



Departamento de Química Física y Analítica

Área de Química Física

***Estudios teóricos sobre la estructura y reactividad química de
complejos de molibdeno.
Importancia del cruzamiento entre estados electrónicos***

Tesis Doctoral:
Ederley Vélez Ortiz

Directores:
Dr. Juan M. Andrés Bort
Dr. Víctor Polo Ortiz

Castellón de la Plana, 2010



JUAN M. ANDRÉS BORT, CATEDRÁTICO DEL ÁREA DE QUÍMICA FÍSICA DE LA UNIVERSITAT JAUME I DE CASTELLÓN Y VÍCTOR POLO ORTIZ, PROFESOR AYUDANTE DOCTOR, DEL DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA Y QUÍMICA FÍSICA DE LA UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA

CERTIFICAN: Que Ederley Vélez Ortiz. Licenciada en Ingeniería Química por la Universidad Nacional de Colombia, ha realizado bajo nuestra dirección, en el área de Química Física de la Universitat Jaume I, el trabajo titulado *“Estudios teóricos sobre la estructura y reactividad química de complejos de molibdeno. Importancia del cruzamiento entre estados electrónicos”* y que constituye su memoria de tesis doctoral para optar al grado de Doctora en Ciencias Químicas.

Y para que conste a los efectos oportunos, firmamos el presente certificado en Castellón a 25 de Junio 2010.

Dr. Juan M. Andrés Bort
Catedrático de Química Física
Dpto. de Química Física i Analítica
Telf. 9647280 / Fax 9647280
Campus Riu Sec s/n
12071 Castelló

Dr. Víctor Polo Ortiz
Prof. Ayudante Doctor
Dpto. de Química Orgánica y Química Física
Telf. 976761000 ext 3369
C/ Pedro Cerbuna 12
50009 Zaragoza

Hay una fuerza motriz más poderosa que el vapor, la electricidad y la energía atómica: la voluntad

Albert Einstein

AGRADECIMIENTOS

La presente Tesis ha sido realizada en el laboratorio de Química Teórica y Computacional del departamento de Química Física y Analítica de la Universidad Jaume I de Castellón, y esta es la ocasión para agradecer a todas las personas que de una u otra manera han contribuido a que este trabajo llegue a buen término.

En primer lugar a mis directores de tesis: Al Dr. Juan Andrés Bort, no solo por la oportunidad que me dio para terminar este capítulo de mi vida (iniciado en otro entorno), sino también por su actividad educadora en toda esta etapa de investigación. Al Dr. Víctor Polo Ortiz, por su constante guía y apoyo, por la franca confianza depositada en mí, por su paciencia y sobre todo por enseñarme que, a pesar de las adversidades, hay que ser siempre fiel a tus compromisos.

Agradezco también la gran labor de Merche, quien sin vacilar esta dispuesta a ayudar con la constante amabilidad que la caracteriza.

Les doy las gracias también a todos los profesores del departamento por su ayuda en todo lo que necesitado, a Vicente Sixte Safont, Vicente Moliner, Rosa Llusar, Armando Beltrán, Mónica Oliva, Raquel Castillo y Sergio Martí.

Y por su puesto, agradezco a todos mis compañeros del café o de comidas, o de despacho: Lourdes, Silvia, Eva, Tomas, Pamela, Nacho, Conchín, Natal, Javi, Patricio, Maite, Marta, Iván, Toni, Cristian y Sonia (e.p.d.), entre otras cosas por: compartir sus conocimientos voluntaria y desinteresadamente, o por nuestras charlas y reuniones “secretas”, sus canciones, o por acogerme en algún punto de este camino. En general por hacer más agradable mi estancia en la UJI.

Agradezco también a cada uno de los que han visitado el despacho, los cuales nos han dejado un muy buen recuerdo: Ángel, Sebastian, Mauro, Karla, Gero, Valeria y Erica.

A los compañeros de Julián, por cada una de las discusiones, a veces trascendentales y otras no tanto a la hora de comer.

A mi familia y en especial a mis padres por apoyarme siempre, a mis hermanos y sobrinos por contagiarme su alegría.

Y a *Julián* por su amor, comprensión y tolerancia.

Agradezco también a todos aquellos que han contribuido a mi formación en esta difícil área de la química, a los profesores Jairo Quijano y Rafael Notario, y a todo el grupo de química teórica de la Universidad de Alcalá.

Finalmente, agradezco al Departamento de Química Física por todos los medios que puso a mi alcance, al servicio de informática de la Universitat Jaume I y a las distintas becas ofrecidas por la Fundació Caixa Castelló-Bancaixa-UJI que me permitieron dedicarme en forma exclusiva a esta tesis. Proyecto: Estudio teórico del mecanismo de acción de la artemisinina y sus derivados contra la malaria, dirigido por el Dr. Vicente Sixte Safont Villarreal (01/05/09-31/07/09). Proyecto: Caracterización teórica de reacciones químicas con cambio de espín. Un estudio topológico de la localización electrónica y la teoría de catastrofes (ref. 07I429), dirigido por el Dr. Juan M. Andrés Bort (01/01/09-01/09/09). Proyecto: Consecuen molecular de les interaccions amb biomolècules d'espècies potencialment citotòxiques derivades de l'Artemisinina: estudi teòric de l'acció antimalària (P1·1B2008-37), dirigido por el Dr. Vicente Sixte Safont Villarreal (07/10/09-06/04/10). Proyecto: Diseny computacional d'hibidors enzimàtics i catalitzadors biològics (ref. 08I437), dirigido por el Dr. Vicente Moliner Ibáñez (07/04/10-06/07/10).

A mi familia
A Julián

“La lectura hace al hombre completo; la conversación lo hace ágil, el escribir lo hace preciso.”

Francis Bacon

El estudio de la Química de compuestos de Mo esta adquiriendo una gran relevancia debido a su enorme importancia en catalizadores biológicos e industriales. En este sentido, la presente Tesis Doctoral versa sobre el estudio teórico de cuatro casos de compuestos de Mo (mononucleares o clústeres trinucleares) con el objeto de determinar su reactividad química y la influencia de los diferentes tipos de ligandos utilizados, ya sea hidruros, ditiolenos y disulfuros. El estudio de cuatro situaciones tan diversas proporciona una visión global del problema, permitiendo identificar diferentes tipos de procesos redox en los cuales puede estar involucrado el átomo de Mo, y, en consecuencia, es posible el cruce entre superficies de energía potencial de distinto espín.

Se pudo determinar que la eliminación reductora de H₂ de [MoH₃Cp^{*t*Bu}(PMe₃)₂]⁺, transcurre a través de un proceso de inversión de espín asociado al proceso de reducción del Mo. Una cuidadosa elección de ligandos introduce un efecto estérico que permite la descoordinación reversible del H₂ abriendo nuevas rutas sintéticas y procesos catalíticos en complejos de Mo combinando las características de un mismo complejo en dos estados electrónicos de distinto espín.

Cambios geométricos pueden desencadenar procesos de inversión de espín en complejos de molibdeno-ditioleno. El ángulo de plegado controla la energía de los orbitales frontera, constituidos por orbitales *d* del Mo y orbitales π del sistema ditioleno, haciendo posible saltar de una superficie de energía potencial de bajo espín a una de alto espín.

En la fragmentación en fase gas de clústeres trinucleares de Mo, [Mo₃S₇(bdt)₃]²⁻ (bdt= 1,2-bencenoditiolato), es relevante el papel de ligandos puente disulfuro unidos al Mo tanto en la disociación de una molécula de S₂ como de un ligando bdt, las cuales estan asociadas con procesos redox

internos en los ligandos disulfuro. Se estableció que la propia estructura del clúster evita la aparición de procesos de inversión de espín.

La adición del ácido fórmico a un complejo mononuclear de Mo, es un proceso decisivo que puede elucidar la formación de un compuesto análogo al sitio activo de una molibdeno-enzima, en este contexto se plantearon dos posibles mecanismos de reacción concertados y se determinó que el más accesible es aquel que transcurre a través de una reorganización electrónica que involucra a seis centros atómicos.

ABREVIATURAS

ABO	Aproximación de Born-Oppenheimer
ADF	<i>Amterdam Density Functional</i>
AEO	Acoplamiento espín-orbita
bdt	1,2-bencenoditiolato
CAD	Disociación activada por colisión
CI	Intersección cónica
CID	Disociación inducida por colisión
CNT	Centroide del anillo Ciclopentadienilo
Cp*	Pentametilciclopentadienil
Cp ^{tBu}	1,2,4-C ₅ H ₂ tBu ₃
DFT	<i>Density functional theory</i>
DMSO	Dimetil sulfóxido resuctasa
dppe	1,2-bis(difenilfosfina)etano
ECP	Potencial de core efectivo
EM	Espectro masas
EPR	Resonancia paramagmetica electronica
ESI	Ionización electrospray
<i>et al.</i>	<i>Ed alii.</i> (y otros autores)
etd	Etenoditiolato
E _{xc}	Funcional de intercambio correlación
ε _{xc}	Energía de intercambio correlación
GGA	Aproximación del gradiente generalizado
HF	Hartree-Fock
ISC	<i>intersystem spin crossing</i>
LDA	Aproximación local de la densidad
LSDA	Aproximación local de la densidad de espín
MS	Espectroscopia de masas
MSR	<i>Multistate reactivity</i>
OIRE	Eliminación reductora inducida oxidativamente
OM	Orbitales moleculares
OM	Orbitales moleculares
PMe ₃	Trimetilfosfina
QC	Química cuántica
QTC	Química teórica y computacional
SCF	<i>Self consistent field</i>
SEP	Superficie de energía potencial
SOMO	<i>Single Occupied Molecular Orbital</i>
SSR	<i>Single-State Reactivity</i>
TS	<i>Estado de transición</i>
TSR	<i>Two-state reactivity</i>
TST	Teoría del estado de transición
XO	Xantina oxidasa

ÍNDICE

CAPÍTULO 1	1
1. INTRODUCCIÓN.....	3
1.1. ASPECTOS GENERALES DE LA QUÍMICA TEÓRICA Y COMPUTACIONAL:	3
1.2. REACTIVIDAD QUÍMICA DE COMPLEJOS INORGÁNICOS QUE IMPLICAN DOS ESTADOS ELECTRÓNICOS DE DISTINTA MULTIPLICIDAD.	10
1.3. ESTUDIO TEÓRICO DE REACTIVIDAD QUÍMICA EN COMPLEJOS DE Mo	14
1.3.1. ELIMINACIÓN REDUCTORA DE DIHIDROGENO INDUCIDA OXIDATIVAMENTE.....	16
1.3.2. INFLUENCIA DEL ÁNGULO DE PLEGAMIENTO DEL LIGANDO “PTERIN” EN LA REACTIVIDAD DE ENZIMAS QUE CONTIENEN MOLIBDENO.	17
1.3.3. DISOCIACIÓN EN FASE GAS DE CLÚSTERES TRINUCLEARES DE MOLIBDENO (Mo ₃ S ₇ Y Mo ₃ S ₄) CON LIGANDOS 1,2-BENCENODITIOLATO (bdt).....	19
1.3.4. ADICIÓN DE ÁCIDO FÓRMICO AL COMPLEJO [Mo ^V (O)(Q)(bdt)] ⁻ (Q=O,S,Se)	20
1.4. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	21
CAPÍTULO 2	27
2. MÉTODOS TEÓRICOS Y COMPUTACIONALES	29
2.1 CONSIDERACIONES GENERALES	29
2.2 MÉTODOS BASADOS EN LA FUNCIÓN DE ONDA.....	31
2.3 TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD (DFT).....	36
2.4 FUNCIONALES DE INTERCAMBIO-CORRELACIÓN	39
2.4.1 APROXIMACIÓN LOCAL DE LA DENSIDAD	41
2.4.2 APROXIMACIÓN DE GRADIENTE GENERALIZADO	42
2.4.3 META-GGA	43
2.4.4 FUNCIONALES HÍBRIDOS	44
2.5 TRATAMIENTO DE ESTADOS ELECTRÓNICOS DE ALTO Y BAJO ESPÍN CON MÉTODOS DFT: UN EJEMPLO CON COMPLEJOS DE DÍMEROS DE Mn(II)	46
2.6 REACTIVIDAD QUÍMICA ENTRE DOS SUPERFICIES DE ENERGÍA POTENCIAL.....	49
2.7 DETERMINACIÓN DE LOS PUNTOS DE CRUCE ENTRE DOS SUPERFICIES DE ENERGÍA POTENCIAL CON DIFERENTE ESPÍN. MÉTODO DE HARVEY	53
2.8 DESCRIPCIÓN DE LOS PROGRAMAS DE QUÍMICA CUÁNTICA EMPLEADOS.....	55
2.9 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	57
CAPÍTULO 3	63
3. ELIMINACIÓN REDUCTORA DE DIHIDRÓGENO EN UN COMPLEJO DE Mo: UN CASO DE REACTIVIDAD ENTRE DOS ESTADOS DE ESPÍN DIFERENTE.....	65
3.1. INTRODUCCIÓN.....	65
3.2. COMPARACIÓN ENTRE RESULTADOS OBTENIDOS MEDIANTE MÉTODOS TEÓRICOS DFT Y DATOS EXPERIMENTALES PARA [MoH ₃ Cp ^{tBu} (PMe ₃) ₂].	67
3.3. CONSIDERACIONES GENERALES SOBRE HIDRURAS METÁLICAS.....	69
3.4. MECANISMO DE REACCIÓN PARA LA ELIMINACIÓN REDUCTORA DE H ₂ DEL COMPLEJO [MoH ₃ Cp ^{tBu} (PMe ₃) ₂] ⁺ A TRAVÉS DE UN PROCESO DE INVERSIÓN DE ESPÍN	71
3.5. SOBRE EL ORIGEN DEL PROCESO DE INVERSIÓN DE ESPÍN EN EL COMPLEJO [MoHCp ^{tBu} (PMe ₃) ₂] ⁺	76
3.6. CONCLUSIONES.....	83
3.7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	84

CAPÍTULO 4	87
4. PROCESOS DE REACTIVIDAD ENTRE DOS ESTADOS EN COMPLEJOS MONONUCLEARES DE Mo CON LIGANDOS DITIOLENO: EFECTO DEL ÁNGULO DE PLEGADO	89
4.1. INTRODUCCIÓN	89
4.2. RESULTADOS.....	92
4.3. INTERPRETACIÓN DE LOS RESULTADOS UTILIZANDO DIAGRAMAS DE ORBITALES MOLECULARES	100
4.4. CONCLUSIONES	104
4.5. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	105
CAPÍTULO 5	107
5. PROCESOS DE FRAGMENTACIÓN EN FASE GAS DE CLÚSTERES TRINUCLEARES DE Mo: EFECTO DE LOS LIGANDOS DISULFURO Y DITIOLOATO	109
5.1. INTRODUCCIÓN	109
5.2. PROCESOS DE FRAGMENTACIÓN EN CLÚSTERES DE MOLIBDENO-AZUFRE.....	111
5.3. FRAGMENTACIÓN DEL CLÚSTER 1 ²⁻	114
5.3.1. RUPTURA HETEROLÍTICA DEL ENLACE Mo-Br (1).....	114
5.3.2. PERDIDA DEL S ₂ DEL CLÚSTER 1a ⁻	115
5.3.3. MECANISMO PROPUESTO PARA LA FRAGMENTACIÓN DEL S ₂ DEL CLÚSTER [Mo ₃ S ₇ Br ₃] ⁻	116
5.4. FRAGMENTACIÓN DEL CLÚSTER 2 ²⁻	119
5.4.1. PERDIDA DE S ₂ DEL CLÚSTER 2 ²⁻ (3).....	119
5.4.2. PERDIDA DEL LIGANDO DITIOLENO DEL CLÚSTER 2a ²⁻	122
5.5. FRAGMENTACIÓN DEL CLÚSTER 3 ²⁻	126
5.5.1. PERDIDA DEL LIGANDO bdt DEL CLÚSTER 3 ²⁻	126
5.6. PROCESOS DE REACTIVIDAD ENTRE DOS ESTADOS EN CLÚSTERES DE MOLIBDENO-AZUFRE	127
5.7. CONCLUSIONES	128
5.8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	130
CAPÍTULO 6	131
6. ESTUDIO TEÓRICO DE LA SÍNTESIS EN FASE GAS DE COMPLEJOS DE Mo ANÁLOGOS AL SITIO ACTIVO DE Mo-ENZIMAS	133
6.1. INTRODUCCIÓN	133
6.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	135
6.3. CONCLUSIONES	142
6.4. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	143
CAPÍTULO 7	145
7. CONCLUSIONES GENERALES	147
ANEXO	151
8. PUBLICACIONES	153

Capítulo 1

1. Introducción

1.1. Aspectos generales de la Química Teórica y Computacional:

La investigación actual en Química pretende no sólo sintetizar materiales y moléculas útiles sino comprender, diseñar y controlar sus propiedades. La teoría está en el centro de este esfuerzo, proporcionando el marco para la descripción de la estructura y la reactividad química a un nivel atómico y molecular, estableciendo las bases para interpretar y racionalizar los datos experimentales y proporcionando la guía hacia nuevas experiencias.

La Química Teórica y Computacional (QTC) se ha convertido en una herramienta importante en casi todas las áreas de la química. Sus métodos y sus técnicas están presentes en el trabajo diario de muchos químicos experimentales. Los cálculos pueden predecir el resultado de reacciones químicas, entender e interpretar los mecanismos de reacción y ser utilizados para encontrar la naturaleza de la estructura y del enlace en moléculas. De esta forma, la teoría contemporánea ofrece tremendas oportunidades en investigación química experimental.

En un artículo reciente Mark A. Jonson, de la Universidad de Yale¹, analiza el futuro de la Química, y discute cómo la experimentación y la teoría son las dos caras de la Química Física que han de desarrollarse necesariamente juntas, concluyendo cómo su sinergia dicta la dirección de la investigación actual. Los químico-físicos intentan encuadrar las reglas empíricas de la Química en las leyes de la Física, y así aportar conceptos sólidos con los que explicar la estructura y reactividad química. La combinación de los estudios experimentales y teóricos puede conseguir profundizar notablemente en los mecanismos y en la cinética de las reacciones químicas. Las simulaciones teóricas complementan a los experimentos y permiten una comprensión a nivel molecular, lo que permite analizar e

interpretar los datos experimentales en términos de interacciones a nivel atómico no disponibles experimentalmente. La Química Cuántica (QC) es la disciplina en la que los principios de la mecánica cuántica se utilizan para racionalizar y predecir el comportamiento químico. Para muchos propósitos el marco conceptual de Schrödinger y su famosa ecuación $H\Psi = E\Psi$ es la herramienta por la que las cuestiones químicas se reducen a problemas de matemática aplicada. Sin duda, la QC es una parte esencial, pero la QTC abarca, además, los métodos y técnicas estadísticas que permiten pasar del micro al macrocosmos, y por tanto, interpretar y predecir las experiencias fenomenológicas.

Las simulaciones de dinámica molecular son verdaderos experimentos numéricos por ordenador. A pesar de un inicio relativamente lento, esta disciplina se desarrolló rápidamente durante la segunda mitad del siglo XX, alimentado por la impresionante mejora en la tecnología computacional y alcanzó su mayoría de edad en 1998 cuando el premio Nobel de Química fue otorgado conjuntamente a Walter Kohn y John Pople[†], fue ampliamente aceptado que la QTC había madurado convirtiéndose en una socia útil del experimento y ha encontrado su espacio en la investigación de muchos químicos experimentales.

Predecir las propiedades macroscópicas de sistemas de gran complejidad utilizando tratamientos mecano-cuánticos basados en primeros principios a nivel microscópico puede ser considerado como el Santo Grial de los métodos teóricos y/o computacionales. El camino general hacia ese objetivo comienza por la evaluación precisa de los parámetros energéticos y estructurales de sistemas de gran tamaño que, introducidos en ecuaciones cinéticas y de termodinámica estadística (o más a menudo, simulaciones

[†] Concretamente, el galardón les fue concedido por los siguientes motivos: “*to Walter Kohn for his development of the density-functional theory and to John Pople for his development of computational methods in quantum chemistry*”.

Tomado de: <http://www.nobel.se/chemistry/laureates/1998/press.html>. el 28/04/10

numéricas), conducen a cantidades macroscópicas que pueden ser comparadas directamente con los experimentos. En este respecto, los métodos y técnicas de QTC han desarrollado una herramienta importante en casi todas las áreas de la química y como remarcó recientemente Truhlar: “*los cálculos en sistemas complejos son la frontera actual de la Química Teórica*”².

Merece la pena aclarar que los conceptos Química Teórica y Química Computacional son diferentes aunque estén muy relacionados, la Química Teórica puede definirse como la descripción matemática de la química e incluye el uso de la Física para explicar o predecir fenómenos químicos, mientras que la Química Computacional utiliza los resultados de la primera, para calcular las estructuras y las propiedades de las moléculas³. El tratamiento teórico de estructuras químicas tiene como gran ventaja la capacidad de predicción y de interpretación de éstas, y en muchos casos resulta imposible llevar a cabo experimentos por la inestabilidad de las estructuras a estudiar, y en otros conviene diseñar un compuesto con unas características determinadas; lo que no resultaría posible muchas veces sin la utilización de los métodos y técnicas que proporciona la QTC, que permite el estudio de sistemas complejos, un ejemplo de ello es la caracterización de los estados de transición (TSs), o de ciertos intermedios cuya observación directa requiere tiempos de vida tan cortos que es prácticamente imposible detectarlos mediante técnicas espectroscópicas, aunque estas técnicas ya alcancen los femtosegundos (10^{-15} s)^{4,5} o incluso los attosegundos (10^{-18} s)⁶.

Existen diversas metodologías computacionales debidas tanto a que hay diferentes teorías que las fundamentan como a las distintas aproximaciones que de estas se realizan. Dichas aproximaciones son necesarias para resolver las complejas ecuaciones diferenciales que se plantean. Gracias a los avances tecnológicos obtenidos durante las pasadas décadas, que incluyen: microprocesadores cada vez más potentes y de menos coste, dispositivos de memoria y almacenamiento y clústeres de

computadoras con capacidades de cálculo y visualización muy avanzadas, a los químicos teóricos y computacionales se nos ha permitido usar conjuntamente resultados teóricos y experimentales para sugerir nuevos experimentos y simulaciones que nos ayudan a incrementar aún más nuestro conocimiento. Pero es preciso comprender los fundamentos teóricos que hay detrás de cada uno de los métodos computacionales que se emplean: el modo de asegurar que un resultado es correcto, dentro de los márgenes, es saber cuáles son las limitaciones del método. A su vez, el conjunto de estas limitaciones influirá en el proceso de definición del modelo, como descripción aproximada del sistema real a estudiar. En otras palabras, el estudio teórico de un sistema real conlleva al diseño de un modelo que sea capaz de describir con el mayor grado de exactitud posible el conjunto global de interacciones presentes en el sistema⁷.

En esta fase es preciso conocer las bondades y características del método de cálculo, ya que en función de éstas se realizará una elección u otra. La razón clave de por qué se utiliza la simulación por ordenador en el estudio de sistemas complejos, es que son pocas las propiedades de éstos que pueden ser observadas experimentalmente, mientras que con la simulación computacional es posible determinar, no solo promedios, sino también distribuciones y series de tiempo de cualquier cantidad definible. Así, la simulación por ordenador representa un complemento a la experiencia, y es una herramienta indispensable para interpretar datos experimentales, además puede ser usada para predecir propiedades bajo condiciones ambientales que son difíciles o costosas de realizar⁷.

Los programas de cálculo usados en la QTC comprenden diferentes métodos mecanocuánticos que resuelven la ecuación de Schrödinger molecular de forma aproximada, éstos pueden clasificarse en términos de su exactitud y del coste computacional necesarios para resolver las ecuaciones matemáticas. Los métodos que no incluyen parámetros empíricos en sus

ecuaciones se llaman *ab initio*, en los que las ecuaciones mecano-cuánticas se resuelven exactamente utilizando una forma aproximada de la función de onda.

En QTC, el esquema de cálculo Hartree-Fock, (HF)⁸ es un procedimiento iterativo autoconsistente (SCF, “*Self Consistent Field*”) para calcular la mejor solución monodeterminantal a la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo. Como consecuencia, calcula la energía de intercambio de forma exacta, pero no tiene en cuenta el efecto de la correlación electrónica. La correlación electrónica se introduce mediante la teoría de perturbaciones (MPn, n = 2, 3, 4), “coupled cluster” (CC), o procedimientos multiconfiguracionales (CASSCF/CASPT2). Cada uno contiene diversos procedimientos que usan diferentes variantes de la teoría, típicamente orientados al cálculo de una propiedad molecular concreta, o a simular lo más correctamente posible un conjunto especial de moléculas.

La abundancia de estos métodos es una prueba de que no hay uno sólo que sea ideal para todos los propósitos. Sin embargo estos métodos aproximados, aunque son bien conocidos y están disponibles en muchos programas, buscan el mejor compromiso en cada caso entre exactitud y coste computacional, ya que éste último crece rápidamente con el número de átomos y electrones de la molécula.

Un método diferente es la Teoría del Funcional de Densidad (DFT = “*Density Functional Theory*”), que es una teoría de la estructura electrónica que está escrita en términos de distribución de densidad electrónica, $\rho(\mathbf{r})$, en lugar de la función de onda, y que expresa la energía como un funcional de ésta, $E[\rho(\mathbf{r})]$. En ella es necesario utilizar un funcional de intercambio-correlación (XC) de la densidad electrónica. La DFT presenta una relación exactitud/coste elevada, y su coste computacional es comparable a métodos más simples como Hartree-Fock. Actualmente la QTC puede calcular con gran precisión las propiedades de moléculas de hasta unas cuantas docenas de

átomos usando la DFT. Los sistemas mayores, como moléculas con varios metales pesados, superficies, sistemas tridimensionales o enzimas, se tratan de forma variada. Se puede focalizar el interés en algunos átomos, y dejar que el resto sea representado por pseudopotenciales, cargas eléctricas puntuales, o campos de fuerzas clásicas. En muchos casos, los métodos basados en la DFT dan resultados satisfactorios (al compararlos con los datos experimentales o con métodos de mecánica cuántica más precisos) a un coste computacional relativamente bajo. Sin embargo, la DFT no consiguió un espacio significativo en la QC hasta los años 90, cuando se refinaron en gran medida las aproximaciones usadas en la teoría. Ahora la DFT es un método fundamental para los cálculos de estructura electrónica.

Una de las aproximaciones fundamentales en QC es la aproximación de Born-Oppenheimer, ABO⁹, en la que se separan los movimientos electrónico y nuclear, y de esta manera es posible descomponer el Hamiltoniano molecular en dos partes: una de ellas describe únicamente la parte nuclear y la segunda describe sólo la parte electrónica, pero a la vez esta depende de forma paramétrica de las coordenadas nucleares. De la utilización de la ABO surge el concepto de Superficie de Energía Potencial, SEP¹⁰. Sobre esta es posible localizar y caracterizar los puntos estacionarios asociados a los mínimos: reactivos, productos y posibles intermedios, y estructuras de transición (TS). De esta forma, el transcurso de una reacción química se puede describir a lo largo del camino de mínima energía, que une dichos puntos estacionarios¹¹. A partir de la ABO es posible obtener SEPs dependientes exclusivamente del movimiento nuclear y calcular parámetros cinéticos y termodinámicos de procesos químicos, por tanto la racionalización de la reactividad química se basa en el concepto de mecanismo de reacción y, desde un punto de vista teórico, el mecanismo de reacción está asociado con la SEP.

Para muchos sistemas dinámicos, el movimiento nuclear está confinado a una única superficie potencial, normalmente, la superficie asociada con el estado electrónico fundamental del sistema. Este es el esquema clásico de la reactividad que involucra un solo estado electrónico (SSR = “*Single-State Reactivity*”) y muchas reacciones químicas que tienen lugar en el estado electrónico fundamental son descritas adecuadamente dentro de la aproximación adiabática de Born-Oppenheimer¹²⁻¹⁴. Sin embargo, a veces, el comportamiento de ciertos reactivos está fuertemente influenciado por la presencia de múltiples estados electrónicos casi-degenerados energéticamente, y durante el transcurso de la reacción química, el sistema puede acceder a estos estados adaptándose a diferentes situaciones de enlace, es decir, que a lo largo del camino de reacción varias SEPs pueden estar involucradas y puede ocurrir una inversión de espín a lo largo del camino que conduce desde reactivos a productos. Esta situación fue denominada por Shaik y Schwarz¹⁵, como la reactividad química donde participan dos estados de espín (TSR = “*Two-State Reactivity*”). Recientemente, se ha ampliado el concepto de TSR a “*Multistate Reactivity*” (MSR)¹⁶ para explicar reacciones enzimáticas donde aparecen dos o más estados de multiplicidad de espín. Por tanto, la velocidad de la reacción puede estar limitada por una estructura de transición sobre la SEP para cada estado electrónico o por la velocidad de cruzamiento entre dos SEPs. En estos casos, la descripción teórica estándar de la reactividad química basada en la idea de la conservación de espín a largo del camino de reacción debe ser abandonada^{15,17,18}. Este hecho abre la posibilidad a un comportamiento no adiabático¹⁹ en el cual el camino de reacción más favorable no permanece en una única SEP mientras que el sistema evoluciona de reactivos a productos.

1.2. Reactividad química de complejos inorgánicos que implican dos estados electrónicos de distinta multiplicidad.

Aunque existe una gran cantidad de casos en la literatura de estudios teóricos de reacciones orgánicas, las investigaciones teóricas sobre compuestos que contienen metales de transición son menos frecuentes debido a la complejidad del sistema y a la necesidad de utilizar métodos de cálculo más avanzados y con mayores requisitos computacionales²⁰.

La capa de electrones *d* parcialmente llena de los centros metálicos domina la Química de los compuestos con metales de transición. Los átomos de metales de transición tienen electrones desapareados en esta capa, indicando configuraciones de alto espín. En presencia de ligandos, los orbitales *d* degenerados pueden optar por diferentes situaciones, lo cual resulta en configuraciones de bajo espín si la ganancia de energía al ocupar un orbital más bajo es lo suficientemente grande como para compensar la energía de apareamiento de los electrones. En muchos compuestos, sin embargo, la separación de los orbitales *d*, causada por el campo ligando, es intermedia en magnitud, y por tanto se encuentran configuraciones de alto y bajo espín a energías relativamente cercanas.

Durante una reacción química, si el campo ligando cambia, el estado fundamental de los productos puede tener un estado de espín diferente que el de los reactivos. A tales reacciones se les denomina prohibidas por el espín (*“Spin-forbidden”*) porque en ausencia de acoplamiento espín-orbita (AEO, *“spin-orbit coupling”*), el paso desde una SEP de un espín a otra de espín diferente es “prohibido”²¹.

Las reacciones prohibidas por el espín (o de espín-prohibido) son un subconjunto de una clase más amplia de procesos electrónicamente no adiabáticos, los cuales implican más de una SEP. Se puede considerar que estas reacciones deben cumplir con dos aspectos: (1) que el sistema alcance

una configuración donde la energía potencial de los dos estados de espín sea casi igual, y (2) que el AEO entre los estados de espín pueda causar el cambio de espín. En los casos en los que el AEO es fuerte, el requerimiento (2) se cumple fácilmente, por tanto las reacciones correspondientes no serán necesariamente más lentas comparadas con aquellas permitidas por el espín. Sin embargo, el requisito (1) puede dar lugar a reacciones químicas muy lentas, porque las SEPs de los dos estados pueden ser tan diferentes que ellas solamente se crucen a energías más bien altas, conduciendo a altas barreras de activación. La velocidad de la reacción dependerá por tanto de la fuerza del AEO y de donde haya un acercamiento energético entre las SEPs. Estas situaciones son conocidas desde hace tiempo debido a su importancia en fotoquímica. Así el fenómeno de fosforescencia que presentan algunos materiales es debido a la relativa baja eficiencia del proceso de cruzamiento entre SEPs de distinto espín electrónico (“*intersystem spin crossing*”, ISC)²². Sin embargo, estos procesos de ISC no son exclusivos de estados excitados.

En la Química de los metales de transición de reacciones prohibidas por el espín, el tipo de proceso mejor establecido, es el fenómeno conocido como cruce de espín (“*Spin Crossover*”)^{23,24}, los átomos de metal no enlazados tienen altos estados de espín, con ligandos que tienden a estabilizarlos a estados de bajo espín a través del campo ligando. La fuerza de este último puede ser modulada por la cuidadosa elección de los ligandos, así que es posible imaginar que con la adecuada elección de éstos y del metal, los estados de alto y bajo espín pueden ser formalmente isoenergéticos y por tanto degenerados energéticamente. En la práctica, los diferentes estados tendrían diferentes geometrías, por lo que los sistemas con un campo ligando perfectamente equilibrado son capaces de tener mínimos correspondientes a los distintos estados de espín, y estos pueden ser observados por separado. Debido a que la diferencia en la geometría puede ser más bien pequeña, las correspondientes SEPs pueden cruzarse a bajas energías, lo que conlleva a la

fácil interconversión de los estados²⁵. Este cruce de espín también ha sido observado en muchos sistemas bioinorgánicos²⁶.

Dado el papel fundamental de las reacciones de disociación y asociación del ligando en la Química Inorgánica y Organometálica, se ha considerado que estas son reacciones prohibidas por el espín, ya que implican un cambio en la esfera de coordinación del átomo de metal. Esto conlleva cambios en el campo ligando, y por tanto podrían estar acompañadas por un cambio de espín. La reacción de disociación de fosfina en complejos de Co es un buen ejemplo de tales procesos. Se ha sugerido u observado que hay muchas otras reacciones de disociación/asociación que ocurren con cambio de espín, en el caso concreto de la fosfina en estado singlete $\text{CpCo(PPh}_3)_2$ el cambio ocurre a través de un intermedio triplete $\text{CpCo(PPh}_3)_2$ ²⁷, lo que fue demostrado en un estudio computacional y se encontró que el singlete está ubicado a una energía considerablemente más alta²⁸.

La idea de que las reacciones prohibidas por el espín pueden llegar a ser más rápidas que sus relacionadas de bajo espín, ha recibido una considerable atención experimental y computacional²⁹. En otro estudio se observó la facilidad con la que se da el intercambio de ligandos en el complejo doblete $\text{CpMoCl}_2(\text{PR}_3)_2$, el cual se produce a través de un intermedio cuartete $\text{CpMoCl}_2(\text{PR}_3)_2$ ³⁰ pero los detalles del comportamiento de cruce solo se establecieron en un estudio posterior³¹.

Otra forma de asociación del ligando, es la llamada adición oxidativa, en la cual se da lugar a grandes cambios en las propiedades de coordinación del centro metálico involucrado y por tanto este proceso, como en su inverso la eliminación reductiva también implica, en muchos casos, cambio de espín. Los procesos de adición en los que se involucran enlaces C-H, son pasos clave en la funcionalización catalítica de alcanos y han sido extensamente estudiados experimentalmente debido a su gran potencial industrial³². Se ha encontrado que el CpIrCO y el CpRhCO se insertan eficientemente en los

enlaces C-H del metano, mientras que su congénere del primer grupo de la primera fila de los metales de transición CpCoCO no lo hace^{32,33}. Estudios computacionales han mostrado que los compuestos de Ir y Rh presentan estados fundamentales singlete, o energías de excitación muy bajas a estados singlete, mientras que los compuestos de Co son tripletes, lo que significa que debe producirse un cruce en el camino de inserción de las especies CpCoH(CO)(CH₃)³³.

La Química de oxidación, abarca una gama de procesos entre los que se incluyen óxidos metálicos. Debido a la pequeña extensión espacial de los orbitales *d* centrados en el metal, el apareamiento del espín en múltiples especies oxo es más bien débil, y conduce a energías similares para las configuraciones M=O de bajo espín y •M-O• de alto espín, los cuales tienen reactividades completamente diferentes. Dado este hecho, no es sorprendente que los procesos prohibidos por el espín sean particularmente comunes en este campo.

La síntesis orgánica requiere nuevos métodos de oxidación selectiva, que son ejemplos de reacciones prohibidas por el espín, tales como: la epoxidación de alquenos por catalizadores a base de Mn³⁴ y la química de oxidación de cloruro de cromilo CrO₂Cl₂^{35,36}. En biorgánica, los procesos de oxidación también han destacado la aparición de múltiples reacciones prohibidas por el espín, por ejemplo, en el desprendimiento de oxígeno fotosintético a base de Mn en el Fotosistema II³⁷ o la química de oxidación del citocromo P-450 a través de especies oxo-hierro³⁸.

Otra área en la que se ha investigado ampliamente sobre el efecto del espín es la reactividad química de los metales de transición en fase gas, en gran parte gracias a la inigualable posibilidad de llevar a cabo dichas experiencias en un estado químico específico. En nuestro grupo de investigación iniciamos el estudio sobre la influencia del espín en reactividad química³⁹, después analizamos las reacciones químicas de pequeños óxidos

metálicos, como el VO_2^+ , con alcanos, alquenos y alquinos, donde aparecen procesos de inversión de espín ya que los reactivos y productos presentan, estado fundamental, singlete y triplete, respectivamente⁴⁰⁻⁴³. Posteriormente estudiamos reordenamientos de anillos en Química orgánica⁴⁴, en sistemas como la artemisinina, donde está presente el átomo de Fe⁴⁵ y procesos catalíticos heterogéneos que tienen lugar sobre superficies de óxido de vanadio^{46,47} que transcurren con inversión de espín.

El estudio en fase gas de especies neutras, en general, ha abordado principalmente la química de pequeños sistemas moleculares como el $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ⁴⁸ y sus derivados. Se ha encontrado que en la recombinación de CO con $\text{Fe}(\text{CO})_4$ es prohibida por el espín⁴⁹. Por otra parte, la reactividad de complejos de Mo es relativamente desconocida desde el punto de vista mecanocuántico. Además del estudio mencionado antes sobre la disociación de ligandos, existen otros estudios teóricos, llevados a cabo también por el grupo de investigación en el que se desarrolló la presente tesis, de algunos complejos de oxo-diperoxo molibdeno (conocidos como complejos de Mimoun), en los que se estudiaron el efecto de la formación de enlaces de hidrógeno en su estructura molecular⁵⁰, sus estructuras electrónicas y moleculares⁵¹ y el mecanismo molecular de la oxidación sulfuros/sulfóxidos a sulfóxidos/sulfonas catalizado por este tipo de complejos⁵² y la razón de por qué los complejos de oxo y dioxo molibdeno oxidan quimio-selectivamente los centros sulfurados de sulfitos y sulfóxidos insaturados, en lugar del doble enlace para producir el correspondiente epóxido⁵³.

1.3. Estudio teórico de reactividad química en complejos de Mo

El objeto de la presente Tesis Doctoral lo constituye el estudio de la estructura y reactividad química de complejos de Mo con especial énfasis en

la participación de más de una SEP de distinta multiplicidad de espín. Los complejos de Mo tienen un gran interés catalítico tanto a nivel industrial como biológico, ya sea por su uso para eliminar azufre del petróleo, o como catalizadores para generar H₂ del agua, o al jugar un papel esencial en ciertas enzimas como son oxotransferasas (transferencia de un átomo de oxígeno) y nitrogenasas (fijación de nitrógeno molecular)⁵⁴⁻⁶⁰. Debido a la configuración electrónica d^0 del átomo de Mo, este puede presentar estados de oxidación desde 0 hasta 6, dando lugar a un gran número de sistemas que pueden ser tanto diamagnéticos como paramagnéticos con una gran variedad en el número y tipo de ligandos.

La posición del Mo a la izquierda de la tabla periódica indica que los complejos son deficitarios en electrones, siendo capaz de formar compuestos con 15, 16 y 17 electrones. Estas características de los compuestos organometálicos de Mo le convierten en un candidato ideal para la aparición de procesos ISC que pueden jugar un papel fundamental en el entendimiento de procesos catalíticos y constituye una parte de esta Tesis Doctoral.

El trabajo realizado en la presente Tesis aborda el estudio teórico de una serie de reacciones de complejos/clústeres de Mo en colaboración o en base a estudios experimentales, prestando especial atención a la posible aparición de procesos de cruzamiento de espín. Mediante el análisis de estos cuatro casos (capítulos 3-6) se pretende entender y racionalizar las reacciones químicas que conllevan presencia o ausencia de procesos de cruce entre SEPs de distinta multiplicidad. Esto nos permitirá analizar y predecir estas situaciones en reactividad química y utilizarlas para el diseño de nuevas reacciones catalíticas a través de estados excitados accesibles en condiciones térmicas. Los capítulos que conforman la Tesis son los siguientes:

1.3.1. Eliminación reductora de dihidrogeno inducida oxidativamente.

La oxidación mono-electrónica de compuestos que contienen dos ligandos mono-electrónicos $[M(X)(Y)]$ puede producir la eliminación reductora de X-Y (“*oxidatively induced reductive elimination*”, *OIRE*). Se ha demostrado con toda claridad que esta reacción ocurre en complejos dialquilo $[M(R)_2]$ para dar el producto orgánico R-R, así como $[M]^+$ ⁶¹⁻⁶⁵. Cuando $X=Y=H$, el proceso conlleva la producción de H_2 . La oxidación de un complejo poli-hidruro $[MH_n]$ produce un isómero no clásico $[MH_{n-2}(H_2)]$ ^{+66,67}. De hecho, la oxidación de complejos polihidruro con frecuencia provoca el desprendimiento de dihidrogeno⁶⁸, pero no ha sido posible identificar claramente este isómero debido a la inestabilidad del intermedio polihidruro oxidado y a sus múltiples rutas de descomposición⁶⁵.

Recientemente, el grupo del Prof. Rinaldo Poli consiguió sintetizar y caracterizar un raro complejo hidruro de Mo de 15 electrones (IV, en la Figura 1.1) protegido estéricamente, al utilizar ligandos muy voluminosos en el anillo, en cuyo mecanismo debe tener lugar un proceso de inversión de espín^{65,69}.

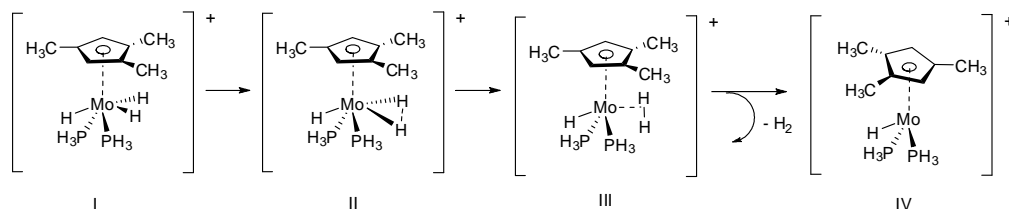


Figura 1.1. Representación esquemática del mecanismo de reacción en la síntesis de un complejo hidruro de molibdeno de 15 electrones.

Estos complejos son importantes porque pueden liberar el H_2 que contienen, lo que supone una posible alternativa para almacenarlo⁷⁰, y además se emplean en catálisis industrial⁷¹. Es fundamental tener un conocimiento

completo de las causas del proceso de inversión de espín y sus implicaciones en los mecanismos de descomposición y comprender cómo pueden ser selectivamente afectados por el entorno, ya sean los ligandos u otros parámetros externos. El tipo de complejos estudiados juegan papeles importantes en etapas intermedias de procesos catalíticos enzimáticos durante las cuales la caracterización es extremadamente complicada. De esta forma este caso de estudio constituye un ejemplo de la relevancia del proceso de cruce entre sistemas y sus implicaciones en catálisis química.

1.3.2. Influencia del ángulo de plegamiento del ligando “pterin” en la reactividad de enzimas que contienen molibdeno.

Las molibdenoenzimas son capaces de catalizar la oxidación de sus sustratos, aldehídos o xantinas entre otros. Este tipo de enzimas no son muy numerosas en la naturaleza, pero recientemente se ha descubierto que juegan un papel fundamental en los ciclos metabólicos de nitrógeno, carbono y azufre. Se han identificado tres familias de enzimas formadas por Mo mononuclear⁵⁵: xantina oxidasa (XO), sulfito oxidasa (SO) y dimetil sulfóxido (DMSO) reductasa (ver Figura 1.2):

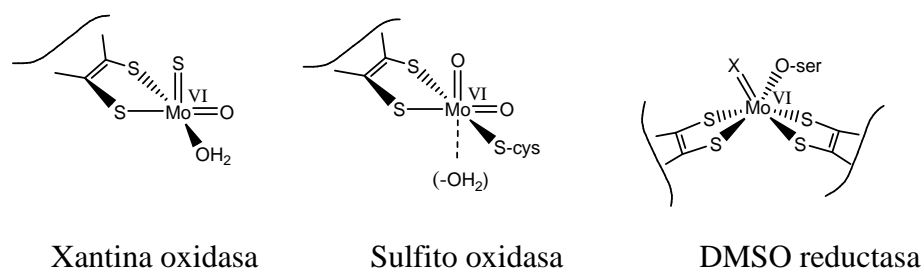


Figura 1.2 Prototipo de las tres familias de enzimas molibdeno mononuclear ($X = O, S$ or Se).

Todas ellas presentan un centro activo formado por un átomo de Mo unido al cofactor “pterin” (ver Figura 1.3).

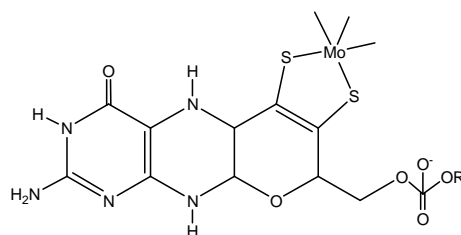


Figura 1.3. Estructura básica del complejo de Mo con el cofactor pterin

Estudios teóricos previos sobre estas enzimas han producido trabajos que abarcan desde los posibles mecanismos de reacción⁷²⁻⁷⁵ pasando por la influencia del ángulo de plegamiento del ligando “pterin” en su reactividad^{76,77}, hasta indicaciones acerca de cuáles grupos funcionales deben incluirse en la modelización del sitio activo de las molibdeno-enzimas⁷⁸. Pero ninguno de ellos considero la existencia de inversión del espín.

Ha resultado de gran interés observar que la conformación de la unidad molibdeno-ditioleno es diferente para los estados oxidado y reducido de compuestos modelo y enzimas⁷⁷. La variación del ángulo de plegamiento del ligando ditioleno (rico en electrones) es debido al solapamiento de los orbitales *p* de los azufres con un orbital de tipo *d* vacío del Mo. Esta interacción entre orbitales modularía la reactividad del complejo. Pero lo más interesante fue el estudio de procesos de cruzamiento de espín durante este cambio conformacional, lo que abre nuevas rutas de reactividad química sobre diferentes SEPs.

Para llevar a cabo este estudio se recurrió al uso de modelos que representaran el sitio activo de las enzimas. La utilización de modelos permite el cálculo de las propiedades, que deben ser semejantes a las de los sistemas reales. Esto es, las simplificaciones y/o aproximaciones que se utilizan para

construir el modelo deben servir para calcular estas propiedades. De la selección y del estudio de un buen modelo pueden extraerse conclusiones válidas. Así en el trabajo de Kirby⁷⁹ se examina, en términos generales, algunos de los problemas implicados en el diseño de imitaciones enzimáticas (enzyme mimics) con especial énfasis en la eficiencia de la catálisis.

1.3.3. Disociación en fase gas de clústeres trinucleares de Molibdeno (Mo_3S_7 y Mo_3S_4) con ligandos 1,2-bencenoditiolato (bdt).

El empleo de técnicas de espectrometría de masas (EM) combinadas con estudios teóricos ha resultado ser de gran interés en la caracterización de especies químicas a través de procesos de fragmentación y asociación dando lugar a la determinación de múltiples mecanismos moleculares de reactividad entre dos estados electrónicos^{80,81}. Siguiendo esta metodología en el quinto capítulo se aborda la fragmentación observada experimentalmente para los clústeres dianiónicos ricos en azufre $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{bdt})_3]^{2-}$ y $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{bdt})_3]^{2-}$ (bdt=1,2-bencenoditiolato). Estas especies experimentan distintos procesos de fragmentación dependiendo del tipo de ligando externo coordinado a los átomos de molibdeno (ditioleno o bromuro) o de la presencia o no de azufres en posición ecuatorial. La parte experimental de este estudio fue llevada a cabo por el grupo de la Profesora Rosa Llusar empleando la técnica de ionización por electrospray (ESI)⁸²⁻⁸⁷, que es una técnica utilizada en espectrometría de masas, para generar iones en fase gas. La técnica de disociación por colisión inducida (“*collision induced dissociation*”, CID) se uso para estudiar la reactividad de estos complejos. Experimentalmente se encontró que el $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{bdt})_3]^{2-}$ sufre dos reacciones redox internas inducidas, mientras que su homólogo reducido $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{bdt})_3]^{2-}$ no lo hace, bajo condiciones de reacción idénticas. Para entender mejor el posible mecanismo

de fragmentación de estas especies se estudio el compuesto bromado $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_6]^{2-}$, mostrando que primero se produce una ruptura heterolítica del enlace Mo-Br y en una segunda etapa se separa el S_2 a través de una reacción redox interna inducida. Aunque la pérdida de S_2 , al igual que sucede con O_2 , supone un proceso de intercambio de espín, los mecanismos de reacción para las fragmentaciones observadas (pérdida de S_2) propuestos descartan la participación de más de una SEP en los procesos de ruptura/formación de enlaces Mo-S. Conviene destacar que el proceso de fragmentación estudiado es análogo a la formación de la unidad pterin caracterizada por un ligando ditioleno coordinado con Mo, la cual constituye el centro activo de la mayoría de las molibdeno-enzimas, cuya actividad catalítica permanece desconocida en la actualidad ⁸⁸.

1.3.4. Adición de Ácido Fórmico al complejo $[\text{Mo}^{\text{V}}(\text{O})(\text{Q})(\text{bdt})]^-$ (Q=O,S,Se)

En colaboración con el grupo de Materiales Moleculares de la Profesora Llusar, se llevó a cabo la caracterización del mecanismo de reacción para el proceso de asociación entre un complejo mononuclear de Mo con un ligando ditioleno y ácido fórmico. Con base en observaciones de las velocidades relativas en la cinética de reacción en fase gas entre el aldehído y el complejo $[\text{Mo}^{\text{V}}(\text{O})(\text{Q})(\text{bdt})]^-$ (Q= O, S, Se; bdt = 1,2-bencenoditiolato), para producir un compuesto análogo al sitio activo de la xantina oxidasa (XO), dos mecanismos de reacción competitivos, de naturaleza concertada, fueron propuestos para explicar los resultados obtenidos experimentalmente.

Los aniones fueron generados por la disociación del dianión $[\text{Mo}^{\text{VI}}(\text{O})(\text{Q})(\text{bdt})_2]^{2-}$ (Q= O, S, Se; bdt = 1,2-bencenoditiolato) usando Ionización por Electrospray (ESI), y en una segunda etapa se estudio la

reacción del ácido fórmico con el anión generado en la primera. Los valores de las constantes de velocidad relativas indican que la adición del ácido fórmico es más efectiva según el orden: $\text{Mo(O)}_2 > \text{Mo(O)(S)} > \text{Mo(O)(Se)}$.

El análisis de las SEPs por medio de métodos DFT nos permitió caracterizar geométrica y electrónicamente todas las especies implicadas en la síntesis del análogo de la XO, y se propusieron dos mecanismos competitivos, correspondientes a adiciones [2+2] y [4+2].

En este estudio también se descartó la participación de estados de distinto espín en las reacciones observadas. Sin embargo, el análisis de la dependencia de la energía de los orbitales moleculares frontera respecto al valor del ángulo de plegamiento del ligando “pterin” sugiere la posible aparición de especies de alto espín en compuestos mononucleares como se estudio en el capítulo cuatro.

Los siguientes capítulos de esta Tesis Doctoral se han organizado de la siguiente manera: en el capítulo 2 se exponen los fundamentos teóricos y las bases de las metodologías empleadas, así como los métodos utilizados para la realización de los cálculos. A continuación, en los capítulos 3-6 se presentan y exponen los resultados obtenidos así como la discusión de los mismos, las conclusiones se resumen en el capítulo 7 y finalmente en el anexo se incluyen los artículos derivados de estos estudios.

1.4. Referencias Bibliográficas

- (1) Johnson, M. A. *Nature Chemistry* 2009, *1*, 8-9.
- (2) Truhlar, D. G. *Journal of the American Chemical Society* 2008, *130*, 16824-16827.
- (3) Yound, D. *Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real World Problems* New York, 2001; Vol. xxvi.

- (4) Zewail, A. H. In *Femtosecond Chemistry*; VCH Publishers, Inc.: New York, 1994.
- (5) Zewail, A. H. In *Femtochemistry & Femtobiology*; World Scientific: Singapore, 1998.
- (6) Bhattacharjee, Y. *Nature* 2001, *412*, 474-476.
- (7) van Gunsteren, W. F.; Bakowies, D.; Baron, R.; Chandrasekhar, I.; Christen, M.; Daura, X.; Gee, P.; Geerke, D. P.; Glattli, A.; Hunenberger, P. H.; Kastenholz, M. A.; Ostenbrink, C.; Schenk, M.; Trzesniak, D.; van der Vegt, N. F. A.; Yu, H. B. *Angewandte Chemie-International Edition* 2006, *45*, 4064-4092.
- (8) Hartree, D. R.; Hartree, W. *Proceeding of Royal Society* 1927.
- (9) Born, M.; Oppenheimer, R. *Annalen Der Physik* 1927, *84*, 0457-0484.
- (10) Sutcliffe, B. T. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* 1995, *341*, 217-235.
- (11) Kraka, E.; Cremer, D. *Accounts of Chemical Research* 2010, *43*, 591-601.
- (12) Levine, R. D.; Bernstein, R. B. *Molecular Reaction Dynamics and Chemical Reactivity*; Oxford University Press: New York, 1987.
- (13) Bowman, J. M.; Schatz, G. C. *Annual Review of Physical Chemistry* 1995, *46*, 169-195.
- (14) Truhlar, D. G.; Garrett, B. C.; Klippenstein, S. J. *Journal of Physical Chemistry* 1996, *100*, 12771-12800.
- (15) Schroder, D.; Shaik, S.; Schwarz, H. *Accounts of Chemical Research* 2000, *33*, 139-145.
- (16) Shaik, S.; Hirao, H.; Kumar, D. *Accounts of Chemical Research* 2007, *40*, 532-542.
- (17) Plattner, D. A. *Angewandte Chemie-International Edition* 1999, *38*, 82-86.
- (18) Armentrout, P. B. *Science* 1991, *251*, 175-179.
- (19) Yarkony, D. R. *Journal of Physical Chemistry* 1996, *100*, 18612-18628.
- (20) Wolfram K.; Holthausen, M. C. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, 2001.
- (21) Harvey, J. N. In *Computational Organometallic Chemistry*; Cundari, T. R., Ed.; Marcel Dekker, Inc.: New York, 2001.

-
- (22) Harvey, J. N.; Poli, R.; Smith, K. M. *Coordination Chemistry Reviews* 2003, 238, 347-361.
- (23) Konig, E.; Ritter, G.; Kulshreshtha, S. K. *Chemical Reviews* 1985, 85, 219-234.
- (24) Gutlich, P.; Goodwin, H. A.; Hendrickson, D. N. *Angewandte Chemie-International Edition in English* 1994, 33, 425-427.
- (25) Beattie, J. K. *Advances in Inorganic Chemistry* 1988, 32, 1-53.
- (26) Barkigia, K. M.; Nelson, N. Y.; Renner, M. W.; Smith, K. M.; Fajer, J. *Journal of Physical Chemistry B* 1999, 103, 8643-8646.
- (27) Janowicz, A. H.; Bryndza, H. E.; Bergman, R. G. *Journal of the American Chemical Society* 1981, 103, 1516-1518.
- (28) Poli, R.; Smith, K. M. *European Journal of Inorganic Chemistry* 1999, 877-880.
- (29) Poli, R. *Accounts of Chemical Research* 1997, 30, 494-501.
- (30) Cole, A. A.; Fettinger, J. C.; Keogh, D. W.; Poli, R. *Inorganica Chimica Acta* 1995, 240, 355-366.
- (31) Smith, K. M.; Poli, R.; Harvey, J. N. *New Journal of Chemistry* 2000, 24, 77-80.
- (32) Arndtsen, B. A.; Bergman, R. G.; Mobley, T. A.; Peterson, T. H. *Accounts of Chemical Research* 1995, 28, 154-162.
- (33) Siegbahn, P. E. M. *Journal of the American Chemical Society* 1996, 118, 1487-1496.
- (34) Linde, C.; Akermark, B.; Norrby, P. O.; Svensson, M. *Journal of the American Chemical Society* 1999, 121, 5083-5084.
- (35) Torrent, M.; Deng, L. Q.; Ziegler, T. *Inorganic Chemistry* 1998, 37, 1307-1314.
- (36) Limberg, C.; Koppe, R. *Inorganic Chemistry* 1999, 38, 2106-2116.
- (37) Siegbahn, P. E. M.; Crabtree, R. H. *Journal of the American Chemical Society* 1999, 121, 117-127.
- (38) Shaik, S.; Filatov, M.; Schroder, D.; Schwarz, H. *Chemistry-a European Journal* 1998, 4, 193-199.
- (39) Perez, P.; Andres, J.; Safont, V. S.; Tapia, O.; Contreras, R. *Journal of Physical Chemistry A* 2002, 106, 5353-5357.
-

- (40) Gracia, L.; Andres, J.; Safont, V. S.; Beltran, A. *Organometallics* 2004, 23, 730-739.
- (41) Gracia, L.; Polo, V.; Sambrano, J. R.; Andres, J. *Journal of Physical Chemistry A* 2008, 112, 1808-1816.
- (42) Gracia, L.; Sambrano, J. R.; Andres, J.; Beltran, A. *Organometallics* 2006, 25, 1643-1653.
- (43) Gracia, L.; Sambrano, J. R.; Safont, V. S.; Calatayud, M.; Beltran, A.; Andres, J. *Journal of Physical Chemistry A* 2003, 107, 3107-3120.
- (44) Gonzalez-Navarrete, P.; Coto, P. B.; Polo, V.; Andres, J. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2009, 11, 7189-7196.
- (45) Moles, P.; Oliva, N.; Safont, V. S. *Journal of Physical Chemistry A* 2006, 110, 7144-7158.
- (46) Gonzalez-Navarrete, P.; Gracia, L.; Calatayud, M.; Andres, J. *Journal of Physical Chemistry C*, 114, 6039-6046.
- (47) González-Navarrete, P.; Gracia, L.; Calatayud, M.; Andrés, J. *Journal of Computational Chemistry*, 9999, NA.
- (48) Leadbeater, N. *Coordination Chemistry Reviews* 1999, 188, 35-70.
- (49) Seder, T. A.; Ouderkirk, A. J.; Weitz, E. *Journal of Chemical Physics* 1986, 85, 1977-1986.
- (50) Sensato, F. R.; Cass, Q. B.; Longo, E.; Zukerman-Schpector, J.; Custodio, R.; Andres, J.; Hernandez, M. Z.; Longo, R. L. *Inorganic Chemistry* 2001, 40, 6022-6025.
- (51) Sensato, F. R.; Custodio, R.; Cass, Q. B.; Long, E.; Hernandez, M. Z.; Longo, R. L.; Andres, J. *Journal of Molecular Structure-Theochem* 2002, 589, 251-264.
- (52) Sensato, F. R.; Custodio, R.; Longo, E.; Safont, V. S.; Andres, J. *Journal of Organic Chemistry* 2003, 68, 5870-5874.
- (53) Sensato, F. R.; Custodio, R.; Longo, E.; Safont, V. S.; Andres, J. *European Journal of Organic Chemistry* 2005, 2406-2415.
- (54) Karunadasa, H. I.; Chang, C. J.; Long, J. R. *Nature*, 464, 1329-33.
- (55) Hille, R. *Chemical Reviews* 1996, 96, 2757-2816.
- (56) Enemark, J. H.; Cooney, J. J. A. *Chemical Reviews* 2004, 104, 1175-1200.

-
- (57) Foerster, S.; Stein, M.; Brecht, M.; Ogata, H.; Higuchi, Y.; Lubitz, W. *Journal of the American Chemical Society* 2003, *125*, 83-93.
- (58) Igarashi, R. Y.; Laryukhin, M.; Dos Santos, P. C.; Lee, H. I.; Dean, D. R.; Seefeldt, L. C.; Hoffman, B. M. *Journal of the American Chemical Society* 2005, *127*, 6231-6241.
- (59) Gloaguen, F.; Lawrence, J. D.; Rauchfuss, T. B. *Journal of the American Chemical Society* 2001, *123*, 9476-9477.
- (60) Mejia-Rodriguez, R.; Chong, D. S.; Reibenspies, J. H.; Soriaga, M. P.; Darensbourg, M. Y. *Journal of the American Chemical Society* 2004, *126*, 12004-12014.
- (61) Morrell, D. G.; Kochi, J. K. *Journal of the American Chemical Society* 1975, *97*, 7262-7270.
- (62) Tsou, T. T.; Kochi, J. K. *Journal of the American Chemical Society* 1978, *100*, 1634-1635.
- (63) Lau, W.; Huffman, J. C.; Kochi, J. K. *Organometallics* 1982, *1*, 155-169.
- (64) Pedersen, A.; Tilset, M. *Organometallics* 1993, *12*, 56-64.
- (65) Poli, R. *Recent Advances in Hydride Chemistry* 2001, 139-188.
- (66) Zlota, A. A.; Tilset, M.; Caulton, K. G. *Inorganic Chemistry* 1993, *32*, 3816-3821.
- (67) Pedersen, A.; Tilset, M. *Organometallics* 1994, *13*, 4887-4894.
- (68) Costello, M. T.; Walton, R. A. *Inorganic Chemistry* 1988, *27*, 2563-2564.
- (69) Baya, M.; Houghton, J.; Daran, J. C.; Poli, R. *Angewandte Chemie-International Edition* 2007, *46*, 429-432.
- (70) Maeland, A. J. *Recent Advances in Hydride Chemistry* 2001, 531-556.
- (71) Parshall, G. W. *Homogeneous Catalysis: The Applications and Chemistry of Catalysis by Soluble Transition Metal Complexes* New York, 1980.
- (72) Voityuk, A. A.; Albert, K.; Romao, M. J.; Huber, R.; Rosch, N. *Inorganic Chemistry* 1998, *37*, 176-180.
- (73) Ilich, P.; Hille, R. *Journal of Physical Chemistry B* 1999, *103*, 5406-5412.
- (74) McNaughton, R. L.; Helton, M. E.; Cosper, M. M.; Enemark, J. H.; Kirk, M. L. *Inorganic Chemistry* 2004, *43*, 1625-1637.
-

- (75) Metz, S.; Thiel, W. *Journal of the American Chemical Society* 2009, *131*, 14885-14902.
- (76) Joshi, H. K.; Enemark, J. H. *Journal of the American Chemical Society* 2004, *126*, 11784-11785.
- (77) Joshi, H. K.; Cooney, J. J. A.; Inscore, F. E.; Gruhn, N. E.; Lichtenberger, D. L.; Enemark, J. H. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 2003, *100*, 3719-3724.
- (78) Ryde, U.; Schulzke, C.; Starke, K. *Journal of Biological Inorganic Chemistry* 2009, *14*, 1053-1064.
- (79) Kirby, A. J. *Angewandte Chemie-International Edition in English* 1996, *35*, 707-724.
- (80) Schwarz, H. *International Journal of Mass Spectrometry* 2004, *237*, 75-105.
- (81) O'Hair, R. A. J. *Chemical Communications* 2006, 1469-1481.
- (82) Coronado, E.; Feliz, M.; Forment-Aliaga, A.; Gomez-Garcia, C. J.; Llusar, R.; Romero, F. M. *Inorganic Chemistry* 2001, *40*, 6084-+.
- (83) Forment-Aliaga, A.; Coronado, E.; Feliz, M.; Gaita-Arino, A.; Llusar, R.; Romero, F. M. *Inorganic Chemistry* 2003, *42*, 8019-8027.
- (84) Gerasko, O. A.; Mainicheva, E. A.; Naumova, M. I.; Yurjeva, O. P.; Alberola, A.; Vicent, C.; Llusar, R.; Fedin, V. P. *European Journal of Inorganic Chemistry* 2008, 416-424.
- (85) Guillamon, E.; Llusar, R.; Pozo, O.; Vicent, C. *International Journal of Mass Spectrometry* 2006, *254*, 28-36.
- (86) Llusar, R.; Sorribes, I.; Vicent, C. *Journal of Cluster Science* 2009, *20*, 177-192.
- (87) Vicent, C.; Feliz, M.; Llusar, R. *Journal of Physical Chemistry A* 2008, *112*, 12550-12558.
- (88) Schwarz, G.; Mendel, R. R.; Ribbe, M. W. *Nature* 2009, *460*, 839-847.

