, ϕ son coordenadas esféricas, Y_{ml} son los armónicos esféricos y n, m, l son los números cuánticos principal, secundario y magnético, respectivamente. ^[73] Estas funciones se pueden aproximar por la suma de diferentes funciones gaussianas con diferentes exponentes y coeficientes. Las funciones gaussianas tienen la siguiente forma:

$$\beta_i(\alpha, a, b, c; x, y, z) = Ne^{-\alpha r^2}x^ay^bz^c \quad (2.27)$$

donde N es una constante de normalización, α es un exponente característico, x, y, z son coordenadas y a, b, c son exponentes.

2.5 Teoría del estado de transición

Una de las teorías para estimar las velocidades de reacción en una reacción química fue propuesta por Eyring^[77] y Polanyi.^[78] La ecuación 2.28 es empleada para el cálculo de las velocidades de reacción,^[79]

$$k = \frac{k_B T Q^\ddagger e^{-E_0/RT}}{h Q_A Q_B} \quad (2.28),$$

donde k es la velocidad de reacción, k_B la constante de Boltzmann, T la temperatura, h la constante de Planck, Q_A , Q_B y Q^\ddagger son funciones de partición, E_0 la energía de activación y R la constante de los gases. Las ventajas de esta teoría son que las velocidades de reacción se pueden obtener conociendo el complejo activado, el cual es un punto silla en la superficie de energía potencial (PES, siglas en inglés). Para llegar a la expresión (2.28) se hacen las aproximaciones de considerar que el complejo activado está en cuasi equilibrio con los reactivos y el movimiento del sistema en el punto silla puede ser tratado como un movimiento de traslación libre.^[80] Estas aproximaciones son más válidas en reacciones lentas que en reacciones rápidas.

2.6 Orbitales Intrínsecos de Enlace

Los orbitales atómicos (OA) en moléculas, enlaces covalentes o cargas parciales son conceptos fundamentales en química pero que no tienen un observable físico.^[81,82] Teorías como átomos en moléculas (QTAIM, siglas en inglés) y Orbitales Naturales de enlace (NBO, siglas en inglés) son empleados para el estudio de la estructura electrónica. Los orbitales intrínsecos de enlace (IBO, siglas en inglés) son una técnica que conecta cuantitativamente el SCF con una imagen química cualitativa.^[81,82] Se logra a partir de una nueva base mínima

intrínseca (IMB, siglas en inglés), un conjunto de OA internos y de valencia perturbados, los cuales describen orbitales moleculares ocupados de la función obtenida del SCF.^[81,82]

Para su deducción se utilizará la notación de Dirac. Sea $|\Phi\rangle$ la función de onda molecular obtenida del SCF, la cual está definida por los orbitales moleculares ocupados $|i\rangle = \sum_{\mu} |\mu\rangle C_i^{\mu}$ (μ pertenece a B_1 , el cual son funciones base de un conjunto mayor).^[81] Debido a que los OA no contienen polarización debida al ambiente químico, se propone calcular una función $|\Phi\rangle$ para formar un conjunto de OA polarizados $|\rho\rangle$ y así poder expresar $|i\rangle$.^[81]

Primero, se dividen los OA del átomo libre $|\tilde{\rho}\rangle$ (este pertenece a B_2) en contribuciones correspondientes a un espacio despolarizado ocupado $\tilde{O} = \sum_i |\tilde{i}\rangle \langle \tilde{i}|$ y su complemento $1 - \tilde{O}$. Sean los proyectores en B_1 (conjunto base largo) y B_2 (conjunto base mínimo), respectivamente:^[81]

$$P_{12} = \sum_{\mu\nu \in B_1} |\mu\rangle S^{\mu\nu} \langle \nu| \quad (2.29),$$

$$P_{21} = \sum_{\rho\sigma \in B_2} |\rho\rangle S^{\rho\sigma} \langle \sigma| \quad (2.30),$$

donde, $S^{\mu\nu}/S^{\rho\sigma}$ es la matriz inversa de traslapo en B_1/B_2 . Los orbitales moleculares despolarizados:

$$\{|\tilde{i}\rangle\} = \text{orth}\{P_{12}P_{21}|i\rangle\} \quad (2.31),$$

los cuales son obtenidos proyectando los OM $|i\rangle$ de B_1 en B_2 . $|\tilde{i}\rangle$ está dentro del espacio abarcado por $\{P_{12}|\tilde{\rho}\rangle, |\tilde{\rho}\rangle \in B_2\}$.^[81] Los OA del átomo libre $P_{12}|\tilde{\rho}\rangle$ se pueden dividir en un subespacio de orbitales ocupados ($\text{span}\{\tilde{O}P_{12}|\tilde{\rho}\rangle\}$) y los orbitales de valencia virtuales ($\text{span}\{1 - \tilde{O}P_{12}|\tilde{\rho}\rangle\}$). Los OA polarizados $|\rho\rangle$ se pueden obtener de los AO del átomo libre $|\tilde{\rho}\rangle$ proyectando sus contribuciones en \tilde{O} y $1 - \tilde{O}$ en sus contrapartes polarizadas $\tilde{O} = \sum_i |\tilde{i}\rangle \langle \tilde{i}|$ y $1 - \tilde{O}$.^[81]

$$|\rho\rangle = (O\tilde{O} + (1 - O)(1 - \tilde{O}))\{P_{12}|\tilde{\rho}\rangle \quad (2.32).$$

2.7 Análisis de descomposición de la Energía (EDA)

El análisis de descomposición de la energía (EDA, siglas en inglés) es una herramienta desarrollada por Morokuma,^[83] Ziegler y Rauk,^[84] con la cual se da una descripción de las propiedades de un enlace con base en la mecánica cuántica y los modelos de comportamiento químico.^[85] Este es un método cuantitativo para interpretar el enlace químico en términos de la energía de interacción de dos fragmentos en una molécula.^[85]

Considere una interacción entre fragmentos A-B, con su respectiva función de onda ψ_{AB}^{eq} y con valor propio E_{AB}^{eq} (A es un fragmento y B el fragmento restante, pueden ser moléculas, átomos, secciones de moléculas).^[85] Las geometrías de los fragmentos y energías en el estado base, $\psi_A^0, \psi_B^0, E_A^0$ y E_B^0 , respectivamente. Las geometrías de los fragmentos y energías dentro de la molécula ψ_A, ψ_B, E_A y E_B . La energía que se requiere para llevar los fragmentos de su geometría en su estado base a la geometría dentro de la molécula se conoce como energía de preparación, la cual se puede definir: ^[85]

$$\Delta E_{prep} = E_A - E_A^0 + E_B - E_B^0 \quad (2.33).$$

El objetivo del EDA está en el análisis de la energía de interacción ΔE_{int} , la cual se puede definir: ^[85]

$$\Delta E_{int} = E_{AB}^{eq} - E_A - E_B \quad (2.34).$$

La interacción o la energía de disociación, D_e , es: ^[85]

$$-D_e = \Delta E_{int} + \Delta E_{prep} \quad (2.35).$$

La formación de un enlace se da por medio de la distorsión de los fragmentos con densidades electrónicas fijas A y B traídas desde el infinito a la posición en la molécula. Este estado se describe con el producto de $\psi_A\psi_B$ y energía E_{AB}^{ceq} . La interacción de las cargas

fijas en la geometría de equilibrio entre los fragmentos esta descrita por una interacción Coulombiana (energía electrostática, ΔE_{Elect}) (generalmente atractiva):^[85]

$$\begin{aligned}\Delta E_{\text{Elect}} &= E_{AB}^{\text{ceq}} - E_A - E_B \\ &= \sum_{\alpha \in A} \sum_{\beta \in B} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}} + \int d\vec{r} V_B(\vec{r}) \rho_A(\vec{r}) + \int d\vec{r} V_A(\vec{r}) \rho_B(\vec{r}) \\ &\quad + \iint d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \frac{\rho_A(\vec{r}_1) \rho_B(\vec{r}_2)}{r_{12}}\end{aligned}\quad (2.36).$$

El termino ΔE_{Pauli} involucra las interacciones de desestabilización en la molécula asociada con el principio de exclusión de Pauli entre fermiones. Para ello, el producto $\psi_A \psi_B$ es normalizado, pero no cumple el principio de exclusión de Pauli. Cuando se normaliza y antisimetriza el producto $\psi_A \psi_B$ se obtiene $\psi^{\text{AR}} = N \hat{A} \{ \psi_A \psi_B \}$ con una energía E_{AB}^{AR} . La energía de repulsión de Pauli (ΔE_{Pauli}) se define:^[85]

$$\Delta E_{\text{Pauli}} = E_{AB}^{\text{AR}} - E_{AB}^{\text{ceq}} \quad (2.37).$$

Si ψ^{AR} se relaja hasta el estado final de la molécula ψ_{AB} , el descenso de la energía viene de la mezcla de orbitales. Este término se conoce como la energía orbitalica (ΔE_{orb}), el cual se obtiene de:^[85]

$$\Delta E_{\text{orb}} = E_{AB}^{\text{eq}} - E_{AB}^{\text{AR}} \quad (2.38).$$

Las interacciones atractivas debidas a la dispersión se conocen como ΔE_{disp} . Finalmente, la ΔE_{int} se puede descomponer en (**Figura 2.2**):^[85]

$$\Delta E_{\text{int}} = \Delta E_{\text{Pauli}} + \Delta E_{\text{elect}} + \Delta E_{\text{orb}} + [\Delta E_{\text{dis}}] \quad (2.39).$$

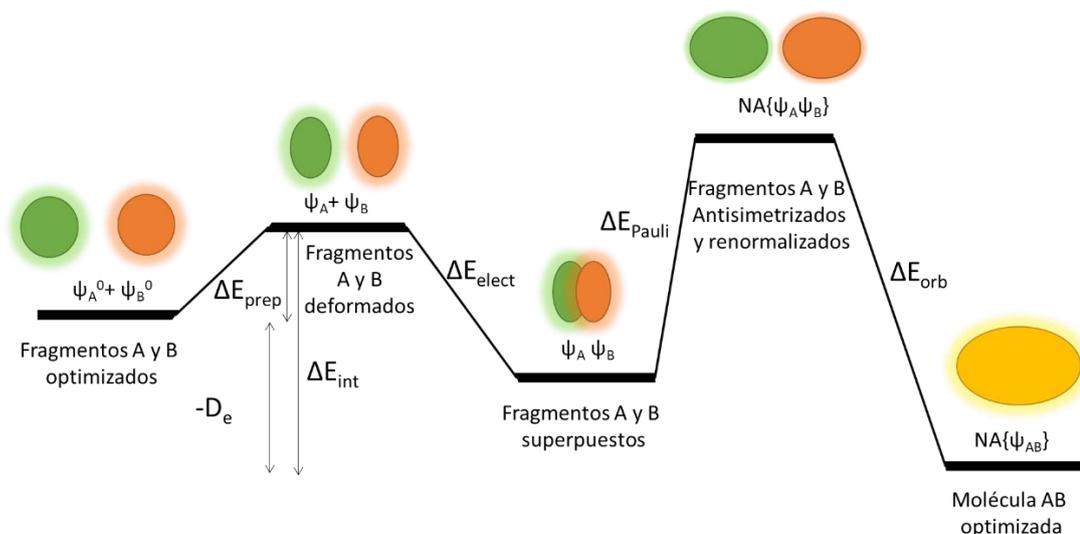


Figura 2.2 Esquema que se sigue en un análisis de la descomposición de la energía de un complejo AB entre sus fragmentos A y B.

A su vez, la energía orbital se puede descomponer en las contribuciones de cada orbital:

$$\Delta E_{\text{orb}} = \sum_{\Gamma} \Delta E_{\Gamma} \quad (2.40).$$

donde Γ es el grupo puntual de la molécula. Si se quiere determinar cómo cambia las componentes durante la formación de un enlace, se utiliza el modelo de torsión de activación (ASM, siglas en inglés). Se calculan las energías a lo largo de la coordenada (ξ) donde se forma o rompe el enlace, las ecuaciones serán: [86–89]

$$-D_e(\xi) = \Delta E_{\text{int}}(\xi) + \Delta E_{\text{prep}}(\xi) \quad (2.41) \text{ y}$$

$$\Delta E_{\text{int}}(\xi) = \Delta E_{\text{Pauli}}(\xi) + \Delta E_{\text{elect}}(\xi) + \Delta E_{\text{orb}}(\xi) + \Delta E_{\text{dis}}(\xi) \quad (2.42).$$

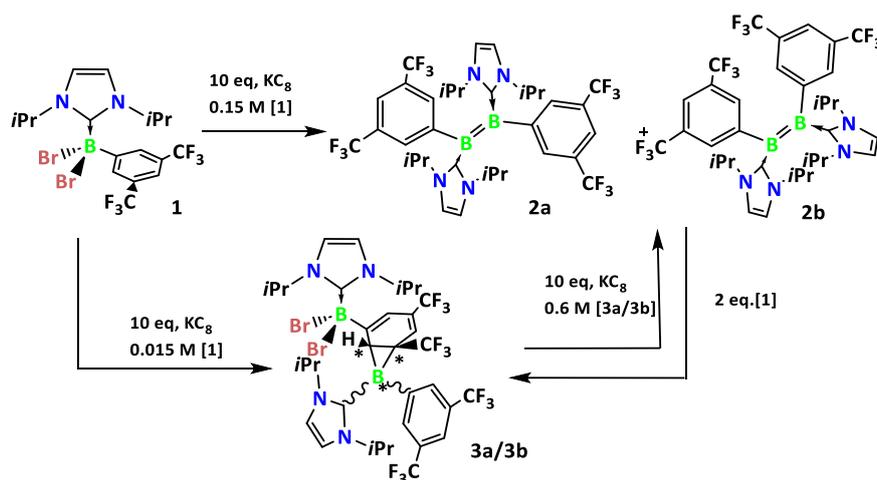
Recientemente se ha demostrado que las componentes de energía que se obtienen en un análisis EDA son funciones del camino de disociación (no son funciones de estado) y, por lo tanto, no están definidas de manera única.^[90,91] Sin embargo, los complejos estudiados en esta tesis no se ven afectados por este problema porque sólo hay una posible manera de disociarlos.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Acoplamiento reductivo de un dihaloarilborano NHC estabilizado

Se han planteado diferentes estrategias para la obtención de enlaces B-B; por ejemplo, la reducción del $(\text{NHC})\rightarrow\text{BBr}_3$ a $(\text{NHC})_2\rightarrow\text{B}_2\text{H}_2$, el acoplamiento reductivo de $(\text{NHC})\rightarrow\text{BRX}_2$ a $(\text{NHC})_2\rightarrow\text{B}_2\text{R}_2$, etc. Por otra parte, con compuestos que contienen enlaces B-B, como los dihaloboranos, al reducirlos se obtienen compuestos de boro (CBs) estabilizados con fosfinas y boranos asimétricos. Bissiger y colaboradores, a partir del $\text{IMe}\rightarrow\text{BHCl}_2$ (IMe =1,3-dimetilimidazol-2-idileno) y naftalenuro de sodio (Na-Naph) obteniendo un borirano, mediante la captura del borileno por el naftaleno.^[92] Curran y Lacôte argumentaron que el borirano se puede obtener a partir del radical boril con el radical Naph.^[93,94]

En el estudio que se muestra a continuación, proponemos una forma alternativa del acoplamiento reductivo de un dihaloarilborano NHC estabilizado a diboreno a través de un intermediario borirano-borano. A partir de una solución de $(\text{I}i\text{Pr})\text{BAr}^{\text{F}}\text{Br}_2$ (**1**) ($\text{I}i\text{Pr}$ =1,3-diisopropylimidazol-2-idileno; Ar^{F} =3,5-bis-(trifluorometil)fenil), C_6H_6 y KC_8 . Dependiendo de las condiciones (**Esquema 3.1**), a partir de la homodimerización de los compuestos borilo se obtiene diborenos, siendo ésta la vía directa. Los diborenos obtenidos son una mezcla de especies que tienen los Ar^{F} en posición *trans* y otros con posición *cis*. La estructura cristalográfica de **2a** muestra que los grupos Ar^{F} son coplanares al $>\text{B}=\text{B}<$.



Esquema 3.1 Reducción directa y paso a paso de borano a diboreno a través del intermediario Borirano-Borano.

Al filtrar **2** se obtiene **3** en menor cantidad (7%, véase **Esquema 3.1**), donde la estructura de rayos X muestra el acoplamiento del $(iPr)Ar^F B$: por el grupo arilo del compuesto **1**. Sin embargo, el compuesto **3** se puede obtener con la reducción de **1** con las condiciones de reacción mostradas en el **Esquema 3.1**, con un rendimiento de 43%. Además, Si se lleva a cabo la reducción de **3** se obtiene **2** bajo ciertas condiciones (véase **Esquema 3.1**).

Adicionalmente, se realizó la optimización de **2a** al nivel OLYP/ZORA/TZ2P en el programa ADF. Como resultado se encontró que los grupos Ar^F no son coplanares, por lo cual se consideró un funcional que tuviera dispersión. Se propuso el nivel ω -B97XD/6-31G(d), sin embargo, independientemente del nivel de teoría, el HOMO del compuesto se encuentra localizado en el doble enlace boro-boro. Además, se calculó el espectro UV-Vis del compuesto **2a** (OLYP/ZORA/TZ2P) el cual reproducía el espectro experimental. En el espectro se muestra un hombro aproximadamente a una longitud de onda de 450 nm aproximadamente mientras que el pico máximo de absorción es de 576 nm.

Se calculó el mecanismo de reacción de **1** a **2a** (**Figura 3.1**). El mecanismo inicia con la reacción de un equivalente de **1** con un equivalente de K para producir $[(iPr)BBrAr^F]^{\bullet}$, el cual es favorable por -21.5 kcal/mol. Con dos equivalentes de $[(iPr)BBrAr^F]^{\bullet}$ se da el homoacoplamiento para producir $[(iPr)_2B_2Br_2Ar^F_2]$ a través de un paso exérgico (-31.1 kcal/mol). Después, al compuesto anterior se le adiciona un equivalente de K para eliminar uno de los bromos obteniendo $[(iPr)_2B_2BrAr^F_2]^{\bullet}$, este paso es favorable por -32.1 kcal/mol.

Una segunda reducción utilizando 1 equivalente de K, se obtiene **2a** (con energía de -38 kcal/mol).

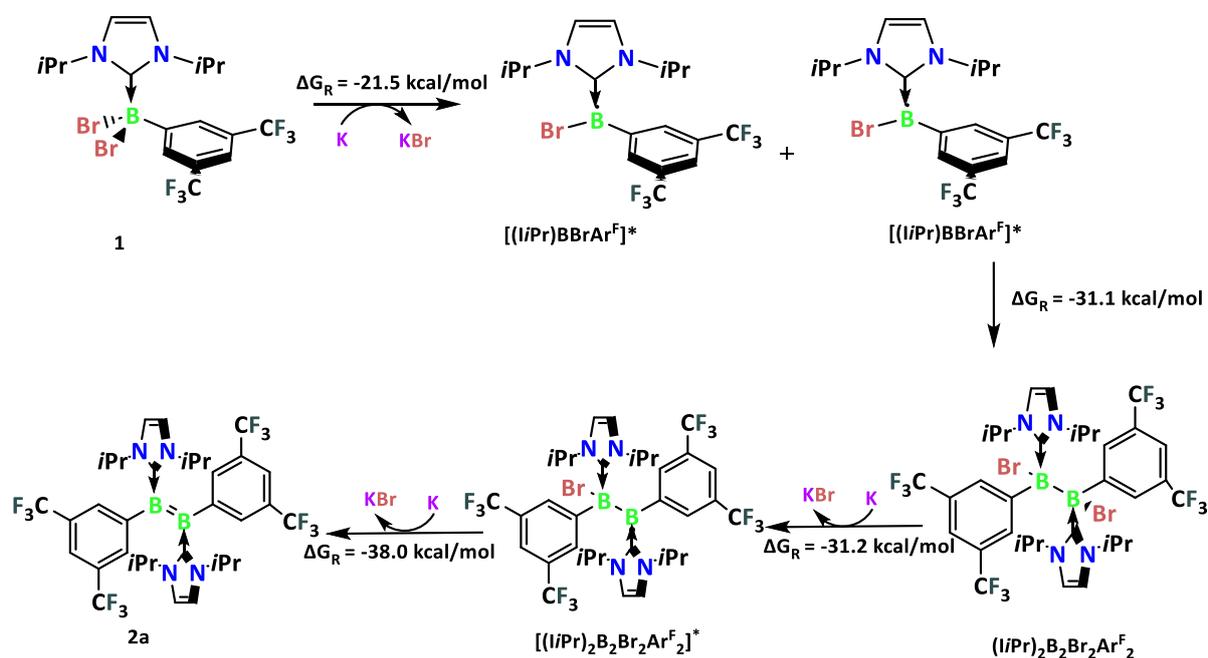


Figura 3.1 Mecanismo de homoacoplamiento de **1** a **2a** calculado al nivel ω -B97XD/(6-311G(d,p),LANL08d), utilizando como solvente benceno.

Otro de los mecanismos explorados fue el ataque del radical borileno al arilo (**Figura 3.2**). El mecanismo inicia con la reducción **1** con un equivalente de K obteniendo el borileno $[(iPr)BBrAr^F]^*$, el cual es favorable por -21.5 kcal/mol. El borileno es atrapado por el grupo arilo de otro compuesto **1** ($\Delta G_R = 21.1$ kcal/mol) obteniendo $[3a+Br]^*$. Después, se reduce $[3a+Br]^*$. Finalmente, con el paso favorable de -72.4 kcal/mol se utilizó un equivalente de K para producir **3a**; esta vía fue descartada.

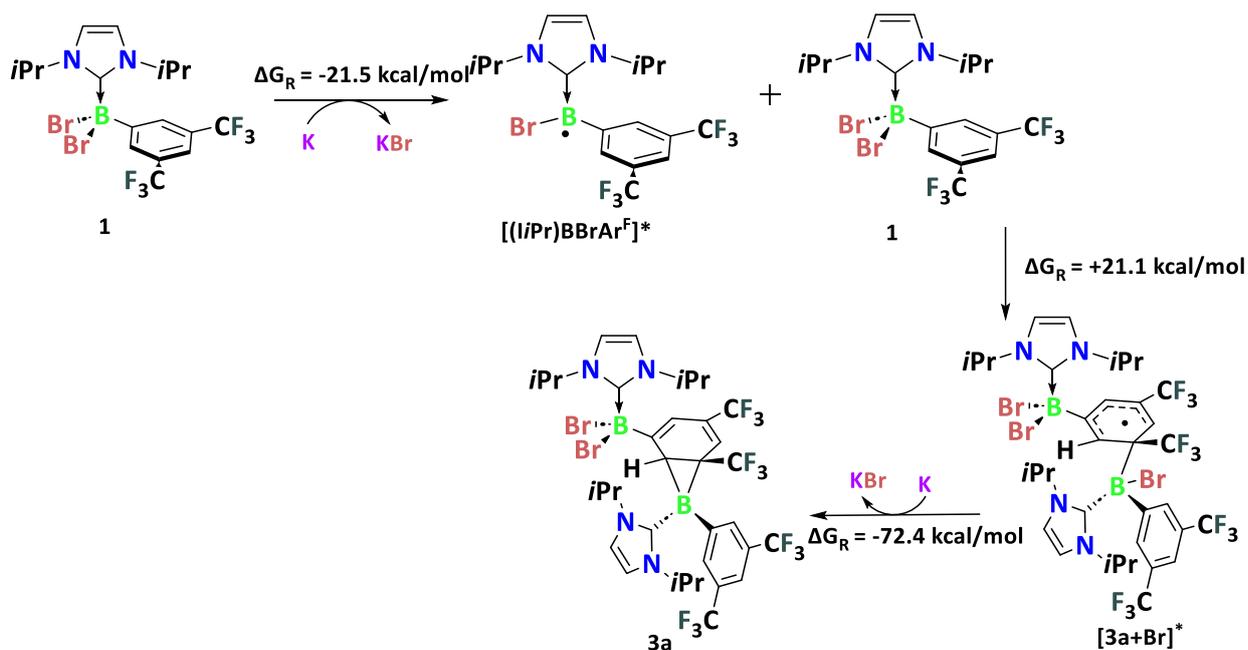


Figura 3.2 Mecanismo de reacción basado en el ataque del radical boril al grupo arilo calculado al nivel ω -B97XD/(6-311G(d,p),LANL08d), utilizando como solvente benceno.

El siguiente mecanismo se considera la doble reducción de **1** (**Figura 3.3**). Primero, a través de un paso exotérmico de -21.5 kcal/mol, se hace la reducción **1** con un equivalente de K para formar $[(iPr)BBrArF]^*$. Posteriormente, $[(iPr)BBrArF]^*$ se reduce con un equivalente de K obteniendo $(iPr)Ar^{\cdot}B$ ($\Delta G_R = 6.8$ kcal/mol). El compuesto anterior reacciona con **1** formando **3a**. La formación del compuesto **3a** se puede dar a través de dos estados de transición, **TS4a** y **TS4b** con energías de activación de 10.5 kcal/mol y 12.9 kcal/mol, respectivamente.

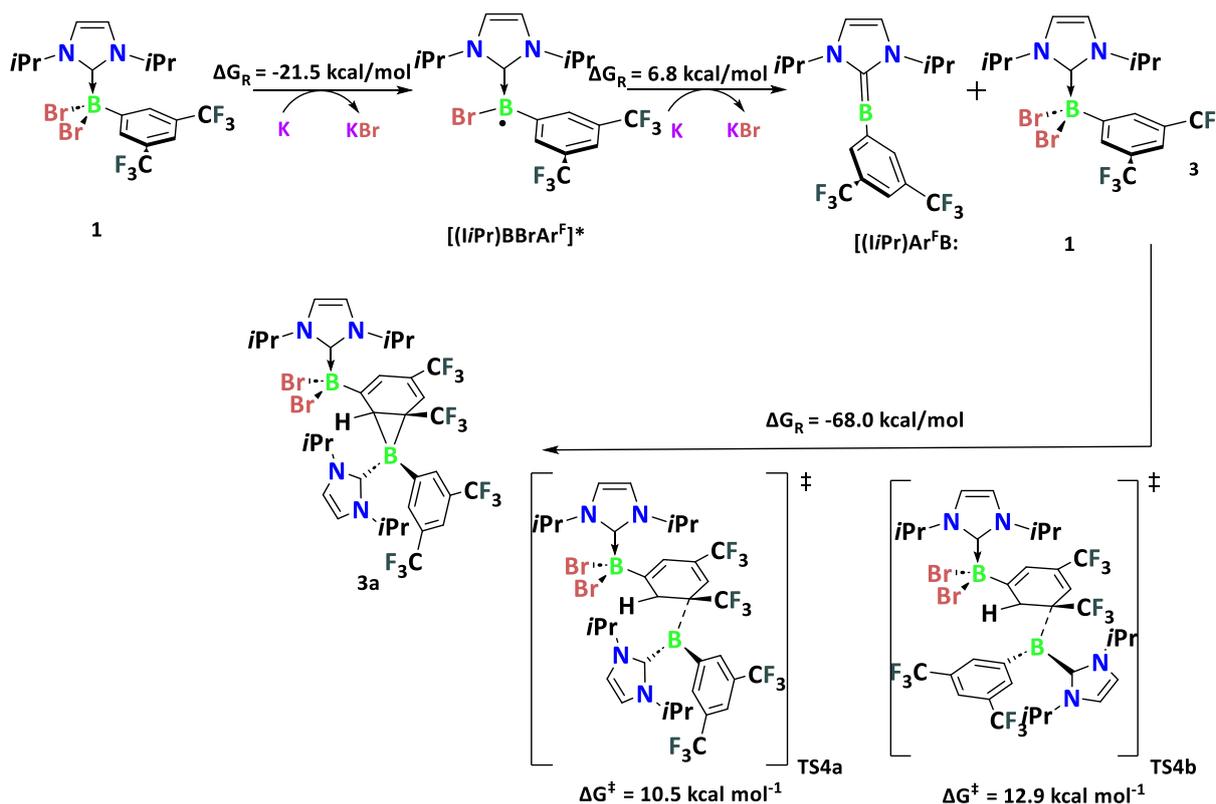


Figura 3.3 Mecanismo de reacción basado en el borileno, conversión de **1** a **3a** calculado al nivel ω -B97XD/(6-311G(d,p),LANL08d), utilizando como solvente benceno.

Se procedió a calcular el mecanismo de reacción para la reducción de **3a** al diboreno **2a** (ver **Figura 3.4**). Primeramente, la especie **3a** sufre una primera reducción con un equivalente de K para eliminar un Br y formar un anión borilo (**3a-Br \cdot**), lo cual es favorable por 24.1 kcal/mol. De aquí, una segunda reacción de eliminación del otro Br a través de otro equivalente de K conduce a **Int1** a través de un paso de reacción endérgico (1.5 kcal/mol). A continuación, la migración del fragmento borileno en **Int1** se lleva a cabo de manera muy exérgica (-48.0 kcal/mol) para dar el diboreno **2a**, la cual se detalla a continuación.

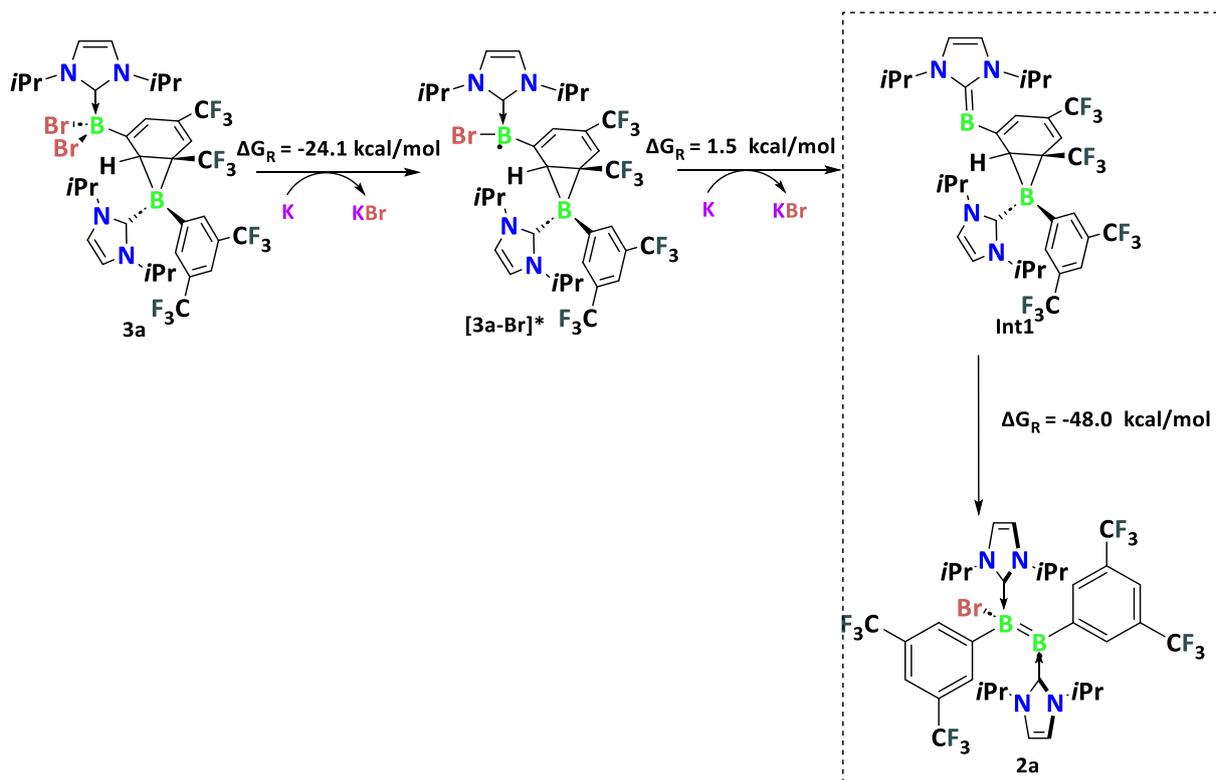


Figura 3.4 Mecanismo de reacción de **3a** a **2a** calculado al nivel ω -B97XD/(6-311+G(2d,p),LANL08d) utilizando como solvente al benceno.

El mecanismo de reacción de la formación del diboreno (**2a**) a partir de **Int1** (**Figura 3.5**), inicia a través de un estado de transición (**TS1**) con una barrera de activación de 18.9 kcal/mol, donde el borileno realiza una migración haptotrópica para llegar a **Int2**. En el siguiente paso ocurre la formación del enlace sencillo B-B (vía **TS2**, $\Delta G^\ddagger = 3.7$ kcal/mol) para generar el **Int3**. La formación del diboreno **2a** se debe a la ruptura del enlace boro-carbono y formación del doble enlace B=B (a través de **TS3**, $\Delta G^\ddagger = 11.8$ kcal/mol).

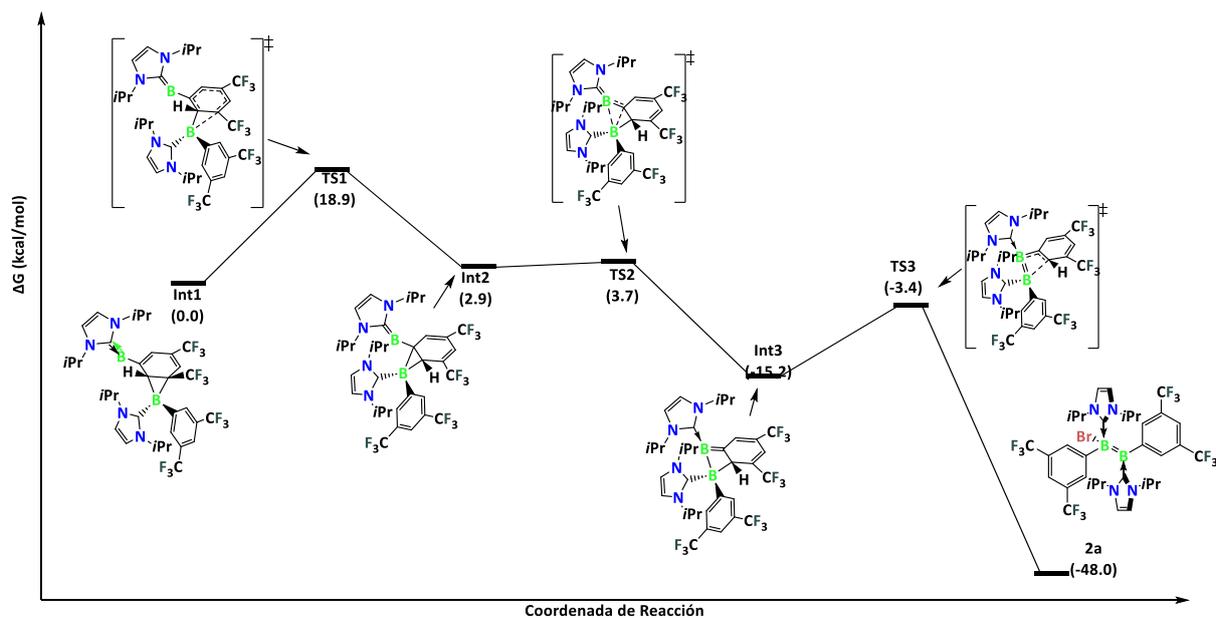


Figura 3.5 Mecanismo de reacción de la migración de Int1 a 2a al nivel ω -B97XD/(6-311+G(2d,p),LANL08d)//M06-2X/6-31+G(d), utilizando como solvente benceno.