Capítulo 2

2. Métodos teóricos y computacionales

Como ya hemos descrito brevemente en la introducción, las herramientas que ofrece la QTC para el tratamiento de problemas químicos son múltiples y es necesario seleccionar la más adecuada para cada problema. Debido a las características de los sistemas objeto de esta Tesis, se hace necesario el cálculo tanto del estado fundamental como del primer estado excitado de distinta multiplicidad, así como la localización y caracterización de TSs y de puntos de cruce entre sistemas de distinto espín. Por todo ello se han de utilizar aquellos métodos y técnicas de la QTC más adecuadas y descartar otras que, en principio, proporcionarían resultados más exactos. En este capítulo se hace un breve resumen de cada una de las metodologías para resolver aproximadamente la ecuación de Schrödinger, haciendo énfasis en la DFT, debido a que fue la que se utilizó en este trabajo. El capítulo concluye con una breve descripción técnica de los programas de cálculo empleados.

2.1 Consideraciones generales

La aplicación de la mecánica cuántica al estudio de sistemas químicos se basa en la resolución de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo para un sistema formado por núcleos y electrones. Dicha ecuación puede expresarse como:

$$\hat{H} \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_M) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_M) \quad (2.1)$$

para un sistema formado por N electrones dependientes de \mathbf{r} y M núcleos dependientes de \mathbf{R} . El operador Hamiltoniano \hat{H} comprende todas las contribuciones a la energía para electrones y núcleos (energía cinética \hat{T} y

energía potencial \hat{V}), siendo $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ la función de onda asociada al estado en el cual se encuentra el sistema. La resolución analítica de dicha ecuación no es posible, por lo que se debe recurrir a diferentes aproximaciones. La primera de ellas, aplicable cuando el término de energía potencial en el Hamiltoniano no es función del tiempo, conduce a la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo y a sus soluciones se denominan estados estacionarios.

$$\hat{H} \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_M) = E \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_M) \quad (2.2)$$

La resolución de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo sigue siendo compleja. Generalmente se utiliza la ABO¹ basada en el hecho de que la masa de los protones y neutrones que constituyen el núcleo es mucho mayor a la masa de los electrones. Por lo tanto, se puede considerar que el movimiento de unos y otros difieren considerablemente y que se pueden desacoplar. Los electrones se encuentran en equilibrio adiabático respecto a las posiciones instantáneas de los núcleos, y ambas contribuciones pueden separarse en la función de onda. Los núcleos se pueden describir como partículas clásicas, debido a su gran masa con respecto a la de los electrones, y la energía total del sistema depende de sus posiciones,

$$E = T_{Nuc} + V_{Nuc-Nuc} + E_{el} \quad (2.3)$$

La ecuación (2.3) incluye la energía cinética de los núcleos T_{Nuc} , la energía de interacción clásica entre los núcleos $V_{Nuc-Nuc}$, y la energía de los electrones E_{el} . Los dos primeros términos pueden calcularse con facilidad, sin embargo obtener E_{el} es más complicado. Para ello se debe resolver la ecuación de Schrödinger únicamente para los electrones con una dependencia paramétrica de las posiciones de los núcleos:

$$\hat{H}_{el}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M) \Psi_{el}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M) = E_{el}(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M) \Psi_{el}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M) \quad (2.4)$$

El Hamiltoniano electrónico, \hat{H}_{el} , contiene las diferentes contribuciones a la energía electrónica; energía cinética de los electrones T_e , interacción electrón-electrón V_{ee} , y la energía potencial de los electrones en el campo creado por los núcleos V_{Ne} . El término de interacción electrón-electrón, también llamado repulsión de Coulomb, no permite una separación de variables, por lo que la ecuación (2.4) debe resolverse por métodos aproximados. E_{el} es la energía asociada a la función propia $\Psi_{el}(\mathbf{r};\mathbf{R})$ del Hamiltoniano electrónico \hat{H}_{el} . En la mayoría de los casos solo se estudia el estado electrónico asociado al nivel de energía más bajo, que recibe el nombre de estado fundamental, y permite determinar propiedades estructurales, energéticas y de reactividad del sistema.

En el marco de los métodos mecanocuánticos, se pueden distinguir dos estrategias diferentes para solucionar la ecuación (2.4). La primera contiene a los llamados métodos basados en la función de onda y consiste en resolver de manera aproximada dicha ecuación a través de la función de onda Ψ_{el} . La segunda está basada en la DFT^{2,3}, y consiste en el estudio de las propiedades del sistema a través de su densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$, evitando la determinación explícita de la función de onda electrónica Ψ_{el} .

2.2 Métodos basados en la función de onda

La aproximación más sencilla para resolver sin parámetros externos la ecuación de Schrödinger es el método Hartree-Fock (HF)^{4,5} y se considera como el punto de partida habitual para tratamientos más elaborados y precisos. La aproximación HF asume que la función Ψ_{el} puede expresarse como un producto antisimetrizado, por medio de un determinante de Slater, de funciones monoeléctricas $\varphi(\mathbf{r}_j)$, denominadas espín-orbitales moleculares.

Para simplificar, a estas funciones las llamaremos orbitales moleculares (OM), aunque estrictamente hablando tan solo sea la componente espacial de estas funciones. Una vez resuelta la ecuación de Schrödinger de forma autoconsistente, se obtiene un conjunto de OM que minimizan la energía total, cada uno de ellos con una energía ε_i asociada.

En general, el método HF es útil para describir cualitativamente sistemas para los cuales la aproximación monoconfiguracional es un buen punto de partida. Estos incluyen la mayoría de sistemas de capa cerrada en su geometría de equilibrio, para los cuales se puede predecir con cierta exactitud sus parámetros geométricos, las frecuencias de vibración y los momentos bipolares. Esto permite el uso de los OMs para la interpretación de fenómenos químicos. Sin embargo, desde un punto de vista cuantitativo, la aproximación HF dista mucho de ser un método exacto, denominándose energía de correlación ($E_{corr} = E_{exacta} - E_{HF}$) a la diferencia entre la energía exacta y la energía obtenida mediante el método HF. Dos aproximaciones introducidas en el método HF son las causas de la energía de correlación. La primera está directamente relacionada con la sustitución de las repulsiones interelectrónicas instantáneas entre N electrones por una repulsión entre dos partículas, un electrón y el campo promedio creado por el resto de (N-1) electrones. La principal consecuencia es que el movimiento individual de los electrones no está correlacionado, es decir, para describir uno de los electrones del sistema no se tienen en cuenta explícitamente las posiciones instantáneas y velocidades del resto de electrones. La energía de correlación debida a esta aproximación se llama correlación dinámica. La segunda fuente de error es considerable para sistemas con dos o más configuraciones electrónicas (pseudo-) degeneradas y la energía de correlación proveniente de esta deficiencia se denomina no dinámica o estática.

A lo largo de los años se han propuesto un gran número de mejoras a la aproximación HF con el fin de incluir los efectos de correlación en el

tratamiento teórico de los sistemas estudiados. En los sistemas para los cuales el método HF es un buen punto de partida, la mejora conceptualmente más simple corresponde al método de interacción de Configuraciones (“*Configuration Interaction*”, *CI*)⁴. Este método consiste en expresar la función de onda electrónica como una combinación lineal de diferentes configuraciones electrónicas utilizando el resultado obtenido con el método HF:

$$\Psi_{CI} = c_0 \Psi_{HF} + \sum_S c_S \Psi_S + \sum_D c_D \Psi_D + \dots \quad (2.5)$$

Siendo Ψ_{CI} la nueva función de onda correlacionada y $\Psi_S, \Psi_D \dots$ son las funciones de onda correspondientes a mono, diexcitaciones, etc. Si todas las posibles excitaciones fueran incluidas en el cálculo (*Full CI*, *FCI*), Ψ_{CI} sería la función de onda exacta del sistema. Obviamente, este método solo se puede aplicar a sistemas pequeños, en otros casos la expansión de configuraciones electrónicas debe truncarse. Una aproximación habitual consiste en incluir solo las excitaciones simples y dobles (*CISD*). La aproximación *CISD* es útil para sistemas pequeños y medianos, pero a medida que aumenta el tamaño del sistema el método recupera cada vez menos energía de correlación. La introducción de excitaciones triples y cuádruples produce una mejora substancial de los resultados, pero su uso está restringido a sistemas muy pequeños. Otros métodos importantes capaces de recuperar los efectos de correlación a partir de una función de onda HF son los siguientes; “*Coupled Electron Pair Approximation*” (*CEPA*)^{4,6}, de pares acoplados o “*Coupled Cluster*”^{5,7}, y Teoría de Perturbaciones Møller-Plesset (*MP*)^{4,5,8}.

Para recuperar la energía de correlación no dinámica, la cual es de gran importancia para sistemas degenerados o pseudo-degenerados, el empleo de estados excitados elaborados a partir de la solución HF es incorrecto para

la construcción de la función de onda multiconfiguracional, siendo necesario optimizar los OMs para cada uno de los estados excitados considerados. En este caso, la aproximación más inmediata es el método *Multi-Configurational Self Consistent Field* (MCSCF)⁹. Este método se basa en la elección de algunas configuraciones electrónicas importantes para describir el sistema, de tal forma que la función de onda MCSCF se expresa como:

$$\Psi_{MCSCF} = \sum_I^K C_I \Psi_I \quad 2.6)$$

dónde las funciones Ψ_I son las funciones de onda correspondientes a las diferentes configuraciones K, expresadas como determinantes de Slater. La base del método MCSCF consiste en resolver la ecuación de Schrödinger (ecuación 2.4) para una función de onda construida según la ecuación (2.6). En el caso de que las configuraciones más importantes estén incluidas en Ψ_{MCSCF} , este método es capaz de recuperar la mayor parte de la correlación no dinámica. Sin embargo, es incapaz de recuperar la correlación dinámica, a menos que se incluya un gran número de configuraciones. El método “*Complete Active Space Self Consistent Field*” (CASSCF)^{9,10} permite simplificar la elección de las configuraciones que se deben incluir para conseguir una función Ψ_{MCSCF} apropiada. Este método se basa en la elección de un espacio activo (CAS), que consiste en considerar aquellas configuraciones electrónicas formadas por una selección de orbitales ocupados y vacantes de interés. De esta forma, la elección no se hace en referencia a las configuraciones a incluir, sino respecto a los electrones y orbitales del CAS siendo más intuitivo desde un punto de vista químico. De nuevo, a menos que el CAS escogido sea suficientemente grande, las funciones CASSCF no son capaces de recuperar la energía de correlación dinámica.

Los métodos multiconfiguracionales descritos pueden mejorarse mediante la recuperación de la energía de correlación dinámica. El método “*Multi-Reference CI*” (MRCI), que es equivalente al método CI comentado anteriormente, pero partiendo de una función MCSCF. De forma similar al método CI, se construyen excitaciones para las diferentes configuraciones de la función Ψ_{MCSCF} , debiendo truncarse la expansión en algún punto. Generalmente ello suele hacerse incluyendo en la función Ψ_{MRCI} tan solo las mono y diexcitaciones, lo que da lugar al método SD-MRCI. Este método tiene un coste computacional muy elevado, por lo que su uso queda restringido a sistemas pequeños. Existen varias aproximaciones más prácticas a la hora de estudiar sistemas de mediano y gran tamaño, una de las más exitosas es el método “*Complete Active Space Second Order Perturbation Theory*” (CASPT2)^{9,11-13}, que utiliza la teoría de perturbaciones partiendo de una función de onda de referencia CASSCF. El tratamiento CASPT2 es el equivalente al método MP2 para funciones de onda HF, y se reduce rigurosamente a este cuando la función de onda contiene una sola configuración. Es importante mencionar que los estados electrónicos excitados tienen normalmente un carácter multiconfiguracional más definido. Por lo tanto, los métodos MCSCF y en particular el método CASSCF, en combinación con tratamientos perturbacionales como CASPT2, son herramientas muy útiles no tan solo para estudiar propiedades del estado fundamental de un sistema, sino para procesos donde los estados excitados son de especial relevancia. Entre estos procesos se pueden encontrar, por ejemplo, la espectroscopia¹⁴⁻¹⁶, reacciones de transferencia de carga¹⁷⁻¹⁹ y el magnetismo²⁰⁻²².

2.3 Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)

La metodología asociada a la DFT^{2,3} permite introducir los efectos de correlación electrónica de una forma alternativa a como lo hacen los métodos *ab initio* convencionales. En esta aproximación, la función principal del sistema no es la función de onda, de gran complejidad puesto que depende de las coordenadas de todos y cada uno de los electrones del sistema, sino la densidad electrónica que depende únicamente de las coordenadas espaciales. El primer teorema de Hohenberg-Kohn (HK)²³ establece que cualquier observable de un estado estacionario fundamental no degenerado puede calcularse de una manera exacta, partiendo de la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ de dicho estado estacionario. Por lo tanto, la energía total puede expresarse como un funcional de la densidad

$$E[\rho] = \min \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \quad (2.7)$$

en el cual \hat{H} es el Hamiltoniano electrónico, equivalente al que aparece en la ecuación (2.4), con la particularidad de que en esta teoría el término de interacción de los electrones con los núcleos V_{Ne} (y con campos magnéticos o eléctricos si los hubiera) se denomina potencial externo V_{ext} . Las funciones de onda que aparecen en el término a la derecha de la ecuación (2.7) solo pueden ser aquellas compatibles con la densidad $\rho(\mathbf{r})$. Posteriormente, Levy²⁴ generalizó el primer teorema HK a estados fundamentales degenerados. El segundo teorema HK²³ presenta un principio variacional en el seno de la teoría DFT y permite encontrar la energía del estado fundamental minimizando el funcional $E[\rho]$ respecto a la densidad. Como el potencial externo no depende explícitamente de la función de onda sino únicamente de

la densidad²³, se puede excluir del Hamiltoniano en la ecuación (2.7), pudiéndose describir como:

$$E(\rho) = \min \left\langle \psi \left| \hat{H}_0 \right| \psi \right\rangle + \int V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.8)$$

en esta expresión, \hat{H}_0 está formado por los términos correspondientes a la energía cinética $T[\rho]$ cinética y la energía de repulsión interelectrónica $V_{ee}[\rho]$, que no dependen en absoluto de ningún potencial externo. Por lo tanto, el primer término a la derecha de la ecuación (2.8) se puede expresar como un nuevo funcional $F_{HK}[\rho]$ que es universal, ya que sirve para cualquier potencial externo. La conexión exacta entre el funcional $F_{HK}[\rho]$ y la densidad electrónica es desconocida, por lo que se requieren expresiones aproximadas. Una de las formulaciones más populares y potentes de la metodología DFT es la teoría Kohn-Sham (KS)²⁵, que propone un método original para calcular la energía a partir de la densidad electrónica. El modelo parte de un sistema de electrones independientes, que no interactúan entre ellos y se mueven en un potencial externo tal que genera una función de onda con la misma densidad que el sistema real. La ecuación (2.8) dentro de este modelo se expresa como:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + \int V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{xc}[\rho] \quad (2.9)$$

dónde el funcional $F_{HK}[\rho]$ se ha desglosado en tres componentes. El primero es la energía cinética del sistema de partículas independientes, el segundo la energía de Coulomb clásica y el tercero se denomina energía de intercambio correlación, que por convenio se sitúa como último término de la ecuación (2.9). El término de intercambio-correlación $E_{xc}[\rho]$ contiene, pues, todas las contribuciones a la energía que no se pueden expresar de una manera sencilla respecto a la densidad electrónica. El proceso de minimización conduce a la expresión:

$$\frac{\partial T_s}{\partial \rho(\mathbf{r})} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho(\mathbf{r})} = \lambda \rho(\mathbf{r}) \quad (2.10)$$

λ es un parámetro de Lagrange. Si se define el último término a la izquierda de la ecuación (2.10) como potencial de intercambio-correlación $V_{xc}[\rho]$, se puede englobar el resto de los términos, excepto el correspondiente a la energía cinética, como un potencial efectivo $V_{eff}(\mathbf{r})$. Este planteamiento permite que la ecuación (2.10) pase a ser un problema monoelectrónico de valores y vectores propios, semejante al de las ecuaciones de Fock

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right) \psi_k(\mathbf{r}) = \varepsilon_k \psi_k(\mathbf{r}) \quad (2.11)$$

en el cual el Hamiltoniano depende de la densidad y por tanto se requiere una resolución iterativa hasta llegar a la autoconsistencia. El conjunto de orbitales obtenidos se denominan orbitales Kohn-Sham y permiten calcular la densidad electrónica del estado fundamental según la expresión

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{k=1}^N |\psi_k(\mathbf{r})|^2 \quad (2.12)$$

Comparando las ecuaciones (2.9) y (2.11) se puede determinar la energía del estado fundamental,

$$E = \sum_{k=1}^N \varepsilon_k - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho] - \int V_{xc}[\rho(\mathbf{r})]\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.13)$$

donde la suma comprende todos los estados ocupados. Esta expresión para el estado fundamental es exacta y no contiene ninguna aproximación. El único término desconocido es el funcional de intercambio-correlación y el potencial derivado del mismo. Por lo tanto, para resolver el problema KS es necesario conseguir una buena aproximación para este funcional.

La formulación KS proporciona una metodología para resolver el problema polielectrónico de una forma similar al método HF, pero existen diferencias fundamentales entre ambas teorías. En la teoría HF se utiliza el Hamiltoniano exacto, pero el uso de determinantes de Slater como funciones de onda conduce a la obtención de soluciones aproximadas. Por otra parte, la metodología DFT-KS utiliza un Hamiltoniano aproximado, pero a cambio se obtiene la densidad electrónica exacta. Al contrario que en el método HF, los orbitales moleculares KS utilizados para expandir la densidad electrónica no tienen ningún significado físico, como tampoco lo tienen sus energías. En otras palabras, no tiene sentido hablar de función de onda en el marco de la teoría DFT. El término E_{xc} contiene la energía de intercambio electrónica, que es tratada de una manera exacta en la aproximación HF. Sin embargo, dicha aproximación no tiene en cuenta la parte de correlación de E_{xc} , es decir, la diferencia entre, la energía cinética de un sistema de partículas independientes y la de un sistema de partículas que interactúan. Por lo tanto, en la metodología DFT si se incluye la correlación dinámica, debida a las interacciones de Coulomb entre los electrones.

2.4 Funcionales de intercambio-correlación

El funcional de intercambio-correlación se puede dividir de la siguiente manera,

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + U_{xc}[\rho] \quad (2.14)$$

los dos primeros términos expresan la diferencia en la energía cinética de un sistema de partículas que interactúan y uno de partículas independientes, y el último término representa la interacción Coulombica de los electrones con

el hueco de intercambio-correlación. El hueco de intercambio-correlación ρ_{xc} alrededor de un electrón en la posición \mathbf{r} y con espín σ_1 se define a partir de la matriz densidad de segundo orden γ_2 de la siguiente forma

$$\gamma_2(\mathbf{r}\sigma_1, \mathbf{r}'\sigma_2) = \rho_{\sigma_1}(\mathbf{r})\rho_{\sigma_2}(\mathbf{r}') + \rho_{\sigma_1}(\mathbf{r})\rho_{xc}(\mathbf{r}\sigma_1, \mathbf{r}'\sigma_2) \quad (2.15)$$

y representa la región alrededor del electrón en la que la presencia de otros electrones está excluida en mayor o menor grado. Las contribuciones a este hueco se pueden separar en función de los espines. Así, para espines equivalentes $\rho_{xc}(\mathbf{r}\alpha, \mathbf{r}'\alpha)$ se denomina hueco de Fermi y representa la región del espacio en la que, para un electrón de referencia, está excluida la presencia de otro electrón del mismo espín. En cambio $\rho_{xc}(\mathbf{r}\alpha, \mathbf{r}'\beta)$ representa la región el espacio donde está excluida o favorecida la presencia de otro electrón de diferente espín, y recibe el nombre de hueco de Coulomb.

Algunas de las propiedades del hueco de intercambio-correlación son las siguientes:

- $\lim_{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'| \rightarrow \infty} \rho_{xc}(\mathbf{r}\sigma_1, \mathbf{r}'\sigma_2) = 0$ es decir, es una propiedad local
- $\rho_{xc}(\mathbf{r}\alpha, \mathbf{r}'\alpha) = -\rho_{\alpha}(\mathbf{r})$, que proviene directamente del principio de exclusión de Pauli.
- $\int \rho_{xc}(\mathbf{r}\alpha, \mathbf{r}'\alpha) d\mathbf{r}' = -1$, por lo que se dice que el hueco de Fermi integra a un electrón.
- $\int \rho_{xc}(\mathbf{r}\alpha, \mathbf{r}'\beta) d\mathbf{r}' = 0$, por lo que se dice que el hueco de Coulomb integra a cero.

Como se ha mencionado anteriormente, para resolver el problema KS se requiere una buena aproximación al término de intercambio-correlación, y se han propuesto una gran variedad de ellas. A continuación se exponen las más relevantes.

2.4.1 Aproximación local de la densidad

La aproximación local de la densidad (*Local Density Approximation*, LDA) es el formalismo más sencillo y consiste en reemplazar la energía de intercambio correlación en cada punto por la de un gas uniforme de electrones ϵ_{xc}^{23} , por lo que la expresión de la energía de intercambio-correlación adquiere la forma

$$E_{xc} = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (2.16)$$

Para sistemas de capa abierta, la densidad α y la densidad β no coinciden, por lo que es necesario minimizarlas por separado, y en este caso la aproximación pasa a denominarse aproximación local de la densidad de espín (LSDA). En esta aproximación, la energía de intercambio-correlación $\epsilon_{xc}[\rho]$ es un funcional que depende únicamente de la densidad. Habitualmente se divide en los términos de intercambio $\epsilon_x^{LDA}[\rho]$ y de correlación $\epsilon_c^{LDA}[\rho]$. El intercambio actúa solamente entre electrones del mismo espín, mientras que la correlación describe las interacciones entre todos los electrones. La parte de intercambio se describe mediante el modelo de gas uniforme de electrones, con densidad homogénea y constante. Slater²⁶ propuso una ecuación para obtener la energía de intercambio a partir de este modelo. Para la parte de correlación, Vosko, Wilk y Nusair²⁷ desarrollaron una expresión analítica a partir de la interpolación de una serie de valores de energías de correlación obtenidas con cálculos Monte Carlo.

Los resultados obtenidos con el funcional LDA son, en general, sorprendentemente buenos, teniendo en cuenta que la representación del hueco de intercambio-correlación a la que se llega es cualitativamente pobre. Se consiguen buenas geometrías, buenas frecuencias vibracionales y densidades de carga razonables, excepto en las regiones cercanas al núcleo.

Las energías de enlace obtenidas no son tan precisas, y tienden a sobrestimarse en un 30% aproximadamente.

2.4.2 Aproximación de gradiente generalizado

En la aproximación LDA los efectos de intercambio-correlación son locales, es decir, dependen solo del valor de la densidad electrónica en cada punto. El siguiente paso para mejorar la descripción de la energía de correlación es añadir los efectos del gradiente de la densidad. En estos métodos, conocidos como GGA (“*Generalized Gradient Approximation*”), se tiene en cuenta tanto la densidad como la variación de la densidad alrededor de cada punto y por lo tanto se trata de una corrección semilocal. El potencial de intercambio correlación incluye ahora una componente con el gradiente de la densidad.

$$V_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho(\mathbf{r})} - \nabla \cdot \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial (\nabla \rho(\mathbf{r}))} \quad (2.17)$$

La introducción de los efectos de gradiente conduce a una mejora en las geometrías calculadas, las frecuencias y las densidades de carga, en comparación con la aproximación LDA. No obstante, el principal argumento a favor del método GGA es la mejora en las energías de enlace obtenidas. Algunos de los funcionales GGA más empleados son los siguientes:

- *Perdew-Wang 86 (PW86)* ^{28,29}
- *Becke-Perdew (BP)* ³⁰
- *Lee-Yang-Parr (LYP)* ³¹
- *Perdew-Wang 91 (PW91)* ^{32,33}
- *Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)* ³⁴
- *Revised Perdew-Burke-Ernzerhof (RPBE)* ³⁵

La mayoría de funcionales contiene algún parámetro ajustado de forma que se reproduzcan las energías de una serie de átomos. De entre ellos, el funcional PW91 es el único puramente *ab initio*, ya que fue construido utilizando datos del gas uniforme de electrones y condiciones exactas. El funcional PBE corrige algunos defectos del funcional PW91, pero las energías resultantes son prácticamente las mismas. El funcional RPBE modifica la parte local de intercambio del funcional PBE, y conduce, por ejemplo, a una mejora en las energías de adsorción de átomos y moléculas sobre superficies de metales de transición.

2.4.3 Meta-GGA

Una de las deficiencias de los funcionales GGA es su incapacidad para describir correctamente el comportamiento de la densidad de energía de intercambio y del potencial de intercambio simultáneamente, en regiones lejanas al núcleo ($r \rightarrow \infty$). Parece complicado obtener una mejora en este sentido, pero se ha tratado de expandir las correcciones de la aproximación LDA a órdenes superiores. En una de ellas, se incluye la Laplaciana de la densidad $\Delta\rho$, cuya contribución es importante en regiones de densidad uniforme como es el punto medio de un enlace interatómico. Se han desarrollado funcionales de este tipo que reproducen bien las energías de atomización y geometrías moleculares de algunas moléculas de referencia³⁶. Otra aproximación consiste en modificar la aproximación LDA incluyendo la densidad de energía cinética, definida como:

$$\tau(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N |\nabla \psi_k(\mathbf{r})|^2 \quad (2.18)$$

en esta el funcional depende explícitamente de los orbitales KS. Dichos orbitales son funcionales de la densidad, por lo que las energías de intercambio correlación resultantes son también un funcional de la densidad, pero sin el carácter semilocal obtenido con GGA. Por lo tanto, se puede considerar que esta corrección es una aproximación de tipo no local. Un ejemplo de esta clase de funcionales es el denominado Perdew-Kurth-Zupan-Blahá (PKZB)³⁷.

2.4.4 Funcionales híbridos

Otra de las principales deficiencias de los funcionales semilocales es su tendencia a subestimar considerablemente el *gap* entre las bandas de los semiconductores. En cambio, la teoría HF proporciona valores demasiado elevados para dicho *gap*. Una estrategia para mejorar los potenciales de intercambio correlación consiste en introducir un término de intercambio exacto (el que provee el método HF) en la expresión de la energía de intercambio-correlación.

De este tratamiento se derivan los métodos conocidos como DFT híbridos, ya que representan un híbrido entre la parte de intercambio de los funcionales puros y el intercambio exacto de HF. No obstante, la teoría HF no incorpora ningún efecto de correlación dinámica, por lo que es necesario añadir al funcional algún término de correlación. Los funcionales híbridos se basan en la fórmula de la conexión adiabática, una expresión exacta para la energía de intercambio-correlación Kohn-Sham

$$E_{xc}[\rho] = \int_0^1 W_{xc}^\lambda[\rho] d\lambda \quad (2.19)$$

donde λ recibe el nombre de constante de acoplamiento integral, y conecta de forma continua un sistema modelo sin interacciones entre electrones ($\lambda = 0$),

con el sistema real ($\lambda = 1$). $W_{xc}^\lambda[\rho]$ es la energía potencial de intercambio correlación para el sistema; la energía cinética se genera por la integración, resultando la energía total de intercambio-correlación. Se puede ver que W_{xc}^0 no es más que la energía de intercambio exacta de los orbitales Kohn-Sham (equivalente a la energía de intercambio HF convencional), por lo que se justifica su aparición en la expresión de la energía de intercambio-correlación, y por lo tanto la existencia de los métodos híbridos. Como primera aproximación, Becke³⁸ interpoló linealmente el parámetro λ , obteniendo $E_{xc} = \frac{1}{2}W_{xc}^0 + \frac{1}{2}W_{xc}^1$. Las energías totales obtenidas con dicha aproximación no eran satisfactorias, por lo que posteriormente incluyó términos de corrección de gradiente, dando lugar al funcional B3PW91.³⁹

$$E_{xc} = E_{xc}^{LSDA} + a_0(E_x^{exact} + E_x^{LSDA}) + a_x \Delta E_x^{B88} + a_c \Delta E_c^{PW91} \quad (2.21)$$

Este funcional contiene tres parámetros semiempíricos ajustados para reproducir un conjunto de datos termoquímicos. No obstante, el más popular de estos funcionales se conoce como B3LYP⁴⁰, y es una variación del anterior.

$$E_{xc} = (1 - a_0)E_x^{LSDA} + a_0E_x^{exact} + a_x \Delta E_x^{B88} + a_c \Delta E_c^{LYP} + (1 - a_c)E_c^{VWN} \quad (2.22)$$

Recientemente Zhang *et al.*⁴¹ han publicado un artículo de prospectiva sobre las bondades y deficiencias observadas en los cálculos sobre estructura y reactividad química utilizando el funcional B3LYP. Por otra parte, Zhao y Truhlar⁴² han realizado un estudio comparativo de los resultados que se obtienen para las energías de activación de diferentes reacciones en Química orgánica, así como los valores de cargas atómicas parciales en los TSs.

En esta Tesis Doctoral, se hace énfasis en la importancia del cruce entre SEPs, por tanto, en la siguiente sección se mostrará, a modo de ejemplo, el estudio de un dimero de Mn(II), el cual nos permitió determinar que el uso de

cálculos con DFT en procesos en los que existen configuraciones de bajo y alto espín, es adecuado y se puede utilizar en el estudio de otros metales de transición.

2.5 Tratamiento de estados electrónicos de alto y bajo espín con métodos DFT: Un ejemplo con complejos de dímeros de Mn(II)

El cálculo de especies en alto y bajo espín mediante métodos basados en DFT requiere el empleo de metodologías de “capa abierta” (UDFT) permitiendo a los electrones con espines α y β ocupar distintos orbitales espaciales. Aunque un tratamiento más riguroso de la estructura electrónica de especies (quasi) degeneradas se obtendría con métodos multiconfiguracionales, debido al tamaño del problema, su coste computacional es demasiado elevado hoy en día. Por lo tanto, es necesario utilizar métodos aproximados basados en UDFT para obtener información sobre la diferencia entre los estados de bajo y alto espín, del mecanismo de polarización de espín y de los orbitales magnéticos.

Mediante medidas de susceptibilidad magnética a bajas temperaturas es posible obtener valores experimentales precisos sobre la diferencia energética entre los estados de alto y bajo espín. Utilizando cálculos teóricos es posible obtener valores acordes a los datos experimentales y además desvelar el mecanismo de acoplamiento entre electrones desapareados. En esta sección se va a describir brevemente el cálculo de acoplamiento magnético en un dímero de manganeso con $S=5/2$ (ver Figura 2.1). En el anexo de esta Tesis se adjunta el artículo completo.

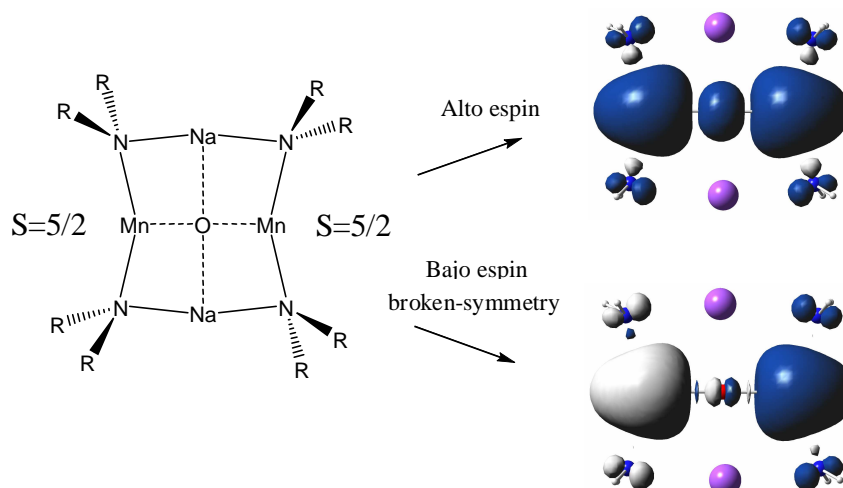


Figura 2.1. Estados electrónicos de alto espín y bajo espín posibles en un dímero de manganeso formando una estructura de éter inverso junto con su correspondiente densidad de polarización de espín (azul α , blanco β).

El complejo $[(\text{hmds})_4\text{Na}_2\text{Mn}_2\text{O}]$ (hmds = 1,1,1,3,3,3-hexametildisilazido) ha sido recientemente sintetizado y caracterizado por Mulvey y colaboradores⁴³. Este complejo presenta una estructura de éter corona inversa, donde un átomo de oxígeno se encuentra rodeado de átomos de sodio y manganeso. El centro de Mn(II) posee cinco electrones desapareados ocupando sus orbitales d parcialmente y dando lugar a un débil acoplamiento antimagnético con el otro centro de Mn(II). Mediante cálculos teóricos de estados de alto y bajo espín con métodos UDFT se determinó el valor de la constante de acoplamiento en excelente acuerdo con los datos experimentales existentes así como se identificaron los orbitales magnéticos responsables de la interacción (ver Figura 2.2).

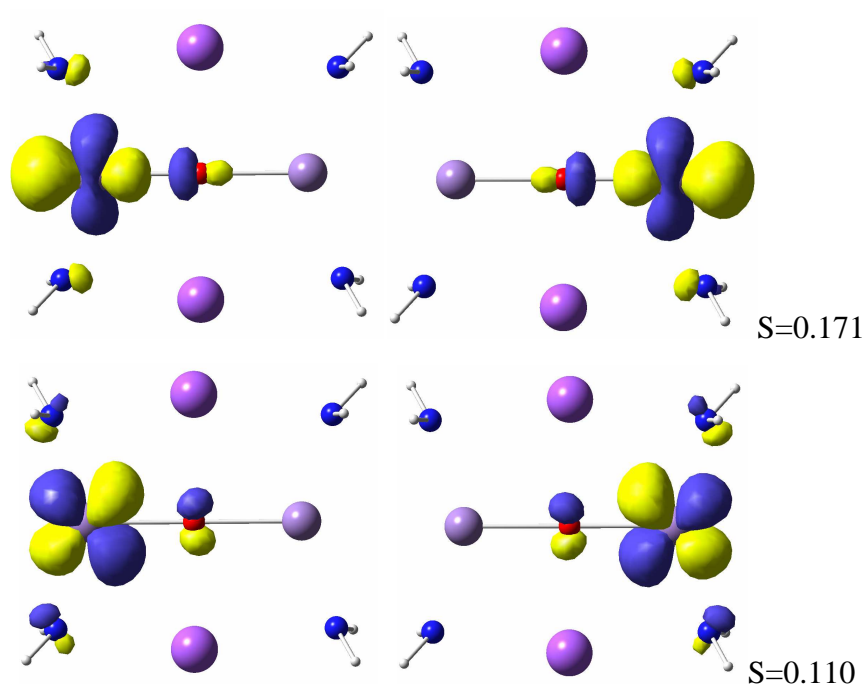


Figura 2.2. Solapamiento entre orbitales magnéticos del complejo $[(hmds)_4Na_2Mn_2O]$ responsables de la interacción de intercambio.

En este trabajo se demuestra la fiabilidad de los métodos basados en UDFT en el cálculo de sistemas con diferencias energéticas muy pequeñas entre estados de bajo y alto espín validando los resultados con datos experimentales. Los resultados obtenidos son sorprendentemente buenos debido a la cancelación de errores entre los cálculos de bajo espín y de alto espín y a la precisión de los métodos basados en DFT de describir la interacción de intercambio. De esta forma se podrán afrontar con garantías los problemas de reactividad entre dos estados electrónicos tratados en los capítulos 3-6 de esta Tesis.

2.6 Reactividad química entre dos superficies de energía potencial

Como se mencionó en la introducción, la SEP⁴⁴ es una función multidimensional que describe como la energía potencial cambia con el movimiento relativo de los núcleos. Los mínimos locales sobre la SEP representan estructuras estables o metaestables de una molécula. Estos determinan la estructura molecular y los momentos de inercia con los que los espectros de rotación se pueden estimar. La curvatura de SEPs multidimensionales alrededor del mínimo local determina las propiedades vibracionales de la molécula incluyendo los modos normales y las frecuencias armónicas vibracionales. Otro punto fundamental sobre la SEP es el punto de silla (“*saddle point*”) de más baja energía que conecta dos valles o mínimos locales. El punto de silla es el punto más alto en energía sobre el camino más bajo de energía total, que conecta dichos mínimos. El significado del punto de silla es que es un cuello de botella dinámico (“*dynamic bottleneck*”) aproximado, un punto de no retorno para una transformación entre dos mínimos locales que pertenecen a valles diferentes sobre la SEP.

La probabilidad (o velocidad) de la reacción está determinada por la altura de la energía de este punto de silla. Tanto el mínimo como el punto de silla son puntos estacionarios sobre la SEP, la derivada de la energía con respecto a cada una de las coordenadas geométricas de los núcleos, y por tanto la fuerza sobre cada átomo, es cero

$$\frac{dE(q_1, q_2, \dots, q_m)}{dq_i} = 0 \quad \text{para todo } i \quad (1.1)$$

Usualmente, para elementos ligeros, el espín y el momento angular están bien definidos y se conservan a lo largo del camino de reacción, como lo requiere la mecánica cuántica. Sus reacciones proceden sobre una única SEP, y esto es suficiente para determinar los TSS, sus propiedades y las alturas de

las barreras de los diferentes caminos de reacción. Pero la complejidad aumenta en sistemas químicos donde la reactividad química involucra dos o más estados electrónicos, en los cuales es común observar cruce entre las dos SEPs, es decir que a lo largo del camino de reacción varias SEPs pueden tomar parte y puede ocurrir una inversión de espín desde reactivos a productos.

Las SEPs adiabáticas son aquellas que surgen de la ABO, por tanto la resolución de la ecuación de Schrödinger se obtiene utilizando un Hamiltoniano completo en el que se incluye el término de AEO. Por otro lado, los procesos diabáticos son aquellos que necesitan más de una SEP para ser descritos. Las superficies diabáticas son aquellas que provienen de la resolución de la ecuación de Schrödinger utilizando un Hamiltoniano en donde se omite el término asociado a los AEOs. Mientras la aproximación adiabática con una única SEP es válida para un gran número de reacciones químicas, las transiciones diabáticas son de vital importancia en procesos tan esenciales como la visión,^{45,46} y procesos de transferencia de carga⁴⁷.

Cuando dos estados electrónicos de la misma multiplicidad de espín se cruzan, pueden aparecer las Intersecciones Cónicas (CI) donde la probabilidad de cruce entre las dos SEPs es máxima. Estas CIs juegan un papel muy importante en fotoquímica, ya que proveen caminos de reacción más rápidos que explican decaimientos de estados foto-excitados a otros de menor energía.

Una gran cantidad de trabajos han sido publicados en los cuales el mecanismo de reacción está gobernado por las CIs, siendo posible encontrar este tipo de fenómenos en muchas reacciones químicas⁴⁸⁻⁵². Por otro lado, cuando dos o más estados electrónicos diabáticos pertenecen a diferentes estados de multiplicidad de espín y estos se cruzan, el proceso es denominado “*Intersystem Crossing*” (ISC) y en este tipo de casos el operador de perturbación corresponde al AEO.

En la Figura 2.3 se puede apreciar una representación del cruce entre dos superficies. Las superficies A y B en la figura no se cruzaran mientras el elemento de matriz que representa el AEO, $H_{12} = \langle \Psi_1 | \hat{H}_{AEO} | \Psi_2 \rangle$, sea distinto de cero y por tanto cuando este término es incluido en el Hamiltoniano, las funciones propias son mezclas de diferentes estados de espín. Esto quiere decir que en principio, existe un estado de transición bien definido en la superficie de menor energía. En casos extremos, el AEO podría ser lo suficientemente elevado de manera que la mezcla de los estados electrónicos ocurra en una región que rodee una zona cercana a un estado de transición y la reacción puede ser descrita de una manera usual utilizando la Teoría del Estado de Transición (“*Transition Stational Theory*”, TST).

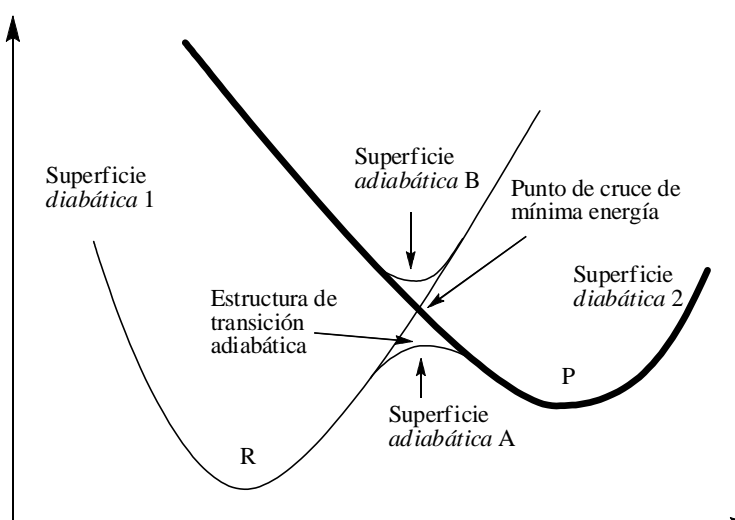


Figura 2.3. Representación de superficies de energía potencial adiabática y diabática para una reacción de espín prohibida.

En la práctica, en muchos casos, la mezcla de estados es bastante débil y el comportamiento diabático ocurrirá de manera que el sistema sufrirá un salto de una superficie a otra. Este tipo de procesos diabáticos pueden describirse también en términos de superficies diabáticas como cambios

repentinos de espín o bien en términos de superficies adiabáticas como saltos imprevistos de una superficie a otra. Por ejemplo en el caso de procesos con un acoplamiento espín-orbita muy débil, cuando el sistema se aproxima a la región de cruce desde el lado de los reactivos en términos de una superficie diabática, este permanece en la superficie 1, y por tanto regresa a reactivos. En términos de superficies adiabáticas, cuando el sistema se aproxima a la zona de cruce entre las superficies, este saltará de una superficie a otra. Estos saltos de una superficie a otra pueden ocurrir en cualquier posición a lo largo de la coordenada de reacción, pero es más común que ocurra en las regiones que rodean el punto de cruce donde las dos superficies son cercanas en energía.

En esta descripción, una reacción con cambio de espín no difiere de las reacciones permitidas por el espín, ya que las barreras de energía de estas reacciones pueden ser consideradas como cruces fuertemente evitados entre dos superficies no-adiabáticas, salvo en casos extremos, donde el acoplamiento espín-orbita suele ser extremadamente fuerte de tal forma que los estados adiabáticos involucrados difieren significativamente en energía de los no-adiabáticos. Por esta razón, la localización de los puntos de cruce entre las superficies, da una información fundamental acerca de las energías relativas de las zonas por las cuales una reacción prohibida por espín transcurre a lo largo del camino de reacción.

Existen algoritmos eficientes para la localización de puntos estacionarios, tales como mínimos y estados de transición en una SEP asociada a un solo estado electrónico. Sin embargo, en sistemas en donde más de una SEP está involucrada, es necesario la búsqueda del punto de cruce entre ambas. No obstante, las SEPs son realmente hipersuperficies multidimensionales y por lo tanto se pueden cruzar en diferentes puntos. Por tanto es necesario la localización de un punto de cruce (*“Minimum Energy Crossing Point, MECP”*) que conecte a reactivos y productos a través de un camino de mínima energía.

El MECP no es un punto estacionario de ninguno de los estados de espín involucrados. Existen en la bibliografía diferentes algoritmos que permiten localizar estos MECPS^{48,53-60}. Específicamente el método desarrollado por Harvey⁶¹ se uso en esta Tesis para encontrar los puntos de cruce.

2.7 Determinación de los puntos de cruce entre dos superficies de energía potencial con diferente espín. Método de Harvey

Localizar el punto de cruce de mínima energía (MECP), es decir el punto de menor energía en el que dos SEP con diferente espín se cruzan, se puede hacer de la misma manera que encontrar mínimos o estados de transición sobre una única SEP, por medio de la optimización de la geometría usando los gradientes de energía. Varios grupos de investigación han descrito algunos métodos para encontrar MECPS^{54-56,59,60,62-64}, todos ellos se apoyan, en esencia, en minimizar un gradiente generalizado obtenido de las energías y los gradientes en las dos SEP. La versión propuesta por Harvey⁶¹ se basa en el gradiente, g , expresado como:

$$g = \alpha(V_1 - V_2)(g_1 - g_2) + g_1 + h(g_1 \cdot h) \quad (1.2)$$

en el cual, α es una constante arbitraria, V_1 y V_2 son los potenciales sobre las SEPs, g_1 y g_2 son los gradientes correspondientes y h es un vector unitario paralelo a $(g_1 - g_2)$.

La minimización se lleva a cabo con el método de segundo orden aproximado BFGS (Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno), un método para resolver problemas de optimización no lineal⁶⁵, y la optimización global es dirigida por un shell script que llama a un programa *ab initio* para generar V_i y g_i , extrae de estos las salidas, y las usa para actualizar la geometría, hasta que se alcanza la convergencia, la ventaja de este método de script es que se puede

adaptar fácilmente para usarse con una gran variedad de programas de cálculo *ab initio*.

Algunas características del método son dignas de ser mencionadas:

1) El mínimo (local) sobre la zona de cruce se optimiza plenamente. Además de proporcionar la energía, se obtiene la geometría más favorable donde tiene lugar el cambio de espín. Esto es de gran utilidad en la comprensión de los mecanismos de reacción, y, por tanto, permite caracterizar los procesos de ruptura y/o formación enlaces químicos, así como cambios en la hibridación, etc. Además, los gradientes sobre las dos SEPs son paralelos en el MECP, y así definen conjuntamente una única dirección, lo que es análogo al vector de transición de las reacciones adiabáticas, proporcionando una clave para la orientación de la coordenada de reacción en el MECP. Una coordenada de reacción más detallada se puede obtener mediante la optimización de los dos “camino de reacción” de mayor pendiente desde el MECP sobre las dos PESs. También, es posible comprobar que el MECP es de hecho un mínimo, dentro del empalme de cruce entre las SEPs y no un punto de silla, al calcular y diagonalizar una hessiana generalizada⁵⁹ de la misma manera como se calculan las frecuencias en un punto estacionario adiabático.

2) Existen métodos sencillos, de forma análoga a la teoría del estado de transición, para predecir las velocidades de reacciones de espín-prohibido, basado en las propiedades del MECP^{64,66-68}. Los cuales podrían ser útiles para analizar en qué medida el factor electrónico juega un papel importante en estos casos.

3) El método supone una optimización de una única geometría, utilizando información en cada punto de las dos superficies, y por lo tanto debe ser tan exigente computacionalmente como la optimización de la geometría en cada SEP.

4) Finalmente, es posible, utilizar una aproximación híbrida de niveles de teoría “altos” y “bajos”, para localizar MECPs, que puede ser útil cuando los gradientes analíticos no están disponibles al nivel de teoría necesario para describir correctamente las dos SEPs y sus energías relativas. Por supuesto, carece totalmente de sentido llevar a cabo cálculos puntuales a un nivel más alto sobre la geometría de un MECP optimizado a un nivel más bajo, debido a que esto no garantiza que las SEPs tengan la misma energía al nivel más alto. Sin embargo, se puede utilizar el nivel más bajo para optimizar la geometría, con la restricción de que las energías de alto nivel son iguales⁵⁹. Esto se basa en el hecho de que el nivel inferior debe reproducir la característica de la SEP ortogonal al camino de reacción con razonable precisión, incluso si falla por completo al describir las energías relativas de las dos SEPs. Este principio es también la base del método IRCMax⁶⁹ para determinar con exactitud la altura de la barrera adiabática usando las energías del nivel alto y los gradientes del nivel bajo.

2.8 Descripción de los programas de Química Cuántica empleados

- **GAUSSIAN-03**⁷⁰ es un software comercial de uso en química teórica, resuelve la ecuación de Schrödinger molecular basándose en la Teoría de orbitales moleculares (TOM), en el cual a partir de unos parámetros iniciales, como el tipo de método *ab initio* (Hartree-Fock, Möller-Plesset, etc.), Funcional de la Densidad (DFT) o semiempíricos, funciones base gaussianas, coordenadas iniciales de la molécula, bien en coordenadas cartesianas (indicando la posición x, y, z de los átomos de la molécula) o en internas (matriz-z) (distancias, ángulos y diedros), y la carga y multiplicidad, calcula la función de onda molecular y a partir de ahí se obtienen una serie de propiedades atómicas y

moleculares (energía de la molécula, optimización de las coordenadas, densidad electrónica, momentos dipolares, cuadrupolares, etc) muy útiles para trabajos posteriores.

- **ADF**⁷¹ (**Amsterdam Density Functional**) software comercial basado en los métodos DFT y la utilización de funciones de base de tipo Slater y por lo tanto, más similares a las funciones atómicas. Incluye aproximaciones relativistas (ZORA⁷²⁻⁷⁴, zero-order relativistic approach) implementada escalarmente de importancia para describir acoplamiento espín-orbita en átomos pesados.
- **ORCA** es un programa libre desarrollado por el Prof. Neese especialmente orientado al cálculo de especies de capa abierta. Permite la utilización de métodos DFT y *ab initio* con un énfasis especial en el cálculo de propiedades espectroscópicas.

Todas las geometrías de los compuestos estudiados en esta Tesis fueron optimizadas en el programa Gaussian03⁷⁰ usando la teoría de los funcionales de densidad (DFT). Se utilizó el funcional B3LYP^{31,39,75} con la base 6-31G(d,p)^{76,77} para los todos los átomos, excepto para el Mo para el cual se uso el potencial de core efectivo (ECP) Stuttgart RSC 1997 y el conjunto de base designado explícitamente para este pseudopotencial,⁷⁸⁻⁸⁰ debido a que la capa interna de electrones en el Mo es más grande,. En el caso en el que fue necesario utilizar un conjunto de base menos costoso computacionalmente, como el LanL2DZ⁸¹, o realizar los cálculos con el programa ADF 2005⁷¹, usando núcleos congelados (Mo.4p, S.2p, P.2p Br.3d, C.1s) y considerando los efectos relativistas usando el formalismo Zora⁷²⁻⁷⁴, se indica claramente en el capítulo.

Todas las estructuras calculadas en esta Tesis se han optimizado sin ninguna restricción geométrica y se han verificado como mínimos al obtener todas las frecuencias vibracionales positivas o como estados de transición con una única frecuencia negativa.

2.9 Referencias Bibliográficas

- (1) Born, M.; Oppenheimer, R. *Annalen Der Physik* 1927, 84, 0457-0484.
- (2) Koch, W.; Holthausen, M. C. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*; Wiley-VCH: Weinheim, 2000.
- (3) Parr, R. G.; Yang, W. *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*; Oxford University Press, Inc: New York, 1989.
- (4) Szabo, A.; Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry*; Mc-Millan Publishing Co.: New York, 1982.
- (5) Jensen, F. *Introduction to Computational Chemistry*; John Wiley & Sons Ltd: Chichester, 1999.
- (6) Reinhart, A.; Peter, S. In *Advances in Chemical Physics*; Lawley, K. P., Ed. 2007, p 501-537.
- (7) Bartlett, R. J. *Journal of Physical Chemistry* 1989, 93, 1697-1708.
- (8) Moller, C.; Plesset, M. S. *Physical Review* 1934, 46, 0618-0622.
- (9) Roos, B. O. *Summer school in Quantum Chemistry*; University of Lund: Lund, 2000.
- (10) Roos, B. O.; Taylor, P. R.; Siegbahn, P. E. M. *Chemical Physics* 1980, 48, 157-173.
- (11) Andersson, K.; Malmqvist, P. A.; Roos, B. O.; Sadlej, A. J.; Wolinski, K. *Journal of Physical Chemistry* 1990, 94, 5483-5488.
- (12) Fulscher, M. P.; Andersson, K.; Roos, B. O. *Journal of Physical Chemistry* 1992, 96, 9204-9212.
- (13) Finley, J.; Malmqvist, P. A.; Roos, B. O.; Serrano-Andres, L. *Chemical Physics Letters* 1998, 288, 299-306.

- (14) Geleijns, M.; de Graaf, C.; Broer, R.; Nieuwpoort, W. C. *Surface Science* 1999, 421, 106-115.
- (15) Sousa, C.; Pacchioni, G.; Illas, F. *Surface Science* 1999, 429, 217-228.
- (16) Sousa, C.; de Graaf, C.; Pacchioni, G. *Journal of Chemical Physics* 2001, 114, 6259-6264.
- (17) Fores, M.; Duran, M.; Sola, M.; Adamowicz, L. *Journal of Computational Chemistry* 2000, 21, 257-269.
- (18) Sobolewski, A. L.; Domcke, W. *Journal of Physical Chemistry A* 2001, 105, 9275-9283.
- (19) Sousa, C.; Dominguez-Ariza, D.; de Graaf, C.; Illas, F. *Journal of Chemical Physics* 2000, 113, 9940-9947.
- (20) Moreira, I. D. R.; Illas, F.; Calzado, C. J.; Sanz, J. F.; Malrieu, J. P.; Ben Amor, N.; Maynau, D. *Physical Review B* 1999, 59, R6593-R6596.
- (21) de Graaf, C.; Illas, F. *Physical Review B* 2001, 63.
- (22) Munoz, D.; Illas, F.; Moreira, I. D. R. *Physical Review Letters* 2000, 84, 1579-1582.
- (23) Hohenberg, P.; Kohn, W. *Physical Review B* 1964, 136, B864-&.
- (24) Levy, M. *Physical Review A* 1982, 26, 1200-1208.
- (25) Kohn, W.; Sham, L. J. *Physical Review* 1965, 140, 1133-&.
- (26) Slater, J. C. *Quantum Theory of Molecules and Solids*; McGraw-Hill: New York, 1974; Vol. 4.
- (27) Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M. *Canadian Journal of Physics* 1980, 58, 1200-1211.
- (28) Perdew, J. P. *Physical Review B* 1986, 33, 8822-8824.
- (29) Perdew, J. P.; Yue, W. *Physical Review B* 1986, 33, 8800-8802.
- (30) Becke, A. D. *Physical Review A* 1988, 38, 3098-3100.
- (31) Lee, C. T.; Yang, W. T.; Parr, R. G. *Physical Review B* 1988, 37, 785-789.
- (32) Perdew, J. P.; Chevary, J. A.; Vosko, S. H.; Jackson, K. A.; Pederson, M. R.; Singh, D. J.; Fiolhais, C. *Physical Review B* 1992, 46, 6671-6687.
- (33) Perdew, J. P.; Wang, Y. *Physical Review B* 1992, 45, 13244-13249.
- (34) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Physical Review Letters* 1996, 77, 3865-3868.

-
- (35) Hammer, B.; Hansen, L. B.; Norskov, J. K. *Physical Review B* 1999, 59, 7413-7421.
- (36) Filatov, M.; Thiel, W. *Physical Review A* 1998, 57, 189-199.
- (37) Perdew, J. P.; Kurth, S.; Zupan, A.; Blaha, P. *Physical Review Letters* 1999, 82, 2544-2547.
- (38) Becke, A. D. *Journal of Chemical Physics* 1993, 98, 1372-1377.
- (39) Becke, A. D. *Journal of Chemical Physics* 1993, 98, 5648-5652.
- (40) Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J. *Journal of Physical Chemistry* 1994, 98, 11623-11627.
- (41) Zhang, I. Y.; Wu, J.; Luo, Y.; Xu, X. *Journal of Chemical Theory and Computation* 2010.
- (42) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *Journal of Chemical Theory and Computation* 2010, 6, 1104-1108.
- (43) Kennedy, A. R.; Klett, J.; Mulvey, R. E.; Newton, S.; Wright, D. S. *Chemical Communications* 2008, 308-310.
- (44) Sutcliffe, B. T. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* 1995, 341, 217-235.
- (45) Weber, W.; Helms, V.; McCammon, J. A.; Langhoff, P. W. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 1999, 96, 6177-6182.
- (46) Hu, X. C.; Schulten, K. *Physics Today* 1997, 50, 28-34.
- (47) Ng, C. Y. *Journal of Physical Chemistry A* 2002, 106, 5953-5966.
- (48) Atchity, G. J.; Xantheas, S. S.; Ruedenberg, K. *Journal of Chemical Physics* 1991, 95, 1862-1876.
- (49) Yarkony, D. R. *Modern Electronic Structure Theory. Part 1*; D R Yarkony ed.; Johns Hopkins Univ, 1995.
- (50) Bernardi, F.; Olivucci, M.; Robb, M. A. *Chemical Society Reviews* 1996, 25, 321-&.
- (51) Yarkony, D. R. *Journal of Chemical Physics* 2001, 114, 2601-2613.
- (52) Domcke, W.; Yarkony, D. R.; Köppel, H. E. *Conical Intersections: Electronic Structure, Dynamics and Spectroscopy*; World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.: Singapore, 2004.
-

- (53) Yarkony, D. R. *Journal of Chemical Physics* 1990, 92, 2457-2463.
- (54) Yarkony, D. R. *Journal of Physical Chemistry* 1993, 97, 4407-4412.
- (55) Anglada, J. M.; Bofill, J. M. *Journal of Computational Chemistry* 1997, 18, 992-1003.
- (56) Bearpark, M. J.; Robb, M. A.; Schlegel, H. B. *Chemical Physics Letters* 1994, 223, 269-274.
- (57) Budzelaar, P. H. M. *Journal of Computational Chemistry* 2007, 28, 2226-2236.
- (58) Chachiyo, T.; Rodriguez, J. H. *Journal of Chemical Physics* 2005, 123.
- (59) Harvey, J. N.; Aschi, M.; Schwarz, H.; Koch, W. *Theoretical Chemistry Accounts* 1998, 99, 95-99.
- (60) Koga, N.; Morokuma, K. *Chemical Physics Letters* 1985, 119, 371-374.
- (61) Harvey, J. N. In *Computational Organometallic Chemistry*; Cundari, T. R., Ed.; Marcel Dekker, Inc.: New York, 2001.
- (62) Farazdel, A.; Dupuis, M. *Journal of Computational Chemistry* 1991, 12, 276-282.
- (63) Dunn, K. M.; Morokuma, K. *Journal of Physical Chemistry* 1996, 100, 123-129.
- (64) Harvey, J. N.; Aschi, M. *Physical Chemistry Chemical Physics* 1999, 1, 5555-5563.
- (65) Press, W. H.; Teukolsky, S. A.; Vetterling, W. T.; Flannery, B. P. *Numerical Recipes in Fortran 77*; Cambridge University Press: Cambridge, U.K., 1996.
- (66) Lorquet, J. C.; Leynhant, B. *Journal of Physical Chemistry* 1988, 92, 4778-4783.
- (67) Cui, Q.; Morokuma, K.; Bowman, J. M.; Klippenstein, S. J. *Journal of Chemical Physics* 1999, 110, 9469-9482.
- (68) Yoshizawa, K.; Shiota, Y.; Yamabe, T. *Journal of Chemical Physics* 1999, 111, 538-545.
- (69) Malick, D. K.; Petersson, G. A.; Montgomery, J. A. *Journal of Chemical Physics* 1998, 108, 5704-5713.
- (70) Gaussian 03, R. E.; M. J. Frisch, G. W. T., H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, ; M. A. Robb, J. R. C., J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, ; K. N. Kudin, J. C. B., J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, ; V. Barone, B. M., M. Cossi, G.

- Scalmani, N. Rega, ; G. A. Petersson, H. N., M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, ; R. Fukuda, J. H., M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, ; H. Nakai, M. K., X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, ; V. Bakken, C. A., J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, ; O. Yazyev, A. J. A., R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, ; P. Y. Ayala, K. M., G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, ; V. G. Zakrzewski, S. D., A. D. Daniels, M. C. Strain, ; O. Farkas, D. K. M., A. D. Rabuck, K. Raghavachari, ; J. B. Foresman, J. V. O., Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, ; J. Cioslowski, B. B. S., G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, ; I. Komaromi, R. L. M., D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, ; C. Y. Peng, A. N., M. Challacombe, P. M. W. Gill, ; B. Johnson, W. C., M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, ; Gaussian, I., Wallingford CT, 2004.
- (71) Velde, G. T.; Bickelhaupt, F. M.; Baerends, E. J.; Guerra, C. F.; Van Gisbergen, S. J. A.; Snijders, J. G.; Ziegler, T. *Journal of Computational Chemistry* 2001, 22, 931-967.
- (72) Vanlenthe, E.; Baerends, E. J.; Snijders, J. G. *Journal of Chemical Physics* 1993, 99, 4597-4610.
- (73) Vanlenthe, E.; Baerends, E. J.; Snijders, J. G. *Journal of Chemical Physics* 1994, 101, 9783-9792.
- (74) vanLenthe, E.; Snijders, J. G.; Baerends, E. J. *Journal of Chemical Physics* 1996, 105, 6505-6516.
- (75) Miehllich, B.; Savin, A.; Stoll, H.; Preuss, H. *Chemical Physics Letters* 1989, 157, 200-206.
- (76) Francl, M. M.; Pietro, W. J.; Hehre, W. J.; Binkley, J. S.; Gordon, M. S.; Defrees, D. J.; Pople, J. A. *Journal of Chemical Physics* 1982, 77, 3654-3665.
- (77) Harihara.Pc; Pople, J. A. *Theoretica Chimica Acta* 1973, 28, 213-222.
- (78) Bergner, A.; Dolg, M.; Kuchle, W.; Stoll, H.; Preuss, H. *Molecular Physics* 1993, 80, 1431-1441.
- (79) Dolg, M.; Stoll, H.; Preuss, H.; Pitzer, R. M. *Journal of Physical Chemistry* 1993, 97, 5852-5859.
- (80) Kaupp, M.; Schleyer, P. V.; Stoll, H.; Preuss, H. *Journal of Chemical Physics* 1991, 94, 1360-1366.
- (81) Hay, P. J.; Wadt, W. R. *Journal of Chemical Physics* 1985, 82, 299-310.

Capítulo 3

3. Eliminación reductora de dihidrógeno en un complejo de Mo: Un caso de reactividad entre dos estados de espín diferente

3.1. Introducción

Los complejos hidruro son de gran importancia por su participación en una variedad de procesos catalíticos¹⁻³ incluyendo especies biológicas tales como las hidrogenasas y nitrogenasas⁴⁻⁷. Debido a la fuerte naturaleza covalente del enlace σ M-H y a la ausencia de interacciones orbitarias adicionales (como por ejemplo de tipo- π), normalmente son estables únicamente en configuraciones de capa cerrada en lugar de capa abierta, las cuales producen compuestos más reactivos^{8,9}. Una subclase de complejos hidruro de capa abierta es la formada por aquellos con número impar de electrones (principalmente 17-electrones), que se caracterizan por su paramagnetismo. En la mayoría de los casos estos complejos se descomponen a través de reacciones de transferencia de protón¹⁰, desproporción¹¹, eliminación reductora de H₂ (para complejos que tienen por lo menos dos ligandos hidruro)¹², transferencia de hidrógeno¹³ y otras vías⁹. Esta multitud de posibles rutas de descomposición hace más difícil su síntesis y posible aplicación haciendo necesario encontrar nuevas técnicas para su estabilización.

El primer ejemplo de una eliminación reductora de H₂ inducida oxidativamente (“*Oxidatively induced reductive elimination*”, *OIRE*)^{12,14,15} fue obtenido por el grupo del profesor Poli, al oxidar el complejo [MoH₃Cp*(dppe)] (dppe=1,2-bis(difenilfosfina)etano, Ph₂PCH₂CH₂PPh₂; Cp*=pentametilciclopentadienil) para dar el complejo paramagnético [MoH₃Cp*(dppe)]⁺. Es de esperar que la oxidación de un complejo poli-hidruro [MH_n] produzca un reordenamiento que dé lugar a un isómero no clásico

$[\text{MH}_{n-2}(\text{H}_2)]^+$ ^{16,17}. Debido a las múltiples rutas de descomposición, las cuales pueden también dar como producto el H_2 , la identificación de la OIRE no ha sido bien establecida. Por ejemplo el trihidruro específico mencionado antes, también se descompone simultáneamente por reacciones de transferencia de protón y desproporción. Las tres rutas lo hacen a través del intermedio no clásico $[\text{MoH}(\text{H}_2)\text{Cp}^*(\text{dppe})]^+$, aunque los cálculos teóricos y los datos experimentales parecen indicar que el complejo oxidado adopta una estructura clásica¹⁷.

El grupo del Prof. Poli, ha determinado^{12,14-20} que todas estas rutas de descomposición se ven desfavorecidas con sustituyentes dadores de electrones más fuertes o utilizando ligandos más voluminosos. Por este motivo se sintetizó un nuevo sistema de Mo utilizando un agente donador más fuerte como es la trimetilfosfina (PMe_3) y un anillo ciclopentadienilo estéricamente más protegido, el 1,2,4- $\text{C}_5\text{H}_2\text{tBu}_3$ (Cp^{tBu}), lo que permitió aislar y caracterizar estructuralmente, por primera vez, tanto el compuesto de partida como el producto final de una OIRE $[\text{MoH}_3\text{Cp}^{\text{tBu}}(\text{PMe}_3)_2]^+$ y $[\text{MoHCp}^{\text{tBu}}(\text{PMe}_3)_2]^+$ respectivamente, confirmando la existencia de ese mecanismo de reacción. Este último es un raro complejo hidruro de 15 electrones obtenido a través de un proceso de inversión de espín^{21,22}.

Este sistema constituye un ejemplo de cómo una cuidadosa elección de los ligandos modifica la estructura electrónica del complejo permitiendo la coordinación o descoordinación de hidrógeno de manera controlada. Así se ha logrado estabilizar una especie de 15 electrones altamente insaturada, abriendo las puertas al desarrollo de nuevos procesos catalíticos en complejos de Mo. El objetivo de este capítulo consiste en encontrar el mecanismo molecular mediante cálculos teóricos para la reacción de eliminación reductora de H_2 del compuesto $[\text{MoH}_3\text{Cp}^{\text{tBu}}(\text{PMe}_3)_2]^+$ ($\mathbf{1}^+$), explicando el papel del proceso de inversión de espín mediante diagramas de orbitales moleculares, para su posterior aplicación en futuras reacciones.

3.2. Comparación entre resultados obtenidos mediante métodos teóricos

DFT y datos experimentales para $[\text{MoH}_3\text{Cp}^{\text{tBu}}(\text{PMe}_3)_2]$.

El primer paso a la hora de estudiar teóricamente un sistema consiste en la validación del nivel de cálculo empleado mediante la comparación con datos experimentales o con datos teóricos obtenidos con un nivel de cálculo más elevado. En este caso, se obtuvieron datos estructurales de gran precisión para el complejo trihidruro de $\text{Mo}^{21,22}$ descrito en el párrafo anterior y que constituye el compuesto de partida de los procesos químicos estudiados en este capítulo (ver Figura 3.1).

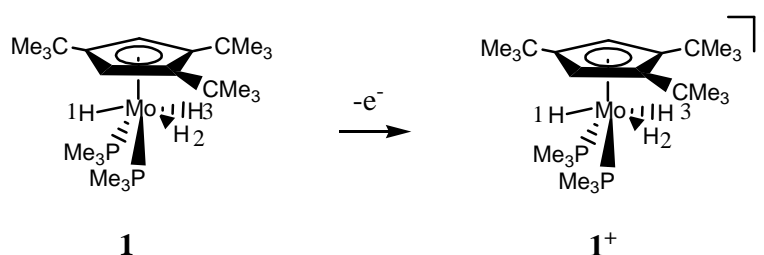


Figura 3.1. Oxidación de la especie $\text{MoH}_3\text{Cp}^{\text{tBu}}(\text{PMe}_3)_2$ (**1**).

La geometría del complejo diamagnético $\text{MoH}_3\text{Cp}^{\text{tBu}}(\text{PMe}_3)_2$, **1**, ha sido caracterizada mediante difracción de rayos-X²¹ y con técnicas de difracción de neutrones²². Ambos conjuntos de datos se muestran en la tabla 3.1. Las medidas de difracción por rayos-X mostraron distancias Mo-H más cortas que las obtenidas por difracción de neutrones, pero solo pueden considerarse fiables los datos obtenidos por esta última técnica. La tabla 3.1 también recoge los parámetros geométricos del complejo diamagnético calculados con DFT, usando diferentes funcionales y distintos conjuntos de

base: i) método B3PW91 con pseudopotenciales Stuttgart para Mo, 6-311G(d,p) para los hidruros y 6-31G(d) para el resto de átomos, ii) método B3PW91 con pseudopotenciales Los Álamos (Lanl2DZ) para Mo, 6-311G(d,p) para los hidruros y 6-31G(d) para el resto de átomos y iii) BP86 con base “all electron” de calidad triple-Z con funciones de polarización e incluyendo efectos relativistas mediante la aproximación ZORA tal y como esta implementado en el programa ADF. La numeración de los hidruros se muestra en la Figura 3.1

Las estructuras calculadas para este compuesto son muy parecidas a las obtenidas experimentalmente a pesar de que las optimizaciones teóricas han sido realizadas en fase gas sin tener cuenta los efectos de empaquetamiento que tiene la muestra cristalina. De forma general puede decirse que no hay grandes diferencias con respecto a la geometría global y que el método de cálculo que utilizaremos será el B3PW91/Stuttgart debido a la mayor eficiencia del programa Gaussian03. Por tanto en este capítulo todos los resultados mostrados han sido obtenidos a dicho nivel de cálculo.

Tabla 3.1. Datos experimentales y teóricos de distancias de enlace (Å) y principales ángulos (°) del complejo $[\text{MoH}_3\text{Cp}^{\text{tBu}}(\text{PMe}_3)_2]$ (**1**).

	<i>Rayos-X^a</i>	<i>Difracción de Neutrones^a</i>	<i>B3PW91/ Stuttgart</i>	<i>B3PW91/ Lanl2DZ</i>	<i>BP86/ VTZP</i>
Mo-CNT ^b	2.0150(2)	2.019(5)	2.003	2.043	2.104
Mo-P1	2.3832(6)	2.385(5)	2.508	2.411	2.432
Mo-P2	2.3801(6)	2.377(5)	2.511	2.399	2.431
Mo-H1	1.58(3)	1.712(8)	1.711	1.706	1.749
Mo-H2	1.57(3)	1.719(9)	1.688	1.680	1.725
Mo-H3	1.58(3)	1.719(9)	1.700	1.708	1.742
H2...H3	1.63(4)	1.69(2)	1.680	1.678	1.766
CNT-Mo-P1	130.62(2)	130.7(2)	128.7	130.1	130.0
CNT -Mo-P2	132.14(2)	132.1(2)	129.2	132.3	131.9
P1-Mo-P2	93.71(2)	93.6(2)	94.4	93.9	95.8
CNT -Mo-H1	106(1)	105.8(3)	103.8	104.9	108.6
CNT -Mo-H2	107(1)	103.0(3)	105.9	105.5	104.1
CNT -Mo-H3	114(1)	115.1(3)	109.8	117.8	111.5
H2-Mo-H3	62.(2)	58.9(5)	59.5	59.4	61.2

^a datos tomados de las referencias: 21 y 22. ^b CNT: centroide del ciclopentadienilo

3.3. Consideraciones generales sobre hidruros metálicos

Una característica estructural interesante en el complejo diamagnético **1** es la distancia entre los dos átomos de hidrógeno H2 y H3 de 1.69 (2) Å obtenida mediante difracción de neutrones. Este valor es característico de complejos dihidruro²³. Según lo descrito por Kubas²⁴ es posible establecer varias categorías en estos complejos según la distancia H...H (d_{HH}) presentando cada una de estas propiedades distintas. Se puede considerar un auténtico complejo H₂ aquel que posea valores d_{HH} relativamente cortos (0.8-1.0 Å), el dihidrogeno por tanto se considera que esta enlazado reversiblemente, como por ejemplo en el complejo [WH₂

(CO)₃(PR₃)₂] donde la distancia es < 0.8 Å²⁵. El siguiente intervalo de distancia $d_{\text{HH}} = 1 - 1.5 \text{ \AA}$ corresponde a complejos H₂ elongados^{26,27}. El primero de estos en ser claramente identificado como tal fue ReH₅(H₂)(PR₃)₂ cuya distancia d_{HH} es de 1.357(7) Å, medida por la técnica de difracción de neutrones²⁸. Complejos con d_{HH} entre 1.3-1.6 Å se consideran hidruros comprimidos, y poseen características RMN diferentes a las de los complejos de H₂ elongado²⁹. Por último los que tienen $d_{\text{HH}} > 1.6 \text{ \AA}$ son dihidruros. Las distintas categorías se esquematizan en la Figura 3.2, las cuales se han determinado por cristalografía y espectroscopia de RMN²⁴.

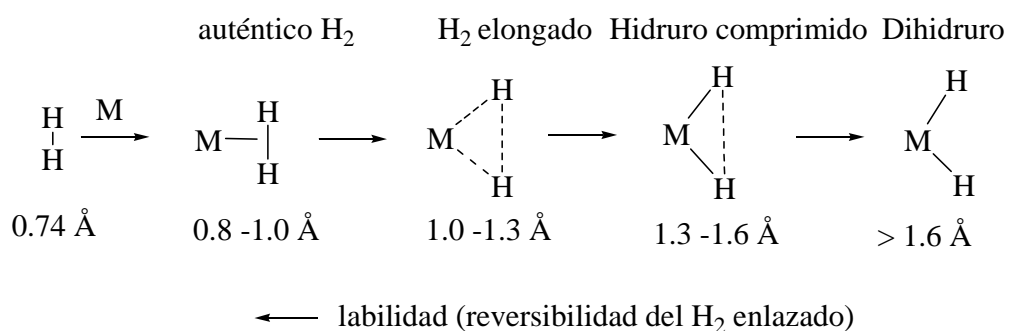


Figura 3.2. Categorías de hidruros en base a la distancia entre átomos de hidrógeno, d_{HH} , propuesta por Kubas

Una vez comprobado que el método de cálculo teórico es capaz de describir de forma adecuada la estructura **1** se procede a estudiar la reacción de eliminación reductora de H₂ prestando especial atención a la aparición y consecuencias de un proceso de inversión de espín.

3.4. Mecanismo de reacción para la eliminación reductora de H₂ del complejo [MoH₃Cp^{tBu}(PMe₃)₂]⁺ a través de un proceso de inversión de espín.

La Figura 3.3 muestra la numeración de los átomos de la estructura optimizada del compuesto oxidado [MoH₃Cp^{tBu}(PMe₃)₂]⁺, **1**⁺, calculado en su estado electrónico de multiplicidad doblete (**1d**⁺). En la misma figura se representa la densidad de espín de dicha estructura, la cual nos indica la localización del electrón desapareado. Debido al interés en descubrir procesos de reactividad entre dos estados electrónicos de distinto espín, se ha optimizado la estructura **1**⁺ en su estado de alto espín de multiplicidad cuartete (**1q**⁺) pero no se ha obtenido una estructura estable.

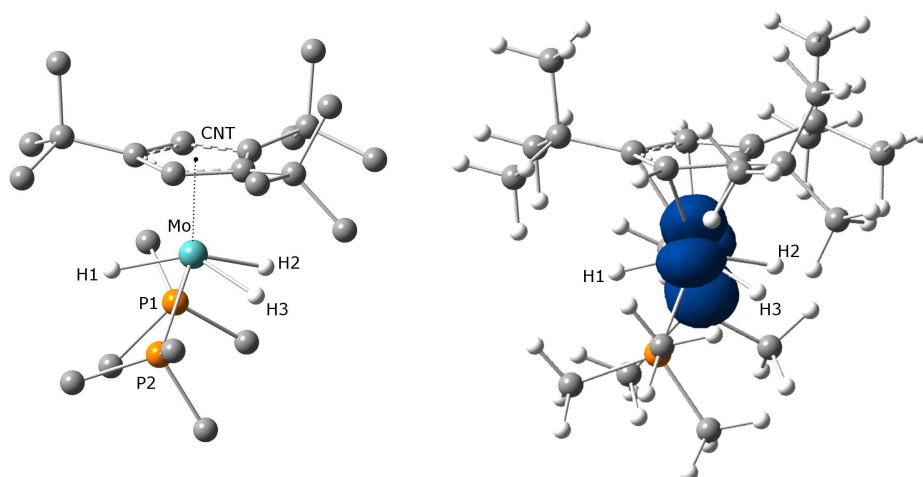


Figura 3.3. Estructura optimizada del complejo oxidado **1**⁺ y densidad de espín para estado de multiplicidad doblete.

La estructura optimizada de [MoH₃Cp^{tBu}(PMe₃)₂]⁺ muestra los ligandos PMe₃ dispuestos simétricamente en posiciones de coordinación de Mo adyacentes con un ángulo P1-Mo-P2 de 93.6° y alejados del Cp^{tBu}, además se observa que H1 bisecta el ángulo P1-Mo-P2. Si se considera que el

anillo Cp^{tBu} ocupa una sola posición en la esfera de coordinación del Mo, a través del centroide (CNT) del anillo, la geometría del centro metálico se puede considerar como un prisma trigonal distorsionado.

Los parámetros estructurales de $\mathbf{1}^+$ son bastante similares a los de su precursor neutro. El análisis de la densidad de espín muestra que el electrón desapareado se encuentra en un orbital $d_{x^2-y^2}$ del átomo de Mo, por lo tanto es de esperar cambios geométricos en los enlaces con la misma orientación que dicho orbital. Un análisis más detallado muestra una disminución de la distancia Mo-CNT, mientras que se produce un alargamiento en las distancias Mo-P.

Una vez formado el catión paramagnético de 17 electrones $\mathbf{1}^+$, se produce una eliminación reductora de H_2 para obtener una especie monohidruro de 15 electrones, $\mathbf{3}^+$. Este último fue unívocamente identificado de manera experimental mediante espectroscopia de Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR)²¹. La muestra sólida mostró características consistentes con un estado de espín cuartete ($S=3/2$) en lugar de uno doblete ($S=1/2$) como el de su predecesor $\mathbf{1}^+$. Lo que implica que ha debido ocurrir un cambio de espín en el transcurso de la reacción. Para una adecuada caracterización de este proceso, se ha llevado a cabo un estudio de las dos superficies de espín (doblete y cuartete), proponiendo un mecanismo de pérdida de H_2 que esté de acuerdo con las evidencias experimentales. Una vez localizados los puntos estacionarios en ambas SEPs es necesario buscar los puntos de cruce entre estas utilizando la metodología propuesta por Harvey *et al.*^{30,31}. Este estudio se ha realizado primero utilizando un sistema modelo donde todos los grupos metilo ($\text{R}=\text{CH}_3$) fueron reemplazados por átomos de hidrógeno ($\text{R}=\text{H}$) con un doble objetivo: i) reducir el coste computacional y ii) cuantificar el efecto estérico de los grupos metilo en la reacción.

El mecanismo genérico propuesto para esta reacción se muestra en la Figura 3.4. Cada una de las especies ha sido optimizada para los dos estados electrónicos de interés. Para diferenciar las estructuras, aquellas de bajo espín ($S=1/2$) o de multiplicidad doblete se les denomina “d”, mientras que a las de alto espín ($S=3/2$) o multiplicidad cuartete se les nombra como “q”. Además todos los cálculos se realizaron para el sistema completo y para el sistema modelo, y en estas últimas estructuras aparece una H en el nombre.

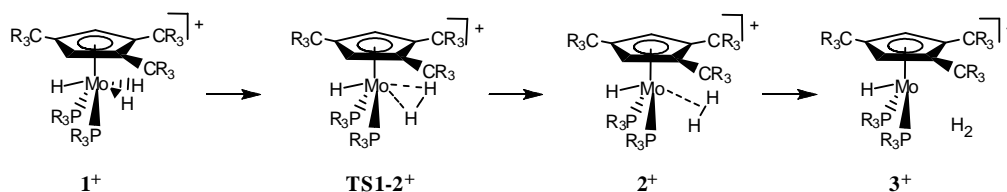


Figura 3.4. Mecanismo de pérdida de H_2 del complejo 1^+ . $R=CH_3$ en el sistema completo y $R=H$ en el sistema modelo.

Las geometrías obtenidas para los puntos estacionarios encontrados en las dos multiplicidades de espín así como el punto de cruce entre ambas ($ISCdqH^+$) en el sistema modelo se muestran en la Figura 3.5. El correspondiente perfil energético para la eliminación reductora de H_2 se muestra en la Figura 3.6.

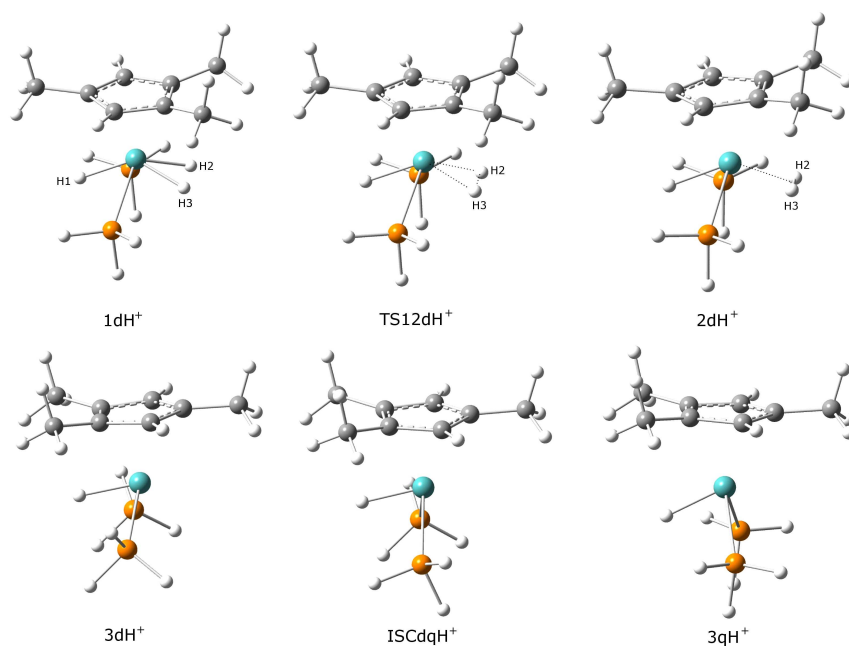


Figura 3.5. Geometrías optimizadas de las estructuras relevantes para el sistema modelo ($R=H$) en el proceso de eliminación reductora de H_2 del complejo $[MoH_3Cp^{Me}(PH_3)_2]^+$.

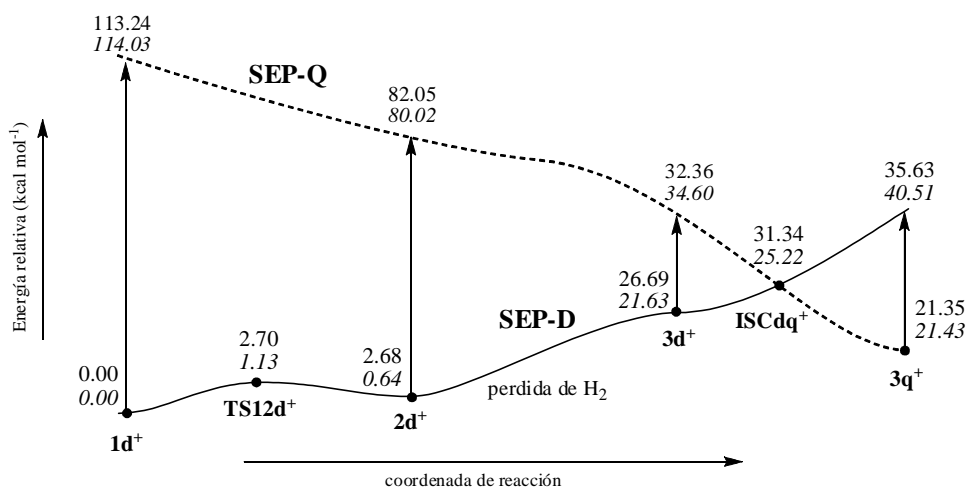


Figura 3.6. Perfiles energéticos relativos respecto a $1d^+$ (normal) o $1dH^+$ (itálica) de las superficies de energía potencial doblete (línea continua) y cuartete (línea discontinua) en el proceso de eliminación reductora del H_2 del complejo $[MoH_3Cp^{tBu}(PR_3)_2]^+$ ($R=CH_3, H$).

Como se detalla en la Figura 3.6, el mecanismo propuesto para la reacción de eliminación tiene lugar en dos etapas. En la primera el complejo $\mathbf{1}^+$, con $R=CH_3$, pasa a través de un estado de transición que se encuentra a $2.70 \text{ kcal mol}^{-1}$, con una frecuencia imaginaria de $561,71i \text{ cm}^{-1}$ para alcanzar un intermedio ($\mathbf{2}^+$) que es solo $2.68 \text{ kcal mol}^{-1}$ más inestable que $\mathbf{1}^+$, este intermedio no clásico se caracteriza por tener una $d_{HH} = 0.966 \text{ \AA}$ correspondiente a un auténtico complejo dihidrógeno. Estas barreras energéticas tan bajas están de acuerdo con estudios previos sobre caracterización de complejos de dihidrógenos elongados³² en los que se propone que ambas especies pueden coexistir simultáneamente. El perfil energético correspondiente a la separación entre dos hidruros es prácticamente plano para un rango de distancias entre 0.9 y 1.6 \AA , así tanto el proceso de adición oxidativa como su proceso inverso, la eliminación reductora, no tienen barrera energética. Como era de esperar para un complejo saturado de 17 electrones, no se encontraron estructuras moleculares estables equivalentes en el estado de alto espín. Para tener una estimación de la situación de la curva de energía potencial en alto espín, esta se calculó utilizando la geometría optimizada de la especie en bajo espín, revelando que la diferencia energética entre ambas es muy elevada, descartando así fenómenos de cruce de espín en esta parte de la reacción. La búsqueda de estructuras estables para la especie $\mathbf{3}^+$, en la cual ya se ha perdido la molécula de H_2 , dio lugar a mínimos tanto para el estado de bajo espín ($\mathbf{3d}^+$) como para el de alto espín ($\mathbf{3q}^+$), siendo este último más estable energéticamente en 5.34 y $0.20 \text{ kcal mol}^{-1}$ para el sistema completo y modelo, respectivamente.

Por último, en la Figura 3.5 también se muestra la estructura del complejo $\mathbf{3}^+$ en sus dos posibles estados de espín, es decir doblete o cuartete. Es necesario resaltar que en ambos complejos, el ligando Cp^{tBu} ha rotado, en comparación con los complejos anteriores, esto se debe al cambio de simetría que debe realizar la molécula después de la pérdida de H_2 .

Una vez exploradas las dos SEPs y confirmado que existe un proceso de cruzamiento a lo largo del proceso de eliminación de H₂, es necesario responder a las siguientes cuestiones para comprender la reactividad química observada y poder generalizarla a otros sistemas.

- i) ¿Por qué la especie **3**⁺ no puede formar un auténtico complejo H₂ (ni el complejo dihidruro) en el estado de alto espín pero sí en el de bajo espín?
- ii) ¿Cuáles son los motivos que producen que el complejo **3q**⁺ sea más estable que el **3d**⁺?

3.5. Sobre el origen del proceso de inversión de espín en el complejo [MoHCp^{*t*Bu}(PMe₃)₂]⁺

El análisis de los orbitales ocupados de más alta energía de las especies **3d**⁺ y **3q**⁺ (ver Figura 3.7) muestra que ambas especies tienen orbitales moleculares prácticamente idénticos aunque con distinta ocupación. Los tres orbitales de interés corresponden a orbitales de tipo *d* puros centrados en el Mo y de carácter no-enlazante. Resulta interesante destacar que los orbitales 114 y 116 están orientados hacia el lugar en el cual se ha perdido (o va a entrar) la molécula de H₂, mientras que el 115 está situado en la vertical (plano *xy*) del complejo. Así, en el estado de bajo espín el orbital *d_{xz}* se encuentra doblemente ocupado (número 114) y *d_z²* vacío (número 116), mientras que en el estado de alto espín ambos orbitales están parcialmente ocupados. En ambas configuraciones electrónicas, el orbital 115 descrito por el orbital *d_x²-y²* está parcialmente ocupado.

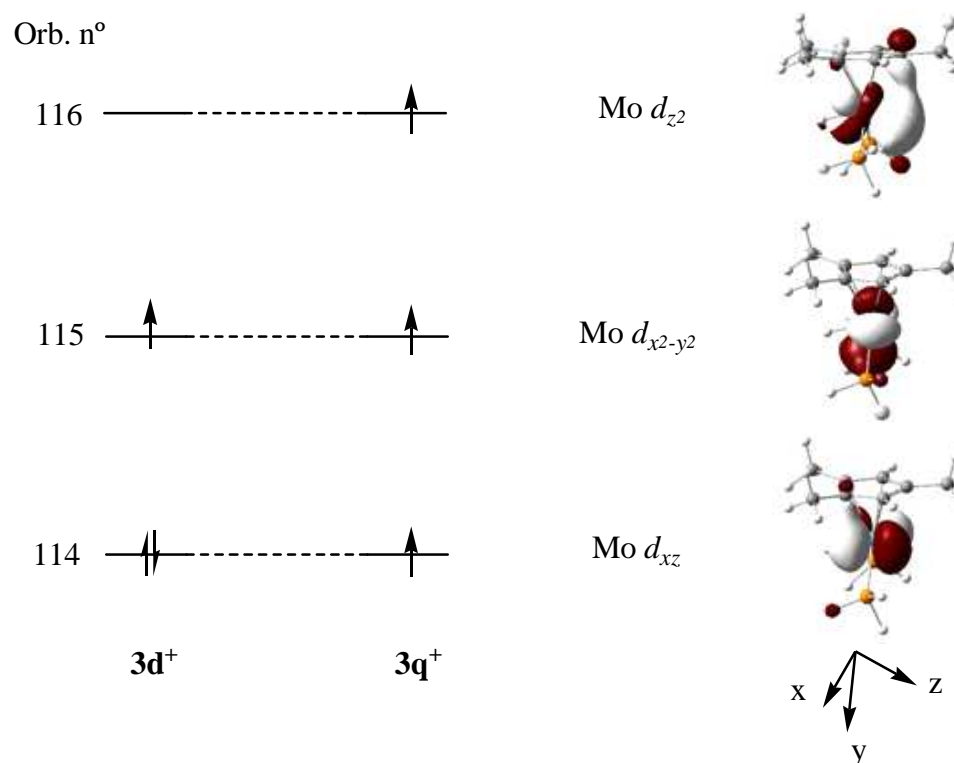


Figura 3.7. Configuración electrónica y representación de los orbitales moleculares frontera en los complejos $3d^+$ y $3q^+$

Mediante el empleo de diagramas de los orbitales moleculares (OM) interaccionantes es posible comprender la estabilidad de los orbitales de una molécula respecto a sus fragmentos de partida. En este caso, la combinación de los OM del complejo $3d^+$ con la molécula de H_2 (ver

Figura 3.8) permiten explicar la estabilidad de la especie $2d^+$. La especie $3d^+$ posee un orbital doblemente ocupado (n° 114, d_{xz}) que presenta una orientación idónea para solaparse con el σ^* vacante del H_2 y formar para la especie resultante $2d^+$ un orbital molecular enlazante (n° 115) doblemente ocupado y su correspondiente antienlazante (n° 117*) vacío. Por otra parte, el orbital vacante en $3d^+$ n° 116 (d_z^2) tiene la orientación adecuada para

combinarse con el orbital molecular σ de H_2 dando lugar al desdoblamiento de los orbitales moleculares de $2d^+$ números 114 (enlazante) y 118* (antienlazante). El orbital SOMO (“*Single Occupied Molecular Orbital*”) del complejo $3d^+$ no posee la orientación espacial adecuada y no participa en la interacción con H_2 . Esta situación produce una gran estabilidad energética al complejo $2d^+$, puesto que se han creado dos nuevos orbitales enlazantes entre los fragmentos de partida $3d^+$ y H_2 cada uno de los cuales está doblemente ocupado, mientras que sus correspondientes orbitales antienlazantes permanecen vacantes.

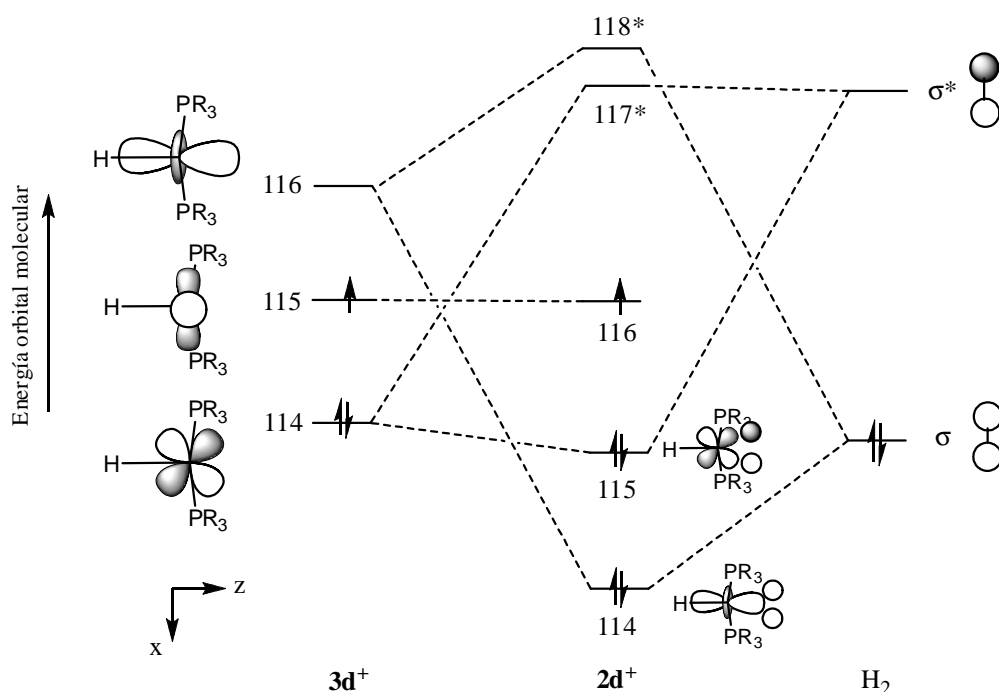


Figura 3.8. Diagrama esquemático de orbitales moleculares representando la interacción de fragmentos $3d^+$ (izquierda) y H_2 (derecha) para formar $2d^+$ (centro). Los orbitales moleculares se ven desde el eje y .

Si realizamos el mismo análisis de descomposición de un hipotético complejo $2q^+$ (ver Figura 3.9). El solapamiento entre orbitales de los fragmentos $2q^+$ y H_2 es idéntico al descrito para $2d^+$ con la diferencia que la ocupación electrónica es distinta. El orbital 114 del complejo $3q^+$ únicamente tiene un electrón, por lo tanto el orbital enlazante 115 formado en $2q^+$ estaría parcialmente ocupado y el orbital 116 de $3q^+$ también tendría un solo electrón y los orbitales moleculares de $2q^+$ formados, enlazante (114) y antienlazante (118*) estarían ocupados por dos y un electrones respectivamente. El complejo $2q^+$ resultante de la interacción tendría un orbital molecular antienlazante parcialmente ocupado (118*) lo cual es energéticamente muy desfavorable y por lo tanto tal complejo no puede ser estable.

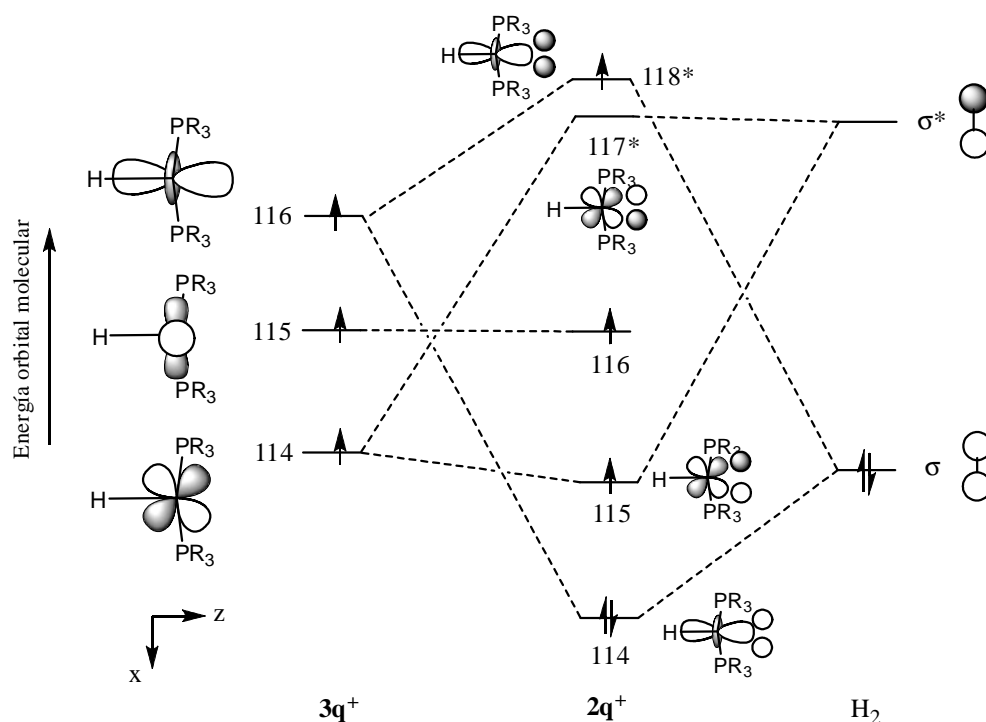


Figura 3.9. Diagrama esquemático de orbitales moleculares representando la interacción de fragmentos $3q^+$ (izquierda) y H_2 (derecha) para formar $2q^+$ (centro).

Este análisis nos permite explicar la formación del hidruro $2d^+$ como la interacción entre una especie electrófila ($3d^+$) debida a la presencia de un orbital vacante con la orientación adecuada ($116, d_z^2$) y una especie nucleófila, la molécula de H_2 . La misma especie en el estado electrónico de alto espín ($3q^+$) aunque energéticamente es más estable que $3d^+$, es incapaz de formar el complejo con H_2 debido a que el orbital 116 está parcialmente ocupado y se ha perdido (o bloqueado) el carácter electrófilo del complejo.

Resulta interesante destacar que la reactividad de un complejo puede ser totalmente opuesta para su estado electrónico fundamental que para un estado excitado, incluso con distinta multiplicidad de espín, abriendo así posibilidades nuevas en la reactividad química que no han sido exploradas, que involucran la estabilización de especies altamente insaturadas.

Hemos determinado que debido a razones electrónicas la estabilidad del complejo 2^+ así como del complejo trihidruro 1^+ puede tener lugar para un estado electrónico de bajo espín pero no en un estado de alto espín, sin embargo falta conocer la razón por la cual es posible la eliminación de H_2 del complejo $2d^+$ o en otras palabras, el motivo de la estabilización de la especie en alto espín $3q^+$ respecto de la de bajo espín $3d^+$.

Aunque los resultados obtenidos con el sistema modelo ($R=H$) han sido similares a los del sistema completo ($R=CH_3$), se puede apreciar una diferencia significativa en la estabilidad de la especie $3d^+$ ($26.69 \text{ kcal mol}^{-1}$) y $3dH^+$ ($21.63 \text{ kcal mol}^{-1}$), ver Figura 3.10, indicando que la presencia de grupos voluminosos es indiferente para el complejo $3q^+$ pero juega un papel relevante para la estructura $3d^+$ y consecuentemente en la posición del punto de cruce entre ambas superficies $ISCdq^+$.

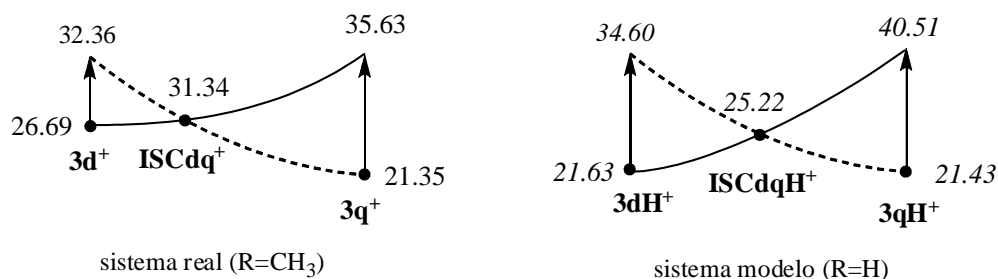


Figura 3.10. Perfiles energéticos relativos (respecto a $1d^+$ (izquierda.) o $1dH^+$ (derecha)) de las superficies de energía potencial doblete (línea continua) y cuartete (línea discontinua) entre las especies $3d^+$ y $3q^+$ para el sistema real y modelo.

Analizando las geometrías de las especies implicadas ($3d^+$, $ISCdq^+$ y $3q^+$) en la Figura 3.11, se observa que estas difieren notablemente en la posición espacial de los ligandos fosfina. Podemos definir la coordenada de reacción que conecta las tres especies como el ángulo de inclinación (“tilt”) α , asociado a la rotación de las fosfinas a lo largo del eje vertical definido por Mo y el centro del anillo (CNT) según la Figura 3.11.

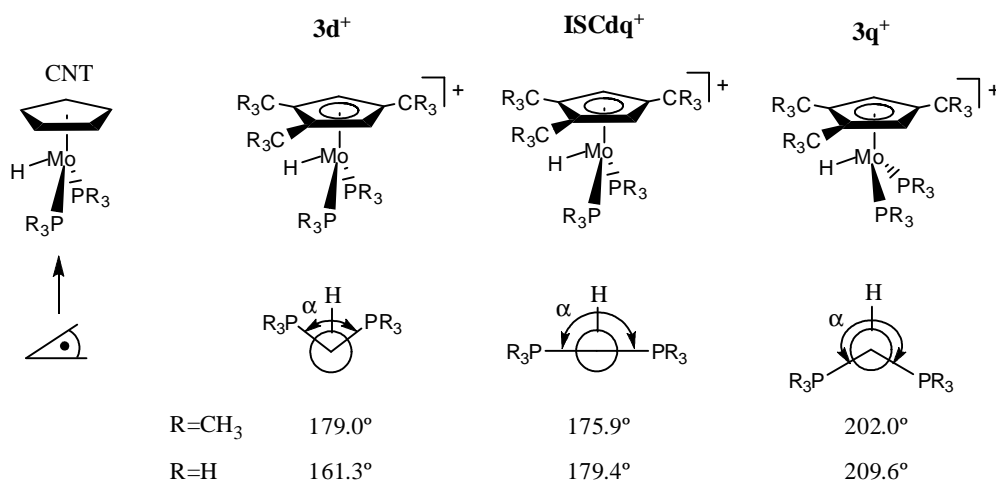


Figura 3.11. Definición del ángulo de inclinación α para los complejos $3d^+$, $ISCdq^+$ y $3q^+$.

El ángulo α para el sistema modelo, sin impedimento estérico, varía de 161.3° a 209.6° indicando que para el estado electrónico de bajo espín las dos fosfinas se acercan al hidruro y entre ellas debido a la repulsión ejercida por el par libre de electrones ocupando el orbital d_{xz} . En el estado de alto espín en el sistema modelo las fosfinas prefieren situarse alejadas entre sí y respecto del hidruro debido a la ausencia de un par de electrones libres en el mismo orbital molecular d . Hay que recordar que la energía de $3dH^+$ y $3qH^+$ es prácticamente la misma (21.63 y 21.43 kcal mol $^{-1}$, respectivamente) indicando que en ausencia de repulsión estérica provocado por los grupos metilo los dos complejos son degenerados energéticamente.

Si prestamos atención a la variación de α en el sistema real, observamos que en $3d^+$ se produce una diferencia notable respecto a $3dH^+$, 179° y 161.3° , respectivamente, debido a la repulsión estérica del sistema real que hace que la energía relativa de $3d^+$ sea 5.06 kcal mol $^{-1}$ más inestable que para el sistema modelo $3dH^+$, respecto a las especies de partida correspondientes. Para el punto de cruce $ISCdq^+$ los valores son similares (175.9° y 179.4°) así como para la estructura $3q^+$, 202.0° y 209.6° para los sistemas completo y modelo, respectivamente. Podemos correlacionar la disminución del valor del ángulo α con un aumento de la repulsión estérica entre los grupos metilo de los ligandos fosfina explicando el motivo de la estabilidad de $3q^+$ respecto a $3d^+$. Así, la especie de bajo espín posee un par libre en un mismo orbital del Mo que distorsiona la geometría de los ligandos fosfina, si estos son voluminosos, como ocurre en el sistema real, la especie de bajo espín sufre una desestabilización de ~ 5 kcal mol $^{-1}$ respecto a la misma estructura en alto espín.

3.6. Conclusiones

Este capítulo constituye un ejemplo de la importancia de los procesos de cruce entre sistemas de distinta multiplicidad de espín en la eliminación (o activación) de una molécula de H_2 y de cómo mediante un análisis teórico riguroso es posible comprender los procesos químicos que tienen lugar en el laboratorio. Mediante un delicado balance energético debido a sutiles argumentos electrónicos y estéricos, hemos desentrañado la inesperada aparición de un complejo de Mo paramagnético estable a través de un proceso de eliminación reductora de H_2 . De tal forma que mientras el complejo de alto espín $3q^+$ es más estable debido a la ausencia de repulsión estérica, el complejo de bajo espín $3d^+$ dispone de la configuración electrónica adecuada para estabilizar la formación de un complejo con una molécula de H_2 . La posibilidad de cruce entre las dos SEPs de distinto espín permite combinar las características de ambas especies generando nuevas posibilidades en reactividad química. Por lo tanto, podemos concluir de manera general que para entender y racionalizar la reactividad química sobre complejos de metales de transición, además del estado fundamental hay que considerar estados excitados cercanos en energía que pudieran ser accesibles a través de procesos de cruce entre SEP de igual o distinta multiplicidad. Estos estados excitados pueden presentar propiedades químicas muy diferentes incluso opuestas que el estado fundamental posibilitando nuevas vías en síntesis y catálisis química.

3.7. Referencias Bibliográficas

- (1) Bianchini, C.; Peruzzini, M. In *Recent Advances in Hydride Chemistry*; Elsevier Science Bv: Amsterdam, 2001, p 271-297.
- (2) Dedieu, A. *Transition Metal Hydrides*; VCH: Weinheim, 1992.
- (3) Parshall, G. W. *Homogeneous Catalysis: The Applications and Chemistry of Catalysis by Soluble Transition Metal Complexes*; Wiley: New York, 1980.
- (4) Foerster, S.; Stein, M.; Brecht, M.; Ogata, H.; Higuchi, Y.; Lubitz, W. *Journal of the American Chemical Society* 2003, *125*, 83-93.
- (5) Igarashi, R. Y.; Laryukhin, M.; Dos Santos, P. C.; Lee, H. I.; Dean, D. R.; Seefeldt, L. C.; Hoffman, B. M. *Journal of the American Chemical Society* 2005, *127*, 6231-6241.
- (6) Mejia-Rodriguez, R.; Chong, D. S.; Reibenspies, J. H.; Soriaga, M. P.; Darensbourg, M. Y. *Journal of the American Chemical Society* 2004, *126*, 12004-12014.
- (7) Singleton, M. L.; Bhuvanesh, N.; Reibenspies, J. H.; Darensbourg, M. Y. *Angewandte Chemie-International Edition* 2008, *47*, 9492-9495.
- (8) Poli, R. *Accounts of Chemical Research* 1997, *30*, 494-501.
- (9) Poli, R. *Recent Advances in Hydride Chemistry* 2001, 139-188.
- (10) Ryan, O. B.; Tilset, M.; Parker, V. D. *Journal of the American Chemical Society* 1990, *112*, 2618-2626.
- (11) Smith, K. T.; Romming, C.; Tilset, M. *Journal of the American Chemical Society* 1993, *115*, 8681-8689.
- (12) Pleune, B.; Morales, D.; Meunier-Prest, R.; Richard, P.; Collange, E.; Fettingner, J. C.; Poli, R. *Journal of the American Chemical Society* 1999, *121*, 2209-2225.
- (13) Skagestad, V.; Tilset, M. *Journal of the American Chemical Society* 1993, *115*, 5077-5083.
- (14) Pleune, B.; Poli, R.; Fettingner, J. C. *Journal of the American Chemical Society* 1998, *120*, 3257-3258.
- (15) Poli, R.; Baya, M.; Meunier-Prest, R.; Raveau, S. *New Journal of Chemistry* 2006, *30*, 759-773.
- (16) Pedersen, A.; Tilset, M. *Organometallics* 1994, *13*, 4887-4894.

-
- (17) Zlota, A. A.; Tilset, M.; Caulton, K. G. *Inorganic Chemistry* 1993, 32, 3816-3821.
- (18) Fettingner, J. C.; Kraatz, H. G.; Poli, R.; Quadrelli, E. A.; Torralba, R. C. *Organometallics* 1998, 17, 5767-5775.
- (19) Quadrelli, E. A.; Kraatz, H. B.; Poli, R. *Inorganic Chemistry* 1996, 35, 5154-5162.
- (20) Quadrelli, E. A.; Poli, R. *Organometallics* 1998, 17, 5776-5781.
- (21) Baya, M.; Houghton, J.; Daran, J. C.; Poli, R. *Angewandte Chemie-International Edition* 2007, 46, 429-432.
- (22) Baya, M.; Houghton, J.; Daran, J. C.; Poli, R.; Male, L.; Albinati, A.; Gutman, M. *Chemistry-a European Journal* 2007, 13, 5347-5359.
- (23) Kubas, G. J. *Metal Dihydrogen and s-Bond Complexes*; Kluwer Press: New York, 2001.
- (24) Kubas, G. J. *Chemical Reviews* 2007, 107, 4152-4205.
- (25) Kubas, G. J.; Ryan, R. R.; Swanson, B. I.; Vergamini, P. J.; Wasserman, H. J. *Journal of the American Chemical Society* 1984, 106, 451-452.
- (26) Heinekey, D. M.; Lledos, A.; Lluch, J. M. *Chemical Society Reviews* 2004, 33, 175-182.
- (27) Jessop, P. G.; Morris, R. H. *Coordination Chemistry Reviews* 1992, 121, 155-284.
- (28) Brammer, L.; Howard, J. A. K.; Johnson, O.; Koetzle, T. F.; Spencer, J. L.; Stringer, A. M. *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* 1991, 241-243.
- (29) Gelabert, R.; Moreno, M.; Lluch, J. M.; Lledos, A.; Heinekey, D. M. *Journal of the American Chemical Society* 2005, 127, 5632-5640.
- (30) Harvey, J. N.; Poli, R.; Smith, K. M. *Coordination Chemistry Reviews* 2003, 238, 347-361.
- (31) Poli, R.; Harvey, J. N. *Chemical Society Reviews* 2003, 32, 1-
- (32) Barea, G.; Esteruelas, M. A.; Lledos, A.; Lopez, A. M.; Tolosa, J. I. *Inorganic Chemistry* 1998, 37, 5033-5035.

Capítulo 4

4. Procesos de reactividad entre dos estados en complejos mononucleares de Mo con ligandos ditioleno: efecto del ángulo de plegado.

4.1. Introducción

Se ha establecido que todas las enzimas que contienen Mo (excepto la nitrogenasa) contienen un cofactor formando una estructura Mo-ditiolato. Estas molibdeno-enzimas son capaces de catalizar la oxidación de una serie de substratos, hacen parte de los ciclos metabólicos de nitrógeno, carbono y azufre, y usualmente catalizan reacciones de transferencia de oxígeno desde el substrato al agua, o viceversa, en forma de reacciones redox de dos electrones: $R + H_2O \rightarrow RO + 2H^+ + 2e^-$. Fue en 1964, cuando Pateman, *et al.*, descubrieron una serie de mutaciones pleiotrópicas en *Aspergillus nidulans*, cada una de las cuales provocó un déficit de xantina deshidrogenasa y nitrato reductasa. Una de las conclusiones que se obtuvieron de estos resultados era la existencia de un cofactor común para ambas enzimas¹. Este cofactor es el ligando molibdenopterín (también conocido como piranopterinditiolato², pterinditioleno³, o pterín-eno-ditiolato⁴, uno o dos de los cuales están unidos al metal en el sitio activo, dependiendo de la familia de enzimas⁴. La Figura 1.3 (en la introducción) muestra un esquema representativo de la estructura de este cofactor.

El papel que pueden jugar estos ligandos, y sus complejos metálicos, llamados complejos ditioleno⁶, en la estructura y reactividad química puede ser importante y por tanto pueden ser calificados como “no-inocentes”. Desde un punto de vista estructural se han planteado cuestiones fundamentales acerca del papel de la coordinación del ligando ditiolato en el ciclo catalítico de las enzimas de Mo⁷. Estos ligandos poseen la inusual capacidad para

estabilizar el metal en sus múltiples estados de oxidación, y se ha propuesto que durante la catálisis el metal pasa a través de los estados de oxidación M(VI/V/IV), es decir, el número de electrones d del Mo cambia entre d^0 , d^1 y d^2 , respectivamente.

Estudios estructurales previos de modelos del complejo Mo^{8-10} han mostrado que la variación del ángulo de plegado del anillo de cinco miembros quelato ditiolato (rico en electrones) a lo largo del vector $\text{S}\cdots\text{S}$ hacia el metal, como se muestra en la Figura 4.1, causa un mejor solapamiento π de un orbital tipo d_{xy} vacío del Mo con orbitales p de los azufres y por tanto ofrece una mejor ruta de transferencia de electrones, dando lugar a la estabilización del compuesto¹⁰. Tal participación en los procesos redox está acompañado de cambios estructurales en el ligando ditiolato, por ejemplo la longitud del doble enlace $\text{C}=\text{C}$ se incrementa si el metal está oxidado, debido a que la densidad electrónica es empujada hacia el metal, mientras que se acorta el enlace $\text{C}-\text{S}$.

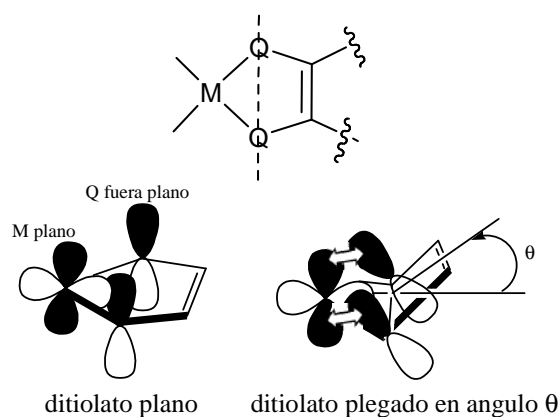


Figura 4.1. Ángulo de plegado θ en ligandos ditiolato

Lauher y Hoffmann¹¹ fueron los primeros en explicar que la variación del ángulo de plegado en compuestos $\text{Cp}_2\text{M}(\text{ditiolato})$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Mo}$ y $\text{Cp} = \eta^4\text{-ciclopentadienil}$) se debe a la ocupación del orbital d del metal que está en el plano ecuatorial (M plano) con respecto al ligando ditiolato. Este orbital está vacío para el caso plegado d^0 (con $\text{M}=\text{Ti}$) y está lleno en el caso casi plano d^2 ($\text{M}=\text{Mo}$).

El plegamiento observado en el sistema $\text{Ti } d^0$ podría facilitar la interacción de los orbitales p llenos del azufre, con el orbital vacío d del metal en el plano, como se observa en la Figura 4.1. En contraste, para el sistema $\text{Mo } d^2$ han encontrado que el ángulo de plegado es de 9.0° en estado sólido.¹² Específicamente para las enzimas que contienen Mo , el efecto del plegado del ditiolato puede ser importante en la estabilización de las estructuras, con múltiples estados de oxidación, que resultan de la transferencia electrónica o la transferencia de un átomo de oxígeno. El plegado del ditiolato también puede modificar la naturaleza electropositiva del centro metálico al variar el solapamiento entre los electrones libres del azufre con el orbital del metal en el plano. Esta interacción orbitalaria actúa como un “tampón” electrónico modulando la reactividad del complejo¹³.

Esta dependencia del ángulo de plegado con el número de electrones en el metal sugiere una estabilización diferente para distintas configuraciones electrónicas y es indicativo de la posible aparición de fenómenos de inversión de espín. Para un compuesto modelo de Mo mononuclear se estudia sistemáticamente como afecta del ángulo de plegado a las energías de los estados de alto y bajo espín para los distintos estados de oxidación del Mo . De esta forma, la especie neutra tiene un estado de oxidación Mo(VI) , la aniónica Mo(V) y la dianiónica Mo(IV) . Se considera como ligando modelo el 1,2-bencenoditiolato ($\text{bdt}; \text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4^{2-}$) con otros dos ligandos restantes coordinados al metal, incluyendo la posición apical de tipo Oxo (Mo=O), o Sulfito (Mo=S), de fórmula general $\text{Mo(Q}_2\text{)(L}_2\text{)}$, como se muestra en la Figura 4.2.

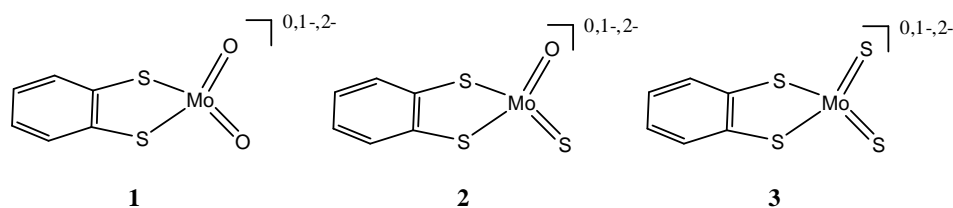


Figura 4.2. Complejos Mo-ditioleno estudiados en este capítulo.

4.2. Resultados

Todas las optimizaciones geométricas realizadas para las especies $1^{0,1,2-}$, $2^{0,1,2-}$, $3^{0,1,2-}$ tanto en estado de bajo como de alto espín encuentran un complejo estable con una ligera contaminación de espín debido al uso de la metodología de capa abierta (ver tabla 4.1). Para todos los casos, la estructura de bajo espín es más estable que la de alto espín. La diferencia energética entre los dos estados presenta valores alrededor de 20 kcal mol^{-1} , excepto en el caso de los compuestos con una carga negativa correspondiente a Mo(V) en los cuales la diferencia energética es mucho mayor: 62.19, 40.72, 36.05 kcal mol^{-1} para 1^- , 2^- , 3^- , respectivamente. Explorando las superficies de cruce entre estados mediante el programa de Harvey¹⁴ se encontraron puntos de cruce (ISC) de mínima energía entre todas las superficies de energía potencial singlete (S) y triplete (T) cuyos valores se encuentran en la tabla 4.1. Para las especies de Mo(VI) (neutras) la energía de los ISC se encuentra muy próxima a la de la estructura triplete, pero para las especies de Mo(IV) (dianiónicas) el punto ISC está 18.41, 7.28 y 4.35 kcal mol^{-1} por encima de su estado triplete para 1^{2-} , 2^{2-} , 3^{2-} , respectivamente.

Tabla 4.1. Datos energéticos (u.a.), $\langle S^2 \rangle$, frecuencia más baja (cm^{-1}) y ΔE (kcal mol^{-1}), optimizados con B3LYP/Stuttgart-6-31G(d,p) en la SEP correspondiente así como los puntos de cruce encontrados.

	SEP	E	$\langle S^2 \rangle$	Freq	ΔE
1	S	-1246.2200	0.00	67.3	0.00
	T	-1246.1831	2.01	55.7	23.16
	ISC	-1246.1825			23.55
1⁻	D	-1246.3182	0.76	13.0	0.00
	Q	-1246.2191	3.77	30.8	62.19
1²⁻	S	-1246.2328	0.00	64.5	0.00
	T	-1246.1894	2.01	21.0	27.20
	ISC	-1246.1601			45.61
2	S	-1569.1921	0.00	58.6	0.00
	T	-1569.1605	2.01	50.7	19.85
	ISC	-1569.1595			20.44
2⁻	D	-1569.2970	0.76	33.4	0.00
	Q	-1569.2321	3.76	38.7	40.72
2²⁻	S	-1569.2287	0.00	58.2	0.00
	T	-1569.2005	2.01	29.3	17.74
	ISC	-1569.1889			25.02
3	S	-1892.1651	0.00	55.1	0.00
	T	-1892.1379	2.02	49.6	17.04
	ISC	-1892.1365			17.94
3⁻	D	-1892.2719	0.77	15.1	0.00
	Q	-1892.2145	3.77	41.7	36.05
3²⁻	S	-1892.2108	0.00	53.4	0.00
	T	-1892.1918	2.02	28.3	11.92
	ISC	-1892.1849			16.27

En la tabla 4.2 se detallan los principales datos geométricos. Interesantemente vemos que todas las especies en alto espín tienen un ángulo $\theta(1234)$ prácticamente plano $\sim 180^\circ$, mientras que en bajo espín ese ángulo se puede plegar hasta un valor de 123.6° para **1** (ver Figura 4.3). Además, se pueden observar correlaciones, tales como al disminuir el estado de oxidación del Mo, aumentan las distancias $d(\text{Mo-Q6})$ y $d(\text{Mo-S2})$, así como el ángulo $\alpha(\text{Q6MoQ7})$. Si comparamos las distancias C=C y Mo-S en las moléculas a bajo espín, encontramos que al disminuir el número de oxidación de metal disminuye la distancia C=C y disminuye la distancia Mo-S en todas las estructuras estudiadas.

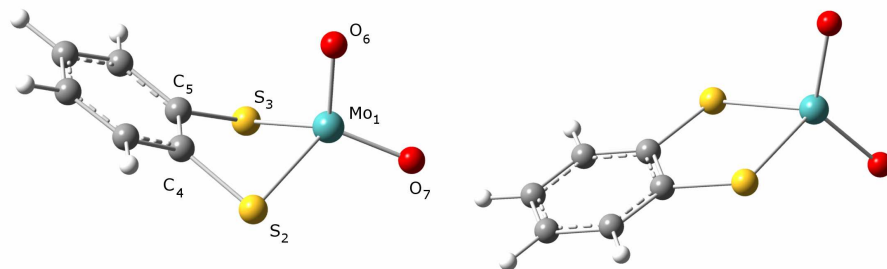


Figura 4.3. Representación de la estructura **1** optimizada en estado singlete (izquierda) y triplete (derecha) indicando la numeración de los átomos

Tabla 4.2. Parámetros geométricos relevantes calculados con B3LYP/Stuttgart-6-31G(d,p) de los compuestos $1^{0,1,2-}$, $2^{0,1,2-}$, $3^{0,1,2-}$ en los estados de bajo y alto espín, así como los puntos de cruce encontrados. Distancias en Å y ángulos en $^{\circ}$.

		$d(\text{Mo}-\text{O}_6)$	$d(\text{Mo}-\text{S}_2)$	$d(\text{C}_4=\text{C}_5)$	$\alpha(\text{O}_6\text{MoO}_7)$	$\theta(1234)$
1	S	1.712	2.348	1.429	111.8	123.6
	T	1.719	2.466	1.444	117.0	180.0
	ISC	1.718	2.455	1.440	116.2	172.0
1⁻	D	1.736	2.423	1.411	115.8	179.9
	Q	1.752	2.512	1.449	124.4	180.0
1²⁻	S	1.767	2.442	1.415	120.5	180.0
	T	1.733	2.438	1.413	116.3	180.0
	ISC	1.767	2.442	1.415	100.5	128.8
2	S	1.696	2.343	1.428	111.6	126.3
	T	1.706	2.437	1.439	117.0	177.0
	ISC	1.705	2.424	1.435	115.9	173.5
2⁻	D	1.719	2.404	1.412	114.7	162.6
	Q	1.725	2.465	1.418	114.8	178.5
2²⁻	S	1.732	2.414	1.414	118.6	174.6
	T	1.746	2.496	1.427	111.7	162.3
	ISC	1.759	2.548	1.432	106.5	156.4
3	S	2.137	2.332	1.431	112.5	124.2
	T	2.147	2.403	1.432	116.0	180.0
	ISC	2.146	2.392	1.429	115.1	168.6
3⁻	D	2.167	2.388	1.411	115.5	171.7
	Q	2.246	2.396	1.417	104.0	180.0
3²⁻	S	2.211	2.382	1.413	118.3	180.0
	T	2.244	2.454	1.424	112.4	180.0
	ISC	2.265	2.486	1.432	108.5	144.4

Para comprender esta dependencia del ángulo θ se llevó a cabo un estudio sistemático analizando SEPs parcialmente optimizadas. Manteniendo el ángulo θ fijo desde 100° hasta 180° en incrementos de 5° y relajando el resto de variables geométricas, se calculó la variación de energía potencial en ambas superficies en bajo y alto espín para $\mathbf{1}^{0,1-,2-}$, $\mathbf{2}^{0,1-,2-}$, $\mathbf{3}^{0,1-,2-}$ tal y como se muestran en las Figuras 4.4, 4.5 y 4.6 respectivamente. Los ISC encontrados están incluidos en la gráfica para indicar la localización del punto de cruce entre superficies. Los valores mostrados son de energías relativas al mínimo obtenido en el estado de bajo espín.

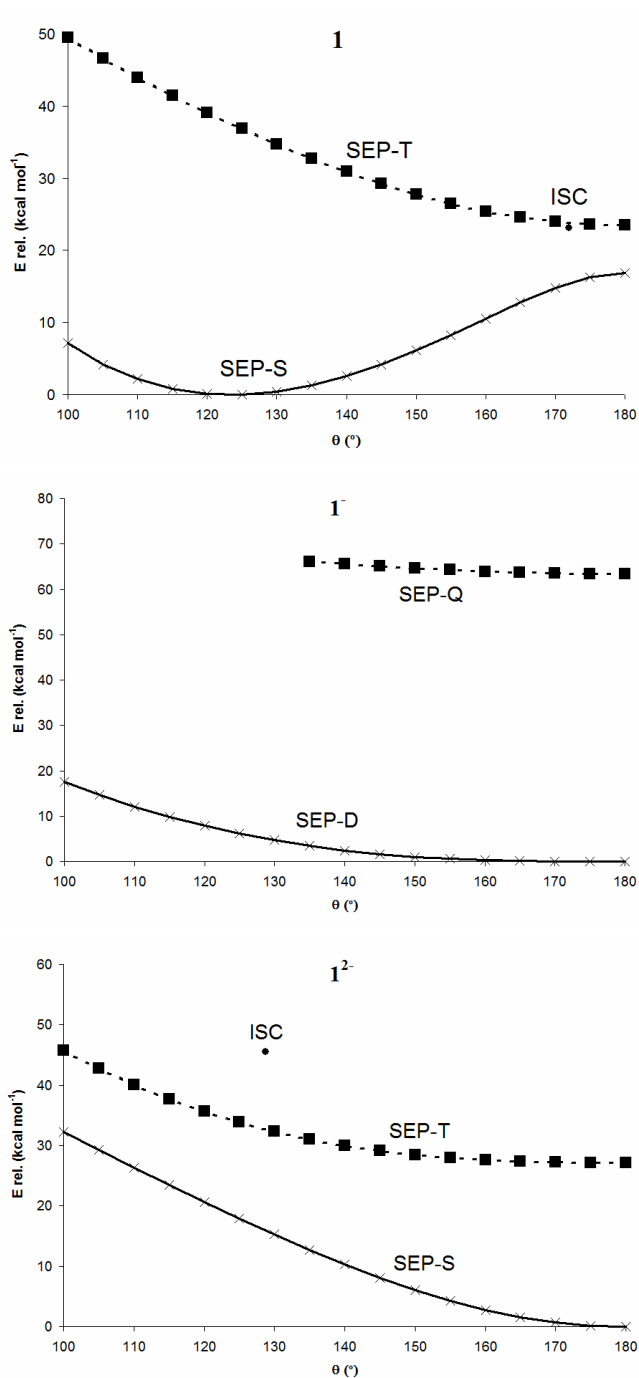


Figura 4.4. Representación de la variación de energía potencial del estado de bajo espín (singlete o doblete) y de alto espín (triplete o cuartete) del compuesto $I^{0,1,2-}$ respecto al valor del ángulo de plegamiento θ . Los puntos de cruce (ISC) están incluidos.

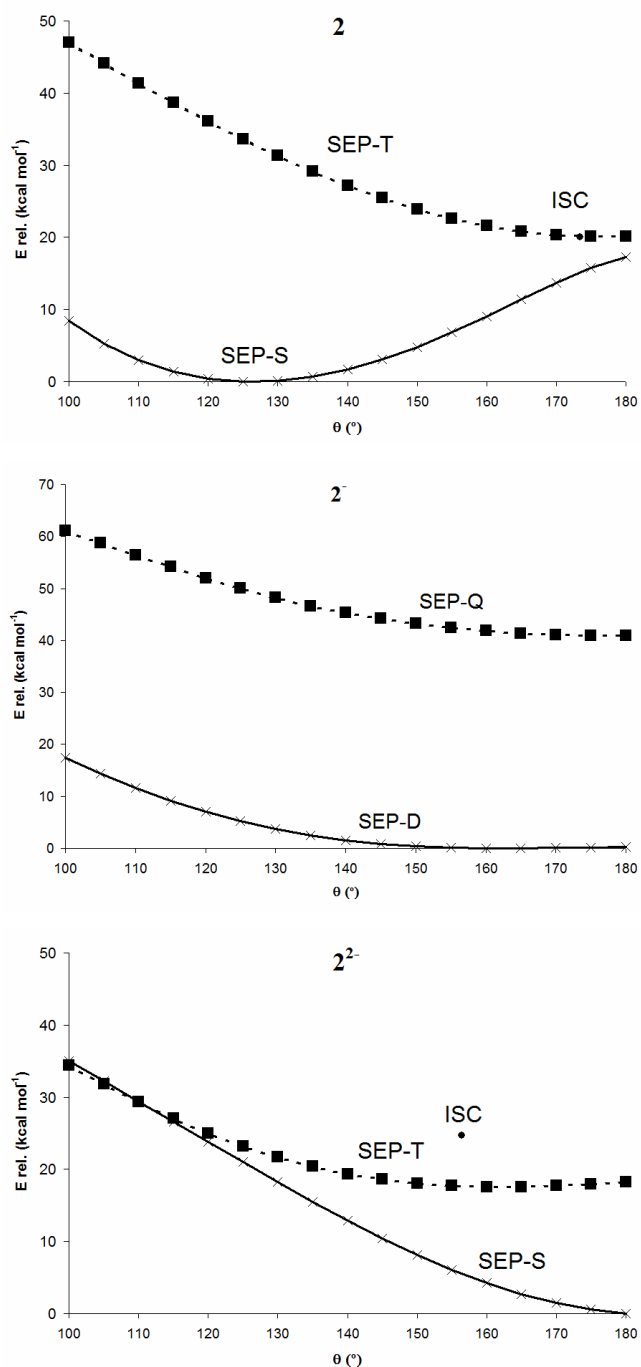


Figura 4.5. Representación de la variación de energía potencial del estado de bajo espín (singlete o doblete) y de alto espín (triplete o cuartete) del compuesto $2^{0,1-2-}$ respecto al valor del ángulo de plegamiento θ . Los puntos de cruce (ISC) están incluidos.