3.2 Estudio teórico de la interacción Acido-Base de Lewis para mejorar el enlace múltiple Boro–Boro

El estudio de los elementos del grupo principal que se comportan de manera similar a los metales transición (TM, siglas en inglés) para fijar CO₂, reaccionar con moléculas como H₂, NH₃, C₂H₄ ó CO, y activar enlaces C–C y C–H en condiciones suaves, se ha venido desarrollando durante las últimas décadas.^[28,33,95–98] Los catalizadores del grupo principal operan bajo condiciones estándar las cuales pueden reducir el impacto ambiental.^[28] Además son menos tóxicos y sus procesos catalíticos son más baratos que los procesos químicos asociados con la catálisis con TM.^[27,99] Como ejemplos de catálisis por elementos del grupo principal, podemos citar el de Bertrand y colaboradores que muestran la activación de hidrogeno utilizando (alquil)(amino) carbenos a 35°C.^[100] Asimismo, Power y colaboradores^[101] llevaron la activación de hidrogeno con Ga₂Ar₂ (Ar = 2,6-(2,6-*i*Pr₂C₆H₃)2-4-(Me₃Si)C₆H₂) a 25°C y 1 atm. Por otra parte, se produjo H₂ a partir de la reducción del agua o alcoholes con grafito de potasio, C₈K.^[102] Además, Inoue y colaboradores observaron la activación del enlace C–C con un dialumeno ((NHC)(tBu₂MeSi)Al=Al(SiMetBu₂)(NHC)) (NHC = Carbeno N-heterocíclico) (ver **Figura 3.6**)^[103], y Cowley y colaboradores usando un fosfoboreno a 80°C.^[104] En este contexto, Liu *et al.* recientemente han sintetizado un fosfoboreno estable a temperatura ambiente.^[105]

Las especies que contienen boro se encuentran entre las más investigadas en la búsqueda de compuestos metalomiméticos basados en elementos del grupo principal.^[28] El boro suele presentarse en pares frustrados de Lewis (FLP) que son particularmente eficientes como catalizadores libres de metales capaces de activar moléculas pequeñas.^[106–110] Además, los borilenos mono- y bicoordinados generados *in situ* reaccionan con alquinos, CO y N₂, y activan enlaces C–H y C–C^[111] en una química que recuerda a la que llevan a cabo los TM.^[28,112] Finalmente, las especies con enlaces múltiples boro–boro (como diborenos y diborinos, ver **Figura 3.6**)^[113] pueden fijar pequeñas moléculas (CO, CO₂) y activar enlaces como lo hacen los TM,^[28,114] participando como catalizadores en ciclos catalíticos.^[30]

El primer diboreno fue sintetizado por Robinson y colaboradores. Ellos redujeron el trihaluro de boro estabilizado por :C{N(2,6-*i*Pr₂C₆H₃)CH}₂ utilizando grafito de potasio a temperatura ambiente para obtener una mezcla de diborenos y diboranos.^[16,17] Por otra

parte, el primer diborino detectado experimentalmente fue el aducto dicarbonilo $OC:\rightarrow B\equiv B\leftarrow:CO$.^[115,116] Para estabilizar compuestos con enlaces BB múltiples es necesario llenar el orbital $2p_z$ vacío sobre cada átomo de boro usando un ligando σ donador, el cual dona un par electrónico (ver **Figura 3.6**).^[16,17,23,26,28,35,39,40,92,117-120]

Una estrategia adicional para estabilizar enlaces múltiples del grupo 13 es a través de la transmutación electrónica descrita por Boldyrev, Bowen y Zhang.^[121-123] Es importante señalar que la coordinación de ligandos σ -donadores estabiliza los enlaces múltiples B=B y B \equiv B en diborenos y diborinos, pero también podría reducir su capacidad para activar moléculas pequeñas.^[40,119] Lo mismo aplica para diaboralenos y diaboratriazoles, que se han estabilizado con ligandos como PMe_3 y (alquil)(amino) carbenos.^[124]

Se plantea la hipótesis de que los ligandos σ -donadores fuertes estabilizan los enlaces múltiples boro-boro pero reducen la acidez de Lewis de los átomos de boro, lo que hace que estos sistemas sean menos eficientes para la catálisis, mientras que los ligandos σ -donadores débiles pueden no estabilizar suficientemente los diborenos y los diborinos, lo que lleva al a descomposición y descarta su uso como catalizador. Como tal, estamos interesados en identificar ligandos σ -donadores óptimos que no sean ni demasiado fuertes ni demasiado débiles que puedan usarse en la próxima generación de catalizadores de diborenos y diborinos.

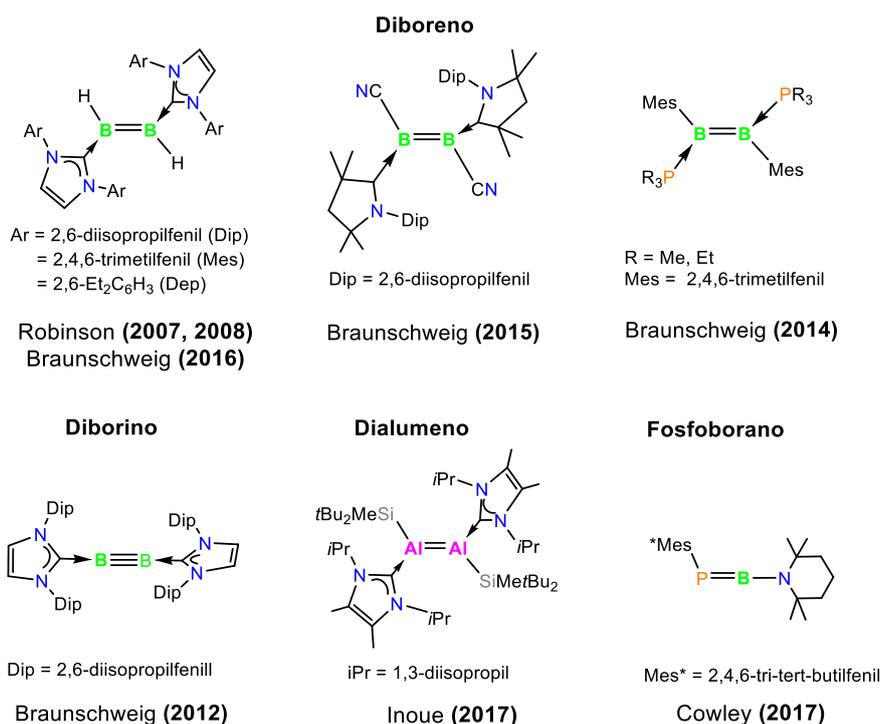
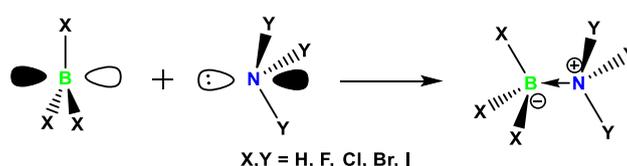


Figura 3.6 Ejemplos seleccionados de compuestos con enlaces múltiples Al-Al, P-B y B-B.

El carácter básico de los ligandos σ -donadores pueden ser cuantificados por el análisis de las interacciones con una base de Lewis. En nuestro trabajo, la basicidad de una serie de ligandos σ -donadores fue cuantificada mediante la energía de disociación del enlace químico formado en la interacción con los boranos, esto es, en sistemas modelos $L \rightarrow BX_3$ ($X = F$ y Me). Este es un clásico ejemplo de libro sobre la interacción entre donador-aceptor que ya ha sido estudiado. Frenking y colaboradores estudiaron la interacción entre diaminocarbenos $C(NH_2)_2$, NH_3 , y CO con los ácidos de Lewis EF_3 y ECl_3 ($E = B, Al, Ga, In$). Encontraron que la energía de disociación de los aductos X_3E-CO , X_3E-NH_3 , y $X_3E-C(NH_2)_2$ ($X = F, Cl$) incrementa desde el boro a los elementos pesados del grupo 13.^[125]

Hamlim y colaboradores^[126] estudiaron la interacción entre boranos (BX_3 , ácidos de Lewis) y aminas (NY_3 , Bases de Lewis, con $X, Y = H, F, Cl, Br, I$), utilizando el modelo de tensión de activación (ASM, siglas en ingles) para descomponer la energía de enlace en energías de preparación y energía de interacción. Encontraron que la fuerza de enlace de los aductos H_3B-NY_3 incrementa cuando aumenta la energía del HOMO de la base, es decir, $\Delta E(NI_3) > \Delta E(NBr_3) > \Delta E(NCl_3) > \Delta E(NF_3)$,^[126] porque la interacción $HOMO_{NY_3}-LUMO_{BX_3}$ mejora (**Esquema 3.2**).

Lein y Frenking estudiaron la interacción entre boranos-aminas y boranos-fosfinas analizando la energía de interacción (ΔE_{int}) en lugar de la energía de disociación del enlace. Descubrieron que el valor absoluto del término ΔE_{int} en X_3B-EY_3 ($X, Y = \text{Cl, Me y H; E = N, P}$) incrementa en el orden $\text{EMe}_3 > \text{EH}_3 > \text{ECl}_3$ ($E = \text{N, P}$) y está correlacionado con una reducción en la interacción electrostática (ΔV_{elstat}).^[127]



Esquema 3.2 Interacción entre el LUMO del borano y el HOMO de la amina que conduce a la formación del aducto ácido/base de Lewis.

En nuestro trabajo, se seleccionaron dos boranos con diferentes capacidades de aceptación de electrones (**BF₃** y **BMe₃**) para analizar la basicidad de varios ligandos (ver **Figura 3.7**) que se utilizan en la química del bloque p y la química organometálica. En cuanto a las bases de Lewis, seleccionamos ligandos con un grado variable del carácter σ -donador con el objetivo de analizar diferentes ligandos donadores que pueden estabilizar el enlace múltiple boro-boro. Alguno de ellos (**NH₃**, **H₂O**, piridina (**pyr**, abreviación en inglés) y **PMe₃**) porque se dispone de datos experimentales de las interacciones $L \rightarrow \text{BX}_3$. Modelos simplificados de los ligandos (2,6-diisopropilfenil)-3,3,5,5-tetrametilpirrolidin-2-ilideno (**CAAC**) y 1,3-bis(2,6-diisopropilfenil)-3-dihidro-2H-imidazol-2-ilideno (**NHC**) fueron elegidos por la misma razón y porque son utilizados como ligandos típicos para estabilizar diborenos y diborinos. En esos modelos, se sustituyeron los grupos 2,6-diisopropilfenil (Dip) por átomos de hidrogeno para reducir el costo computacional.

Como un carbeno adicional, se consideró el fosfino(silil)carbeno (**PSC**).^[128] Se incluyeron algunos borileno como el mesitilborileno (BMes) y el mesitilpidinborileno (BMpyr), así como el cianuro de hidrogeno (**HCN**), el isocianuro de hidrógeno (**HNC**) y finalmente, algunos ligandos con átomos de berilio, llamados, trisdimetilamina de berilio (**Be(NHMe₂)₃**) y dietilentriamina de berilio (**Bediene**). Se eligieron estos últimos porque este tipo de compuestos de Be se han utilizado como bases de Lewis en estudios anteriores.^[56,57] Fueron considerados otros ligandos que no se utilizaron en experimentos con especies de enlaces boro-boro múltiples, como el dimetilsulfóxido (DMSO)^[129] y el tiofeno, pero estas

moléculas se disociaron durante las optimizaciones de geometría, mientras que el CO se une al trimetilborano (con una energía de disociación de enlace electrónica de 17.6 kcal/mol) pero no al trifluoroborano. Para todos esos casos, no se consideraron esos ligandos debido a que no se coordinaron como se esperaba, se concluyó que esos ligandos no estabilizan diborenos y diborinos.

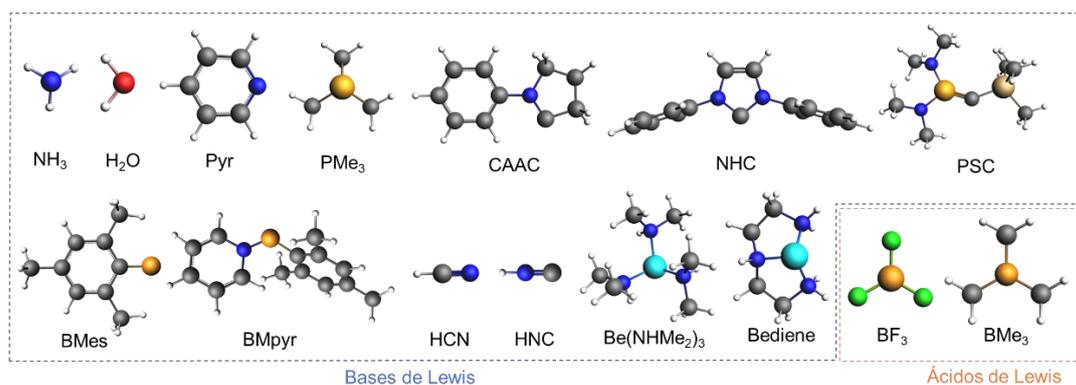


Figura 3.7 Ligandos y boranos estudiados en este trabajo. Gris: C, aqua: Be, blanco: H, azul: N, rojo: O, Verde: F, ámbar: P, naranja: B, caqui: Si.

Para ello, se realizó el estudio con la teoría de los funcionales de la densidad (DFT) utilizando el funcional híbrido PBE0^[130] en ADF2019.^[131,132] El conjunto base seleccionado incluye todos los electrones, denominado TZ2P, es una triple ζ con dos conjuntos de funciones de polarización para todos los átomos. En todos los casos se utilizó el criterio de convergencia estándar y una malla de fina. Las fuerzas de dispersión fueron incluidas a través del esquema de dispersión corregida de Grimme (DFT-D3(BJ)),^[133] que contiene la función de amortiguamiento propuesta por Becke y Johnson.^[134] Todos los puntos estacionarios optimizados se verificaron realizando un cálculo de análisis vibracional, para que fueran mínimos de energía (sin frecuencias negativas). La energía de disociación ($-\Delta E_{BDE}$, siglas en inglés) se calculó a partir de las energías electrónicas en fase gas (Ecuación 3.1):^[86,89,135,136]

$$-\Delta E_{BDE} = E_{\text{aducto}} - E_{\text{ligando}} - E_{\text{borano}} \quad (3.1).$$

Las entalpías (ΔH_{298}) a 298.15 K y una atmósfera se calcularon a partir de las energías electrónicas (ΔE) y frecuencias vibracionales utilizando relaciones termoquímicas estándar de un gas ideal, según la ecuación 3.2:^[11]

$$\Delta H_{298} = \Delta E + \Delta E_{\text{trans},298} + \Delta E_{\text{rot},298} + \Delta E_{\text{vib},0} + \Delta(\Delta E_{\text{vib},0})_{298} + \Delta(pV) \quad (3.2),$$

donde, $\Delta E_{\text{trans},298}$, $\Delta E_{\text{rot},298}$ and $\Delta E_{\text{vib},0}$ son las diferencias en energía traslacional, rotacional, del punto cero vibracional entre reactivos y productos, respectivamente. $\Delta(\Delta E_{\text{vib},0})_{298}$ es el cambio en la diferencia de energía vibracional cuando se pasa de 0 a 298.15 K. El termino de trabajo molar $\Delta(pV)$ es $(\Delta n)RT$; $\Delta n = +1$ para un reactivo que se disocia en dos productos. Se desprecian las correcciones térmicas para la energía electrónica. La entalpia de disociación de enlace ($-\Delta H_{\text{BDE}}$) y la energía de Gibbs de disociación de enlace ($-\Delta G_{\text{BDE}}$) se pueden calcular utilizando las siguientes ecuaciones:

$$-\Delta H_{\text{BDE}} = H_{\text{aducto}} - H_{\text{ligando}} - H_{\text{borano}} \quad (3.3),$$

$$-\Delta G_{\text{BDE}} = G_{\text{aducto}} - G_{\text{ligando}} - G_{\text{borano}} \quad (3.4),$$

para reportar ΔH_{BDE} y ΔG_{BDE} , se incorporó efectos de solvente, diclorometano (DCM), por medio del modelo COSMO.^[137] Usando el modelo de tensión de activación (ASM),^[86,89,135,136] la energía de disociación puede ser descompuesta, a lo largo de la coordenada de reacción ξ , en dos términos físicamente significativos descritos por la ecuación 3.5 (equivalente a la ecuación 2.41):

$$-\Delta E_{\text{BDE}}(\xi) = \Delta E_{\text{prep}}(\xi) + \Delta E_{\text{int}}(\xi) \quad (3.5),$$

Recordando, la energía de preparación ΔE_{prep} es la cantidad de energía necesaria para deformar los fragmentos desde su estructura de equilibrio hasta la geometría que adquieren en la molécula total. La energía de interacción, ΔE_{int} corresponde al cambio de energía real cuando los fragmentos deformados geoméricamente se combinan para dar la molécula. A su vez, estos se pueden descomponer en los términos dados por la ecuación 4.42.^[86,87,89,135,136] La ΔE_{int} se descompone en el término ΔE_{elect} el cual corresponde a la interacción electrostática clásica entre las distribuciones de carga no perturbadas de los fragmentos en la geometría que poseen en la molécula. Este término suele ser atractivo. La repulsión de Pauli, ΔE_{Pauli} , entre estos fragmentos comprende las interacciones desestabilizadoras, asociadas con el principio de Pauli para fermiones, entre orbitales ocupados y es responsable de la repulsión estérica. La interacción orbital, ΔE_{orb} , entre fragmentos en cualquier modelo OM, y por lo tanto también en la teoría de Kohn-Sham, explica la formación de pares enlazantes, la transferencia de carga (mezcla de orbitales vacíos/ocupados entre diferentes fragmentos) y la polarización (mezcla de orbitales vacíos/ocupados en un fragmento debido a la presencia

de otro). Por último, la energía de dispersión, ΔE_{dis} , toma en cuenta las interacciones de dispersión atractivas.

Para probar alguno de nuestros resultados, se realizaron cálculos de cúmulos acoplados de orbitales naturales de pares locales basados en dominios^[138,139] (DLPNO-CCSD(T)/def2-TZVPPD) utilizando ORCA.^[140] Además, la dureza se calculó utilizando la ecuación 3.6:^[141]

$$\eta = (E_{N-1} + E_{N+1} - 2E_N)/2 \quad (3.6),$$

donde E_N es la energía total del neutro y E_{N-1} y E_{N+1} son la energía de los sistemas iónicos en la geometría de las especies neutras. Además, se obtuvo el orden de enlace en diborinos utilizando la formulación de orden de enlace de Mayer (MBO, siglas en inglés).^[142]

Primero, se estudiaron doce aductos los cuales tienen longitudes X–B y ángulos θ_{XBF} (ver **figura 3.8**) que concuerdan con lo reportado en la literatura para algunos complejos: **CAAC**→**BF₃** (*expt.* 1.674 Å^[143]), **NHC**→**BF₃** (*expt.* 1.656 Å^[144]), **pyr**→**BF₃** (*expt.* 1.669 Å^[145]; *expt.* 1.604 Å y 107.3°^[146]), **H₃N**→**BF₃** (*teor.* 1.620 Å^[147]; *expt.* 1.600 Å^[147]; *teor.* 1.720 Å^[126]), **Me₃P**→**BF₃** (*expt.* 2.029 Å^[148]), y **H₂O**→**BF₃** (*expt.* 1.532 Å^[149]; *teor.* 1.790 Å^[150]; *teor.* 1.814 Å y 99.4°^[151]) con una desviación estándar respecto a los valores experimentales para las longitudes B–X de ±0.098 Å (±0.027 Å si no se toma en cuenta el resultado del agua) y una diferencia del θ_{XBF} de 1.5° para **pyr**→**BF₃**. El aducto **HCN**→**BF₃** no es estable y no se estudió.

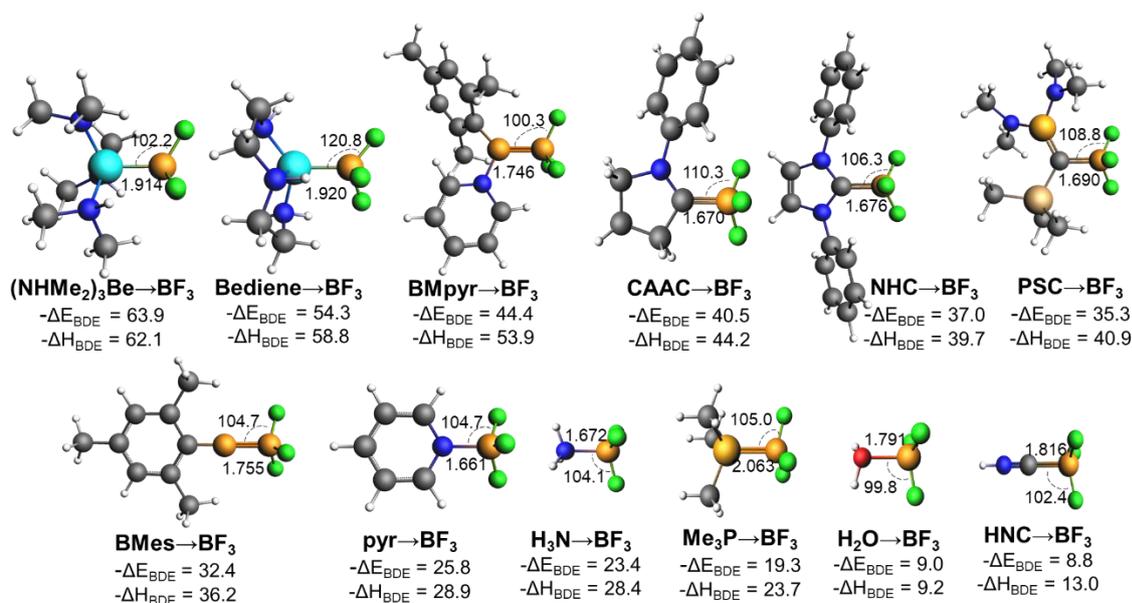


Figura 3.8 Geometrías optimizadas de los complejos $\text{L} \rightarrow \text{BF}_3$. Las distancias de enlace dativos (R_e) están en Å, los ángulos (\sphericalangle) se encuentra en grados, las energías de disociación de enlace ($-\Delta E_{BDE}$) en fase gas y las entalpías de disociación de enlace ($-\Delta H_{BDE}$) en DCM están en kcal/mol. Gris: C, aqua: Be, blanco: H, azul: N, rojo: O, Verde: F, ámbar: P, naranja: B, caqui: Si.

Las longitudes de enlace boro-berilio varía de 1.914 a 1.920 Å y la boro-carbono de 1.670 a 1.816 Å. Para el **BMpyr** y el **BMes**, la distancia boro-boro es 1.746 y 1.755 Å, respectivamente, mientras que la distancia boro-nitrógeno es 1.661 y 1.672 Å para la piridina y el amoníaco. La distancia boro-oxígeno y boro-fósforo es 1.791 Å and 2.063 Å para el agua y la trimetilfosfina, respectivamente. El ángulo de piramidalización ^[152] del BF_3 es más grande para ligandos voluminosos (**Be(NHMe₂)₃**, **Bediene**, **BMpyr**, **CAAC** y **NHC**) que para los ligandos menos voluminosos (**H₂O**, **NH₃** y **HNC**) (Tabla A3.1).

En la **Figura 3.8**, las energías de disociación ($-\Delta E_{BDE}$) en fase gas aumentan en el siguiente orden: **Be(NHMe₂)₃** > **Bediene** > **BMpyr** > **CAAC** > **NHC** > **PSC** > **BMes** > **pyr** > **NH₃** > **PMe₃** > **H₂O** > **HNC**. De acuerdo con los resultados, se pueden clasificar como bases de Lewis fuertes (**Be(NHMe₂)₃**, **Bediene** y **BMpyr**), bases intermedias (**CAAC**, **NHC**, **PSC** y **BMes**) y bases débiles (**pyr**, **NH₃**, **PMe₃**, **H₂O** y **HNC**). Las $-\Delta H_{BDE}$ en DCM son un poco mayores que en fase gas (excepto para el **Be(NHMe₂)₃**), pero las tendencias en la basicidad de Lewis siguen siendo las mismas excepto para el **PSC** (que se vuelve ligeramente más fuerte que el **NHC** probablemente debido al momento dipolar más alto en **PSC** → **BF₃** en comparación del **NHC** → **BF₃**) y el **NHC** (que se vuelve más fuerte que el **H₂O**, por la misma razón).

Se compararon algunos resultados de las $-\Delta H_{BDE}$ en DCM con los datos experimentales ($\text{pyr} \rightarrow \text{BF}_3$ 30.6 kcal/mol, $\text{Me}_3\text{P} \rightarrow \text{BF}_3$ 23.3 kcal/mol,^[153] $\text{H}_3\text{N} \rightarrow \text{BF}_3$ 25.5 kcal/mol y 11.2 $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BF}_3$ ^[154]) con errores menores de 3.0 kcal/mol. Se comparo las energías de disociación electrónicas en fase gas de los tres aductos más pequeños al nivel de teoría DBLPNO-CC/def2-TZVPPD. Los resultados del nivel de teoría PBE0-D3(BJ)/TZ2P para las $-\Delta E_{BDE}$ de la $\text{pyr} \rightarrow \text{BF}_3$, $\text{H}_3\text{N} \rightarrow \text{BF}_3$ y $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BF}_3$ se diferencian en menos de 1.3 kcal/mol de los obtenidos con el método DLPNO-CCSD(T)/def2-TZVPPD (Tabla 3.1).

| Borano | BF ₃ | | | BMe ₃ | |
|--------------------------------------|-----------------|------------------|------|------------------|------------------|
| Ligando | NH ₃ | H ₂ O | Pyr | NH ₃ | H ₂ O |
| $-\Delta E_{BDE}$ (DBLPNO-CCSD(T)) | 22.1 | 9.3 | 24.5 | 17.7 | 4.6 |
| $-\Delta E_{BDE}$ (PBE0-D3(BJ)/TZ2P) | 23.4 | 9.0 | 25.8 | 18.4 | 4.5 |

Tabla 3.1 Energías de disociación de los complejos $\text{L} \rightarrow \text{BX}_3$ calculados con el método de cúmulos acoplados de orbitales naturales de pares locales basados en el dominio (DLPNO-CCSD(T)/def2-TZVPPD) y el método PBE0-D3(BJ)/TZ2P. Valores en kcal/mol.

El análisis EDA en la Figura 3.9 (para más detalles consulte la Tabla A3.2), indica que la energía de interacción, ΔE_{int} , es la que contribuye en mayor parte a la $-\Delta E_{BDE}$. Sin embargo, la ΔE_{prep} no es depreciable, en particular, la deformación del fragmento BF_3 . Como muestra Hamlin et al.,^[126] ΔE_{prep} aumenta para los aductos formados con ligando voluminosos que conducen a un mayor grado de piramidalización del BF_3 , lo que cuesta una energía significativa para deformar las fuerzas de enlace B–F (Tabla A3.1). Respecto con los componentes de la energía interna, la repulsión de Pauli para los aductos **Be(NHMe₂)₃** y **Bediene** está por encima de 200 kcal/mol, para los aductos de **BMpyr**, **CAAC**, **NHC**, **PSC**, **BMes**, **pyr**, **NH₃**, y **PMe₃**, la energía de repulsión de Pauli se mueve entre 121.0 a 182.0 kcal/mol, y finalmente, para los aductos **H₂O** y **HNC** la energía es 70.0 y 93.0 kcal/mol, respectivamente.

En general, la repulsión de Pauli aumenta con el tamaño de los ligandos. La contribución de los términos de interacción electrostática y orbitalica a la ΔE_{int} es similar, siendo los valores de ΔE_{elect} algo más estabilizadores que las interacciones orbitalicas, excepto para los aductos **Bediene** \rightarrow **BF₃** y **BMpyr** \rightarrow **BF₃** (en estos casos, ΔE_{orb} representa el 53% y 52% de la parte atractiva ($\Delta E_{\text{elect}} + \Delta E_{\text{orb}}$), respectivamente). La ΔE_{elect} en los aductos **Be(NHMe₂)₃**, **CAAC**, **NHC**, **PSC**, **BMes**, **pyr**, **NH₃**, **PMe₃**, **H₂O**, y **HNC** oscila de -203.0 a -51.0 kcal/mol.

Finalmente, la energía de dispersión, la cual es estabilizadora alrededor de 1 a 4 kcal/mol, tiene la menor contribución. Para el aducto $\text{H}_3\text{N}\rightarrow\text{BF}_3$, ΔE_{Pauli} es 125.1 kcal/mol, ΔE_{elect} es -88.8 kcal/mol y ΔE_{orb} es -81.5 kcal/mol, los cuales concuerdan cualitativamente con los resultados reportados (133.6 kcal/mol, -94.5 kcal/mol y -77.1 kcal/mol, respectivamente).^[126] Al forzar la simetría C_s o C_{3v} en el **Bediene**, **NHC**, **BMe₃**, **pyr**, **NH₃**, **PMe₃**, **H₂O** y **HNC**, se puede separar la energía orbitalica en sus componentes ΔE_{σ} y ΔE_{π} (Tabla A3.3). La simetrización no produce cambios significativos ni en las geometrías ni en la $-\Delta E_{\text{BDE}}$ excepto para el **Bediene** $\rightarrow\text{BF}_3$ (49.7 después de la simetrización frente a 54.3 kcal/mol). La tendencia de $-\Delta E_{\text{BDE}}$ permanece sin cambios. En todos los casos, ΔE_{σ} es el termino más importante, las contribuciones de ΔE_{π} van del 1% (**Bediene**) al 11% (**HNC**)- La mayor contribución de ΔE_{π} a la energía de disociación es del aducto **Me₃P** $\rightarrow\text{BF}_3$ con $\Delta E_{\pi} = -6.4$ kcal/mol.

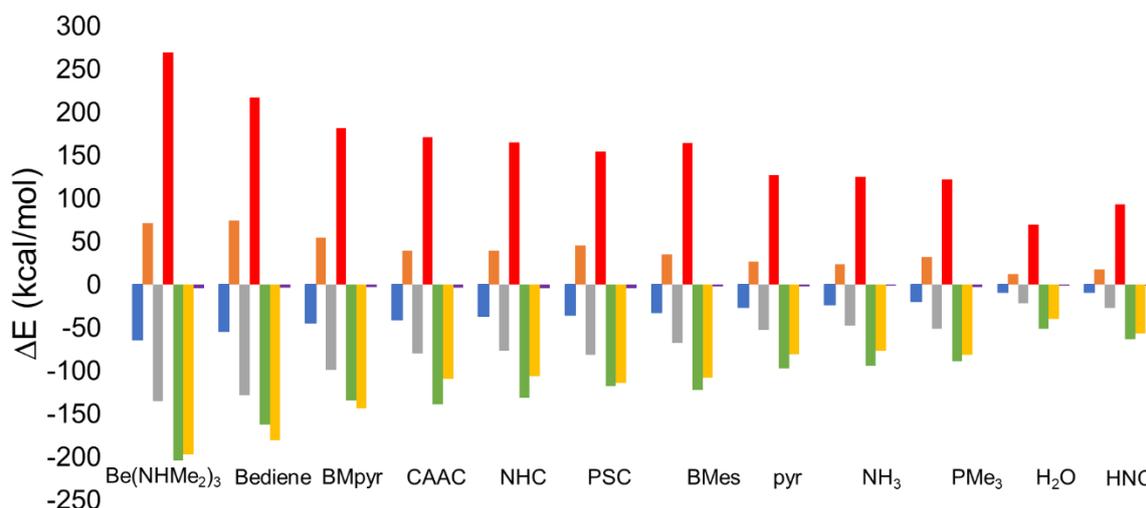


Figura 3.9 Análisis de descomposición de la energía para $\text{L}\rightarrow\text{BF}_3$: $-\Delta E_{\text{BDE}}$ (Azul), ΔE_{prep} (naranja), ΔE_{int} (gris), ΔE_{Pauli} (rojo), ΔE_{elect} (verde), ΔE_{orb} (amarillo) y ΔE_{dis} (morado). Los diferentes ligandos (L) considerados están ubicados en el eje horizontal. Los complejos están ordenados de izquierda a derecha, de mayor a menor en función de la energía de disociación de enlace.

Con los aductos del BMe_3 , se estudiaron once. Los complejos **BMe₃** $\rightarrow\text{BMe}_3$ y **BMpyr** $\rightarrow\text{BMe}_3$ no se consideraron porque durante el proceso de optimización, un Me del BMe_3 migra al átomo del boro del borileno. Los resultados (ver **Figura 3.10**) están en acuerdo con lo reportado en la literatura **NHC** $\rightarrow\text{BMe}_3$ (*expt.* 1.688 Å^[155]), **pyr** $\rightarrow\text{BMe}_3$ (*expt.* 1.664 Å^[156]), **H₃N** $\rightarrow\text{BMe}_3$ (*expt.* 1.629 Å^[157]; *teor.* 1.697 Å^[158]; *teor.* 1.683 Å^[159]), **Me₃P** $\rightarrow\text{BMe}_3$ (*teor.* 1.989 Å^[159]; *teor.* 2.014 Å^[158]; *teor.* 1.989 Å^[159]), y **H₂O** $\rightarrow\text{BMe}_3$ (*teor.* 1.954 Å^[160]) con una variación de ± 0.022 Å en promedio con respecto de los valores experimentales. Las distancias

boro-berilio son 1.932 y 1.901 Å para el **Be(NHMe₂)₃** y el **Bediene**, respectivamente. Para el carbón enlazado al boro la longitud de enlace varía desde 1.564 a 1.671 Å. La distancia boro-nitrógeno están en el intervalo de 1.586 a 1.670 Å. Finalmente, las distancias boro-oxígeno y boro-fosforo son 1.850 Å y 1.963 Å, respectivamente. Como en el caso anterior, el ángulo de piramidalización del **BMe₃** tiende a incrementar cuando se usan ligandos voluminosos (**Be(NHMe₂)₃**, **Bediene**, **CAAC**, **NHC**) que ligandos pequeños como el **H₂O**, **NH₃**, y **HNC**. Excepto para el L = **Be(NHMe₂)₃**, la distancia L-B siempre será pequeña para los complejos del **BMe₃** que para los del **BF₃**.

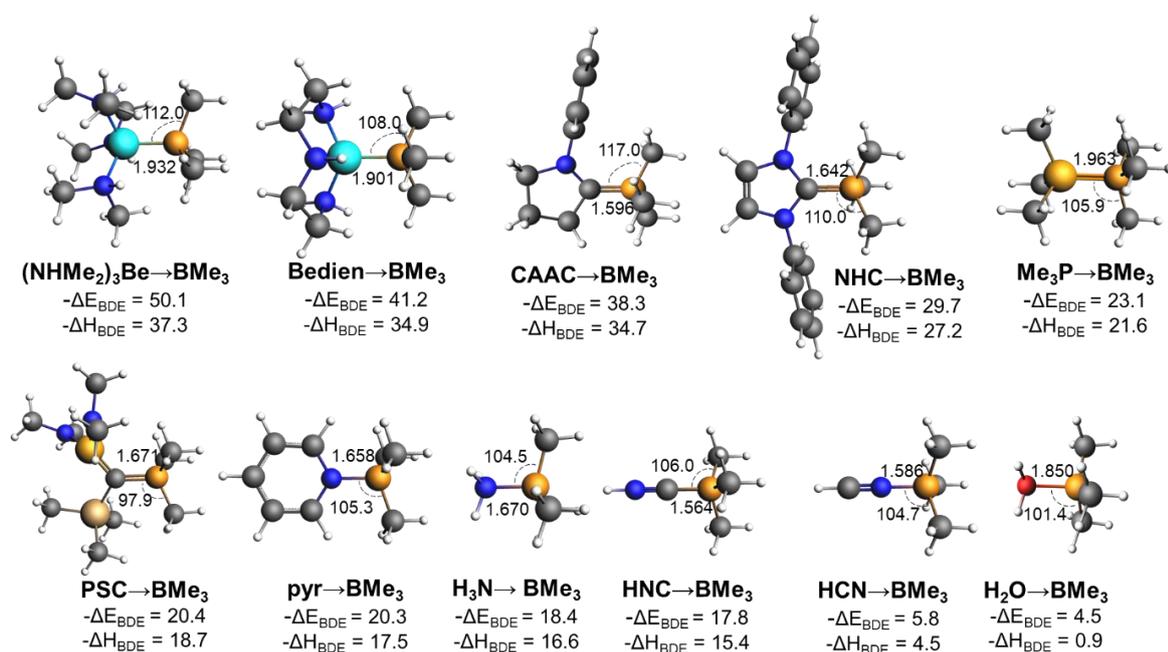


Figura 3.10 Geometrías optimizadas de los complejos **L**→**BMe₃**. Las distancias de enlace dativos (R_e) están en Å, los ángulos (α) se encuentra en grados, las energías de disociación de enlace ($-\Delta E_{BDE}$) en fase gas y las entalpías de disociación de enlace ($-\Delta H_{BDE}$) en DCM están en kcal/mol. Gris: C, aqua: Be, blanco: H, azul: N, rojo: O, Verde: F, ámbar: P, naranja: B, caqui: Si.