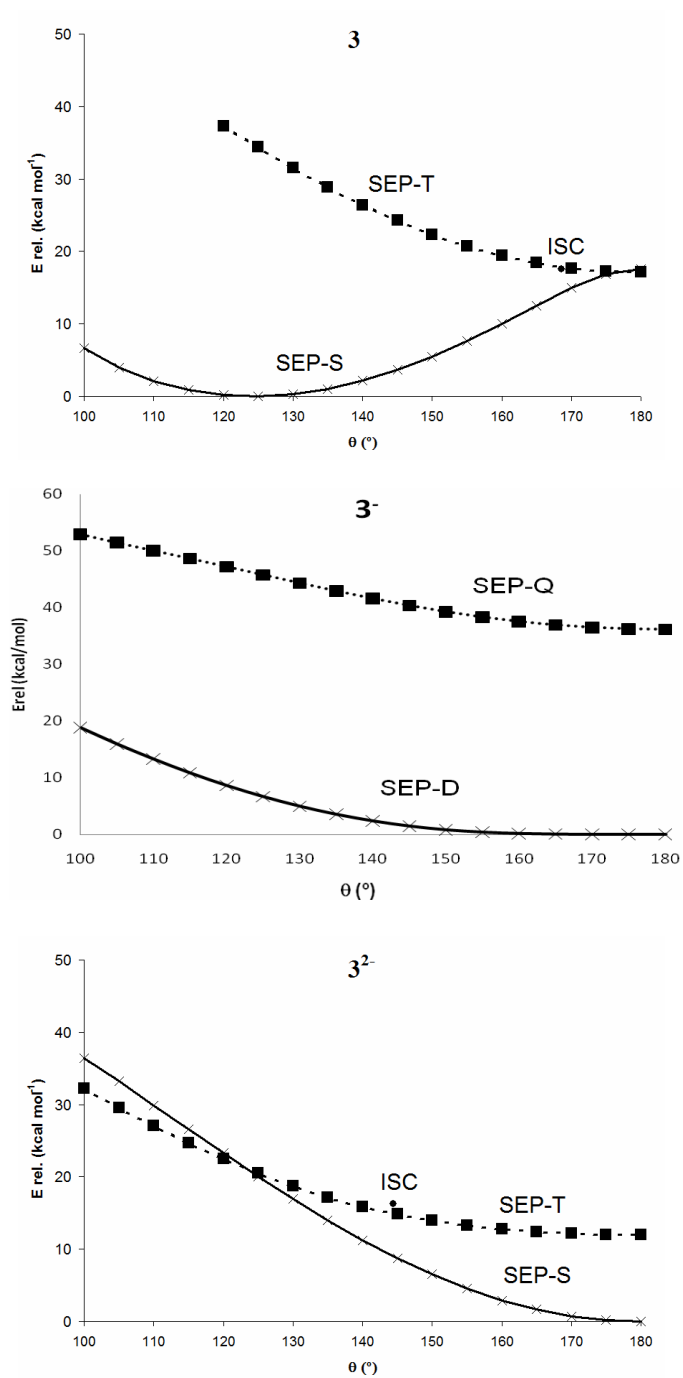


Figura 4.6. Representación de la variación de energía potencial del estado de bajo espín (singlete o doblete) y de alto espín (triplete o cuartete) del compuesto $3^{0,1,2-}$ respecto al valor del ángulo de plegamiento θ . Los puntos de cruce (ISC) están incluidos.

Las características de las curvas son similares para los tres sistemas estudiados **1**, **2** y **3**. En las tres se puede observar que en el estado de oxidación más alto Mo(VI), el mínimo de energía de la curva de bajo espín (SEP-S) se encuentra alrededor de 125° y para la conformación plana o de simetría C_{2v} aparece una estructura de transición con una barrera energética de 15 kcal mol^{-1} aproximadamente. La forma de la curva de energía potencial en estado de alto espín es la opuesta, el mínimo se encuentra para valores de $\theta=180^\circ$ y la energía aumenta al disminuir el ángulo. Los puntos de cruce entre las dos superficies se encuentran para valores de cercanos a $\theta=180^\circ$ y pueden ser accesibles para complejos de bajo espín en los cuales debido a factores externos (estéricos) el ángulo de plegamiento se aproxime a 180° .

Los complejos con estado de oxidación Mo(V) presentan curvas diferentes del caso anterior. La forma de la curva del estado de bajo espín (SEP-D) es opuesta al complejo **1**, encontrándose el mínimo para $\theta=180^\circ$. Las diferencias de energía entre SEP-D y SEP-Q son muy elevadas $> 30 \text{ kcal mol}^{-1}$ y la variación de las curvas es paralela. Se observa que la dependencia de la energía respecto a θ es menor que para Mo(VI) y la forma de las curvas es más plana, por lo que la posibilidad de cruce entre ellas puede considerarse remota.

Finalmente, los complejos con estado de oxidación Mo(IV) poseen características comunes a los casos anteriores. La posición de los mínimos y la forma de las curvas es similar a las de Mo(V), pero estas se encuentran relativamente próximas entre sí y se han encontrado puntos de cruce entre sistemas como para los complejos de Mo(VI). La energía de los ISC es accesible en el caso de los molibdeno-sulfitos **2**²⁻ y **3**²⁻ siendo la barrera energética de 25.02 y $16.27 \text{ kcal mol}^{-1}$, respectivamente. En este caso, un cambio conformacional del valor de θ de 180° a 140° inducido por motivos estéricos podría permitir el acceso a la SEP de alto espín y a nuevos procesos.

Con el objeto de racionalizar los distintos valores energéticos y geométricos encontrados dependiendo del estado electrónico, ligandos del Mo (oxígeno o azufre), o de la carga de la molécula y estado de oxidación del Mo, es necesario analizar la estructura electrónica de los complejos en base a diagramas de orbitales moleculares.

4.3. Interpretación de los resultados utilizando diagramas de orbitales moleculares

En la Figura 4.7 se representa el diagrama de los orbitales moleculares frontera para el compuesto **1** correlacionando la conformación plegada, con un valor de $\theta = 120^\circ$ y simetría C_s , con la conformación plana siendo $\theta = 180^\circ$ y simetría C_{2v} . En este diagrama podemos observar cómo cambian de forma y energía los orbitales moleculares al variar el valor de θ . La variación más importante se produce en el orbital $1a'$ ($\theta = 120^\circ$) correlacionado con el $1b_1$ ($\theta = 180^\circ$). Este orbital, en simetría C_s tiene un cierto carácter enlazante entre los orbitales p de los átomos de azufre y el orbital d_{xy} del molibdeno. Sin embargo, al aumentar el valor de θ a 180° esa interacción desaparece por simetría y aparece una interacción fuertemente antienlazante entre los orbitales p de los azufres y el doble enlace entre los carbonos C4 y C5. El resultado neto es que un orbital $1a'$ enlazante se desestabiliza profundamente (de -0.267 u.a. a -0.242 u.a.) al adoptar una conformación plana. El orbital ocupado $1a''$ correlaciona con el $1a_2$ y su energía apenas cambia con el cambio de conformación (-0.263 u.a. a -0.259 u.a.) debido al carácter no enlazante del orbital. Los dos orbitales vacantes más cercanos en energía experimentan una estabilización al pasar de la forma plegada a la plana. Ambos orbitales tienen un fuerte carácter antienlazante en los enlaces Mo=O6 y Mo=O7 además de un ligero carácter antienlazante entre Mo-S2 y Mo-S3, en el caso del orbital

$2a'$ debido al orbital d_{xy} y en el $2a''$ el d_{zy} . Al adoptar la forma plana esta última interacción desaparece por simetría. Este diagrama también nos indica de manera indirecta el efecto del ligando oxo o sulfito. Los orbitales atómicos de estos grupos aparecen en los orbitales de más alta energía: $2a''$, $2a'$ y sus correspondientes $2a_2$ y $1a_1$, confiriendo a estos un fuerte carácter antienlazante. El reemplazo de oxígeno por azufre conlleva que los orbitales atómicos serán de tipo $3p$ – más voluminosos- en lugar de $2p$ –más compactos- y, consecuentemente el carácter antienlazante de estos orbitales aumentará.

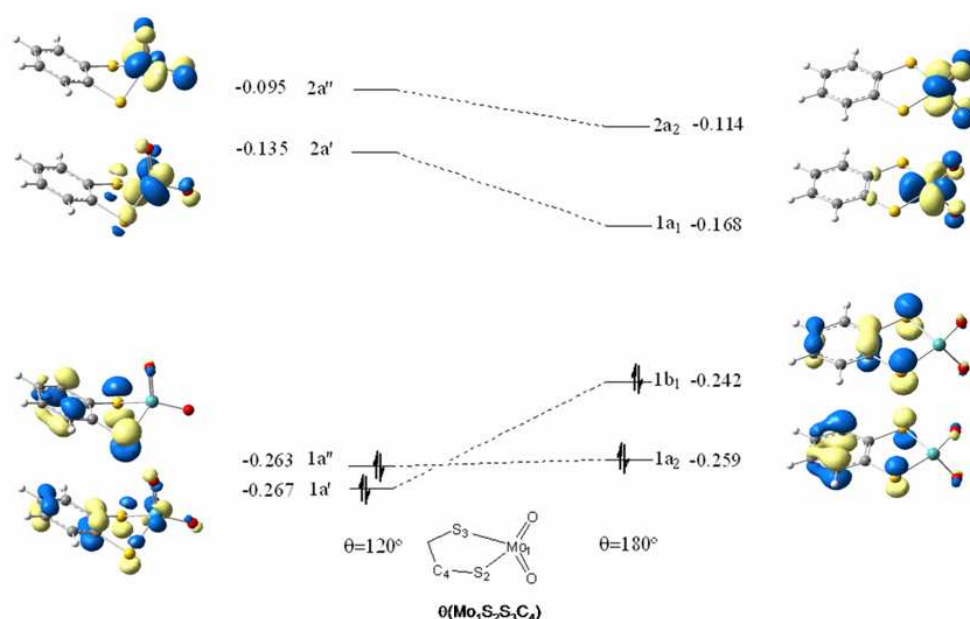


Figura 4.7. Diagrama de correlación de orbitales moleculares para la conformación plegada ($\theta=120^\circ$) y plana ($\theta=180^\circ$) del complejo de molibdeno(VI) 1. Valor de isocontorno de 0.08, energías en a.u.

La situación descrita para el estado de bajo espín de **1** se puede extender utilizando diagramas cualitativos al estado de alto espín, así como a sus especies aniónica y dianiónica: **1⁻** y **1²⁻**, permitiendo entender la forma de las curvas de energía potencial calculadas y su dependencia respecto a los estados de bajo y alto espín. En la Figura 4.8 se muestra el esquema

correspondiente a **1** en configuración de bajo y alto espín. Mientras la especie de bajo espín es sustancialmente más estable en la conformación plegada debido a la estabilización del orbital $1a''$, la especie de alto espín posee un electrón en un orbital $2a'$ muy inestable y prefiere adoptar la conformación plana, estabilizando dicho orbital molecular parcialmente ocupado. Hay que destacar que entre las formas plegada y plana de la especie **1** de alto espín se produce un cruce de energía entre dos orbitales de simetría distinta ($1a''$ y $1a'$) y cuya combinación está prohibida. Por lo tanto tiene que suceder un proceso de conversión interna (CI) que permita la configuración electrónica de menor energía que hemos dibujado en la Figura 4.8 para la forma plana.

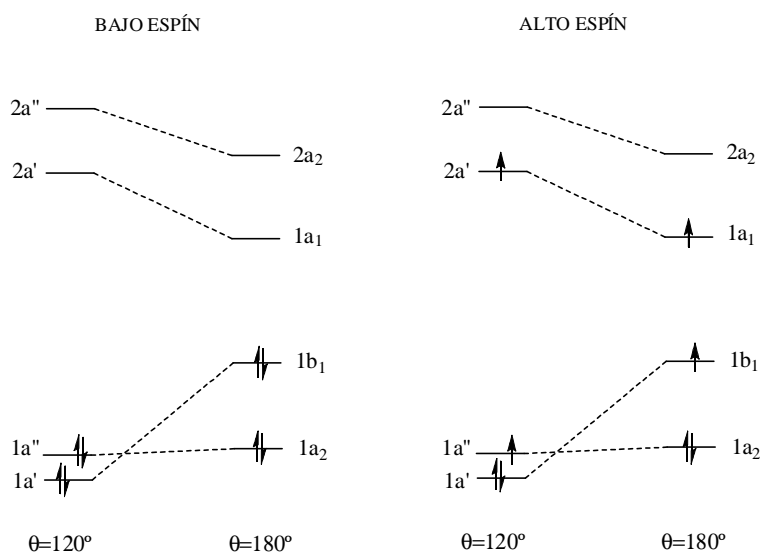


Figura 4.8. Diagrama de orbitales moleculares para la especie **1** en la configuración electrónica de bajo y alto espín en la conformación plegada y plana.

La configuración electrónica de la especie aniónica de bajo espín se representa en la Figura 4.9 y los orbitales $2a'$ y $1a_1$ están parcialmente ocupados. La forma de la curva de energía potencial será relativamente independiente del ángulo θ debido a la cancelación de interacciones estabilizantes/desestabilizantes. Por una parte el orbital $1a'$ está estabilizado en conformación plegada y desestabilizado en la conformación plana mientras que el orbital $2a'$ sufre los efectos inversos. El resultado será un compromiso entre todos los procesos y tal y como se observa en las Figuras 4.4, 4.5 y 4.6. Hay que destacar que el estado de alto espín se encuentra muy desestabilizado respecto del estado de bajo espín debido a que un electrón de un orbital molecular no enlazante se promociona a un orbital antienlazante. Por ello la diferencia entre los dos estados es tan elevada.

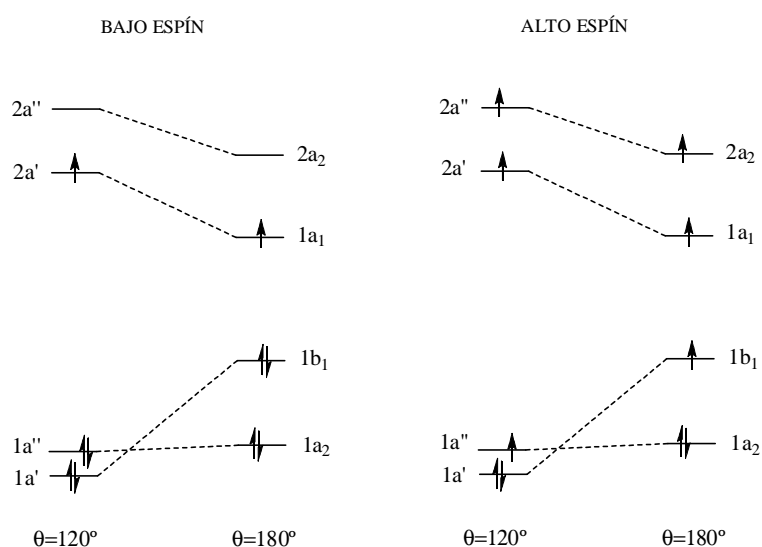


Figura 4.9. Diagrama de orbitales moleculares para la especie I^- en la configuración electrónica de bajo y alto espín en la conformación plegada y plana.

En la Figura 4.10 se muestra el diagrama esquemático de orbitales moleculares para la especie 1^{2-} . La geometría óptima para la especie de bajo espín será un compromiso entre la estructura plegada y plana, debido a la doble ocupación de los orbitales $2a'$ y $1a'$ y cancelación de efectos mientras que la de alto espín preferirá la estructura plana, debido a la inestabilidad de ocupar el orbital $2a''$.

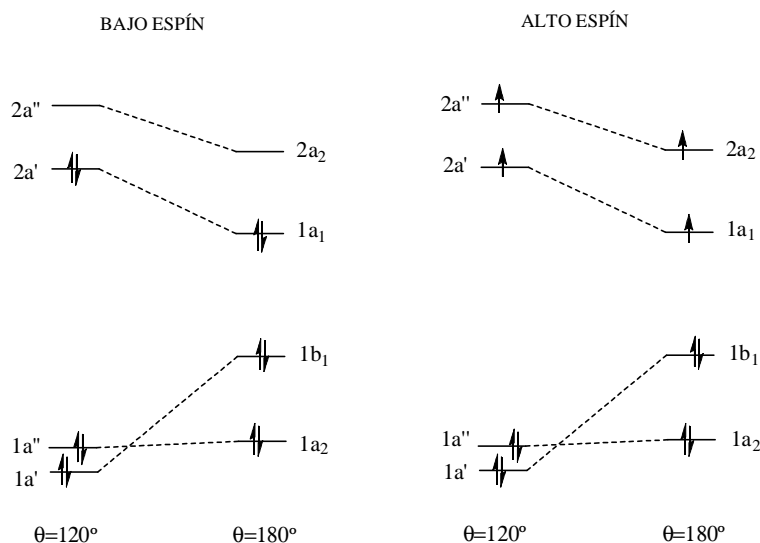


Figura 4.10. Diagrama de orbitales moleculares para la especie 1^{2-} en la configuración electrónica de bajo y alto espín en la conformación plegada y plana.

4.4. Conclusiones

Un análisis sistemático de la variación de la energía en el estado de bajo y alto espín con ángulo de plegado del ligando ditiolato coordinado con Mo demuestra que es posible cruzar ambas superficies para valores de energía accesibles en complejos de Mo(VI) y Mo(IV). Para que se produzcan

procesos de inversión de espín es necesario que exista un efecto electrónico que afecte de manera diferente a las curvas de energía potencial de bajo y alto espín. Entonces, será posible identificar un parámetro geométrico que controle la magnitud de dicho efecto y localizar zonas de cruce en que la aproximación entre las curvas sea máxima. Es conocido que el ángulo de plegado activa/desactiva una interacción enlazante entre el orbital d_{xy} del Mo y orbitales p de los azufres que es de gran importancia en procesos biológicos. Sin embargo, como se demuestra en este estudio, en especies de alto espín o en complejos con estado de oxidación Mo(IV) el orbital antienlazante correspondiente está ocupado y esa interacción se cancela. Así, es posible encontrar regiones de cruce de espín que pueden permitir el paso a un estado electrónico de distinta multiplicidad presentando diferentes características energéticas, geométricas y electrónicas.

4.5. Referencias Bibliograficas

- (1) Pateman, J. A.; Cove, D. J.; Rever, B. M.; Roberts, D. B. *Nature* 1964, 201, 58-60.
- (2) Enemark, J. H.; Cooney, J. J. A. *Chemical Reviews* 2004, 104, 1175-1200.
- (3) Lorber, C.; Donahue, J. P.; Goddard, C. A.; Nordlander, E.; Holm, R. H. *Journal of the American Chemical Society* 1998, 120, 8102-8112.
- (4) Stiefel, E. I. *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* 1997, 3915-3923.
- (5) Hille, R. *Chemical Reviews* 1996, 96, 2757-2816.
- (6) Domercq, B.; Coulon, C.; Fourmigue, M. *Inorganic Chemistry* 2001, 40, 371-378.
- (7) Schindelin, H.; Kisker, C.; Rees, D. C. *Journal of Biological Inorganic Chemistry* 1997, 2, 773-781.
- (8) Dhawan, I. K.; Enemark, J. H. *Inorganic Chemistry* 1996, 35, 4873-4882.

- (9) Dhawan, I. K.; Pacheco, A.; Enemark, J. H. *Journal of the American Chemical Society* 1994, 116, 7911-7912.
- (10) Joshi, H. K.; Inscore, F. E.; Schirlin, J. T.; Dhawan, I. K.; Carducci, M. D.; Bill, T. G.; Enemark, J. H. *Inorganica Chimica Acta* 2002, 337, 275-286.
- (11) Lauher, J. W.; Hoffmann, R. *Journal of the American Chemical Society* 1976, 98, 1729-1742.
- (12) Kutoglu, A.; Kopf, H. *Journal of Organometallic Chemistry* 1970, 25, 455-&.
- (13) Joshi, H. K.; Cooney, J. J. A.; Inscore, F. E.; Gruhn, N. E.; Lichtenberger, D. L.; Enemark, J. H. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 2003, 100, 3719-3724.
- (14) Harvey, J. N.; Aschi, M.; Schwarz, H.; Koch, W. *Theoretical Chemistry Accounts* 1998, 99, 95-99.

Capítulo 5

5. Procesos de fragmentación en fase gas de clústeres trinucleares de Mo: efecto de los ligandos disulfuro y ditiolato.

5.1. Introducción

Los compuestos químicos que contienen metales de transición y elementos de la familia de los calcógenos son de gran interés debido a que están involucrados en una gran variedad de procesos catalíticos tanto en sistemas biológicos como de interés industrial¹. Aunque en la actualidad la mayoría de compuestos utilizados como conductores moleculares o catalizadores están formados por un único metal de transición (mononucleares), se está realizando un enorme esfuerzo para introducir compuestos de tipo clúster, en los que existen más de un metal de transición, que puedan presentar nuevas propiedades físicas o desarrollar actividad catalítica diferente. El término clúster se ha utilizado para designar a los compuestos que contienen al menos un enlace directo metal-metal entre tres o más átomos metálicos,² aunque algunos autores han ampliado esta clasificación para incluir también los complejos dimetálicos.

El Mo es capaz de formar una variedad de clústeres trinucleares con azufre de gran estabilidad y amplias posibilidades, como lo demuestra el trabajo experimental realizado por el grupo de Materiales Moleculares de la Prof. Rosa Llusar. Este tipo de clústeres se puede clasificar desde un punto de vista electrónico como pobre debido a los altos estados de oxidación que presenta el Mo y, por lo tanto, estará coordinado a ligandos con mayor carácter dador σ . Desde un punto de vista estructural, estos clústeres poseen un ligando enlazado a los tres átomos metálicos con forma de cubo incompleto. Gracias a la simetría C_3 propiciada por el esqueleto M_3 triangular

y a las posibilidades sintéticas en la construcción de clústeres ha sido posible obtener un amplio rango de clústeres de interés en el desarrollo de nuevos conductores³⁻⁶ o reactividad química de hidruros⁷.

Recientemente se han llevado a cabo estudios teórico-experimentales sobre este tipo de clústeres que han permitido profundizar en la reactividad química con ácidos⁸ o explicar mediante el uso de diagramas de orbitales moleculares las propiedades espectroscópicas observadas⁹ en compuestos activos magnéticamente. Sin embargo, quedan por discernir múltiples aspectos de gran interés y complejidad sobre reacciones de coordinación de ligandos y la posible existencia de reacciones redox inducidas entre Mo y S en procesos de fragmentación de clúster o sobre el papel clave que pueden jugar los ligandos ditioleno coordinados al cluster.

La espectrometría de masas es una técnica experimental idónea para combinar con estudios teóricos y caracterizar así mecanismos de reacción. La disociación unimolecular característica de aniones ha sido investigada usando la técnica de disociación inducida por colisión (CID). En espectrometría de masas esta técnica, denominada por algunos como la disociación activada por colisión (CAD), permite caracterizar los procesos de fragmentación de iones moleculares en la fase gaseosa^{10,11}. En la colisión de los iones con moléculas de un gas neutro (He, N₂ o Ar) parte de la energía cinética de los iones se convierte en energía interna que produce la ruptura de los enlaces químicos y la fragmentación del ión molecular en segmentos más pequeños. Estos iones fragmentados pueden ser analizados por un espectrómetro de masas. La ausencia de entorno o solvente en estos procesos de fragmentación hacen de estos estudios experimentales un escenario ideal para complementarlos con trabajos teóricos sobre estructura y reactividad química.

5.2. Procesos de fragmentación en clústeres de molibdeno-azufre

Se seleccionó un conjunto de tres clústeres para ser estudiados teóricamente con el objeto de determinar el efecto de la unidad “core” y los ligandos externos en los procesos de fragmentación. El cluster 1^{2-} (ver Figura 5.1) está formado por una unidad core Mo_3S_7 y ligandos bromuro,¹² la especie 2^{2-} se compone de un “core” Mo_3S_7 y ligandos 1,2-bencenoditiol (bdt; $\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4^{2-}$).⁹ El tercer cluster (3^{2-}) posee una unidad cluster “core” Mo_3S_4 y ligandos bdt. La comparación entre los clusters 1^{2-} y 2^{2-} revelará el papel de los ligandos en las posibles fragmentaciones del cluster y la comparación entre 2^{2-} y 3^{2-} descubrirá el efecto del “core” Mo_3S_7 y Mo_3S_4 . Estos clústeres presentan ligando puente dicalcogénuro, donde uno de los calcógenos se sitúa en el plano formado por los tres átomos metálicos, es decir, en posición ecuatorial (ec) y el otro se dispone en posición axial (ax) o *trans* respecto al calcógeno apuntado (ap), como también se indica en la Figura 5.1.

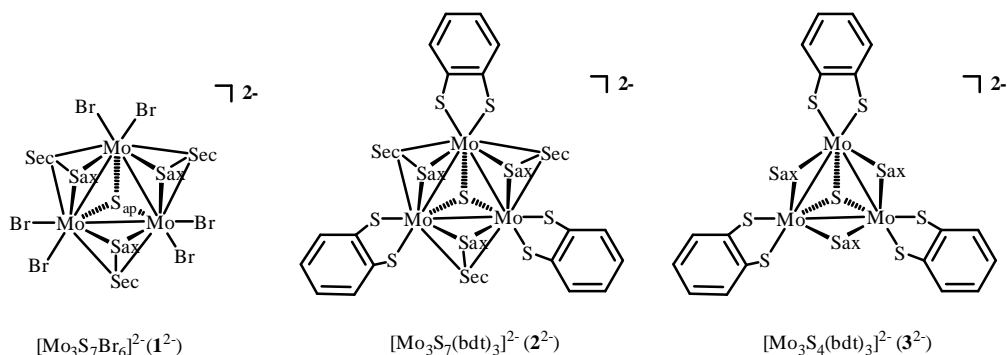
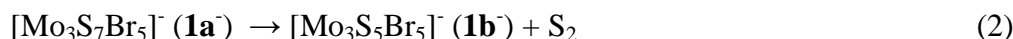
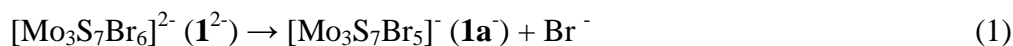


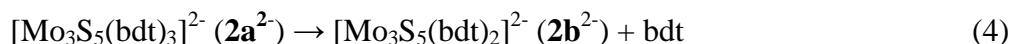
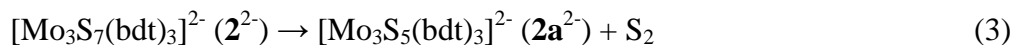
Figura 5.1. Estructuras de los complejos cluster estudiados.

Los procesos de fragmentación observados para los clústeres 1^{2-} , 2^{2-} y 3^{2-} mediante medidas CID fueron:

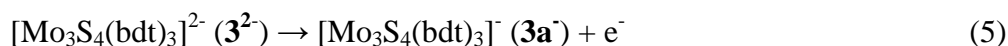
Fragmentación de $\mathbf{1}^{2-}$:



Fragmentación de $\mathbf{2}^{2-}$:



Fragmentación de $\mathbf{3}^{2-}$:



Se pueden observar distintas fragmentaciones dependiendo de la unidad cluster así como de los ligandos periféricos. Resultan de especial interés estudiar las pérdidas de S_2 en los clústeres con unidad Mo_3S_7 , fragmentaciones (2) y (3), y de un ligando ditioleno en un cluster Mo_3S_5 , fragmentación (4). Estas fragmentaciones pueden estar asociadas a procesos redox internos entre el metal y el ligando, debido a la cercanía de los potenciales redox de los metales de transición y los ligandos azufre. Tanto el Mo como el S pueden existir en varios estados de oxidación, cuando se encuentran juntos en el mismo compuesto, lo que abre la posibilidad a la existencia de diferentes reacciones redox.

Debido a que existen diferentes tipos de átomos de S en los clústeres (S_{ap} , S_{ax} , S_{ec}) para reducir el número de posibles fragmentaciones, experimentalmente se reemplazaron los azufres ecuatoriales por Se y por ^{34}S . La fragmentación del cluster con átomos de Se o de S marcados isotópicamente reveló que el S_2 fragmentado estaba formado por átomos de S ecuatoriales. Esta fragmentación se puede considerar formalmente como una reducción de dos ligandos disulfuro ($\mu_2\text{-S}_2^{2-}$) puente a través de un proceso redox interno de dos electrones para dar dos ligandos sulfuro ($\mu_2\text{-S}^{2-}$) y una molécula de S_2 :



Hay que destacar que el proceso (4) representa la descoordinación de un ligando bdt de un átomo de Mo. Un mecanismo de reacción a través de un intermedio tritioleño y teniendo lugar un proceso redox interno ha sido propuesto en procesos biológicos de enzimas de Mo por Stiefel¹³ (ver Figura 5.2) así como en la episulfidación directa de alquenos y alenos¹⁴.

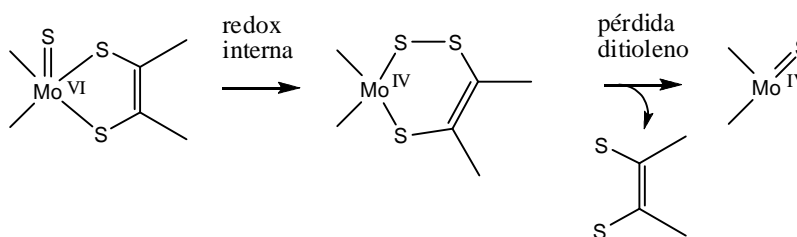


Figura 5.2. Mecanismo de reacción a través de un intermedio tritioleño de un proceso redox interno

Las fragmentaciones observadas proporcionan un marco de trabajo de gran interés para abordar el estudio de la reactividad química del Mo coordinado con átomos de S. Debido a la complejidad de las especies objeto de estudio, primero se determinará la estructura de la especie fragmentada y a continuación se propondrá un posible mecanismo molecular que este acuerdo con la fragmentación observada experimentalmente. Serán calculadas y analizadas las estructuras finales o intermedias en diferentes estados electrónicos de espín, buscando posibles procesos de inversión de espín que hayan tenido lugar. Es importante remarcar que los clústeres analizados poseen características análogas a sistemas biológicos como son las molibdeno-enzimas, cuya estructura y efecto catalítico es un campo de investigación abierto.

En particular, mediante este estudio se pretende resolver las siguientes cuestiones:

- i) ¿Existen procesos de interconversión de espín en la fragmentación de estos clústeres?
- ii) ¿Se producen procesos redox internos entre Mo y sus ligandos o únicamente entre los ligandos?
- iii) ¿Pueden los ligandos exteriores modificar los procesos de fragmentación del cluster?
- iv) ¿Cómo se pueden relacionar estos procesos con los que tienen lugar en los sistemas biológicos?

5.3. Fragmentación del Clúster $\mathbf{1}^{2-}$

5.3.1. Ruptura heterolítica del enlace Mo-Br (1).

El clúster $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_6]^{2-}$ ha servido como punto de partida en la síntesis de compuestos clúster moleculares con unidad estructural Mo_3S_7 , debido a que los ligandos Br terminales son lábiles y presentan una disposición relativa *cis*, lo que convierte a estos complejos cluster en excelentes candidatos a la hora de coordinar ligandos bidentados.

La Figura 5.3 muestra las estructuras optimizadas del compuesto $\mathbf{1}^{2-}$ y del compuesto $\mathbf{1a}^-$ que resulta de la disociación heterolítica de un átomo de bromo. Se determinó que la suma de las energías de los fragmentos disociados ($\mathbf{1a}^-$ y Br^-) está sólo $9.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ por encima de la energía de $\mathbf{1}^{2-}$, indicado la labilidad del anión bromuro.

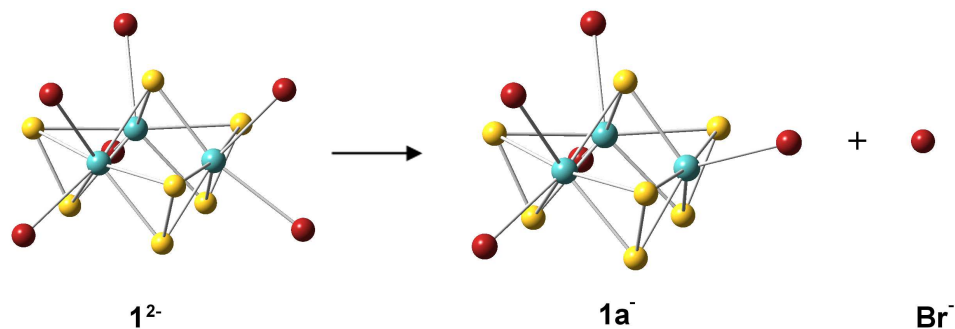


Figura 5.3. Ruptura heterolítica del enlace Mo-Br en el clúster $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_6]^{2-}$

Aunque existen dos tipos de átomos de Br no equivalentes en la estructura $\mathbf{1}^{2-}$, localizados en posición *trans* o *cis* respecto al átomo de S apuntado ($\mu_3\text{-S}$), se obtiene la misma estructura optimizada del clúster $\mathbf{1a}^{-}$, independientemente del Br saliente.

5.3.2. Pérdida del S_2 del clúster $\mathbf{1a}^{-}$

Después de la ruptura del enlace Mo-Br, el siguiente paso en la fragmentación del clúster es la pérdida de S_2 del compuesto $\mathbf{1a}^{-}$. Aunque existen varias posibilidades debido a los diferentes tipos de átomos de S presentes en el cluster, mediante marcaje isotópico con ^{34}S se determinó inequívocamente que la molécula de azufre disociada proviene de átomos de S ecuatoriales. Los estudios previos sugieren la existencia de un mecanismo concertado para estas fragmentaciones así como para el del cluster $\mathbf{1}^{2-}$ en el cual la coordenada de reacción es definida por la apertura del ángulo $\text{S}_{\text{ec}}\text{-S}_{\text{ax}}\text{-S}_{\text{ap}}$ para los dos átomos axiales moviéndose simultáneamente¹⁵. Las estructuras optimizadas se presentan en la Figura 5.4.

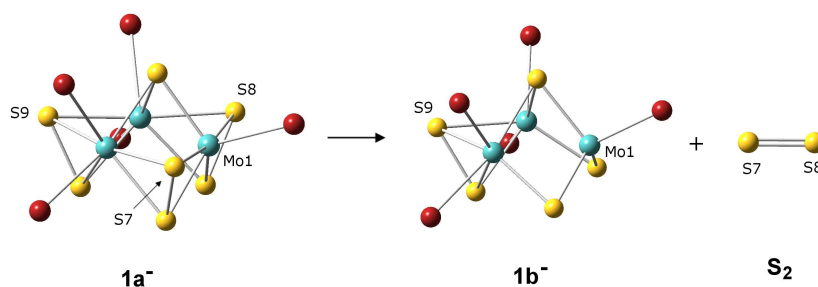
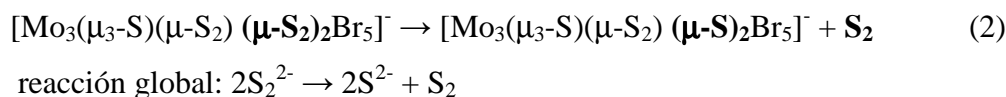


Figura 5.4. Representación geométrica de la fragmentación (2), pérdida de S_2 del cluster $1a^-$.

El proceso global es la reducción formal de dos ligandos puente a través de procesos redox internos inducidos por dos electrones para obtener dos ligandos sulfuro puente más un azufre diatómico de acuerdo a la ecuación (2) escrita de forma extendida para distinguir entre los diferentes tipos de átomos de azufre.



5.3.3. Mecanismo propuesto para la fragmentación del S_2 del clúster $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_5]^-$

Debido a imposibilidad de disociar una molécula de S_2 a partir de los azufres ecuatoriales de $1a^-$ en una única etapa, es necesario plantear un mecanismo por etapas que lleve a una especie donde esa disociación sea posible. En la Figura 5.5 se representan las geometrías optimizadas para todas las especies participantes en el mecanismo propuesto de fragmentación de una molécula de S_2 neutro. La nomenclatura utilizada es la siguiente: a la especie $1a^-$ se denominará $1a\text{-}0^-$ indicando que es el punto de partida de este proceso en particular. El perfil de energía relativa a $1a\text{-}0^-$ para el mecanismo propuesto se muestra en la Figura 5.6.

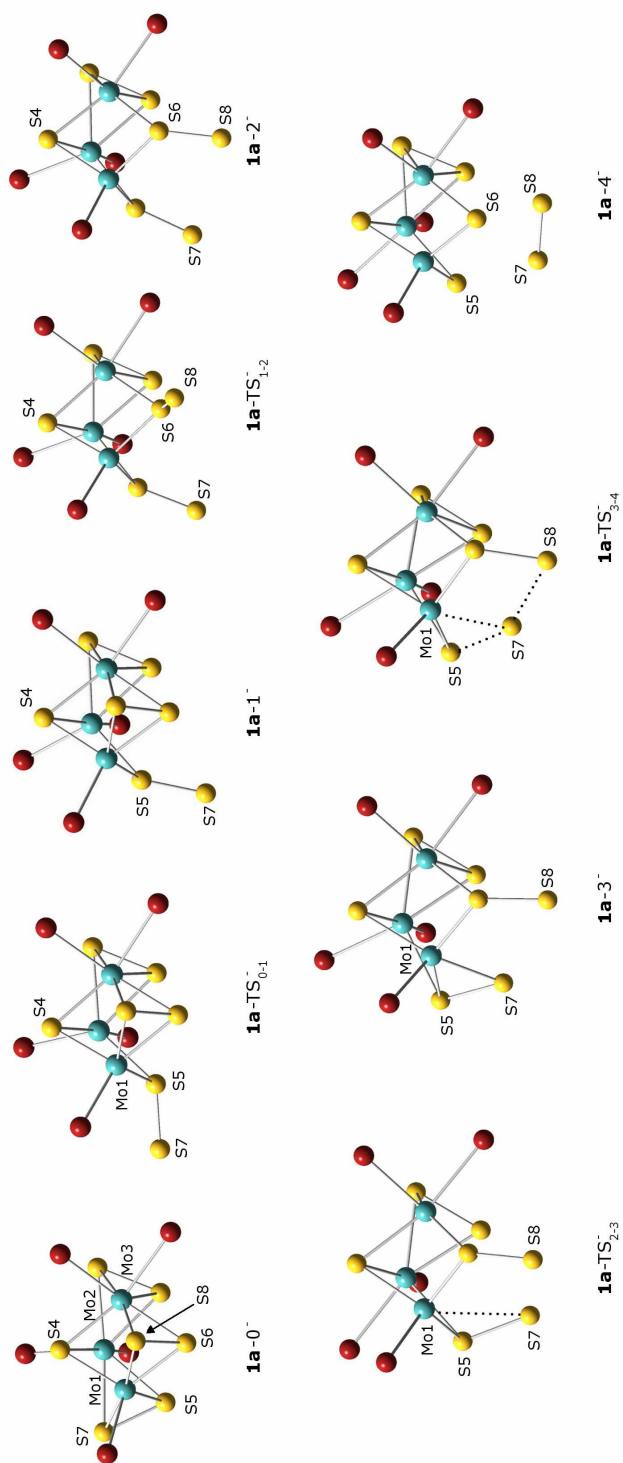


Figura 5.5. Representación de las geometrías optimizadas para el mecanismo propuesto en la reacción de fragmentación del clúster $[Mo_3S_7Br_5]^-$ para dar S_2 neutro y $[Mo_3S_5Br_5]^-$.

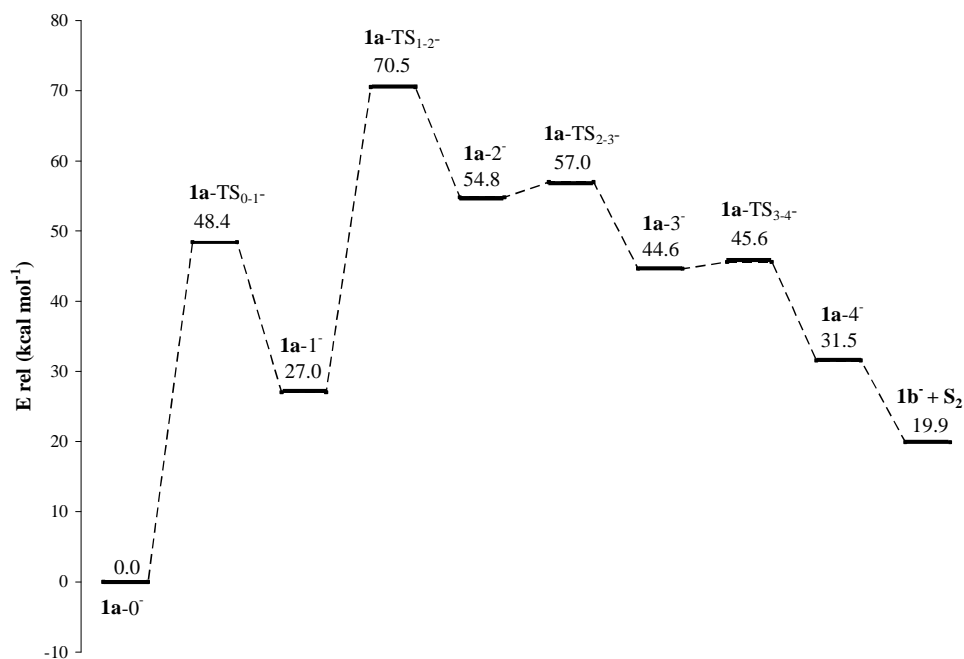


Figura 5.6. Perfil de energía, relativa al clúster $1a-0^-$, para el mecanismo propuesto en la fragmentación del $[Mo_3S_7Br_5]^-$ para obtener S_2 y $[Mo_3S_5Br_5]^-$

Se observa como un azufre ecuatorial, S7 en la figura, se desprende de los átomos Mo1 y Mo2, y cambia su orientación hacia el lado opuesto del azufre apuntado (S4) para obtener el compuesto intermedio $1a-1^-$, que se halla a $27.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ por encima del reactivo de partida. El estado de transición entre estas dos estructuras, $1a-TS_{0-1}^-$, presenta una barrera energética de $48.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ y tiene una frecuencia imaginaria de $387.23i \text{ cm}^{-1}$. El modo vibracional de esta frecuencia está asociado al alargamiento de los enlaces Mo1-S7 y Mo2-S7 y la apertura del ángulo formado por S7-S5 y un punto intermedio del enlace Mo1-Mo2. Para entender el origen de esta barrera energética, resulta interesante analizar el cambio de la carga parcial sobre el azufre S7 en el proceso. Así, para las estructuras $1a-0^-$ y $1a-1^-$ la carga de Mulliken sobre S7 pasa de $+0.25$ a -0.19 , respectivamente, indicando que para la formación de un azufre terminal se requiere una transferencia de carga

desde la unidad cluster. La siguiente etapa en el mecanismo propuesto es el proceso de salida del otro átomo de azufre ecuatorial, S8, de manera similar al primero, pasando por un segundo estado de transición **1a-TS₁₋₂⁻** con una barrera de 70.5 kcal mol⁻¹ cuya frecuencia imaginaria es 222.69i cm⁻¹ y que está relacionado con la transferencia del azufre S8, para dar lugar a otro intermedio, **1a-2⁻**, situado a una energía relativa de 54.8 kcal mol⁻¹. Aunque los dos átomos de azufre S7 y S8 ya se encuentran descoordinados de los átomos de molibdeno, todavía no se puede formar la molécula de S2 debido a la presencia de una vacante en Mo1 originada por el proceso anterior de pérdida de bromuro. Así se encuentra un estado de transición **1a-TS₂₋₃⁻** con una barrera energética asociada de 57.0 kcal mol⁻¹ y caracterizado por una frecuencia de 103.1i cm⁻¹. A continuación se encuentra con un mínimo, situado a 44.6 kcal mol⁻¹, en el cual el azufre S7 ocupa la vacante encontrándose los dos azufres S7 y S8 a una distancia razonable para formar un enlace sulfuro. La búsqueda de un estado de transición que conduzca a la formación de S2 proporciona un estado de transición con una distancia S7-S8 de 2.777 Å, **1a-TS₃₋₄⁻** con un incremento de energía de 45.6 kcal mol⁻¹ y una frecuencia imaginaria de 115.0i cm⁻¹. El complejo **1a-4⁻** puede considerarse como un aducto entre el cluster **1b⁻** y una molécula de S₂ y esta se puede disociar libremente.

5.4. Fragmentación del Clúster 2²⁻

5.4.1. Pérdida de S₂ del clúster 2²⁻ (3)

En la Figura 5.7 se muestran las estructuras optimizadas para esta fragmentación. Nuevamente, la formación de **2a²⁻** representa una desproporción formal de dos ligandos puente a través de un proceso redox

interno inducido por dos electrones para dar dos ligandos sulfuro puente y un ligando disulfuro de acuerdo a la ecuación (3). Lo que corresponde a una reacción redox basada en los ligandos.

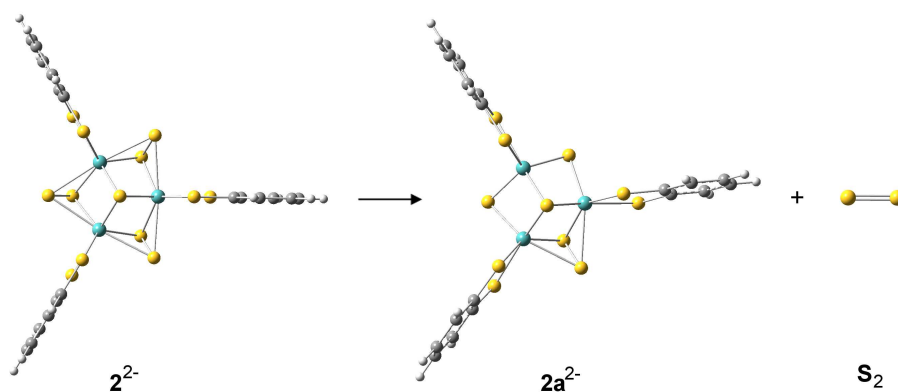
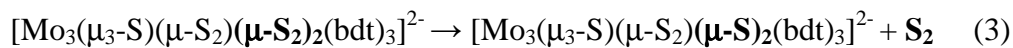


Figura 5.7. Representación geométrica de la fragmentación (3), pérdida de S_2 del cluster 2^{2-} .

Debido al coste computacional elevado de los cálculos de reactividad química en del cluster 2^{2-} , se ha utilizado un sistema modelo en el cual los ligandos bdt ($\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4^{2-}$) han sido reemplazados por ligandos edt ($\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_2^{2-}$). Todos los resultados teóricos para los mecanismos propuestos para las fragmentaciones (3) y (4) de esta sección son referidos al cluster modelo.

El mecanismo propuesto para la fragmentación del $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{edt})_3]^{2-}$ para dar S_2 neutro más $[\text{Mo}_3\text{S}_5(\text{edt})_3]^{2-}$, se muestra en la Figura 5.8, en la que no se han dibujado los ligandos ditioleno para que se aprecie mejor cada una de las etapas y debido a que los ligandos coordinados a los centros Mo externos al cluster Mo_5S_7 no participan directamente en el mecanismo.

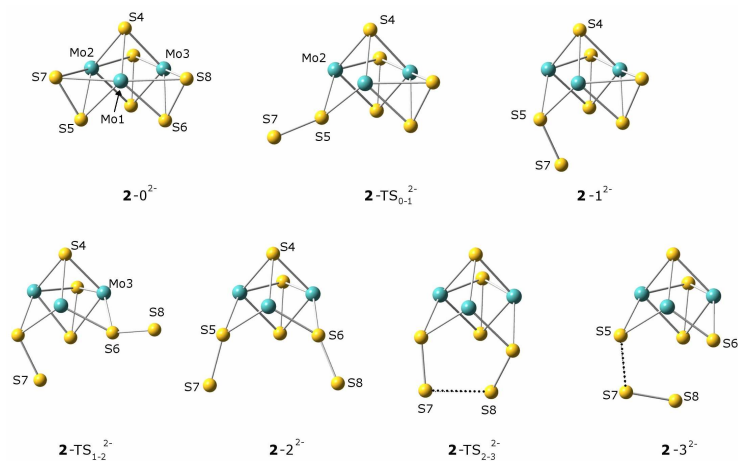


Figura 5.8. Representación geométrica de las estructuras optimizadas para cada uno de los puntos estacionarios a lo largo del proceso de fragmentación propuesto para el cluster $2-0^{2-}$.

El perfil de energía relativa a $2-0^{2-}$ para el mecanismo propuesto se muestra en la Figura 5.9.

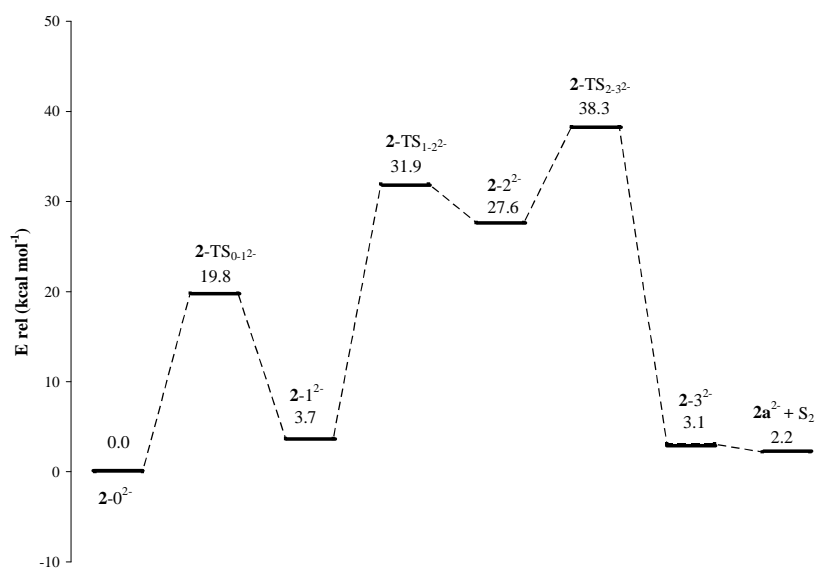


Figura 5.9. Perfil de energía, relativa al clúster $2-0^{2-}$, para el mecanismo propuesto en la fragmentación del $[Mo_3S_7(edt)_3]^{2-}$ para obtener S_2 y $[Mo_3S_5(edt)_3]^{2-}$

El mecanismo propuesto es muy similar al del clúster $1a^-$ (aquí también se nombró al complejo de referencia como $2-0^{2-}$). Inicialmente se propone la descoordinación de uno de los azufres ecuatoriales (S7) de los dos centros metálicos a través del estado de transición $2-TS_{0-1}^{2-}$ situado a $19.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ y con una frecuencia imaginaria de $216.5i \text{ cm}^{-1}$. Mediante la apertura del ángulo S7-S5-S4, el azufre terminal S7 se sitúa por debajo del plano formado los tres átomos de Mo en el intermedio $2-1^{2-}$ que se encuentra a $3.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ por encima del cluster de partida $2-0^{2-}$. El mismo mecanismo se postula para otro azufre ecuatorial (S8) a través del estado de transición $2-TS_{1-2}^{2-}$, el cual se encuentra a un barrera de $31.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ y un valor de frecuencia imaginaria de $54.5i \text{ cm}^{-1}$. Se obtiene el intermedio $2-2^{2-}$, equivalente al $1a^{2-}$ de la especie con ligandos bromuro. A continuación, debido a la ausencia de vacantes en el Mo1, se forma directamente el enlace S7-S8 por medio del estado de transición, $2-TS_{2-3}^{2-}$, con una barrera energética de $38.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ y frecuencia imaginaria de $246.3i \text{ cm}^{-1}$. En la especie resultante, $2-3^{2-}$, con una energía relativa de $3.1 \text{ kcal mol}^{-1}$, la molécula de S_2 ya se encuentra formada e interaccionando débilmente a través de uno de sus extremos con (S7) con un ligando sulfuro puente (S5). En este caso la fragmentación de $2-3^{2-}$ en $2a^{2-}$ y S_2 se produce espontáneamente.

5.4.2. Pérdida del ligando ditioleno del clúster $2a^{2-}$

La fragmentación (4) resulta de gran interés puesto que se produce únicamente en un cluster con unidad core Mo_3S_5 , pero no con Mo_3S_4 . En la Figura 5.10 se muestran las dos posibilidades existentes de pérdida de bdt, adyacente al azufre ecuatorial para dar $2b^{2-}$ o no adyacente para formar $2c^{2-}$.

La energía de fragmentación respecto a $2\mathbf{a}^{2-}$ de la fragmentación en $2\mathbf{b}^{2-}$ y bdt es de $32.8 \text{ kcal mol}^{-1}$, mientras que para la fragmentación en $2\mathbf{c}^{2-}$ y bdt es de $102.8 \text{ kcal mol}^{-1}$, por lo tanto es correcto suponer que la especie $2\mathbf{b}^{2-}$ es la observada experimentalmente. En la elucidación en el mecanismo molecular que conecte $2\mathbf{a}^{2-}$ con $2\mathbf{b}^{2-}$, cabe esperar la necesaria participación de un azufre de un ligando disulfuro del core que de alguna manera facilite la descoordinación del ligando ditioleno.

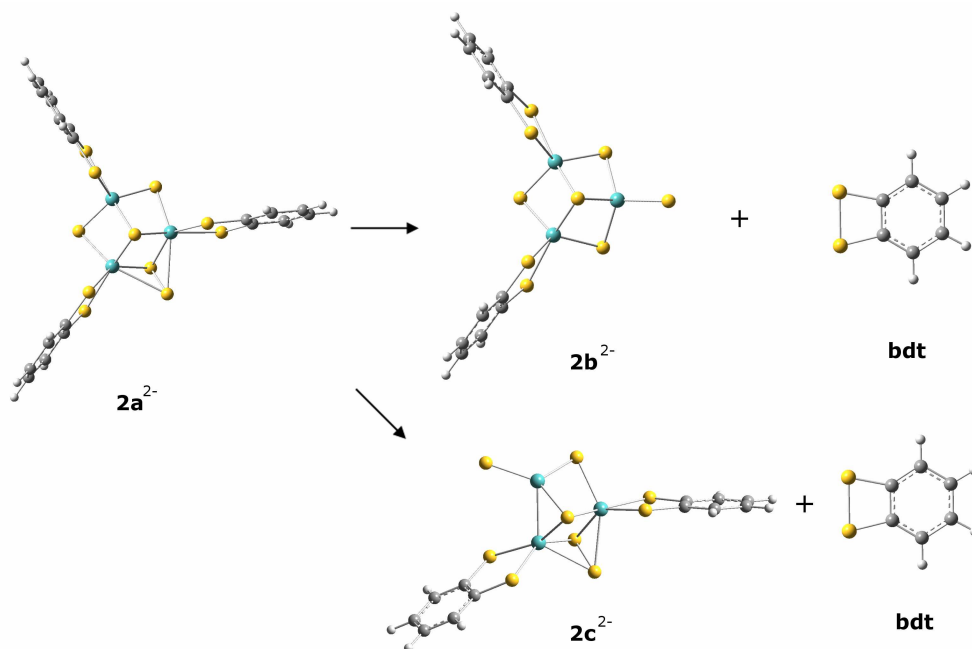


Figura 5.10. Representación geométrica de la fragmentación (4), pérdida de S_2 del cluster 2^{2-} .

En la Figura 5.11 se representan las estructuras optimizadas para el mecanismo propuesto a través de un intermedio tritioleño ($2\mathbf{a}-2^{2-}$), en las que se ha omitido por claridad los dos ligandos ditioleno que no participan en el proceso y así como los enlaces entre los centros metálicos. En la Figura 5.12 se muestran los perfiles de energía para el cluster del sistema modelo $2\mathbf{a}-0^{2-}$.

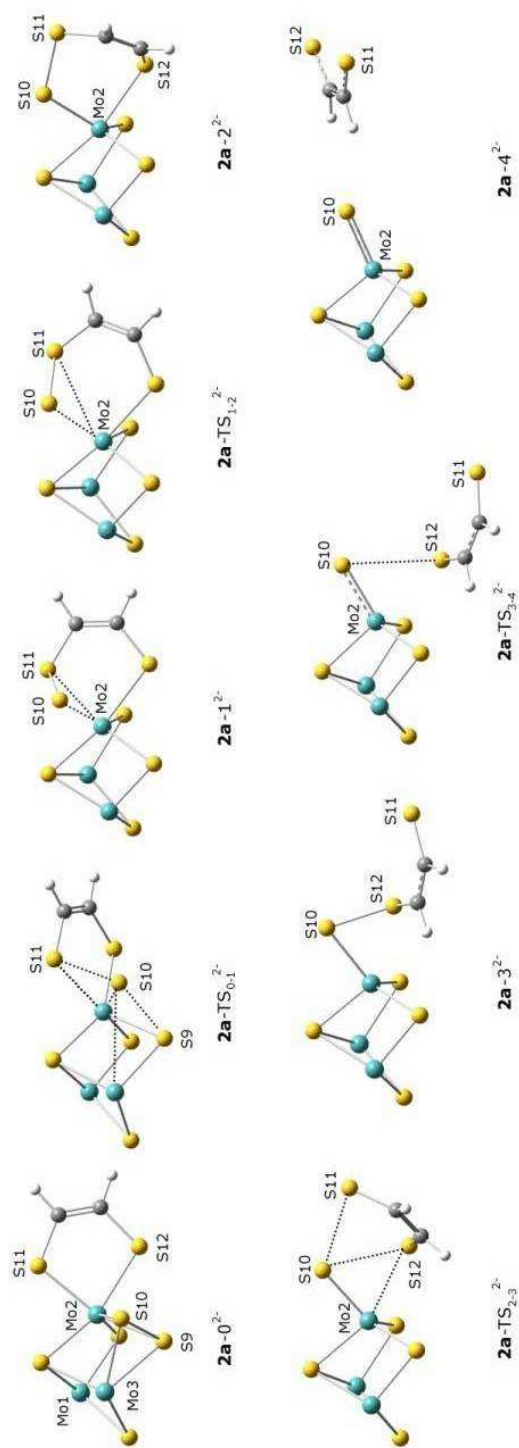


Figura 5.11. Representación geométrica de las estructuras optimizadas para cada uno de los puntos estacionarios a lo largo del proceso de fragmentación propuesto para el cluster $2a-0^{2-}$.

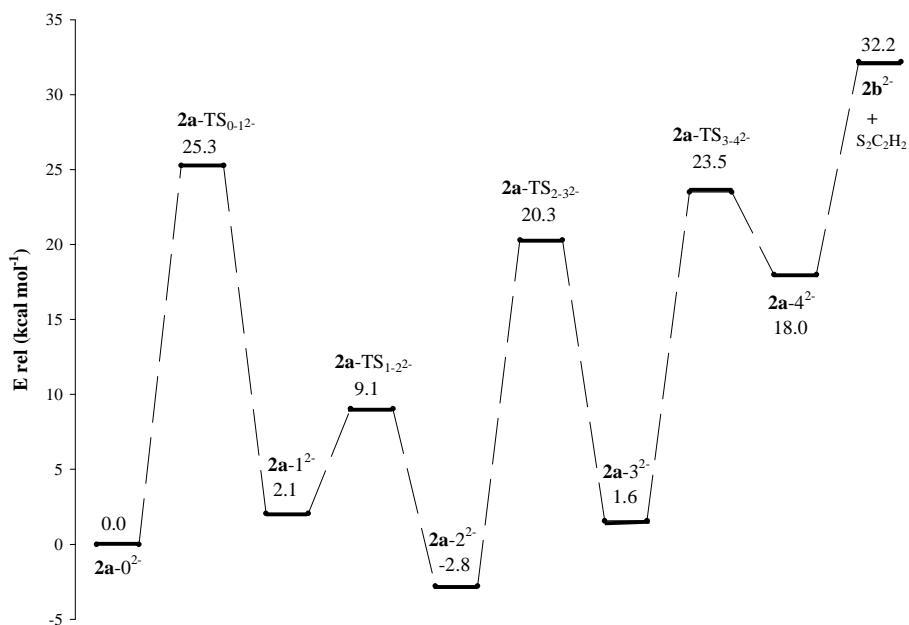
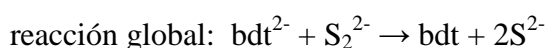
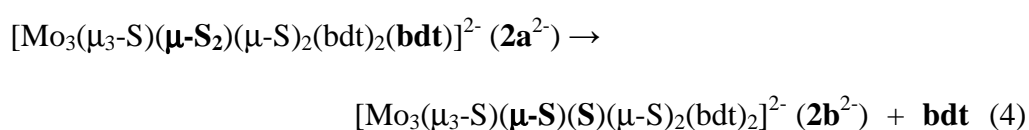


Figura 5.12. Perfil de energía, relativa al clúster $2a-0^{2-}$, para el mecanismo propuesto en la fragmentación del $[Mo_3S_5(edt)_3]^{2-}$ para obtener edt y $[Mo_3S_5(edt)_2]^{2-}$

En el mecanismo propuesto el clúster de partida, $2a-0^{2-}$, sufre una isomerización en la cual el azufre ecuatorial (S10) migra hacia un punto intermedio entre los átomos Mo2 y S11. El estado de transición se encuentra $25.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ por encima de $2a-0^{2-}$ y tiene una frecuencia imaginaria de $217.0i \text{ cm}^{-1}$. Se alcanza un intermedio $2a-1^{2-}$, con una energía relativa de $2.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ y en el que S10 está unido tanto al Mo2 como al S11. Esta estructura se transforma en un intermedio trisulfuro ($2a-2^{2-}$) $2.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ más estable que el cluster de partida, propuesto con base en evidencias experimentales^{13,16}, obtenido a través de un estado de transición $2a-TS_{1,2}^{2-}$ a $9.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ con una frecuencia vibracional imaginaria de $75.6i \text{ cm}^{-1}$. Este intermedio trisulfuro sufre una ruptura posterior de los enlaces S10-S11 y Mo2-S12 mediante dos etapas. Primero tiene lugar un estado de transición,

2a-TS₂₋₃²⁻, (a 20.3 kcal mol⁻¹ y 149.3i cm⁻¹) y se obtiene un intermedio en el cual el ligando ditioleno esta unido sólo al S10, que pasa por un último estado de transición (a 23.5 kcal mol⁻¹ y 31.6i cm⁻¹) para obtener finalmente el sulfito terminal y la disociación del ligando edt.

El mecanismo propuesto se puede considerar formalmente como una reducción de dos electrones de un ligando puente disulfuro (S₂²⁻) para dar un ligando puente sulfuro (S²⁻) y un sulfito terminal, cuya reacción se puede escribir como:



La presencia de ligandos puente disulfuros conectados a los átomos de Mo es un prerequisite para desencadenar una reacción redox interna inducida. Además la identidad de los ligandos externos (Br o bdt) también determina la aparición de reacciones redox adicionales como en el caso del clúster **2**²⁻ en el que se produce una segunda reacción redox interna inducida.

5.5. Fragmentación del Clúster **3**²⁻

5.5.1. Perdida del ligando bdt del clúster **3**²⁻

El proceso de fragmentación de bdt del cluster [Mo₃S₄(bdt)₃]²⁻ (**3**²⁻) no se observo experimentalmente, lo cual nos confirma la necesaria presencia de un ligando disulfuro para la participación de un azufre ecuatorial. Desde un

punto de vista teórico fue posible justificar la ausencia de fragmentación del ligando bdt del cluster $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{bdt})_3]^{2-}$ ($\mathbf{3}^{2-}$) según la ecuación (5), la cual es altamente endotérmica $122.54 \text{ kcal mol}^{-1}$. En la Figura 5.13 se muestran las estructuras optimizadas de la reacción anterior

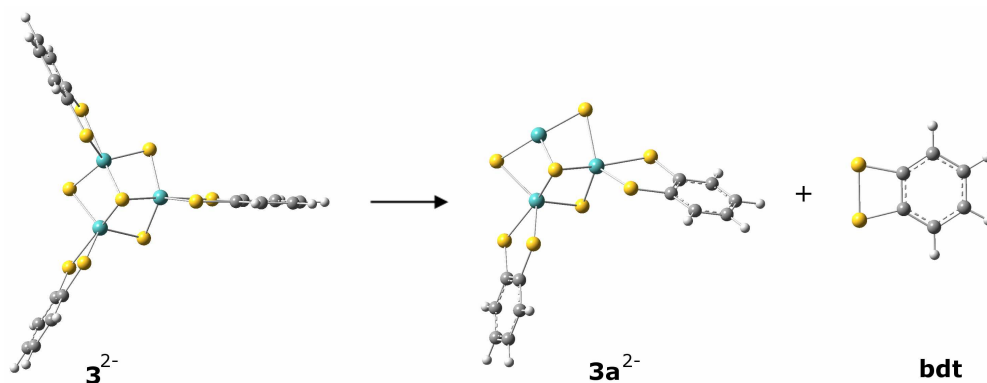
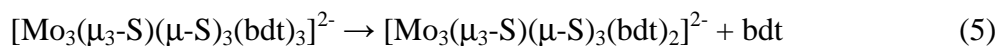


Figura 5.13. Estructuras optimizadas de la fragmentación del cluster $\mathbf{3}^{2-}$

5.6. Procesos de reactividad entre dos estados en clústeres de molibdeno-azufre

Una vez determinadas teóricamente todas las estructuras, se calculó la energía del estado triplete en todas las especies estables, con el objetivo de detectar la presencia de procesos de inversión de espín. Aunque estos procesos son frecuentes en reacciones de activación de enlaces en fase gas de metales desnudos así como en complejos metálicos¹⁷, ninguna de las fragmentaciones de clústeres estudiadas en este capítulo presentan especies en alto espín más estables que sus correspondientes en bajo espín. En la estructura de tipo cluster, los enlaces entre Mo-Mo, y Mo-S pueden ser de

diversa forma, capaces de estabilizar cualquier proceso que pudiera dar lugar a la creación de una vacante y a la aparición de una especie de alto espín. Los orbitales frontera de los clústeres Mo_3S_7 son de naturaleza predominantemente enlazante⁹ (ver Figura 5.14) y, consecuentemente, los orbitales vacantes se encontrarán a valores energéticos elevados y las especies de alto espín estarán muy desfavorecidas.