Los aductos **L**→**BMe₃** muestran un incremento en la energía de disociación de enlace ($-\Delta E_{BDE}$) en fase gas en el siguiente orden: **Be(NHMe₂)₃** > **Bediene** > **CAAC** > **NHC** > **PMe₃** > **PSC** > **pyr** > **NH₃** > **HNC** > **HCN** > **H₂O** (ver **Figura 3.10** y **Tabla A3.4**). Los resultados obtenidos de PBE0-D3(BJ)/TZ2P para las energías de disociación de enlace en fase gas de **H₃N**→**BMe₃** y **H₂O**→**BMe₃** difieren en menos de 0.5 kcal/mol de los obtenidos con DBLPNO-CC/def2-TZVPPD (ver **Tabla 3.1**). Para los ligandos que comparte el **BF₃** y **BMe₃**, el orden es el mismo, pero, al contrario de lo encontrado para **BF₃**, hay una reducción significativa en la $-\Delta H_{BDE}$ al

pasar de fase gas a fase solvente DCM que se atribuye a la mayor estabilización del **BMe₃** en DCM en comparación con el **BF₃** debido al momento dipolar en fase gas del **BMe₃** (0.3 D), mientras que el **BF₃** tiene un momento dipolar de 0.

Los EDA muestran que en la formación de los aductos **L→BMe₃**, la deformación del fragmento **BMe₃** es el principal contribuyente a la energía de preparación (**Tabla A3.4**). Las ΔE_{Pauli} en los aductos **Be(NHMe₂)₃**, **Bediene**, **CAAC**, y **NHC** están por encima de 170.0 kcal/mol. Para los aductos **PMe₃**, **PSC**, **pyr**, **NH₃**, **HCN**, **HNC** y **H₂O**, las ΔE_{Pauli} están entre 62.0 y 159.0 kcal/mol. En general, las contribuciones de las ΔE_{elect} y ΔE_{orb} son similares, siendo ΔE_{elect} algo más estabilizador, excepto en los aductos **Bediene→BMe₃**, **PSC→BMe₃**, **HNC→BMe₃**, y **HCN→BMe₃**, donde las energías de interacción orbital es ligeramente más estabilizadora que la energía electrostática (ΔE_{orb} representa el 50%, 52%, 53% y 53% de la parte atractiva ($\Delta E_{\text{elect}} + \Delta E_{\text{orb}}$) en cada aducto, respectivamente).

Los EDA siguen la misma tendencia reportada anteriormente. En el aducto **NH₃→BMe₃**, ΔE_{Pauli} es 129.0 kcal/mol, ΔE_{elect} es -90.3 kcal/mol y ΔE_{orb} es -74.7 kcal/mol y esta en concordancia con los resultados de Bessac y Frenking (128.5 kcal/mol, -83.8 kcal/mol, y -65.1 kcal/mol, respectivamente).^[126] Para el complejo **Me₃P→BMe₃**, Skara *et al.* reportaron una $\Delta E_{\text{Pauli}} = 149.2$ kcal/mol, $\Delta E_{\text{elect}} = -92.5$ kcal/mol y $\Delta E_{\text{orb}} = -93.6$ kcal/mol,^[161] mientras que nuestros resultados son 153.5, -96.3, y -95.5 kcal/mol, respectivamente. También, para los aductos de **BMe₃**, forzamos la simetría **C_{3v}** or **C_s** en los **Bediene**, **NHC**, **BMe_s**, **pyr**, **NH₃**, **PMe₃**, **H₂O**, **HCN**, y **HNC**, para dividir el término de la ΔE_{orb} (**Tabla A3.5**). Como los aductos de **L→BF₃**, las $-\Delta E_{\text{BDE}}$ no tienden a cambiar en el proceso de simetrización. Las contribuciones de ΔE_{π} a ΔE_{orb} son generalmente menores y oscilan entre el 2% (**Bediene**) y el 20% (**HCN**). El aducto **H₂O→BMe₃** tiene una ΔE_{π} de -1.5 kcal/mol, mientras para el aducto **HNC→BMe₃** la ΔE_{π} es -22.1 kcal/mol. Finalmente, el carácter de la ΔE_{π} para **H₃N→BMe₃** es 10% y **Me₃P→BMe₃** es 12%, ambos porcentajes cercanos a la contribución de 10% y 13%, respectivamente, determinada por Lein y Frenking.^[127]

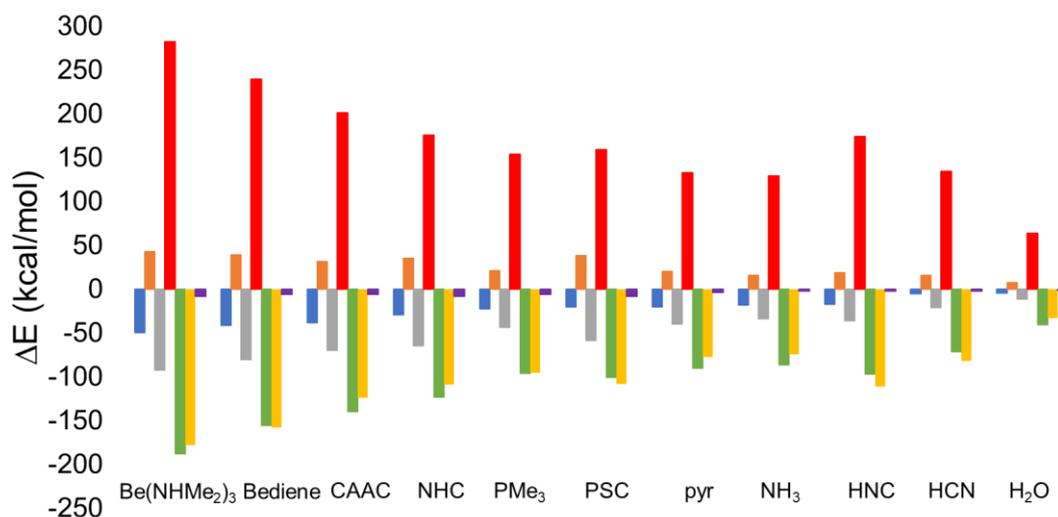
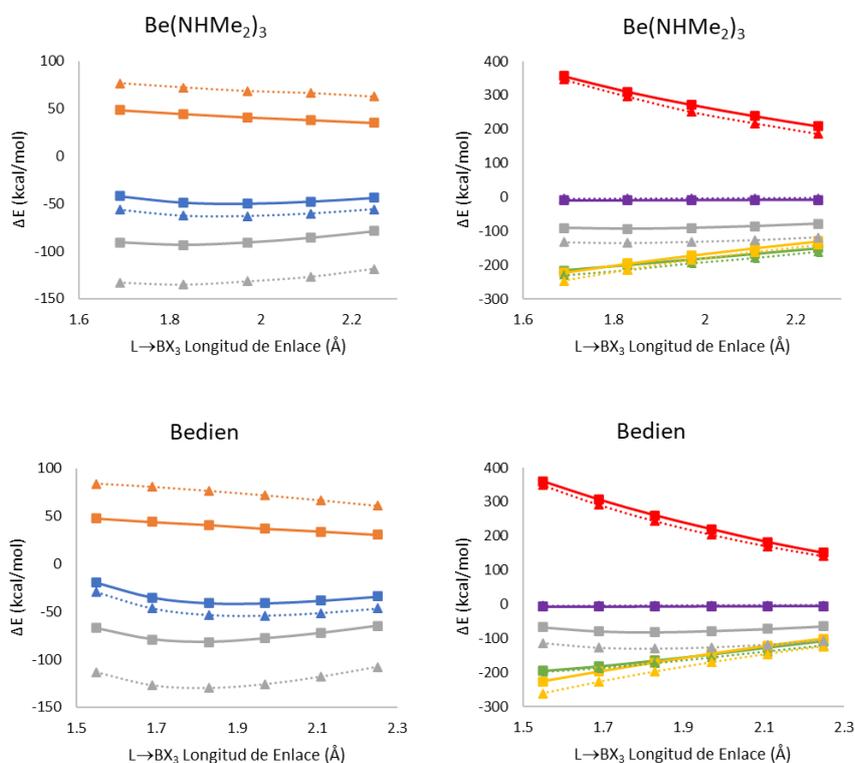


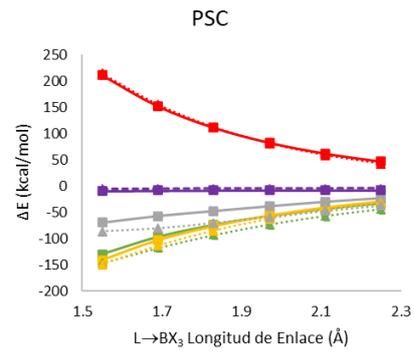
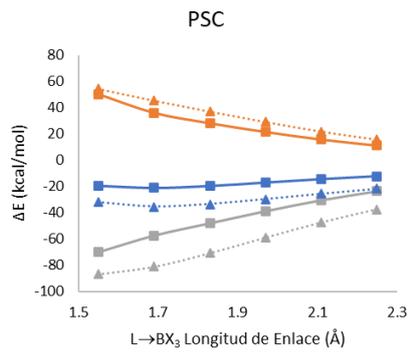
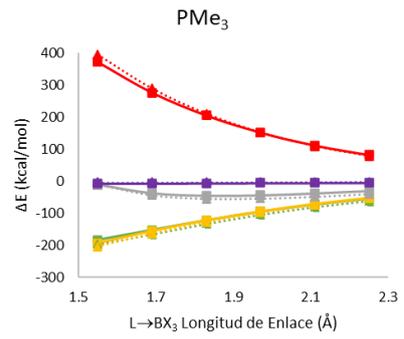
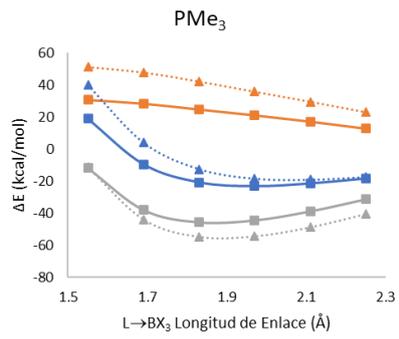
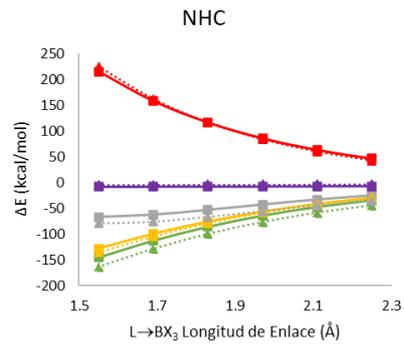
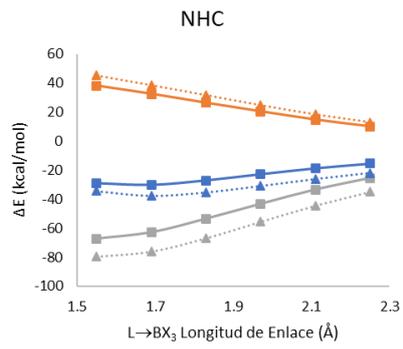
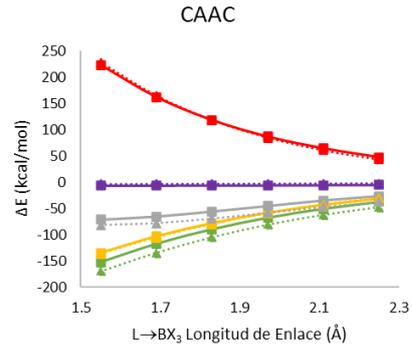
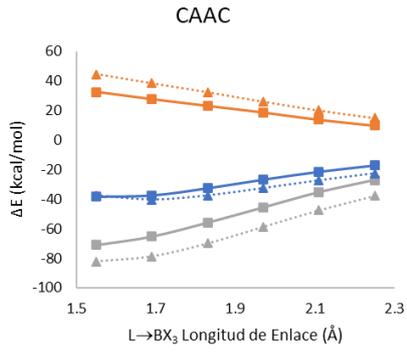
Figura 3.11 Análisis de descomposición de la energía para $L \rightarrow BMe_3$: $-\Delta E_{BDE}$ (Azul), ΔE_{prep} (naranja), ΔE_{int} (gris), ΔE_{Pauli} (rojo), ΔE_{elect} (verde), ΔE_{orb} (amarillo) y ΔE_{dis} (morado). Los diferentes ligandos (L) considerados están ubicados en el eje horizontal. Los complejos están ordenados de izquierda a derecha, de mayor a menor en función de la energía de disociación de enlace.

Como se explica anteriormente, a pesar de tener una longitud de enlace L–B más larga, los aductos de BF_3 tienen unas $-\Delta E_{BDE}$ más alta que los aductos de BMe_3 , exceptuando los ligandos **PSC** y **HNC**. Para encontrar una razón para este comportamiento, hemos realizado el EDA a lo largo de la coordenada de reacción para la disociación de los complejos $L \rightarrow BX_3$ (ver **Figura 3.12**). Por ejemplo, los complejos del $NHC \rightarrow BX_3$ tienen una ΔE_{prep} más alta y una ΔE_{int} más estabilizadora a lo largo de la coordenada de reacción. La diferencia en ΔE_{int} entre los complejos $NHC \rightarrow BF_3$ y $NHC \rightarrow BMe_3$ ($\Delta \Delta E_{int} = \Delta E_{int}(L \rightarrow BF_3) - \Delta E_{int}(L \rightarrow BMe_3)$) es, en valor absoluto, mayor que la $\Delta \Delta E_{prep} = \Delta E_{prep}(L \rightarrow BF_3) - \Delta E_{prep}(L \rightarrow BMe_3)$. Esta es la razón por la que, en general, los aductos $L \rightarrow BF_3$ tienen ΔE_{BDE} más estables que los $L \rightarrow BMe_3$. Mientras que la $\Delta \Delta E_{int}$ permanece más o menos constante a lo largo de la coordenada de reacción, $\Delta \Delta E_{prep}$ aumenta para distancias cortas. Como resultado, la longitud de enlace L–B en el equilibrio es más corta para los aductos $L \rightarrow BF_3$. Al analizar el término de $\Delta \Delta E_{int}$, se observa que la diferencia más importante corresponde al término de $\Delta \Delta E_{elect}$, que es más estabilizador para los aductos $L \rightarrow BF_3$ que para $L \rightarrow BMe_3$.

Se le atribuye valores más estabilizantes de ΔE_{elect} en los aductos $L \rightarrow BF_3$ a los enlaces B-F más polarizados en comparación con los B-CH₃. Finalmente, la ΔE_{orb} es un poco más estabilizadora en $NHC \rightarrow BF_3$ que en $NHC \rightarrow BMe_3$ debido a la peor interacción entre el HOMO_L–

LUMO_{BMe₃} y a la brecha energía entre los mismos. De hecho, aunque es mayor el LUMO_{BF₃} (0.2 eV) que el LUMO_{BMe₃} (-0.3 eV), el LUMO_{BF₃} en la geometría del **BF₃** en el aducto (LUMO_{BF₃aducto}), es menor en energía que el LUMO_{BMe₃aducto} (**Tabla A3.6**). La piramidalización estabiliza el LUMO y desestabiliza el HOMO de los ácidos de Lewis **BX₃**.^[126] Adicionalmente, se analizaron los aductos **L→BMe₃** a la longitud de enlace de los aductos **L→BF₃** optimizados L–B. Los cambios son menores y las tendencias son las mismas que se discutieron anteriormente (véase la Tabla A3.7). En conjunto, y como señalaron Hamlin y colaboradores,^[126] aunque la interacción HOMO_L-LUMO_{BX₃} es uno de los efectos estabilizadores más importantes, en general, las interacciones base de Lewis/**BX₃** son una interacción compleja de diferentes componentes energéticos. Un ejemplo paradigmático son los complejos **HNC→BX₃**. La longitud de enlace optimizada C–B es 1.816 Å para **HNC→BF₃** and 1.546 Å in **HNC→BMe₃**. La diferencia importante en la distancia C–B se debe a una combinación de un aumento a distancias cortas en la $\Delta\Delta E_{\text{prep}}$ y la $\Delta\Delta E_{\text{int}}$, siendo este último negativo a distancias largas y positivo a distancias cortas. Como resultado, la distancia C–B en la geometría de equilibrio del **HNC→BMe₃** es mucho más corta que la del **HNC→BF₃**. La razón del cambio en $\Delta\Delta E_{\text{int}}$ es el aumento de los componentes de $\Delta\Delta E_{\text{Pauli}}$ y $\Delta\Delta E_{\text{orb}}$ a distancias cortas.





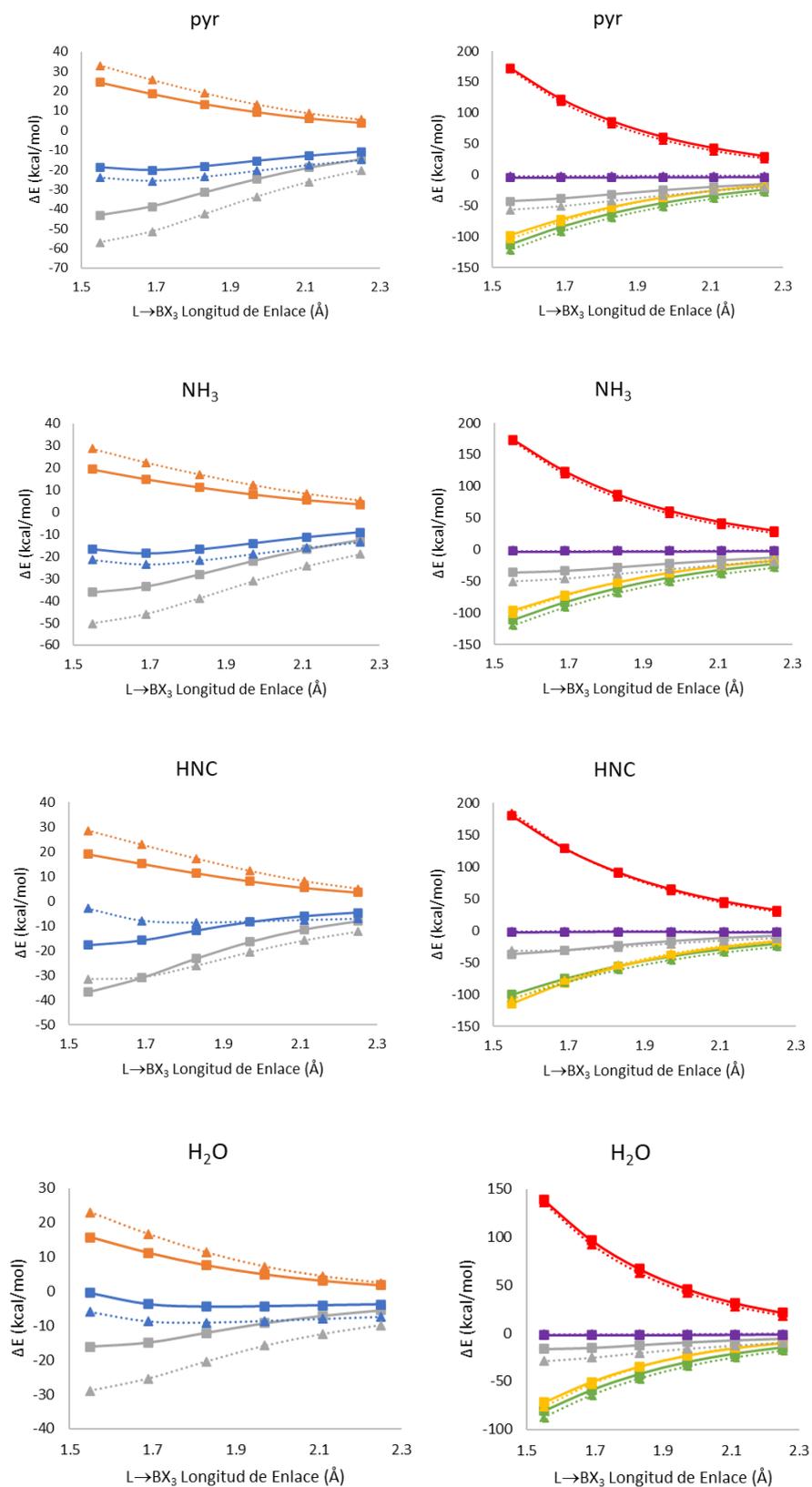


Figura 3.12 (izquierda) ASM y (derecha) EDA para los $L \rightarrow BF_3$ (línea punteada de triángulos) y $L \rightarrow BMe_3$ (línea continua de cuadrados), calculados con el nivel de teoría PBE0-D3(BJ)/TZ2P. $-\Delta E_{BDE}$ (Azul), ΔE_{prep} (naranja), ΔE_{int} (gris), ΔE_{Pauli} (rojo), ΔE_{elect} (verde), ΔE_{orb} (amarillo) y ΔE_{dis} (morado).

Se estudiaron correlaciones entre las $-\Delta E_{\text{BDE}}$ y algunas propiedades electrónicas de los ligandos y los boranos (**Figura 3.13**). La primera, es la correlación entre la energía de ionización (IE, siglas en inglés) y $-\Delta E_{\text{BDE}}$. Se asoció la energía de ionización con la capacidad del ligando para donar densidad electrónica al fragmento borano, de modo que los valores más bajos de IE representan una mayor capacidad para donar electrones. IE se correlaciona linealmente con $-\Delta E_{\text{BDE}}$ con un coeficiente de correlación relativamente grande ($R^2 = 0.91$ para BF_3 y 0.84 para BMe_3). Los ligandos como $\text{Be}(\text{NHMe}_2)_3$, **Bediene** y **CAAC** han dado como resultado valores de IE más bajos en comparación con ligandos como H_2O , NH_3 y PMe_3 (**Tabla A3.8**) Como resultado, los ligandos que contienen berilio y carbenos tienen una mayor capacidad para donar electrones a BX_3 , de acuerdo con valores más estabilizadores de las $-\Delta E_{\text{BDE}}$.

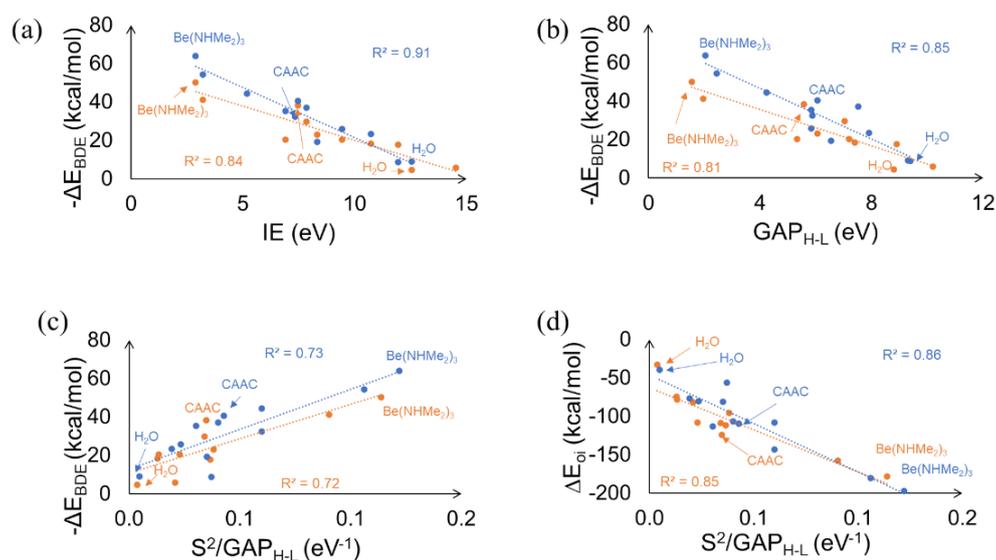


Figura 3.13 Correlaciones entre (a) $-\Delta E_{\text{BDE}}$ e IE, (b) $-\Delta E_{\text{BDE}}$ y $\text{GAP}_{\text{H-L}}$, (c) $-\Delta E_{\text{BDE}}$ y el factor $S^2/\text{GAP}_{\text{H-L}}$, y (d) ΔE_{orb} y el factor $S^2/\text{GAP}_{\text{H-L}}$. Puntos naranja para los aductos BMe_3 y puntos azules para los aductos BF_3 .

La segunda correlación (Figura 3.13b) muestra que las brechas $\text{HOMO}_{\text{ligando}}\text{-LUMO}_{\text{BX}_3}$ ($\text{GAP}_{\text{H-L}}$) más pequeñas se correlacionan linealmente con las $-\Delta E_{\text{BDE}}$ más grandes ($R^2 = 0.85$ para BF_3 y 0.81 para BMe_3), lo cual no es inesperado considerando que la interacción entre el $\text{HOMO}_{\text{ligando}}$ y el $\text{LUMO}_{\text{BX}_3}$ es la más importante en interacciones ácido-base blandas. Se calculó la dureza de los ligandos y boranos para corroborar la validez del principio de ácidos y bases duros y blandos (HSAB, siglas en inglés) de Pearson. [162–164]

Se encontró la siguiente tendencia: **Bpyr** (1.5 eV) < **Be(NHMe₂)₃** (1.9 eV) < **Bediene** (1.9 eV) < **BMes** (3.4 eV) < **CAAC** (4.0 eV) < **PSC** (4.0 eV) < **NHC** (4.1 eV) < **PMe₃** (5.0 eV) < **pyr** (5.2 eV) < **NH₃** (6.2 eV) < **HNC** (6.8 eV) < **H₂O** (7.0 eV) < **HCN** (8.2 eV) y **BMe₃** (6.0 eV) < **BF₃** (8.3 eV). Los resultados muestran que las bases de Lewis con dureza similares a las de los ácidos de Lewis no son las que tienen mayores energías de disociación de enlace. Por ejemplo, **HCN**, **H₂O**, **HNC** y **NH₃** tienen valores de dureza similares a **BX₃**. Sin embargo, las energías de disociación de enlace para estos sistemas son las más bajas de la serie. Además, los compuestos de berilio, **CAAC** y **NHC**, a pesar de sus durezas relativamente bajas, dieron como resultado una mayor interacción orbital con el fragmento **BX₃** debido a la disminución de GAP_{H-L} . Varios estudios previos también han encontrado fallas en el principio HSAB. [165–167]

La teoría perturbacional de los orbitales moleculares sugiere una posible correlación entre $-\Delta E_{BDE}$ y el S^2/GAP_{H-L} . [168] Se verificó esta tercera correlación y se encontró que $-\Delta E_{BDE}$ tiene una correlación más baja con S^2/GAP_{H-L} que con IE o GAP_{H-L} , pero aún existe una correlación significativa ($R^2 = 0.72$, ver **Figura 3.13c**). La correlación del S^2/GAP_{H-L} con las ΔE_{orb} ($R^2 = 0.85$, **Figura 3.13.d**) es mucho mejor que con $-\Delta E_{BDE}$.

Finalmente, se analizaron una serie de diborinos con un triple enlace B≡B estabilizados por alguno de los ligandos estudiados. Se seleccionaron cuatro ligandos de valores de $-\Delta E_{BDE}$ alto, intermedio y bajos, como el **Be(NHMe₂)₃**, **CAAC**, **NH₃**, y **H₂O** (ver **Tabla 3.2** y **Figura 3.14**). En comparación con los valores experimentales, la longitud de enlace B–B calculada en **(CAACB)₂** difiere en 0.027 Å y la L–B en 0.018 Å (*expt.* B-B 1.489 Å y L-B 1.458 Å [169]).

| Sistema | Multiplicidad del fragmento BL | $-\Delta E_{BDE:B-B}$ | MBO _{B-B} | MBO _{L-B} |
|--|--------------------------------|-----------------------|--------------------|--------------------|
| (Be(NHMe ₂) ₃ B) ₂ | Quadruplete | 135.1 | 2.2 | 1.3 |
| (CAACB) ₂ | Doblete | 128.7 | 1.5 | 1.6 |
| (NH ₃ B) ₂ | Doblete | 117.4 | 2.9 | 0.7 |
| (H ₂ OB) ₂ | Doblete | 87.7 | 2.8 | 0.5 |

Tabla 3.2 Energía de disociación de enlace para diborinos, $-\Delta E_{BDE:B-B}$, calculados con las energías del estado base para cada fragmento BL (L = ligando). $-\Delta E_{BDE:B-B}$ en kcal/mol. Todos los valores calculados al nivel de teoría PBE0-D3(BJ)/TZ2P.

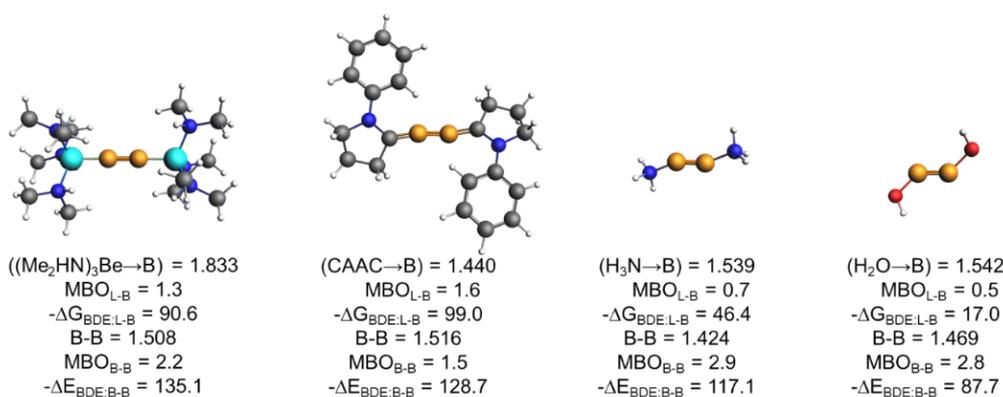


Figura 3.14 Diborinos estudiados. Longitudes de enlace L–B en Å, Orden de enlace de Mayer (MBO)(electrones), y $-\Delta E_{\text{BDE}}$ y $-\Delta G_{\text{BDE}}$ (en DCM) en kcal/mol. Gis: C, aqua: Be, blanco: H, azul: N, rojo: O, naranja: B.

Para el $(\text{NH}_3\text{B})_2$, la longitud de enlace B–B es 1.424 Å, solo 0.002 Å más corta que un valor reportado anteriormente (*teor.* 1.426 Å^[170]). El $\text{MBO}_{\text{B-B}}$ para el $(\text{NH}_3\text{B})_2$ es alto (2.9), mientras que el $\text{MBO}_{\text{L-B}}$ (0.7) es bajo y sigue la posibilidad de disociarse el NH_3 . De forma similar, el $\text{MBO}_{\text{B-B}}$ para el $(\text{H}_2\text{OB})_2$ es alto, pero el $\text{MBO}_{\text{L-B}}$ es bajo. Por otra parte, el $\text{MBO}_{\text{L-B}}$ (1.3) del $(\text{Be}(\text{NHMe}_2)_3\text{B})_2$ y el $\text{MBO}_{\text{L-B}}$ (1.6) del $(\text{CAACB})_2$ están por encima de 1. Atribuimos este valor superior a 1 a la importante retrodonación del B al ligando $\text{Be}(\text{NHMe}_2)_3$ y CAAC , respectivamente. La **Figura 3.14** muestra la $\Delta G_{\text{BDE:L-B}}$ calculada usando las energías de Gibbs en el solvente DCM como $-\Delta G_{\text{BDE}} = \Delta G_{\text{BBtriplet}}^{[171]} + 2\Delta G_{\text{L}} - \Delta G_{(\text{LB})_2}$ para cada diborino. Como era de esperar, los ligandos NH_3 y H_2O tienen los valores más pequeños (46.4 kcal/mol para el $(\text{NH}_3\text{B})_2$ y 17.0 kcal/mol para el $(\text{H}_2\text{OB})_2$), mientras que las energías de disociación del enlace B–L para el $(\text{Be}(\text{NHMe}_2)_3\text{B})_2$ y el $(\text{CAACB})_2$ son superiores a 90.0 kcal/mol.

Estos resultados sugieren que los ligandos σ -donadores débiles dan como resultado diborinos $\text{L}\rightarrow\text{B}\equiv\text{B}\leftarrow\text{L}$ que pueden descomponerse al perder los ligandos a una temperatura relativamente baja. Por otro lado, los diborinos $\text{L}\rightarrow\text{B}\equiv\text{B}\leftarrow\text{L}$ están particularmente estabilizados por ligandos σ -donadores medianos y fuertes, tales como los ligandos $\text{Be}(\text{NHMe}_2)_3$, *Bediene*, *BMpyr*, *CAAC*, *NHC* o *PSC*. Vale la pena señalar que, en comparación con *CAAC*, los ligandos basados en berilio dan lugar a enlaces BB con más carácter de enlace triple (los $\text{MBO}_{\text{B-B}}$ son 1.5 para el *CAAC* y 2.2 para el $\text{Be}(\text{NHMe}_2)_3$). Debido a este comportamiento particular, es probable que los ligandos basados en berilio puedan estabilizar los enlaces triples $\text{B}\equiv\text{B}$ sin reducir la eficiencia de estas especies como catalizadores metalomiméticos para la activación de enlaces químicos. Por esta razón, estos ligandos

parecen especialmente prometedores.

3.3 Diborinos versus Diborenos, análisis del enlace múltiple.

Los elementos metalomiméticos son elementos del grupo principal que imitan el comportamiento y las propiedades de los metales de transición (TM) y, en consecuencia, exhiben propiedades de coordinación y reactividad similares a las de los metales de transición en complejos de coordinación. ^[33,172] Debido a los problemas ambientales, toxicidad, alto costo y debido a la escasez asociada con muchos TM, la química de los elementos metalomiméticos ha experimentado un aumento en el interés como posibles sustitutos de los catalizadores y materiales convencionales basados en metales de transición. Entre los diferentes elementos del grupo principal con comportamiento metalomimético, el boro ha sido probablemente el más investigado. ^[28,114,173,174]

El comportamiento metalomimético del boro se observa en diferentes clases de compuestos. ^[175] Los dos más comunes son aquellos que combinan el boro con otro elemento no metálico como en pares frustrados de Lewis (FLP) ^[36,176] y aquellos que tienen más de un centro de boro conectado por enlaces B-B simples o múltiples como diboranos, diborenos, diborinos y otros. Los FLP son los metalomiméticos de boro más estudiados. Se han aplicado en reacciones catalíticas como la activación de H₂, ^[177] la activación de C-H y las reacciones de borilación, ^[178-180] y en la activación de eteno y CO. ^[181] Computacionalmente, la activación de H₂, ^[182,183] la activación de C-H, ^[184] la activación de C-F también se han investigado ^[185] 18 y la hidrogenación de CO₂ ^[186] por FLP.

Por otro lado, el desempeño metalomimético de los compuestos con enlaces B-B simples o múltiples generalmente se logra mediante una acción cooperativa de un átomo de boro nucleofílico o enlace B-B y un orbital vacante centrado en el boro. Los diborenos y los diborinos pueden unirse a moléculas pequeñas como H₂, CO, CO₂, alquinos o (CH₃)₂CO y activar sus enlaces de forma similar a los TM. ^[24,28,114,119,187-189]

Para estabilizar compuestos con enlaces múltiples B-B, es necesario llenar el orbital 2p_z vacante en cada átomo de boro con un ligando donador de pares de electrones. ^[28] Esto generalmente se logra mediante la coordinación de ligandos σ -donadores que actúan como bases de Lewis proporcionando densidad de electrones a estas especies deficientes en electrones, estabilizando así el doble enlace B=B en los diborenos y el triple enlace B≡B en los

diborinos.^[16,17,23,35,40,114,117,118] Idealmente, la estabilización de los diborenos y los diborinos no debería ser perjudicial para su actividad catalítica. activar moléculas pequeñas.^[24,28,114,119,187–189] Sin embargo, si los diborenos y diborinos están fuertemente estabilizados, pueden perder su actividad catalítica.