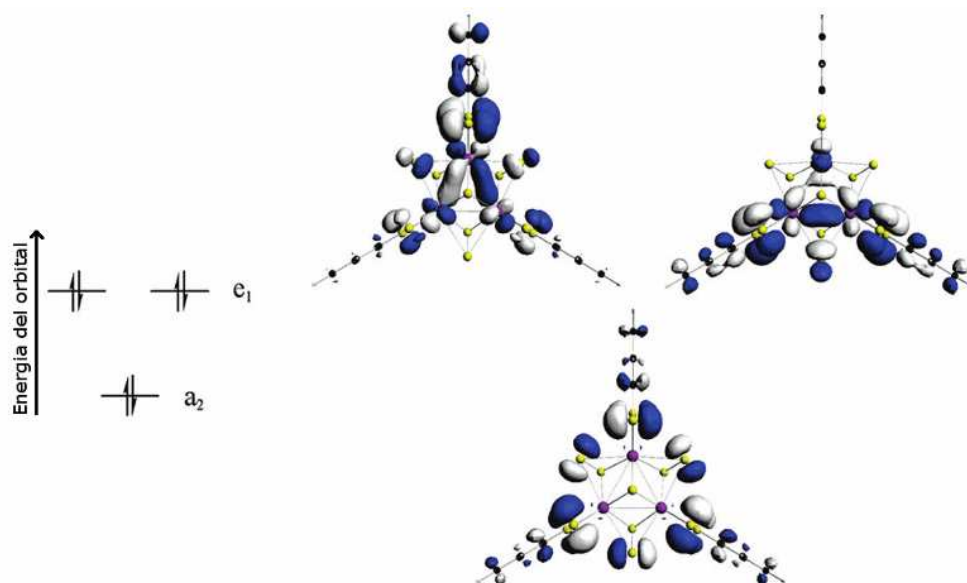
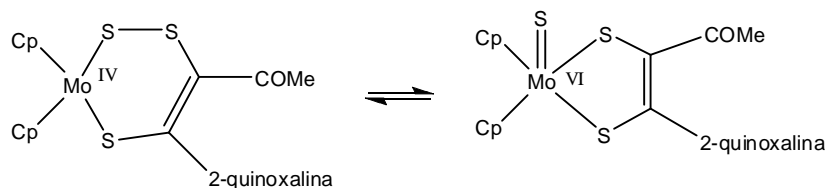


Figura 5.14. Orbitales frontera para el cluster 2^{2-} .

5.7. Conclusiones

El estudio teórico en fase gas de los dianiones 1^{2-} , 2^{2-} y 3^{2-} ha permitido el análisis sistemático de la influencia de los ligandos puente (S_2^{2-} y S^{2-}) y de los ligandos periféricos (Br y bdt) en sus mecanismos de fragmentación. Estas rutas están dominadas por la presencia de procesos redox internos basados en los ligandos sulfuro, en los cuales el metal es solo un espectador. Estos

resultados contrastan con la gran mayoría de las reacciones redox que sufren los complejos calcogenuro mono y dinucleares del grupo VI en fase condensada y en fase gas ya que en estos se observan cambios de estado de oxidación de los átomos de metal. Así, en los clústeres estudiados, el intermedio tritrioleno se forma sin cambio en el estado de oxidación del Mo, a diferencia de los complejos de metales de transición para los cuales Stiefel^{13,18} propuso el siguiente modelo de reacción redox inducida:



Como se ha observado, la presencia de ligandos disulfuro en los clústeres abre la puerta a interesantes procesos redox internos los cuales pueden permitir la entrada o salida de un azufre molecular al cluster o la coordinación/descoordinación de ligandos ditiolato con Mo. El ligando disulfuro (S_2^{2-}) actúa como un depósito de electrones, permitiendo que mediante un proceso redox interno, uno de sus azufres pueden migrar por el cluster o alrededor de los centros de Mo facilitando reacciones como la de salida del ligando bdt y evitando un cambio de estado de oxidación del metal.

Los resultados obtenidos indican que la propia estructura del cluster desfavorece la aparición de procesos de inversión de espín. La estructura electrónica de todos los átomos de S y Mo que forman la unidad cluster están íntimamente combinadas, evitando situaciones en las que se produzca una degeneración de orbitales ocupados y vacantes en la que una especie de alto espín pudiese estar estabilizada.

5.8. Referencias Bibliográficas

- (1) Stiefel, E. I. *Transition Metal Sulfur Chemistry* 1996, 653, 2-38.
- (2) Cotton, F. A. *Inorganic Chemistry* 1964, 3, 1217-&.
- (3) Llusar, R.; Uriel, S.; Vicent, C.; Clemente-Juan, J. M.; Coronado, E.; Gomez-Garcia, C. J.; Braida, B.; Canadell, E. *Journal of the American Chemical Society* 2004, 126, 12076-12083.
- (4) Feliz, M.; Guillamon, E.; Llusar, R.; Vicent, C.; Stiriba, S. E.; Perez-Prieto, J.; Barberis, M. *Chemistry-a European Journal* 2006, 12, 1486-1492.
- (5) Guillamon, E., Jaume I, 2009.
- (6) Llusar, R.; Vicent, C. *Coordination Chemistry Reviews* 2010, 254, 1534-1548.
- (7) Besora, M.; Lledos, A.; Maseras, F. *Chemical Society Reviews* 2009, 38, 957-966.
- (8) Algarra, A. G.; Basallote, M. G.; Feliz, M.; Fernandez-Trujillo, M. J.; Llusar, R.; Safont, V. S. *Chemistry-a European Journal* 2006, 12, 1413-1426.
- (9) Llusar, R.; Triguero, S.; Polo, V.; Vicent, C.; Gomez-Garcia, C. J.; Jeannin, O.; Fourmigue, M. *Inorganic Chemistry* 2008, 47, 9400-9409.
- (10) Sleno, L.; Volmer, D. A. *Journal of Mass Spectrometry* 2004, 39, 1091-1112.
- (11) Wells, J. M.; McLuckey, S. A. *Biological Mass Spectrometry* 2005, 402, 148-185.
- (12) Berau, V.; Pernin, C. G.; Ibers, J. A. *Inorganic Chemistry* 2000, 39, 854-+.
- (13) Stiefel, E. I. *Pure and Applied Chemistry* 1998, 70, 889-896.
- (14) Adam, W.; Bargon, R. M.; Schenk, W. A. *Journal of the American Chemical Society* 2003, 125, 3871-3876.
- (15) Hegetschweiler, K.; Caravatti, P.; Fedin, V. P.; Sokolov, M. N. *Helvetica Chimica Acta* 1992, 75, 1659-1665.
- (16) Pilato, R. S.; Eriksen, K. A.; Greaney, M. A.; Stiefel, E. I.; Goswami, S.; Kilpatrick, L.; Spiro, T. G.; Taylor, E. C.; Rheingold, A. L. *Journal of the American Chemical Society* 1991, 113, 9372-9374.
- (17) Dede, Y.; Zhang, X. H.; Schlangen, M.; Schwarz, H.; Baik, M. H. *Journal of the American Chemical Society* 2009, 131, 12634-12642.
- (18) Young, C. G. *Journal of Inorganic Biochemistry* 2007, 101, 1562-1585.

Capítulo 6

6. Estudio teórico de la síntesis en fase gas de complejos de Mo análogos al sitio activo de Mo-enzimas

6.1. Introducción

Los complejos metal-ditioleno han atraído una gran atención desde su descubrimiento debido inicialmente a sus propiedades ópticas y redox¹⁻³. Posteriormente su interés se extendió hacia áreas que van desde la Química bioorgánica hasta Ciencia de los materiales, en la cual algunos complejos ditioleno han sido caracterizados como materiales conductores y magnéticos^{4,5}. Se ha desarrollado una gran variedad de métodos para la síntesis de complejos metal-ditioleno, aunque cada uno de ellos está limitado a cierto tipo de complejos⁶. Wang, K. *et al*⁷, encontraron que el Bis(trifluorometil) 1,2-ditioleno ((CF₃)₂C₂S₂) reacciona con tetratiometalatos y oxotimetalatos para dar complejos ditioleno con altos rendimientos, en los cuales el metal tiene un estado de oxidación más bajo que el tetratiometalato de partida, demostrando así que reacciones redox internas inducidas por un oxidante apropiado pueden proporcionar una posible ruta sintética para este tipo de complejos. En concreto, los complejos Mo-ditioleno se han usado como modelos del cofactor Moco⁸⁻¹³ presente en casi todas las enzimas que contienen Mo y que catalizan reacciones redox en las que el número de electrones involucrados son dos. El sitio activo de estas enzimas incluye un átomo de Mo coordinado a una o dos moléculas del molibdenopterina y un número variable de ligandos en los que participan átomos de: oxígeno (oxo, hidroxilo, agua, serina, ácido aspártico), azufre (cisteínas), y selenio (selenocisteínas).

Como se menciona en el capítulo 3, la técnica ESI-EM es una herramienta muy usada para la caracterización y seguimiento de la reactividad de ditiolenos metálicos. Recientemente, el grupo de la Prof. Llusar ha puesto

en marcha esta metodología para hacer colisionar complejos metálicos con moléculas orgánicas y lograr la síntesis de nuevas especies. Mediante esta técnica se ha logrado generar una especie análoga al centro activo de las molibdeno-enzimas a través de una fragmentación inicial de un cluster de molibdeno dinuclear y la posterior activación de ácido fórmico. En el presente capítulo se estudia tanto la estructura química, así como los posibles mecanismos de reacción de los complejos mononucleares generados.

Los complejos de Mo estudiados en este capítulo se muestran en la Figura 6.1 y tienen fórmula general $[\text{Mo}^{\text{V}}(\text{O})(\text{Q})(\text{bdt})]^{-}$ con $\text{Q} = \text{O}, \text{S}$ y Se . Experimentalmente se encontró que estos complejos se pueden obtener a partir de la disociación homoléptica del dianión $[\text{Mo}^{\text{VI}}(\text{O})(\text{Q})(\text{ditioleno})_2]^{2-}$, usando la técnica de electrospray (ESI-EM). Además reaccionan con el ácido fórmico para obtener un compuesto análogo al sitio activo de las enzimas.

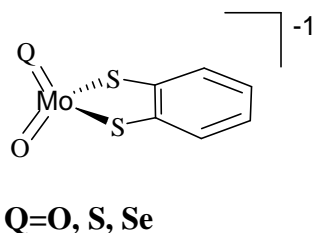
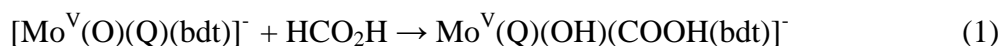


Figura 6.1. *Complejos estudiados*

Experimentalmente se observó que al adicionar ácido fórmico al ión molecular $[\text{Mo}^{\text{V}}(\text{O})(\text{Q})(\text{bdt})]^{-}$ ($\text{Q} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$) y medir su espectro de masas se obtenían solo dos picos, uno correspondiente al ión molecular de partida y otro cuya masa molecular correspondía al compuesto $[\text{Mo}^{\text{V}}(\text{Q})(\text{OH})(\text{COOH}(\text{bdt}))]^{-}$ ($\text{Q} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$), como se muestra en la reacción 1



La determinación de las velocidades relativas de adición siguen el orden $\text{Mo(O)}_2 > \text{Mo(O)(S)} > \text{Mo(O)(Se)}$. El objetivo de este capítulo es la caracterización teórica de las especies observadas mediante espectroscopia de masas y determinar el mecanismo de reacción en fase gas para la obtención de un compuesto análogo al centro activo de las molibdeno-enzimas a través de la adición del ácido fórmico al complejo de Mo.

6.2. Resultados y discusión

Con base en los datos experimentales se llevo a cabo la optimización de las estructuras, las cuales se muestran en la Figura 6.2. Se observa que en todas las estructuras el Mo presenta una geometría tetraédrica distorsionada de base triangular (formada por los dos azufres del ligando bdt y el átomo Q) y un oxígeno como átomo apical (arriba en la Figura 6.2).

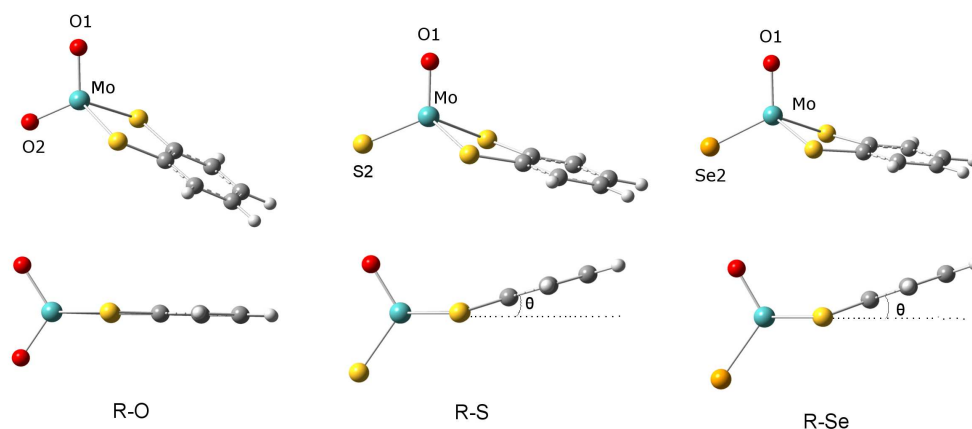


Figura 6.2. Estructuras optimizadas de los complejos $[\text{Mo}^{\text{V}}(\text{O})(\text{Q})(\text{bdt})]^-$ con $\text{Q} = \text{O}(\bullet), \text{S}(\bullet), \text{Se}(\bullet)$

Una comparación entre ellas nos muestra que al cambiar el O, uno de los ligandos en la esfera de coordinación de Mo por S o Se, la estructura adopta una conformación diferente al plegarse hacia el otro oxígeno (abajo en la Figura 6.2). La estructura optimizada con Q = O es totalmente plana, mientras que para Q = S y Q = Se la geometría de mínima energía tiene ángulos de plegamiento de $\theta = 17.42^\circ$ y $\theta = 20.38^\circ$, respectivamente, hacia el oxígeno apical. Esto se debe a la estabilización del orbital molecular ver Figura 6.3. El plegamiento del ángulo permite el solapamiento entre orbitales *p* de los átomos de S con un orbital de tipo *d* del Mo. Un análisis más detallado sobre el efecto de la variación de este ángulo en función de la energía relativa de los orbitales moleculares se presentó en el capítulo 4.

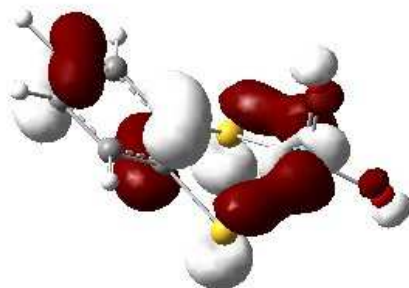


Figura 6.3. *Orbital HOMO-1 del complejo [MoO₂(bdt)]*

Los cálculos teóricos indican que la reacción entre $[\text{Mo}^{\text{V}}(\text{O})(\text{Q})(\text{bdt})]^{-}$ (Q=O,S,Se) y el ácido fórmico empieza con la formación de un enlace de hidrogeno entre el oxígeno apical del complejo de Mo y el hidrogeno hidroxilo del formaldehído en una disposición casi lineal, el compuesto resultante es más estable que la suma de los dos reactantes de partida. La Figura 6.4 muestra las estructuras optimizadas de estos compuestos.

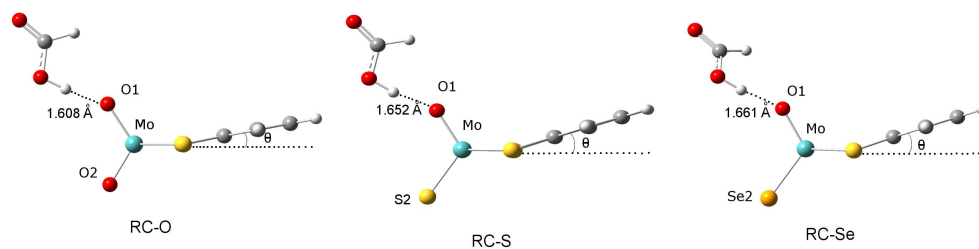


Figura 6.4. Estructuras optimizadas obtenidas después de la formación de un enlace de hidrógeno entre $[Mo^V(O)(Q)(bdt)]^-$ ($Q=O,S,Se$) y HCO_2H

Como puede verse en la Figura 6.4, en el compuesto con $Q = O$ se ha perdido la linealidad del ligando bdt y forma un ángulo de plegamiento de 11.48° , en los otros dos complejos con $Q = S$ y $Q = Se$, los ángulos de plegados aumentan a 20.29° y 21.75° respectivamente. Estos compuestos son mas estables que los reactantes de partida en $12.12 \text{ kcal mol}^{-1}$, $8.60 \text{ kcal mol}^{-1}$ y $10.28 \text{ kcal mol}^{-1}$ para $Q = O, S, Se$, respectivamente.

Con base en los datos experimentales, se han propuesto dos posibles rutas mecanísticas (A y B en la Figura 6.5) para la reacción de adición del ácido fórmico al anión $[Mo^V(O)(Q)(ditioleno)]^-$ ($Q = O, S, Se$), estos dos mecanismos corresponden a la adiciones $[2+2]$ o $[4+2]$, en la cual la transferencia de protón ocurre de forma concertada, como se muestra en la siguiente figura, la cual también contiene la numeración y nomenclatura usada a lo largo del capítulo.

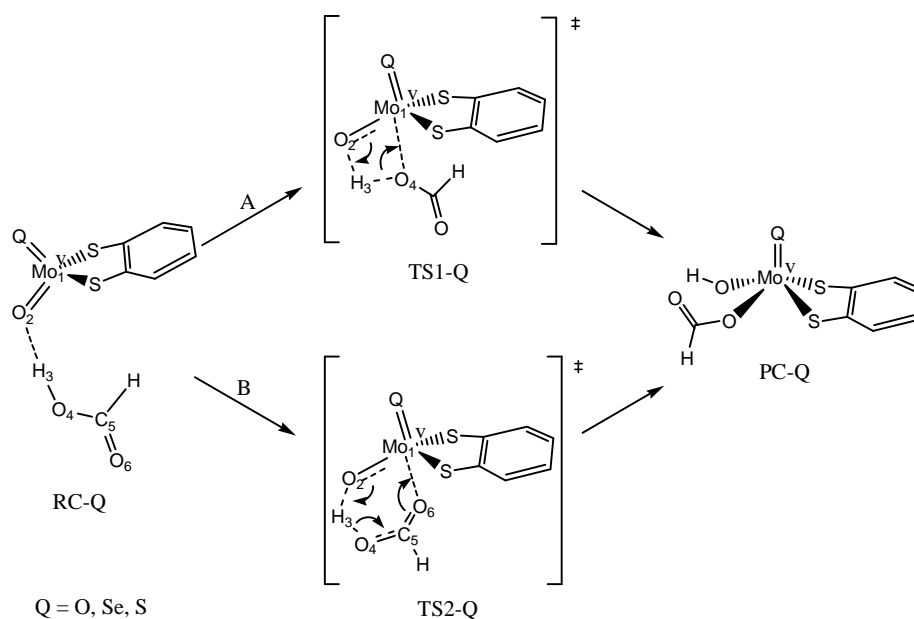


Figura 6.5. Representación de las posibles rutas propuestas para reacción de adición del ácido fórmico al compuesto $[Mo^V(O)(Q)(bdt)]^-$ ($Q=O,S,Se$)

En la ruta A, la transferencia de protón se lleva a cabo a través de un estado de transición de cuatro centros (TS1) que implica a los átomos H_3 y O_4 del ácido fórmico, mientras que en la B lo hace a través de un estado de transición de seis miembros (TS2) del que hacen parte casi todos los átomos que forman el ácido adicionado. Ambas rutas conducen al mismo producto (PC-Q, $Q = O, S, Se$) el cual se puede considerar como un compuesto análogo al cofactor Moco presente en el sitio activo de las molibdeno-enzimas.

En la tabla 6.1 se muestran los valores calculados de la energía, las frecuencias vibracionales y datos termoquímicos de cada uno de los puntos estacionarios considerados en las rutas propuestas. Todos los compuestos (excepto al $HCOOH$) tienen un electrón desapareado que se localiza sobre átomo de Mo.

Tabla 6.1. Datos de energías en a.u., $\langle S^2 \rangle$, el valor de la frecuencia mas baja en cm^{-1} y energías relativas a la sumas de los compuestos de partida en kcal mol^{-1}

	E	$\langle S^2 \rangle$	Freq	ZPE	G	ΔG
R-O	-1246.3182	0.76	13.0	0.088257	-1246.2698	0.00
RC-O	-1436.1029	0.76	6.3	0.123149	-1436.0301	-12.12
TS-1	-1436.0774	0.76	-1054.6	0.118334	-1436.0052	3.52
TS-2	-1436.1002	0.75	-45.9	0.122892	-1436.0225	-7.34
PC-O	-1436.1237	0.76	31.7	0.123599	-1436.0441	-20.87
R-S	-1569.2970	0.76	33.4	0.087128	-1569.2497	0.00
RC-S	-1759.0784	0.76	12.5	0.121941	-1759.0045	-8.60
TS-1	-1759.0480	0.76	-1110.9	0.117041	-1758.9773	8.47
TS-2	-1759.0746	0.76	-52.4	0.121844	-1758.9985	-4.84
PC-S	-1759.0898	0.76	34.5	0.122265	-1759.0121	-13.37
R-Se	-3570.0427	0.76	29.5	0.086635	-3569.9971	0.00
RC-Se	-3759.8236	0.76	5.2	0.121482	-3759.7545	-10.28
TS-1	-3759.7926	0.76	-1125.7	0.116557	-3759.7234	9.22
TS-2	-3759.8199	0.76	-53.5	0.121437	-3759.7453	-4.48
PC-Se	-3759.8335	0.77	33.9	0.121716	-3759.7574	-12.11
HCO₂H	-189.7506	0.00	531.6	0.033603	-189.74105	

En la Figura 6.6, se muestra el perfil de energía libre de Gibbs, en el cual se observa que el estado de transición de menor energía es el TS2 independientemente del ligando Q, lo que indica que la adición del ácido fórmico se da a través de un estado de transición cíclico de seis miembros, además se observa que a las condiciones de reacción calculadas en este estudio (298.15K y 1.0 atm), las reacciones son exergónicas, siendo la más favorecida tanto cinética como termodinámicamente la reacción con Q=O como ligando.

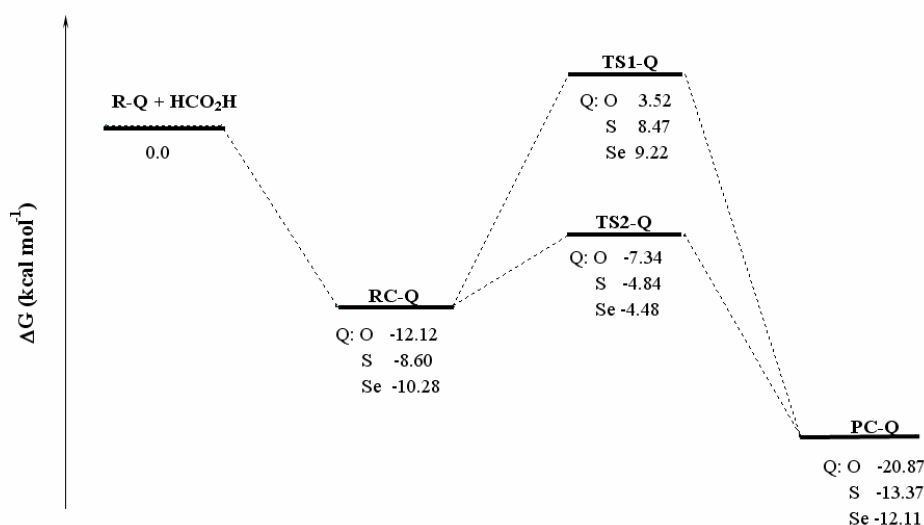


Figura 6.6. Perfil de Energía de Gibbs de las rutas propuestas para la reacción de adición del HCO_2H a $[\text{Mo}^{\text{V}}(\text{O})(\text{Q})(\text{bdt})]^-$ ($\text{Q}=\text{O},\text{S},\text{Se}$)

La estructura de transición para la ruta A cuando el ligando es el oxígeno, TS1-O, se localiza a $3.52 \text{ kcal mol}^{-1}$ por encima de la energía de los dos reactivos de partida y tiene una frecuencia imaginaria de $1054.6i \text{ cm}^{-1}$. Para $\text{Q}=\text{S}$ y Se , la energía de este estado de transición aumenta en $4.95 \text{ kcal mol}^{-1}$ y $5.70 \text{ kcal mol}^{-1}$ con respecto al TS1-O y con frecuencias imaginarias de $1110.9i \text{ cm}^{-1}$ y $1125.7i \text{ cm}^{-1}$, respectivamente. En cuanto a la ruta B, las barreras de energía son $-7.34 \text{ kcal mol}^{-1}$ (O), $-4.84 \text{ kcal mol}^{-1}$ (S) y $-4.48 \text{ kcal mol}^{-1}$ (Se), estas estructuras de transición se caracterizan por tener frecuencias imaginarias muy pequeñas de $45.9i \text{ cm}^{-1}$ (O), $52.4i \text{ cm}^{-1}$ (S) $53.5i \text{ cm}^{-1}$ y (Se) indicando que la superficie de energía potencial es muy plana en la región del estado de transición además los valores de las barreras energéticas están de acuerdo con la reactividad relativa observada experimentalmente, siguiendo el orden: $\text{Mo}(\text{O})_2 > \text{Mo}(\text{O})(\text{S}) > \text{Mo}(\text{O})(\text{Se})$.

A medida que progresa la reacción las distancias Mo-O2 y O4-H3 aumentan mientras que la distancia O2-H3 disminuye, indicando la transferencia del átomo de H3 desde el HCOOH hacia el complejo de Mo. Para mayor claridad en la Figura 6.7 se muestran las geometrías optimizadas de los compuestos implicados en la reacción cuando Q=O en la cual se han incluido las distancias en Ångstrom.

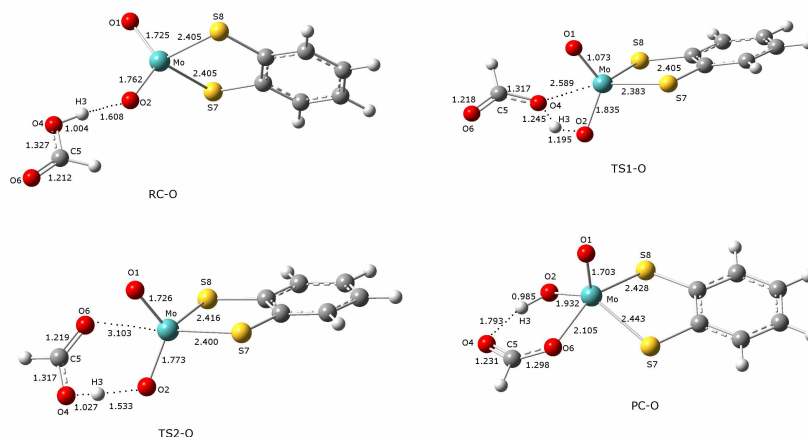


Figura 6.7. Estructuras optimizadas de todas las especies involucradas en la reacción de adición del HCO_2H a $[\text{Mo}^{\text{V}}(\text{O})_2(\text{bdt})]$. Todas las distancias en Ångstrom.

Puede comprobarse que en el compuesto estabilizado por el puente de hidrógeno, RC-O sus átomos se reorganizan, sufriendo una torsión alrededor del átomo O4 para alcanzar el TS2-O en el cual la distancia Mo-O6 se ha acortado, además se ve que la transferencia del átomo de hidrógeno H3 es lineal. La distancia entre O4-C5 se alarga pasando de un doble enlace a formar un enlace simple y la distancia C5-O6 aumenta de 1.212 Å a 1.219 Å indicando la transformación en enlace simple entre estos dos átomos. En la estructura del TS2-O, el proceso más avanzado es la transferencia del H3, mientras el menos avanzado es la formación del enlace Mo-O6. En cuanto al TS1-O, se observa también una reorganización de los átomos en la que la

distancia Mo-O4 es de 2.589 Å y la transferencia del hidrógeno no es completamente lineal.

6.3. Conclusiones

Se han caracterizado las estructuras geométricas iniciales y finales así como su mecanismo de reacción para la formación de una especie análoga al centro activo de las enzimas de Mo por medio de la adición de ácido fórmico a un complejo de Mo mononuclear. Esta reacción ha sido observada experimentalmente en fase gas encontrándose el molibdeno en un estado de oxidación V. Dos mecanismos de reacción concertados de tipo [2+2] y [4+2] han sido propuestos dando lugar a al mismo producto. Las principales conclusiones del trabajo se pueden resumir de la siguiente manera:

- Se ha determinado que el mecanismo más favorable energéticamente para formar la el complejo de molibdeno-ditioleno con forma plano-cuadrada es la ruta B, a través de una reorganización electrónica de seis centros atómicos.
- La velocidad de la reacción es dependiente del ligando (O, S, Se) coordinado con Mo, aumentando en el siguiente orden $\text{Mo(O)}_2 > \text{Mo(O)(S)} > \text{Mo(O)(Se)}$.
- La especie formada puede considerarse análoga a centros activos de molibdeno-enzimas abriendo nuevas vías en base a estudios combinados teórico-experimentales para explorar la reactividad de estos complejos.

6.4. Referencias Bibliográficas

- (1) Billig, E.; Waters, J. H.; Gray, H. B.; Bernal, I.; Williams, R. *Inorganic Chemistry* 1964, 3, 663-&.
- (2) Maki, A. H.; Davison, A.; Edelstein, N.; Holm, R. H. *Journal of the American Chemical Society* 1964, 86, 4580-&.
- (3) Olson, D. C.; Mayweg, V. P.; Schrauze, G. *Journal of the American Chemical Society* 1966, 88, 4876-&.
- (4) Fourmigue, M.; Lenoir, C.; Coulon, C.; Guyon, F.; Amaudrut, J. *Inorganic Chemistry* 1995, 34, 4979-4985.
- (5) Veldhuizen, Y. S. J.; Veldman, N.; Spek, A. L.; Faulmann, C.; Haasnoot, J. G.; Reedijk, J. *Inorganic Chemistry* 1995, 34, 140-147.
- (6) Hsu, J. K.; Bonangelino, C. J.; Kaiwar, S. P.; Boggs, C. M.; Fetting, J. C.; Pilato, R. S. *Inorganic Chemistry* 1996, 35, 4743-4751.
- (7) Wang, K.; McConnachie, J. M.; Stiefel, E. I. *Inorganic Chemistry* 1999, 38, 4334-4341.
- (8) Pilato Robert, S.; Eriksen, K.; Greaney, M. A.; Gea, Y.; Taylor, E. C.; Goswami, S.; Kilpatrick, L.; Spiro, T. G.; Rheingold, A. L.; Stiefel Edward, I. In *Molybdenum Enzymes, Cofactors, and Model Systems*; American Chemical Society: Washington, DC, 1993, p 83-97.
- (9) Armstrong, E. M.; Austerberry, M. S.; Birks, J. H.; Beddoes, R. L.; Helliwell, M.; Joule, J. A.; Garner, C. D. *Heterocycles* 1993, 35, 563-568.
- (10) Soricelli, C. L.; Szalai, V. A.; Burgmayer, S. J. N. *Journal of the American Chemical Society* 1991, 113, 9877-9878.
- (11) Das, S. K.; Chaudhury, P. K.; Biswas, D.; Sarkar, S. *Journal of the American Chemical Society* 1994, 116, 9061-9070.
- (12) Oku, H.; Ueyama, N.; Nakamura, A.; Kai, Y.; Kanehisa, N. *Chemistry Letters* 1994, 607-610.
- (13) Brondino, C. D.; Romão, M. J.; Moura, I.; Moura, J. J. G. *Current Opinion in Chemical Biology* 2006, 10, 109-114.

Capítulo 7

7. Conclusiones Generales

La reactividad química de los complejos de Mo constituye un área de investigación abierta y con amplias posibilidades por explorar. Debido a los múltiples estados de oxidación posibles para el Mo, la existencia de procesos redox internos está permitida abriendo la puerta a la aparición de estados de distinto espín electrónico. Además, los ligandos sulfuro no son meros espectadores de los procesos redox sino que pueden jugar un papel fundamental y por ello resulta extremadamente complicado determinar la estructura electrónica en catalizadores naturales o industriales que incluyen este metal.

Con el objeto de obtener una visión global de la Química del Mo utilizando una aproximación teórica, en esta Tesis Doctoral se ha realizado un estudio computacional centrado en el análisis de la estructura y reactividad química en cuatro casos de sistemas que contienen Mo. Estos sistemas representan una gran variedad de situaciones en la que se puede encontrar el Mo, tanto en forma de complejo mononuclear como de cluster trinuclear, y coordinado con diferentes tipos de ligandos como son ditioleno, disulfuro, e hidruro. Tres de los estudios se realizaron en colaboración directa con grupos de Química experimental con una larga experiencia en Química Inorgánica y Organometálica, con la intención de disponer de evidencias experimentales sólidas como punto de partida de los análisis teóricos.

Las conclusiones generales de la presente Tesis, se pueden enumerar de la siguiente forma:

- 1) La presencia de procesos redox en Mo es dependiente de la naturaleza de sus sustituyentes. Así, mientras que en la eliminación de H₂ en un complejo trihidruro se produce reducción de Mo(VI) a Mo(IV), en la

pérdida de S₂ y en la de un ligando ditioleno, el proceso redox tiene lugar entre átomos de azufre permaneciendo el estado de oxidación del Mo inalterado.

- 2) La reactividad química de una especie puede cambiar completamente dependiendo de que se encuentre en un estado electrónico de alto o de bajo espín. Por lo tanto, es estrictamente necesario comprobar ambas superficies de energía potencial en caso de especies químicas con orbitales moleculares vacantes próximos en energía.
- 3) La existencia de procesos redox en Mo son indicativos de una posible aparición de procesos de cruce de espín, como se caracteriza en el capítulo 3. La reducción de Mo conlleva una estabilización de un orbital molecular vacante, en consecuencia es más favorable energéticamente una configuración electrónica de alto espín que una de bajo espín. El fenómeno de inversión de espín observado tiene lugar gracias a la existencia de puntos de cruce entre las dos superficies de energía (ISC), los cuales han sido caracterizados teóricamente.
- 4) A diferencia de lo observado en el complejo de Mo con ligandos hidruro, es difícil que ocurran procesos redox sobre el Mo en clusters ricos en azufre como Mo₃S₇ ya que la reducción, en caso de ocurrir, tendrá lugar sobre átomos de azufre en ligandos disulfuro. Por lo tanto, a priori, es posible descartar la existencia de procesos de inversión de espín en compuestos de tipo cluster molibdeno-azufre.
- 5) El proceso de inversión de espín no es exclusivo de cuestiones de reactividad química. Se han observado procesos de cruce entre SEPs

de alto y bajo espín para complejos de Mo mononuclear con un ligando ditioleno en estados de oxidación (IV) y (VI) pero no en estado (V). El plegado del ligando ditioleno activa/desactiva interacciones orbitales que conllevan una estabilización/desestabilización de los orbitales moleculares ocupados de más alta energía formados por combinaciones de los orbitales d del Mo con el sistema π del ligando ditioleno. Un cambio geométrico como la variación del ángulo de plegado permite la aparición de procesos de inversión de espín y de nuevos procesos químicos inesperados.

- 6) Tanto en el capítulo del estudio del ángulo de plegamiento como en el de síntesis de un complejo análogo al centro activo de molibdenopterina se observa que para Mo(V) no ocurre ningún proceso de inversión de espín debido a la gran diferencia energética entre los estados de alto y bajo espín.
- 7) Para el estudio de procesos redox o de inversión de espín, hay que considerar el complejo de forma global, metal- ligando, ya que estos pueden tener lugar sobre el metal, sobre el ligando, o en una combinación de las dos entidades. Así, mientras que en el caso del ligando hidruro el proceso de cruce de espín tiene lugar exclusivamente en el centro metálico, en el caso del ditioleno, este ocurre gracias a efectos electrónicos desencadenados por el pliegue de ligando ditioleno o en caso de los clusters ricos en azufre, estos tienen lugar exclusivamente sobre el ligando disulfuro.
- 8) Se han caracterizado los siguientes mecanismos de reacción de interés en el estudio de procesos catalíticos de molibdeno-enzimas:

- a. adición/eliminación de hidrogeno molecular en un complejo de molibdeno. Este tipo de proceso puede tener lugar en hidrogenasas.
- b. adición/eliminación de un ligando ditioleno coordinado a Mo asistido por un ligando disulfuro a través de un intermedio tritioleño. Este mecanismo es análogo a la formación del complejo molibdeno-pterin.
- c. Adición de ácido fórmico a un complejo de molibdeno-pterin mononuclear mediante mecanismos concertados de tipo [2+2] y [4+2].

8. Publicaciones

- E. Vélez, A. Alberola, and V. Polo., “A Density Functional Theory Study of the Magnetic Exchange Coupling in Dinuclear Manganese(II) Inverse Crown Structures”, *J. Phys. Chem. A*, 2009, 113, 14008–14013.
- R. Llusar, V. Polo, E. Velez, C. Vicent, “Sulfur-Based Redox Reactions in Mo₃S₇ and Mo₃S₄ Clusters Bearing Halide and 1,2-dithiolene Ligands: A Mass Spectrometric and DFT Study”, *Inorg. Chem.* Aceptado
- A. Alberola, R. Llusar, V. Polo, E. Velez, C. Vicent “Gas-Phase Synthesis and Ion-molecule Reactions of [(1,2-bis-dithiolene)Mo(O)(Q)]⁻ (Q = O, S, Se) Anions: A Combined Mass Spectrometry and DFT study”, *J. Phys. Chem. A*. En Preparación.
- M. Baya, R. Poli, V. Polo, E. Velez, “A Theoretical Study on the Two-State Reductive Elimination of H₂ from [MoH₃Cp^{tBu}(PMe₃)₂]⁺ Complex: On the Importance of Steric Interactions”, En preparación.
- J. Andrés, V. Polo and E. Velez, “A Density Functional Theory Study of the Spin-State Dependency with the Folding angle in Molybdenum Dithiolene Complexes”. En preparación.

Publicación 1

14008

J. Phys. Chem. A 2009, 113, 14008–14013

A Density Functional Theory Study of the Magnetic Exchange Coupling in Dinuclear Manganese(II) Inverse Crown Structures

Ederley Vélez, Antonio Alberola,* and Víctor Polo*

Departament de Química Física i Analítica, Universitat Jaume I, 12071, Castelló, Spain, Departamento de Química Orgánica y Química Física, Universidad de Zaragoza, 50006, Zaragoza, Spain, and Instituto de Biocomputación y Física de los Sistemas Complejos, Edificio Cervantes, Corona de Aragón 42, Zaragoza 50009, Spain

Received: July 28, 2009; Revised Manuscript Received: October 12, 2009

The magnetic exchange coupling constants between two Mn(II) centers for a set of five inverse crown structures have been investigated by means of a methodology based on broken-symmetry unrestricted density functional theory. These novel and highly unstable compounds present superexchange interactions between two Mn centers, each one with $S = 5/2$ through anionic “guests” such as oxygen, benzene, or hydrides or through the cationic ring formed by amide ligands and alkali metals (Na, Li). Magnetic exchange couplings calculated at B3LYP/6-31G(d,p) level yield strong antiferromagnetic couplings for compounds linked via an oxygen atom or hydride and very small antiferromagnetic couplings for those linked via a benzene molecule, deprotonated in either 1,4- or 1,3- positions. Analysis of the magnetic orbitals and spin polarization maps provide an understanding of the exchange mechanism between the Mn centers. The dependence of J with respect to 10 different density functional theory potentials employed and the basis set has been analyzed.

1. Introduction

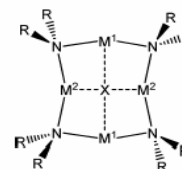
From among the large quantity of manganese compounds synthesized and isolated to date a very special set of binuclear manganese compounds is the family known as inverse crown ether (ICE) ring structures.^{1,2} These compounds can be described as an anionic core (X), which is surrounded by a cationic ring, made up of alternating nitrogen and metal atoms (M¹ and M²) (see Scheme 1). Topologically they show a remarkable similarity with conventional crown ethers, although with interchanged Lewis acidic/basic positions. These complexes have received much attention lately since they can behave as oxygen scavengers³ and provide synthetic chemists with the possibility of fine-tuning the reactivity profiles of lithium amides, used as selective deprotonating agents⁴ in organic chemistry, by introducing a second metal center. Recently the family of ICEs has been extended to include transition metals in the cationic ring.^{5–8} In these compounds the M¹ position is occupied by an alkaline metal, whereas the M² position corresponds to a Mn(II) ion. Other ICEs incorporating magnetic transition metals have been recently synthesized and characterized.⁹ These novel structures are good candidates to study the magnetic exchange interactions between the Mn(II) centers, since they can be treated as well isolated dimers with no interactions with surrounding molecules and no other magnetic exchange pathway available.

These structures where anionic “guests” can connect two Mn(II) centers provide new ways of magnetic coupling to be explored. The Mn(II) sodium [(hmds)₄Na₂Mn₂O] (1) (HMDs = 1,1,1,3,3,3-hexamethyldisilazide) and lithium [(tmp)₄Li₂Mn₂O] (2) (TMP = 2,2,6,6-tetramethylpiperidine) compounds containing an oxide (O²⁻) core (see Scheme 2) were reported by Mulvey et al.,⁶ and although they were crystallographically characterized, its high instability pre-

vented their magnetic characterization. An extension of the cationic ring allows the accommodation of a doubly deprotonated benzene molecule in the anionic position in what are the first benzene-bridged dimanganese compounds for which a magnetic study has been reported. In these compounds the benzene molecule is deprotonated in either *p*-[(tmp)₆Na₄(1,4-Mn₂C₆H₄)] (3), or *m*-[(tmp)₆Na₄(3,5-Mn₂C₆H₃CH₃)] (4).⁷ Finally, a new Mn(II) ICE has been recently synthesized and characterized¹⁰ holding hydride in the anionic core [Na₂Mn₂(μ-H)₂[N(iPr)₂]₄]·2 toluene (5) showing medium antiferromagnetic coupling between the Mn(II) centers.

The strength of the magnetic exchange interaction J depends on the superexchange communication pathway between the spins, which is in itself dependent upon both the geometry and nature of the bridging ligand. In this article we focus our attention on the theoretical study of a series of ICE complexes (1)–(5) in order to rationalize their possible exchange pathways and to complement the experimental magnetic measurements. Recently, theoretical studies on Mn dimers have been performed using ab initio methodologies on Mn₂ showing weak antiferromagnetic coupling.^{11,12} However, expensive quantum-chemical methods such as CASSCF or CI approaches can be used only for model systems. The treatment of Mn dimer complexes embedded in larger molecular systems requires the use of broken symmetry density functional theory (BS-DFT) techniques using

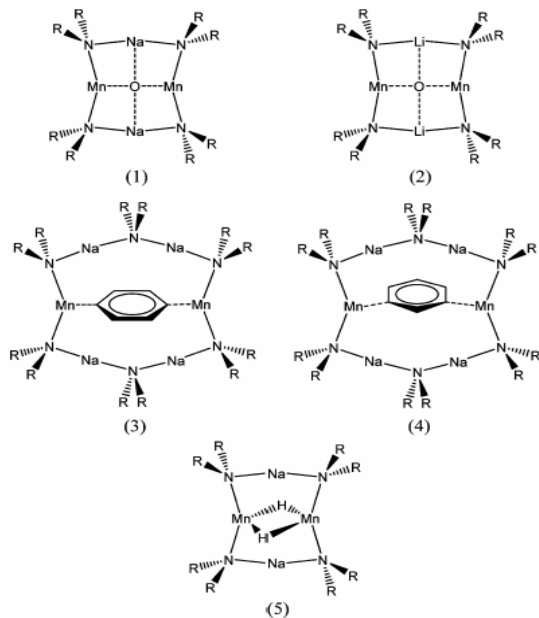
SCHEME 1: General Structure of Inverse Crown Compounds



* To whom correspondence should be addressed. E-mail: Antonio.alberola@qfa.uji.es (A.A.); vipolo@unizar.es (V.P.). Phone: (+34) 964-728071. Fax: (+34) 964-728066.

Dinuclear Manganese(II) Inverse Crown Structures

SCHEME 2: Mn(II) Dimers Studied in This Work: (1) R = -Si(CH₃)₃; (2) R = -TMP; (3) R = -TMP; (4) R = -TMP; (5) R = -N(iPr)₂



an appropriate mapping between computed electronic states and the states featured in the Heisenberg Hamiltonian.^{13–16} The usefulness of BS-DFT to calculate magnetic interactions between Mn centers has been proven recently in different systems. Hence, model complexes of Mn(II) ions similar to those found in many biological systems have been recently studied theoretically using DFT methodologies, pointing out to the antiferromagnetic nature of the coupling between Mn(II) centers.¹⁷ Further insight into the role of the bridging ligand in the magnetic coupling between Mn(IV) centers has been yielded by Rudberg et al.¹⁸ Also, magnetic properties of mixed valence manganese (III, IV) dimers have been recently evaluated using broken-symmetry DFT methods.¹⁹

In the present paper a detailed theoretical study on the magnetic couplings based on the BS-DFT formalism between Mn(II) dimers forming part of five inverse crown structures is carried out. First, model systems of the five IC compounds where the substituents of the nitrogen atoms are replaced by hydrogen atoms will be validated by comparison to calculations of the “full” systems. Afterward, spin polarization maps and magnetic orbitals will be analyzed and discussed in order to rationalize the calculated J and discern the spin polarization pathways between Mn(II) centers. Finally, due to the dependence of the calculated J with the DFT exchange-correlation functional employed, a set of 10 functionals will be tested (5 pure and their corresponding hybridized versions) including the M05 developed by Zhao and Truhlar,²⁰ using two different basis sets of Pople type (6-31G(d,p) and 6-311++G(d,p)).

2. Computational Details

All the studied complexes are characterized by two magnetic metal centers with both sites exhibiting spins of $S = 5/2$ for the

J. Phys. Chem. A, Vol. 113, No. 50, 2009 14009

two Mn(II) centers. Parallel and antiparallel coupling of the individual spins yields effective spins of $m_s = 10/2$ for the high spin state (HS) and $m_s = 0$ for the broken-symmetry (BS) low spin state (LS). The Heisenberg–Dirac–van Vleck spin Hamiltonian is used to determine the energy ranking of spin states

$$\hat{H} = -2J\hat{S}_1\hat{S}_2 \quad (1)$$

where \hat{S}_1 and \hat{S}_2 are the respective spin angular momentum operators for atoms 1 and 2 and J is the effective exchange integral. A positive sign of J indicates a ferromagnetic interaction, whereas a negative sign indicates an antiferromagnetic interaction.

The broken symmetry formalism first proposed by Ginsberg²¹ and Noodleman^{16,22} and discussed and currently used by other authors^{13,15,23–26} allows a reliable computation of the magnetic exchange coupling constant using a BS solution for the lowest spin-state.

Several equations have been proposed to calculate J depending on the overlap between magnetic orbitals or on the value of the averaged spin square momentum operator. In this work, the formula proposed by Yamaguchi et al.^{13,27} where the dependence of J upon the overlap is replaced by a dependence upon the spin contamination of the broken symmetry solution will be employed

$$J = \frac{(E_{BS} - E_{HS})}{\langle S^2 \rangle_{HS} - \langle S^2 \rangle_{BS}} \quad (2)$$

where E_{BS} is the energy of the BS solution and E_{HS} is the energy of the HS state. For the BS-DFT calculations, the energy and wave function of the high-spin state is first computed, and then the orbitals are localized and used as an initial guess for the broken symmetry solution. Because of strong dependence of the magnetic coupling with respect to the exchange-correlation potential employed and the basis set, a set of ten approximated potentials will be used, namely, BLYP,^{28,29} B3LYP,³⁰ OLYP,³¹ O3LYP,³² TPSS, TPSS0,³³ PBEPBE,^{34,35} PBEOPBE,³⁶ M05, and M05-2X.³⁷ The ORCA package³⁸ has been used for all calculations except those carried out by the M05 and M05-2X potentials where Gaussian 03³⁹ was employed. Because of the relevance of the basis set for the determination of accurate J values, the 6-31G(d,p) and 6-311++G(2d,2p) basis sets^{40–43} were used for all atoms in order to evaluate the dependence of J with regard to the quality of the basis set. The program GAUSSVIEW was employed for the graphical representation of the spin polarization and molecular orbitals. It is worth noting that the studied complexes are highly unstable, decomposing in the presence of moisture or oxygen; therefore, the geometry determined experimentally by means of X-ray single crystal diffraction studies was employed for the calculations.

3. Results and Discussion

The inverse crown complexes considered in this study (1)–(5) present bulky ligands such as hmds in (1), tmp in (2)–(4), or N(iPr)₂ in (5) which makes their theoretical treatment difficult. Therefore, in order to carry out a complete study on the magnetic interactions between the Mn(II) centers using broken-symmetry DFT methodology, a more computationally tractable system is required. The proposed model system replaces the bulky amides (hmds, tmp, and N(iPr)₂) by lighter amides (NH₂) where the positions of the amide hydrogens are optimized at the B3LYP/

TABLE 1: Total Energies (au), Average $\langle S^2 \rangle$ Values, Total Spin on Mn Site, and Value of J (cm^{-1}) using Eq 2 for Complexes (1)–(5) in the Full and Model Systems Calculated at the B3LYP/6-31G(d,p) Level

B3LYP/6-31G(d,p)		state	E	$\langle S^2 \rangle$	spin Mn	spin O/C/H	J (cm^{-1})
FULL	(1)	HS	-6192.9984	30.02	4.75	0.21	-36.9
		LS-BS	-6193.0026	4.96	4.7	0	
	(2)	HS	-4024.5501	30.03	4.77	0.22	-41.6
		LS-BS	-4024.5548	4.97	4.73	0	
	(3)	HS	-5630.3187	30.03	4.75	0.03	-4.7
		LS-BS	-5630.3192	5.02	4.75	0.01	
	(4)	HS	-5669.5765	30.03	4.75	0.03	-3.2
		LS-BS	-5669.5768	5.02	4.75	0.01	
	(5)	HS	-3793.0396	30.02	4.82	0.00	-38.4
		LS-BS	-3793.0440	4.95	4.71	0.00	
MODEL	(1)	HS	-2925.2782	30.02	4.82	0.17	-30.3
		LS-BS	-2925.2816	4.97	4.77	0	
	(2)	HS	-2615.8579	30.02	4.85	0.2	-37.8
		LS-BS	-2615.8622	4.97	4.81	0	
	(3)	HS	-3517.2775	30.02	4.81	0.03	-1.5
		LS-BS	-3517.2776	5.02	4.81	0.01	
	(4)	HS	-3556.5473	30.02	4.81	0.04	-0.1
		LS-BS	-3556.5474	5.02	4.81	0.01	
	(5)	HS	-2851.2104	30.02	4.85	-0.01	-36.1
		LS-BS	-2851.2145	4.94	4.73	-0.01	

6-31G(d,p) level keeping frozen the remaining nuclei at their corresponding X-ray geometries. To test the validity of the model system, the HS and LS (using the broken-symmetry approach) states of complexes (1)–(5) considering both the full and the model ligands have been calculated at the B3LYP/6-31G(d,p) level method, which gives reasonable results.^{44,45} The energetic results, $\langle S^2 \rangle$ eigenvalues, and Lowdin atomic spin densities are listed in Table 1.

Calculations at the B3LYP/6-31G(d,p) level for structures (1) and (2) bearing the full amide ligands yield medium antiferromagnetic couplings of -36.9 and -41.6 cm^{-1} , respectively, as expected for an oxygen bridge forming a 180° angle. Therefore, the Mn–Mn distance corresponds to twice the Mn–O distance. The fact that the binuclear units are well isolated and that the oxygen atom is the only magnetic exchange pathway is confirmed by very small variations upon substitution of the alkaline metal. In both cases, the obtained values are fairly similar although the effect of having a Li atom instead of a Na in the ICE structure produces an enlargement of the Mn–N

distance from 2.091 (1) to 2.126 Å (2); the angle N–Mn–N is opened from 147.4° (1) to 169.7° (2), and a slight enlargement of the Mn–O distance from 1.927 (1) to 1.933 Å (2) is seen. Structures (3) and (4) present very weak antiferromagnetic couplings of -4.7 and -3.2 cm^{-1} as calculated at B3LYP/6-31G(d,p) level. The Mn–C distance increases from 2.201 (3) to 2.221 Å (4) and the Mn–N distance varies from 2.084 (3) to 2.092 Å (4), while the angle N–Mn–N changes slightly 145.7° (3) to 141.4° (4). The calculated results systematically overestimate the experimentally measured values of -0.7 and -0.1 cm^{-1} . The hydrido inverse crown (5) yields medium antiferromagnetic coupling of -38.4 cm^{-1} being the Mn–Mn distance of 2.827 Å and the Mn–H distance of 1.868 Å in good agreement with the measured value of -28.4 cm^{-1} .¹⁰ Inspection of the atomic integrated spin polarization values show that for all the compounds nearly the ten unpaired electrons are located on the Mn nuclei ($>4.80 e^-$ each). For compounds (1) and (2) there is also some spin polarization on the bridging oxygen in the high spin state ($\sim 0.2 e^-$) while for the LS state the net

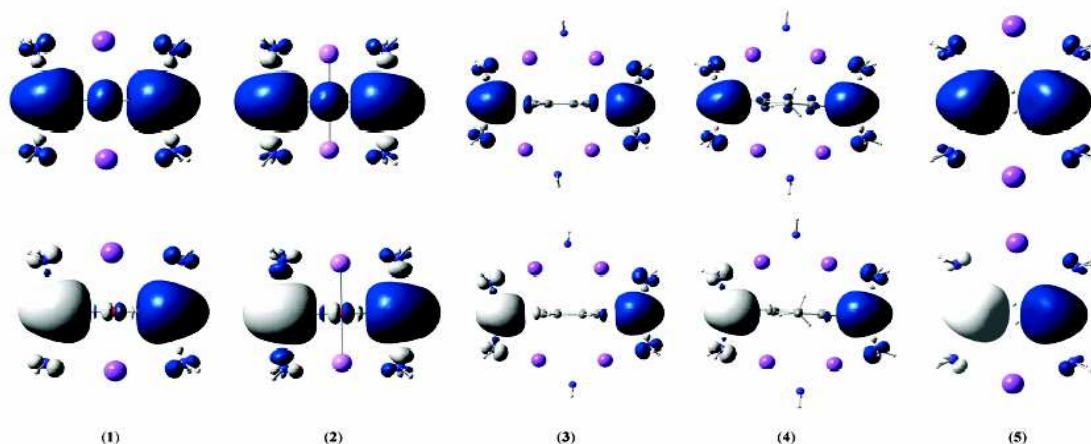


Figure 1. B3LYP/6-31G(d,p) spin polarization maps for the HS (up) and LS-BS (down) of model compounds (1)–(5). Blue/white for α/β spin density, respectively. Isocontour value = 0.003 (1)–(4) and 0.006 (5).

Dinuclear Manganese(II) Inverse Crown Structures

polarization is 0 due to the simultaneous spin polarization of different sign from both Mn centers. For compounds (3) and (4) carbon atoms of the bridging benzene present very small values of spin density, being the larger the carbon closer to the Mn centers. Finally, the hydrido bridge in compound (5) presents very small spin polarization values pointing out the absence of participation of the encapsulated hydride into the exchange mechanism. This can be confirmed by the relatively short distance between Mn centers (2.827 Å) which allows for a direct through space interaction while hydrogen atoms are lying outside the plane formed by the IC structure. For all compounds, the remaining spin density is distributed on the nitrogen atoms

Analysis of the calculated J values for the model systems of complexes (1)–(5) yield values in good agreement with those calculated for the full systems, although a systematic decrease of the antiferromagnetic interaction of 6.6 (1), 3.7 (2), 3.2 (3), 3.1 (4), and 2.3 cm^{-1} (5) can be appreciated. Inspection of the atomic spin polarization values for the full and model systems reveals that the replacement of secondary amide ligands by NH_2 produces a concomitant increase of the spin polarization of the Mn atoms and a decrease in the spin polarization of the bridging atoms. This result can be explained by the smaller spin polarizability of the NH_2 ligand in comparison to secondary amides. Therefore, it should be kept in mind that there is a small reduction (up to 6.6 cm^{-1} for (1)) of the J absolute values due to limitations on the model system. However, the present results fully justify the replacement of bulky ligands by hydrogen atoms for the calculation of magnetic interactions in ICE compounds considered in this work. Nevertheless, it should be remarked that the geometry of the ICE compounds is dependent on the nitrogen ligands and experimental synthesis of new ICE compounds would lead exchange coupling values far from those calculated for the model system.

Further insight into the exchange mechanism can be gained using spin polarization ($\eta(\alpha) - \eta(\beta)$) plots for compounds (1)–(5), (see Figure 1). These plots reveal that the unique exchange pathway connecting both Mn(II) nuclei takes place directly or through the anionic guest, discarding a possible pathway through the cationic ring. Hence, although the nitrogen atoms attached to the Mn centers are spin polarized, the presence of alkaline metals interrupts a possible exchange pathway across the cationic ring. Three types of exchange interactions can be observed depending on the nature of the guest ligand. In compounds (1) and (2), the bridging oxygen participates actively in the spin polarization pathway as it can be observed in Figure 1 and in agreement with the large values of J . In the HS state the oxygen atom presents a large and spherical spin polarization and of the same spin as Mn centers, while in the spin density for the BS solution that should be analyzed carefully because it is not a real state of the system, the oxygen is polarized toward the corresponding metallic center.

In compounds (3) and (4) the spin density on the atoms forming the benzene ring is very small (see Table 1). Although some amount of spin polarization at the carbon atoms attached to Mn centers can be observed, the π -system of the benzene ring it is not involved in the exchange mechanism yielding values of J close to 0. Finally, the spin polarization plot of compound (5) reveals that the exchange coupling is of direct type between Mn(II) centers without participation of the "guest" hydride as previously pointed out.¹⁰

The use of the magnetic orbitals allows a deeper understanding of the exchange pathways within the active electron approximation of the exchange interaction. The magnetic orbitals for the model compound (1) are plotted in Figure 2. The

J. Phys. Chem. A, Vol. 113, No. 50, 2009 14011

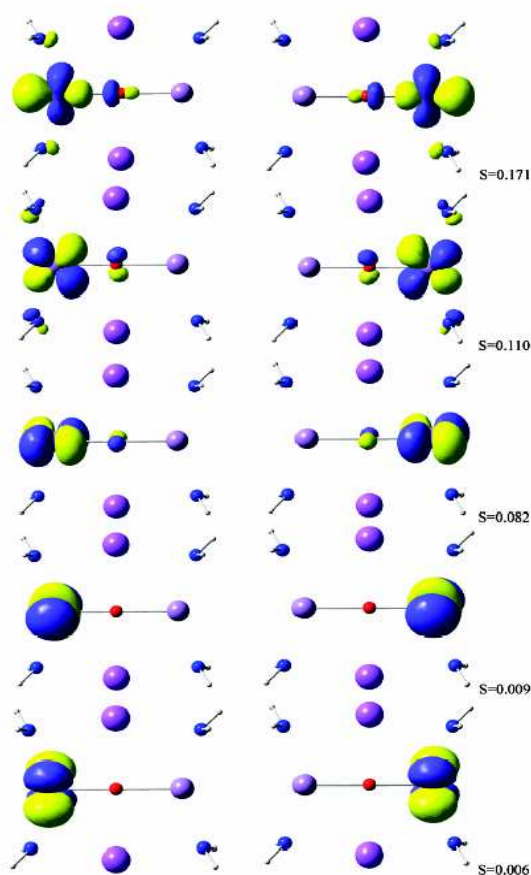


Figure 2. Isodensity surfaces (0.06) of the α (left) and β (right) spin magnetic orbitals and overlap (S) of the model inverse crown (1) at the B3LYP/6-31G(d,p) level obtained from the corresponding orbital transformation.

calculated overlap values between magnetic orbitals range from 0.171 ($d_{x^2-y^2}$), 0.110 (d_{xy}), 0.082 (d_{xz}), 0.009 (d_{yz}), and 0.006 (d_{yz}). The three first sets of orbitals provide an antiferromagnetic pathway through the p atomic orbitals of oxygen. The larger overlap occurs between the $d_{x^2-y^2}$ orbital and the p_x orbital due to the sigma character of the interaction while the d_{xy} and d_{xz} orbitals interact with p_y and p_z orbitals of oxygen through a π -type interaction. The two last orbital sets of d_{yz} and d_{yz} character participate only marginally in the exchange coupling. The overlaps for magnetic orbitals corresponding to the IC model compounds (2)–(5) are listed in the Supporting Information. Interestingly, the calculated J values increases with the magnitude of these overlaps.

The dependence of J for the model systems of inverse crowns (1)–(5) with respect to 10 different DFT approximate exchange correlation potentials and two basis sets (6-31G(d,p) and 6-311++G(2d,2p)) has been benchmarked (see Table 2). A strong dependence of the J value with the functional employed can be appreciated. Pure functionals overestimate systematically the magnitude of J compared to their hybridized versions as it

TABLE 2: Calculated Exchange Coupling Constants (J in cm^{-1}) for the Five Studied IC Compounds Using the Geometries of the Model System

	DFT method/basis set	BLYP	B3LYP	OLYP	O3LYP	PBEPBE	PBE0PBE	TPSS	TPSS0	M05	M05-2X	exptl
(1)	6-31G(d,p)	-61.1	-30.3	-47.2	-33.9	-52.8	-23.0	-46.9	-21.4	-36.8	-20.8	
	6-311++G(2d,2p)	-71.0	-35.3	-54.0	-39.2	-62.6	-27.3	-55.5	-25.1	-40.3	-22.6	
(2)	6-31G(d,p)	-75.3	-37.8	-59.4	-42.8	-65.9	-29.0	-59.5	-27.4	-43.7	-23.4	
	6-311++G(2d,2p)	-81.1	-40.2	-63.3	-45.2	-71.9	-30.8	-64.0	-28.9	-46.0	-23.8	
(3)	6-31G(d,p)	-3.5	-1.5	-2.9	-1.5	-3.2	-1.2	-2.6	-1.2	-1.3	-0.5	-0.7
	6-311++G(2d,2p)	-3.7	-1.4	-2.3	-1.5	-3.3	-1.4	-2.5	-1.3	-1.4	-0.4	
(4)	6-31G(d,p)	-1.4	-0.1	-0.6	-0.4	-1.2	0.4	-0.3	0.4	-0.4	-0.1	-0.1
	6-311++G(2d,2p)	-1.8	-0.2	-0.8	-0.4	-1.4	0.3	-0.8	0.5	-0.4	-0.1	
(5)	6-31G(d,p)	-82.7	-36.1	-57.9	-39.3	-65.5	-21.9	-56.6	-20.6	-49.8	-23.3	-28.4
	6-311++G(2d,2p)	-104.4	-46.1	-70.7	-48.5	-84.1	-29.1	-70.6	-26.2	-52.4	-24.0	

has been found in previous works^{46,47} due to the inclusion of Hartree–Fock exchange. The performance of hybrid functionals is diverse; while B3LYP and O3LYP also overestimate severely the value of J , PBE0PBE, TPSS0, and M05-2X give similar values in good agreement with the experimental data available. Interestingly, the B3LYP/6-311++G(2d,2p) results overestimate the J values by nearly a factor of 2, which has been attributed to the effect of the self-interaction error of this exchange-correlation potential.⁴⁸ The effect of the basis set is almost negligible for weakly coupled complexes like (3) and (4), but it is significant for (1), (2), and (5), showing an increment in the magnitude of the antiferromagnetic coupling. This basis set dependence is much smaller for M05 and M05-2X functionals (up to 3.5 cm^{-1}) than for the others (up to 21.7 cm^{-1} for BLYP). Comparison with experimental data shows that the spin state ordering of complexes (3) and (4) is predicted correctly for all functional, except PBE0PBE and TPSS0 which yield ferromagnetic couplings for complex (4). On the other hand, PBE0PBE and TPSS0 combined with the 6-311++G(2d,2p) reproduce more accurately the experimentally measured J value for complex (5). The M05-2X functional, which according to previous theoretical studies^{49,50} yields good results for exchange coupling calculations, predicts J values in reasonable agreement with experimental data.