En una publicación reciente, algunos de nosotros estudiamos la basicidad de una serie de ligandos σ -donadores.^[190] El interés encontrar ligandos σ -donadores óptimos (L) que estabilizaran los diborenos y los diborinos pero aún así los mantuvieran catalíticamente activos. Como era de esperar, descubrimos que la energía de disociación del triple enlace $B\equiv B$ en los diborinos B_2L_2 aumenta con la basicidad del ligando σ -donador.^[190] Sorprendentemente, sin embargo, encontramos el comportamiento opuesto para el doble enlace $B=B$ en los diborenos. , $B_2H_2L_2$, es decir, las bases de Lewis más fuertes reducen la energía de disociación del enlace doble $B=B$. Como ejemplo, en el nivel de teoría PBE0-D3(BJ)/TZ2P, la energía de disociación del enlace en fase gaseosa del triple enlace $B\equiv B$ en B_2L_2 aumenta de 117.4 a 141.4 kcal/mol cuando se pasa de $L = NH_3$ a un σ donador más fuerte como $L = CAAC$. Por el contrario, para el doble enlace $B=B$ en $B_2H_2L_2$, la energía de disociación del enlace $B=B$ disminuye de 139.7 ($L = NH_3$) a 92.9 ($L = CAAC$) kcal/mol (resultados no publicados).

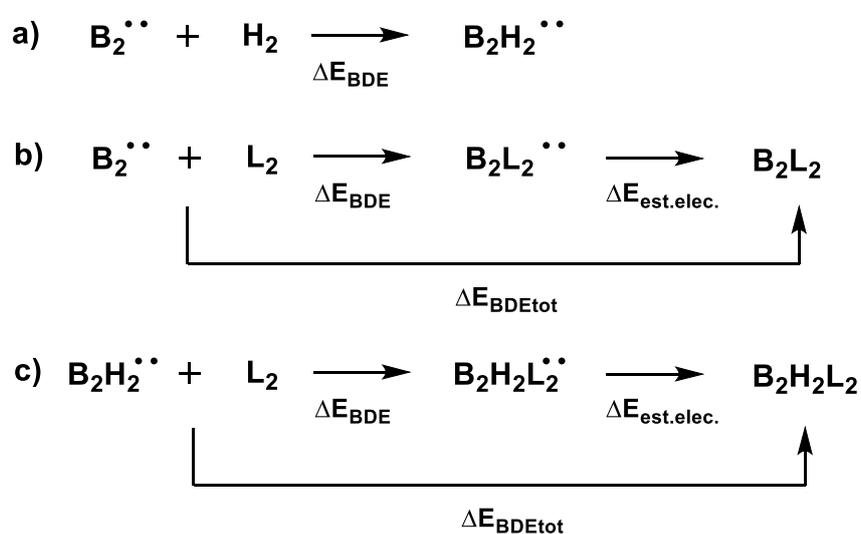
El objetivo principal del presente estudio es comprender el efecto diferente que tienen los ligandos σ -donadores cuando se coordinan con diborenos y diborinos. Para ello, hemos realizado un análisis de descomposición de energía del enlace $B-B$ en B_2 , B_2H_2 , B_2L_2 y $B_2H_2L_2$ ($L = H_2O$ y NH_3). Anticipamos aquí que B_2 y B_2H_2 responden a la coordinación de los ligandos de base de Lewis en formas opuestas debido a sus distintas estructuras electrónicas. En B_2L_2 , los ligandos donantes de electrones acortan y fortalecen el enlace boro-boro. En cambio, en $B_2H_2L_2$ alargan y debilitan el enlace B-B.

Para ello, se realizó el estudio con la teoría de los funcionales de la densidad (DFT) utilizando el nivel de teoría ZORA-BLYP-D3(BJ)/TZ2P^[133,191–193] en ADF2019.^[131,132] Todos los puntos estacionarios optimizados se verificaron realizando un cálculo de análisis vibracional, para que fueran mínimos de energía (sin frecuencias negativas). La energía de disociación puede ser calculada de acuerdo al esquema de descomposición de la energía

(EDA) (consulte el capítulo 2). Sin embargo, se descompuso la energía de disociación total en dos términos como lo muestra la siguiente ecuación:

$$\Delta E_{BDEtot}(\xi) = \Delta E_{BDE}(\xi) + \Delta E_{est.ele.}(\xi) \quad (3.7),$$

donde ΔE_{BDEtot} es la energía de disociación total, ΔE_{BDE} es la energía de disociación en el estado base (ecuaciones 3.5 y 4.42) y $\Delta E_{est.ele.}$ es el costo energético para llegar al estado base (por ejemplo, de pasar de triplete a singulete). El esquema 3.3 representa la formación por etapas de $B_2H_2^{**}$, B_2L_2 y $B_2H_2L_2$ ($L = H_2O, NH_3$) a partir de las moléculas centrales B_2^{**} y $B_2H_2^{**}$ con los diferentes términos ΔE_{BDEtot} , ΔE_{BDE} y $\Delta E_{est.ele.}$. En este estudio la coordenada de reacción ξ es la longitud del enlace B–B.



Esquema 3.3 Formación paso a paso de a) $B_2H_2^{**}$ b) B_2L_2 y c) $B_2H_2L_2$ ($L = H_2O, NH_3$).

En la **figura 3.15** se muestra la estructura molecular de B_2 y B_2H_2 y trans B_2L_2 y $B_2H_2L_2$ ($L = H_2O$ y NH_3). Para el $B_2H_2L_2$ existe en configuraciones cis y trans, siendo la configuración trans la más estable y la que se ha analizado aquí.^[194] Esta configuración trans reduce las posibles interferencias de las interacciones $L \cdots L$ en los análisis ASM/EDA, por lo que se puede centrar nuestra atención en el enlace B–B. El estado fundamental de B_2^{**} y $B_2H_2^{**}$ es el estado triplete que es más estable que el estado singlete de capa cerrada. Por otro lado, el singlete de capa cerrada es el estado fundamental para B_2L_2 y $B_2H_2L_2$. La energía de disociación del enlace experimental para la molécula de diboro en su estado fundamental $^3\Sigma_g^-$ es 65.5 ± 5.5 ^[195] y la longitud del enlace experimental es 1.590 Å.^[196] Esta longitud del enlace se calculó como 1.586 Å y 1.593 Å en el UCCSD(T)-F12b y niveles de MR-CISD, respectivamente.^[197] La información estructural y termoquímica en el compuesto original de diboreno B_2H_2 es escasa.

El B_2H_2 es una molécula lineal de simetría $D_{\infty h}$ y un estado fundamental $^3\Sigma_g^-$.^[198–200] Se calcularon longitudes de enlace r_{B-B} de 1.514 Å y 1.507 Å para el estado $^3\Sigma_g^-$ en los niveles de teoría CAS-MRCI^[201] y MRCI+Q^[202], respectivamente. Nuestras longitudes de enlace y energías de disociación de enlace para B_2 y B_2H_2 están de acuerdo con las obtenidas experimentalmente o con cálculos de alto nivel. El enlace B–B en B_2^{**} es 0.104 Å más largo y 105.2 kcal/mol más débil que el del $B_2H_2^{**}$. De manera similar, el enlace B–B en el diboreno B_2L_2 es mucho más débil que en el diborino $B_2H_2L_2$ en 59.1 kcal/mol para $L = H_2O$ y 31.1 kcal/mol para $L = NH_3$. Pero, inesperadamente debido a las energías de disociación de los enlaces, el enlace B–B en B_2L_2 es más corto que en $B_2H_2L_2$. Este resultado concuerda con la distancia de enlace B–B más corta informada para $B_2(CAAC)_2$ que para $B_2H_2(CAAC)_2$.^[20]

Tanto B_2^{**} como $B_2H_2^{**}$ son deficientes en electrones. Sin embargo, mientras que la coordinación de bases de Lewis en B_2^{**} fortalece y acorta el enlace B–B, para $B_2H_2^{**}$ los ligandos σ -donadores debilitan y alargan el enlace B–B. En ambos casos, el efecto es más pronunciado para los ligandos σ -donadores con mayor basicidad ($L = NH_3$). Estos resultados confirman el efecto diferente que tienen los ligandos σ -donadores cuando se coordinan con diborenos y diborinos.

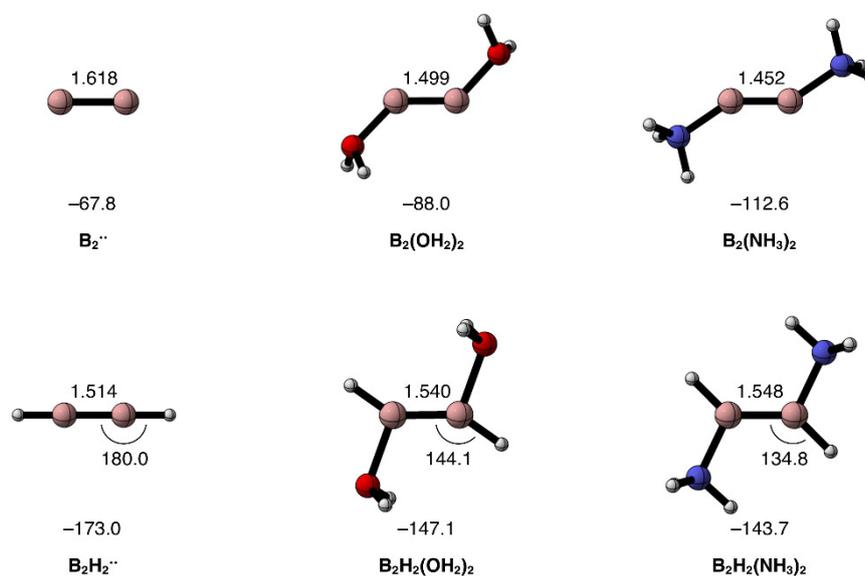
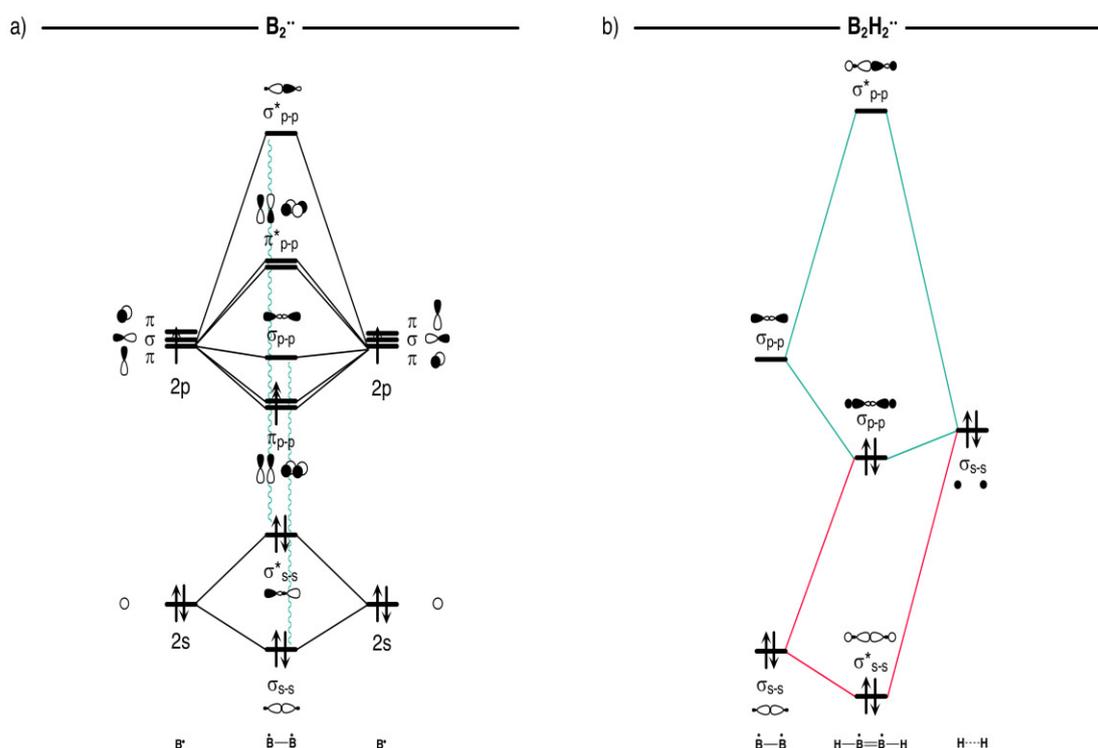


Figura 3.15 Geometrías de equilibrio (en Å y grados) y energías de disociación de enlace homolítico electrónico (en kcal/mol) de los enlaces B–B en B_2^{**} , $B_2(H_2O)_2$, $B_2(NH_3)_2$, $B_2H_2^{**}$, $B_2H_2(OH_2)_2$ y $B_2H_2(NH_3)_2$. Calculado al nivel de teoría ZORA-BLYP-D3(BJ)/TZ2P.

La estructura electrónica de la molécula de diboro B_2^{**} en su estado fundamental

triplete es un ejemplo de libro de texto de una molécula diatómica. El esquema 3.4a muestra el diagrama de orbitales moleculares correspondiente a la formación de B_2^{**} a partir de dos átomos de B. De Li_2 a N_2 , los orbitales moleculares (OM) $1\pi_u$ degenerados tienen menos energía que el OM $3\sigma_g$. Por esta razón, B_2^{**} tiene dos mitades de enlaces π y un estado fundamental triplete de acuerdo con la regla de Hund. Existe cierta mezcla entre los orbitales $2s$ y $2p$ en los OM de $2\sigma_g$ y $3\sigma_g$.



Esquema 3.4 Diagrama de orbitales moleculares para la valencia de las reacciones a) $B^* + B^* \rightarrow B_2^{**}$ y b) $B_2^{**} + H_2 \rightarrow B_2H_2^{**}$.

La configuración de MO de valencia de la especie $B_2H_2^{**}$ en su estado fundamental $^3\Sigma_g^-$ es $2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 1\pi_{u,x}^1 1\pi_{u,y}^1$. Esta configuración es también la principal configuración de MRCI para el estado fundamental de este sistema con un coeficiente de 0.97.^[202] El Esquema 3.4b muestra el diagrama MO para la formación de $B_2H_2^{**}$ a partir de B_2^{**} y H_2 . Como puede verse, el OM $1\sigma_g^2$ de H_2 interactúa con el $2\sigma_g^2$ de B_2^{**} en una interacción desestabilizadora de dos orbitales de cuatro electrones y con el $3\sigma_g^0$ de B_2^{**} (con alguna contribución del $2\sigma_g$ MO ocupado de B_2^{**}) en una interacción estabilizadora de dos orbitales de dos electrones. La principal diferencia entre la configuración electrónica de B_2^{**} y $B_2H_2^{**}$ es que el MO de $3\sigma_g$ está vacío en el primero y lleno en el segundo. Como consecuencia, la longitud del enlace B–

B en $B_2H_2^{**}$ se acorta aprox. 0.1 Å y la energía de disociación aumenta en unas 105 kcal/mol (**Figura 3.15**). Esta es la contribución del nuevo enlace σ formado, si asumimos que la estabilización π se mantiene más o menos igual al pasar de B_2^{**} a $B_2H_2^{**}$. Este resultado está de acuerdo con un EDA previo de la disociación del singlete B_2H_2 en dos fragmentos BH^* por parte de Frenking et al.,^[203] que muestra que la contribución de σ a ΔE_{orb} fue ca. dos veces mayor que la de la contribución π .

A continuación, a partir de la geometría optimizada $B_2H_2^{**}$, realizamos análisis ASM y EDA cambiando la distancia de enlace B–B, r_{B-B} , de 1.4 a 1.8 Å (**Figura 3.16**). Los resultados del EDA de todos los sistemas estudiados en sus geometrías optimizadas se pueden encontrar en la Tabla S1 del SI. Como puede verse en la **Figura 3.16**, $\Delta E_{int}(\xi)$ disminuye con la reducción de r_{B-B} , mientras que $\Delta E_{prep}(\xi)$ permanece bastante constante a grandes distancias de enlace B–B y aumenta con r_{B-B} cortas. El término $\Delta E_{int}(\xi)$ en $B_2H_2^{**}$ cambia el mínimo de energía a longitudes de enlace B–B más cortas, en comparación con B_2^{**} . Algo sorprendente, la mayor estabilización de $\Delta E_{int}(\xi)$ en longitudes de enlace B–B cortas no se debe a una mejor interacción orbital, $\Delta E_{orb}(\xi)$ sino a una reducción del término de repulsión de Pauli, $\Delta E_{Pauli}(\xi)$, como ya indicaron Mitoraj y Michalak.^[21] Al acortar la distancia del enlace B–B, la amplitud del MO de $2\sigma_g$ de B_2^{**} se vuelve más localizada en el régimen de enlace, reduciendo la amplitud en las regiones externas que se superponen con el $1\sigma_g$ MO ocupado de H_2 . Como resultado, la superposición de $\langle 2\sigma_g(B_2) | 1\sigma_g(H_2) \rangle$ disminuye (ver A3.1) y la repulsión desestabilizadora de Pauli entre estos dos MO ocupados disminuye. Por otro lado, al reducir la distancia del enlace B–B, el MO desocupado de $3\sigma_g$ de B_2^{**} se desestabiliza y el MO de H_2 ocupado de $1\sigma_g$ se estabiliza un poco (ver A3.1), lo que aumenta el GAP_{H-L} entre estos dos MO y, en consecuencia, reduciendo significativamente la interacción orbital favorable entre estos dos MO.

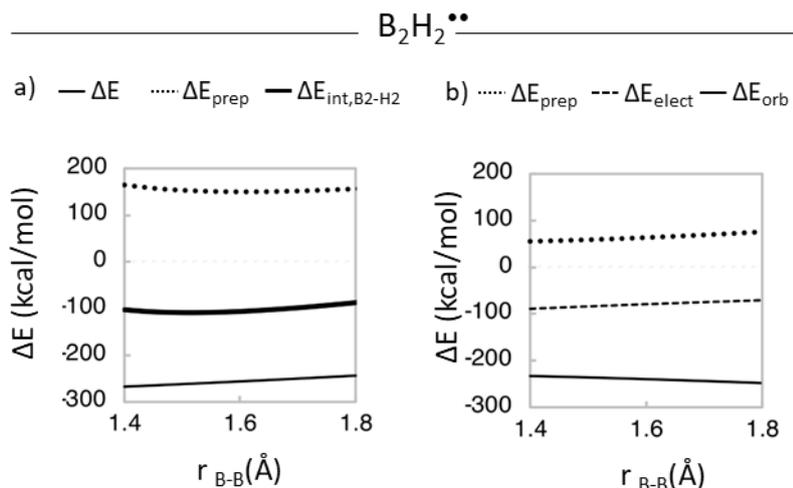
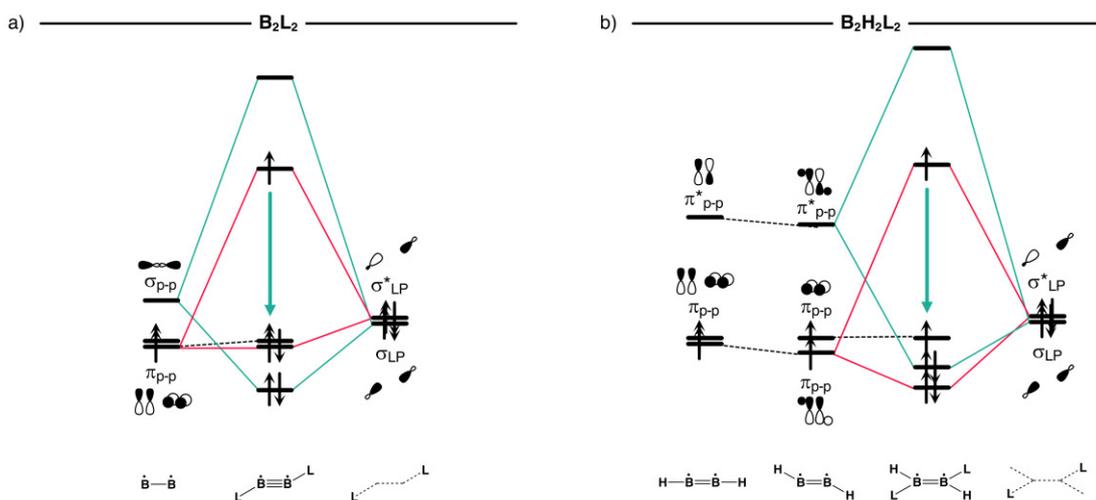


Figura 3.16 a) ASM y b) EDA (en kcal/mol) en función de la longitud del enlace B–B mientras se mantienen congelados los fragmentos B–H en la geometría optimizada $B_2H_2^{**}$. La energía de dispersión es insignificante y, por lo tanto, ahora se muestra. Calculado en ZORA-BLYP-D3(BJ)/TZ2P.

El **Esquema 3.5a** representa el diagrama MO para la interacción entre B_2^{**} y L_2 para formar B_2L_2 . En comparación con el **Esquema 3.4a** para la formación de $B_2H_2^{**}$, la principal diferencia es que L_2 trae cuatro electrones provenientes de los dos pares solitarios, dos electrones más que H_2 . En consecuencia, en B_2L_2 los orbitales iniciales $3\sigma_g$ y $1\pi_u$ de B_2^{**} se llenan provocando el fortalecimiento del enlace B–B, que adquiere carácter de triple enlace. Como puede verse en la **Figura 3.15**, la longitud del enlace disminuye y la energía de disociación aumenta significativamente al pasar de B_2^{**} a $B_2(NH_3)_2$. Por otro lado, en $B_2H_2L_2$ (**Esquema 3.5b**), los ligandos donan carga desde sus orbitales de par solitario σ al antienlace B–B vacío $1\pi_g$, lo que provoca el debilitamiento del enlace B–B y reduce el carácter de doble enlace de la especie $B_2H_2^{**}$. Este efecto se ve claramente en la **Figura 3.15** cuando se comparan las longitudes de enlace y las energías de disociación de B_2H_2 y $B_2H_2(NH_3)_2$. Alkorta et al.^[194] también encontraron que los σ más fuertes conducen a distancias de enlace B-B más largas en las especies $B_2H_2L_2$. Vale la pena señalar que a pesar del aumento en la energía de disociación de enlace de B_2L_2 en comparación con B_2^{**} y la reducción de la energía de disociación de enlace de $B_2H_2L_2$ con respecto a $B_2H_2^{**}$, la energía de disociación de enlace de $B_2(OH_2)_2$ y $B_2(NH_3)_2$ sigue siendo más bajo que el de $B_2H_2(OH_2)_2$ y $B_2H_2(NH_3)_2$, respectivamente. Por otro lado, las longitudes de enlace B-B son más cortas para B_2L_2 que para $B_2H_2L_2$ ($L = H_2O, NH_3$).



Esquema 3.5 Diagrama de orbitales moleculares para la valencia de las reacciones a) $B_2^{**} + L_2 \rightarrow B_2L_2^{**}$ y b) $B_2H_2^{**} + L_2 \rightarrow B_2H_2L_2^{**}$.

Como antes, llevamos a cabo un análisis ASM y EDA cambiando la distancia de enlace B–B, r_{B-B} , de 1.4 a 1.8 Å (Figura 3.17). Para B_2L_2 , el mínimo de energía se desplaza hacia un enlace B–B más corto debido a las curvas $\Delta E_{int}(\xi)$ descendentes a medida que se contrae el enlace B–B (Figura 3a). Cuanto mayor sea el carácter donante σ del ligando ($NH_3 > H_2O$), mayor será la magnitud y la pendiente de $\Delta E_{int}(\xi)$ y más corto será el enlace B–B. $\Delta E_{int}(\xi)$ es el componente determinante ya que $\Delta E_{prep}(\xi)$ permanece casi sin cambios para $L = NH_3$ y H_2O . La razón del comportamiento de $\Delta E_{int}(\xi)$ para diferentes L es la magnitud y pendiente de $\Delta E_{orb}(\xi)$ que es mayor para $L = NH_3$ que para $L = OH_2$ (**Figura 3.17b**). Como ya mencionamos, en B_2L_2 , los ligandos donan carga desde sus orbitales de par solitario σ a los $3\sigma_g$ vacíos de B_2^{**} , lo que fortalece el enlace B–B. Esta donación densidad σ es más fuerte para NH_3 debido a un GAP_{H-L} más pequeño y una superposición orbital estabilizadora más grande, S (Figura A3.3). Aunque la contribución más importante a $\Delta E_{orb}(\xi)$ proviene de los OM π , la contribución de π también es sustancial.^[21]

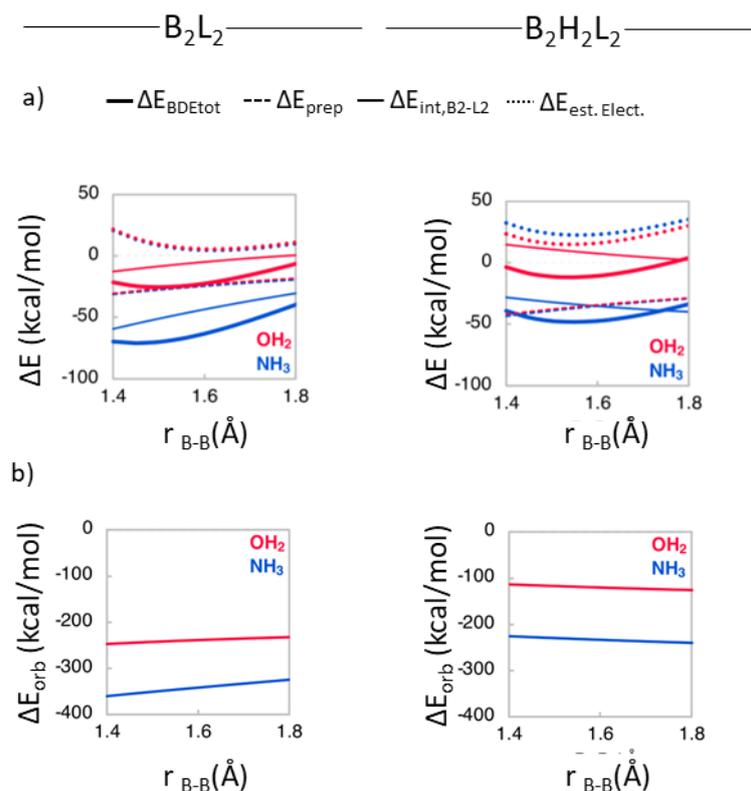


Figura 3.17 a) ASM y b) energía de interacción obitalica (en kcal/mol) en función de la longitud del enlace B–B mientras se mantienen congelados los fragmentos B(H)L. Calculado al nivel de teoría ZORA-BLYP-D3(BJ)/TZ2P.

En cuanto a los sistemas $B_2H_2L_2$, el mínimo de energía se desplaza hacia un enlace B–B más largo debido a las curvas $\Delta E_{int}(\xi)$ descendentes a medida que se alarga el enlace B–B (**Figura 3.17a**). Esta tendencia es el resultado de la donación de carga de los orbitales de par solitario σ de los ligandos al antienlace B–B vacío $1\sigma_g$. Entre estos dos orbitales, la superposición es mayor y el GAP_{H-L} es menor para NH_3 en comparación con H_2O (Figura A3.3). Por lo tanto, cuanto más fuerte sea el carácter σ del ligando, mayor será la longitud del enlace B–B.

3.4 Estudio computacional de la activación del enlace X-Ph (X= F, Cl, Br, I) utilizando compuestos de berilio.

Esta nueva década muestra el avance de la química de los elementos de los bloques s y p, ya que se le ha dado un enfoque para que sus compuestos repliquen el comportamiento conocido de los metales de transición (MTs) en la catálisis.^[204] En los últimos años, se han reportado diversos estudios que muestran la capacidad de los elementos del grupo principal para activar enlaces C-H y H-H,^[28,33,95] así como otros. Se ha demostrado que los metales alcalinotérreos (generalmente compuestos de Mg, Ca, Sr y Ba) llevan a cabo hidroaminaciones, heterofuncionalizaciones y reacciones de metátesis cruzada,^[205] que anteriormente solo se atribuían a los MTs. Entre estos elementos, el berilio es el menos estudiado de forma experimental, ya que es tóxico para la salud humana (una exposición prolongada causa beriliosis).^[45,46,206,207] Sin embargo, en la actualidad es posible desarrollar química de berilio con las condiciones de seguridad adecuadas.^[206]

A pesar de su toxicidad, el berilio y sus compuestos han captado la atención de los investigadores en las últimas décadas debido a sus aplicaciones en ciencia de materiales y física nuclear.^[45,46,49] Sin embargo, hasta el año 2015, se habían reportado menos de 180 compuestos de berilio que contienen enlaces Be-N, Be-C y Be-P, según la base de datos estructurales de Cambridge.^[47]

Los dihaluros de berilio forman complejos estables con bases de Lewis.^[59,190,208] Por lo tanto, se utilizan diferentes ligandos para estabilizar los orbitales vacantes del átomo de berilio. Por ejemplo, Frenking y sus colegas analizaron un compuesto de berilio tetracoordinado que se sintetizó a partir de la reacción entre BeCl_2 y dos bis(difenilfosfino)metano en diclorometano (**Figura 3.18a**).^[51] Petz y sus colegas reportaron un compuesto de berilio tricoordinado obtenido a partir de la reacción entre BeCl_2 y $\text{C}(\text{PPh}_3)_2$, utilizando tolueno como disolvente (**Figura 3.18b**).^[53] Además, Buchner y sus colegas llevaron a cabo dos reacciones: el dicloruro de berilio en presencia de PMe_3 en benceno dio lugar al $(\text{PMe}_3)_2\text{BeCl}_2$, y el dicloruro de berilio reaccionó con bis(difenilfosfino)-propano en benceno para dar un compuesto heterocíclico de berilio $(\text{CH}_2)_3(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{BeCl}_2$ (un anillo de seis miembros, **Figura 3.18c**).^[209] Paparo y Jones llevaron a cabo una sustitución de ligandos en Et_2OBeX_2 (donde X = Br, I) con diamina y diazabutadieno para preparar anillos heterocíclicos de berilio

de cinco miembros (**Figura 3.18d**).^[61] Además, Arrowsmith y Braunschweig mostraron la posibilidad de obtener compuestos de berilio sin enlaces Be-halógeno en la síntesis de L_2Be ($L = 1-(2,6\text{-diisopropilfenil})-3,3,5,5\text{-tetrametilpirrolidin-2-ilideno}$ (CAAC), **Figura 3.18e**). Primero, coordinaron el CAAC con el $BeCl_2$ en benceno, y luego coordinaron el segundo CAAC utilizando KC_8 y EtO_2 .^[58] Paparo, Smith y Jones llevaron a cabo la reacción entre $BeBr_2(TMEDA)$ (TMEDA = N,N,N',N' -tetrametiletilendiamina) y $:Al(DIPNacNac)$ ($DIPNacNac = ((2,6\text{-diisopropilfenil})NCMe)_2CH$) en tolueno, para obtener el primer compuesto con enlace Be-Al (Cuadro 1,f).^[20] Putcha, Buchner y colaboradores sintetizaron haluros de berilio mononucleares y dinucleares $[(PMe_3)_2BeX_2]$ y $[(PMe_3)BeX_2]_2$, a través de la coordinación de PMe_3 con el $BeCl_2$ en el benceno (**Figura 3.18g**).^[210] Finalmente, Paparo, Jones y colaboradores sintetizan un complejo de naftalendiilo de berilio a través de la reacción entre el $K_2(C_{10}H_8)_2(THF)$, que permite eliminar los ligandos bromuro, y el $NHC-BeBr_2$ estabilizado (**Figura 3.18h**).^[211]

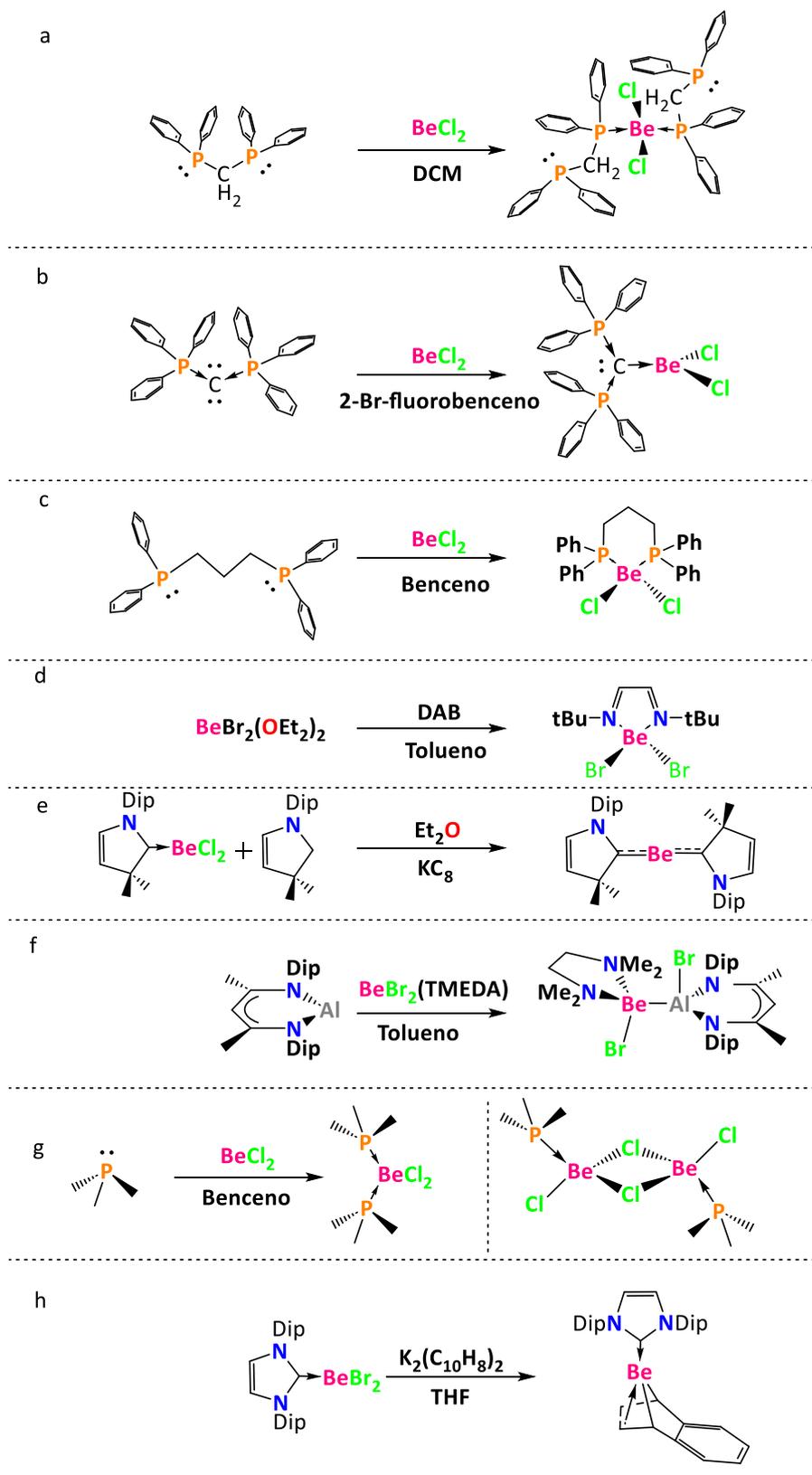
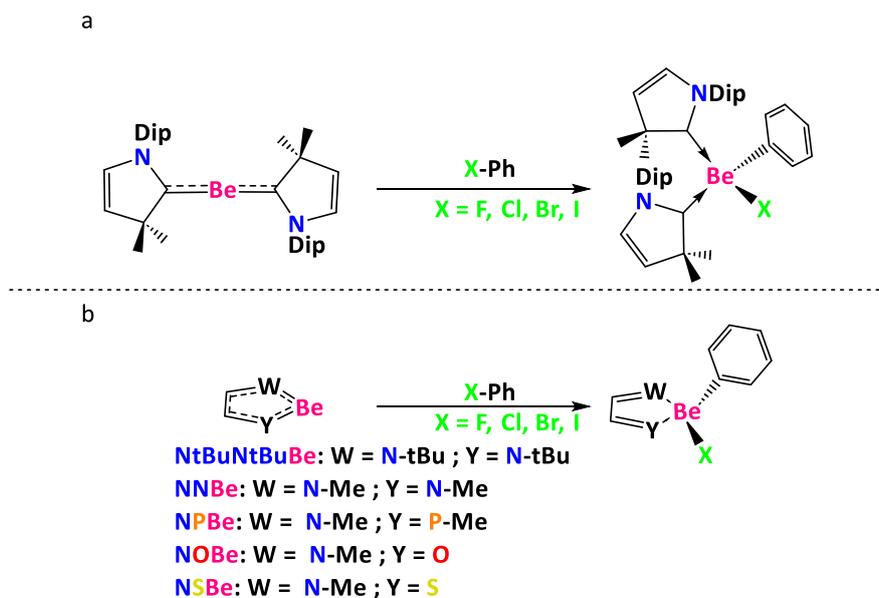


Figura 3.18 Compuestos de berilios reportados con diferentes ligandos.

La importancia de elegir un ligando apropiado no solo radica en una mejor

estabilización, sino también porque los compuestos de berilio pueden activar enlaces^[64,212,213] y fijar pequeñas moléculas.^[63] Por lo tanto, aprovechando la preferencia del berilio por formar enlaces con halógenos, también nos propusimos abordar un problema ambiental debido al uso de haluros de fenilo (que son tóxicos, carcinogénicos y mutagénicos).^[65,66] Los haluros aromáticos son importantes en la química de síntesis orgánica, pero se encuentra una limitación debido a la inercia del enlace halógeno-carbono.^[214] Como una serie de ejemplos de la activación de enlaces C–X, se puede mencionar el trabajo de Matsubara y colaboradores que llevaron a cabo la aminación de haloarenos usando un catalizador de níquel.^[215] Además, el grupo de Wu fabricó fluorenos y poliarenos utilizando 1-bromonaftaleno, difeniletino y un catalizador de paladio.^[216] Incluso, una aleación de paladio y oro realizaba las activaciones de los enlaces C–Cl y C–Br (más reactivos para Ar–Cl que para Ar–Br).^[217] Bickelhaupt, Hamlin y colaboradores estudiaron la activación del enlace carbono(spⁿ)-halógeno usando un catalizador de Pd y encontraron una disminución en las energías de activación siguiendo el orden C(spⁿ)–F > C(spⁿ)–Cl > C(spⁿ)–Br > C(spⁿ)–I.^[218] Además, Harder y colaboradores informaron sobre la hidrohalogenación de haluros aromáticos (con F, Cl, Br e I) con compuestos alcalinotérreos (AeH, Ae = Ca, Sr y Ba). Descubrieron que la tasa de conversión aumenta con el tamaño del metal (Ca < Sr < Ba) y el tamaño del halógeno (F < Cl < Br < I).^[219]

Utilizando el **(CAAC)₂Be**, **NtBuNtBuBe** (NtBuNtBu = (1E,2E)-N1,N2-dimetiletano-1,2-diimina), **NNBe** (NN = (1E,2E)-N1,N2-dimetiletano-1,2-diimina), **NPBe** (NP = (1E,2E)-N-metil-2-(metilfosfanelideno)etano-1-imina), **NOBe** (NO = (E)-2-(metilimino)acetaldehído) y **NSBe** (NS = (E)-2-(metilimino)-etanetial), presentamos en este trabajo algunas propuestas mecanísticas plausibles para la activación del enlace X–C (donde X = F - I) (ver **Esquema 3.6**) y el efecto de utilizar ligandos mono o bidentados como bases de Lewis para estabilizar los orbitales vacantes del berilio. Entre los diferentes anillos de berilio, cabe destacar que se preparó experimentalmente el NtBuNtBuBeBr₂.^[61] Se propuso una reducción del NtBuNtBuBeBr₂ utilizando potasio sólido para obtener la especie **NtBuNtBuBe** (*vide infra*).



Esquema 3.6 Activación de enlaces reportados en este trabajo (a) utilizando el $(\text{CAAC})_2\text{Be}$ y (b) utilizando anillos heterocíclicos de berilio de cinco miembros.

Para ello, se realizaron cálculos DFT utilizando el programa Gaussian09.^[220] Se optimizaron las geometrías utilizando el funcional híbrido de Head-Gordon que contiene correcciones de dispersión separadas en función del rango $\omega\text{B97X-D}$.^[221] La configuración electrónica de las moléculas fue representada utilizando los conjuntos bases de Ahlrich y colaboradores (def2-SVPP).^[222,223] Los puntos estacionarios se clasificaron según sus frecuencias armónicas: una y solo una frecuencia imaginaria correspondiente a la coordenada de reacción para estados de transición y valores positivos para todas las frecuencias para reactivos, intermedios y productos.

Las correcciones a la energía de punto cero, las contribuciones térmicas a la energía interna y el término de la entropía se calcularon a partir de las frecuencias vibratorias a 298.15 K considerando las condiciones estándar de un gas ideal. Las energías libres de Gibbs se calcularon a partir de las energías electrónicas corregidas al nivel de teoría $\omega\text{B97X-D/def2-TZVP(SMD:tolueno)}/\omega\text{B97X-D/def2-SVPP}$. Para algunos pasos de reacción, no se ha logrado localizar el estado de transición (TS). En esos casos, se han obtenido una energía electrónica relativa (ΔE) para el TS en base al cálculo del tránsito lineal que conecta reactivos y productos al nivel de teoría $\omega\text{B97X-D/def2-TZVP(SMD:tolueno)}/\omega\text{B97X-D/def2-SVPP}$. Como no son estados de transición, no se puede calcular las correcciones a las energías libres de Gibbs con los procedimientos estandarizados.

Con las geometrías optimizadas se calcularon los desplazamientos químicos independientes del núcleo (NICS, siglas en inglés) al nivel de teoría B3PW91/6-311+G**. Utilizando las cuencas atómicas, extraídas con el programa AIMALL^[224] y el programa ESI-3D se calculó el índice de enlace multicéntrico (MCI, siglas en inglés) al nivel de teoría ω B97X-D/def2-TZVPP.^[225–227] Con las geometrías optimizadas, se obtuvieron las funciones de onda al nivel de teoría ω B97X-D/def2-TZVPP con el programa ORCA^[140] para poder estudiar la estructura electrónica utilizando el programa IBOview (v20211019-RevA).^[81]

Utilizando las geometrías optimizadas ω B97X-D/def2-SVPP, se realizó un análisis de descomposición de energía (EDA) con el funcional BLYP^[192,193] y la base TZ2P establecida con el paquete de software Amsterdam Density Functional (ADF2019).^[131,132] El conjunto base de todos los electrones utilizado, denotado TZ2P, es de calidad triple ζ con dos conjuntos de funciones de polarización para todos los átomos. Se utilizaron criterios de convergencia estándar y una malla fina. Las fuerzas de dispersión se incluyeron mediante el esquema de corrección de dispersión de Grimme (DFT-D3(BJ)),^[133] que contiene la función de amortiguamiento propuesta por Becke y Johnson.^[134] En el capítulo 2 de esta tesis se encuentra al detalle las ecuaciones a utilizar para el EDA.

Inicialmente se optimizaron los reactivos con los cuales se probaron diferentes configuraciones electrónicas para determinar el estado basal de cada compuesto. Los compuestos **NtBuNtBuBe**, **NNBe**, **NPBe**, **NOBe** y **NSBe** son singletes de capa cerrada y el **(CAAC)₂Be** es un singlete de capa abierta (el singlete de capa cerrada tiene una energía superior en 8.7 kcal/mol).^[228] No se encuentran diferencias entre los singletes de capa cerrada y de capa abierta para los anillos de berilio (**Tabla 3.3**).

| Multiplicidad | NtBuNtBuBe | NNBe | NPBe | NSBe | NOBe | (CAAC) ₂ Be |
|-----------------|------------|------|------|------|------|------------------------|
| S _{BS} | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| S | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 8.7 |
| T | 19.4 | 14.9 | 27.5 | 28.8 | 19.8 | 5.5 |

S_{BS} = Singlete de simetría rota Symmetry; S = singlete; T = triplete

Tabla 3.3 Energías relativas en kcal/mol, calculados al nivel de teoría ω B97X-D/def2-SVPP.

Para el **(CAAC)₂Be**, la distancia de enlace Be-C es 1.6466 Å (Exp. 1,664 Å^[58]; teor. 1,644 Å^[228]). Las longitudes de los enlaces Be-N en todos los anillos varían de 1,516 a 1,536 Å (teor. 1,535 Å^[229]) mientras que P-Be, O-Be y S-Be son 2,046, 1,464 y 2,046 Å. Las longitudes de los

enlaces C-C oscilan entre 1,354 y 1,360 Å y se encuentran longitudes de enlaces C-C más cortas cuando W e Y son diferentes (**Figura 3.19**).

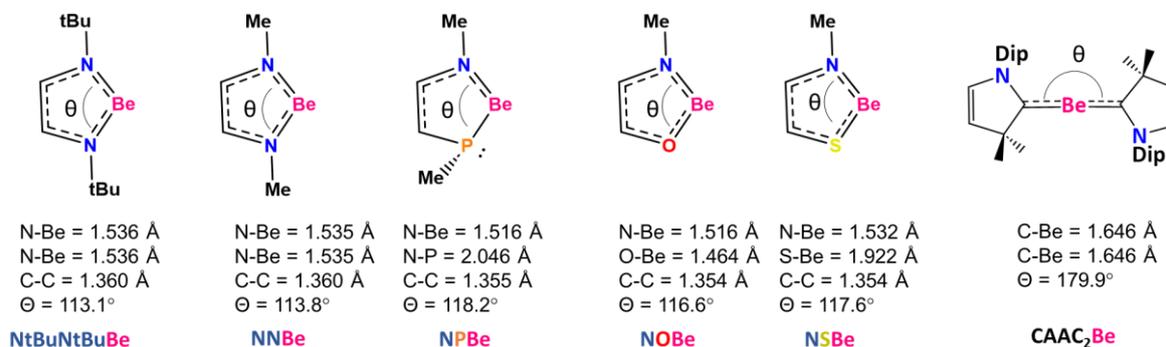


Figura 3.19 Geometrías optimizadas al nivel de teoría ω B97X-D/def2-SVPP.

La estructura electrónica de cada anillo se investigó con el programa IBOview. Los átomos de N, O y S tienden a deslocalizar su par de electrones dentro del anillo (a átomos de carbono y berilio), mientras que P no los comparte (ver **Figura 3.21**). Otros trabajos informaron de anillos de cinco miembros que contiene una fosfina no plana.^[230,231] Utilizando el estado de oxidación efectivo (EOS, siglas en inglés) definido por Salvador y colaboradores,^[232] se determinó que el EOS del átomo de Be es 2+ en todos los puntos estacionarios (también para el **(CAAC)₂Be**). Se llevó a cabo cálculos EDA para el **NNBe** tomando el Be como uno de los fragmentos y el ligando como el otro fragmento (**Figura 3.20**). Se considero para el Be diferentes estados de oxidación y el espín: Be^0 (singulete y triplete), Be^{1+} (doblete) y Be^{2+} (singulete). Tomando el estado de oxidación del valor de ΔE_{orb} menos estabilizador,^[233,234] se encontró que el estado de oxidación es Be^{2+} . Esto concuerda con los IBOs mostrados en la Figura 3.18 que indica que el Be no tiene un par libre.

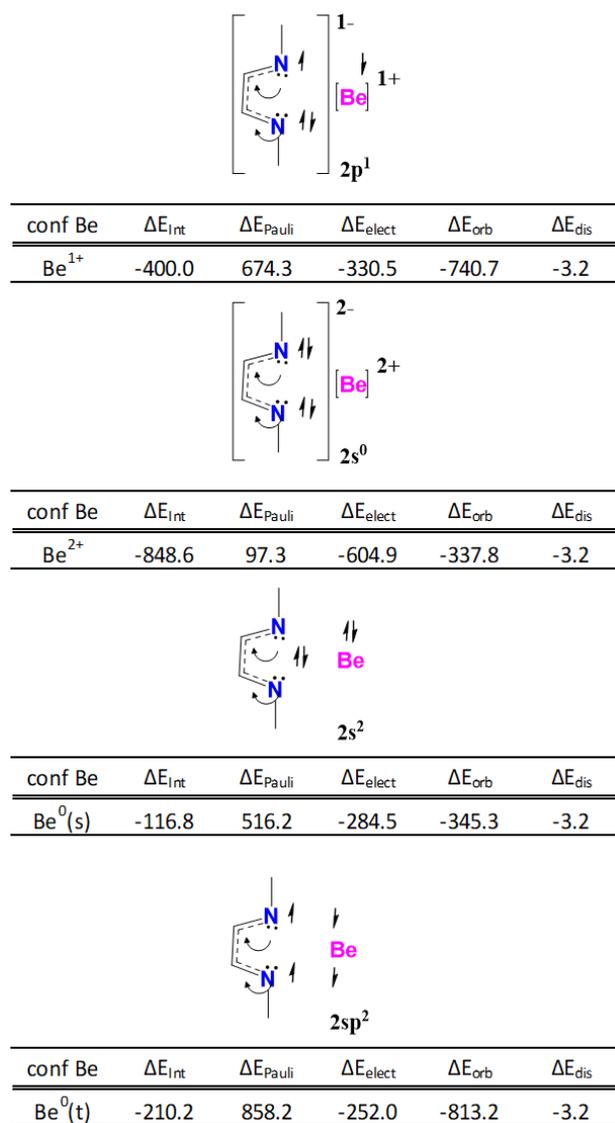


Figura 3.20 EDA calculado al nivel de teoría BLYP-D3(BJ)/TZ2P// ω B97X-D/def2-SVPP. Todas las energías están en kcal/mol.

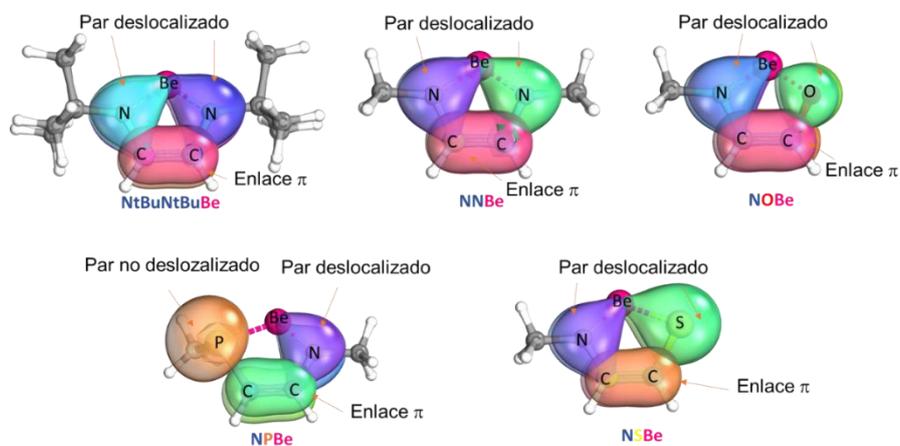
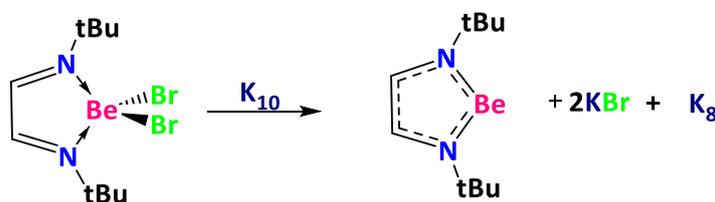


Figura 3.21 Orbitales intrínsecos de Enlace (IBO) calculados al nivel ω B97X-D/def2-SVPP.

Debido a la deslocalización de electrones y el formalismo de 6π electrones de los anillos, consideramos la posibilidad de que estos compuestos tengan carácter aromático; calculamos el NICS usando el nivel de teoría B3PW91/6-311+g**// ω B97X-D/def2-SVPP. De acuerdo con los resultados, los valores NICS(0) son -8.3 (benceno), -9.2 (**NtBuNtBuBe**), -8.7 (**NNBe**), -8.0 (**NSBe**), -6.3 (**NOBe**) y -2.9 (**NPBe**) ppm. Todos los anillos excepto el NPBe muestra un valor negativo que indica un carácter aromático^[229,235] (para NICS_{zz}(1) ver **Tabla A3.10**). Para el **NPBe**, el par electrónico del fosforo no se encuentra en el sistema π , lo cual disminuye la aromaticidad en el anillo. El NICS de **NNBe** concuerda con lo informado por el grupo de Parameswaran (NICS_{zz}(1)=-9.6).^[229] El carácter aromático de los anillos, indicado por los resultados de NICS, se corrobora aún más con los valores de MCI (**Tabla A3.10**). A partir de los valores MCI normalizados calculados (MCI^{1/n}),^[236] se obtuvo el siguiente orden de aromaticidad: Benceno (0.59) > **NNBe** (0.51) \approx **NtBuNtBuBe** (0.50) \approx **NOBe** (0.50) \approx **NSBe** (0.50) > **NPBe** (0.47), lo cual concuerda con el orden NICS. Por otro lado, las energías de estabilización de isomerización (ISEs, siglas en inglés)^[237] proporcionan un orden diferente de aromaticidad **NSBe** > **NPBe** > **NOBe** > **NNBe** y prueban que la energía de estabilización aromática de estos sistemas es relativamente baja (**Tabla A3.11**).^[238]



Esquema 3.7 reducción del **NtBuNtBuBeBr₂** a **NtBuNtBuBe**.

Antes de comenzar con la activación de los enlaces Ph-X, se calculó la reducción de **NtBuNtBuBeBr₂** utilizando un grupo K_{10} con simetría C_s ^[239] para obtener **NtBuNtBuBe**, $2KBr$ y un grupo K_8 con simetría C_{2v} (**Esquema 3.7**).^[239] La energía de reacción de Gibbs es claramente favorable según los cálculos ($\Delta G(\text{SMD=tolueno}) = -43.4$ kcal/mol). Por lo tanto, ahora se discute el mecanismo de reacción para la activación del enlace halógeno-carbono utilizando el anillo **NtBuNtBuBe** (**Figura 3.22**).

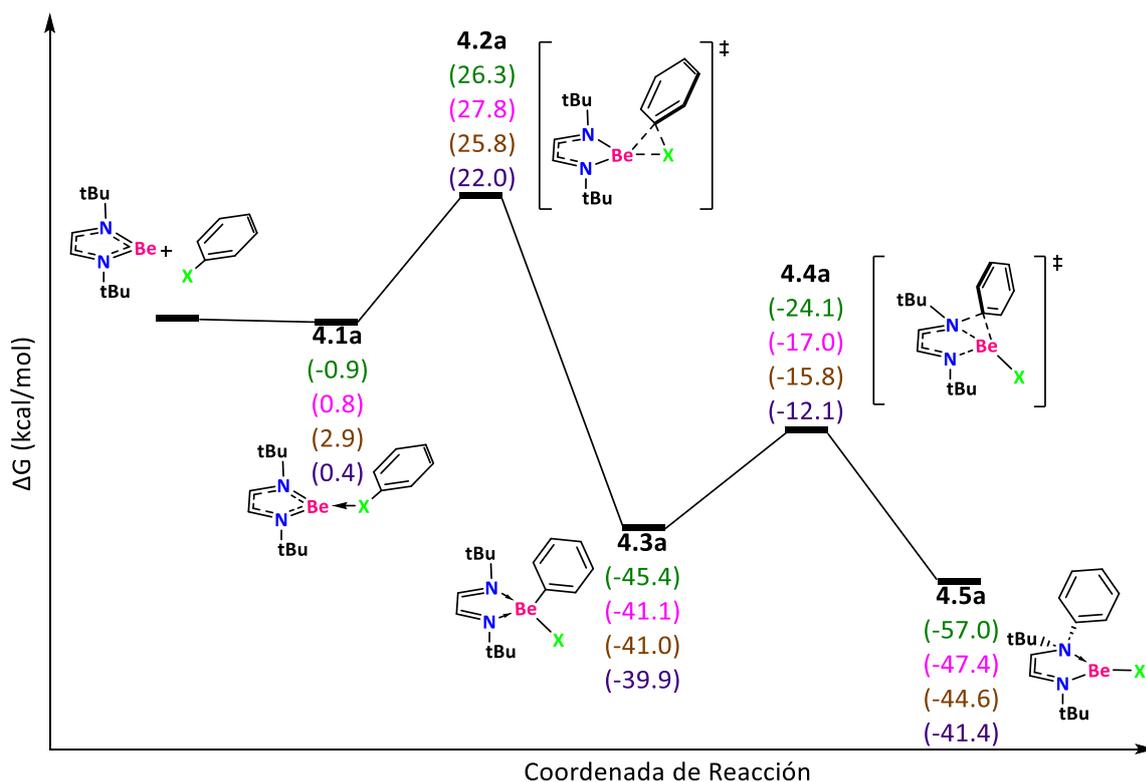


Figura 3.22 Mecanismo de reacción calculado al nivel de teoría ω B97X-D/def2-TZVP(SMD:tolueno)// ω B97X-D/def2-SVPP. X = F (verde), Cl (rosa), Br (café) y I (morado).

La reacción comienza con la interacción donante-aceptor entre uno de los pares libres del halógeno y el LUMO de **NtBuNtBuBe** (**4.1a**, **Figura 3.22**) que se encuentra principalmente en el átomo de Be.^[229] Este paso es exergónico para F pero no para Cl, Br e I. A través del estado de transición (TS) **4.2a**, que describe la adición oxidativa del Ph-X con $\Delta G^\ddagger = 27.2$ (F), 27.0 (Cl), 22.9 (Br), y 21.6 (I) kcal/mol, se obtuvo **4.3a** (el proceso es cinéticamente más favorable en el siguiente orden: I > Br > F ~ Cl). El intermedio **4.3a** se caracteriza por un compuesto de berilio tetracoordinado con un estado de oxidación 2+ para el Be. Luego, el grupo fenilo migra de Be a N (TS **4.4a** con $\Delta G^\ddagger = 21.3$ (F), 24.1 (Cl), 25.2 (Br) y 27.8 (I) kcal/mol) para obtener el producto **4.5a**. Según EOS, Be no cambia el estado de oxidación de 2+ a lo largo de la reacción. La densidad de electrones necesaria para la activación del enlace proviene del ligando que juega un papel no inocente (*vide Infra*).

La energía de Gibbs de reacción es exergónica para todos los halógenos, y la exergonicidad disminuye a medida que el halógeno se vuelve más pesado. Excepto por I, las barreras de energía de Gibbs para generar el producto **4.5a** a partir de **4.3a** tienen menos energía que las del proceso **4.1a** \rightarrow **4.3a**. El intermedio determinante de TOF (TDI)^[240] es **4.1a**

para F o reactivos para Cl y Br y el estado de transición determinante de TOF (TDTS) es **4.2a** para F, Cl y Br, mientras que para I el TDI es intermedio **4.3a** y el TDTS es TS **4.4a**. El intervalo energético (diferencia de energía TDTS-TDI) es 27.2 (F), 27.0 (Cl), 22.9 (Br) y 27.8 (I) kcal/mol. Según nuestros resultados, la activación más favorable tiene lugar para Ph–Br. La **Figura A3.1** muestra otras rutas de reacción que se analizaron para este sistema **NtBuNtBuBe** pero que se descartaron porque se encontraron con mayor energía que las presentadas en la **Figura 3.19**.

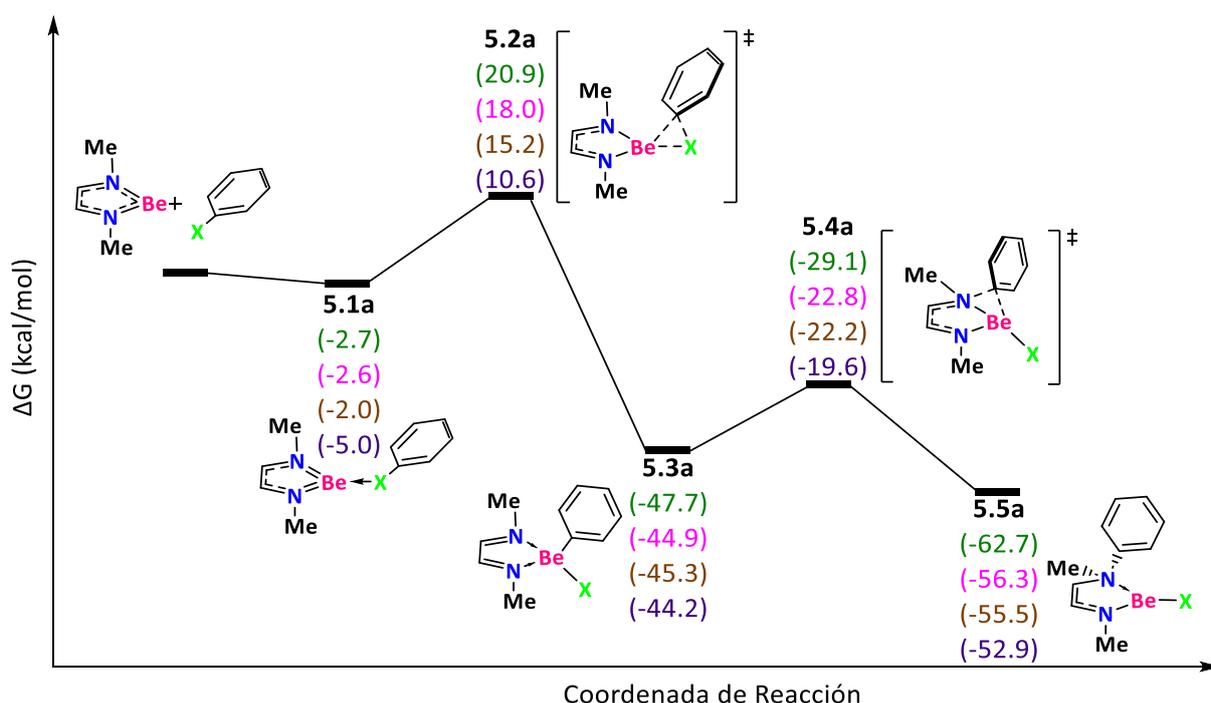


Figura 3.23 Mecanismo de reacción calculado al nivel de teoría ω B97X-D/def2-TZVP(SMD:tolueno)// ω B97X-D/def2-SVPP. X = F (verde), Cl (rosa), Br (café) e I (morado).

El segundo mecanismo de reacción que se ha estudiado corresponde al anillo **NNBe** (**Figura 3.23**). Como antes, la reacción comienza con la coordinación del halógeno con el resto Be en un proceso exergónico. Esta interacción es más favorable en **NNBe** que en el **NtBuNtBuBe** porque en este último el LUMO tiene una energía superior en aproximadamente 0.11 eV.

Para obtener **5.3a** (favorable para todos los halógenos en el orden F > Br > Cl > I) es necesario superar el TS **5.2a** correspondiente a la adición oxidativa con $\Delta G^\ddagger = 23.6$ (F), 20.6 (Cl), 17.2 (Br), y 15.6 (I) kcal/mol. Las barreras más bajas para **NNBe** que para **NtBuNtBuBe** se atribuyen al mayor impedimento estérico del TS **4.2a** en las especies de **NtBuNtBuBe**. En el

compuesto **NNBe**, se llevó a cabo un análisis IBO a lo largo de la coordenada de reacción para la activación del enlace Ph–F (**Figura A3.5**). Para el NNBe–FPh (**5.1a**), el anillo mueve la densidad electrónica π del enlace C–C al antienlace σ^* Ph–F para obtener **5.3a** (**Figura A3.5a**). De esta forma, el átomo de Be no cambia su estado de oxidación. Es el ligando que promueve la adición oxidativa de Ph–F al oxidarse. El ligando participa en el proceso redox, como un ligando redox no inocente que se comporta como un reservorio de electrones.^[241,242] Durante el proceso, el ligando pierde su aromaticidad (consulte la **Tabla A3.10**).

A través del TS **5.4a**, que corresponde a la migración del grupo fenilo de Be a N (con $\Delta G^\ddagger = 18.5$ (F), 22.1 (Cl), 23.0 (Br) y 24.6 (I) kcal/mol), se obtuvo el producto final **5.5a**. Las energías de reacción son exergónicas, más para F que para Cl, Br e I. Para pasar de **5.3a** a **5.5a**, el enlace N–C dona densidad electrónica π al orbital antienlazante σ^* Be–Ph, como resultado, se debilita favoreciendo la formación del enlace N–Ph (**Figura A3.5b**).

Los lapsos energéticos, que están determinados por el intermedio **5.1a** y el TS **5.2a** para F y el intermedio **5.3a** y TS **5.4a** para Cl, Br e I, son 23.6 (F), 22.1 (Cl), 23.0 (Br) y 24.6 (I). El cambio del sustituyente tBu por Me favorece la reacción al disminuir las barreras de las energías de Gibbs y aumentar la exergonicidad de la reacción.

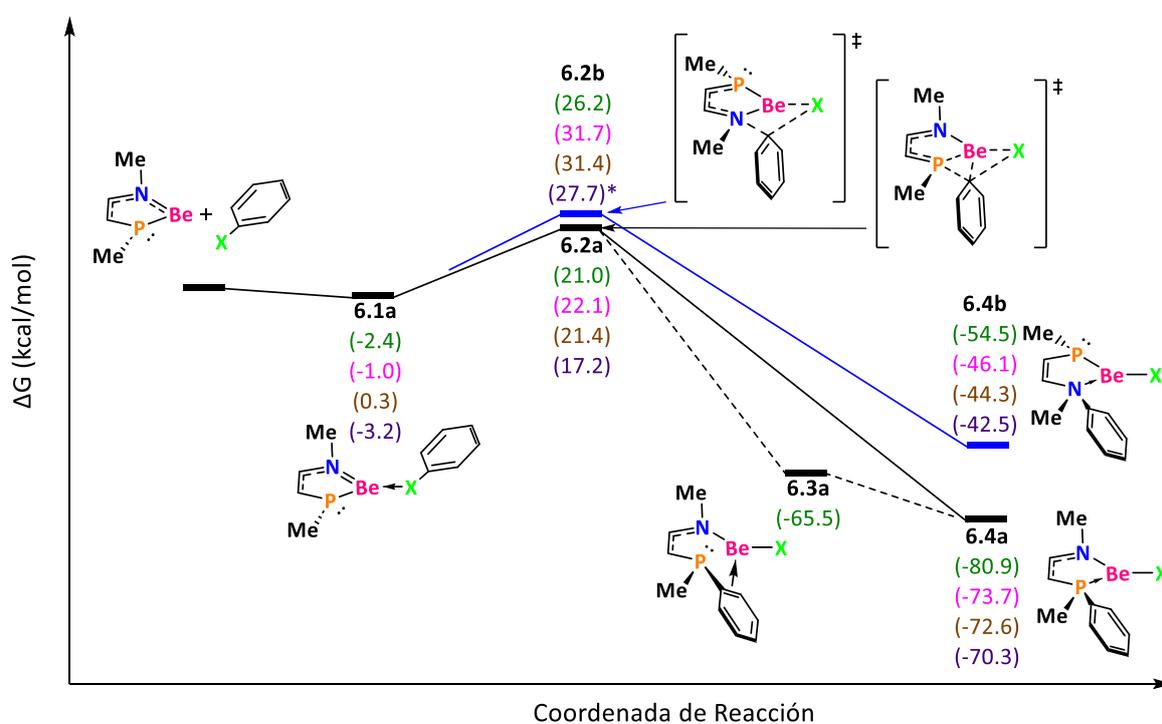


Figura 3.24 Mecanismo de reacción calculado al nivel de teoría ω B97X-D/def2-TZVP(SMD:tolueno)// ω B97X-D/def2-SVPP. X = F (verde), Cl (rosa), Br (café) e I (morado).

El siguiente mecanismo es la reacción **NPBe** (**Figura 3.24**). En un paso exérgico la reacción comienza con la formación del intermedio **6.1a** (favorable en el siguiente orden: I > F > Cl > Br). A través de TS **6.2a**, que corresponde a la adición oxidativa del enlace Ph-X (con $\Delta G^\ddagger = 23.4$ (F), 23.1 (Cl), 21.4 (Br) y 20.4 (I) kcal/mol), se obtuvo el producto **6.4a** (excepto el F, para el cual después del TS obtuvimos **6.3a** y luego **6.4a** en un proceso sin barreras). Una vía alternativa consiste en cruzar el TS **6.2b** que describe la migración del grupo fenilo del halógeno al nitrógeno (con $\Delta G^\ddagger = 28.6$ (F), 32.7 (Cl), 31.4 (Br) y ΔE^\ddagger de 25.3 (F), 31.1 (Cl), 43.0 (Br) y 43.3 (I) kcal/mol, se obtuvo el producto **6.4b**. La diferencia entre **6.4a** y **6.4b** es la posición del grupo fenilo, en la P o la N, respectivamente. Las energías libres de Gibbs de reacción son favorables en ambos casos, pero más para **6.4a** que para **6.4b** (en las dos reacciones la exergonicidad sigue el orden: F > Cl > Br > I). La razón de la mayor estabilidad de **6.4a** que de **6.4b** se atribuye a la mayor facilidad del grupo fosfina para compartir la densidad electrónica en comparación con la amina (el fósforo es más blando y menos electronegativo que el nitrógeno).^[243] Además, la deslocalización del par de electrones de N sobre el anillo estabiliza el producto mientras que el de P no se puede deslocalizar.

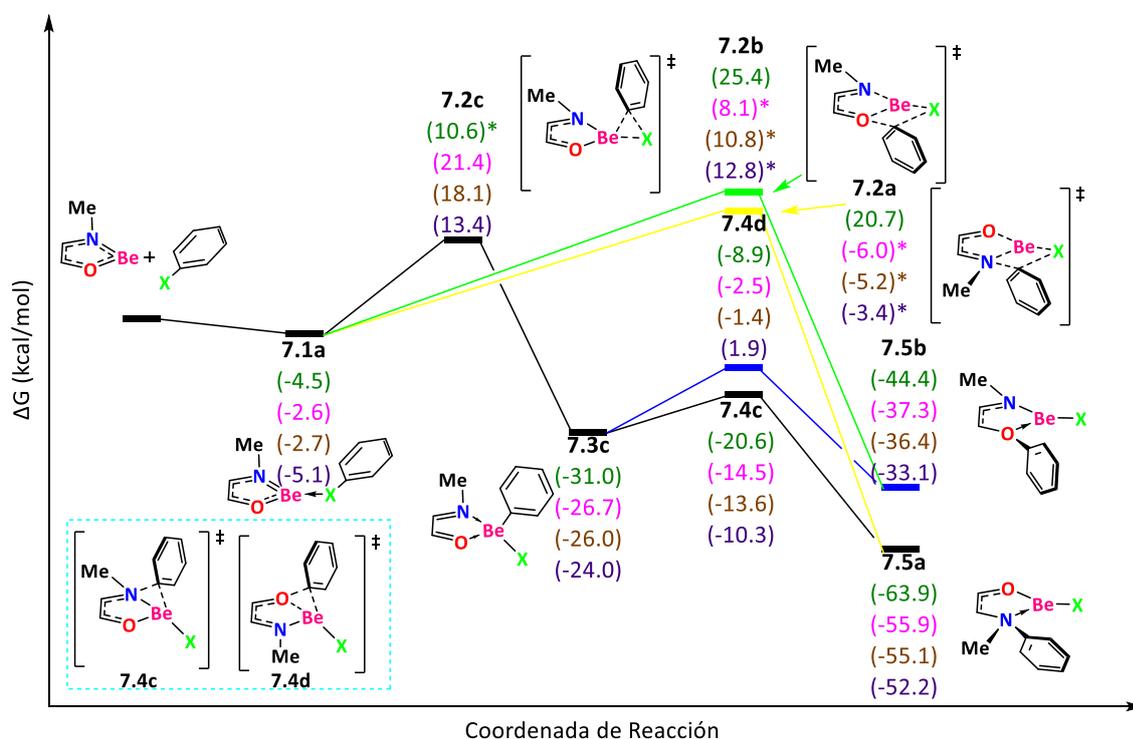


Figura 3.25 Mecanismo de reacción calculado al nivel de teoría ω B97X-D/def2-TZVP(SMD:tolueno)// ω B97X-D/def2-SVPP. X = F (verde), Cl (rosa), Br (café) e I (morado).