4. Conclusions

This work presents a systematic investigation on the magnetic exchange interactions by means of broken-symmetry unrestricted DFT calculations in five novel inverse crown structures composed by binuclear Mn(II) compounds. Medium antiferromagnetic exchange couplings are predicted for those inverse crowns where the guest is an oxygen atom (1) and (2) or hydride (5), while very small antiferromagnetic exchange couplings are calculated for Mn dimers connected by a benzene ring deprotonated in either 1,4-(3) or 1,3-(4) positions. These calculated results are in very good agreement with experimental values available for complexes (3)–(5). The effect of the alkaline metal, the type of nitrogen ligands attached to the Mn atoms and the nature of the bridge have been analyzed, showing the strong influence of the bridging guest ligand and the very small effect of the structure of the cationic host in the value of J . Replacement of bulky amide ligands by NH_2 , keeping frozen the geometrical parameters, produce a small reduction of J values. The mechanism of magnetic exchange coupling between the Mn(II) centers across a 180° bridged oxygen is revealed by means of the analysis of the magnetic orbitals. The dependence of the magnetic coupling with respect to the DFT exchange correlation functional and basis set has been assessed for the calculation of J in IC structures.

Acknowledgment. This work was supported by the Universitat Jaume I-Fundació Bancaixa, P1-1A2007-12. A.A. thanks

support from the RyC program from the Ministerio de Educación y Ciencia. The authors acknowledge the computer resources, technical expertise, and assistance provided by the Institute for Biocomputation and Physics of Complex Systems.

Supporting Information Available: Geometrical parameters (N–Mn–N angles and Mn–Mn distances), overlaps for the five magnetic orbitals for all model complexes calculated at B3LYP/6-31G(d,p) level and geometries (x, y, z coordinates in Å) of model ($\text{R} = \text{NH}_2$) inverse crown structures (1)–(5) are available in the Supporting Information. This information is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

References and Notes

- Mulvey, R. E. *Organometallics* **2006**, *25*, 1060.
- Mulvey, R. E. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 743.
- Forbes, G. C.; Kennedy, A. R.; Mulvey, R. E.; Rowlings, R. B.; Clegg, W.; Liddle, S. T.; Wilson, C. C. *Chem. Commun.* **2000**, *18*, 1759.
- Heathcock, C. H. *Comprehensive Carbanion Chemistry*; Bunce, E.; Durst, T., Eds.; Elsevier: New York, 1980.
- Carrella, L. M.; Clegg, W.; Graham, D. V.; Hogg, L. M.; Kennedy, A. R.; Klett, J.; Mulvey, R. E.; Renschler, E.; Russo, L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 4662.
- Kennedy, A. R.; Klett, J.; Mulvey, R. E.; Newton, S.; Wright, D. S. *Chem. Commun.* **2008**, *3*, 308.
- Blair, V. L.; Carrella, L. M.; Clegg, W.; Conway, B.; Harrington, R. W.; Hogg, L. M.; Klett, J.; Mulvey, R. E.; Renschler, E.; Russo, L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 6208.
- Bomparola, R.; Davies, R. P.; Hornauer, S.; White, A. J. P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 5812.
- Albores, P.; Carrella, L. M.; Clegg, W.; Garcia-Alvarez, P.; Kennedy, A. R.; Klett, J.; Mulvey, R. E.; Renschler, E.; Russo, L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 3317.
- Blair, V. L.; Carrella, L. M.; Clegg, W.; Klett, J.; Mulvey, R. E.; Renschler, E.; Russo, L. *Chem.–Eur. J.* **2009**, *15*, 856.
- Negodaev, I.; de Graaf, C.; Caballol, R. *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *458*, 290.
- Camacho, C.; Yamamoto, S.; Witek, H. A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 5128.
- Soda, T.; Kitagawa, Y.; Onishi, T.; Takano, Y.; Shigetani, Y.; Nagao, H.; Yoshioka, Y.; Yamaguchi, K. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *319*, 223.
- Neese, F. *J. Phys. Chem. Sol.* **2004**, *65*, 781.
- Caballol, R.; Castell, O.; Illas, F.; Moreira, I. de P. R.; Malrieu, J. P. *J. Chem. Phys. A* **1997**, *101*, 7860.
- Noodleman, L. *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 5737.
- Liu, S. B.; Perera, L.; Pedersen, L. G. *Mol. Phys.* **2008**, *105*, 2893.
- Rudberg, E.; Salek, P.; Rinkevicius, Z.; Agren, H. *J. Chem. Theor. Comp.* **2006**, *2*, 981.
- Orio, M.; Pantazis, D. A.; Petrenko, T.; Neese, F. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 7251.
- Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 157.
- Ginsberg, A. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 111.
- Noodleman, L.; Case, D. A. *Adv. Inorg. Chem.* **1992**, *423*.
- Bencini, A.; Totti, F.; Daul, C. A.; Doclo, K.; Fantucci, P.; Barone, V. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5022.
- Bencini, A.; Gatteschi, D.; Totti, F.; Sanz, D. N.; Mc Cleverty, J. A.; Ward, M. D. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 10545.
- Ruiz, E.; Cano, J.; Alvarez, S.; Alemany, P. *J. Comput. Chem.* **1999**, *20*, 1391.
- Ciofini, I.; Daul, C. A. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *238*, 187.
- Yamaguchi, K.; Takahara, Y.; Fueno, T. *Applied Quantum Chemistry*; Smith, V. H., Eds.; Reidel: Dordrecht, 1986; pp 155.

Dinuclear Manganese(II) Inverse Crown Structures

J. Phys. Chem. A, Vol. 113, No. 50, 2009 14013

- (28) Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098.
 (29) Lee, C. T.; Yang, W. T.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
 (30) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372.
 (31) Handy, N. C.; Cohen, A. J. *Mol. Phys.* **2001**, *99*, 403.
 (32) Cohen, A. J.; Handy, N. C. *Mol. Phys.* **2001**, *99*, 607.
 (33) Tao, J. M.; Perdew, J. P.; Staroverov, V. N.; Scuseria, G. E. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 146401.
 (34) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
 (35) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1396.
 (36) Adamo, C.; Barone, V. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158.
 (37) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Theory Comp.* **2006**, *2*, 364.
 (38) Neese, F. *ORCA an ab initio, density functional and semiempirical program package, Version 2.6.71*; Max-Planck institute for bioinorganic chemistry; Mulheim an der Ruhr, Germany, 2008.
 (39) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A., Jr.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 03*, revision E.01; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2004.
 (40) Hehre, W. J.; Ditchfield, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257.
 (41) Rassolov, V. A.; Pople, J. A.; Ratner, M.; Windus, T. L. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 1223.
 (42) Krishnan, R.; Binkley, J. S.; Seeger, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 65.
 (43) Curtiss, L. A.; McGrath, M. P.; Blandeau, J. P.; Davis, V.; Binning, R. C.; Radom, L. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 6104.
 (44) Ruiz, E. *Struct. Bond.* **2004**, *113*, 71.
 (45) Comba, P.; Hausberg, S.; Martin, B. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 6751.
 (46) Martin, R. L.; Illas, F. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *79*, 1539.
 (47) Illas, F.; Martin, R. L. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 2519.
 (48) Ruiz, E.; Alvarez, S.; Cano, J.; Polo, V. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 164110.
 (49) Valero, R.; Costa, R.; Moreira, I. de P. R.; Truhlar, D. G.; Illas, F. *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 114103.
 (50) Ruiz, E. *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *460*, 336.

JP907200U

Publicación 2

Submitted to *Inorganic Chemistry***Sulfur-Based Redox Reactions in Mo₃S₇ and Mo₃S₄ Clusters Bearing Halide and 1,2-dithiolene Ligands: A Mass Spectrometric and DFT Study**

Journal:	<i>Inorganic Chemistry</i>
Manuscript ID:	ic-2010-010693
Manuscript Type:	Article
Date Submitted by the Author:	27-May-2010
Complete List of Authors:	Vicent, Cristian; University Jaume I, Serveis Centrals d'Instrumentació Científica Llusa, Rosa; Universitat Jaume I, Química Física i Analítica Polo, Victor; Universitat Jaume I, Departamento Química Física y Analítica Velez, Ederley; Universidad Jaume I, Química Física y Analítica



ACS Paragon Plus Environment

1
2
3
4 Sulfur-Based Redox Reactions in Mo_3S_7 and Mo_3S_4
5
6
7
8 Clusters Bearing Halide and 1,2-dithiolene Ligands: A
9
10
11
12
13 Mass Spectrometric and DFT Study
14
15
16

17 *Rosa Llusar^a, Victor Polo^{b,c*}, Ederley Velez^a, Cristian Vicent^{d,*}*

20
21 ^a Departament de Química Física i Analítica, Universitat Jaume I, Av. Sos Baynat s/n, 12071 Castelló,
22 Spain
23

24
25 ^b Instituto de Biocomputación y Física de los Sistemas Complejos (BIFI), Edificio Cervantes, Corona de
26 Aragón 42, Zaragoza 50009, Spain
27

28
29 ^c Departamento de Química Orgánica y Química Física, Universidad de Zaragoza, c/ Pedro Cerbuna s/n,
30 50009 Zaragoza, Spain
31

32
33 ^d Serveis Centrals d'Instrumentació Científica, Universitat Jaume I, Avda. Sos Baynat s/n, E-12071,
34 Castelló, Spain.
35
36

37
38 E-mail: vipolo@unizar.es; barrera@sg.uji.es
39

40
41 **RECEIVED DATE :**
42

43
44 **CORRESPONDING AUTHOR FOOTNOTE**
45

46
47 Dr. C. Vicent, Fax: +34 964 387309; Tel: +34 964 387344; E-mail: barrera@sg.uji.es
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

Abstract

The gas phase fragmentation reactions of sulfur-rich $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_6]^{2-}$ [**1**²⁻], $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{bdt})_3]^{2-}$ [**2**²⁻], and $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{bdt})_3]^{2-}$ [**3**²⁻] (bdt = benzenedithiolate) complexes have been investigated by electrospray ionization (ESI) tandem mass spectrometry and theoretical calculations at the density functional theory level. Upon collision induced dissociation (CID) conditions, the brominated **1**²⁻ dianion dissociates through two sequential steps that involves a heterolytic Mo-Br cleavage to give $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_5]^-$ plus Br^- followed by a two-electron redox process that affords $[\text{Mo}_3\text{S}_5\text{Br}_5]^-$ and diatomic S_2 sulfur. Dianion $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{bdt})_3]^{2-}$ (**2**²⁻) dissociates through two sequential redox processes evolving diatomic S_2 sulfur and neutral bdt to yield $[\text{Mo}_3\text{S}_5(\text{bdt})_3]^{2-}$ and $[\text{Mo}_3\text{S}_5(\text{bdt})_2]^{2-}$, respectively. Conversely, dianion $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{bdt})_3]^{2-}$ (**3**²⁻), with sulphide instead of disulfide S_2^{2-} bridged ligands, remains intact under identical fragmentation conditions, thus highlighting the importance of disulfide ligands (S_2^{2-}) as electron reservoirs to trigger redox reactions. Regioselective incorporation of ³⁴S and Se at the equatorial position of the Mo_3S_7 cluster core in **1**²⁻ and **2**²⁻ have been used to identify the product ions along the fragmentation pathways. Reaction mechanisms for the observed dissociation pathways have been elucidated by means of B3LYP calculations. These compounds are proposed as models to mimic sulfur-based redox reactions in Mo_3S_7 and Mo_3S_4 clusters that can be extrapolated to other closely related Mo / S / dithiolene systems.

KEYWORDS. Molybdenum, sulfide; electron transfer; ESI-MS, Gas-Phase Fragmentation and DFT calculations

Introduction

Group 6 transition metal sulfides are employed as catalyst for many industrial processes and play vital roles in biological electron transport and enzyme-catalyzed reactions.^{1, 2} Coordination of 1,2-bis-dithiolene ligands to this class of compounds has expanded the scope to areas ranging from optical, conducting and magnetic materials.³ It is well documented that the redox versatility associated to group

1 6 dithiolene complexes is essential for many of these applications. Redox transformations involving
2 group 6 metal, ligand-based processes, or an interplay between them, have been observed in mono- and
3 dinuclear group 6 sulfide compounds, the extent of such electron transfer being typically system
4 dependent.⁴ Another type of electron transfer processes that dominates the group 6 chemistry of mono
5 and dinuclear complexes is that occurring through simultaneous metal and ligand-based electron transfer
6 reactions promoted by external oxidants. This represents the so-called induced internal redox reactions
7 first identified by Stiefel,^{5, 6} and whose relevance to the molybdenum and tungsten enzymes has been
8 envisioned.^{2, 7} Internal induced redox processes are not exclusive of sulfur-rich group 6 complexes and
9 they has also been identified in a number of V / S / dithiolene,⁸ Re / S / dithiolene complexes,⁹ and
10 dinuclear complexes bridged by tetraoxolate or tetrazalene ligands.¹⁰

11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

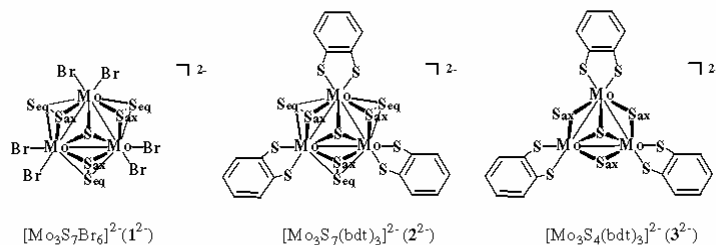
Conversely to the mono- and dinuclear sulfur group 6 complexes, the redox chemistry of trinuclear
Mo₃S₇ cluster complexes involves exclusively the sulfur ligands where the Mo centers are mere
spectators. Hence, reduction of Mo₃S₇ clusters proceeds through μ -S₂ to μ -S transformation to afford the
corresponding Mo₃S₄ complexes. As far as the oxidation behaviour of the Mo₃S₇ clusters is concerned,
we have recently shown that coordination of 1,2-bis-dithiolenes to Mo₃S₇ clusters provides oxidation
activity suggesting a dominant contribution of the dithiolene ligand to the HOMO orbital of the
Mo₃S₇/dithiolene cluster complex.¹¹⁻¹³

The understanding of electron transfer reactions involving group 6 / sulfide / dithiolene complexes is
crucial to anticipate the preferred redox pathway of the target species and therefore to control the
products formed as well as their yields. For example, the mechanism of the induced redox reaction
between MoS₄²⁻ and organic disulfides have been elucidated providing valuable clues to the rational
preparation of new lower valent group 6 sulfur-containing species.^{5, 14} However, investigating electron
transfer processes at the molecular level remains a task of great complexity, mainly due to the transient
nature of the intermediates involved, the concert nature of the process or the presence of side reactions.
One way to address the mechanistic elucidation of a chemical process at the molecular level consists in

1 paralleling the chemical process observed both in solution and solid state, in a well-defined gas-phase
2 environment in which solvent, counteractions, aggregation processes or side reactions are absent making
3 the study much simpler. In this context, tandem mass-spectrometric methods in conjunction with
4 theoretical calculations have proved useful in elucidating mechanistic aspects.^{15, 16} In particular,
5 electrospray ionisation mass spectrometry (ESI-MS) and its tandem version have become increasingly
6 popular as an analytical tool in inorganic and organometallic chemistry because it allows pre-existing
7 molecules in solution to be gently transferred to the gas-phase.^{16, 17} For example, gas-phase generation
8 and reactivity and photoelectron spectroscopy studies of ESI-generated group 6 oxides,¹⁸ or group 6 /
9 dithiolene complexes have extensively investigated.^{19, 20}

10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22 Herein, we report an experimental study on the gas-phase production and the fragmentation reactions of
23 group 6 sulfides featuring Mo₃S₇ and Mo₃S₄ cluster cores (see scheme 1) using ESI and ESI tandem
24 mass spectrometry. C₃-symmetrized trinuclear Mo₃S₇ clusters constitute a large family of inorganic
25 compounds in which the cluster core is coordinated to a wide spectrum of ligands with applications in
26 multidisciplinary fields.²¹ Mo₃S₇ clusters present an equilateral Mo₃ triangular core capped by a μ₃-S
27 atom that lies above the metal plane as illustrated in scheme 1. Additionally, three bridging μ-S₂ groups
28 (or μ-S_{ax} groups) connect adjacent metal atoms, with three sulfur atoms occupying equatorial positions
29 (S_{eq}, essentially in the Mo₃ plane), and three axial sulfur atoms (S_{ax}, located out of the metal plane) in
30 opposite sides to that of the μ₃-S capping atom. In addition, the study of trinuclear Mo₃S₉ molybdenum
31 clusters is also motivated by their putative presence as intermediates during catalytic MoS_x-based
32 hydrodesulfurization reactions, this Mo₃S₉ unit being a widely investigated molecular model to
33 reproduce the periodicity of the bulk MoS₃ solid.²² For the [Mo₃S₇Br₆]²⁻ (**1**²⁻) and [Mo₃S₇(bdt)₃]²⁻ (**2**²⁻)
34 (bdt = 1,2-benzenedithiolate) dianions investigated in this work, the outer groups (Br or bdt) fill the
35 remaining two positions. In [Mo₃S₄(bdt)₃]²⁻ (**3**²⁻), the equatorial atoms are missing and 1,2-
36 benzenedithiolate ligands complete the Mo environment. We have chosen these **1**²⁻-**3**²⁻ dianions as
37 models to systematically analyse the effects that modification of the inner bridged ligand (S₂²⁻ or S²⁻)
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

and the peripheral ligand (Br or bdt) have on the identity of the formed product ions upon gas-phase fragmentation conditions.



Scheme 1

The fragments evolved (neutral S_2 and the dithiete bdt) upon CID conditions formally corresponds to oxidation products concomitant with Mo_3S_7 cluster reduction whose energetic profiles are rationalized on the basis of complementary isotopically ^{34}S labelling experiments and DFT calculations.

Experimental Section

General Procedures

All reactions were carried out under a nitrogen atmosphere using standard Schlenk techniques. Isotopically labeled $^{34}SPPH_3$ was prepared starting from PPh_3 and elemental $^{34}S_8$ (99.9 % ^{34}S) and characterized by 1H , ^{13}C and ^{31}P $\{^1H\}$ NMR.²³ The ESI mass spectrum of $CH_2Cl_2:CH_3OH$ solutions $^{34}SPPH_3$ reveals the presence of a prominent peak attributed to the $[^{34}SPPH_3 + H]^+$ ($m/z = 297$) adduct. Compounds $(n-Bu_4N)_2[Mo_3S_7Br_6]$ (($n-Bu_4N$)₂[1]),²⁴ $(n-Bu_4N)_2[Mo_3S_4Se_3Br_6]$,²⁵ and $(n-Bu_4N)_2[Mo_3S_7(bdt)_3]$ (($n-Bu_4N$)₂[2]),¹³ were prepared according to literature methods. Regioselective ^{34}S isotopic labeling at the equatorial positions in Mo_3S_7 clusters has been previously reported.^{24, 26} For compounds $(n-Bu_4N)_2[1]$ and $(n-Bu_4N)_2[2]$ we follow a modification which consists in refluxing these complexes with a ten-fold excess of $^{34}SPPH_3$ in acetonitrile for 1 hour. The $[Mo_3S_4Se_3(bdt)_3]^{2-}$ dianion was prepared by stirring acetonitrile solutions of $[Mo_3S_4Se_3Br_6]^{2-}$, a five-fold excess of the 1,2-benzenedithiol and triethylamine for 1 hour and subsequently transferred to the gas-phase by ESI. The

1 remaining reactants were obtained from commercial sources and used as received. Solvents for synthesis
2 were dried and degassed by standard methods before use. Elemental analysis were performed on an EA
3 1108 CHNS microanalyzer. IR spectra were recorded on a Perkin Elmer System 2000 FT-IR using KBr
4 pellets. Cyclic voltammetry experiments were performed in CH₃CN with an Echochemie Pgstat 20
5 electrochemical analyzer and a conventional three-electrode configuration consisting of platinum
6 working and auxiliary electrodes and a Ag/AgCl reference electrode.
7
8
9
10
11
12
13
14

15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 51 52 53 54 55 56 57 58 59 60

Synthesis

(*n*-Bu₄N)₂[Mo₃S₄(*bdt*)₃] ((*n*-Bu₄N)₂[**3**]): PPh₃ (0.03 g, 0.11 mmol.) was added to a red solution of (*n*-Bu₄N)₂[Mo₃S₇(*bdt*)₃] ((*n*-Bu₄N)₂[**2**]) (0.05 g, 0.03 mmol) in 10 mL of acetonitrile under nitrogen. The solution was stirred for 10 minutes and the desired compound (*n*-Bu₄N)₂[**3**] was precipitated with diethylether. The precipitate was separated from the solution by filtration under inert atmosphere, washed thoroughly with toluene and diethylether to eliminate the PPh₃S and recrystallized from CH₂Cl₂/diethylether mixtures. (0.024 g, 52 %). (Found: C, 33.03; H, 4.96, S 40.97, N 1.92. Mo₃S₁₉C₄₁H₇₂N₂ requires C, 33.05; H 4.87, S 40.88, N 1.88). IR (KBr) cm⁻¹: 1459 (s), ν(C=C); 1054 (vs), ν(C=S); 512 (m), ν(C-S); 469 (m), ν(Mo-S_{dm}) and ν(Mo-(μ-S)); ESI-MS(-) *m/z*: 503 [M]²⁻.

X-ray Studies

Cation exchange in compound (*n*-Bu₄N)₂[**3**] was carried out by adding an excess of PPh₄Br in acetonitrile that precipitates the desired (PPh₄)₂[**3**] compound. Suitable crystals for X-ray studies for compound (PPh₄)₂[**3**] were grown by slow diffusion of diethylether into sample solutions in CH₂Cl₂ under rigorous inert atmosphere. The data collection was performed on a Bruker Smart CCD diffractometer using graphite-monochromated Mo Kα radiation (λ = 0.71073 Å). A hemisphere of data was collected based on three ω-scans runs (starting ω = -28°) at values φ = 0°, 90° and 180° with the detector at 2θ = 28°. At each of these runs, frames (606, 435 and 230 respectively) were collected at 0.3° intervals and 35 seconds per frame. The diffraction frames were integrated using the SAINT package

1 and corrected for absorption with SADABS.²⁷ The positions of the heavy atoms were determined by
2 direct methods and successive difference electron density maps using the SHELXTL 5.10 software
3 package were done to locate the remaining atoms.²⁸ Refinement was performed by the full-matrix-least
4 square method based on F^2 . All atoms in compound $(PPh_4)_2[3]$ were refined anisotropically. All
5 hydrogen atoms of the phenyl groups were generated geometrically. Crystal data for $(PPh_4)_2[3]$:
6 $C_{66}H_{52}Mo_3P_2S_{10}$, $M=1515.44$, monoclinic, space group Cc , $a = 13.020(2)$, $b = 23.573(4)$, $c = 21.833(3)$,
7 $\beta = 106.805(4)$, $V = 6415(2) \text{ \AA}^3$, $T = 293 \text{ K}$, $Z = 4$, $\mu(Mo_{K\alpha}) = 0.993 \text{ mm}^{-1}$. Reflections collected/unique
8 $= 18024/8402$ ($R_{int} = 0.1326$). Final refinement converged with $R_1 = 0.0719$ for 7305 reflections with F_0
9 $\geq 4\sigma(F_0)$ and $wR_2 = 0.1866$ for all reflections, $GoF = 1.005$, max/min residual electron density 1.032/-
10 1.697 $e \cdot \text{\AA}^{-3}$.
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24

25 ESI mass spectrometry

26 A hybrid QTOF I (quadrupole-hexapole-TOF) mass spectrometer with an orthogonal Z-spray-
27 electro-spray interface (Waters, Manchester, UK) was used. The desolvation gas as well as nebulizing
28 gas was nitrogen at a flow of 800L/h and 20 L/h respectively. The temperature of the source block was
29 set to 120 °C and the desolvation temperature to 150°C. Mass calibration was performed using a solution
30 of sodium iodide in isopropanol:water (50:50) from m/z 100 to 1900. A capillary voltage of 3.3 KV was
31 used in the negative scan mode and the cone voltage was set to 10 V to control the extent of
32 fragmentation of the identified ions. Sample solutions were infused via syringe pump directly connected
33 to the ESI source at a flow rate of 10 $\mu\text{L}/\text{min}$. The observed isotopic pattern of each intermediate
34 perfectly matched the theoretical isotope pattern calculated from their elemental composition using the
35 MassLynx 4.0 program. Tandem MS/MS spectra were obtained at various collision energies (typically
36 varied from E_{lab} 0-50 eV) by selecting the precursor ion of interest with the first quadrupole (Q1) and
37 scanning with the time of flight analyzer (TOF). The complete envelope of each ion was mass-selected
38 except for samples enriched with ^{34}S for which a single isotopomer was mass-selected. Argon was used
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

1 as a collision gas to produce the pressure of 3×10^{-5} mbar as measured in the quadrupole analyser
2 region.
3
4

5 6 7 **Computational Details**

8
9
10 All calculations were carried out using the Gaussian03 program.²⁹ The commonly used B3LYP
11 functional³⁰ is employed in combination with the 6-31G(d,p) basis set for S, Br, C, and H atoms³¹ and
12 the effective core potentials (ECP) of Stuttgart RSC 1993 on Mo atoms.³² Full geometry optimizations
13 were performed followed by analytical calculation of frequencies to determine the nature of the
14 stationary point.
15
16
17
18
19
20

21 22 23 **Results and Discussion**

24
25
26
27
28 Compounds (n-NBu₄)₂[**1**] and (n-NBu₄)₂[**2**] are accessed starting from the preassembled molecular
29 (NH₄)₂[Mo₃S₁₃] complex.^{13, 24} Complex (n-Bu₄N)₂[Mo₃S₄(bdt)₃] (n-Bu₄N)₂[**3**] featuring a Mo₃S₄ core
30 can be easily obtained by treatment of acetonitrile solutions of (n-Bu₄N)₂[**2**] with three equivalents of
31 triphenylphosphine according to equation 1.
32
33
34



38
39
40
41 Compound (n-Bu₄N)₂[**3**] has been characterized by IR spectroscopy, ESI mass spectrometry and X-ray
42 single crystal analysis. An ORTEP diagram of the 3²⁻ dianion is shown in Fig. S1. As pointed out above,
43 the redox chemistry of compounds (n-Bu₄N)₂[**1**] and (n-Bu₄N)₂[**2**] is dominated by waves assigned to
44 the sulfur-based reduction Mo₃S₇ → Mo₃S₄ (formal reduction of the three disulfide-bridged ligands to
45 three sulfide-bridged ligands).^{11, 33} Replacement of bromine terminal atoms ([**1**]²⁻) by the organic bdt
46 ([**2**]²⁻) results in a dramatic change in the electrochemical features, compound (n-Bu₄N)₂[**2**] displaying
47 two quasireversible oxidation waves at easily accessible potentials E_{1/2} = 0.23 V (ΔE = 70 meV) and E_{1/2}
48 = 0.41 V (ΔE = 120 meV) which are assigned to dithiolene-based oxidation processes. Compound (n-
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

1 Bu₄N)₂[**3**] with a Mo₃S₄ also shows two oxidation waves at potentials E⁰ = 0.47 V and E⁰ = 0.65 V
2 versus Ag/AgCl (not observed in other Mo₃S₄ clusters), thus indicating a contribution from the
3 dithiolene ligand to the HOMO orbital of the Mo₃S₄ cluster core. Cyclic voltammetry experiments
4 clearly indicate that redox chemistry of trinuclear Mo₃S₇ (or Mo₃S₄) / dithiolene complexes is dominated
5 by ligand-based processes where the Mo atoms are essentially spectators.
6
7
8
9
10

11
12 *Gas-phase fragmentation reactions of the 1²⁻, 2²⁻ and 3²⁻ dianions*
13
14

15
16 The ESI mass spectra of compounds (n-Bu₄N)₂[**1**], (n-Bu₄N)₂[**2**] and (n-Bu₄N)₂[**3**] recorded under weak
17 ionization conditions (that means low U_c cone voltages), show the corresponding doubly-charged 1²⁻, 2²⁻
18 and 3²⁻ ions as base peaks. The ESI mass spectrum of compound (n-Bu₄N)₂[**1**] also revealed the
19 presence of the singly-charged [1 – Br]⁻ species (ca. 40 % with respect to the base peak) under our
20 experimental conditions. The use of mass spectrometric techniques for the characterization of Mo₃S₇
21 complexes was first reported by Hegetschweiler et al. using fast atom bombardment (FAB) and liquid
22 secondary ion mass spectrometry (L-SIMS) as ionization sources.^{34, 35} Laser vaporization techniques
23 have also been used to produce [Mo₃S₇]^{+/-} gas-phase ions.³⁶ A comparison of the identity of the ions
24 generated using these different ionization sources reveals that only ESI makes possible the intact transfer
25 of dianions from the condensed to the gas-phase, in agreement with its inherent softer ionization
26 character. For example, the FAB mass spectra of the dianionic [Mo₃S₇(cathecolate)₃]²⁻ complex show
27 the presence of species of general formula [Mo₃S_x(cathecolate)_y]⁻ (x = 4-7, y = 1-3) due to electron-
28 detachment process simultaneous to the partial release of sulfur and outer ligands.^{34, 35} In order to
29 examine the gas-phase fragmentation reactions of dianions 1²⁻, 2²⁻ and 3²⁻, the doubly-charged species
30 were mass selected and allowed to collide with argon in the collision cell. CID mass spectra of the 1²⁻
31 dianion are shown in figure 1 a). Fragmentation paths are schematized in equations 2 and 3.
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

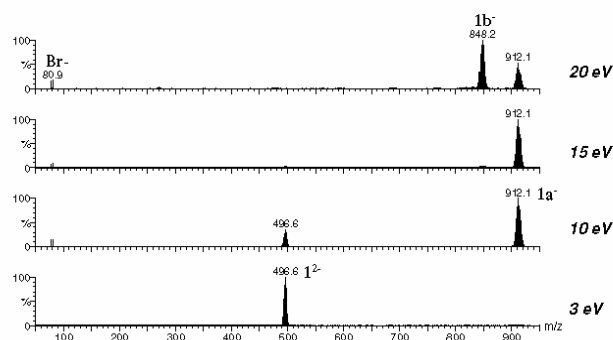


Figure 1. CID mass spectra of the 1^{2-} dianion at increasing E_{lab} collision energies.



The fragmentation channel depicted in equation 2 corresponds to the heterolytic cleavage of a Mo-Br bond to afford $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_5]^{-}$ ($1a^{-}$) at $m/z = 912.1$ and the Br^{-} anion. This dissociation step was also anticipated from single-stage ESI mass spectrum of compound $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[1]$ for which 1^{2-} and $1a^{-}$ are the dominant species observed at relatively low ionisation conditions (typically $U_c = 10$ V). The $1a^{-}$ anion further dissociates by loss of neutral S_2 leading to the $[\text{Mo}_3\text{S}_5\text{Br}_5]^{-}$ species at $m/z = 848.2$. CID mass spectra of the 2^{2-} dianion are shown in figure 2. Reactions 4, 5 and 6 depict its fragmentation paths.

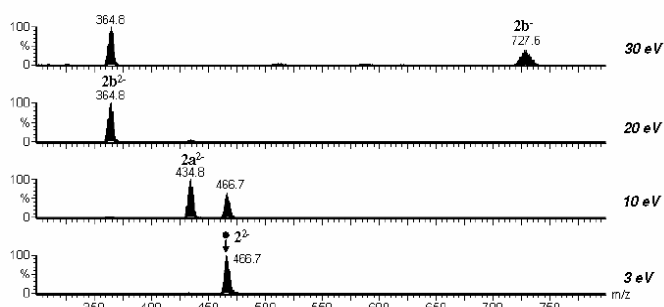
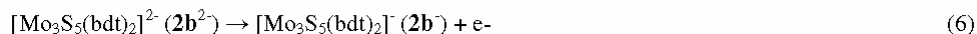
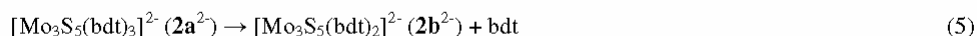
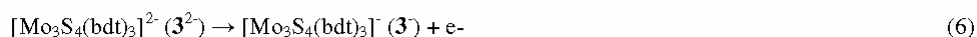


Figure 2. CID mass spectra of the 2^{2-} dianion at increasing collision energies.



For the $\mathbf{2}^{2-}$ dianion, the loss of S_2 (eq. 4) leads to the dianion of formula $[\text{Mo}_3\text{S}_5(\text{bdt})_3]^{2-}$ ($\mathbf{2a}^{2-}$) at $m/z = 434.8$ in a similar way to that observed for the $\mathbf{1a}^-$ dianion (see eq. 3). Increasing the collision energy up to $E_{\text{lab}} = 30$ eV results in the liberation of the neutral dithiete bdt (eq. 5) to give the $[\text{Mo}_3\text{S}_5(\text{bdt})_2]^{2-}$ specie at $m/z = 364.8$ together with a minor fragmentation channel that consists in a one-electron detachment step to afford the $[\text{Mo}_3\text{S}_5(\text{bdt})_2]^-$ anion at $m/z = 727.6$ (eq. 6). The CID spectra of the $\mathbf{3}^{2-}$ dianion recorded under identical conditions only reveal a minor fragmentation channel at high collision energies (typically $E_{\text{lab}} 60$ eV), which consist in a one-electron detachment process to afford the $\mathbf{3}^-$ anion.



As far as the identity of the product ions formed through processes depicted in eqs 1-6 is concerned, a number of isomers can be envisioned depending on the S atoms involved in the dissociations. For example, the expulsion of diatomic S_2 might come from rearrangement processes within the Mo_3S_7 cluster core to actually evolve two equatorial, two axial or mixed equatorial-axial sulfur atoms (the possibility of evolving the capping μ_3 -S atom is not considered due to its well-documented inertness).³⁷ In order to account for the type of sulfur evolved, CID spectra of isotopically ^{34}S labelled and Se analogues have been investigated in combination with reliable quantum chemical calculations as detailed in the next section.

Regioselective ^{34}S Isotopic labelled $\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\text{S}_{\text{ax}})_3(^{34}\text{S}_{\text{eq}})_3$ and Se homologues $\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\text{S}_{\text{ax}})_3(\text{S}_{\text{eq}})_3$

After treating acetonitrile solutions of $\mathbf{1}^{2-}$ and $\mathbf{2}^{2-}$ with $^{34}\text{SPPH}_3$ for one hour (see experimental section), the ESI mass spectra reveal prominent doubly-charged species centered at m/z values slight shifted to higher values with respect to the $\mathbf{1}^{2-}$ and $\mathbf{2}^{2-}$ dianions in agreement with the occurrence of the ^{34}S

enrichment on the Mo_3S_7 core at the equatorial positions.²⁴ Figure 3 a) shows the ESI mass spectrum of the reaction mixture of $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_6]^{2-}$ and $^{34}\text{SPPH}_3$ in the $m/z = 900$ to 935 region.

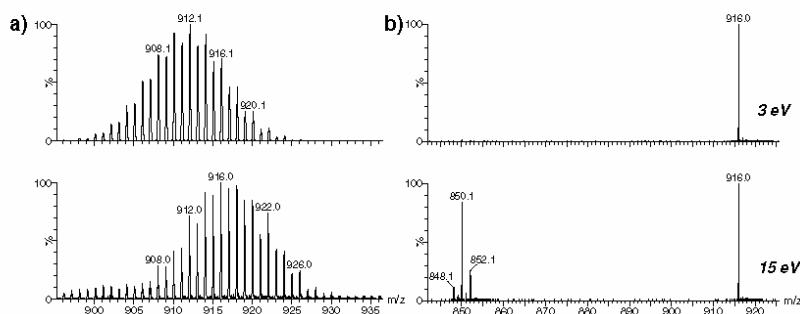


Figure 3. a) Simulated isotopic pattern for $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_5]^-$ (top) and the observed peak for the ^{34}S enriched $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_5]^-$ anion generated by treatment of $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_6]^{2-}$ and $^{34}\text{SPPH}_3$; b) CID mass spectra of the ^{34}S enriched $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_5]^-$ anion ($m/z = 916.0$) at $E_{\text{lab}} = 3$ and 15 eV.

As can be inferred from figure 3 a, partial ^{34}S enrichment at the equatorial sites of 1^{2-} has occurred as manifested by the mass gain of ca. 4 Da (note that complete ^{34}S incorporation at the S_{eq} would give rise to a cluster peak centered at $m/z = 918$ for $[1 - \text{Br}]^-$ while ^{34}S incorporation at both equatorial and axial positions would afford a peak centered at $m/z = 924$). According to this, liberation of a mixture of isotopically labelled S_2 neutral molecules is expected upon CID conditions where neutral $^{34}\text{S}^{32}\text{S}$ should predominate over $^{34}\text{S}_2$ and $^{32}\text{S}_2$. CID mass spectra (figure 3 b) of mass-selected 916 reveal losses of 64, 66 and 68 associated to $^{32}\text{S}_2$, $^{32}\text{S}^{34}\text{S}$ and $^{34}\text{S}_2$, where liberation of neutral $^{32}\text{S}^{34}\text{S}$ is dominant, thus indicating that equatorial sulphur atoms are released in fragmentation reactions depicted in equation 3 and 4. We also faced the study of chemical analogues to further validate the preferred involvement of the equatorial chalcogen atoms upon CID conditions. Hence, the $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Se}_3\text{Br}_6]^{2-}$, and $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Se}_3(\text{bdt})_3]^{2-}$ species, where the equatorial positions are occupied by selenium, were also gas-phase generated and subjected to CID. The CID spectra of $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Se}_3\text{Br}_6]^{2-}$ and $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Se}_3(\text{bdt})_3]^{2-}$ were

1 identical to that of 1^{2-} and 2^{2-} , except that diatomic Se_2 molecules are exclusively released, thus
2 supporting that equatorial chalcogen atoms are invariably evolved in the CID spectra of Mo_3Q_7 (Q = S,
3 Se) clusters.^{34,35}
4

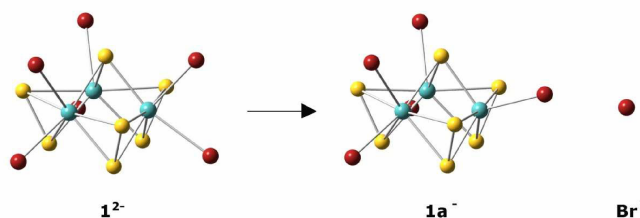
5
6
7
8 *Determination of the elementary steps along the dissociation pathways using quantum chemical*
9 *calculations.*
10

11 Full geometry optimizations using the B3LYP approach and a 6-31G(d,p) basis set for S, Br, C, and H
12 atoms and Stuttgart pseudopotentials for Mo atoms, have been carried out for all species involved in the
13 fragmentation processes depicted in equations 1-6 described above. The dissociation processes of S_2
14 from 1a^- and 2^{2-} clusters are discussed jointly for a better comparison while the loss of the bdt molecule
15 observed for the 2a^{2-} cluster is analyzed separately. These fragmentations (eq. 3-5) cannot be described
16 by a single step and reaction pathways leading to a structure in which the observed fragments are ready
17 to be dissociated have to be elucidated. The stationary points along these pathways are labelled by the
18 corresponding parent compound, 1a^- (eq. 3), 2^{2-} (eq. 4), and 2a^{2-} (eq. 5), followed by a number (for
19 minima) or by the symbol TS (for the transition structures connecting minima), and the total charge of
20 the structure. For the sake of consistency, the parent species are labelled with 0, hence $1\text{a}-0^-$, $2-0^{2-}$, and
21 $2\text{a}-0^{2-}$ mean 1a^- , 2^{2-} , and 2a^{2-} , respectively.
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37

38
39 *Fragmentation of Br⁻ from 1^{2-} .*
40

41 The heterolytic rupture of one Mo-Br bond in the 1^{2-} dianion (eq. 2) renders the unsaturated anion
42 $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_5]^-$ (1a^-) whose structure is represented in figure 4. Although there are two non-equivalent
43 bromines (those located trans and cis to the $\mu_3\text{S}$ atom), the same 1a^- cluster is obtained upon full
44 geometry optimization irrespective of the removed bromine. Interestingly, the sum of the energy of the
45 dissociated fragments (1a^- and Br^-) is 9.6 kcalmol⁻¹ below cluster 1^{2-} pointing out the strong tendency of
46 bromine anion to be lost, as evidenced in the ESI mass spectrum with the presence of significant
47 abundances (ca. 40 %) of the 1a^- anion even though soft ionisation conditions were employed. Removal
48 of this bromine is not associated to large variations in the main geometric features within the Mo_3S_7
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

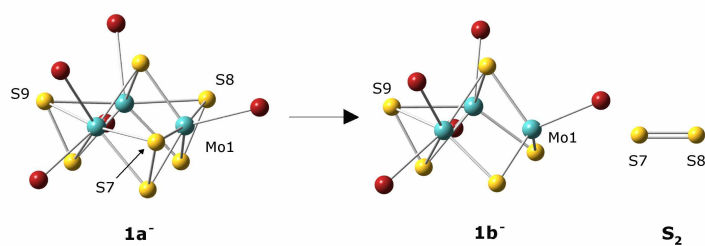
1 cluster core as compared with $\mathbf{1}^{2-}$. The only significant geometric difference between $\mathbf{1}^{2-}$ and $\mathbf{1a}^-$ clusters
 2 is related to the relative disposition of the terminal bromine group attached to the unsaturated metal site,
 3 which in $\mathbf{1a}^-$ appears located trans to the μ_3 -S capping sulfur atom leading to a rare pseudooctahedral
 4 unsaturated molybdenum site (see Figure 4).
 5
 6
 7
 8
 9



22 **Figure 4.** Geometrical representation of the DFT optimized structures for the fragmentation process of
 23 $\mathbf{1}^{2-}$ into $\mathbf{1a}^-$ plus \mathbf{Br}^- . Mo-Mo bonds are not displayed for clarity.
 24
 25
 26
 27
 28
 29
 30

31 **Fragmentation of \mathbf{S}_2 from $\mathbf{1a}^-$ and $\mathbf{2a}^{2-}$ clusters.**

32
 33
 34 There are three different types of sulfur atoms in $\mathbf{1a}^-$ and $\mathbf{2a}^{2-}$ clusters (capping, equatorial and axial),
 35 which could be released upon fragmentation, opening a very large number of possible fragmentation
 36 pathways to be explored. However, on the basis of ^{34}S isotopically labelling experiments detailed in the
 37 previous section, only equatorial sulfur atoms are released for the formation of \mathbf{S}_2 . Therefore, the species
 38
 39
 40
 41
 42
 43
 44 $\mathbf{1b}^-$ and $\mathbf{2a}^{2-}$ are proposed by removal of two S_{eq} (see figure 5).
 45
 46
 47
 48
 49
 50
 51
 52
 53
 54
 55
 56
 57
 58
 59
 60



1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

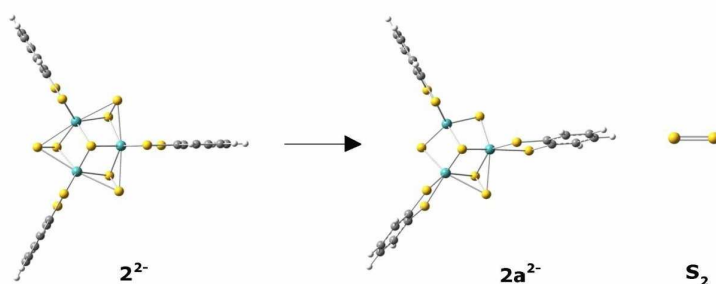


Figure 5. Geometrical representation of the DFT optimized structures for the fragmentation process of $\mathbf{1a}^-$ into $\mathbf{1b}^-$ plus S_2 and $\mathbf{2}^{2-}$ into $\mathbf{2a}^{2-}$ plus S_2 . Mo-Mo bonds are not displayed for clarity.

Since the $\mathbf{1a}^-$ product ion possesses C_s symmetry, there are two types of S_{eq} atoms: i) S7 and S8, attached to the unsaturated Mo1, and ii) S9 (see Figure 5 for atom numbering). Consequently, two possible reaction pathways starting from the $\mathbf{1a}^-$ intermediate should be considered in order to account for the loss of S_2 from equatorial sulfur atoms. Similar energy differences were obtained when S7 and S8 or S7 and S9 are removed. The cluster $\mathbf{2}^{2-}$ possesses C_{3v} symmetry, consequently all S_{eq} atoms are equivalent and there is only one possible pathway leading to structure $\mathbf{2a}^{2-}$. The DFT calculated fragmentation energies for eq. 3 and 4 are 19.9 and 6.3 kcalmol⁻¹, respectively, considering the ground state ($^3\Sigma_g^-$) for the S_2 molecule. The main geometrical parameters within the Mo_3 cluster core do not change significantly upon removal of the two S_{eq} atoms.

The characterization of the fragmentation pathways eq. 3 and 4 are not straightforward, a stepwise molecular mechanism allowing the formation of the S_2 molecule interacting weakly with the clusters $\mathbf{1b}^-$ and $\mathbf{2a}^{2-}$ has to be determined for $\mathbf{1a}^-$ and $\mathbf{2}^{2-}$ structures. Previous studies suggested a concerted mechanism in which the reaction coordinate is defined by opening of the angle $\text{S}_{\text{eq}}-\text{S}_{\text{ax}}-\text{S}_{\text{capping}}$ for two S_{eq} atoms moving simultaneously.³⁵ All attempts to find theoretically a concerted pathway were unsuccessful, and a stepwise mechanism based on the sequential opening of the $\text{S}_{\text{eq}}-\text{S}_{\text{ax}}-\text{S}_{\text{capping}}$ angles

for two S_{eq} atoms has been determined. Due to the large computational cost the bdt ligands have been replaced by the model $S_2C_2H_2$ group. The computed energetic profiles of the fragmentation reaction evolving S_2 for the $1a^{2-}$ and 2^{2-} dianions are shown in Figure 6 while the optimized geometries for all species along the reaction paths are represented in Figures 7 and 8. Thermochemical data for all species are reported in the supporting information.

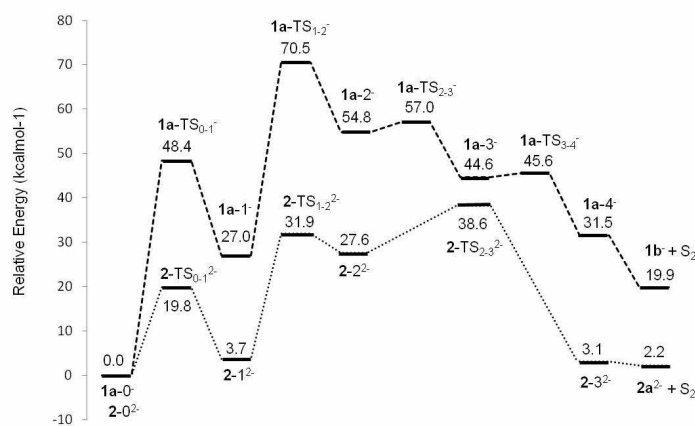


Figure 6. Energetic profile calculated at DFT level for the fragmentation mechanism from $1a^-$ and 2^{2-} clusters to $1b^- + S_2$ (dashed line) and $2a^{2-} + S_2$ (dotted line). Energies relative to the corresponding parent compound (in kcalmol⁻¹).

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

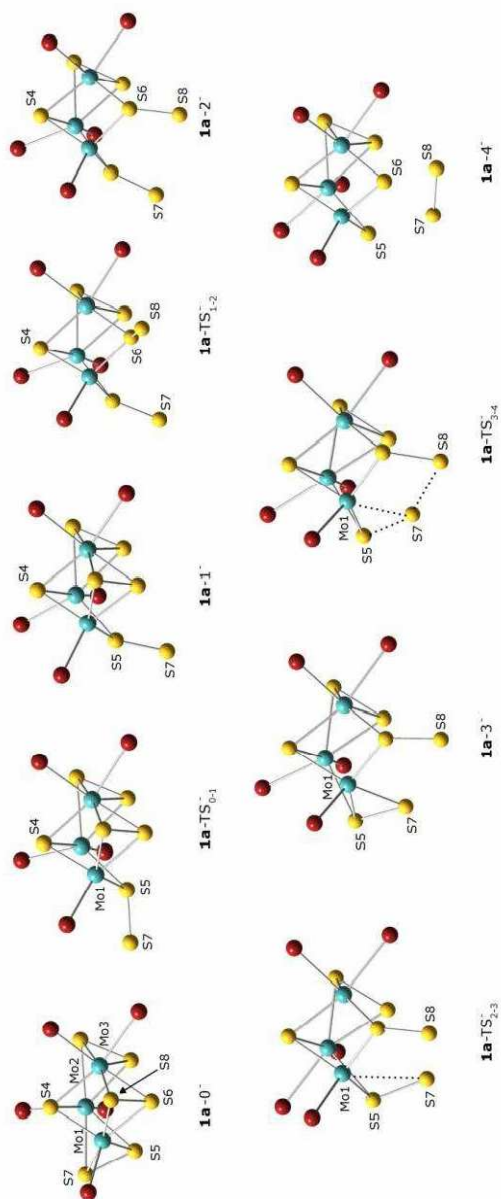


Figure 7. Geometrical representation of the DFT optimized structures for all stationary points along the fragmentation process of $1a-0^-$ into $1a-4^-$. Mo-Mo bonds are not displayed for clarity.

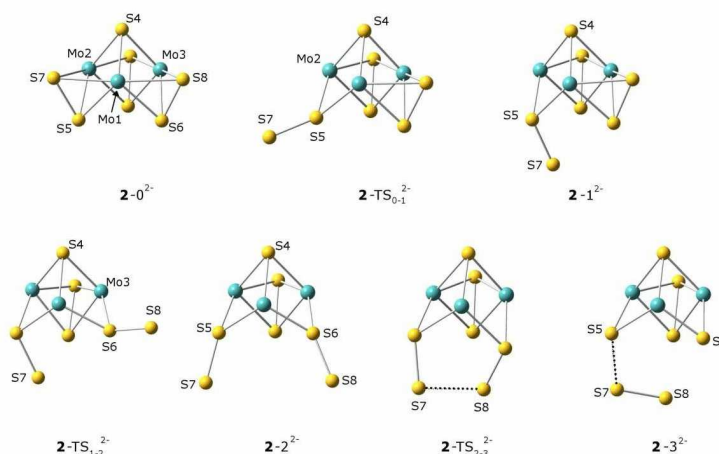


Figure 8. Geometrical representation of the DFT optimized structures for all stationary points along the fragmentation process of $2-0^{2-}$ into $2-3^{2-}$. Mo-Mo bonds and dithiolene ligands on Mo atoms are not displayed for clarity.

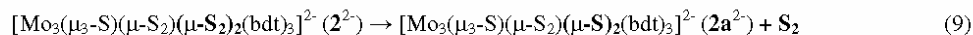
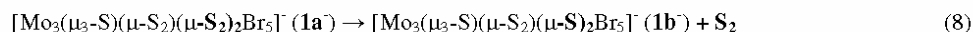
The ligands (Br and bdt) coordinated to the Mo centres outside the Mo_3S_7 cluster core do not participate in the mechanism, therefore both clusters ($1a^-$ and 2^{2-}) share the same elementary steps for the loss of two S_{eq} into S_2 . The only difference is that the unsaturated Mo of cluster $1a^-$ allows the formation of an intermediate, which is not present in the reaction mechanism of cluster 2^{2-} . The angle S7-S5-S4 (see Figures 7 and 8) at the starting structure equals 57.5° and 60.0° . The process starts with the rotation of S7 atom around the S5 atom, breaking both Mo1-S7 and Mo2-S7 bonds via a transition state with an energy barrier of 48.4 and 19.8 kcalmol $^{-1}$, $1a-TS_{0-1}^-$ and $2-TS_{0-1}^{2-}$, being the angle S4-S5-S7 of 125.2° and 139.2° and characterized by one imaginary frequency of 387.2i and 178.7i cm $^{-1}$, respectively. The mode corresponding to the imaginary frequencies can be described as to Mo1-S7 and Mo2-S7 bond stretching and also umbrella inversion at the S5 atom.

1 Intermediates $1a-1^-$ and $2-1^{2-}$ are located 27.0 and 3.7 kcalmol⁻¹ above the parent compound
2 respectively, and S7 is now a terminal atom with considerable partial charges of -0.186e ($1a-1^-$) and -
3 0.335e ($2-1^{2-}$). The second Seq atom follows a similar process by breaking the Mo2-S8 and Mo3-S8
4 bonds via $1a-TS_{1-2^-}$ and $2-TS_{1-2^{2-}}$ located 70.5 and 31.9 kcalmol⁻¹ above the respective parent
5 compounds and presenting similar geometrical and vibrational features to the previous transition
6 structures. An intermediate, labelled $1a-2^-$ and $2-2^{2-}$, is found with relative energies of 54.8 and 27.6
7 kcalmol⁻¹, respectively. This structure presents two terminal sulfur atoms (S7 and S8) carrying partial
8 negative charges of -0.147e (S7) and -0.147e (S8) for cluster $1-2^-$ and -0.303 (S7) and -0.298 (S8) for
9 cluster $2a-2^{2-}$. Comparison of the energetic profiles (see Figure 6) for the transformation of equatorial
10 sulfur atoms into terminal ones reveals that the process for $1a^-$ cluster is more energetically demanding
11 than for 2^{2-} cluster. This can be explained by the total charge of the cluster, the excess of negative charge
12 stabilizes the formation of terminal sulfur atoms and facilitates the process.
13
14

15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

The next step is the bond formation between terminal sulfur atoms (S7 and S8) and the concomitant
rupture of two $S_{axial}-S_{eq}$ bonds. Due to the vacancy at Mo1 in the $1a^-$ cluster, a new intermediate ($1-3^-$)
appears via a low energy barrier ($1a-TS_{2-3^-}$, 57.0 kcalmol⁻¹, 106.1i cm⁻¹) in which the S7 atom is bonded
to Mo1 and S5, lying 44.6 kcalmol⁻¹ above $1a-0^-$. In a second step, a transition structure corresponding
to the S7-S8 bond formation is found, $1a-TS_{3-4^-}$ at 45.6 kcalmol⁻¹, being characterized by one imaginary
frequency 115.5i cm⁻¹ and a S7-S8 distance of 2.777 Å. For the 2^{2-} cluster, the formation of the S7-S8
bond from $2-2^{2-}$ occurs via a single step, the $2-TS_{2-3^{2-}}$ structure which is found at 38.6 kcalmol⁻¹ for a
S7-S8 intranuclear distance of 2.679 Å, displaying one imaginary frequency of -246.3i cm⁻¹ associated
mainly to the S7-S8 bond stretching. The resulting structures, $1a-4^-$ and $2-3^{2-}$ correspond to the $1b^-$ and
 $2a^{2-}$ clusters, respectively, forming intramolecular adducts with the S₂ molecule which are dissociated.

Formation of the $1b^-$ and $2a^{2-}$ species represents a formal reduction of two bridging disulfide ligands
through an internal two-electron redox process to give two sulfide ligands and a molecule of S₂
according to equations 8 and 9:



For comparative purposes, we also investigate theoretically the abstraction of S_2 from two equatorial positions with respect to a hypothetical disulfide $\text{S}_{\text{ax}}\text{-S}_{\text{eq}}$ abstraction (see Fig. S2). The former process is energetically favoured to give the product $\mathbf{1b}^-$ lying only 19.9 kcalmol⁻¹ higher in energy than $\mathbf{1a}^-$, whereas the loss of one bridging disulfide yields the cluster $\mathbf{1c}^-$ which is 62.2 kcalmol⁻¹ above $\mathbf{1a}^-$. Hence, the proposed fragmentation channel agrees with the isotopic labeling experiments as well as the selective chalcogen exchange experiments described above where the equatorial-chalcogen (Q_{eq}) atoms are more prone to be released. On the basis of the molecular structure of the $\mathbf{1c}^-$ anions, its formation would correspond to the internally-induced disulfide to S_2 oxidation and the concomitant metal reduction. Analogous reactions triggered by external oxidants are ubiquitous in mono- and dinuclear group 6 chalcogenide chemistry,^{5, 6, 38} although they have not been observed for their trinuclear counterparts.

Fragmentation of bdt from $\mathbf{2a}^{2-}$ cluster.

The cluster $\mathbf{2a}^{2-}$ presents two non-equivalent molybdenum atoms, those bridged by the disulfide ligand or that located far from disulfide-bridged ligand. Consequently, two different dithiolene ligands are prone to be dissociated. Fragmentation of bdt without participation of the disulfide bridge would represent an internally-induced bdt²⁻ to bdt oxidation and the concomitant metal reduction. However, theoretical calculations on the possible species upon release of the bdt ligand, $\mathbf{2b}^{2-}$ (that evolving the bdt ligand close to the disulfide bridge) and $\mathbf{2c}^{2-}$ (that evolving the bdt ligand far from the disulfide bridge), reveal very different stability and participation of the disulfide ligand. Hence, fragmentation energy for the $\mathbf{2b}^{2-}$ cluster (plus bdt) is 32.7 kcalmol⁻¹ less stable than $\mathbf{2a}^{2-}$ and the equatorial sulfur becomes a

1 monodentate sulfide ligand, while for $2c^{2-}$ the value is increased to $102.8 \text{ kcalmol}^{-1}$ and the disulfide
 2 ligand remains intact. Experimental evidence supporting that $2b^{2-}$ is the resulting specie of the
 3 fragmentation of $2a^{2-}$ comes from the absence of fragmentation of 3^{2-} due to the lack of equatorial S
 4 atoms which facilitate somehow the release of bdt. Therefore, in order to explain how the disulfide
 5 ligand assists the departure of the bdt ligand, a low energy possible fragmentation pathway from $2a^{2-}$ to
 6
 7
 8
 9
 10
 11
 12
 13
 14
 15
 16
 17
 18
 19
 20
 21
 22
 23
 24
 25
 26
 27
 28
 29
 30
 31
 32
 33
 34
 35
 36
 37
 38
 39
 40
 41
 42
 43
 44
 45
 46
 47
 48
 49
 50
 51
 52
 53
 54
 55
 56
 57
 58
 59
 60

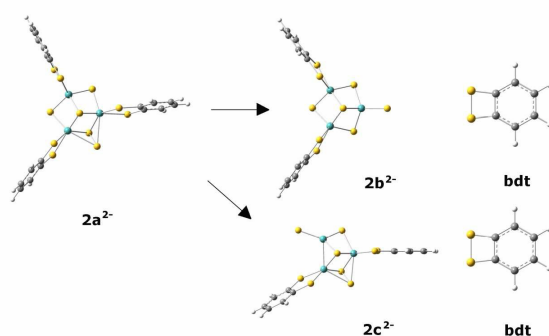


Figure 9. Geometrical representation of the DFT optimized structures for the fragmentation process of $2a^{2-}$ into $2b^{2-}$ plus bdt or into $2c^{2-}$ plus bdt. Mo-Mo bonds are not displayed for clarity.

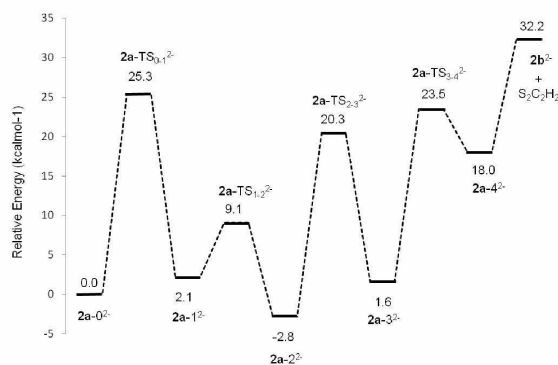


Figure 10. Energetic profile calculated at DFT level for the fragmentation mechanism from $2a-0^{2-}$ cluster to $2b^{2-}$ plus $S_2C_2H_2$. Energies relative to the corresponding parent compound (in kcalmol^{-1}).

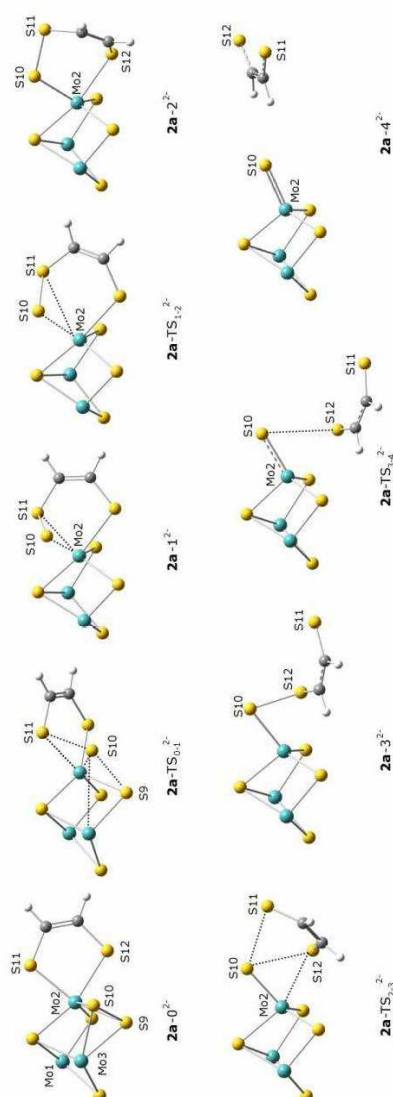
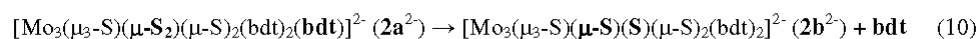


Figure 11. Geometrical representation of the DFT optimized structures for all stationary points along the fragmentation process of $2\mathbf{a}^{2-}$ into $2\mathbf{a}-4^{2-}$. Mo-Mo bonds and dithiolene ligands on Mo1 and Mo3 atoms are not displayed for clarity.

The process taking place can be related to the proposed redox isomerism where a trithiolene structure has been postulated on the basis of experimental findings.^{4, 7, 39} The corresponding trithiolene specie is 2.8 kcalmol⁻¹ more stable than the starting cluster **2a-0²⁻**. Therefore, a stepwise reaction mechanism is proposed and determined theoretically (see Figure 11 for atom numbering) considering the trithiolene intermediate. The basic steps can be described as follows: i) migration of the equatorial sulfur atom (S10) taking part of a bidentate disulfide ligand to a metal-dithiolene bond (Mo2-S11), ii) insertion of S10 into the Mo2-S11 bond leading to the trithiolene intermediate, and iii) breaking of the S10-S11 and Mo2-S12 bonds and formation of a terminal sulfide ligand accompanied by release of a neutral dithiolene ligand. This mechanism can be regarded as a formal two-electron reduction of one bridging S₂²⁻ ligand to give one bridged and one terminal sulfide (S²⁻) ligands and the concomitant oxidation of the dithiolene ligand, thus corresponding to the following ligand-based redox reaction 10.