Cuando Y contiene un elemento del grupo 16 (O o S), encontramos caminos adicionales que no están presentes en los mecanismos de reacción discutidos anteriormente. Para el **NOBe (Figura 3.25)**, la reacción comienza con un paso exergónico para formar **7.1a**, más favorable para $I > F > Br \sim Cl$. Si la reacción procede a través del TS **7.2a**, con $\Delta G^\ddagger = 25.2$ (F) ($\Delta E^\ddagger = 24.0$ (F), 9.1 (Cl), 9.5 (Br) y 14.0 (I) kcal/mol), el grupo fenilo migra del halógeno a N y se obtiene el producto **7.5a**. Se han explorado caminos alternativos pero todos ellos fueron encontrados más altos en energía. Por ejemplo, si la reacción pasa por TS **7.2b**, el grupo fenilo migra del halógeno al O para generar **7.5b** con $\Delta G^\ddagger = 29.9$ (F) ($\Delta E^\ddagger = 29.8$ (F), 23.2 (Cl), 25.6 (Br), y 30.2 (I) kcal/mol). Ahora bien, si la reacción pasa por el TS **7.2c**, con $\Delta G^\ddagger = 24.0$ (Cl), 20.8 (Br) y 18.5 (I) kcal/mol ($\Delta E^\ddagger = 27.6$ (F), 24.0 (Cl), 20.5 (Br), 18.9 (I) kcal/mol), el grupo fenilo migra del halógeno a Be produciendo el compuesto tetracoordinado de berilio **7.3c** con el orden de exergonicidad: $F > Cl > Br > I$. A partir de ese intermedio, si el fenilo grupo migra de Be a N (TS **7.4c** con $\Delta G^\ddagger = 10.4$ (F), 12.2 (Cl), 12.4 (Br) y 13.7 (I) kcal/mol), el producto es **7.5a**. El otro TS **7.4d** (con $\Delta G^\ddagger = 22.1$ (F), 24.2 (Cl), 24.6 (Br) y 25.9 (I) kcal/mol), que describe la migración del grupo fenilo de Be a O, conduce al producto **7.5b**. Los productos **7.5a** son termodinámicamente más estables que **7.5b**. En conclusión, el producto principal esperado para todos los halógenos es **7.5a** obtenido a través del TS **7.2a**.

Para el último ligando bidentado, **NSBe (Figura 3.26)**, la reacción comienza con un paso exergónico para formar **8.1a**, más favorable para $I > F > Cl > Br$. Si la reacción pasa por TS **8.2a**, con $\Delta G^\ddagger = 29.2$ (F) y 32.8 (Cl) ($\Delta E^\ddagger = 27.6$ (F), 30.7 (Cl), 14.8 (Br) y 17.4 (I) kcal/mol), el grupo fenilo migra del halógeno a N y se obtiene el producto **8.5a**. Si la reacción pasa por el TS **8.2b**, con $\Delta G^\ddagger = 29.7$ (F) ($\Delta E^\ddagger = 29.4$ (F), 24.2 (Cl), 21.5 (Br) y 21.8 (I) kcal/mol), el grupo fenilo migra del halógeno al átomo de S y se genera el producto **8.5b**. Ahora, si la reacción pasa por el TS **8.2c**, con $\Delta G^\ddagger = 30.6$ (Cl), 26.6 (Br) y 25.1 (I) kcal/mol, el grupo fenilo migra del halógeno a Be y el compuesto tetracoordinado de berilio **8.3c** se produce con el orden de exergonicidad: $Cl > Br > I$. En el caso de F, todos los intentos de localizar **8.2c** terminaron en **8.2a**. Por lo tanto, concluimos que la ruta a través de **8.2c** no es posible para la activación Ph-F. Del intermedio **8.3c**, si el grupo fenilo migra de Be a N (el TS **8.4d** con $\Delta G^\ddagger = 10.7$ (Cl), 11.1 (Br) y 13.0 (I) kcal/mol), el producto es **8.5a**. El otro TS **8.4c** (con $\Delta G^\ddagger = 0.8$ (Cl), 1.4 (Br) y 3.1 (I) kcal/mol), que describe la migración del grupo fenilo de Be a S, conduce al producto **8.5b**. Los productos **8.5a** son más favorables que los **8.5b**.

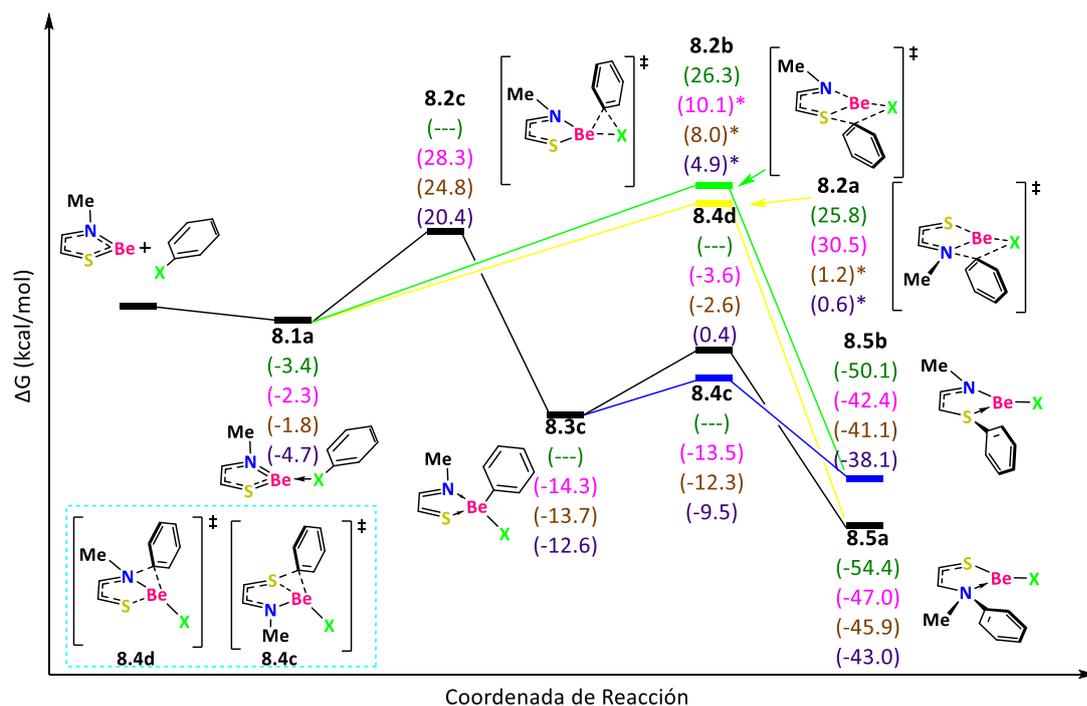


Figura 3.26 Mecanismo de reacción calculado al nivel de teoría ω B97X-D/def2-TZVP(SMD:tolueno)// ω B97X-D/def2-SVPP. X = F (verde), Cl (rosa), Br (café) y I (morado).

En todos los casos, durante el primer paso correspondiente a la adición oxidativa, se pierde la aromaticidad del anillo heterocíclico de cinco miembros (**Tabla A3.10**). Como se ha dicho antes, la pérdida de energía de estabilización aromática al pasar de reactivos a **x.2a** es mayor en **NSBe** (11.9 kcal/mol) que en **NOBe** (5.7 kcal/mol) o **NNBe** (3.8 kcal/mol). Curiosamente, para sistemas con impedimento estérico similar como **NSBe**, **NOBe** y **NNBe**, los anillos heterocíclicos de cinco miembros con mayor energía de estabilización aromática en el reactivo son los que tienen las barreras de energía de Gibbs más grandes para la adición oxidativa (**Tabla A3.13**), como se esperaba el hecho de que durante la adición oxidativa el anillo heterocíclico de cinco miembros pierde su aromaticidad.

En general, cuando el TS describe la activación del enlace Ph–X (donde Ph está unido a Be, N, P, O o S), la energía de activación es más alta para X = F y se debe a la mayor fuerza del enlace Ph–F (ver **Tabla A3.12**). Cuanto mayor sea la energía de enlace Ph–X, mayor será la barrera de energía. Por la misma razón (enlaces Be–F más fuertes, generalmente el caso X = F proporciona los procesos más exergónicos (consulte la **Tabla A3.12**). Se probaron otras rutas de reacción que involucran intermediarios bicíclicos, pero se encontraron altamente endergónicos y no se analizaron más (**Figura A3.4**).

Finalmente, se estudió el sistema **(CAAC)₂Be** (**Figura 3.27**). La reacción comienza con un estado de transición concertado que describe la activación del enlace Ph–X con $\Delta G^\ddagger = 49.2$ (F), 53.4 (Cl), 53.2 (Br) y 53.0 (I) kcal/mol. Las altas barreras de energía de Gibbs a pesar de que el **(CAAC)₂Be** no es aromático, durante el proceso, el sistema **(CAAC)₂Be** debe deformarse significativamente al disminuir el ángulo $\angle\text{CBeC}$ para proporcionar espacio para la interacción del LUMO del **(CAAC)₂Be** con el HOMO de la molécula Ph–X (**Figura A3.6**). Esta energía de deformación es de 14.1 (F), 15.1 (Cl), 15.7 (Br) y 16.7 (I) kcal/mol. Una vez que se supera **9.1a**, la formación de **9.2a** es altamente exérgica y se produce con $\Delta G^\ddagger = 14.9$ (F), 16.3 (Cl), 16.9 (Br) y 17.1 (I) kcal/mol (**9.3a**), el grupo fenilo en **9.2a** migra del Be al carbono carbénico para generar **9.4a**. Las energías de reacción de Gibbs son exérgicas en la siguiente tendencia $F > Cl > Br > I$.

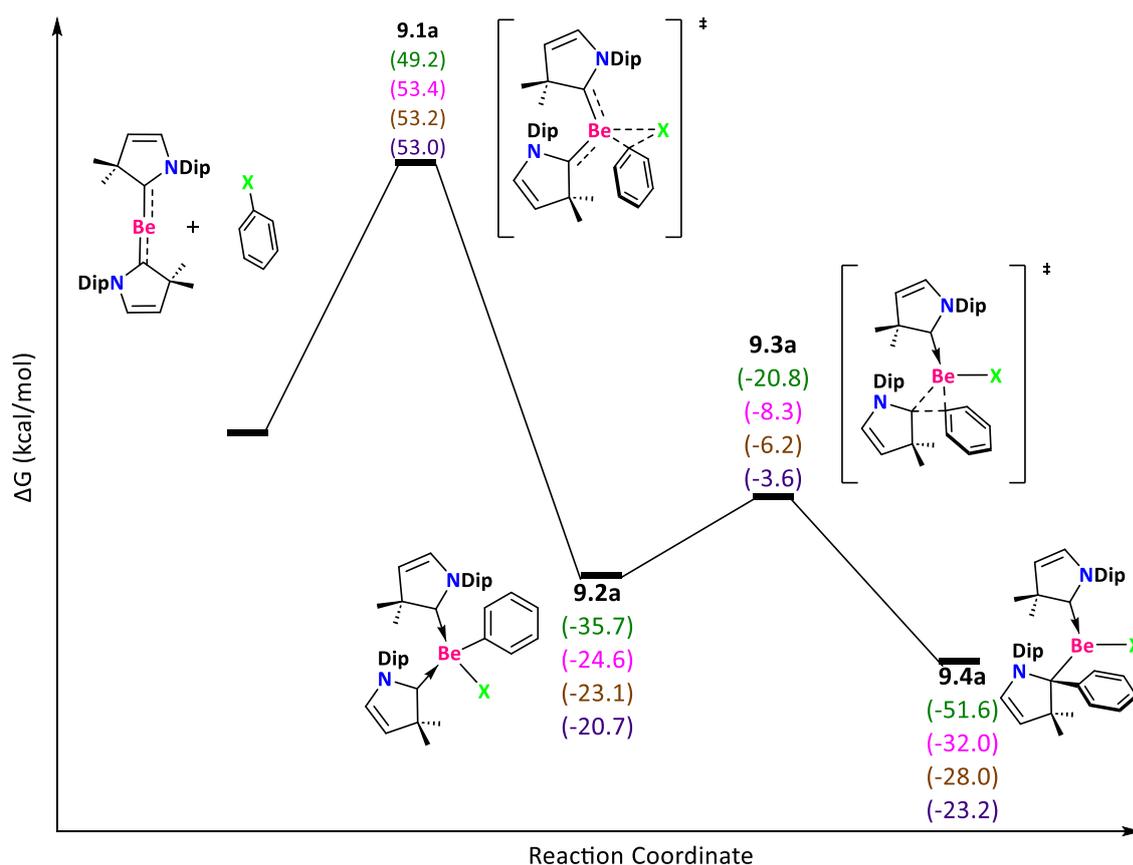


Figura 3.27 Mecanismo de reacción calculado al nivel de teoría $\omega\text{B97X-D/def2-TZVP(SMD:tolueno)}/\omega\text{B97X-D/def2-SVPP}$. X = F (verde), Cl (rosa), Br (café) y I (morado).

CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES

- Se identificaron varios mecanismos para el acoplamiento reductivo del (iPr)₂BAr^FBr₂ en la obtención del diboreno. Un primer mecanismo, reportado en la literatura previamente, es de carácter radicalario y aunque se había propuesto una ruta vía borileno-borirano, no se había podido detectar experimentalmente. Sin embargo, debido al uso de ligandos NHC, la reacción de dihaluros de borano, al ser reducidos, conduce a un intermediario borileno-borirano de baja energía (**Int1**). Los cálculos DFT y los hallazgos experimentales indican ambos que el mecanismo de reacción procede a través de este último.
- Se identificaron ligandos óptimos donantes de electrones para estabilizar enlaces múltiples boro-boro. Se realizó un EDA para las energías de disociación de enlace ($-\Delta E_{BDE}$) para L-B en los sistemas modelo L→BX₃ (X = F y Me). Las energías de disociación de enlace son más grandes en los L→BF₃ comparados con los L→BMe₃ a pesar de la mayor longitud de enlace L-B de los L→BF₃. Las $-\Delta E_{BDE}$ más grande de L→BF₃ pueden explicarse por la energía de interacción la cual es más estabilizadora. Las longitudes de enlace L-B más largas en los L→BF₃ se deben a la energía de deformación que es particularmente mayor que en los complejos L→BF₃. Para todos los ligandos, el EDA muestra que las contribuciones similares de la interacción orbital y el término electrostático estabilizan los componentes de la energía de interacción. El término de interacción orbital proviene principalmente de la interacción entre el HOMO del ligando y el LUMO del BX₃.

La energía de ionización de los ligandos muestra una buena correlación con la $-\Delta E_{BDE}$. De hecho, uno de los principales factores que determinan la fuerza del enlace es la energía HOMO, que se refleja en la energía de ionización. Finalmente, los ligandos a base de berilio estabilizan los enlaces triples B≡B de los diborinos sin reducir en gran medida el carácter de triple enlace de los enlaces B≡B.

- Se analizaron los enlaces boro-boro en B₂, diborinos B₂L₂ y diborenos B₂H₂L₂ (L = ninguno, OH₂, NH₃) usando diagramas MO y análisis de descomposición de energía en el nivel de teoría ZORA-BLYP-D3(BJ)/TZ2P. La principal conclusión es que las bases de

Lewis coordinadas con enlaces múltiples B–B estabilizan los diborinos B_2L_2 pero desestabilizan los diborenos $B_2H_2L_2$. Los resultados muestran que los ligandos con una basicidad de Lewis más fuerte fortalecen aún más el enlace B–B en B_2^{**} , pero debilitan el enlace B–B en $B_2H_2^{**}$. Como resultado, en B_2L_2 ($B_2H_2L_2$), la longitud del enlace B–B es más corta (más larga) y la energía de disociación es más grande (menor) que en B_2^{**} ($B_2H_2^{**}$). Curiosamente, la distancia de enlace B–B en B_2L_2 es más corta pero la energía de disociación sigue siendo menor que en $B_2H_2L_2$. Se espera que los fuertes σ -donadores que NH_3 puedan dar como resultado una energía de disociación de enlace B–B mayor para B_2L_2 que para $B_2H_2L_2$.

- Se estudiaron los mecanismos de reacción de la activación del enlace fenil–halógeno utilizando compuestos de berilio. Los anillos de berilio de cinco miembros analizados tienen un estado base de singlete de capa cerrada, mientras que la especie **(CAAC)₂Be** tiene un estado base de singlete de capa abierta. El anillo de cinco miembros de berilio exhibe aromaticidad debido a la deslocalización de electrones en el ciclo. De acuerdo con los perfiles de energía, la activación de los enlaces Ph–X son reacciones exergónicas, más favorables para **NPBe > NNBe > NOBe > NtBuNtBuBe > NSBe > (CAAC)₂Be**, a medida que el halógeno se vuelve más pesado. En muchos casos, el paso determinante de la velocidad es la adición oxidativa que se produce en el primer paso de la reacción. En general, cuanto mayor sea la energía de estabilización aromática del anillo heterocíclico de cinco miembros, mayor será la barrera energética para la adición oxidativa. Este proceso se beneficia también de la reducción del impedimento estérico de los compuestos. Curiosamente, el Be(II) mantiene el estado de oxidación a lo largo de todo el camino de la reacción y los ligandos que tienen un papel clave en la reacción proporcionan los electrones necesarios para la adición oxidativa. En este sentido, el carácter metalomimético de los complejos de berilio lo aportan los ligandos más que el propio elemento. Para la especie **(CAAC)₂Be**, las barreras de energía de Gibbs son altas debido a la necesidad de distorsionar los reactivos para permitir la interacción con la especie Ph–X.

REFERENCIAS

- [1] C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, Pearson, Harlow, England ; New York, **2012**.
- [2] M. Driess, H. Nöth, *Molecular Clusters of the Main Group Elements*, WILEY-VCH Verlag GmbH, **2004**.
- [3] H. Defrancesco, J. Dudley, A. Coca, *ACS Symposium Series* **2016**, *1236*, 1–25.
- [4] C. E. Housecroft, *Boranes and Metalloboranes*, Ellis Horwood Limited, Chichester, West Sussex, U.K, **1990**.
- [5] B. Albert, H. Hillebrecht, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8640–8668.
- [6] C. J. Allan, C. L. B. MacDonald, *Low-Coordinate Main Group Compounds - Group 13*, Elsevier Ltd., **2013**.
- [7] A. Doshi, F. Jäkle, in *Comprehensive Inorganic Chemistry II* (Eds.: J. Reedijk, K. Poepelmeier), Elsevier, Oxford, **2013**.
- [8] T. Kawashima, T. Agou, J. Yoshino, *Chemical Sensors: Main Group Compounds for Anion Detection*, Elsevier Ltd., **2013**.
- [9] R. C. Fischer, in *Multiply Bonded Compounds of Group 13 Elements*, Elsevier Ltd., Amsterdam, Netherlands, **2013**, pp. 269–287.
- [10] T. Brückner, T. E. Stennett, M. Heß, H. Braunschweig, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 14898–14903.
- [11] M. Arrowsmith, H. Braunschweig, T. E. Stennett, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 96–115.
- [12] W. N. Lipscomb, *Adv. Inorgan. Chem. Radiochem.* **1959**, *1*, 117–156.
- [13] A. Moezzi, R. A. Bartlett, P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 1082–1083.
- [14] H. Nöth, J. Knizek, W. Ponikwar, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1931–1937.
- [15] A. Papakondylis, E. Miliordos, A. Mavridis, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 4335–4340.
- [16] Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, C. S. Wannere, Y. Xie, R. B. King, H. F. Schaefer, P. V. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12412–12413.
- [17] Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, Y. Xie, C. S. Wannere, R. B. King, H. F. Schaefer, P. V. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3298–3299.
- [18] A. Solov'ev, Q. Chu, S. J. Geib, L. Fensterbank, M. Malacria, E. Lacôte, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 15072–15080.
- [19] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, T. Kupfer, K. Radacki, K. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19044–19047.
- [20] N. Holzmann, A. Stasch, C. Jones, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 13517–13525.
- [21] M. P. Mitoraj, A. Michalak, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 2168–2174.
- [22] Y. Wang, G. H. Robinson, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12326–12327.
- [23] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Hammond, J. Mies, K. Radacki, A. Vargas, *Science* **2012**, *336*, 1420–1422.
- [24] H. Braunschweig, T. Dellermann, R. D. Dewhurst, W. C. Ewing, K. Hammond, J. O. C. Jimenez-Halla, T. Kramer, I. Krummenacher, J. Mies, A. K. Phukan, A. Vargas, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 1025–1028.
- [25] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, C. Hörl, A. K. Phukan, F. Pinzner, S. Ullrich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3241–3244.
- [26] D. Auerhammer, M. Arrowsmith, P. Bissinger, H. Braunschweig, T. Dellermann, T. Kupfer, C. Lenczyk, D. K. Roy, M. Schäfer, C. Schneider, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 266–273.
- [27] L. Grandell, A. Lehtilä, M. Kivinen, T. Koljonen, S. Kihlman, L. S. Lauri, *Renew. Energy* **2016**, *95*, 53–62.
- [28] M.-A. Légaré, C. Pranckevicius, H. Braunschweig, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 8231–8261.
- [29] M. Jamil, F. Ahmad, Y. J. Jeon, *Renew. sustain. energy rev.* **2016**, *55*, 1181–1194.

- [30] Y. Ma, B. Wang, L. Zhang, Z. Hou, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 3663–3666.
- [31] M. Rios-Gutierrez, L. R. Domingo, R. S. Rojas, A. Toro-Labbé, P. Perez, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 9214–9224.
- [32] E. A. Romero, T. Zhao, R. Nakano, X. Hu, Y. Wu, R. Jazzar, G. Bertrand, *Nat. Cat.* **2018**, *1*, 743–747.
- [33] P. P. Power, *Nature* **2010**, *463*, 171–177.
- [34] J. T. Goettel, H. Braunschweig, *Coord. Chem. rev.* **2019**, *380*, 184–200.
- [35] R. Borthakur, K. Saha, S. Kar, S. Ghosh, *Coord. Chem. rev.* **2019**, *399*, 213021.
- [36] D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6400–6441.
- [37] A. R. Jupp, D. W. Stephan, *Trends Chem.* **2019**, *1*, 35–48.
- [38] S. Tussing, M. Ohland, G. Wicker, U. Flörke, J. Paradies, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 1539–1545.
- [39] M. Arrowsmith, J. Böhnke, H. Braunschweig, M. A. Celik, C. Claes, W. C. Ewing, I. Krummenacher, K. Lubitz, C. Schneider, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 11271–11275.
- [40] J. Böhnke, H. Braunschweig, T. Dellermann, W. C. Ewing, K. Hammond, J. O. C. Jimenez-Halla, T. Kramer, J. Mies, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 13801–13805.
- [41] T. Brückner, R. D. Dewhurst, T. Dellermann, M. Müller, H. Braunschweig, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 7375–7378.
- [42] A. Y. Houghton, V. A. Karttunen, C. Fan, W. E. Piers, H. M. Tuononen, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 941–947.
- [43] M. A. Légaré, G. Bélanger-Chabot, R. D. Dewhurst, E. Welz, I. Krummenacher, B. Engels, H. Braunschweig, *Science* **2018**, *359*, 896–900.
- [44] M. R. Buchner, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 12018–12036.
- [45] K. A. Walsh, E. E. Vidal, *Beryllium Chemistry and Processing*, ASM International, Materials Park, Ohio, **2009**.
- [46] R. Puchta, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 416–416.
- [47] K. J. Iversen, S. A. Couchman, D. J. D. Wilson, J. L. Dutton, *Coord. Chem. rev.* **2015**, *297*, 40–48.
- [48] J. Veselý, S. A. Norton, P. Skřivan, V. Majer, P. Krám, T. Navrátil, J. M. Kaste, *Beryllium: Mineralogy, Petrology, and Geochemistry* **2019**, 291–318.
- [49] D. Naglav, M. R. Buchner, G. Bendt, F. Kraus, S. Schulz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 10562–10576.
- [50] L. Albrecht, R. J. Boyd, O. Mó, M. Yáñez, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2012**, *14*, 14540–14547.
- [51] G. Frenking, N. Holzmann, B. Neumüller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 1772–1775.
- [52] R. Puchta, B. Neumüller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *637*, 67–74.
- [53] W. Petz, K. Dehnicke, N. Holzmann, G. Frenking, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *637*, 1702–1710.
- [54] S. Morales-Meza, M. E. Sanchez-Castro, M. Sanchez, *J. Mol. Model* **2013**, *19*, 5153–5158.
- [55] L. Albrecht, R. J. Boyd, O. Mó, M. Yáñez, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 14540–14547.
- [56] S. De, P. Parameswaran, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 4650–4656.
- [57] A. J. Kalita, S. S. Rohman, C. Kashyap, S. S. Ullah, L. J. Mazumder, A. K. Guha, *ChemistrySelect* **2020**, *5*, 8798–8805.
- [58] M. Arrowsmith, H. Braunschweig, M. A. Celik, T. Dellermann, R. D. Dewhurst, W. C. Ewing, K. Hammond, T. Kramer, I. Krummenacher, J. Mies, K. Radacki, J. K. Schuster, *Nat. Chem.* **2016**, *8*, 890–894.
- [59] J. L. Dutton, G. Frenking, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 13380–13382.
- [60] M. Bayram, D. Naglav, C. Wölper, S. Schulz, *Organometallics* **2017**, *36*, 467–473.
- [61] A. Paparo, C. Jones, *Chem. Asian J.* **2019**, *14*, 486–490.
- [62] T. Tröster, F. Endres, M. Arrowsmith, L. Endres, F. Fantuzzi, H. Braunschweig, *Chem. Commun.* **2023**, *59*, 9199–9202.
- [63] T. J. Hadlington, T. Szilvási, *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 461.

- [64] M. Arrowsmith, M. S. Hill, G. Kociok-Köhn, D. J. MacDougall, M. F. Mahon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2098–2100.
- [65] M. A. Keane, *Applied Catal. A* **2004**, *271*, 109–118.
- [66] K. V. Murthy, P. M. Patterson, M. A. Keane, *J. Mol. Catal. A* **2005**, *225*, 149–160.
- [67] D. Kleppner, R. Jackiw, *Science* **2000**, *289*, 893–898.
- [68] M. Tegmark, J. A. Wheeler, *Sci Am* **2001**, *284*, 68–75.
- [69] I. N. Levine, *Physical Chemistry*, McGraw-Hill, Boston, **2009**.
- [70] I. N. Levine, *Quantum Chemistry*, Pearson, Boston, **2014**.
- [71] T. Tsuneda, *Density Functional Theory in Quantum Chemistry*, Springer, Tokyo ; New York, **2014**.
- [72] W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley-VCH, Weinheim ; New York, **2001**.
- [73] A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover Publications, Mineola, N.Y, **1996**.
- [74] R. G. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford Univ. Press [U.A.], New York, NY, **1994**.
- [75] L. Piela, *Ideas of Quantum Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, **2007**.
- [76] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133–A1138.
- [77] F. Alonso, I. P. Beletskaya, M. Yus, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3079–3160.
- [78] I. Nakamura, Y. Yamamoto, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 2127–2198.
- [79] H. Eyring, *J. Chem. Phys.* **1935**, *3*, 107–115.
- [80] K. J. Laidler, M. C. King, *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 2657–2664.
- [81] G. Knizia, *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9*, 4834–4843.
- [82] G. Knizia, J. E. M. N. Klein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 5518–5522.
- [83] K. Morokuma, *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 1236–1244.
- [84] T. Ziegler, A. Rauk, *Theoret. Chim. Acta* **1977**, *46*, 1–10.
- [85] M. von Hopffgarten, G. Frenking, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 43–62.
- [86] P. Vermeeren, S. C. C. van der Lubbe, C. Fonseca Guerra, F. M. Bickelhaupt, T. A. Hamlin, *Nat. Protoc.* **2020**, *15*, 649–667.
- [87] T. A. Hamlin, P. Vermeeren, C. F. Guerra, F. M. Bickelhaupt, in *Complementary Bonding Analysis* (Ed.: S. Grabowsky), De Gruyter, **2021**, pp. 199–212.
- [88] K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd, *Reviews in Computational Chemistry. Volume 18*, Wiley-Vch, New York, **2002**.
- [89] W.-J. van Zeist, F. M. Bickelhaupt, *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8*, 3118.
- [90] J. Poater, D. M. Andrada, M. Solà, C. Foroutan-Nejad, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2022**, *24*, 2344–2348.
- [91] M. Solà, M. Duran, J. Poater, *Theor. Chem. Acc.* **2021**, *140*, 33.
- [92] P. Bissinger, H. Braunschweig, K. Kraft, T. Kupfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4704–4707.
- [93] J. C. Walton, M. M. Brahmi, L. Fensterbank, E. Lacôte, M. Malacria, Q. Chu, S. H. Ueng, A. Solovyev, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2350–2358.
- [94] S. H. Ueng, A. Solovyev, X. Yuan, S. J. Geib, L. Fensterbank, E. Lacôte, M. Malacria, M. Newcomb, J. C. Walton, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11256–11262.
- [95] C. Weetman, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 1941–1954.
- [96] A. Hofmann, M. A. Légaré, L. Wüst, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 9776–9781.
- [97] D. Franz, T. Szilvási, A. Pöthig, S. Inoue, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 11036–11041.
- [98] P. Vermeeren, M. T. Doppert, F. M. Bickelhaupt, T. A. Hamlin, *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 4526–4535.
- [99] K. D. Vogiatzis, M. V. Polynski, J. K. Kirkland, J. Townsend, A. Hashemi, C. Liu, E. A. Pidko, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 2453–2523.
- [100] G. D. Frey, V. Lavallo, B. Donnadiou, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Science* **2007**, *316*, 439–441.

- [101] Z. Zhu, X. Wang, Y. Peng, H. Lei, J. C. Fettinger, E. Rivard, P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2031–2034.
- [102] D. E. Bergbreiter, J. M. Killough, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2126–2134.
- [103] P. Bag, A. Porzelt, P. J. Altmann, S. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 14384–14387.
- [104] A. N. Price, G. S. Nichol, M. J. Cowley, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *129*, 10085–10089.
- [105] J. Li, Z. Lu, L. L. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 23691–23697.
- [106] G. C. Welch, R. R. San Juan, J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Science* **2006**, *314*, 1124–1126.
- [107] D. W. Stephan, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 306–316.
- [108] D. W. Stephan, *Science* **2016**, *354*, aaf7229.
- [109] J. J. Cabrera-Trujillo, I. Fernández, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 675–678.
- [110] M. Ferrer, I. Alkorta, J. Elguero, J. M. Oliva-Enrich, *ChemPhysChem* **2022**, *23*, e202200204.
- [111] B. Pachaly, R. West, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 454–455.
- [112] F. Fantuzzi, R. Moral, R. D. Dewhurst, H. Braunschweig, A. K. Phukan, *Chem. Eur. J.* **2022**, *28*, e202104123.
- [113] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Organometallics* **2014**, *33*, 6271–6277.
- [114] H. Braunschweig, I. Krummenacher, M. A. Legare, A. Matler, K. Radacki, Q. Ye, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 1802–1805.
- [115] M. Zhou, N. Tsumori, Z. Li, K. Fan, L. Andrews, Q. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12936–12937.
- [116] M. Zhou, N. Tsumori, L. Andrews, Q. Xu, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 2458–2463.
- [117] A. Hermann, M. Arrowsmith, D. E. Trujillo-Gonzalez, J. O. C. Jiménez-Halla, A. Vargas, H. Braunschweig, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 5562–5567.
- [118] J. Böhnke, H. Braunschweig, T. Dellermann, W. C. Ewing, T. Kramer, I. Krummenacher, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4469–4473.
- [119] M. Arrowsmith, J. Böhnke, H. Braunschweig, M. A. Celik, T. Dellermann, K. Hammond, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 17169–17172.
- [120] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, I. Krummenacher, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5689–5693.
- [121] X. Zhang, I. A. Popov, K. A. Lundell, H. Wang, C. Mu, W. Wang, H. Schnöckel, A. I. Boldyrev, K. H. Bowen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 14060–14064.
- [122] N. Fedik, C. Mu, I. A. Popov, W. Wang, J. Wang, H. Wang, K. H. Bowen, A. I. Boldyrev, X. Zhang, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 8017–8021.
- [123] C. Foroutan-Nejad, *J. Phys. Chem. A* **2021**, *125*, 1367–1373.
- [124] L. Zhu, R. Kinjo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202207631.
- [125] A. Beste, O. Krämer, A. Gerhard, G. Frenking, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, *1999*, 2037–2045.
- [126] D. Rodrigues Silva, L. Azevedo Santos, M. P. Freitas, C. F. Guerra, T. A. Hamlin, *Chem. Asian J.* **2020**, *15*, 4043–4054.
- [127] M. Lein, G. Frenking, in *Theory and Applications of Computational Chemistry* (Eds.: C.E. Dykstra, G. Frenking, K.S. Kim, G.E. Scuseria), Elsevier, **2005**, pp. 291–372.
- [128] J. Vignolle, X. Cattoën, D. Bourissou, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3333–3384.
- [129] M. Calligaris, *Coord. Chem. rev.* **2004**, *248*, 351–375.
- [130] M. Ernzerhof, G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 5029–5036.
- [131] G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, C. Fonseca Guerra, S. J. A. A. van Gisbergen, J. G. Snijders, T. Ziegler, *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 931–967.
- [132] C. Fonseca Guerra, J. G. Snijders, G. te Velde, E. J. Baerends, *Theor. Chem. Acc.* **1998**, *99*, 391–403.
- [133] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- [134] E. R. Johnson, A. D. Becke, *J. Phys. Chem.* **2005**, *123*, 024101.
- [135] M. Bickelhaupt, *J. Comput. Chem.* **1999**, *20*, 114–128.

- [136] F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, in *Kohn-Sham Density Functional Theory: Predicting and Understanding Chemistry* (Eds.: K.B. Lipkowitz, D.B. Boyd), Wiley-VCH, New York, **1999**, pp. 199–212.
- [137] A. Klamt, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2011**, *1*, 699–709.
- [138] C. Riplinger, F. Neese, *J. Chem. Phys.* **2013**, *138*, 034106.
- [139] M. Saitow, U. Becker, C. Riplinger, E. F. Valeev, F. Neese, *J. Chem. Phys.* **2017**, *146*, 164105.
- [140] F. Neese, F. Wennmohs, U. Becker, C. Riplinger, *J. Chem. Phys.* **2020**, *152*, 224108.
- [141] R. Shankar, K. Senthilkumar, P. Kolandaivel, *Int. J. Quantum Chem.* **2009**, *109*, 764–771.
- [142] I. Mayer, *Chemical Physics Letters* **1983**, *97*, 270–274.
- [143] J. Monot, L. Fensterbank, M. Malacria, E. Lacôte, S. J. Geib, D. P. Curran, *Beilstein J. Org. Chem.* **2010**, *6*, 709–712.
- [144] T. Böttcher, S. Steinhauer, L. C. Lewis-Alleyne, B. Neumann, H.-G. Stammer, B. S. Bassil, G.-V. Röschenthaler, B. Hoge, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 893–899.
- [145] K. Iijima, T. Noda, M. Maki, T. Sasase, S. Shibata, *J. Mol. Struct.* **1986**, *144*, 169–179.
- [146] K. Töpel, K. Hensen, J. W. Bats, *Acta Cryst.* **1984**, *40*, 828–830.
- [147] V. Jonas, G. Frenking, M. T. Reetz, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8741–8753.
- [148] J. Burt, J. W. Emsley, W. Levason, G. Reid, I. S. Tinkler, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 8852–8864.
- [149] D. Mootz, M. Steffen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, *483*, 171–180.
- [150] I. Krossing, I. Raabe, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7571–7577.
- [151] M. E. Jacox, K. K. Irikura, W. E. Thompson, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 5705–5715.
- [152] R. C. Haddon, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 4164–4165.
- [153] C. Laurence, J.-F. Gal, *Lewis Basicity and Affinity Scales: Data and Measurement*, John Wiley, Chichester, West Sussex, U.K, **2010**.
- [154] M. Sana, G. Leroy, C. Wilante, *Organometallics* **1992**, *11*, 781–787.
- [155] S. Sarmah, A. K. Guha, A. K. Phukan, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *13*, 3233–3239.
- [156] P. Kaszynski, S. Pakhomov, M. E. Gurskii, S. Y. Erdyakov, Z. A. Starikova, K. A. Lyssenko, M. Y. Antipin, V. G. Young, Y. N. Bubnov, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 1709–1720.
- [157] S. Berski, Z. Latajka, A. J. Gordon, *New J. Chem.* **2011**, *35*, 89–96.
- [158] F. Bessac, G. Frenking, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 6956–6964.
- [159] S. Mebs, J. Beckmann, *J. Phys. Chem. A* **2017**, *121*, 7717–7725.
- [160] D. A. Spiegel, K. B. Wiberg, L. N. Schacherer, M. R. Medeiros, J. L. Wood, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12513–12515.
- [161] G. Skara, B. Pinter, J. Top, P. Geerlings, F. De Proft, F. De Vleeschouwer, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 5510–5519.
- [162] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533–3539.
- [163] R. G. Pearson, *J. Chem. Educ.* **1968**, *45*, 581.
- [164] R. G. Pearson, *Chemical Hardness: Applications from Molecules to Solids*, WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, **1997**.
- [165] M. Breugst, H. Zipse, J. P. Guthrie, H. Mayr, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5165–5169.
- [166] H. Mayr, M. Breugst, A. R. Ofial, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6470–6505.
- [167] T. Bettens, M. Alonso, F. De Proft, T. A. Hamlin, F. M. Bickelhaupt, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 3884–3893.
- [168] T. A. Albright, J. K. Burdett, M.-H. Whangbo, *Orbital Interactions in Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, **2013**.
- [169] J. Böhnke, H. Braunschweig, W. C. Ewing, C. Hörl, T. Kramer, I. Krummenacher, J. Mies, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9082–9085.
- [170] S. Zilberg, J. Sivan, *J. Coord. Chem.* **2018**, *71*, 2053–2064.
- [171] S. Zilberg, M. Zinigrad, *Molecules* **2021**, *26*, 6428.
- [172] K. Chulsky, I. Malahov, D. Bawari, R. Dobrovetsky, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 3786–3794.
- [173] W.-J. Tian, W.-J. Chen, M. Yan, R. Li, Z.-H. Wei, T.-T. Chen, Q. Chen, H.-J. Zhai, S.-D. Li, L.-S. Wang, *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 8157–8164.

- [174] M. Shibuya, M. Matsuda, Y. Yamamoto, *Chemistry A European J* **2021**, *27*, 8822–8831.
- [175] G. Berionni, *Chem. Synth.* **2021**, DOI 10.20517/cs.2021.11.
- [176] D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 10018–10032.
- [177] T. A. Rokob, A. Hamza, I. Pápai, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10701–10710.
- [178] M.-A. Légaré, M.-A. Courtemanche, É. Rochette, F.-G. Fontaine, *Science* **2015**, *349*, 513–516.
- [179] J. Légaré Lavergne, A. Jayaraman, L. C. Misal Castro, É. Rochette, F.-G. Fontaine, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 14714–14723.
- [180] Y. Shao, J. Zhang, Y. Li, Y. Liu, Z. Ke, *Org. Lett.* **2018**, *20*, 1102–1105.
- [181] M. Harhausen, R. Fröhlich, G. Kehr, G. Erker, *Organometallics* **2012**, *31*, 2801–2809.
- [182] J. J. Cabrera-Trujillo, I. Fernández, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 12422–12429.
- [183] D. Yepes, P. Jaque, I. Fernández, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 18801–18809.
- [184] G. Ma, Z. H. Li, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 11539–11549.
- [185] J. J. Cabrera-Trujillo, I. Fernández, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 3823–3831.
- [186] R. Pal, M. Ghara, P. K. Chattaraj, *Catalysts* **2022**, *12*, 201.
- [187] M. Arrowsmith, J. Böhnke, H. Braunschweig, M. A. Celik, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 14287–14292.
- [188] J. Böhnke, T. Brückner, A. Hermann, O. F. González-Belman, M. Arrowsmith, J. O. C. Jiménez-Halla, H. Braunschweig, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 5354–5359.
- [189] H. Zhang, Z. Cao, W. Wu, Y. Mo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 13076–13081.
- [190] D. E. Trujillo-González, G. González-García, T. A. Hamlin, F. M. Bickelhaupt, H. Braunschweig, J. O. C. Jiménez-Halla, M. Solà, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2023**, *26*, e202200767.
- [191] E. V. Lenthe, E. J. Baerends, J. G. Snijders, *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 4597–4610.
- [192] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100.
- [193] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- [194] I. Alkorta, J. E. Del Bene, J. Elguero, O. Mó, M. Yáñez, *Theor. Chem. Acc.* **2009**, *124*, 187–195.
- [195] G. Verhaegen, J. Drowart, *J. Chem. Phys.* **1962**, *37*, 1367–1368.
- [196] K.-P. Huber, G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure. IV, Constants of Diatomic Molecules*, Springer Science+Business Media, New York, **1979**.
- [197] V. Brites, C. Léonard, *Comput. Theor. Chem.* **2013**, *1025*, 24–29.
- [198] B. Engels, H. U. Suter, M. Perić, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 10121–10122.
- [199] M. Perić, S. D. Peyerimhoff, in *The Role of Rydberg States in Spectroscopy and Photochemistry* (Ed.: C. Sándorfy), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **2002**, pp. 137–178.
- [200] M. Perić, B. Ostojić, B. Engels, *J. Mol. Spectrosc.* **1997**, *182*, 295–308.
- [201] D. Schleier, A. Humeniuk, E. Reusch, F. Holzmeier, D. Nunez-Reyes, C. Alcaraz, G. A. Garcia, J.-C. Loison, I. Fischer, R. Mitric, *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9*, 5921–5925.
- [202] E. Miliordos, A. Mavridis, *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 144308.
- [203] A. Kovács, C. Esterhuysen, G. Frenking, *Chemistry - A European Journal* **2005**, *11*, 1813–1825.
- [204] M. R. Buchner, L. R. Thomas-Hargreaves, *Dalton Trans.* **2021**, *50*, 16916–16922.
- [205] M. S. Hill, D. J. Liptrot, C. Weetman, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 972–988.
- [206] M. R. Buchner, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 12018–12036.
- [207] E. S. Grew, Ed., *Beryllium: Mineralogy, Petrology, and Geochemistry*, Mineralogical Society Of America, Washington, DC, **2002**.
- [208] P. Parameswaran, G. Frenking, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 8529–8535.
- [209] M. R. Buchner, M. Müller, S. S. Rudel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 1130–1134.
- [210] M. R. Buchner, D. Čović, S. I. Ivlev, N. Spang, M. Müller, R. Puchta, *Dalton Trans.* **2023**, *52*, 5287–5296.
- [211] A. Paparo, A. J. R. Matthews, C. D. Smith, A. J. Edwards, K. Yuvaraj, C. Jones, *Dalton Trans.* **2021**, *50*, 7604–7609.
- [212] M. R. Buchner, N. Spang, M. Müller, S. S. Rudel, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 11314–11317.
- [213] K. G. Pearce, M. S. Hill, M. F. Mahon, *Chem. Commun.* **2023**, *59*, 1453–1456.
- [214] V. V. Grushin, H. Alper, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1047–1062.

- [215] K. Matsubara, K. Ueno, Y. Koga, K. Hara, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 5069–5076.
- [216] C.-W. Lee, E.-C. Liu, Y.-T. Wu, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 10446–10456.
- [217] R. N. Dhital, K. Bobuatong, M. Ehara, H. Sakurai, *Chem. Asian J.* **2015**, *10*, 2669–2676.
- [218] B. P. Moloto, P. Vermeeren, M. Dalla Tiezza, C. Esterhuysen, F. M. Bickelhaupt, T. A. Hamlin, *Eur. J. Org. Chem.* **2022**, *2022*, e202200722.
- [219] M. Wiesinger, B. Rösch, C. Knüpfer, J. Mai, J. Langer, S. Harder, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2021**, *2021*, 3731–3741.
- [220] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian 09, RevisionD.01Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2016**.
- [221] J.-D. Chai, M. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 084106.
- [222] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297.
- [223] F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057.
- [224] T. A. Keith, AIMAll (Version 19.10.12), TK Gristmill Software, Overland Park KS, USA, **2019** (aim.tkgristmill.com).
- [225] E. Matito, M. Solà, P. Salvador, M. Duran, *Faraday Discuss.* **2007**, *135*, 325–345.
- [226] E. Matito, M. Duran, M. Solà, *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 014109.
- [227] E. Matito, ESI-3D: Electron Sharing Indices Program for 3D Molecular Space Partitioning; Institute of Computational chemistry and Catalysis (IQCC), University of Girona, Catalonia, Spain, **2006**; <http://iqcc.udg.es/~eduard/ESI> (accessed 12th July 2023).
- [228] M. Gimferrer, S. Danés, E. Vos, C. B. Yildiz, I. Corral, A. Jana, P. Salvador, D. M. Andrada, *Chem. Sci.* **2022**, *13*, 6583–6591.
- [229] S. Parambath, J. Narayanan S. J., P. Parameswaran, *Dalton Trans.* **2023**, *52*, 3378–3385.
- [230] H. Jacobsen, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 6068–6078.
- [231] W. W. Schoeller, D. Eisner, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 2585–2589.
- [232] E. Ramos-Cordoba, V. Postils, P. Salvador, *J. Chem. Theory Comput.* **2015**, *11*, 1501–1508.
- [233] C. R. Landis, R. P. Hughes, F. Weinhold, *Organometallics* **2015**, *34*, 3442–3449.
- [234] P. Jerabek, P. Schwerdtfeger, G. Frenking, *J. Comput. Chem.* **2019**, *40*, 247–264.
- [235] M. Solà, A. I. Boldyrev, M. K. Cyrański, T. M. Krygowski, G. Merino, *Aromaticity and Antiaromaticity: Concepts and Applications*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, West Sussex, **2023**.
- [236] J. Cioslowski, E. Matito, M. Solà, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 6521–6525.
- [237] P. V. R. Schleyer, F. Pühlhofer, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2873–2876.
- [238] M. K. Cyrański, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3773–3811.
- [239] S. Abdalla, M. Springborg, Y. Dong, *Surf. Sci.* **2013**, *608*, 255–264.
- [240] S. Kozuch, S. Shaik, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 101–110.
- [241] V. Lyaskovskyy, B. De Bruin, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 270–279.
- [242] L. A. Berben, B. De Bruin, A. F. Heyduk, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 1553–1554.
- [243] H. Anane, S. El Houssame, A. El Guerraze, A. Jarid, A. Boutalib, I. Nebot-Gil, F. Tomás, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **2004**, *709*, 103–107.

ANEXOS

Tabla A3.1 Parámetros geométricos en el fragmento borano de los complejos $L \rightarrow BX_3$ calculados al nivel de teoría PBE0-D3(BJ)/TZ2P. Para la geometría optimizada del BF_3 , el ángulo de piramidalización es 0.0° con longitudes de enlace B-F de 1.310 \AA . Para la geometría del BMe_3 , el ángulo de piramidalización es 0.1° con longitudes de enlaces B-Me de 1.567 \AA .

Tabla A3.2 Análisis de descomposición de la energía para el $L \rightarrow BF_3$ calculados al nivel de teoría PBE0-D3(BJ)/TZ2P. Q son las densidades de carga deformadas de Voronoi (VDD) en au. Q_F es solo para un F.

Tabla A3.3 Análisis de descomposición de la energía para el $L \rightarrow BF_3$ calculados al nivel de teoría PBE0-D3(BJ)/TZ2P. Unidades en kcal/mol. Solo para los aductos que se pudieron simetrizar C_s o C_{3v} .

Tabla A3.4 Análisis de descomposición de la energía para el $L \rightarrow BMe_3$ calculados al nivel de teoría PBE0-D3(BJ)/TZ2P. Q son las densidades de carga deformadas de Voronoi (VDD) en au. Q_{Me} es solo para un Me.

Tabla A3.5 Análisis de descomposición de la energía para el $L \rightarrow BMe_3$ calculados al nivel de teoría PBE0-D3(BJ)/TZ2P. Unidades en kcal/mol. Solo para los aductos que se pudieron simetrizar C_s o C_{3v} .

Tabla A3.6 HOMO, LUMO y GAP_{H-L} en los aductos al nivel de teoría PBE0-D3(BJ)/TZ2P. Valores en eV.

Tabla A3.7 Análisis de Descomposición de la Energía para los $L \rightarrow *BMe_3$ para las distancias de enlace de equilibrio $L \rightarrow BF_3$ calculados al nivel PBE0-D3(BJ)/TZ2P. Q_{Me} es solo para un Me.

Tabla A3.8 Energías de Ionización (IE, siglas en inglés), GAP_{H-L} , S^2/GAP_{H-L} y $-\Delta E_{BDE}$ valores calculados al nivel PBE0-D3(BJ)/TZ2P.

Tabla A3.9 ASM y EDA (en \AA y kcal/mol) para las reacciones indicadas en las geometrías de equilibrio.

Figura A3.1 Traslape orbital y brecha de energía donante-aceptor (en eV) en función de la longitud del enlace B-B mientras se mantienen congelados. Calculado en ZORA-BLYP-D3(BJ)/TZ2P.

Figura A3.2 Análisis de descomposición de energía (en kcal/mol) en función de la longitud del enlace B-B mientras se mantienen congelados los fragmentos B(H)L para la interacción entre B_2^{**} o $B_2H_2^{**}$ y L_2 ($L = OH_2, NH_3$). La energía de dispersión es insignificante y, por lo tanto, ahora se muestra. Calculado a ZORA-BLYP-D3(BJ)/TZ2P.

Figura A3.3 a) traslape y b) brecha energética entre el donador-aceptor (en eV) en función de la longitud del enlace B-B mientras se mantienen congelados los fragmentos B(H)L para la interacción entre B_2^{**} o $B_2H_2^{**}$ y L_2 ($L = OH_2, NH_3$). Calculado a ZORA-BLYP-D3(BJ)/TZ2P.

Tabla A3.10 NICS (en ppm) calculados al nivel de teoría B3PW91/6-311+G**// ω B97X-D/def2-SVPP. $n = 5$ para los anillos de 5 miembros y 6 para el benceno. Valores para intermediarios y productos para $X = Cl$.

Tabla A3.11 Energías de Estabilización Aromáticas (ISE) utilizando las energías libres de Gibbs.

Figura A3.4 Mecanismos de reacción para la activación de enlaces Ph-X calculados al nivel de teoría ω B97X-D/def2-TZVP(SMD:tolueno)// ω B97X-D/def2-SVPP. a5, b5 y c5 representan los productos. Los TS no fueron calculados por el alto costo de tener intermediarios como a3, b3 y c3 y los productos.

Figura A3.5 Análisis IBO a lo largo de la coordenada de reacción intrínseca utilizando el nivel de teoría PBE/def2-SVPP// ω B97X-D/def2-SVPP. (a) y (b) para el **NNBe**. EOS en negro para el ligando y rojo para el Be y F.

Tabla A3.12 Energías de enlaces (BE) Ph-X calculadas al nivel de teoría ω B97X-D/def2-SVPP.

Figura A3.6 HOMO, LUMO y GAP_{HL} calculado al nivel de teoría ω B97X-D/def2-SVPP. $(CAAC)_2Be(113^\circ)$ refiere a la geometría deformada del $(CAAC)_2Be$ con ángulo $\angle CBeC$ de 113° . Valores de isosuperficie de 0.03 u.a.

Tabla A3.13 Energías de estabilización de isomerización (ISEs, kcal/mol) y barreras energéticas de Gibbs para la adición oxidativa de diferentes anillos de cinco miembros y halógenos.

Figura A3.7 Mecanismo de reacción para la activación del enlace Ph-F usando NNBe. En rojo, el perfil de energía de Gibbs calculado en el nivel de teoría ω B97X-D/def2-TZVP(SMD:toluene)// ω B97X-D/def2-SVPP y en azul con el ω B97X-D/def2-TZVPP(SMD: tolueno)// ω B97X-D/def2-TZVPP.

Tabla A3.1 Parámetros geométricos en el fragmento borano de los complejos $L \rightarrow BX_3$ calculados al nivel de teoría PBE0-D3(BJ)/TZ2P. Para la geometría optimizada del BF_3 , el ángulo de piramidalización es 0.0° con longitudes de enlace B-F de 1.310 \AA . Para la geometría del BMe_3 , el ángulo de piramidalización es 0.1° con longitudes de enlaces B-Me de 1.567 \AA .

| BF_3 | parámetro geométrico | $Be(NHMe_2)_3$ | Bediene | BMpyr | CAAC | NHC | PSC | BMes | Pyr | NH_3 | PMe_3 | H_2O | HNC |
|------------------|---|----------------|---------|-------|-------|---------|-------|-------|--------|--------|---------|--------|-------|
| Fragmento borano | B-F(Å) | 1.456 | 1.393 | 1.437 | 1.399 | 1.380 | 1.402 | 1.393 | 1.370 | 1.367 | 1.375 | 1.349 | 1.354 |
| | B-F(Å) | 1.421 | 1.491 | 1.410 | 1.380 | 1.399 | 1.391 | 1.380 | 1.370 | 1.367 | 1.375 | 1.335 | 1.354 |
| | B-F(Å) | 1.469 | 1.459 | 1.383 | 1.385 | 1.380 | 1.389 | 1.393 | 1.370 | 1.367 | 1.375 | 1.349 | 1.354 |
| | Ángulo de piramidalización ($^\circ$) | 22.4 | 22.5 | 19.2 | 16.8 | 17.3 | 18.3 | 16.6 | 15.0 | 14.1 | 15.0 | 10.6 | 12.4 |
| BMe_3 | | $Be(NHMe_2)_3$ | Bediene | CAAC | NHC | PMe_3 | PSC | Pyr | NH_3 | HNC | HCN | H_2O | |
| Fragmento borano | B-Me(Å) | 1.656 | 1.651 | 1.661 | 1.638 | 1.625 | 1.655 | 1.621 | 1.615 | 1.631 | 1.619 | 1.593 | |
| | B-Me(Å) | 1.656 | 1.647 | 1.632 | 1.635 | 1.625 | 1.624 | 1.614 | 1.615 | 1.631 | 1.619 | 1.599 | |
| | B-Me(Å) | 1.656 | 1.647 | 1.624 | 1.635 | 1.625 | 1.622 | 1.621 | 1.615 | 1.631 | 1.619 | 1.592 | |
| | Ángulo de piramidalización ($^\circ$) | 20.0 | 22.0 | 18.6 | 19.4 | 16.0 | 19.0 | 16.3 | 14.5 | 16.0 | 14.7 | 10.0 | |

Tabla A3.2 Análisis de descomposición de la energía para el $L \rightarrow BF_3$ calculados al nivel de teoría PBE0-D3(BJ)/TZ2P. Q son las densidades de carga deformadas de Voronoi (VDD) en au. Q_F es solo para un F.

| | Be(NHMe ₂) ₃ | Bediene | BMpyr | CAAC | NHC | PSC | BMe _s | pyr | NH ₃ | PMe ₃ | H ₂ O | HNC |
|-----------------------|-------------------------------------|---------|--------|--------|--------|--------|------------------|-------|-----------------|------------------|------------------|-------|
| L→BF ₃ (Å) | 1.914 | 1.920 | 1.746 | 1.670 | 1.676 | 1.690 | 1.755 | 1.661 | 1.672 | 2.063 | 1.791 | 1.816 |
| Q _L | 0.23 | 0.30 | 0.32 | 0.22 | 0.22 | 0.26 | 0.19 | 0.22 | 0.22 | 0.25 | 0.14 | 0.15 |
| Q _B | -0.18 | -0.20 | -0.09 | -0.01 | -0.01 | -0.02 | -0.04 | -0.00 | -0.00 | -0.07 | 0.01 | -0.01 |
| Q _F | -0.02 | -0.04 | -0.08 | -0.07 | -0.07 | -0.08 | -0.05 | -0.07 | -0.07 | -0.06 | -0.05 | -0.05 |
| EDA | | | | | | | | | | | | |
| (kcal/mol) | | | | | | | | | | | | |
| ΔE _{int} | -135.3 | -128.5 | -98.9 | -79.9 | -76.8 | -81.2 | -67.6 | -52.9 | -47.0 | -51.1 | -21.8 | -26.7 |
| ΔE _{dis} | -4.1 | -3.3 | -2.9 | -3.1 | -3.9 | -4.2 | -1.6 | -2.1 | -1.1 | -2.7 | -0.8 | -0.9 |
| ΔE _{Pauli} | 269.5 | 217.0 | 181.5 | 171.6 | 174.4 | 154.4 | 164.3 | 127.2 | 125.1 | 121.8 | 70.0 | 93.3 |
| ΔE _{elect} | -203.6 | -162.1 | -134.3 | -138.7 | -131.1 | -117.8 | -122.3 | -97.3 | -94.3 | -88.8 | -51.4 | -62.9 |
| | (51%) | (47%) | (48%) | (56%) | (55%) | (51%) | (53%) | (55%) | (55%) | (52%) | (57%) | (53%) |
| ΔE _{orb} | -197.1 | -180.2 | -143.1 | -109.6 | -106.6 | -113.5 | -107.9 | -80.6 | -76.7 | -81.5 | -39.6 | -56.1 |
| | (49%) | (53%) | (52%) | (44%) | (45%) | (49%) | (47%) | (45%) | (45%) | (48%) | (43%) | (47%) |
| ΔE _{prep} | 71.4 | 74.2 | 54.5 | 39.3 | 39.7 | 45.9 | 35.1 | 27.0 | 23.7 | 31.8 | 12.8 | 17.9 |
| ΔE _{prepBF3} | 68.5 | 69.3 | 47.3 | 35.3 | 35.8 | 40.5 | 34.0 | 26.2 | 23.5 | 27.1 | 12.6 | 17.6 |
| ΔE _{prepl} | 2.9 | 4.9 | 7.2 | 4.0 | 3.9 | 5.3 | 1.2 | 0.8 | 0.1 | 4.7 | 0.1 | 0.3 |
| -ΔE _{BDE} | 63.9 | 54.3 | 44.4 | 40.5 | 37.04 | 35.3 | 32.4 | 25.8 | 23.4 | 19.3 | 9.0 | 8.8 |

Table A3.3 Análisis de descomposición de la energía para el $L \rightarrow BF_3$ calculados al nivel de teoría PBE0-D3(BJ)/TZ2P. Unidades en kcal/mol. Solo para los aductos que se pudieron simetrizar C_s o C_{3v} .

| | Bediene | NHC | BMes | pyr | NH ₃ | PMe ₃ ^a | H ₂ O | HNC ^a |
|--------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------|-----------------|-------------------------------|------------------|------------------|
| $L \rightarrow BF_3$ (Å) | 1.909 | 1.681 | 1.755 | 1.662 | 1.672 | 2.063 | 1.791 | 1.816 |
| EDA (kcal/mol) | | | | | | | | |
| ΔE_{int} | -111.6 | -76.8 | -67.5 | -52.4 | -47.0 | -51.1 | -21.8 | -26.7 |
| ΔE_{dis} | -3.3 | -3.9 | -1.6 | -2.1 | -1.1 | -2.7 | -0.8 | -0.9 |
| ΔE_{Pauli} | 219.9 | 164.8 | 164.3 | 127.3 | 125.1 | 121.8 | 70.0 | 93.3 |
| ΔE_{elect} | -161.6 (49%) | -131.1 (55%) | -122.2 (53%) | -97.4 (55%) | -94.3 (55%) | -88.8 (52%) | -51.4 (57%) | -62.9 (53%) |
| ΔE_{orb} | -166.6 (51%) | -106.6 (45%) | -107.9 (47%) | -80.3 (45%) | -76.7 (45%) | -81.5 (48%) | -39.6 (43%) | -56.1 (47%) |
| $\Delta E_{\sigma}(A')$ | -164.7 (99%) | -100.9 (95%) | -103.6 (96%) | -75.6 (94%) | -72.7 (95%) | - | -37.4 (94%) | - |
| $\Delta E_{\pi}(A'')$ | -1.9 (1%) | -5.6 (5%) | -4.3 (4%) | -4.7 (6%) | -4.0 (5%) | - | -2.2 (6%) | - |
| $\Delta E_{\sigma}(A_1)$ | - | - | - | - | - | -74.9 (92%) | - | -50.1 (89%) |
| $\Delta E_{\delta}(A_2)$ | - | - | - | - | - | -0.2 | - | -0.1 -6.0 |
| $\Delta E_{\pi}(E_1)$ | - | - | - | - | - | -6.4 (8%) | - | (11%) |
| ΔE_{prep} | 61.9 | 39.7 | 35.1 | 26.6 | 23.6 | 31.8 | 12.8 | 17.9 |
| $-\Delta E_{BDE}$ | 49.7 | 37.0 | 32.3 | 25.8 | 23.4 | 19.3 | 9.0 | 8.7 |

^a Simetría C_{3v}

Tabla A3.4 Análisis de descomposición de la energía para el $L \rightarrow BMe_3$ calculados al nivel de teoría PBE0-D3(BJ)/TZ2P. Q son las densidades de carga deformadas de Voronoi (VDD) en au. Q_{Me} es solo para un Me.

| | Be(NHMe ₂) ₃ | Bediene | CAAC | NHC | PMe ₃ | PSC | pyr | NH ₃ | HNC | HCN | H ₂ O |
|---------------------------|-------------------------------------|---------|--------|--------|------------------|--------|-------|-----------------|--------|-------|------------------|
| $L \rightarrow BMe_3$ (Å) | 1.932 | 1.901 | 1.596 | 1.642 | 1.963 | 1.671 | 1.658 | 1.670 | 1.564 | 1.586 | 1.850 |
| Q_L | 0.11 | 0.14 | 0.11 | 0.16 | 0.19 | 0.18 | 0.18 | 0.21 | 0.06 | 0.10 | 0.13 |
| Q_B | -0.09 | -0.11 | 0.03 | 0.06 | -0.05 | 0.01 | 0.02 | 0.01 | -0.01 | 0.01 | 0.01 |
| Q_{Me} | -0.01 | -0.00 | -0.06 | -0.06 | -0.05 | -0.04 | -0.06 | -0.07 | -0.02 | -0.03 | -0.04 |
| EDA (kcal/mol) | | | | | | | | | | | |
| ΔE_{int} | -92.4 | -80.2 | -69.8 | -65.0 | -44.1 | -58.7 | -40.1 | -34.3 | -36.5 | -21.4 | -11.7 |
| ΔE_{dis} | -8.2 | -6.6 | -6.5 | -8.5 | -5.8 | -8.6 | -4.3 | -2.3 | -2.1 | -2.2 | -1.8 |
| ΔE_{Pauli} | 282.0 | 239.6 | 200.8 | 175.6 | 153.5 | 159.0 | 132.5 | 129.0 | 174.4 | 134.4 | 63.4 |
| ΔE_{elect} | -188.1 | -155.6 | -139.8 | -123.1 | -96.3 | -101.0 | -90.3 | -86.3 | -97.3 | -71.8 | -40.5 |
| | (51%) | (50%) | (53%) | (53%) | (50%) | (48%) | (54%) | (54%) | (47%) | (47%) | (55%) |
| ΔE_{orb} | -178.2 | -157.7 | -124.3 | -109.0 | -95.5 | -108.0 | -77.9 | -74.7 | -111.5 | -81.8 | -32.9 |
| | (49%) | (50%) | (47%) | (47%) | (50%) | (52%) | (46%) | (46%) | (53%) | (53%) | (45%) |
| $\Delta E_{prepBMe_3}$ | 40.6 | 34.9 | 26.9 | 28.8 | 18.5 | 28.0 | 19.3 | 15.8 | 18.6 | 15.5 | 7.2 |
| ΔE_{prepL} | 1.7 | 4.2 | 4.6 | 6.6 | 2.5 | 10.4 | 0.4 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| ΔE_{prep} | 42.3 | 39.0 | 31.5 | 35.4 | 21.0 | 38.3 | 19.8 | 15.8 | 18.7 | 15.6 | 7.2 |
| $-\Delta E_{BDE}$ | 50.1 | 41.2 | 38.3 | 29.7 | 23.1 | 20.4 | 20.3 | 18.4 | 17.8 | 5.8 | 4.5 |

Tabla A3.5 Análisis de descomposición de la energía para el $L \rightarrow BMe_3$ calculados al nivel de teoría PBE0-D3(BJ)/TZ2P. Unidades en kcal/mol. Solo para los aductos que se pudieron simetrizar C_s o C_{3v} .

| | Bediene | NHC | PMe_3^a | pyr | NH_3^a | HNC ^a | HCN ^a | H ₂ O |
|---------------------------|---------|--------|-----------|-------|----------|------------------|------------------|------------------|
| $L \rightarrow BMe_3$ (Å) | 1.901 | 1.642 | 1.963 | 1.658 | 1.670 | 1.564 | 1.586 | 1.850 |
| EDA (kcal/mol) | | | | | | | | |
| ΔE_{int} | -80.3 | -65.0 | -44.0 | -40.0 | -34.2 | -36.5 | -21.4 | -11.7 |
| ΔE_{dis} | -6.6 | -8.5 | -5.8 | -4.3 | -2.3 | -2.1 | -2.2 | -1.8 |
| ΔE_{Pauli} | 239.4 | 175.6 | 153.5 | 132.5 | 129.1 | 174.4 | 134.4 | 63.3 |
| | -155.5 | -123.0 | -96.3 | -90.3 | -86.3 | -97.3 | -71.8 | -40.4 |
| ΔE_{elect} | (50%) | (53%) | (50%) | (54%) | (54%) | (47%) | (47%) | (55%) |
| | -157.7 | -109.0 | -95.4 | -77.9 | -74.7 | -111.5 | -81.8 | -32.8 |
| ΔE_{orb} | (50%) | (47%) | (50%) | (46%) | (46%) | (53%) | (53%) | (45%) |
| | -154.2 | -102.7 | | -70.6 | | | | -31.4 |
| $\Delta E_{\sigma} (A')$ | (98%) | (94%) | - | (91%) | - | - | - | (95%) |
| | -3.6 | -6.3 | | -7.4 | | | | -1.5 |
| $\Delta E_{\pi}(A'')$ | (2%) | (6%) | - | (9%) | - | - | - | (4%) |
| | | | -83.7 | | -67.4 | -89.34 | -65.1 | |
| $\Delta E_{\sigma}(A_1)$ | - | - | (87.8%) | - | (90%) | (80%) | (80%) | - |
| $\Delta E_{\delta}(A_2)$ | - | - | -0.2 | - | -0.2 | -0.1 | -0.1 | - |
| | | | -11.5 | | -7.1 | -22.1 | -16.7 | |
| $\Delta E_{\pi}(E_1)$ | - | - | (12%) | - | (10%) | (20%) | (20%) | - |
| ΔE_{prep} | 39.0 | 35.4 | 21.0 | 19.8 | 15.8 | 18.7 | 15.6 | 7.2 |
| $-\Delta E_{BDE}$ | 41.2 | 29.6 | 23.0 | 20.3 | 18.4 | 17.8 | 5.8 | 4.5 |

Tabla A3.6 HOMO, LUMO y GAP_{H-L} en los aductos al nivel de teoría PBE0-D3(BJ)/TZ2P. Valores en eV.

| | Be(NHMe ₂) ₃ | Bediene | CAAC | NHC | PMe ₃ | PSC | pyr | NH ₃ | HNC | H ₂ O | BMpyr | BMes | HCN |
|--|-------------------------------------|---------|------|-------|------------------|------|------|-----------------|------|------------------|-------|------|-------|
| LUMO _{BF₃aducto} | -4.6 | -4.6 | -3.2 | -3.2 | -2.7 | -3.5 | -2.7 | -2.5 | -2.1 | -1.7 | -3.6 | -3.1 | - |
| HOMO _{Ligando} | -1.7 | -2.1 | -5.5 | -6.1 | -5.6 | -5.3 | -7.4 | -7.6 | -9.2 | -9.1 | -4.1 | -5.5 | - |
| GAP _{H-L} | 2.9 | 2.5 | 2.3 | 2.9 | 2.9 | 1.8 | 4.7 | 5.1 | 7.1 | 7.5 | 0.3 | 2.4 | - |
| LUMO _{BMe₃aducto} | -2.3 | -2.1 | -1.8 | -1.8 | -1.5 | -1.8 | -1.5 | -1.4 | -1.5 | -1.0 | - | - | -1.4 |
| HOMO _{Ligando} | -1.7 | -2.1 | -5.6 | -6.1 | -5.9 | -5.4 | -7.4 | -7.7 | -9.2 | -9.1 | - | - | -10.6 |
| GAP _{H-L} | 0.5 | 0.0 | 3.8 | 4.3 | 4.4 | 3.6 | 5.9 | 6.6 | 7.7 | 8.2 | - | - | 9.2 |
| LUMO [*] _{BMe₃aducto} | -2.3 | -2.1 | -1.7 | -1.8 | -1.4 | -1.8 | -1.5 | -1.4 | -1.2 | -1.1 | - | - | - |
| HOMO _{Ligando} | -1.8 | -2.1 | -5.6 | -6.13 | -5.9 | -5.4 | -7.4 | -7.7 | -9.2 | -9.1 | - | - | - |
| GAP _{H-L} | 0.5 | 0.0 | 3.9 | 4.3 | 4.5 | 3.6 | 5.9 | 6.3 | 8.0 | 8.1 | - | - | - |

Tabla A3.7 Análisis de Descomposición de la Energía para los $L \rightarrow *BMe_3$ para las distancias de enlace de equilibrio $L \rightarrow BF_3$ calculados al nivel PBE0-D3(BJ)/TZ2P. Q_{Me} es solo para un Me.

| | Be(NHMe₂)₃ | Bediene | CAAC | NHC | PMe₃ | pyr | PSC | NH₃ | HNC | H₂O |
|----------------------------|---|-----------------|-----------------|-----------------|------------------------|----------------|-----------------|-----------------------|----------------|-----------------------|
| $L \rightarrow *BMe_3$ (Å) | 1.914 | 1.920 | 1.670 | 1.676 | 2.063 | 1.661 | 1.690 | 1.672 | 1.816 | 1.791 |
| Q_L | 0.10 | 0.15 | 0.14 | 0.16 | 0.19 | 0.18 | 0.17 | 0.20 | 0.10 | 0.14 |
| Q_B | -0.09 | -0.11 | 0.02 | 0.02 | -0.05 | 0.02 | 0.01 | 0.01 | 0.00 | 0.01 |
| Q_{Me} | -0.01 | -0.04 | -0.04 | -0.06 | -0.05 | -0.06 | -0.04 | -0.07 | -0.03 | -0.05 |
| EDA (kcal/mol) | | | | | | | | | | |
| ΔE_{int} | -92.7 | -79.8 | -66.4 | -63.5 | -40.3 | -39.9 | -57.2 | -34.2 | -24.1 | -13.0 |
| ΔE_{dis} | -8.2 | -6.5 | -6.4 | -8.4 | -5.6 | -4.3 | -8.6 | -2.3 | -2.0 | -1.8 |
| ΔE_{Pauli} | 286.9 | 234.1 | 169.2 | 162.9 | 123.4 | 131.5 | 151.7 | 128.5 | 94.5 | 74.1 |
| ΔE_{elect} | -190.3 (51%) | -153.1 (50%) | -121.6 (53%) | -115.6 (53%) | -79.8 (51%) | -89.7 (54%) | -97.0 (48%) | -86.0 (54%) | -57.2 (49%) | -46.6 (55%) |
| ΔE_{orb} | -181.2 (49%) | -154.3 (50%) | -107.6 (47%) | -102.3 (47%) | -78.2 (49%) | -77.3 (46%) | -103.3 (52%) | -74.4 (46%) | -59.4 (51%) | -38.7 (45%) |
| $\Delta E_{prepBMe_3}$ | 41.1 | 34.4 | 24.3 | 27.6 | 15.7 | 19.2 | 27.3 | 15.7 | 11.7 | 8.5 |
| ΔE_{prepl} | 1.7 | 4.2 | 4.6 | 6.4 | 2.5 | 0.4 | 9.6 | 0.1 | 0.1 | 0.01 |
| ΔE_{prep} | 42.7 | 38.6 | 29.0 | 34.0 | 18.2 | 19.6 | 36.9 | 15.8 | 11.8 | 8.6 |
| $-\Delta E_{BDE}$ | 50.0 | 41.2 | 37.5 | 29.5 | 22.1 | 20.3 | 20.3 | 18.4 | 12.3 | 4.4 |

Para poder comparar en igualdad de condiciones los resultados de la EDA de los aductos $L \rightarrow BF_3$ y $L \rightarrow BMe_3$, se realizó EDA de aductos $L \rightarrow BMe_3$ cambiando su longitud de enlace L-B a la de los aductos $L \rightarrow BF_3$ para generar los aductos $L \rightarrow *BMe_3$ (se utilizó un asterisco para diferenciar los aductos optimizados $L \rightarrow BMe_3$ y los aductos $L \rightarrow *BMe_3$ a distancia fija B-L). En los aductos $L \rightarrow *BMe_3$, se reoptimizaron los fragmentos L y BMe_3 . Nuestros resultados en la tabla muestran un aumento en las energías de disociación del enlace en fase gaseosa ($-\Delta E_{BDE}$) en el siguiente orden: **Be(NHMe₂)₃** > **Bediene** > **CAAC** > **NHC** > **PMe₃** > **pyr** > **PSC** > **NH₃** > **HNC** > **H₂O**. Las diferencias de ΔE_{BDE} para $L \rightarrow BMe_3$ y $L \rightarrow *BMe_3$ son menores. La variación máxima de 5.5 kcal/mol corresponde a **HNC** $\rightarrow *BMe_3$. En comparación con $L \rightarrow BF_3$, los aductos $L \rightarrow *BMe_3$ muestran una reducción en

el valor absoluto de los valores de ΔE_{elect} y ΔE_{orb} y un aumento en ΔE_{dis} . Finalmente, se encontró un incremento en la ΔE_{Pauli} para todos los aductos $L \rightarrow *BMe_3$ en comparación con los complejos $L \rightarrow BF_3$, excepto para $CAAC \rightarrow *BMe_3$, $NHC \rightarrow *BMe_3$ y $PSC \rightarrow *BMe_3$. Atribuimos la reducción de los valores de ΔE_{elect} al enlace B-F polarizado más alto en comparación con el enlace B-CH₃. El aumento en los valores de ΔE_{dis} de $L \rightarrow BF_3$ a $L \rightarrow *BMe_3$ se puede entender a partir del mayor tamaño del grupo Me. Finalmente, la reducción en los valores de ΔE_{orb} en $L \rightarrow *BMe_3$ es el resultado de una peor interacción HOMO_L-LUMO_{BX₃} debido al aumento de la brecha de energía HOMO_L-LUMO_{BX₃}. De hecho, aunque el LUMO_{BF₃} (0.2 eV) es más alto que el LUMO_{BMe₃} (-0.3 eV), el LUMO_{BF₃} en la geometría de BF₃ en el aducto, es decir, LUMO_{BF₃aducto}, es menor en energía que LUMO_{BMe₃aducto} y LUMO_{*BMe₃aducto}. La piramidalización estabiliza el LUMO y desestabiliza el HOMO de los sistemas BX₃.¹ Y el LUMO_{BF₃aducto} está mucho más estabilizado que el LUMO_{BMe₃aducto}. Por ejemplo, el LUMO_{BF₃aducto} en $PSC \rightarrow BF_3$ es -3.5 eV, el LUMO_{BMe₃aducto} en $PSC \rightarrow BMe_3$ es -1.8 eV, y el LUMO_{*BMe₃aducto} en $PSC \rightarrow *BMe_3$ es -1.8 eV. Para los aductos $L \rightarrow BF_3$, ΔE_{orb} se estabiliza cuando se estabiliza el LUMO_{BF₃aducto} (la única excepción es $|\Delta E_{\text{orb}}(CAAC)| > |\Delta E_{\text{orb}}(NHC)|$ a pesar $|LUMO_{CAAC \rightarrow BF_3}| < |LUMO_{NHC \rightarrow BF_3}|$, pero las diferencias son menores) y se observa la misma tendencia para $L \rightarrow BMe_3$ y $L \rightarrow *BMe_3$. Por ejemplo, ΔE_{orb} para $pyr \rightarrow BF_3$ (LUMO_{BF₃aducto} = -2.7 eV) es -80.6 kcal/mol, $pyr \rightarrow BMe_3$ (LUMO_{BMe₃aducto} = -1.5 eV) es -77.9 kcal/mol y $pyr \rightarrow *BMe_3$ (LUMO_{*BMe₃aducto} = 1.5 eV) es -77.4 kcal/mol.