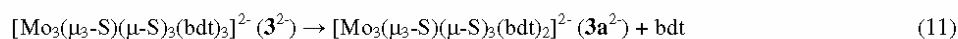


At the **2a-0²⁻** structure the equatorial sulfur (S10) takes part of a disulfide bridge (distance S10-S9 of 2.103 Å) between Mo2 and Mo3 atoms (distances S10-Mo2 and S10-Mo3 of 2.582 Å), and it is located far from the dithiolene ligand attached to Mo2 (S10-S11 distance 3.943 Å). However, the dithiolene is not totally rigid and it can be rotated in a moderate extent. A transition structure is found for the migration of S10 atom from equatorial position to the S11 atom with an energy barrier of 25.3 kcalmol⁻¹ and one imaginary frequency of 217.0i cm⁻¹. The geometry of the **2a-TS₀₋₁²⁻** reveals that the S10 is moving towards S11 (S9-S10 distance of 2.500 Å and S10-S11 distance of 2.386 Å), while the distance S10-Mo2 has been shortened to 2.364 Å. The intermediate **2a-1²⁻** is found 2.1 kcalmol⁻¹ above **2a-0²⁻** and the Mo2 atom is coordinated to a disulfide group formed by S10 and S11. The **2a-TS₁₋₂²⁻** structure (9.1 kcalmol⁻¹, 75.6i cm⁻¹) shifts the coordination mode of Mo2 from the disulfide group to the recently inserted S10 atom, leading to the trithiolene structure **2a-2²⁻** situated at -2.8 kcalmol⁻¹. The departure of the dithiolene ligand is obtained by stepwise breaking of the S10-S11 and Mo2-S12 bonds. The **2a-TS₂₋**

1 3^{2-} (20.3 kcalmol⁻¹, 149.4i cm⁻¹) presents a S10-S11 distance of 3.093 Å and leads to **2a-3²⁻** (1.6 kcalmol⁻¹).
2
3 The second step is the decoordination of S12 from Mo2 which occurs via the **2a-TS_{3,4}²⁻** structure
4
5 (23.5 kcalmol⁻¹, 31.6i cm⁻¹) leading to the formation of a charge-transfer complex, **2a-4²⁻**, at 18.0
6
7 kcalmol⁻¹ previous to the dissociation into **2b²⁻** cluster and the dithiolene ligand.
8
9

10 *Fragmentation of bdt from 3²⁻ cluster*

11
12 Although the considered path involving the expulsion of neutral bdt is not experimentally observed for
13
14 the **3²⁻** dianion, it is also included with the purpose of a deeper understanding of the fragmentation
15
16 process. Theoretical calculations allow to calculate the bond interaction energy between the bdt group
17
18 and the cluster core and explain the lack of fragmentation processes observed for the **3²⁻** cluster
19
20 according to eq. 11. Hence, reaction 11 is strongly endothermic 122.5 kcalmol⁻¹, without the assistance
21
22 of an equatorial sulfur atom the fragmentation of the oxidized bdt ligand is unaffordable (see Fig. S3).
23
24
25
26
27

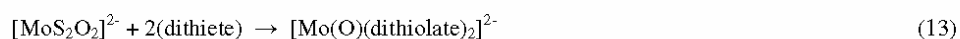


33 **Conclusions**

34
35 The combined use of ESI, ESI tandem mass spectrometry and DFT theory provides detailed mechanistic
36
37 insights into the gas-phase generation and fragmentation reaction studies of the **1²⁻**, **2²⁻** and **3²⁻** dianions.
38
39 In general, the dominant fragmentation paths involve liberation of neutral molecules (S₂ or bdt)
40
41 associated to two-electron redox processes. Because of the intrinsic electrochemical and structural
42
43 properties of the **1²⁻**, **2²⁻** and **3²⁻** dianions, these two-electron processes are based on the sulphur ligands,
44
45 thus making **1²⁻**, **2²⁻** and **3²⁻** dianions prototypical models to investigate ligand-based redox
46
47 transformations. Ligand-based redox chemistry has been rarely observed at the active site of a
48
49 molybdenum enzyme.⁴⁰ Although the data presented here have been gathered from gas-phase
50
51 experiments, the results might reveal general trends that should be applicable for either enhancing or
52
53 deterring the appearance of redox reactions in solution:
54
55
56
57
58
59
60

- 1 i) we have observed that the elimination of neutral S₂ from 1²⁻ and 2²⁻ dianions proceeds through
2 simultaneous abstraction of equatorial sulphur atoms, even though the net charge and the identity of the
3 outer ligands in the 1a⁻ and 2²⁻ dianions are different. In addition, they both involve ligand-based redox
4 reaction sharing identical reaction mechanisms (see the energetic profiles in figure 6). Identical gas-
5 phase fragmentation has been experimentally observed for the cationic [Mo₃Q₇(dte)₃]⁺ (Q = S, Se; dte =
6 dithiocarbamate) complex,³⁵ thus suggesting a inherent loss of equatorial diatomic S₂ characteristic for
7 the Mo₃S₇ clusters in the gas-phase. Analogous selective abstraction is observed for Mo₃S₇ complexes in
8 the condensed phase using reducing agents such as cyanide, H₃PO₂ or phosphines.^{20, 41}
9
10 ii) a parallelism between the gas-phase behavior and the electrochemical properties of dithiolene-
11 containing 2²⁻ and 3²⁻ complexes is observed. As can be inferred from CID experiments, electron
12 detachment process is a common fragmentation path to 2²⁻ and 3²⁻ dianions (that formally corresponds to
13 the oxidation of the cluster core (eq. 6 and 7)). This behaviour is not observed for the Br-containing 1²⁻
14 dianion in which charge reduction proceeds via heterolytic Mo-Br cleavage. This experimental evidence
15 correlates with the electrochemical behaviour described above for these Mo₃S₇ and Mo₃S₄ complexes,
16 clearly indicating that dithiolene ligands are crucial to provide oxidation activity in the Mo₃S₇ and
17 Mo₃S₄ clusters while Mo centers do not participate in the electron transfer process.
18
19 iii) the importance of disulfide ligands (S₂²⁻) as electron reservoirs to trigger intra-complex redox
20 reactions is also manifested by two distinctive fragmentations, expulsion of S₂, observed for [Mo₃S₇Br₅]⁻
21 (1a⁻) and [Mo₃S₇(bdt)₃]²⁻ (2²⁻) clusters and dissociation of a neutral bdt ligand from a Mo atom in
22 [Mo₃S₅(bdt)₃]²⁻ (2a²⁻) which requires the assistance of a neighbouring disulfide ligand. Our results
23 suggest the plausible involvement of trithiolene ligands as intermediate in the release of the dithiete bdt
24 molecule.
25
26 iv) we have observed that the presence of disulfide ligands in 2²⁻ is crucial to promote bdt dissociation
27 leading to the [Mo₃S₅(bdt)₂]²⁻ species with terminal Mo=S groups. This process closely resembles the
28 reverse step of the induced internal redox reaction between the tetrathiometalate MS₄²⁻ or MoS₂O₂²⁻ with
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

1 bis(trifluoromethyl)-1,2-dithiete in which, remarkably, the starting materials are the product ions
2 observed in the CID spectra of 2^{2-} . These reaction proceed according equations 12 and 13 to afford the
3 mononuclear dithiolene complexes $[\text{Mo}(1,2\text{-dithiolene})_3]^{2-}$.⁶
4
5



8
9
10 The overall reactions 12 and 13 are complex since they involve simultaneous metal and dithiete
11 reduction along with sulfur oxidation and the identification of reaction intermediates remains unknown.
12
13 However, it can be reasonably assumed that reactions 12 and 13 are triggered by initial dithiete
14 coordination to the Mo site containing the Mo=S functional group. If one adopt the generalized reaction
15 $\text{bdt}^{2-} + \text{S}_2^{2-} \rightarrow \text{bdt} + 2\text{S}^{2-}$ (eq. 10) described in detail above, we hypothesize that the first step of the
16 reaction showed in reactions 12 and 13 corresponds to the oxidation of two sulfide ligands accompanied
17 by the reduction and coordination of the dithiolene ligand.
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31

32
33 ACKNOWLEDGMENTS. The financial support of the Spanish Ministerio de Ciencia e Innovación
34 (Grants CTQ2008-02670 and CTQ2009-14629-C02-02), Fundació Bancaixa-UJI (research project
35 P1.1B2007-12), Generalitat Valenciana (ACOMP/2009/105 and Prometeo/2009/053) and is gratefully
36
37 acknowledged. Prof. V. Fedin is acknowledged for providing us the ^{34}S -enriched sample of elemental
38 sulfur. The authors also thank the Servei Central d'Instrumentació Científica (SCIC) of the Universitat
39 Jaume I for providing us with the mass spectrometry and X-ray facilities. The authors also are grateful to
40 the Servei d'Informàtica, Universitat Jaume I for generous allotment of computer time.
41
42
43
44
45
46
47
48
49

50 SUPPORTING INFORMATION PARAGRAPH Complete reference for Gaussian 03; ORTEP
51 representation of the 3^{2-} dianion, geometrical representation of the DFT optimized structures for the
52 fragmentation process of $1\text{a}^{\cdot-}$ into $1\text{c}^{\cdot-}$ plus S_2 , geometrical representation of the DFT optimized structures
53 for the fragmentation process of 3^{2-} into 3a^{2-} plus bdt and thermochemical data calculated at B3LYP
54
55
56
57
58
59
60

1 level for all species. Crystallographic data (excluding structure factors) for the structures reported in this
2
3 paper. This material is available free of charge at <http://pubs.acs.org>.
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

REFERENCES

- 1
2
3
4 (1) a) Hille, R., *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2757; b) Johnson, M. K.; Rees, D. C.; Adams, M. W. W., *Chem.*
5
6 *Rev.* **1996**, *96*, 2817; c) McMaster, J.; Tunney, J. M.; Garner, C. D., *Prog. Inorg. Chem.* **2004**, *52*, 539.
7
8 (2) Stiefel, E. I., in *Transition Metal Sulfur Chemistry: Biological and Industrial Significance*, Eds.
9
10 Stiefel, E. I.; Matsumoto, K., American Chemical Society: Washington DC, 1996; Vol. 653, 2.
11
12 (3) a) Allen, A. E.; Olk, R. M., *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *188*, 211; b) Matsubayashi, G.; Nakano, M.;
13
14 Tamura, H., *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *226*, 143; c) Faulmann, C.; Cassoux, P., *Prog. Inorg. Chem.*
15
16 **2004**, *52*, 399; d) Cummings, S. D.; Eisenberg, R., *Prog. Inorg. Chem.* **2004**, *52*, 315.
17
18 (4) Young, C. G., *J. Inor. Biochem.* **2007**, *101*, 1562.
19
20 (5) Coyle, C. L.; Harmer, M. A.; George, G. N.; Daage, M.; Stiefel, E. I., *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 14.
21
22 (6) Wang, K.; McConnachie, J. M.; Stiefel, E. I., *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4334.
23
24 (7) Stiefel, E. I., *Pure & Appl. Chem.* **1998**, *70*, 889.
25
26 (8) Halbert, T. R.; Hutchings, L. L.; Rhodes, R.; Stiefel, E. I., *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6437.
27
28 (9) a) Murray, H. H.; Wei, L.; Sherman, S. E.; Greaney, M. A.; Eriksen, K. A.; Carstensen, B.; Halbert,
29
30 T. R.; Stiefel, E. I., *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 841; b) McConnachie, C. A.; Stiefel, E. I., *Inorg. Chem.*
31
32 **1999**, *38*, 964; c) Dessapt, R.; Simonnet-Jégat, C.; Riedel, S.; Marrot, J.; Secheresse, F., *Trans. Met.*
33
34 *Chem.* **2002**, *27*, 234.
35
36 (10) Miller, J. S.; Min, K. S., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 262.
37
38 (11) Garriga, J. M.; Llusar, R.; Uriel, S.; Vicent, C.; Usher, A. J.; Lucas, N. T.; Humphrey, M. G.;
39
40 Samoc, M., *Dalton trans.* **2003**, 4546.
41
42 (12) a) Llusar, R.; Uriel, S.; Vicent, C.; Coronado, E.; Gomez-Garcia, C. J.; Clemente-Juan, J. M.;
43
44 Braidá, B.; Canadell, E., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12076; b) Alberola, A.; Llusar, R.; Triguero, S.;
45
46 Vicent, C.; Sokolov, M. N.; Gómez-García, C., *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 3440.
47
48 (13) Llusar, R.; Triguero, S.; Polo, V.; Vicent, C.; Gomez-Garcia, C.; Jeannin, O.; Fourmigue, M.,
49
50 *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 9400.
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

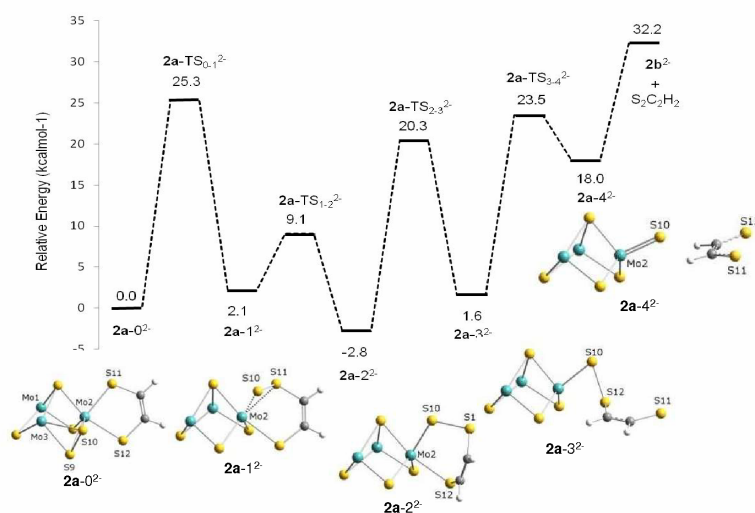
- 1 (14) Harmer, M. A.; Halbert, T. R.; Pan, W.-H.; Coyle, C. L.; Cohen, S. A.; Stiefel, E. I., *Polyhedron*
2 **1986**, *5*, 341.
3
4
5 (15) a) Alcami, M.; Mo, O.; Yañez, M., *Mass Spectrom. Rev.* **2001**, *20*, 195; b) Armentrout, P. B., *Int. J.*
6 *Mass Spectrom.* **2003**, *227*, 289; c) Bohme, D. K.; Schwarz, H., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2336;
7
8 d) Schröder, D.; Schwarz, H., *Top. Organomet. Chem.* **2007**, *22*, 1; e) Johnson, G. E.; Tyo, E. C.;
9 Castleman, J., A. W., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2008**, *105*, 18108; f) Johnson, G. E.; Mitric, R.;
10 Bonacic-Koutecky, V.; Castleman Jr., A. W., *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *475*, 1; g) Roithova, J.; Schröder,
11 D., *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 666; h) Roithova, J.; Schröder, D., *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1170.
12
13 (16) O'Hair, R. A. J., *Chem. Commun* **2006**, 1469.
14
15 (17) a) Chen, P., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2832; b) Bernhardt, T. M., *Int. J. Mass Spectrom.*
16 **2005**, *243*, 1.
17
18 (18) a) Waters, T.; O'Hair, R. A. J.; Wedd, A. G., *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3384; b) Feyel, S.;
19 Waters, T.; O'Hair, R. A. J.; Wedd, A. G., *Dalton Trans.* **2004**, 4010; c) Yang, X.; Waters, T.; Wang, X.
20 B.; O'Hair, R. A. J.; Wedd, A. G.; Dixon, D. A.; Wang, L. S., *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 10089; d)
21 Waters, T.; O'Hair, R. A. J.; Wedd, A. G., *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3356; e) Zhai, H. J.; Huang, X.;
22 Waters, T.; Wang, X. B.; O'Hair, R. A. J.; Wedd, A. G.; Wang, L. S., *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*,
23 10512; f) Waters, T.; Wang, X. B.; Li, S. G.; Kiran, B.; Dixon, D. A.; Wang, L. S., *J. Phys. Chem. A*
24 **2005**, *109*, 11771; g) Waters, T.; Huang, X.; Wang, X. B.; Woo, H. K.; O'Hair, R. A. J.; Wedd, A. G.;
25 Wang, L. S., *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 10737; h) Vicent, C.; Feliz, M.; Llusar, R., *J. Phys. Chem. A*
26 **2008**, *112*, 12550; i) Llusar, R.; Sorribes, I.; Vicent, C., *J. Clust. Sci* **2009**, *20*, 177; j) Ma, M. T.;
27 Waters, T.; Beyer, K.; Palamarczuk, R.; Richardt, P. J. S.; O'Hair, R. A. J.; Wedd, A. G., *Inorg. Chem.*
28 **2009**, *48*, 598; k) Vila-Nadal, L.; Rodriguez-Forteza, A.; Yan, L. K.; Wilson, E. F.; Cronin, L.; Poblet, J.
29 M., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5452.
30
31 (19) a) Dessapt, R.; Simonnet-Jegat, C.; Mallard, A.; Lavanant, H.; Marrot, J.; Secheresse, F., *Inorg.*
32 *Chem.* **2003**, *42*, 6425; b) Waters, T.; Blanksby, S. J.; Zhang, L. Y.; O'Hair, R. A. J., *Org&Biomol.*
33 *Chem.* **2004**, *2*, 190; c) Waters, T.; Wang, X. B.; Yang, X.; Zhang, L.; O'Hair, R. A. J.; Wang, L. S.;

- 1 Wedd, A. G., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5119; d) Lavanant, H.; Fressigne, C.; Simonnet-Jegat, C.;
2
3 Dessapt, R.; Mallard, A.; Secheresse, F.; Sellier, N., *Int. J. Mass Spectrom.* **2005**, *243*, 205.
4
5 (20) Llusar, R.; Triguero, S.; Vicent, C.; Sokolov, M. N.; Domercq, B.; Fourmigue, M., *Inorg. Chem.*
6
7 **2005**, *44*, 8937.
8
9 (21) a) Sakane, G.; Shibahara, T., in *Transition Metal Sulfur Chemistry: Biological and Industrial*
10
11 *Significance*, Eds. Stiefel, E. I.; Matsumoto, K., American Chemical Society: Washington DC, 1996;
12
13 Vol. 653, 225; b) Saito, T., *Adv. Inorg. Chem.* **1997**, *44*, 45; c) Llusar, R.; Vicent, C., Trinuclear
14
15 Molybdenum and Tungsten Cluster Chalcogenides: From Solid State to Molecular Materials. In
16
17 *Inorganic Chemistry in Focus III*, Eds. G. Meyer, D. Naumann, and L. Wesemann., Wiley-VCH Verlag:
18
19 Weinheim, 2006; 105; d) Fedorov, V. E.; Mironov, Y. V.; Naumov, N. G.; Sokolov, M. N.; Fedin, V.
20
21 P., *Russ. Chem. Rev.* **2007**, *76*, 529; e) Llusar, R.; Vicent, C., *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1534.
22
23 (22) a) Jiao, H.; Li, Y.-W.; Delmon, B.; Halet, J.-F., *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7334; b) Yao, X.-Q.;
24
25 Li, Y.-W.; Jiao, H., *J. Mol. Str. TEOCHEM* **2005**, *726*, 67; c) Yao, X.-Q.; Li, Y.-W.; Jiao, H., *J. Mol.*
26
27 *Str. TEOCHEM* **2005**, *726*, 81; d) Zeng, T.; Wen, X.-D.; Li, Y.-W.; Jiao, H., *J. Phys. Chem. B* **2005**,
28
29 *109*, 13704; e) Murugan, P.; Kumar, V.; Kawazoe, Y.; Ota, N., *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 2778.
30
31 (23) Tkachenko, S. E.; Trofimova, T. P.; Fedoseev, V. M., *Chem. Heterocycl. Comp.* **1999**, *35*, 973.
32
33 (24) Fedin, V. P.; Sokolov, M. N.; Mironov, Y. V.; Kolesov, B. A.; Tkachev, S. V.; Fedorov, V. Y.,
34
35 *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *167*, 39.
36
37 (25) Fedin, V. P.; Mironov, Y. V.; Sokolov, M. N.; Kolesov, B. A.; Fedorov, V. Y.; Yufit, D. S.;
38
39 Struchkov, Y. T., *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *174*, 275.
40
41 (26) Fedin, V. P.; Kolesov, B. A.; Mironov, Y. V.; Fedorov, V. Y., *Polyhedron* **1989**, *8*, 2419.
42
43 (27) a) Bruker Analytical X-ray Systems *SAINT*, 6.2; Madison, WI, 2001; b) Sheldrick, G. M. *SADABS*
44
45 *empirical absorption program*, University of Göttingen: 2001.
46
47 (28) Sheldrick, G. M. *SHELXTL*, 5.1; Bruker Analytical X-Ray Systems: Madison, WI., 1997.
48
49 (29) Frisch, M. J. et al. *Gaussian03 rev. C02*, 2003.
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

- 1 (30) a) Becke, A. D., *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098; b) Lee, C. T.; Yang, W. T.; Parr, R. G., *Phys. Rev. B*
2 **1988**, *37*, 785; c) Becke, A. D., *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372.
3
4
5 (31) Hehre, W. J.; Ditchfield, R.; Pople, J. A., *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257.
6
7 (32) Dolg, M.; Stoll, H.; Preuss, H.; Pitzer, R. M., *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 5852.
8
9 (33) Zimmermann, H.; Hegetschweiler, K.; Keller, T.; Gramlich, V.; Schmalke, H. W.; Petter, W.;
10 Schneider, W., *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4336.
11
12 (34) Hegetschweiler, K.; Keller, T.; Amrein, W.; Schneider, W., *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 873.
13
14 (35) Hegetschweiler, K.; Caravatti, P.; Fedin, V. P.; Sokolov, M. N., *Hel. Chim. Acta* **1992**, *75*, 1659.
15
16 (36) a) Lightstone, J. M.; Mann, H. A.; Wu, M.; Johnson, P. M.; White, M. G., *J. Phys. Chem. B* **2003**,
17 *107*, 10359; b) Lightstone, J. M.; Patterson, M. J.; White, M. G., *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *413*, 429; c)
18 Gemming, S.; Tamuliene, J.; Seifert, G.; Bertram, N.; Kim, Y. D.; Ganteför, G., *Appl. Phys. A* **2006**, *82*,
19 161; d) Patterson, M. J.; Lightstone, J. M.; White, M. G., *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 12011.
20
21 (37) a) Meienberger, M. D.; Hegetschweiler, K.; Rüegger, H., *Inorg. Chm. Acta* **1993**, *213*, 157; b)
22 Sokolov, M. N.; Abramov, P. A.; Gushchin, A. L.; Kalinina, I. V.; Naumov, D. Y.; Virovets, A. V.;
23 Peresykina, E. V.; Vicent, C.; Llusar, R.; Fedin, V. P., *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8116.
24
25 (38) Sugimoto, H.; Tajima, R.; Sakurai, T.; Ohi, H.; Miyake, H.; Itoh, S.; Tsukube, H., *Angew. Chem.*
26 *Int. Ed., Engl* **2006**, *45*, 3520.
27
28 (39) Pilato, R. S.; Eriksen, K. A.; Greaney, M. A.; Stiefel, E. A.; Goswami, S.; Kilpatrick, L.; Spiro, T.
29 G.; Taylor, E. C.; Rheingold, A. L., *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9372.
30
31 (40) George, G. N.; Costa, C.; Moura, J. J. G.; Moura, I., *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2625.
32
33 (41) Fedin, V. P.; Sykes, A. G., *Inorg. Synth.* **2001**, *33*, 162.
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

SYNOPSIS TOC

1
2
3
4 The gas phase fragmentation reactions of sulfur-rich $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_6]^{2-}$ [$\mathbf{1}^{2-}$], $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{bdt})_3]^{2-}$ [$\mathbf{2}^{2-}$], and
5
6 $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{bdt})_3]^{2-}$ [$\mathbf{3}^{2-}$] (bdt = benzenedithiolate) complexes have been investigated by electrospray
7
8 ionization (ESI) tandem mass spectrometry. Regioselective incorporation of ^{34}S and Se at the equatorial
9
10 position of the Mo_3S_7 cluster core in $\mathbf{1}^{2-}$ and $\mathbf{2}^{2-}$ have been used to identify the product ions along the
11
12 fragmentation pathways. Reaction mechanisms for the observed dissociation pathways have been
13
14 elucidated by means of B3LYP calculations. These compounds are proposed as models to mimic sulfur-
15
16 based redox reactions in Mo_3S_7 and Mo_3S_4 clusters that can be extrapolated to other closely related Mo /
17
18 S / dithiolene systems.
19
20
21
22
23



Publicación 3 (En preparción)

Gas-Phase Synthesis and Ion-molecule Reactions of [(1,2-bis-dithiolene)Mo(O)(Q)]⁻ (Q = O, S, Se) Anions. A Combined Mass Spectrometry and DFT Study

Antonio Alberola,^a Rosa Llusar^a, Victor Polo^{b,c,*}, Ederley Velez^a, Cristian Vicent^{d,*}

^a Departament de Química Física i Analítica, Universitat Jaume I, Av. Sos Baynat s/n, 12071 Castelló, Spain

^b Instituto de Biocomputación y Física de los Sistemas Complejos (BIFI), Edificio Cervantes, Corona de Aragón 42, Zaragoza 50009, Spain

^c Departamento de Química Orgánica y Química Física, Universidad de Zaragoza, c/ Pedro Cerbuna s/n, 50009 Zaragoza, Spain

^d Serveis Centrals d'Instrumentació Científica, Universitat Jaume I, Avda. Sos Baynat s/n, E-12071, Castelló, Spain.

Abstract

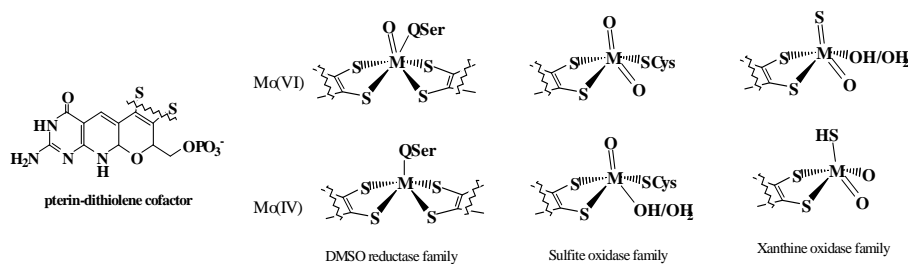
The gas-phase dissociation of a series of oxo- ($[\text{Mo}^{\text{VI}}(\text{O})(\text{L})_2]^{2-}$) and dioxo ($[\text{Mo}^{\text{VI}}(\text{O})_2(\text{L})_2]^{2-}$) molybdenum bis-dithiolene complexes (where L stands for bdt (1,2-benzenedithiolate), mnt (1,2-dicyanoethylenedithiolate), dmit (1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiolate) and dsit (1,3-dithiole-2-thione-4,5-diselenolate)) has been investigated using electrospray ionization (ESI) tandem mass spectrometry. The key fragmentations that serve as synthons of the $\text{Mo}(\text{O})_2(\text{dithiolene})$ moiety rely on the fragmentation of the $[\text{Mo}^{\text{VI}}(\text{O})_2(\text{dithiolene})_2]^{2-}$ dianions through dissociative intracomplex electron transfer to yield the series of $[\text{Mo}(\text{O})_2(\text{dithiolene})]^-$ anions. Further insights on the nature of the obtained gas-phase product ions $[\text{Mo}(\text{O})(\text{Q})(\text{dithiolene})]^-$, (Q = O, S, Se)

is obtained from DFT calculations. These Mo(V) species closely resembles the minimal representations of the active sites and xantine oxidase active sites and have been proposed as intermediates in their catalytic cycles. The reactivity gas-phase reactivity towards neutral substrates has also been investigated.

Keywords: Molybdenum; dithiolene; ESI, CID, xantine oxidase, sulfite oxidase

1. Introduction

Mononuclear molybdenum enzymes, which catalyze the overall reaction $X + H_2O \rightarrow XO + 2H^+ + 2e^-$, are now recognized to contain a universal cofactor (Moco) in which a molybdenum atom is coordinated by one or two pterin dithiolene ligands (see chart 1).¹ These reactions appear to proceed by formal oxygen atom transfer and coupled electron-proton transfer steps, with the molybdenum cycling through Mo(VI, V, IV) oxidation states during turnover. These molybdenum enzymes can be grouped into three families based upon their protein sequences and the structures of their oxidized active sites and are named for their most prominent member.^{1,2} Scheme 1 represents the active sites in the DMSO reductase (DMSOR), sulfite oxidase (SO) and xanthine oxidase (XnO) families in the oxidized (Mo^{VI}) and reduced (Mo^{IV}) states. Members of the DMSOR family bind *two* pyranopterindithiolate ligands and in the oxidized forms have one protein ligand and a terminal oxo or hydroxo ligand. The presence of one pterin-dithiolene ligand is common to the active site of the SO and XnO families. The oxidized active sites of SO group are characterized by a *cis*- $Mo^{VI}O_2$ group, and a highly conserved cysteinate ligand while that of the xanthine oxidase/dehydrogenase possesses a *cis*- $Mo^{VI}OS$ group and a water or hydroxide ligand.³⁻⁵



Scheme 1. Active sites of mononuclear molybdenum enzymes

A great deal on the preparation of synthetic analogues of the molybdenum enzymes has been directed towards mimicking a portion of the structural center, in order to ascertain the role of that particular feature on the chemical reactivity and the spectroscopic properties of the center.⁶⁻⁸ However, the structures depicted in Chart 1 pose additional challenges for the synthetic bioinorganic chemist in that several functional groups present in the active sites have proved to be strongly elusive. For example, the preparation of molybdenum complexes possessing a single dithiolene ligand (organometallic compounds aside), the Mo(O)₂ and Mo(O)(S) functional group or the combination of both dithiolene and Mo(O)(Q) (Q = O, S) groups remains a challenge from a synthetic point of view.

With molybdenum, bis(dithiolene) complexes represent meaningful site analogues and analogue reaction systems of the DMSOR family.⁹⁻¹² Analogue systems to the SO family based on oxo-monodithiolene molybdenum complexes and relatively scarce,¹³⁻¹⁵ whereas incorporation of terminal oxo and sulfido groups together with a 1,2 dithiolene ligand on a single molybdenum atom relevant to the oxidized active site of XnO has not

yet been met. Consequently, their impact on enzyme behaviour is difficult to assess and general methods for the formation of Mo(O)(S) groups in desired ligand environments would be a major contribution towards the synthesis of site analogues of the XnO families.

In this context, the use of ESI tandem mass spectrometry has proven to be a versatile technique to gas-phase synthesize and study the fundamental chemistry of highly reactive species (often elusive in the condensed-phase). Over the past few decades, gas-phase ion chemistry studies have had a significant impact on our understanding of the fundamental reactivity of a wide range of organic, inorganic, and organometallic species in the absence of solvent, counterions, and clustering interactions. The use of tandem mass spectrometers in combination with collision-induced dissociation (CID) and ion-molecule reactions (IMR) has proven to be a powerful way of “synthesizing” and studying the bimolecular chemistry of highly reactive species. This approach has been extensively used to mimic the elementary steps of a wide spectrum of catalytic reactions and to characterize reactive intermediates that have previously not been reached by condensed-phase techniques.¹⁶⁻²⁰ To a lesser extent, gas phase studies have been carried out to model basic aspects of metallo enzymes, including carbonic anhydrase²¹ and cytochrome P-450.²²

Herein, we report an exploratory “gas-phase” synthesis study using ESI tandem mass spectrometry with the intention of preparing close analogues of XnO active sites which contain the Mo(O)(S)(dithiolene) moiety and an extension to the Mo(O)(Q)(dithiolene) (Q = O, Se) homologues. Our approach relies on the gas-phase generation of

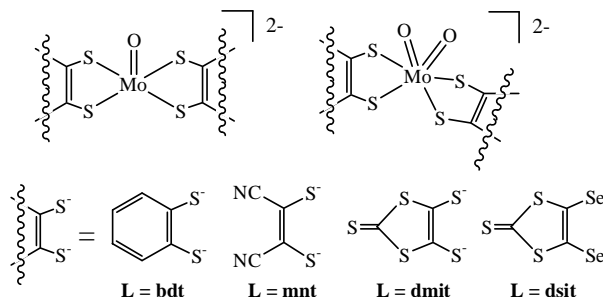
presynthesized species possessing the (dithiolene)Mo(O) functional group together with a second ligand able to act as synthon of the desired functional group. For this purpose, we have studied the characteristic dissociation of two well-known series of homoleptic compounds of general formula $[\text{Mo}^{\text{VI}}(\text{O})_2(\text{L})_2]^{2-}$ and $[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L})_2]^{2-}$ (L stands for bdt (1,2-benzenedithiolate), mnt (1,2-dicyanoethylenedithiolate), dmit (1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiolate) and dsit (1,3-dithiole-2-thione-4,5-diselenolate). Some of these complexes have been previously analysed by ESI-MS methods,[ref] including ESI-MS techniques coupled to X-ray photoelectron spectroscopy,[ref] although their characteristic gas-phase dissociation remains unknown.^{23,24} Our results show that the gas-phase dissociation of $[\text{Mo}(\text{O})_2(\text{L})_2]^{2-}$ (L = dithiolene) dianions provides an efficient route to the series of $[\text{Mo}(\text{O})_2(\text{L})]^-$ anions possessing close similarities with the SO family active site while the access to the complete series of $[\text{Mo}(\text{O})(\text{Q})(\text{L})]^-$ (Q = S, Se) anions closely related to the XnO family active site is carried out by fragmentation of the heteroleptic $[\text{Mo}(\text{O})_2(\text{L})(\text{dmit})]^{2-}$ and $[\text{Mo}(\text{O})_2(\text{L})(\text{dsit})]^{2-}$ dianions.

2. Experimental

2.1. Synthesis

Compounds $(\text{n-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}(\text{O})(\text{bdt})_2]$ ($(\text{n-Bu}_4\text{N})_2[\mathbf{1}]$), $(\text{n-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}(\text{O})(\text{mnt})_2]$ ($(\text{n-Bu}_4\text{N})_2[\mathbf{2}]$) and $(\text{n-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}(\text{O})(\text{dmit})_2]$ ($(\text{n-Bu}_4\text{N})_2[\mathbf{3}]$) were prepared according to literature procedures.^{25,26} $(\text{n-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}(\text{O})(\text{dsit})_2]$ ($(\text{n-Bu}_4\text{N})_2[\mathbf{4}]$) was prepared in a similar way to that reported for $(\text{n-Bu}_4\text{N})_2[\mathbf{3}]$ using $(\text{n-Bu}_4\text{N})_2[\text{Zn}(\text{dsit})_2]$ instead the dmit salt. Dioxo-molybdenum complexes of general formula $(\text{n-Bu}_4\text{N})_2[\text{MoO}_2(\text{L})_2]$ (L = bdt $\mathbf{5}^{2-}$, L = mnt $\mathbf{6}^{2-}$, L = dmit $\mathbf{7}^{2-}$ and L = dsit $\mathbf{8}^{2-}$ were generated by treating the

corresponding mono-oxo homologues with a five-fold excess of trimethylamine oxide.²⁷⁻²⁹ A schematic draw of the molecular structure of the compounds studied is shown in Scheme 2.



Scheme 2. Dithiolene ligands employed in this work

2.2. Mass Spectrometry

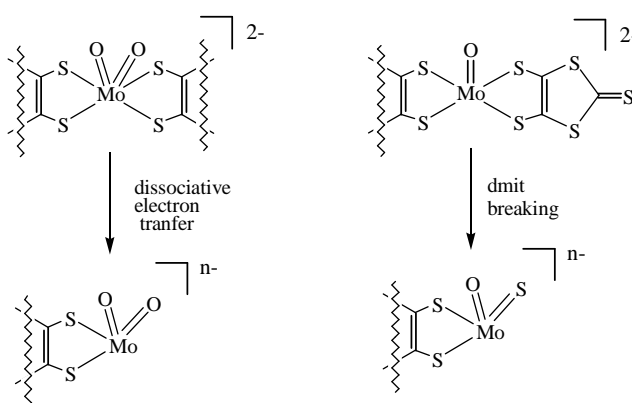
A hybrid QTOF I (quadrupole-hexapole-TOF) mass spectrometer with an orthogonal Z-spray-electrospray interface (Micromass, Manchester, UK) was used. The desolvation gas as well as nebulizing gas was nitrogen at a flow of 700L/h and 20 L/h respectively. The temperature of the source block was set to 100 °C and the desolvation temperature to 150°C. A capillary voltage of 3.3 KV was used in the negative scan mode and the cone voltage was set to 20 V to control the extent of fragmentation of the identified ions. Sample solutions were infused via syringe pump directly connected to the ESI source at a flow rate of 10 μ L/min. The observed isotopic pattern of each intermediate perfectly matched the theoretical isotope pattern calculated from their elemental composition using the MassLynx 4.0 program. Tandem MS/MS spectra were obtained at various collision energies (typically varied from E_{lab} 0-30 eV) by selecting the precursor ion of interest with the first quadrupole (Q1) and analysing the product

ions with the time of flight analyzer (TOF). The complete envelope of each ion was mass-selected. Argon was used as a collision gas to produce the pressure of 3×10^{-5} mbar as measured in the quadrupole analyser region. Pseudo-tandem MS^n were carried out by gas-phase generating the desired product ion in the source region (the so-called "in-source" fragmentation).

3. Results and discussion

Electrospray ionization (ESI) provides a simple and versatile method for the generation of ionized species for fundamental gas-phase chemistry studies.^{16,20,30} In particular, numerous gas-phase studies related to key metal-mediated transformations have attracted considerable attention. For example the formation of organometallic ionized species by decarboxylation of metal acetates or the formation of oxo- or nitride metal complexes via rupture of carbonate,³¹ nitrate³² or azide ligands,^{33,34} respectively. Interestingly, some of these reactions are related to condensed-phase processes. Regarding the metal-mediated fragmentation of dithiolene ligands, examples are relatively scarce. On one hand, the gas-phase dissociation of the dioxo $[Mo^{VI}(O)_2(mnt)_2]^{2-}$ dianion yields products ions corresponding to the dissociative intracomplex electron transfer, namely $[Mo(O)_2(mnt)]^-$ and mnt^- .³⁵ On the other hand, we have recently reported that the gas-phase dissociation of dmit ligands (dmit = 1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiolate) in di- and trinuclear molybdenum cluster complexes invariably proceed via partial ligand breaking leaving Mo=S functional groups.³⁶ In seeking routes to the gas-phase synthesis of species containing the unperturbed

Mo(O)(Q)(dithiolene) (Q = O, S) moiety present in the active site of the sulfite and xantine oxidase, it is illustrative to analyze plausible gas-phase retro-synthetic steps of such transformations. On the basis of the preferred dissociative electron transfer of the $[\text{Mo}^{\text{VI}}(\text{O})_2(\text{mnt})_2]^{2-}$ dianion and the dmit fragmentation mentioned above, key steps to gas-phase generate (dithiolate)Mo(O)(Q) (Q = O, S) functional groups are proposed in Scheme 3.



Scheme 3.

To validate this approach a series oxo ($[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L})_2]^{2-}$) and dioxo ($[\text{Mo}^{\text{VI}}(\text{O})_2(\text{L})_2]^{2-}$) molybdenum complexes with mnt and dmit ligands have been studied by ESI-MS and tandem ESI-MS/MS. The ligands chosen also includes L = bdt which has been extensively used as synthetic analogue of the ptrein-dithiolene cofactor and the selenium- isologue to the dmit ligand aimed to generated gas-phase Mo(O)(Se)(dithiolene) functional groups. Let us note that in the absence of solvent, some shortcomings related to the inherent instability of small multiply-charged ions in the gas-phase species can be anticipated, thus the generation of singly-charged is to be expected.

The ESI-MS spectra of acetonitrile solutions of the salts (n-Bu₄N)₂[**1**], (n-Bu₄N)₂[**2**], (n-Bu₄N)₂[**3**] and (n-Bu₄N)₂[**4**] obtained under gentle conditions, that means a low cone voltage ($U_c = 20$ V), show the **1**⁻, **2**²⁻, **3**²⁻ and **4**²⁻ ionized species as the base peak. The corresponding **2**⁻, **3**⁻ and **4**⁻ monoanions can also be gas-phase generated in high abundance by tuning the electrospray conditions. In particular, the ESI spectra recorded at higher cone voltages (typically $U_c = 40$ V), produce the **2**⁻, **3**⁻ and **4**⁻ anions as the base peak. It is noteworthy the distinctive charge state for the species generated which can be rationalized by extrapolating to the gas-phase the redox behaviour found in solution for the **1**²⁻-**4**²⁻ dianions.^{25,37} The redox potential for the Mo^V/Mo^{IV} couple in solution varies from -0.39 V for the **1**²⁻ dianion to +0.12 and +0.48 V for **2**²⁻ and **3**²⁻, respectively. Hence, the **1**²⁻ dianion is expected to be thermodynamically unstable, the electron autodetachment process being favoured.

With bis(dithiolene) [Mo(O)(dithiolate)₂]²⁻ complexes in hand, the corresponding dioxo [Mo(O)₂(dithiolate)₂]²⁻ series is readily accessible by oxo transfer using the strong oxo donor trimethylamine *N*-oxide. In this way, (n-Bu₄N)₂[**1**]- (n-Bu₄N)₂[**4**] acetonitrile solutions were treated with a five-fold excess of *N*-oxidetrimethylamine for 10 minutes. Direct electrospraying of these solution gave abundant signals of the [Mo(O)₂(bdt)₂]²⁻ (**5**²⁻), [Mo(O)₂(mnt)₂]²⁻ (**6**²⁻), [Mo(O)₂(dmit)₂]²⁻ (**7**²⁻) and [Mo(O)₂(dsit)₂]²⁻ (**8**²⁻) dianions suitable to analyze their gas-phase fragmentation characteristics. Figure 2, shows a typical ESI-MS spectrum of the mixture of **3**²⁻ and a five-fold excess of trimethylamine oxide together with the spectra for the **7**²⁻ dianion.

3.1 Gas-phase synthesis of $[Mo^{VI}(O)(Q)(dithiolate)]^-$ anions

In order to explore the fragmentation of the ionized species, we have recorded CID spectra at increasing collision energies (typically in the $E_{lab} = 0-20$ eV range) for the 2^{2-} , 4^{2-} and 1^-4^- anions. In these experiments, the ionized species were separated by their mass to charge ratio and accelerated into the collision cell of the mass spectrometer analyzing the product ions with the TOF analyzer. In the following discussion we will concentrate on the identity of the metal-containing product ions which are readily identified by their characteristic isotopic pattern. Figure 1 shows two representative CID spectra for the 2^{2-} , 3^{2-} and 4^{2-} anions at $E_{lab} = 10$ eV.

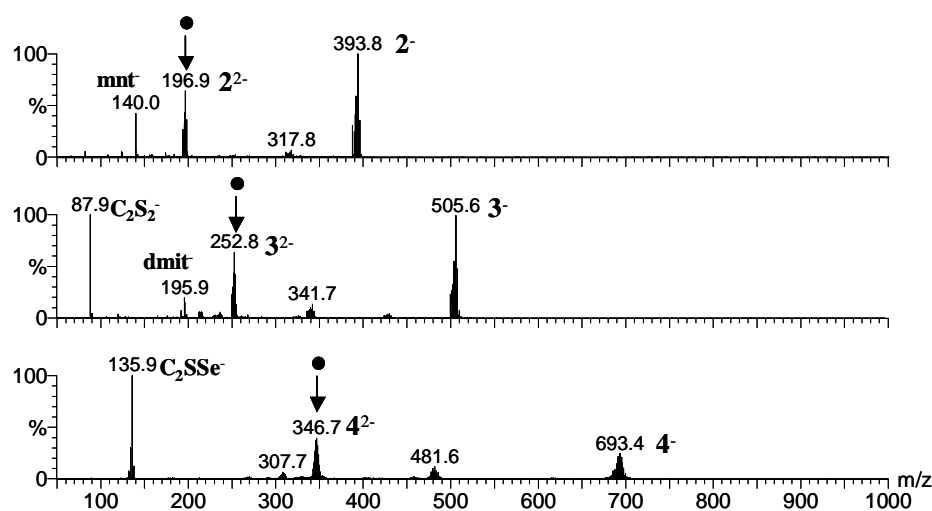
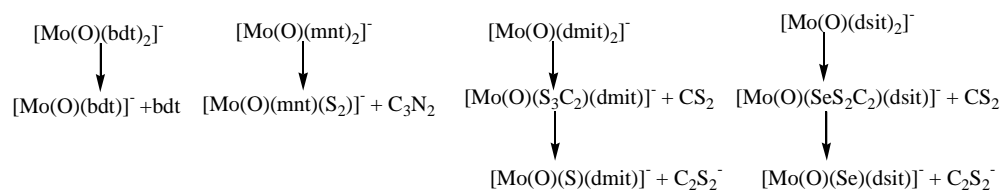


Figure 1. Product ion spectra of mass selected 2^{2-} (top), 3^{2-} (middle) and 4^{2-} (bottom) dianions recorded at $E_{lab} = 10$ eV.

In general, the gas-phase dissociation of the 2^{2-} - 4^{2-} dianions is dominated by autodetachment electron processes to yield the putative Mo(V) oxidized 2^- - 4^-

homologues according to $[\text{Mo}^{\text{VI}}(\text{O})(\text{dithiolene})_2]^{2-} \rightarrow [\text{Mo}^{\text{V}}(\text{O})(\text{dithiolene})_2]^-$. In the case of $\mathbf{2}^{2-}$ and $\mathbf{3}^{2-}$ dianions, other fragmentation channels are also observed which involve the formation of the radical dithiolene (peaks at 140.0 and 195.9 for mnt^- and dmit^- , respectively in figure 1) and some of their fragmentation products (species resulting from further fragmentation of mnt^- and dmit^- at 82.0/108.0 and 87.9, respectively). CID of $\mathbf{4}^{2-}$ was slightly different to that described above for $\mathbf{2}^{2-}$ and $\mathbf{3}^{2-}$. Besides the formation of the oxidized $\mathbf{4}^-$ ($m/z = 693.4$), the formation of the dsit^- was not observed, the detection of its fragmentation $[\text{C}_2\text{SSe}]^-$ product being predominant. In order to analyze whether the CID of the oxidized $\mathbf{1}^-$ - $\mathbf{4}^-$ anions leads to

It has to be pointed out that the formation of the concomitant $[\text{Mo}(\text{O})(\text{dithiolene})]^-$ anion was not detected. As we will discuss below, the gas-phase dissociation of the oxidized $\mathbf{1}^-$ - $\mathbf{4}^-$ anions does lead to the radical dithiolene anions, thus spectra showed in figure 1 contain product ions. The fragmentation pathways observed for this series of homoleptic $\mathbf{1}^-$ - $\mathbf{4}^-$ anions can be essentially grouped depending whether the dithiolate ligand is released or partially broken. Figure 2 shows two representative CID spectra for the $\mathbf{1}^-$ - $\mathbf{4}^-$ anions at $E_{\text{lab}} = 20$ eV. Scheme 2 shows the fragmentation pathways observed for the series $\mathbf{1}^-$ - $\mathbf{4}^-$ species.



Scheme 2

Figure 2. Product ion spectra of mass selected **1⁻**, **2⁻**, **3⁻** and **4⁻** dianions recorded at $E_{\text{lab}} = 10$ eV.

In the case of the **1⁻** anion, the expulsion of neutral bdt is observed to produce exclusively the $[\text{Mo}(\text{O})(\text{bdt})]^-$ (**1a⁻**) anion ($m/z = 253.9$ Th) at low collision energies (typically below $E_{\text{lab}} = 20$ eV). For the **2⁻**-**4⁻** anions, fragmentation involve essentially partial ligand breaking. The CID spectrum of **2⁻** reveals the formal expulsion of NCCCCN, likely in the form of dicyanoacetylene, to yield abundant signals of the $[\text{Mo}(\text{O})(\text{S}_2)(\text{mnt})]^-$ (**2b⁻**) anion centered at $m/z = 317.8$. Remarkably, the presence of disulfide $\text{Mo}(\text{S}_2)$ functional groups can be reasonably postulated since $\text{Mo}(\text{S}_2)$ are the reactive sites in the precursors used for the preparation of dithiolene complexes via electrophilic addition of alkynes in the condensed-phase.^{38,39} Hence, the fragmentation paths schematised in scheme 1 can be regarded as the reverse step of this process. The gas-phase fragmentation of the **3⁻** and **4⁻** dianion was quite similar and consists in the partial dithiolate or diselenolate ligand breaking. Both **3⁻** and **4⁻** anions first evolve neutral CS_2 followed by neutral C_2S_2 or C_2SSe molecules to yield the $[\text{Mo}(\text{O})(\text{S})(\text{dmit})]^-$ (**3a⁻**) and $[\text{Mo}(\text{O})(\text{Se})(\text{dsit})]^-$ (**4a⁻**) anions at $m/z = 341.8$ and 481.6 , respectively.

However, the gas-phase synthesis of Mo(O)(S) and Mo(O)(Se) functional groups requires the presence at least one Mo(O)(dmit) or Mo(O)(dsit) moiety as gas-phase synthons. It is evident that this approach is restricted to the preparation of Mo(O)(S)(dmit) and Mo(O)(Se)(dsit) starting from homoleptic **3**⁻ and **4**⁻ anions. Therefore the preparation of heteroleptic [Mo(O)(L)(dmit)]²⁻ or [Mo(O)(L)(dsit)]²⁻ complexes (where L denotes different dithiolates) is attractive regarding the gas-phase generation of a complete series of gas-phase ions where the identity of the dithiolate can be systematically evaluated. It has to be pointed out that despite heteroleptic complexes being easily obtained in solution,[ref_Holm] our approach would rely on the preferential fragmentation of the dmit and dsit ligand over the second type of dithiolene. To validate this approach, the heteroleptic [Mo(O)(L)(dmit)]²⁻ or [Mo(O)(L)(dsit)]²⁻ dianions were prepared "in situ" by addition of equimolar amounts of the corresponding dithiolene (L) ligand to acetonitrile solutions of (n-Bu₄N)₂[**3**] and (n-Bu₄N)₂[**4**] complexes. In this way, the desired heteroleptic dianions can be transferred to the gas-phase (usually coexisting with the homoleptic intact **3**²⁻ or **4**²⁻ dianions and the complex corresponding to the full replacement) by means of ESI conditions. Their characteristic unimolecular reactivity are studied covering the E_{lab} = 0-20 eV range and exemplified CID spectra for the [Mo(O)(tbd)(dmit)]⁻ and [Mo(O)(mnt)(dmit)]⁻ are shown in figure 4.

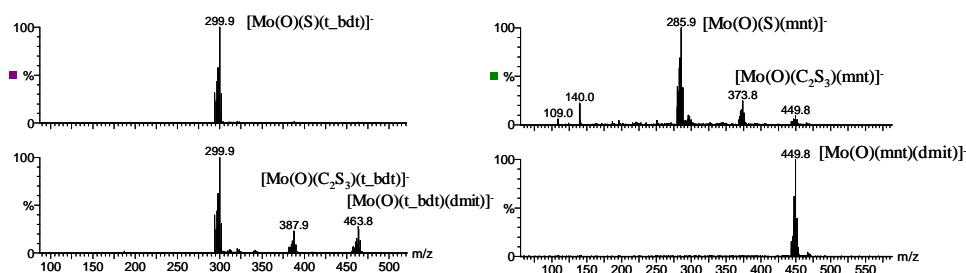


Figure 4. Product ion spectra recorded at $E_{\text{lab}} = 10$ eV.

The preferential formation of the dmit and dsit ligands was observed in most cases. Table 1 collect the relative intensity of this fragmentation channel in comparison with other fragmentation.

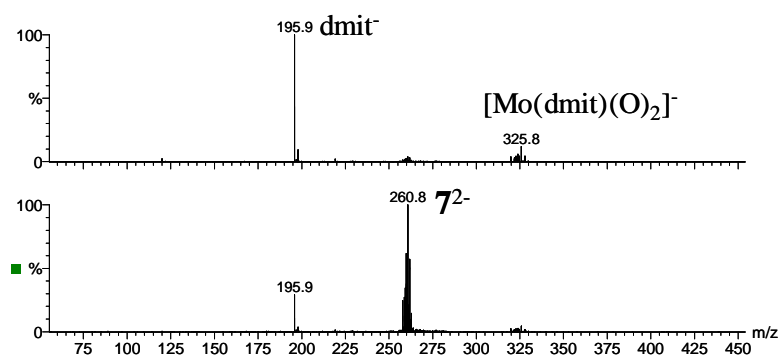


Figure 5. Product ion spectra of mass-selected 7^{2-} .

The first gas-phase ion chemistry study dealing with dianions that belong to the $[\text{Mo}(\text{O})_2(\text{dithiolate})_2]^{2-}$ series was reported by O'Hair's group using ESI multistage ion trap mass spectrometry.³⁵ It was showed that the gas-phase dissociation of the 6^{2-} dianion results in product ions assigned to the one-electron oxidation of one of the

coordinated ligands to produce the mnt^- radical anion along with the complementary $[\text{Mo}(\text{O})_2(\text{mnt})]^-$ species. This characteristic fragmentation proceeds according to the sequence $[\text{Mo}(\text{O})_2(\text{L})_2]^{2-} \rightarrow [\text{Mo}(\text{O})_2(\text{L})]^- + \text{L}^-$ and seems to be common to the whole series of $\mathbf{5}^{2-}$, $\mathbf{6}^{2-}$, $\mathbf{7}^{2-}$ and $\mathbf{8}^{2-}$ dianions.

Theoretical Study on the addition of formic acid to $[\text{Mo}(\text{O})_2(\text{L})]^-$

Theoretical calculations at the B3LYP level on $[\text{Mo}^{\text{V}}(\text{O})(\text{Q})(\text{dithiolene})]^-$ (Q = O, S, Se) anion have been performed in order to understand its structure and reactivity towards formic acid yielding the xanthine oxidase (XO) analogue. The obtained results are identical for both bdt and dmit dithiolene ligands and only the former will be discussed in this section. Experimentally it is found that the folding angle (θ , see scheme 4) of molybdenum pterin units deviates from planarity in ~ 30 degrees. In order to determine the energetical cost of folding the dithiolane angle, a conformational analysis has been carried out scanning the θ angle from 140° to 220° for $[\text{Mo}^{\text{V}}(\text{O})(\text{Q})(\text{bdt})]^-$ (Q = O, S, Se) complexes (see Figure 6). Hence, for Q=O the folding of the dithiolene ligand is associated to a very flat surface for $\pm 13.5^\circ$, whereas a minimum is found at 17.5° and 20° for Q=S and Se, respectively.

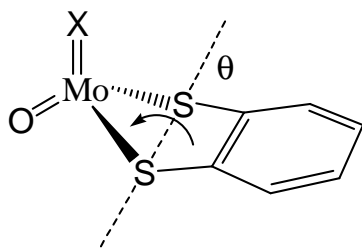
The key geometrical parameters for all species found along the reaction pathway connecting $[\text{Mo}^{\text{V}}(\text{O})(\text{Q})(\text{bdt})]^-$ (Q = O, S, Se) anion and the XO analogue are reported in Figure V1. In Table V1 the energetical values are collected as well as values of $\langle \text{S}^2 \rangle$ operator in order to check the spin contamination, the value of the lowest frequency and free energy at 298°K and 1 atm. In addition values relative to the sum of the isolated reactants are reported. All compounds present one unpaired electron which is located on the Mo atom. The reaction between $[\text{Mo}^{\text{V}}(\text{O})(\text{Q})(\text{bdt})]^-$ (Q = O, S, Se) anion and

formic acid starts by the formation of a hydrogen bond (HB) between H16 and the oxygen bounded to the molybdenum atom (see Figure V2b) in a nearly linear rearrangement. The adduct energy relative to the isolated fragments lowers in 12.12 kcal mol⁻¹ for the Q=O complex corresponding to a typical O-H...O interaction. For Q=S, Se, the hydrogen bond is slightly weaker -8.60 kcal mol⁻¹ and -10.28 kcal mol⁻¹, respectively.

Once both moieties are connected through the HB, two concerted reaction pathways may take place corresponding to the concomitant proton transfer and nucleophilic addition of O15 (pathway A) or O13 (pathway B) to the molybdenum atom. The transition structure for pathway A is located 3.52 kcal/mol over the energy of the fragments presenting a large imaginary frequency of 1054.6i cm⁻¹ and it can be described as a four center electronic reorganization. Analysis of the geometrical parameters (see Figure TS1-O) reveals that the proton is nearly in the half way from O15 to O2 while the distance Mo1-O15 is 2.589 Å. For Q=S and Se, the energy of the transition structure increases in 4.65 kcal/mol and 5.7 respect to the Q=O reaction. Pathway B is found to be kinetically more favorable than A, being the energy barrier -7.34 kcal/mol (O), -4.84 kcal/mol (S) and -4.48 kcal/mol (Se). These transition structures are characterized by a very small imaginary frequency of 45.9i cm⁻¹ (O), 52.4i cm⁻¹ (S), and 53.5i cm⁻¹ (Se) indicative of a very flat potential energy surface at the transition state. The reaction pathway calculated by means of the intrinsic reaction coordinate (IRC) has been calculated in both directions leading unequivocally to the RC-O and PC-O. As it can be observed in Figure V2 d), TS2-O is located in a more early stage than TS1-O. The hydrogen is closer to O15 (1.027 Å) than O13 (1.533 Å) and the distance O13 and Mo1 is longer 3.103 Å than in TS1-O.

Both reaction pathways, A and B, lead to the same product (PC-Q, Q=O, S, Se) which can be considered as an analogue of the reaction center of the xanthine oxidase enzyme. The molybdenum atom is coordinated in a square tetragonal shape and a weak

intramolecular hydrogen bond is formed between the H15 and O15 atoms. The reaction is exothermic 20.87 kcal/mol (O), 13.37 kcal/mol (S), and 12.11 kcal/mol (Se).



Scheme 4. Definition of the folding angle (θ)

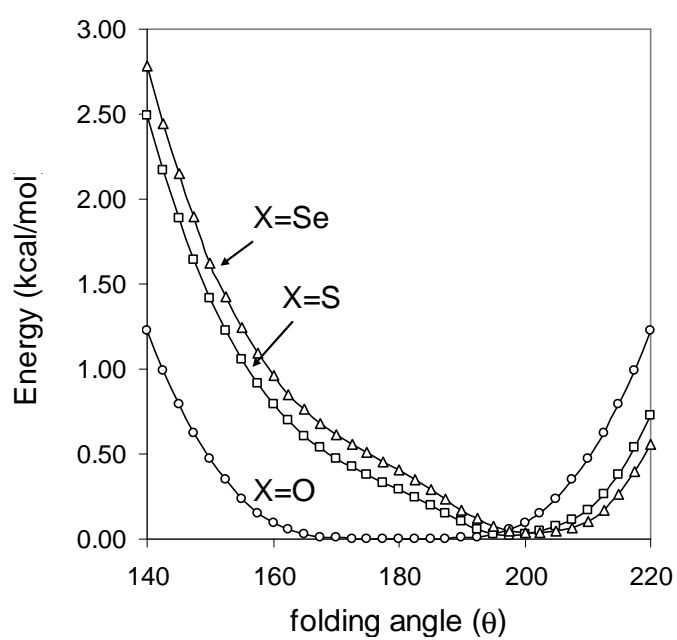


Figure 6. Energy scan of the folding angle θ of bdt ligand.

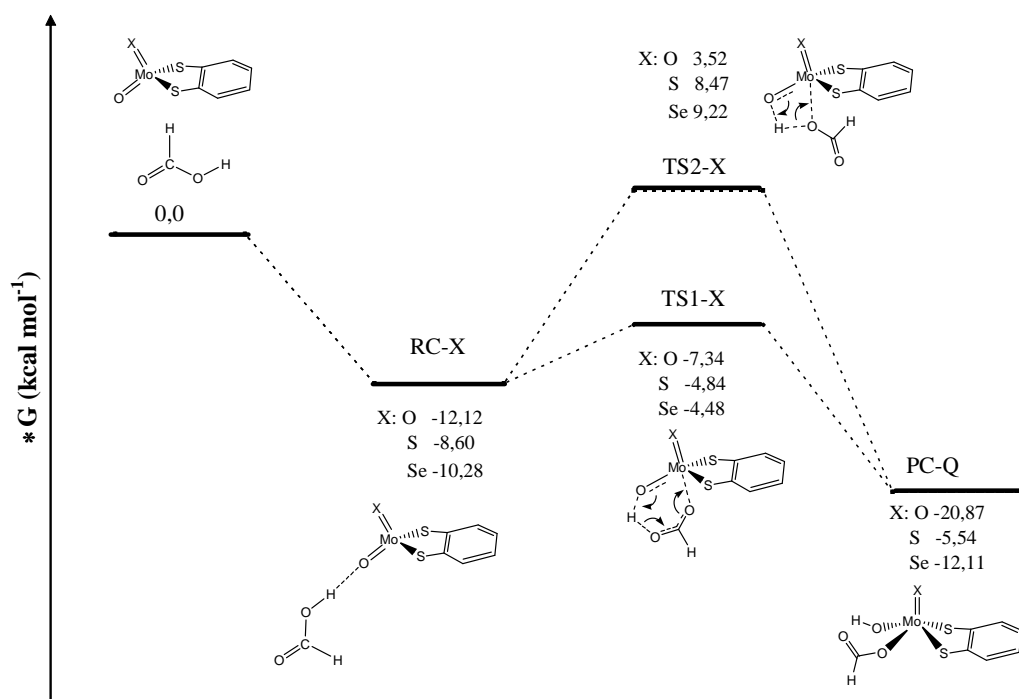
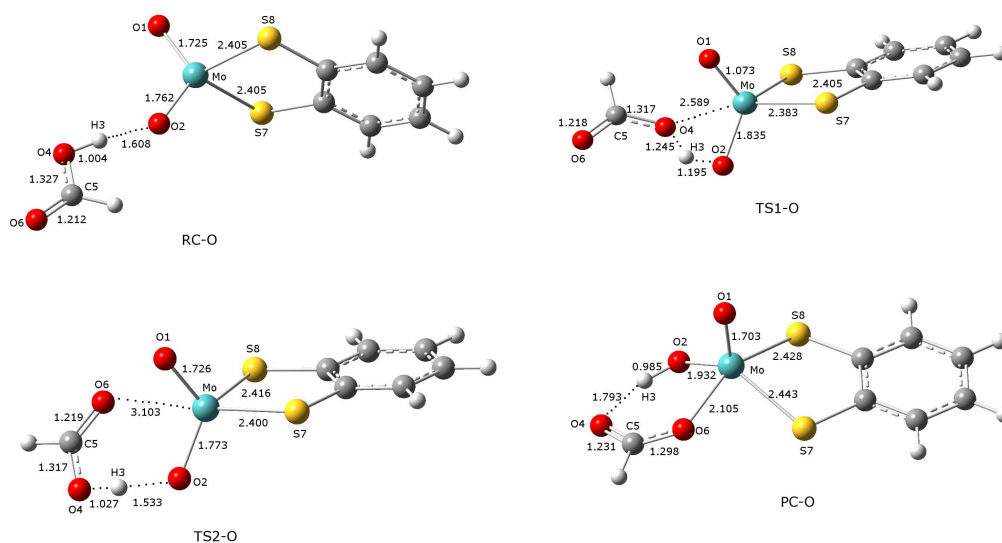


Figure 7. Schematic energy profile (kcal/mol)

Table 1. Total Energies (in a.u.), $\langle S^2 \rangle$, lowest frequency (in cm^{-1}) and free energies (in a.u.) calculated at B3LYP/6-31G(d,p) SDD for Mo. Relative values are considered respect to isolated fragments.

	E	$\langle S^2 \rangle$	Freq	ZPE	G	ΔG
R-O	-1246.3182	0.76	13.0	0.088257	-1246.2698	0.00
RC-O	-1436.1029	0.76	6.3	0.123149	-1436.0301	-12.12
TS-1	-1436.0774	0.76	-1054.6	0.118334	-1436.0052	3.52
TS-2	-1436.1002	0.75	-45.9	0.122892	-1436.0225	-7.34
PC-O	-1436.1237	0.76	31.7	0.123599	-1436.0441	-20.87
R-S	-1569.2970	0.76	33.4	0.087128	-1569.2497	0.00
RC-S	-1759.0784	0.76	12.5	0.121941	-1759.0045	-8.60
TS-1	-1759.0480	0.76	-1110.9	0.117041	-1758.9773	8.47
TS-2	-1759.0746	0.76	-52.4	0.121844	-1758.9985	-4.84
PC-S	-1759.0898	0.76	34.5	0.122265	-1759.0121	-13.37
R-Se	-3570.0427	0.76	29.5	0.086635	-3569.9971	0.00
RC-Se	-3759.8236	0.76	5.2	0.121482	-3759.7545	-10.28
TS-1	-3759.7926	0.76	-1125.7	0.116557	-3759.7234	9.22
TS-2	-3759.8199	0.76	-53.5	0.121437	-3759.7453	-4.48
PC-Se	-3759.8335	0.77	33.9	0.121716	-3759.7574	-12.11
HCO₂H	-189.7506	0.00	531.6	0.033603	-189.74105	

Figure V2. Geometries of reactants, transition structures and product for Q=O. All distances in Å.



Conclusions

The electrospray source appears to be particularly suitable for the MS analysis of bis(dithiolene) dianionic complexes of general formula $[\text{Mo}(\text{O})(\text{dithiolate})_2]^{2-}$ and $[\text{Mo}(\text{O})_2(\text{dithiolate})_2]^{2-}$ with a series of 1,2-bis dithiolene ligands (bdt, mnt, dmit and dsit). Their fragmentation characteristics have been investigated and are rationalized depending whether the dithiolate ligand is entirely or partially liberated. It has been shown that beyond the classical criterion of identification, tandem mass spectrometry provides a synthetic entry to the gas-phase generation of (dithiolate)Mo(O)(S) functional groups relevant to the family of xantine and sulfite oxidase enzymes. The appropriate choice of the outer dithiolene ligand together with

the metal core ($\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{O})$ or $\text{Mo}^{\text{VI}}(\text{O})_2$) provides a direct and efficient access to the (dithiolate)Mo(O)(Q) (Q = O, S, Se) moieties under CID conditions. It has to be pointed out that these anions are generated in predominant fragmentation channels, thus yielding high ion abundances.

Acknowledgements

The financial support of the Spanish Ministerio de Ciencia e Innovación (Grants CTQ2008-02670 and CTQ2009-14629-C02-02), Fundació Bancaixa-UJI (research project P1.1B2007-12), Generalitat Valenciana (ACOMP/2009/105 and Prometeo/2009/053) and is gratefully acknowledged. The authors also thank the Servei Central D'Instrumentació Científica (SCIC) of the Universitat Jaume I for providing us with the mass spectrometry and X-ray facilities. The authors also are grateful to the Servei d'Informàtica, Universitat Jaume I for generous allotment of computer time.