¹D. Rodrigues Silva, L. Azevedo Santos, M. P. Freitas, C. F. Guerra, T. A. Hamlin, *Chem. – Asian J.* **2020**, *15*, 4043–4054.

Tabla A3.8 Energías de Ionización (IE, siglas en inglés), GAP_{H-L} , S^2/GAP_{H-L} y $-\Delta E_{BDE}$ valores calculados al nivel PBE0-D3(BJ)/TZ2P.

| BF ₃ | | | | | | | | | | | | |
|-------------------|-------------------------------------|---------|-------|------|------------------|------|------|-----------------|-----------------|------------------|------------------|------|
| | Be(NHMe ₂) ₃ | Bediene | BMpyr | CAAC | NHC | PSC | BMes | pyr | NH ₃ | PMe ₃ | H ₂ O | HNC |
| IE (eV) | 2.9 | 3.2 | 5.2 | 7.5 | 7.9 | 6.9 | 7.4 | 9.4 | 10.7 | 8.3 | 12.6 | 12.0 |
| GAP_{H-L} (eV) | 2.1 | 2.5 | 4.2 | 6.1 | 7.5 | 5.8 | 5.9 | 5.8 | 7.9 | 6.6 | 9.3 | 9.4 |
| S^2/GAP_{H-L} | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.1 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| $-\Delta E_{BDE}$ | 63.9 | 54.3 | 44.4 | 40.5 | 37.0 | 35.3 | 32.4 | 25.8 | 23.4 | 19.3 | 9.0 | 8.8 |
| BMe ₃ | | | | | | | | | | | | |
| | Be(NHMe ₂) ₃ | Bediene | CAAC | NHC | PMe ₃ | PSC | pyr | NH ₃ | HNC | HCN | H ₂ O | |
| IE (eV) | 2.9 | 3.2 | 7.5 | 7.9 | 8.3 | 6.9 | 9.4 | 10.7 | 12.0 | 14.5 | 12.6 | |
| GAP_{H-L} (eV) | 1.6 | 2.0 | 5.6 | 7.0 | 6.1 | 5.3 | 7.2 | 7.4 | 8.9 | 10.2 | 8.8 | |
| S^2/GAP_{H-L} | 0.1 | 0.1 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | |
| $-\Delta E_{BDE}$ | 50.1 | 4a1.2 | 38.3 | 29.7 | 23.1 | 20.4 | 20.3 | 18.4 | 17.8 | 5.8 | 4.5 | |

Tabla A3.9 ASM y EDA (en Å y kcal/mol) para las reacciones indicadas en las geometrías de equilibrio.

| Sistema | r_{B-B} | $\Delta E_{BDEtotal}$ | $\Delta E_{elect.esta.}$ | ΔE_{prep} | ΔE_{int} | ΔEV_{elect} | ΔE_{Pauli} | ΔE_{orb} | ΔE_{disp} |
|--|-----------|-----------------------|--------------------------|-------------------|------------------|---------------------|--------------------|------------------|-------------------|
| B[•] + B[•] → B₂^{••} | | | | | | | | | |
| B₂^{••} | 1.618 | -67.8 | 0.0 | 0.0 | -67.8 | -35.0 | 140.0 | -171.4 | -1.4 |
| B₂^{••} + H₂ → B₂H₂^{••} | | | | | | | | | |
| B₂H₂^{••} | 1.514 | -197.2 | 0.0 | 152.3 | -260.3 | -82.6 | 60.4 | -237.3 | -0.8 |
| B₂^{••} + L₂ → B₂L₂ | | | | | | | | | |
| B₂(OH₂)₂ | 1.499 | -25.4 | -26.6 | 9.6 | -8.5 | -241.6 | 479.4 | -242.8 | -3.4 |
| B₂(NH₃)₂ | 1.452 | -70.9 | -29.2 | 13.2 | -54.9 | -313.1 | 618.1 | -355.3 | -4.6 |
| B₂H₂^{••} + L₂ → B₂H₂L₂ | | | | | | | | | |
| B₂H₂(OH₂)₂ | 1.540 | -11.8 | -36.3 | 15.0 | 9.5 | -147.0 | 278.6 | -118.4 | -3.6 |
| B₂H₂(NH₃)₂ | 1.548 | -48.1 | -37.1 | 22.6 | -33.6 | -232.1 | 434.8 | -231.6 | -4.8 |

Figura A3.1 Traslape orbital y brecha de energía donante-aceptor (en eV) en función de la longitud del enlace B-B mientras se mantienen congelados. Calculado en ZORA-BLYP-D3(BJ)/TZ2P.

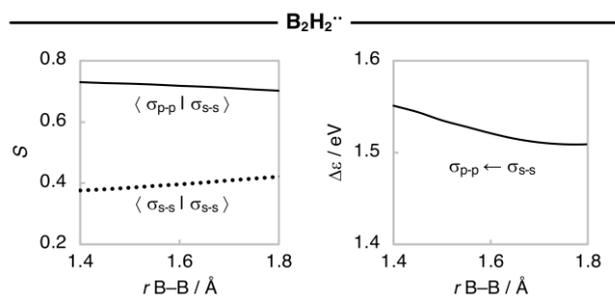


Figura A3.2 Análisis de descomposición de energía (en kcal/mol) en función de la longitud del enlace B–B mientras se mantienen congelados los fragmentos B(H)L para la interacción entre B_2^{**} o $B_2H_2^{**}$ y L_2 ($L = OH_2, NH_3$). La energía de dispersión es insignificante y, por lo tanto, ahora se muestra. Calculado a ZORA-BLYP-D3(BJ)/TZ2P.

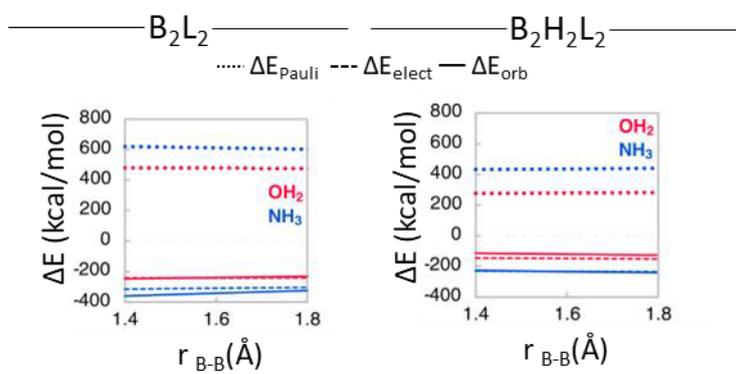


Figura A3.3 a) traslape y b) brecha energética entre el donador-aceptor (en eV) en función de la longitud del enlace B-B mientras se mantienen congelados los fragmentos B(H)L para la interacción entre B_2^{**} o $B_2H_2^{**}$ y L_2 ($L = OH_2, NH_3$). Calculado a ZORA-BLYP-D3(BJ)/TZ2P.

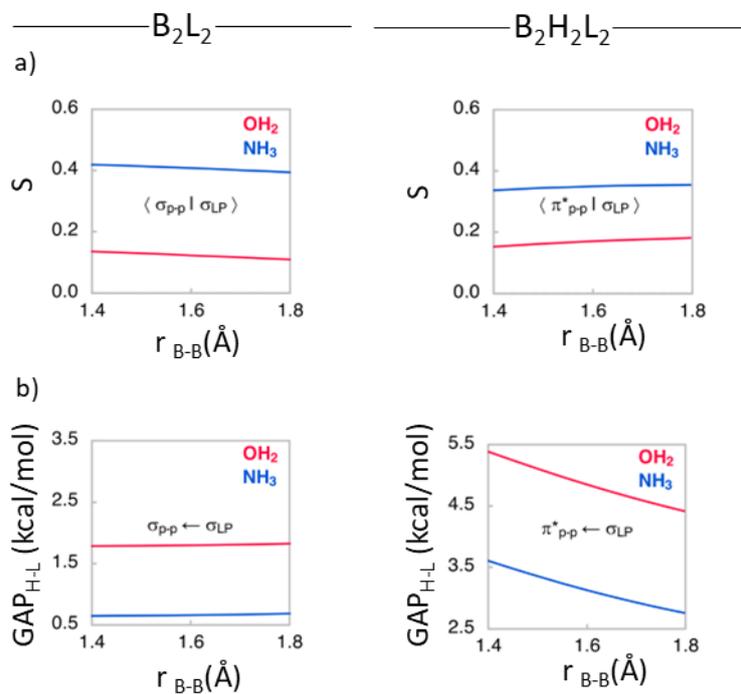
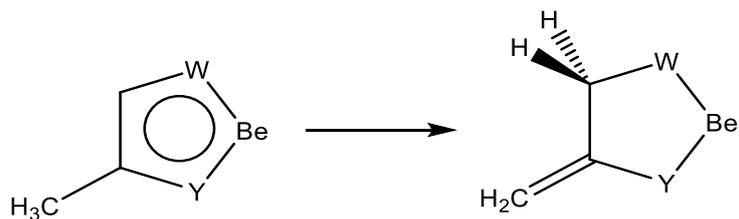


Tabla A3.10 NICS (en ppm) calculados al nivel de teoría B3PW91/6-311+G**// ω B97X-D/def2-SVPP. n = 5 para los anillos de 5 miembros y 6 para el benceno. Valores para intermediarios y productos para X = Cl.

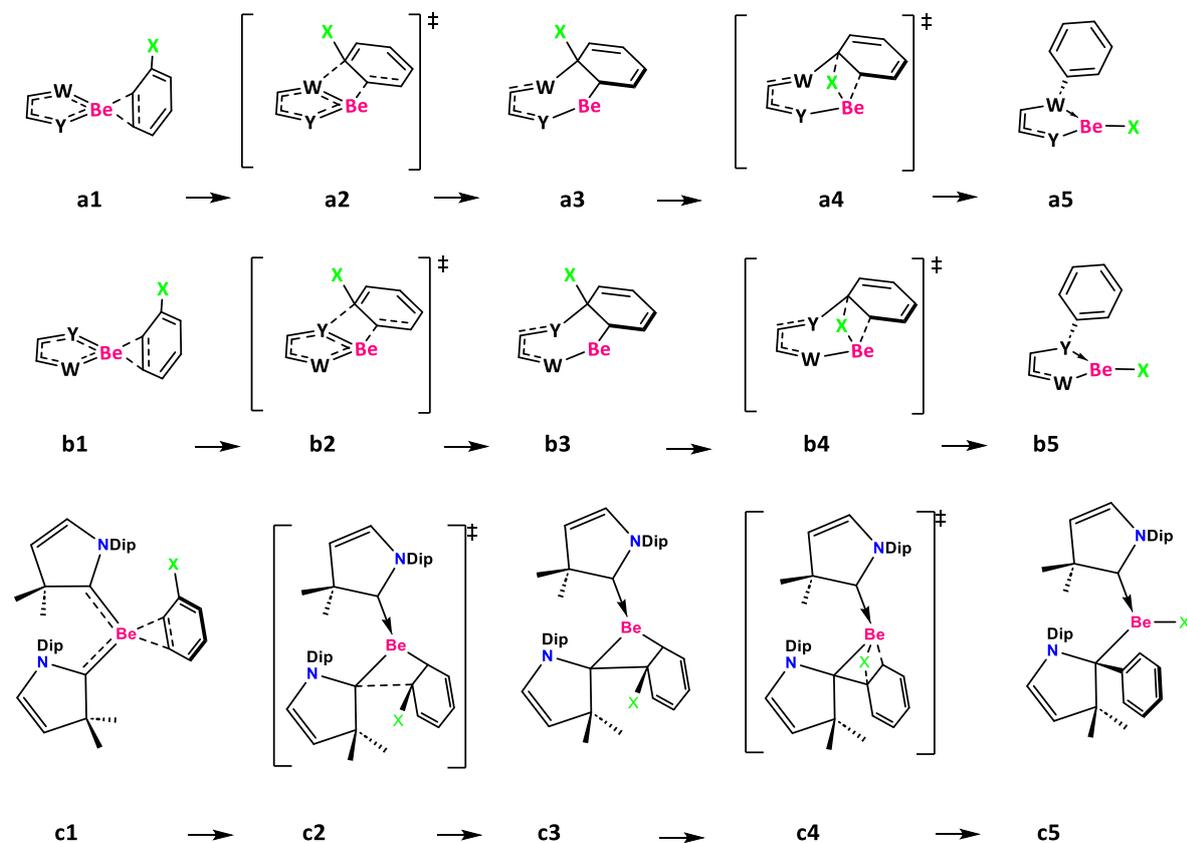
| Compuesto | NICS(0) | NICS _{zz} (1) | NICS _{zz} (-1) | MCI | (MCI) ^{1/n} |
|-------------------|---------|------------------------|-------------------------|---------|----------------------|
| NtBuNtBuBe | -9.2 | -9.6 | -9.6 | 0.0322 | 0.5030 |
| NNBe | -8.7 | -9.9 | -9.9 | 0.0330 | 0.5055 |
| NOBe | -6.3 | -8.2 | -8.2 | 0.0322 | 0.5030 |
| NPBe | -2.9 | 1.4 | -0.5 | 0.0242 | 0.4751 |
| NSBe | -8.0 | -7.6 | -7.6 | 0.0318 | 0.5017 |
| Benceno | -8.3 | -29.4 | -29.4 | 0.0415 | 0.5884 |
| 4.3a | 1.4 | -5.3 | - | 0.0180 | 0.4479 |
| 5.3a | 1.7 | -5.6 | - | 0.0178 | 0.4468 |
| 7.3c | 1.4 | -8.2 | - | 0.0187 | 0.4512 |
| 8.3c | -1.1 | -11.3 | - | 0.0213 | 0.4631 |
| 4.5a | -2.6 | 2.4 | - | -0.0091 | -0.3903 |
| 5.5a | -1.6 | -2.3 | - | -0.0128 | -0.4184 |
| 6.4a | -0.2 | 6.2 | - | -0.0152 | -0.4331 |
| 6.4b | -1.4 | 0.6 | - | 0.0166 | 0.4406 |
| 7.5a | -2.0 | 0.3 | - | 0.0159 | 0.4368 |
| 7.5b | -4.9 | -3.1 | - | 0.0214 | 0.4634 |
| 8.5a | -2.4 | -1.6 | - | 0.0166 | 0.4408 |
| 8.5b | -2.9 | 0.0 | - | -0.0125 | -0.4160 |

Tabla A3.11 Energías de Estabilización Aromáticas (ISE) utilizando las energías libres de Gibbs.



| Ring | ISE (kcal/mol) |
|-------------|-------------------|
| NNBe | 3.8 |
| NPBe | 8.4 |
| NOBe | 5.7 |
| NSBe | 11.9 |

Figura A3.4 Mecanismos de reacción para la activación de enlaces Ph-X calculados al nivel de teoría ω B97X-D/def2-TZVP(SMD:tolueno)// ω B97X-D/def2-SVPP. a5, b5 y c5 representan los productos. Los TS no fueron calculados por el alto costo de tener intermediarios como a3, b3 y c3 y los productos.



| Reacción | a1 | a2 | a3 | a4 | Reacción | a1 | a2 | a3 | a4 |
|-----------------|------|------|------|------|-----------|------|------|------|----|
| NtBuNtBuBe+FPh | 16.6 | 49.5 | 45.9 | 57.6 | NNBe+FPh | -1.6 | 30.6 | 27.0 | - |
| NtBuNtBuBe+ClPh | 18.1 | 54.9 | 52.0 | - | NNBe+ClPh | -1.7 | 33.4 | 31.5 | - |
| NtBuNtBuBe+BrPh | 17.1 | 55.3 | 52.3 | - | NNBe+BrPh | -1.4 | 34.2 | 31.5 | - |
| NtBuNtBuBe+IPh | 16.4 | 53.3 | 50.3 | - | NNBe+IPh | -2.2 | 33.2 | 31.0 | - |
| Reacción | a1 | a2 | a3 | a4 | Reacción | a1 | a2 | a3 | a4 |
| NPBe+FPh | 0.1 | - | 32.5 | - | NOBe+FPh | -3.9 | - | 25.7 | - |
| NPBe+ClPh | -1.7 | - | 28.8 | - | NOBe+ClPh | -4.2 | - | 30.3 | - |
| NPBe+BrPh | -0.7 | - | 27.3 | - | NOBe+BrPh | -3.8 | - | 24.4 | - |
| NPBe+IPh | -1.8 | - | 25.5 | - | NOBe+IPh | -3.9 | - | 23.4 | - |
| Reacción | a1 | a2 | a3 | a4 | Reacción | b1 | b2 | b3 | b4 |
| NSBe+FPh | -2.8 | - | 32.0 | - | NPBe+FPh | 0.1 | - | 12.7 | - |
| NSBe+ClPh | -2.9 | - | 36.9 | - | NPBe+ClPh | -1.7 | - | 16.1 | - |
| NSBe+BrPh | -2.6 | - | 37.0 | - | NPBe+BrPh | -0.7 | - | 13.7 | - |

| | | | | | | | | | |
|---------------------------|------|----|------|----|-----------|------|----|------|----|
| NSBe+IPh | -3.2 | - | 36.9 | - | NPBe+IPh | -1.8 | - | 12.3 | - |
| Reacción | b1 | b2 | b3 | b4 | Reacción | b1 | b2 | b3 | b4 |
| NOBe+FPh | -3.9 | - | 36.4 | - | NSBe+FPh | -2.8 | - | --- | - |
| NOBe+ClPh | -4.2 | - | 40.9 | - | NSBe+ClPh | -2.9 | - | 34.7 | - |
| NOBe+BrPh | -3.8 | - | 41.1 | - | NSBe+BrPh | -2.6 | - | 33.3 | - |
| NOBe+IPh | -3.9 | - | 41.1 | - | NSBe+IPh | -3.2 | - | 32.4 | - |
| Reacción | c1 | c2 | c3 | c4 | | | | | |
| CAAC ₂ Be+FPh | 49.4 | - | 35.0 | - | | | | | |
| CAAC ₂ Be+ClPh | 49.7 | - | 41.0 | - | | | | | |
| CAAC ₂ Be+BrPh | 48.7 | - | 41.2 | - | | | | | |
| CAAC ₂ Be+IPh | 49.4 | - | --- | - | | | | | |

Figura A3.5 Análisis IBO a lo largo de la coordenada de reacción intrínseca utilizando el nivel de teoría PBE/def2-SVPP// ω B97X-D/def2-SVPP. (a) y (b) para el **NNBe**. EOS en negro para el ligando y rojo para el Be y F.

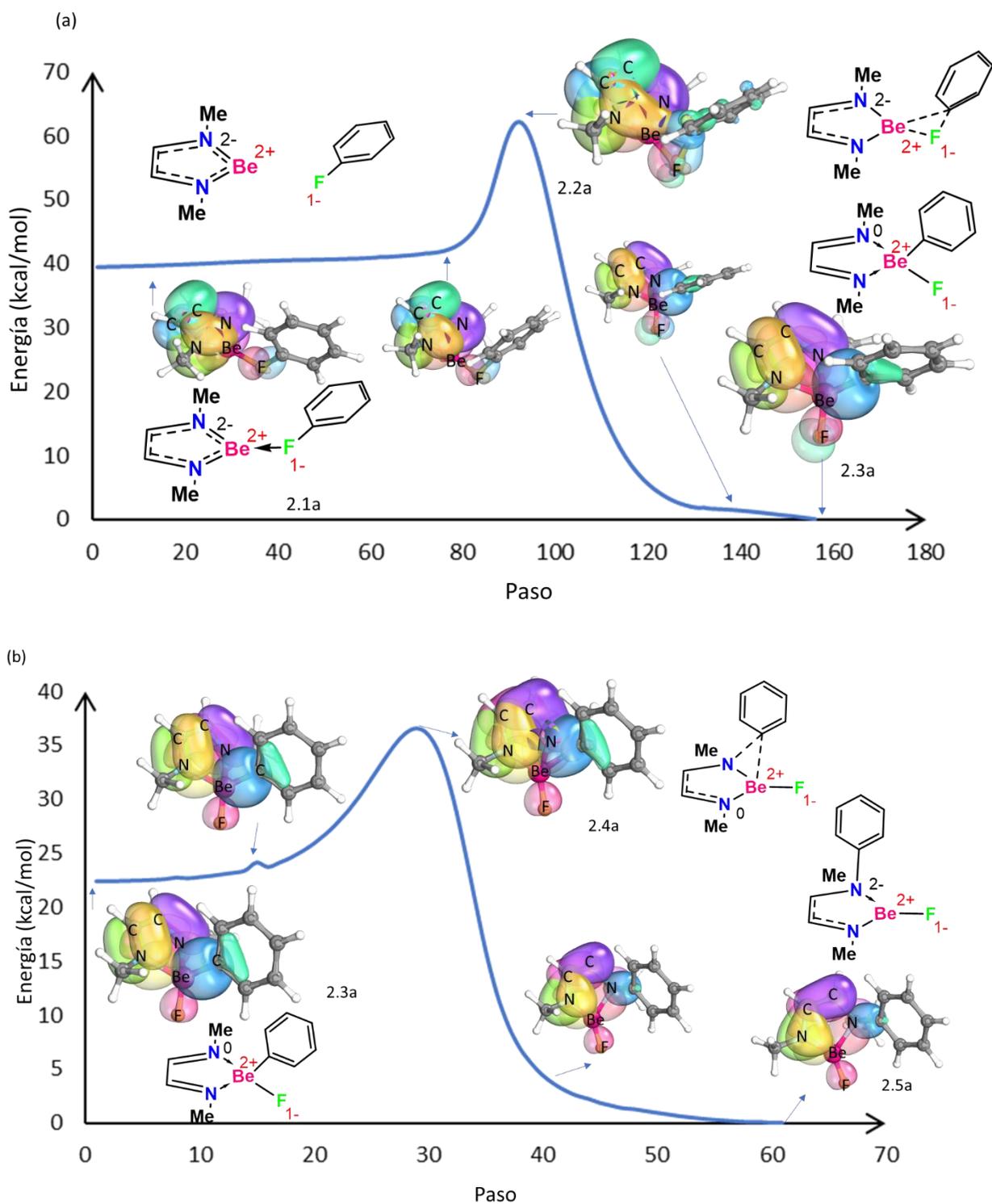


Tabla A3.12 Energías de enlaces (BE) Ph-X calculadas al nivel de teoría ω B97X-D/def2-SVPP.

| Disociación Homolítica | |
|------------------------|---------------|
| Molécula | BE (kcal/mol) |
| PhF | 131.7 |
| PhCl | 97.4 |
| PhBr | 84.8 |
| PhI | 70.9 |

| Disociación Heterolítica (Ph ⁺ + X ⁻) | |
|--|---------------|
| Molécula | BE (kcal/mol) |
| PhF | 314.2 |
| PhCl | 254.8 |
| PhBr | 235.2 |
| PhI | 219.0 |

Figura A3.6 HOMO, LUMO y GAP_{HL} calculado al nivel de teoría $\omega B97X-D/def2-SVPP$. $(CAAC)_2Be(113^\circ)$ refiere a la geometría deformada del $(CAAC)_2Be$ con ángulo $\angle CBeC$ de 113° . Valores de isosuperficie de 0.03 u.a.

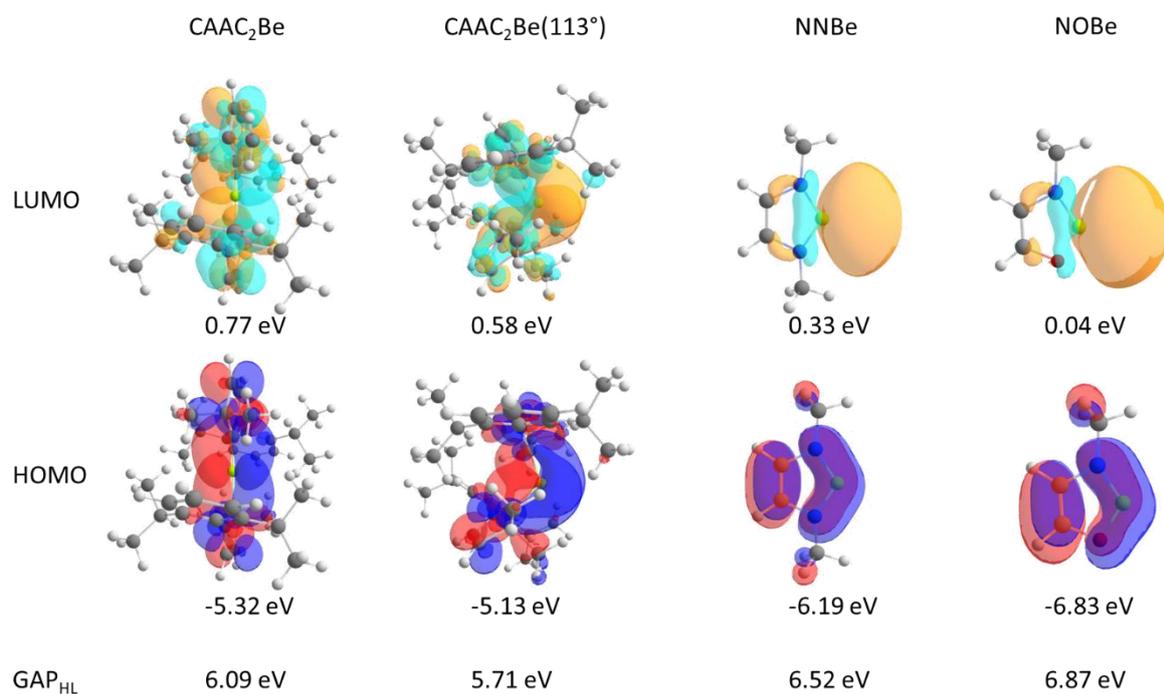
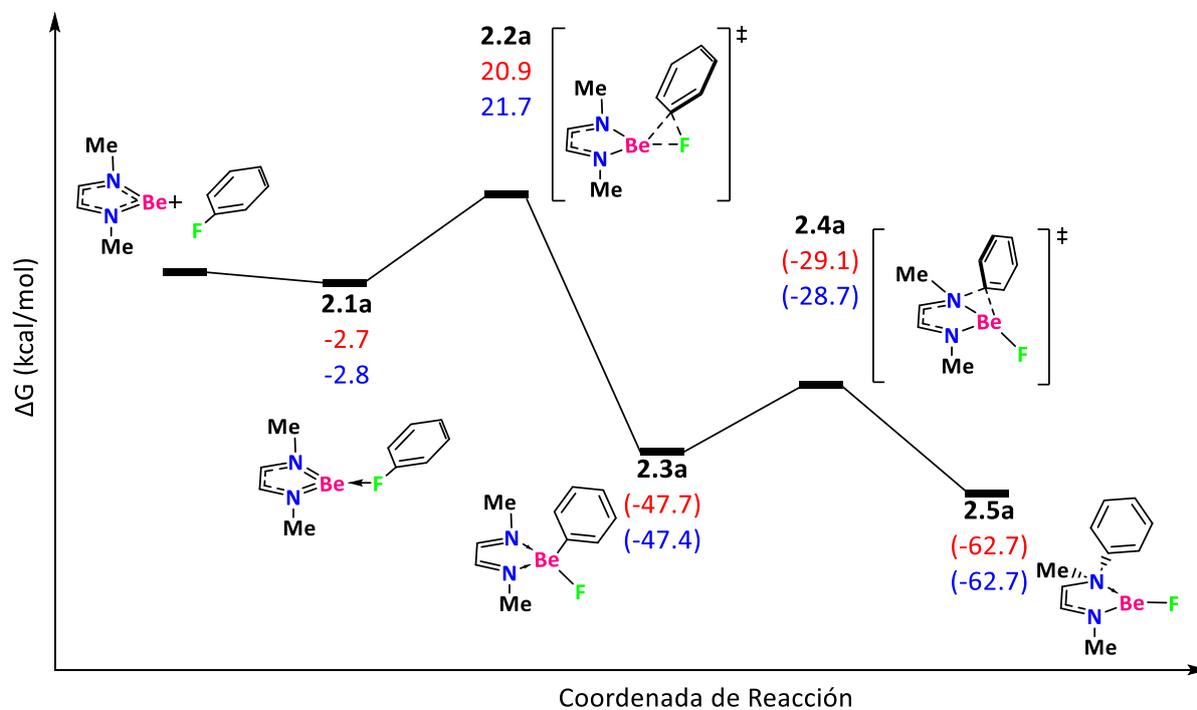


Tabla A3.13 Energías de estabilización de isomerización (ISEs, kcal/mol) y barreras energéticas de Gibbs para la adición oxidativa de diferentes anillos de cinco miembros y halógenos.

| Anillo | ISE | Halógeno | Paso | ΔG^\ddagger |
|---------------|------------|-----------------|-------------|---------------------------------------|
| NNBe | 3.8 | Cl | 5.2a | 20.6 |
| | | Br | | 17.2 |
| | | I | | 15.6 |
| NPBe | 8.4 | - | - | - |
| NOBe | 5.7 | Cl | 7.2c | 24.0 |
| | | Br | | 20.8 |
| | | I | | 18.5 |
| NSBe | 11.9 | Cl | 8.2c | 30.6 |
| | | Br | | 26.6 |
| | | I | | 25.1 |

Figura A3.7 Mecanismo de reacción para la activación del enlace Ph-F usando NNBe. En rojo, el perfil de energía de Gibbs calculado en el nivel de teoría ω B97X-D/def2-TZVP(SMD:toluene)// ω B97X-D/def2-SVPP y en azul con el ω B97X-D/def2-TZVPP(SMD: tolueno)// ω B97X-D/def2-TZVPP.



Actividades Complementarias

- Participación en el congreso virtual LatinXchem con el trabajo titulado Computational Study of the Reductive Coupling of a Stabilized NHC Dihaloarylborane celebrado en Twitter el lunes 7 de septiembre de 2020.
- Realización de una clase Espejo en la Facultad de Ingeniería Ambiental en la Universidad Santo Tomás – Villavicencio, la cual se tituló “Aportaciones de la química teórica y herramientas computacionales para un desarrollo sostenible” el 29 de octubre de 2020
- Asistencia al Course on Diversity and inclusion/Formació diversitat i igualtat impartido por la Universitat de Girona el 12 de noviembre de 2020.
- Asistencia al webinar La Química Computacional en el Estudio de los Mecanismos de Reacciones Radical-Molécula impartida por el Dr. Raúl Álvarez Idaboy el 18 de noviembre de 2020.
- Asistencia al webinar LGBT+ inclusivity – Building a better chemistry culture de la RSC 13 de noviembre de 2020.
- Asistencia al webinar Changing the Culture of Chemistry: Race and Diversity in the Lab de la ACS 10 noviembre de 2020.
- Asistencia al 9no Coloquio de estudiantes el CIEMAD-IPN. 2, 3 y 4 de diciembre de 2020.
- Participación en el IQCC Summer Forum con la presentación titulada "Theoretical study of ligand-borane interaction", 15 de Julio de 2021.
- Participación en el curso online Tips para Escribir un Artículo Científico organizado por el Cinvestav Unidad Mérida del 22 al 27 de febrero del 2021 (1 hr/día) por parte del grupo del Prof. Dr. Gabriel Merino, llevado a cabo a través de la plataforma MS Teams.
- Impartición del Curso de Cálculo Integral (NELI05020) de la Licenciatura en Química de la Universidad de Guanajuato (50%) y asesorías extra a los estudiantes de la materia durante todo el semestre (Feb-Jun y Agost-Dic).
- Realización del curso LearnEnglish Select Santander – Select Upper-Intermediate level (B2) del British Council.
- Revisión de examen de grado para la obtención del título de maestría en ciencias y tecnologías ambientales de Brayan Rodríguez, de la Universidad Santo Tomás, sede Bucaramanga-Colombia, Sept de 2021.
- Participación en el congreso virtual LatinXchem con el trabajo titulado “Theoretical Study of the Ligand-Borane interaction” en Twitter el 20 de septiembre de 2021.

- Participación en el Encuentro Virtual de Química Inorgánica 2021 con el trabajo en conjunto titulado “Example of Reactivity in Main-Group Compounds” el 04 de octubre de 2021.
- Participación en el XIX Reunión Mexicana de Físico Química Teórica con el trabajo titulado “Theoretical Study of the Ligand-Borane interaction” en Twitter el 18 de noviembre de 2021.
- Asistencia al 10no Coloquio de estudiantes el CIEMAD-IPN. 24, 25 y 26 de Noviembre de 2021.
- Estancia de investigación en el instituto de Química Computacional y Catálisis de la Universidad de Girona (Julio – Diciembre 2022)
- Asistencia al IQCC Autumn forum celebrado el 20 de octubre de 2022.
- Asistencia al IQCC Xmas forum celebrado el 15 de diciembre de 2022.



Universitat
de Girona