References

- (1) Hille, R. *Chem. Rev.* 1996, 96, 2757.
- (2) Hille, R. *Trends Biochem. Str.* 2002, 27, 360.
- (3) George, G. N.; Garrett, R. M.; Prince, R. C.; Rajagopalan, K. V. *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 8588.
- (4) Kisker, C.; Schindelin, H.; Pacheco, A.; Wehbi, W. A.; Garrett, R. M.; Rajagopalan, K. V.; Enemark, J. H.; Rees, D. C. *Cell* 1997, 91, 973-983.
- (5) George, G. N.; Pickering, I. J.; Kisker, C. *Inorg. Chem.* 1999, 38, 2539.
- (6) Young, C. G. *J. Biol. Inorg. Chem.* 1997, 2, 810-816.
- (7) Young, C. G.; Wedd, A. G. *Chem. Commun.* 1997, 1251-1257.
- (8) Enemark, J. H.; Cooney, J. J. A.; Wang, J. J.; Holm, R. H. *Chem. Rev* 2004, 104, 1175-1200.
- (9) Lurber, C.; Plutino, M. R.; Elding, R. R.; Nordlander, E. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1997, 3997.

-
- (10) Tucci, G. C.; Donahue, J. P.; Holm, R. H. *Inorg. Chem.* 1998, *37*, 1602.
- (11) Lim, B. S.; Holm, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* 2001, *123*, 1920-1930.
- (12) Lim, B. S.; Sung, K. M.; Holm, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* 2000, *122*, 7410-7411.
- (13) Lim, B. S.; Willer, M. W.; Miao, M. M.; Holm, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* 2001, *123*, 8343-8349.
- (14) Jalilehvand, F.; Lim, B. S.; Holm, R. H.; Hedman, B.; Hodgson, K. O. *Inorg. Chem.* 2003, *42*, 5531-5536.
- (15) Dhawan, I.; Pacheco, A.; Enemark, J. H. *J. Am. Chem. Soc.* 1994, *116*, 7911.
- (16) Plattner, D. *Int. J. Mass Spectrom.* 2001, *207*, 125.
- (17) Böhme, D. K.; Schwarz, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005, *44*, 2336-2354.
- (18) Chen, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2003, *42*, 2832.
- (19) O'Hair, R. A. J.; Khairallah, G. N. *J. Clust. Sci.* 2004, *15*, 331.
- (20) O'Hair, R. A. J. *Chem. Commun.* 2006, 1469-1481.
- (21) Schröder, D.; Schwarz, H.; Schenk, S.; Anders, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2003, *42*, 5087.
- (22) Crestoni, M. E.; Fornarini, S. *Inorg. Chem.* 2005, *44*, 5379-5387.
- (23) Waters, T.; Wang, X.-B.; Yang, X.; Zhang, L.; O'Hair, R. A. J.; Wang, L. S.; Wedd, A. G. *J. Am. Chem. Soc.* 2004, *126*, 5119-5129.
- (24) Wang, X. B.; Inscore, F. E.; Yang, X.; Cooney, J. J. A.; Enemark, J. H.; Wang, L. S. *J. Am. Chem. Soc.* 2002, *124*, 10182.
- (25) Donahue, J. P.; Goldsmith, C. R.; Nadiminti, U. H., R. H. *J. Am. Chem. Soc.* 1998, *120*, 12869-12881.
- (26) Sugimoto, H.; Tarumizu, M.; Tanaka, K.; Tsukube, H. *Dalton Trans.* 2005, 3558.
- (27) Oku, H.; Ueyama, N.; Kondo, M.; Nakamura, A. *Inorg. Chem.* 1994, *33*, 209.
- (28) Ueyama, N.; Oku, H.; Kondo, M.; Okamura, T.; Yoshinaga, N.; Nakamura, A. *Inorg. Chem.* 1996, *35*, 643.
- (29) Oku, H.; Ueyama, N.; Nakamura, A. *Inorg. Chem.* 1995, *34*, 3667.
- (30) Traeger, J. C. *Int. J. Mass Spectrom.* 2000, *200*, 387.
- (31) Dalgaard, P.; McKenzie, C. J. *J. Mass Spectrom.* 1999, *34*, 1033.
- (32) Li, F.; Byers, M. A.; Houk, R. S. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 2003, *14*, 671.
- (33) Styles, M. L.; O'Hair, R. A. J.; McFadyen, W. D.; Tannous, L.; Holmes, R. J.; Gable, R. W. *J. Chem. Soc., Dalton Trans* 2000, 93.
- (34) Schroder, D.; Schwarz, H.; Aliaga-Alcalde, N.; Neese, F. *European Journal of Inorganic Chemistry* 2007, 816-821.
- (35) Waters, T.; Blanksby, S. J.; Zhang, L. Y.; O'Hair, R. A. J. *Org&Biomol. Chem.* 2004, *2*, 190-194.
-

-
- (36) Llusar, R.; Triguero, S.; Vicent, C.; Sokolov, M. N.; Domercq, B.; Fourmigue, M. *Inorg. Chem.* 2005, *44*, 8937.
- (37) Matsubayashi, G.; Nojo, T.; Tanaka, T. *Inorg. Chim. Acta* 1988, *154*, 133.
- (38) Dessapt, R.; Simonnet-Jegat, C.; Mallard, A.; Lavanant, H.; Marrot, J.; Secheresse, F. *Inorg. Chem.* 2003, *42*, 6425-6431.
- (39) Dessapt, R.; Simonnet-Jegat, C.; Marrot, J.; Secheresse, F. *Inorg. Chem.* 2001, *40*, 4072.
- (40) Voityuk, A. A.; Albert, K.; Köstlmeier, S.; Nasluzov, V. A.; Neyman, K. M.; Hof, P.; Huber, R.; Romao, M. J.; Roesch, N. *J. Am. Chem. Soc.* 1997, *119*, 3159-3160.
- (41) Voityuk, A. A.; Albert, K.; Romao, M. J.; Huber, R.; Roesch, N. *Inorg. Chem.* 1998, *37*, 176.
- (42) Ilich, P.; Hille, R. *J. Phys. Chem. B* 1999, *103*, 5406-5412.
- (44) Ilich, P.; Hille, R. *J. Am. Chem. Soc.* 2002, *124*, 6796-6797.

Publicación 4 (En preparación)

A Theoretical Study on the Two-State
Reductive Elimination of H₂ from
[MoH₃Cp^{tBu}(PMe₃)₂]⁺ Complex: On the
Importance of Steric Interactions

Miguel Baya,^{1} Rinaldo Poli,^{2,3} Victor Polo,^{4,5*} Ederley Velez⁶*

¹ Departamento de Química Inorgánica, Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón,
Aragón,

Universidad de Zaragoza, CSIC, 50009 Zaragoza, Spain

²CNRS; LCC (Laboratoire de Chimie de Coordination), Université de
Toulouse, UPS, INPT, 205, route de Narbonne, 31077 Toulouse Cedex 4
(France).

³Institut Universitaire de France, 103, bd Saint-Michel, 75005 Paris (France)

⁴ Departamento de Química Orgánica y Química Física, Universidad de
Zaragoza, c/ Pedro Cerbuna s/n, 50009 Zaragoza, Spain.

⁵ Instituto de Biocomputación y Física de los Sistemas Complejos (BIFI),
Edificio Cervantes, Corona de Aragón 42, Zaragoza 50009, Spain

⁶ Departament de Química Física i Analítica, Universitat Jaume I, Av. Sos
Baynat s/n, 12071 Castelló, Spain

E-mail: vipolo@unizar.es; miguelbayamoscu@yahoo.es

Abstract

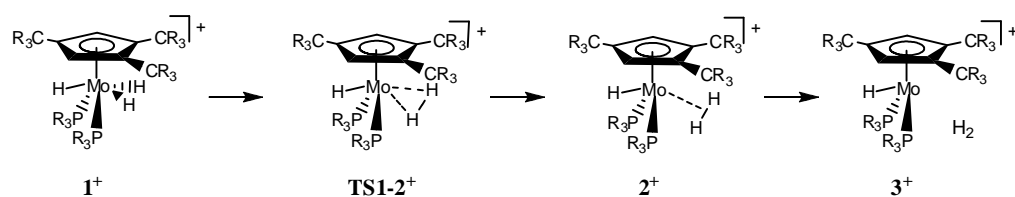
The reaction mechanism of the reductive elimination of H₂ from a [MoH₃Cp^{tBu}(PMe₃)₂]⁺ complex involving two-state potential energy surfaces has been determined using DFT methods. The [MoH₃Cp^{tBu}(PMe₃)₂]⁺ complex presents a quartet ground state inert towards H₂ addition/elimination and a low-lying doublet excited state with pronounced electrophilic character. The coordination of H₂ to the complex is accompanied by an increment of steric repulsion between the bulky PMe₃ ligands leading to the crossing between both potential energy surfaces by means of an intersystem-crossing point. Using molecular orbital interaction diagrams and model systems, the electronic and steric factors are analyzed and new insights into the use of ground state and excited state of molybdenum complexes for chemical reactivity.

1. Introduction.

Hydride complexes play a fundamental role in a wide variety of catalytical processes¹⁻³ including biological systems such as hydrogenases and nitrogenases.⁴⁻⁷ Due to the strong nature of σ bond M-H and to the lack of additional orbital interactions (such as π type), only closed shell electron configurations are usually stable and present a limited reactivity. Open shell

electron configurations are rare but highly reactive^{8,9} leading to decomposition through proton-transfer,¹⁰ disproportion,¹¹ reductive elimination of H₂,¹² hydrogen transfer¹³ among other pathways. This highly reactive behavior makes difficult their synthesis and possible applications, and new ways to stabilize this complexes have to be designed.

A rare paramagnetic complex [MoHCp*(dppe)]⁺ (dppe=1,2-bis(diphenylphosphine) ethane, Ph₂PCH₂CH₂PPh₂; Cp*=pentamethylcyclopentadienyl) has been recently synthesized via an oxidatively induced reductive elimination^{12,14,15} (OIRE) of H₂ from a parent neutral compound by Poli et al. It is expected that a poly-hydride complex [MH_n] rearranges to a non-classical hydride [MH_{n-2}(H₂)]⁺ upon oxidation^{16,17} which can be decomposed by proton transfer and disproportion. It has been shown that these decomposition paths can be disfavored by placing stronger electron donor substituents or bulky ligands.^{12,14-20} A complex bearing trimethylphosphine ligands and a highly sterically constrained cyclopentadienyl ring 1,2,4-C₅H₂*t*Bu₃ (Cp^{*t*Bu}) was synthesized and the starting [MoH₃Cp^{*t*Bu}(PMe₃)₂]⁺ and final [MoHCp^{*t*Bu}(PMe₃)₂]⁺ species of a OIRE reaction were isolated and characterized (see Scheme 1). This is the first example which confirms the mechanism of this reaction yielding a rare hydride complex of 15 electrons obtained by means of a spin-crossing process.^{21,22}



Scheme 1. Molecular Mechanism of the Reductive Elimination of H_2 from complex 1^+ to yield 3^+ .

This system represents an example of how a careful choice of ligands modifies the electronic structure of the complex, allowing the coordination (or decoordination) of H_2 in a controlled manner. The synthesis of 15 electron complexes highly insaturated paves the way to new catalytical processes employing Mo complexes. In this paper, a theoretical study using DFT based methodology is employed for a detailed understanding of the observed processes and a quantitative assessment of the steric effects and orbital interactions taking place for the reductive elimination of H_2 from $[MoH_3Cp^{tBu}(PMe_3)_2]^+$ (1^+)

2. Computational details

All calculations were carried out using the Gaussian03 program.³³ The commonly used B3PW91 functional³⁴ is employed in combination with the 6-31G(d) basis set for C, P, and H atoms³⁵ and the effective core potentials (ECP) of Stuttgart RSC 1993 on Mo atoms.³⁶ For hydride atoms, the 6-

311G(d,p) Pople basis set has been used in order to reduce the basis set superposition error. Full geometry optimizations were performed followed by analytical calculation of frequencies to determine the nature of the stationary point. Both potential energy surfaces (PES) for low spin (ls, doublet, $S=1/2$) and high spin (hs, quartet, $S=3/2$) electronic configurations are calculated. In order to distinguish between both states for the same molecular structure they are labeled as “d” or a “q”. The program developed by Harvey for the calculation of minimum energy crossing points^{30,31} has been used to find the crossing points between low spin and high spin surfaces.

3. Results and discussion.

3.1. Determination of Stationary and Crossing points in Low and High Spin PES.

The B3PW91 optimized structure of complex $[\text{MoH}_3\text{Cp}^{\text{tBu}}(\text{PMe}_3)_2]^+$, $\mathbf{1}^+$, calculated in the low spin electronic state ($\mathbf{1d}^+$) and its spin density are plotted in Figure 1. The geometrical parameters of $\mathbf{1d}^+$ are similar to the parent compound $\mathbf{1}$. The PMe_3 ligands are placed symmetrically far from Cp^{tBu} , forming a P1-Mo-P2 angle of 93.6° while the H1 hydride bisects the P1-Mo-P2 angle. If it is considered that the Cp^{tBu} ring holds one place in the coordination sphere of Mo located at the ring centroid point, the geometry of the metal centre can be considered as a distorted trigonal prism. The unpaired

electron is located in a pure $d_{x^2-y^2}$ type orbital on Mo oriented along the vertical molecular axis, without contribution from other atomic orbitals. The high spin state of this complex is not stable and no stationary point was found for the $\mathbf{1q}^+$ structure.

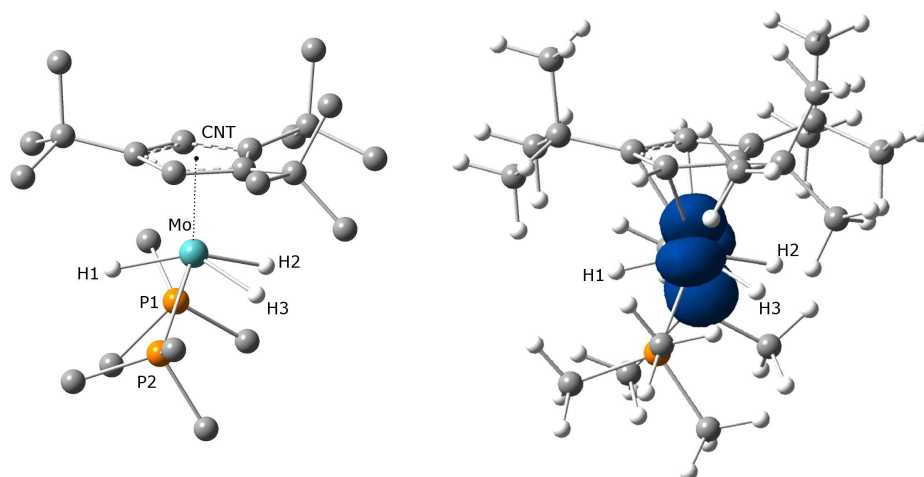


Figure 1. DFT optimized structure and spin density of $\mathbf{1d}^+$.

Once the paramagnetic 17 electron cation $\mathbf{1d}^+$ is formed, a reductive elimination of H_2 occurs yielding a monohydride specie of 15 electrons ($\mathbf{3d}^+$). This complex was identified experimentally by means of EPR spectroscopy.²¹ The analysis of the solid sample was consistent with a quartet spin state ($S=3/2$), contrary to the initial doublet state ($S=1/2$) of the starting $\mathbf{1d}^+$ compound. Therefore, a spin crossing process must take place along the reaction pathway from $\mathbf{1d}^+$ to $\mathbf{3q}^+$. In order to determine theoretically the

reaction mechanism, both spin state potential energy surfaces have been explored, searching stationary points as well as minimum energy crossing points. The study has been carried out first for a model system where the methyl groups have been replaced by hydrogen atoms followed by the full system in order to reduce the computational cost and to determine the steric effect of methyl groups. Structures calculated using the model systems are differentiated by the label “H”.

Three minima and one transition structure are found in the doublet PES while only one minimum is located on the quartet PES. Both surfaces are connected through a minimum energy intersystem crossing point **ISCdqH⁺**. All structures are shown in Figure 2, for the model system and the corresponding energetic profiles (relative to the **1d⁺** complex) are traced in Figure 3. Although the structures equivalent to **1d⁺**, **2d⁺** are not stationary points for a high spin electron configuration, single-point energy calculations using the low-spin optimized geometry have been carried out for an approximate representation of the high spin potential energy surface.

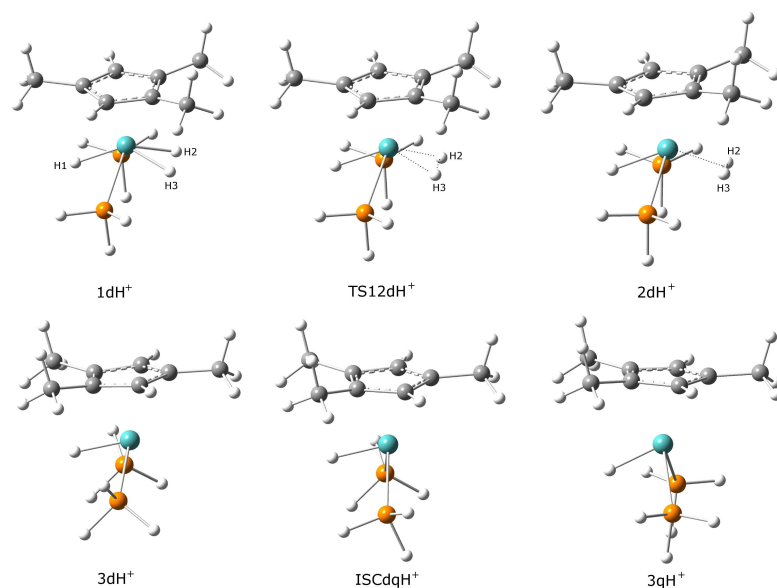


Figure 2. DFT optimized geometries of relevant structures for the model system (R=H) along the reductive elimination of H₂ from [MoH₃Cp^{Me}(PH₃)₂]⁺ complex.

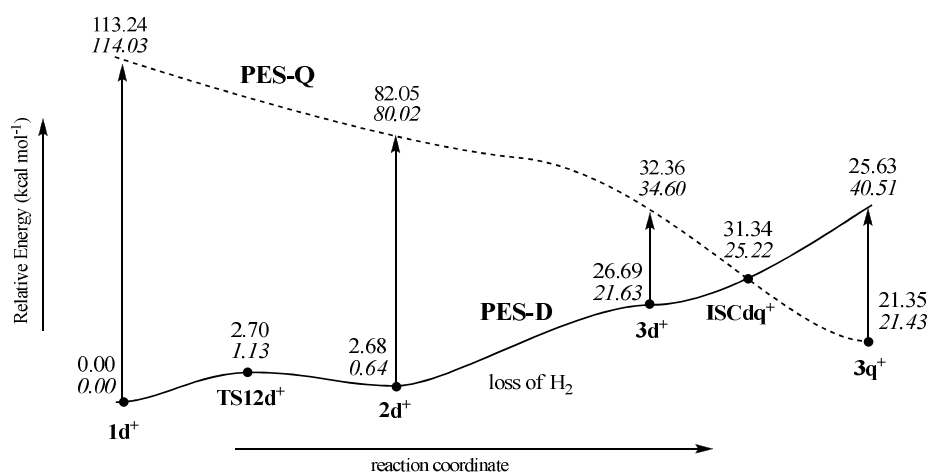


Figure 3. B3PW91 Energetic profiles relative to **1d⁺** (normal text) or **1dH⁺** (italic text) for the doublet and quartet potential energy surfaces along the reductive elimination of H₂ from [MoH₃Cp^{tBu}(PR₃)₂]⁺ (R=CH₃, H) complex.

As it is depicted in Fig. 3, the elimination reaction mechanism takes place in two steps. Initially, the trihydride specie $\mathbf{1d}^+$ crosses a very low energy barrier of $2.70 \text{ kcal mol}^{-1}$, TS12, characterized by an imaginary frequency of $561,71i \text{ cm}^{-1}$ to reach the intermediate $\mathbf{2d}^+$. This structure corresponds to the non-classical hydride with a H2-H3 distance of 0.966 \AA , corresponding to a dihydrogen complex. Previous theoretical works are in agreement with this result, pointing out that the shape of the potential energy surface between the dihydride and the dihydrogen complex is almost barrierless and that both structures may coexist³² for H2-H3 distances ranging from 0.9 to 1.6 \AA . Once the H_2 molecule has been released, both low and high spin surfaces approaches energetically and two minima are found, $\mathbf{3d}^+$ and $\mathbf{3q}^+$. Observing the geometrical parameters of both species they can be considered as two conformers connected by the tilting of the two phosphine ligands (see Figure 3), although they present different spin multiplicities. Contrary to the previous processes, the minimum on quartet PES is more stable than the minimum on doublet PES. The search of an intersystem crossing point on this part of the PES yielded a structure of minimum energy \mathbf{ISCdqH}^+ with the constraint that the geometry is the same for both electronic configurations. Provided that the crossing between both surfaces takes place via spin-orbit coupling, the energy barrier is relatively low and the process may occur spontaneously.

3.2. Analysis of the Electronic and Steric aspects of low spin and high spin configurations of $[\text{MoH}_3\text{Cp}^{\text{tBu}}(\text{PMe}_3)_2]^+$ complex.

Once the PESs for both electronic states have been determined, an explanation on the process has to be achieved using MO arguments. Frontier orbitals (114-116) of 3d^+ and 3q^+ are nearly identical although the electron occupation is different (see Figure 4). All three molecular orbitals are pure non-bonding d type (d_{xz} , $d_{x^2-y^2}$, d_z^2) with almost negligible contribution from other atomic orbitals. Interestingly, the d_{xz} and d_z^2 orbitals are oriented in the direction of the incoming/leaving H_2 molecule.

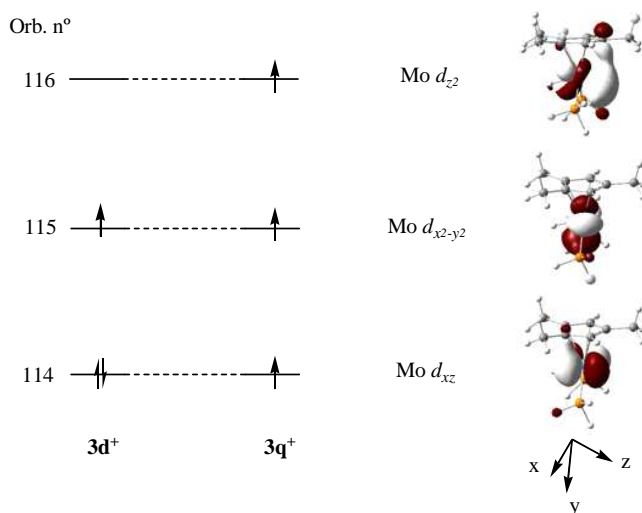


Figure 4. Molecular Orbital diagram of 3d^+ y 3q^+

In the low spin state, the d_z^2 is an empty orbital which can act as an electrophile while in the high spin state the d_z^2 orbital is partially occupied

loosing such character. If the interaction with a H₂ molecule is considered, the resulting molecular orbitals of complex **2d**⁺ will be stabilized for the **3d**⁺ complex due to the formation of two bonding orbitals doubly occupied leading to a stable dihydrogen complex (see Figure 5). Orbitals 114 and 116 present the adequate orientation and electron occupation to interact with orbitals σ and σ^* of H₂ molecule leading to specie **2d**⁺ with bonding MOs 114 and 115, and antibonding MOs 117 and 118. On the other hand, the interaction of the high spin complex with H₂ would lead to the occupation of an antibonding orbital with one electron. This electronic configuration is very unstable and the dihydrogen complex does not exist for the high-spin state. The **3d**⁺ orbital 115 ($d_{x^2-y^2}$) does not participate in the interaction with H₂ due to its orientation.

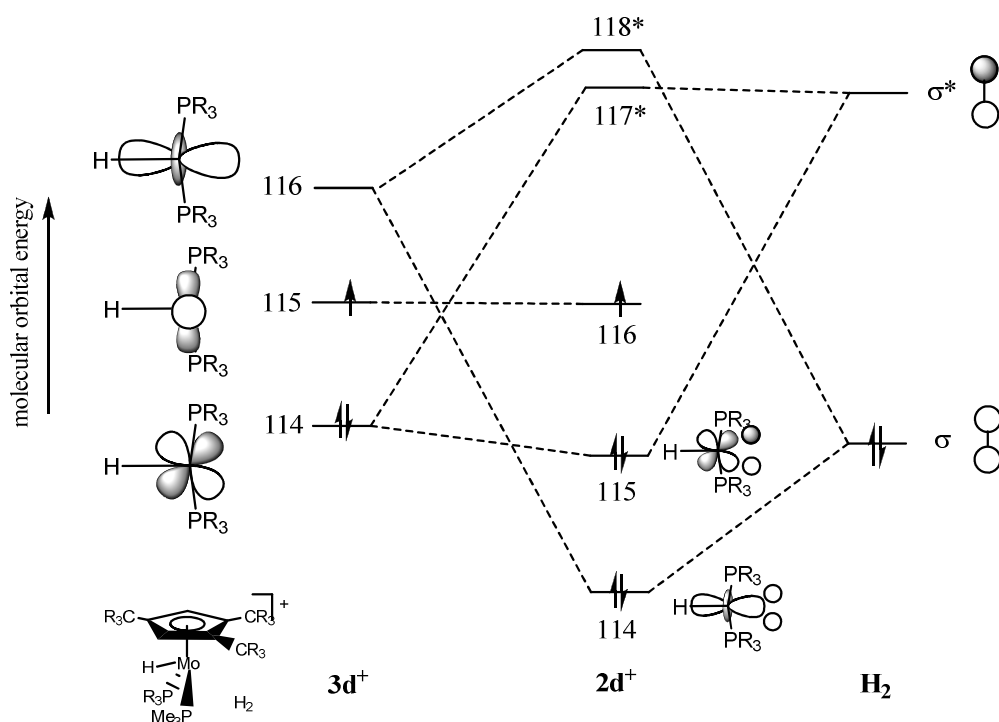


Figure 5. Schematic interaction Molecular Orbital diagram for $3d^+$ (left) y H_2 (right) to form $2d^+$ (centre).

Therefore, reactivity of 3^+ towards H_2 can be only possible in its low spin electronic state due to the fact that the electrophilic character of a complex may be inverted for its high spin configuration, leading to different reactivity patterns. However, one question remains and it is related with the reasons of the higher stability of $3q^+$ compared to $3d_+$.

In order to analyze the steric effects of $3q^+$ and $3d^+$ complexes, the results obtained with the real ($R=CH_3$) and model ($R=H$) systems will be compared

(see Figure 6). Although, the surfaces for CH_3 and H substituents are basically identical, the relative energy of $\mathbf{3d}^+$ and the crossing point $\text{ISCd}\mathbf{q}^+$ shows an important difference. While for the real system $\mathbf{3d}^+$ is $26.69 \text{ kcal mol}^{-1}$ less stable than $\mathbf{1d}^+$, for the model system $\mathbf{3dH}^+$ lies $21.63 \text{ kcal mol}^{-1}$. Correspondingly, the $\text{ISCd}\mathbf{q}^+$ for the real system is higher in energy and for the model system, 31.34 and $25.22 \text{ kcal mol}^{-1}$, respectively. These results show that steric effects are small for $\mathbf{3q}^+$ but they must play a role of about $5\text{-}6 \text{ kcal mol}^{-1}$ for the ISC , $\mathbf{3d}^+$ and the other stationary points.

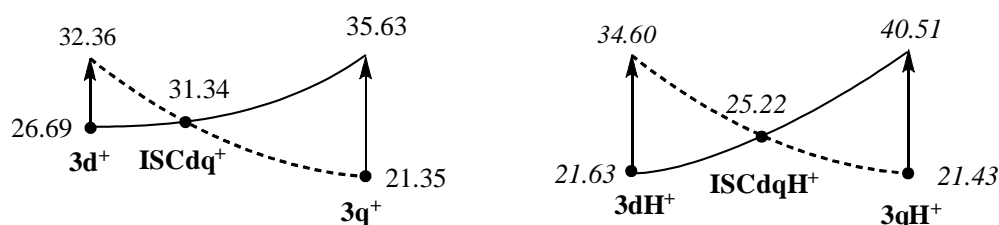


Figure 6. Relative energetic profiles (in kcal/mol) with respect to $\mathbf{1d}^+$ or $\mathbf{1dH}^+$ of doublet (solid line) and quartet (dash line) PES for $\mathbf{3d}^+$ and $\mathbf{3q}^+$ species including the crossing points.

Analyzing the geometrical changes of the part of the PES connecting $\mathbf{3d}^+$ and $\mathbf{3q}^+$ across $\text{ISCd}\mathbf{q}^+$ the main variation is observed in the position of phosphine ligands. Therefore, a coordinate reaction can be defined connecting $\mathbf{3d}^+$, $\text{ISCd}\mathbf{q}^+$ and $\mathbf{3q}^+$ by the tilting angle associate to rotation of phosphines along the vertical axis given by the Mo atom and the ring centroid (see Figure 7).

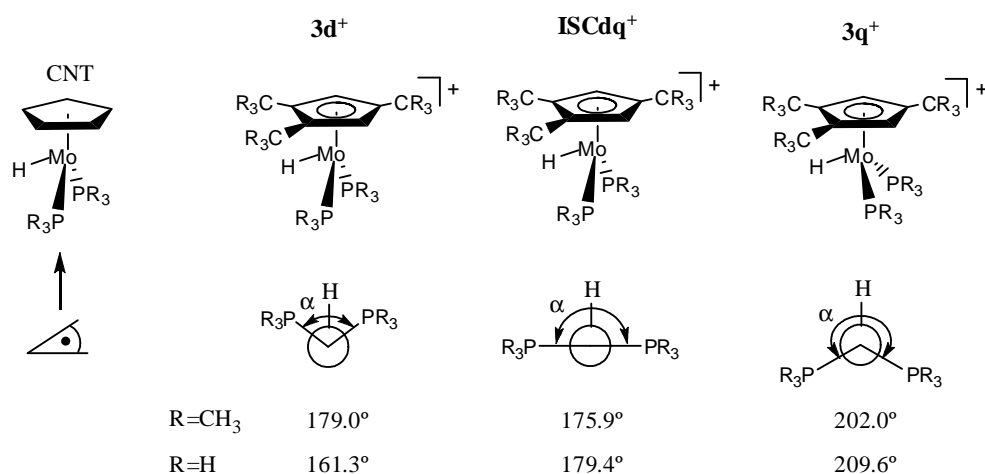


Figure 7. Definition of tilt angle α for $3d^+$, $ISCdq^+$ and $3q^+$ complexes.

It can be considered that the model system does not suffer steric hindrance, and the angle α varies from 161.3° to 209.6° . For the $3d^+$ complex the phosphine ligands are very close each other and some steric repulsion may exist. This geometrical change can be explained considering the exchange repulsion between the lone pair at the Mo d_{xz} orbital (114) and phosphine ligands for the $3d^+$ complex. For the high spin configuration, there is no such lone pair, because there is one electron in 114 and 116 orbitals. For the real system, the α angle ranges between 179.0° and 202.0° . Again, the lone pair at the d_{xz} orbital repels the phosphine ligands to a more packed conformation. However, the bulky methyl groups at phosphine ligands lead to a steric strain

for the $3d^+$ complex and all other complexes with low spin electron configuration.

4. Conclusions

A theoretical study on the reductive elimination of H_2 from a $[MoH_3Cp^{tBu}(PMe_3)_2]^+$ complex has been carried out pointing out the key role of two-state reactivity. The complex $[MoHCp^{tBu}(PMe_3)_2]^+$ has a quartet ground state which is inert towards H_2 addition, but there is a low lying doublet state highly electrophile. The existence of an ISC point allows the crossing between both surfaces and opens new chemical reactivity for a, in principle, rather inert complex. Electronic structure has been rationalized using molecular orbital interaction diagrams while insights into steric hindrance have been obtained replacing the bulky methyl groups of phosphine ligands by hydrogen atoms.

5. ACKNOWLEDGMENTS.

The financial support of the Spanish Ministerio de Ciencia e Innovación (Grants CTQ2009-14629-C02-02), The authors also are grateful to the Servei d'Informàtica, Universitat Jaume I for generous allotment of computer time.

6. SUPPORTING INFORMATION PARAGRAPH

Complete reference for Gaussian 03; list of Cartesian coordinates of all DFT optimized species. And thermochemical data calculated at B3PW91 level for all species. This material is available free of charge via the Internet at

<http://pubs.acs.org>.

7. References

- (1) Bianchini, C.; Peruzzini, M. In *Recent Advances in Hydride Chemistry*; Elsevier Science Bv: Amsterdam, 2001, p 271-297.
- (2) Dedieu, A. *Transition Metal Hydrides*; VCH: Weinheim, 1992.
- (3) Parshall, G. W. *Homogeneous Catalysis: The Applications and Chemistry of Catalysis by Soluble Transition Metal Complexes*; Wiley: New York, 1980.
- (4) Foerster, S.; Stein, M.; Brecht, M.; Ogata, H.; Higuchi, Y.; Lubitz, W. *Journal of the American Chemical Society* 2003, *125*, 83-93.
- (5) Igarashi, R. Y.; Laryukhin, M.; Dos Santos, P. C.; Lee, H. I.; Dean, D. R.; Seefeldt, L. C.; Hoffman, B. M. *Journal of the American Chemical Society* 2005, *127*, 6231-6241.
- (6) Mejia-Rodriguez, R.; Chong, D. S.; Reibenspies, J. H.; Soriaga, M. P.; Darensbourg, M. Y. *Journal of the American Chemical Society* 2004, *126*, 12004-12014.
- (7) Singleton, M. L.; Bhuvanesh, N.; Reibenspies, J. H.; Darensbourg, M. Y. *Angewandte Chemie-International Edition* 2008, *47*, 9492-9495.
- (8) Poli, R. *Accounts of Chemical Research* 1997, *30*, 494-501.
- (9) Poli, R. *Recent Advances in Hydride Chemistry* 2001, 139-188.
- (10) Ryan, O. B.; Tilset, M.; Parker, V. D. *Journal of the American Chemical Society* 1990, *112*, 2618-2626.
- (11) Smith, K. T.; Romming, C.; Tilset, M. *Journal of the American Chemical Society* 1993, *115*, 8681-8689.
- (12) Pleune, B.; Morales, D.; Meunier-Prest, R.; Richard, P.; Collange, E.; Fettingner, J. C.; Poli, R. *Journal of the American Chemical Society* 1999, *121*, 2209-2225.
- (13) Skagestad, V.; Tilset, M. *Journal of the American Chemical Society* 1993, *115*, 5077-5083.
- (14) Pleune, B.; Poli, R.; Fettingner, J. C. *Journal of the American Chemical Society* 1998, *120*, 3257-3258.
- (15) Poli, R.; Baya, M.; Meunier-Prest, R.; Raveau, S. *New Journal of Chemistry* 2006, *30*, 759-773.

-
- (16) Pedersen, A.; Tilset, M. *Organometallics* 1994, *13*, 4887-4894.
 - (17) Zlota, A. A.; Tilset, M.; Caulton, K. G. *Inorganic Chemistry* 1993, *32*, 3816-3821.
 - (18) Fettinger, J. C.; Kraatz, H. G.; Poli, R.; Quadrelli, E. A.; Torralba, R. C. *Organometallics* 1998, *17*, 5767-5775.
 - (19) Quadrelli, E. A.; Kraatz, H. B.; Poli, R. *Inorganic Chemistry* 1996, *35*, 5154-5162.
 - (20) Quadrelli, E. A.; Poli, R. *Organometallics* 1998, *17*, 5776-5781.
 - (21) Baya, M.; Houghton, J.; Daran, J. C.; Poli, R. *Angewandte Chemie-International Edition* 2007, *46*, 429-432.
 - (22) Baya, M.; Houghton, J.; Daran, J. C.; Poli, R.; Male, L.; Albinati, A.; Gutman, M. *Chemistry-a European Journal* 2007, *13*, 5347-5359.
 - (23) Kubas, G. J. *Metal Dihydrogen and s-Bond Complexes*; Kluwer Press: New York, 2001.
 - (24) Kubas, G. J. *Chemical Reviews* 2007, *107*, 4152-4205.
 - (25) Kubas, G. J.; Ryan, R. R.; Swanson, B. I.; Vergamini, P. J.; Wasserman, H. J. *Journal of the American Chemical Society* 1984, *106*, 451-452.
 - (26) Heinekey, D. M.; Lledos, A.; Lluch, J. M. *Chemical Society Reviews* 2004, *33*, 175-182.
 - (27) Jessop, P. G.; Morris, R. H. *Coordination Chemistry Reviews* 1992, *121*, 155-284.
 - (28) Brammer, L.; Howard, J. A. K.; Johnson, O.; Koetzle, T. F.; Spencer, J. L.; Stringer, A. M. *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* 1991, 241-243.
 - (29) Gelabert, R.; Moreno, M.; Lluch, J. M.; Lledos, A.; Heinekey, D. M. *Journal of the American Chemical Society* 2005, *127*, 5632-5640.
 - (30) Harvey, J. N.; Poli, R.; Smith, K. M. *Coordination Chemistry Reviews* 2003, *238*, 347-361.
 - (31) Poli, R.; Harvey, J. N. *Chemical Society Reviews* 2003, *32*, 1-
 - (32) Barea, G.; Esteruelas, M. A.; Lledos, A.; Lopez, A. M.; Tolosa, J. I. *Inorganic Chemistry* 1998, *37*, 5033-5035.

Publicación 5 (En preparación)

**A Density Functional Theory Study of the Spin-State
Dependency with the Folding angle in Molybdenum Dithiolene
Complexes**

Juan Andrés ^{a*}, Victor Polo ^{b,c*}, Ederley Velez ^a

^a Departament de Química Física i Analítica, Universitat Jaume I, Av. Sos
Baynat s/n, 12071 Castelló, Spain

^b Instituto de Biocomputación y Física de los Sistemas Complejos (BIFI),
Edificio Cervantes, Corona de Aragón 42, Zaragoza 50009, Spain

^c Departamento de Química Orgánica y Química Física, Universidad de
Zaragoza, c/ Pedro Cerbuna s/n, 50009 Zaragoza, Spain

E-mail: andres@qfa.uji.es, vipolo@unizar.es

RECEIVED DATE:

Abstract

The electronic structure of ground and excited states for the neutral, anionic and dianionic model systems: MoO₂(bdt), Mo(O)(S)(bdt) and MoS₂(bdt) (bdt=1,2-benzenedithiolate), have been studied by density functional theory calculations for a range of fold angles (100–180°), i.e. the angle between the S–Mo–S and S–C–C–S planes of the dithiolate ligand. A

detailed analysis of the molecular orbitals point out that the folding of the dithiolene ligand enables/disables orbitals interactions involving stabilization/destabilization of the occupied molecular orbitals of higher energy formed by combinations of the d orbitals of Mo with the system- π of dithiolene ligand. Crossing points between the ground and first excited electronic state have been characterized in the case in which Mo presents oxidation states (IV) and (VI) but not in state (V). This behaviour opens the door to the presence of two state reactivity processes in these Mo mononuclear complexes with a dithiolene ligand

1. Introduction

Molybdenum, Mo, is present in the active center of a broad range of enzymes catalyzing redox reactions and they are of great importance in the carbon, sulphur, and nitrogen metabolism¹ as well as in the more exotic arsenic, selenium and chlorine metabolism². It is well known that the cofactor molybdopterin³ (also named pyranopterin-dithiolate⁴, pterindithiolene⁵, opterin-eno-dithiolate⁶) is a common structural feature of mononuclear Mo-containing enzymes^{1, 2, 7}. One or two of them of these ligands, depending of the enzyme family¹, are coordinated to Mo located in the active site.

The importance of the electronic structure of these metal complexes and their corresponding chemical reactivity is increasingly recognized, due to they play a key role by acting as an electronic buffer during electron transfer

reactions⁸ and by modulating the redox potential of the active site^{1, 9-11}. Previous structural studies of model molybdenum complexes¹²⁻¹⁴ have shown that the variation of fold angle of the five-membered dithiolate chelated ring (electron-rich) along S...S vector toward metal, like is showing in fig. 1, yields a better π -overlap of empty tipe- d_{xy} orbital of Mo with p orbital of sulfur and therefore provides a better electron transfer path, leading to the stabilization of the compound¹²⁻¹⁴. Such a participation in redox processes is accompanied by structural changes of dithiolate ligand, for instance, the C=C bond length is increased if the metal is oxidized, because electron density is pushed towards the metal, while the C-S bond is shortened.

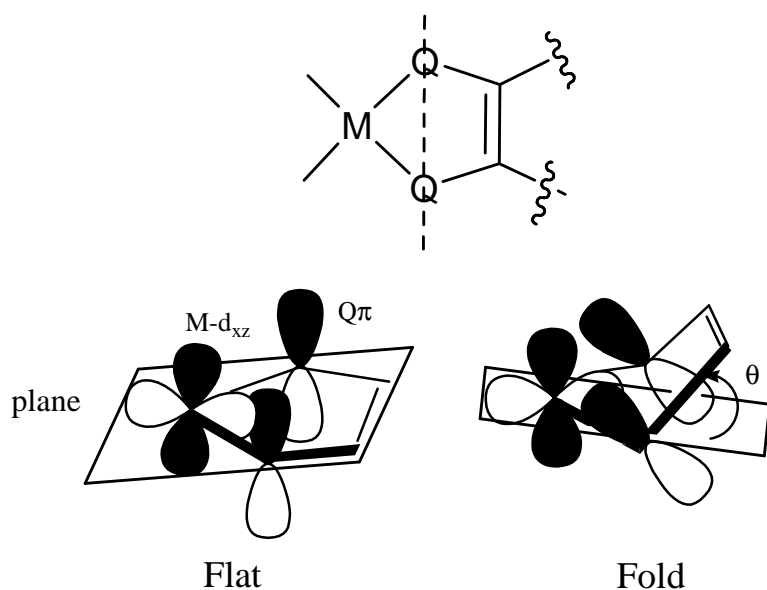
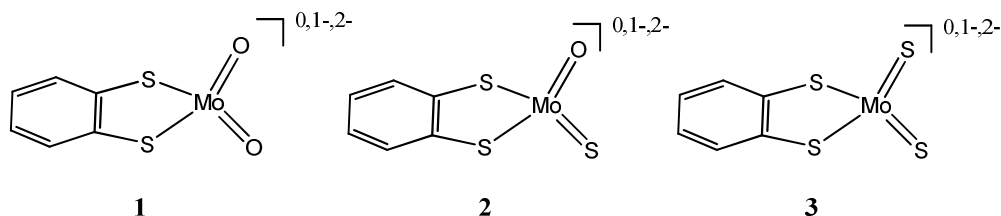


Figure 1. Fold angle θ in dithiolate ligands.

Lauher and Hoffmann¹⁵ first explained that the variation in fold angle for $\text{Cp}_2\text{M}(\text{dithiolate})$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Mo}$ y $\text{Cp} = \eta^5\text{-cyclopentadienyl}$) is caused by the occupancy of the metal d orbital in the equatorial plane (M-d_{xz}) with respect to the dithiolate ligand. This orbital is empty for the folded d^0 (Ti) case and filled for the more nearly planar d^2 (Mo) case. The observed folding for the Ti d^0 systems could facilitate interaction of the filled S_π orbitals with the empty M_{ip} orbital, similar to the diagram shown in figure 1. In contrast, for the d^2 metal system the fold angle in the solid state is 9.0° ¹⁶. Specifically in the molybdenum enzymes, the dithiolate folding effect may be important in stabilization of structures with multiple oxidation states and it could play a key in the molecular mechanism of the electron transfer or/and oxygen atom transfer reactions. Dithiolate folding can also modify the electropositive nature of the metal center by varying the overlap of sulfur lone pair with the metal in-plane orbital. This orbital interaction acts as a "buffer" electronic modulating the reactivity of the complex¹⁷.

The value of the fold angle is dependent of the number of electrons in the metal, suggesting a different stabilization for diverse electronic configurations it is indicative of the possible occurrence of spin inversion processes. For model compounds of molybdenum mononuclear systems, a systematic study was carried out to know as the fold angle affects the energies of the of high and low states spin for different oxidation states of Mo. The selected model systems are the neutral, anionic and dianionic species as

shown in figure 2, in which the dithiolate ligand is 1,2-benzenedithiolate (bdt; $S_2C_6H_4^{2-}$) and the remaining two ligands coordinated to Mo can be oxygen and/or sulphur in the apical positions (see Scheme 1).



Scheme 1. Molybdenum dithiolene complexes studied in this work.

As the catalytic cycle of the Mo enzymes involves different oxidation states of Mo and as the nature of the dithiolate ligand can vary among the enzymes, systematic theoretical studies of the electronic structure and influence of the dithiolate fold angle is of interest. Thus, neutral, anionic and dianionic species has selected to represent the VI, V and VI oxidation states of Mo, respectively. In addition, most of the studies cited above used computational methods to aid in the investigation of the electronic structure of the dithiolate complexes. These studies were, however, limited to calculations on the ground state. In this work we present a computational study of the electronic structure of the ground and first excited states by means of density functional theory (DFT) and the possibility of the presence of crossing points between them has been analyzed.

1. Computational Details and Model Systems

All calculations were carried out using the Gaussian03 program¹⁸. The commonly used B3LYP functional¹⁹⁻²¹ is employed in combination with the 6-31G(d,p) basis set for S, O, C, and H atoms²² and the effective core potentials (ECP) of Stuttgart RSC 1993 on Mo atoms²³. Full geometry optimizations were performed followed by analytical calculation of frequencies to determine the nature of the stationary point. DFT is general enough and can predict spin-state energy differences fairly reliably²⁴⁻³⁰.

1. Results and Discussion

1.1. Geometrical and Energetical Features of Low-spin, High-spin States and Their Crossing.

The optimized geometries of all species $\mathbf{1}^{0,1-2-}$, $\mathbf{2}^{0,1-2-}$, $\mathbf{3}^{0,1-2-}$ considering both low spin and high spin lead to stable complexes with an slight amount of spin contamination due to the use of unrestricted open shell methodology (see Table 1). In all cases, the low spin structure is more stable than high spin. The energetic differences between both states are around 20 kcal mol⁻¹, except for compounds negatively charged of Mo(V) in which the energetic difference is larger: 62.19, 40.72, 36.04 kcal mol⁻¹ to $\mathbf{1}^-$, $\mathbf{2}^-$, $\mathbf{3}^-$, respectively. The search of minimum energy intersystem crossing points (MECP) was carried out using Harvey's program³¹ and points where found in all PES singlet (S) and triplet

(T) whose values are shown in table 1. For the neutral species Mo(VI) the energy of ISC is near to triplet structure, but for dianionic Mo(IV) species the ISC are 18.41, 7.28 and 4.34 kcal mol⁻¹ above of its triplet state to **1**²⁻, **2**²⁻, **3**²⁻, respectively.

Table 1. Total energies (in a.u.), $\langle S^2 \rangle$, lowest frequency (cm⁻¹) and relative values minimal energy respect to singlet state ΔE (in kcalmol⁻¹), calculated at B3LYP/Stuttgart-6-31G(d,p) for **1**^{0,1,2-}, **2**^{0,1,2-}, **3**^{0,1,2-} at low and high spin and the ISC.

	SEP	E	$\langle S^2 \rangle$	Freq	ΔE
1	S	-1246.2200	0.00	67.3	0.00
	T	-1246.1831	2.01	44.7	23.16
	ISC	-1246.1824			23.44
1 [·]	D	-1246.3182	0.76	13.0	0.00
	Q	-1246.2191	3.77	30.8	62.19
1 ²⁻	S	-1246.2328	0.00	64.4	0.00
	T	-1246.1894	2.01	21.0	27.20
	ISC	-1246.1601			44.61
2	S	-1469.1921	0.00	48.6	0.00
	T	-1469.1604	2.01	40.7	19.84
	ISC	-1469.1494			20.44
2 [·]	D	-1469.2970	0.76	33.4	0.00
	Q	-1469.2321	3.76	38.7	40.72
2 ²⁻	S	-1469.2287	0.00	48.2	0.00
	T	-1469.2004	2.01	29.3	17.74
	ISC	-1469.1889			24.02
3	S	-1892.1641	0.00	44.1	0.00
	T	-1892.1379	2.02	49.6	17.04
	ISC	-1892.1364			17.94
3 [·]	D	-1892.2719	0.77	14.1	0.00
	Q	-1892.2144	3.77	41.7	36.04
3 ²⁻	S	-1892.2108	0.00	43.4	0.00
	T	-1892.1918	2.02	28.3	11.92
	ISC	-1892.1849			16.27

In table 2 are reported the key geometric parameters. It interesting notes that all high spin species have a dihedral angle θ (1234) $\sim 180^\circ$, whereas in low spin this angle can be folding until 123.6° for compound **1** (see Figure 1). In

addition, other correlations can be observed such as, the distances $d(\text{Mo-Q6})$ and the angle $\alpha(\text{Q6MoQ7})$ increase with decreasing the oxidation state of Mo. Comparing the C=C and Mo-S distances in low spin complexes, it can be observed that reducing the oxidation number of metal leads to a decrease of the distances C=C and Mo-S in all studied structures.

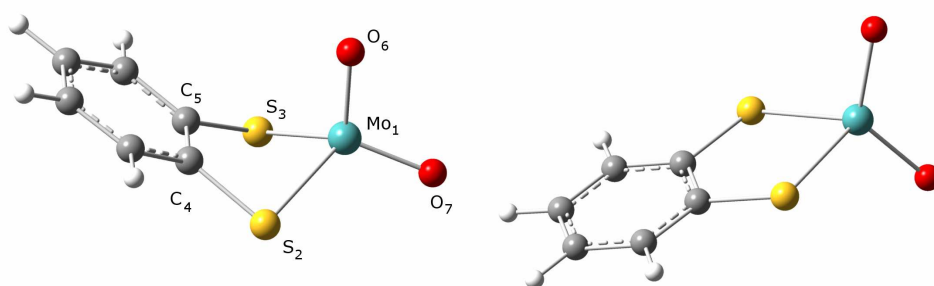


Figure 1. Optimized structure of 1 in singlet state (left) and triplet state (right). The labels of atoms are showed.

Table 2. Main geometrical parameters calculated at B3LYP/Stuttgart-6-31G(d,p) to $\mathbf{1}^{0,1,2-}$, $\mathbf{2}^{0,1,2-}$, $\mathbf{3}^{0,1,2-}$ compounds in the low and high spin and ISC. Distances in Å and angles in °.

		$d(\text{Mo}-\text{O}_6)$	$d(\text{Mo}-\text{S}_2)$	$d(\text{C}_4=\text{C}_4)$	$a(\text{O}_6\text{MoO}_7)$	$\theta(1234)$
1	S	1.712	2.348	1.429	111.8	123.6
	T	1.719	2.466	1.444	117.0	180.0
	ISC	1.718	2.444	1.440	116.2	172.0
1⁻	D	1.736	2.423	1.411	114.8	179.9
	Q	1.742	2.412	1.449	124.4	180.0
1²⁻	S	1.767	2.442	1.414	120.4	180.0
	T	1.733	2.438	1.413	116.3	180.0
	ISC	1.767	2.442	1.414	100.4	128.8
2	S	1.696	2.343	1.428	111.6	126.3
	T	1.706	2.437	1.439	117.0	177.0
	ISC	1.704	2.424	1.434	114.9	173.4
2⁻	D	1.719	2.404	1.412	114.7	162.6
	Q	1.724	2.464	1.418	114.8	178.4
2²⁻	S	1.732	2.414	1.414	118.6	174.6
	T	1.746	2.496	1.427	111.7	162.3
	ISC	1.749	2.448	1.432	106.4	146.4
3	S	2.137	2.332	1.431	112.4	124.2
	T	2.147	2.403	1.432	116.0	180.0
	ISC	2.146	2.392	1.429	114.1	168.6
3⁻	D	2.167	2.388	1.411	114.4	171.7
	Q	2.246	2.396	1.417	104.0	180.0
3²⁻	S	2.211	2.382	1.413	118.3	180.0
	T	2.244	2.444	1.424	112.4	180.0
	ISC	2.264	2.486	1.432	108.4	144.4

To understand this dependence of the angle θ , the variation of the energy for both spin states with the angle θ has been carried using partial optimizations from 100° to 180° taking increments of 5° and relaxing all other geometric variables. In Figure 2 the partial optimizations of $\mathbf{1}^{0,1,2-}$ are plotted, the results for the other complexes $\mathbf{2}^{0,1,2-}$, $\mathbf{3}^{0,1,2-}$ are shown in the supplementary information. The ISCs found are included in the figure to indicate the location of the crossing point between surfaces. The values shown are relative to the minimum energy obtained at the low spin state.

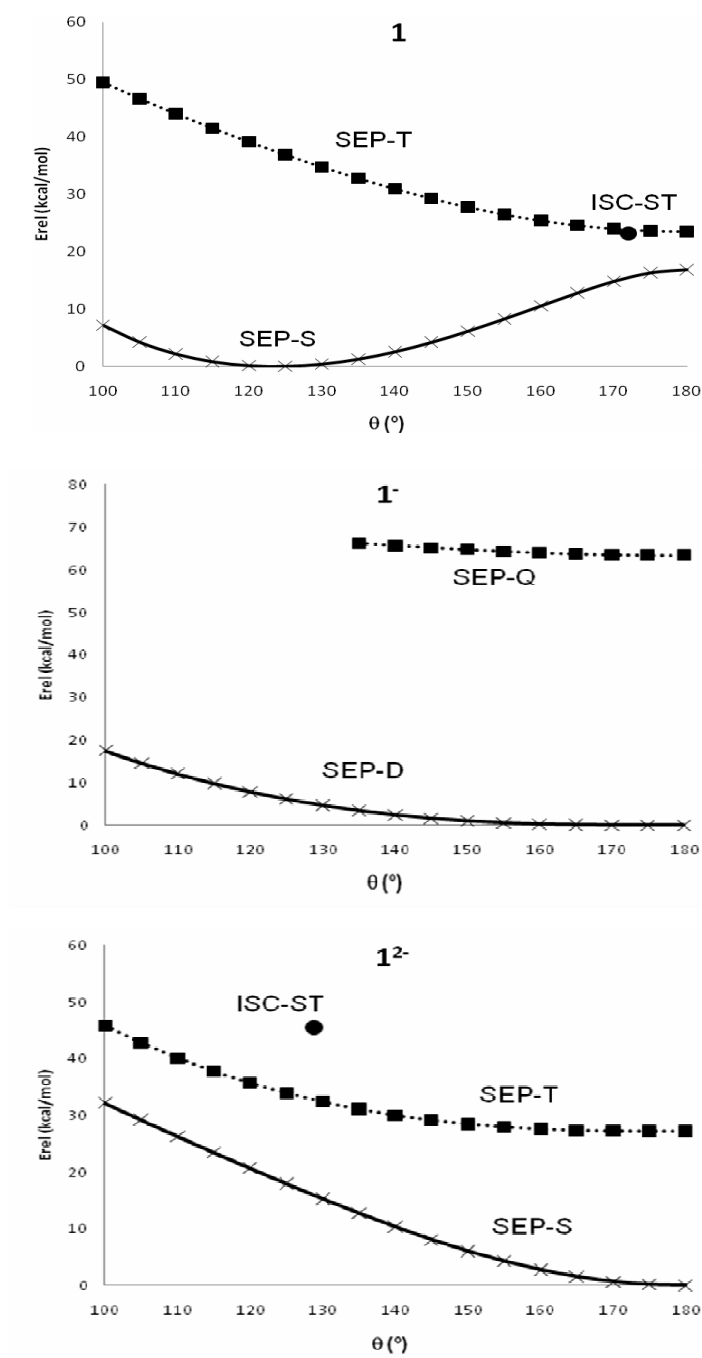


Figure 2. Part of the potential energy surface in low and high spin for fixed values of the θ angle. Energies relative (in kcal mol⁻¹) to the minimum in the low-spin state.

The curves are similar for all three systems studied, **1**, **2** and **3**, at the respective total charge. For the highest oxidation state, Mo(VI), it can be observed that the minimum energy on the low spin surface (singlet) is achieved for a packed conformation around 125° and the planar rearrangement corresponds to a transition structure with an energy barrier of $\sim 15 \text{ kcal mol}^{-1}$ with C_{2v} symmetry. The shape of high-spin curve is opposite to the low spin, the minima is found for $\theta=180^\circ$ and the energy increases while decreasing fold angle. The ISC are localized around θ equals 180° and it may be accessed for low spin complexes due to external factors (steric) folding angle because it is located at $23.44 \text{ kcal mol}^{-1}$.

Curves of complexes with oxidation state Mo(V) are different from the previous case. Both low-spin and high-spin curves are nearly parallel and with a large energetic difference and, therefore, the crossing between them is very unlikely. For both curves, the minimum energy takes place for θ equals 180° and the energetic variation with regard to θ is relatively small. When the complex is formed by Mo(IV) the situation is different from previous cases. Now, the minimum of both PES-S and PES-T are found for θ equals 180° . However, it can be observed that the energetic variation with respect to θ is much more pronounced for the singlet than for the triplet, and an ISC point can be determined for θ of 128.8° .

1.2. Analysis of the electronic structure

The geometrical and energetic results found in the previous section can be rationalized by analyzing the electronic structure. In Figure 3, the frontier molecular orbitals of 1 are correlated for the packed conformation (C_s symmetry, $\theta = 120^\circ$) and for the planar structure (C_{2v} symmetry, $\theta = 180^\circ$). It can be seen that $1a''$ orbital remains at the same energetic value independent of θ value. On the other hand, the $1a'$ molecular orbital presents some amount of bonding character between dithiolene and molybdenum for C_s symmetry, but when the C_{2v} symmetry is adopted, there is only contribution from dithiolene ligand. The vacant orbitals $2a'$ and $2a''$ are formed mainly by d Mo orbitals with some small contribution from the doubly bonded ligands and these orbitals are stabilized for the planar structure of C_{2v} symmetry. Consequently, for Mo(IV) complex, the packed structure is stabilized with respect to the planar one. When the high spin state of the Mo(IV) complex is considered, the destabilization of the $1a''$ orbital is overruled by the stabilization of the $2a'$ orbital (both partially occupied) when θ goes from 120° to 180° and the minimum energy corresponds to $\theta = 180^\circ$.

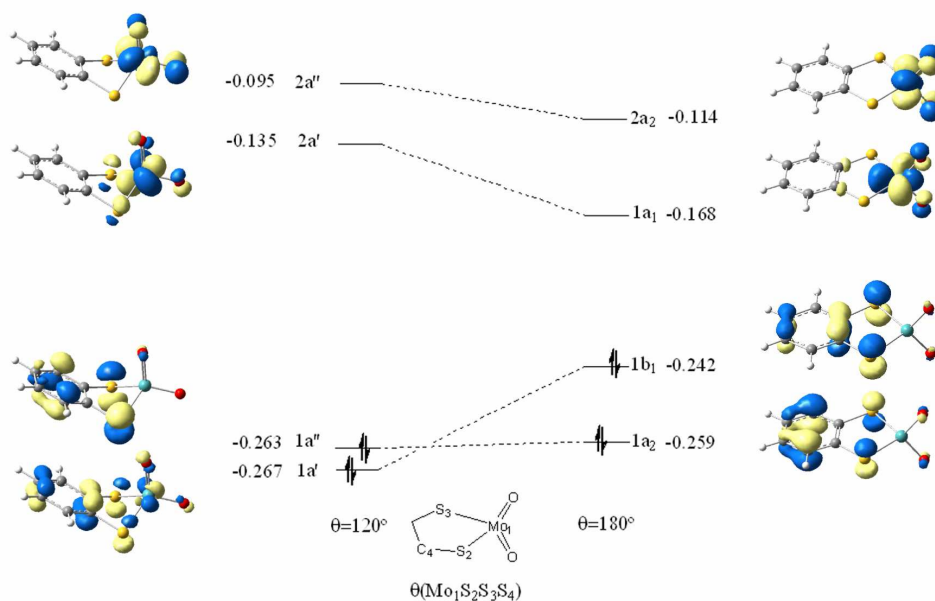


Figure 3. Correlation of Molecular Orbital diagrams for the C_s and C_{2v} structures of Molybdenum(IV)-dithiolene complex 1.

The situation is rather different for the Mo(V) complex. Now, the $2a'$ orbital (as well as the $1a_1$) are partially occupied. Consequently, distortion of θ from 120° to 180° leads to a destabilization of the doubly occupied $1a'$ and to a stabilization of the singly occupied $2a'$ orbital. The net result is the smooth variation of energy observed in Figure 2. The high spin curve follows the same trend, but $2a''$ and $2a_2$ are also partially occupied. The behavior of Mo(VI) dithiolene complex can be also explained by Figure 3. The two extra electrons are placed at the $2a'$ orbital, in the low spin state, or one at $2a'$ and the other at $2a''$ for the high-spin state. Both orbitals are stabilized for the

planar rearrangement and, consequently, the minimum in both curves will be found at $\theta = 180^\circ$.

2. Conclusions

In summary, the theoretical results presented here, indicate that the Mo complex acts as a scaffold for the dithiolate ligand and the fold angle (the angle between the S–Mo–S and S–C–C–S planes of the dithiolate ligand) may play key roles in modulating the active site redox potential, facilitating the electron transfer regeneration, and affecting the type of reactions catalyzed by Mo family enzymes. For the Mo oxidation states (IV) and (VI), a crossing point between the ground and first excited electronic state is accessible, which allows for a spin inversion process. The energetic values of the frontier molecular orbitals for the planar and packed rearrangement of the dithiolene ligand are strongly dependent of the folding angle, and depending on their occupation, the low spin and high spin potential energy surfaces can be very far each other or they may cross, opening the way to new catalytic processes.

3. Acknowledgements.

The financial support of the Spanish Ministerio de Ciencia e Innovación (Grants CTQ2009-14629-C02-02), as well as by Fundació Caixa Castelló-Bancaixa (Projects: ref. 07I429, P1•1B2008-37 and ref. 08I437). The authors

also are grateful to the Servei d'Informàtica, Universitat Jaume I for generous allotment of computer time.

4. Supporting Information paragraph.

List of Cartesian coordinates of all DFT optimized species. And thermochemical data calculated at B3LYP level for all species. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

5. References

1. Hille, R., The Mononuclear Molybdenum Enzymes. *Chemical Reviews* **1996**, 96, (7), 2757-2816.
2. Garner, C. D.; Banham, R.; Cooper, S. J.; Davies, E. S.; Stewart, L. J., Enzymes And Proteins Containing Molybdenum Or Tungsten. *Handbook On Metalloproteins* **2001**, 1023-1090.
3. Rajagopalan, K. V.; Johnson, J. L., The Pterin Molybdenum Cofactors. *Journal Of Biological Chemistry* **1992**, 267, (15), 10199-10202.
4. Enemark, J. H.; Cooney, J. J. A., Synthetic Analogues And Reaction Systems Relevant To The Molybdenum And Tungsten Oxotransferases. *Chemical Reviews* **2004**, 104, (2), 1175-1200.
5. Lorber, C.; Donahue, J. P.; Goddard, C. A.; Nordlander, E.; Holm, R. H., Synthesis, Structures, And Oxo Transfer Reactivity Of Bis(Dithiolene)Tungsten(IV,VI) Complexes Related To The Active Sites Of Thungstoenzymes. *Journal Of The American Chemical Society* **1998**, 120, (32), 8102-8112.
6. Stiefel, E. I., Chemical Keys To Molybdenum Enzymes. *Journal Of The Chemical Society-Dalton Transactions* **1997**, (21), 3915-3923.
7. Sigel, A.; Sigel, H., *Metals Ions In Biological System: Volume 39: Molybdenum And Tungsten: Their Roles In Biological Processes: (Metal Ions In Biological Systems)* New York, 2002; Vol. 39, P Pp. 1023-1090.
8. Westcott, B. L.; Gruhn, N. E.; Enemark, J. H., Evaluation Of Molybdenum-Sulfur Interactions In Molybdoenzyme Model Complexes

- By Gas-Phase Photoelectron Spectroscopy. The "Electronic Buffer" Effect. *Journal Of The American Chemical Society* **1998**, 120, (14), 3382-3386.
9. Inscore, F. E.; Mcnaughton, R.; Westcott, B. L.; Helton, M. E.; Jones, R.; Dhawan, I. K.; Enemark, J. H.; Kirk, M. L., Spectroscopic Evidence For A Unique Bonding Interaction In Oxo-Molybdenum Dithiolate Complexes: Implications For Sigma Electron Transfer Pathways In The Pyranopterin Dithiolate Centers Of Enzymes. *Inorganic Chemistry* **1999**, 38, (7), 1401-1410.
 10. Helton, M. E.; Kirk, M. L., A Model For Ferricyanide-Inhibited Sulfite Oxidase. *Inorganic Chemistry* **1999**, 38, (20), 4384-+.
 11. Helton, M. E.; Gruhn, N. E.; Mcnaughton, R. L.; Kirk, M. L., Control Of Oxo-Molybdenum Reduction And Ionization Potentials By Dithiolate Donors. *Inorganic Chemistry* **2000**, 39, (11), 2273-2278.
 12. Dhawan, I. K.; Enemark, J. H., EPR Studies Of Oxo-Molybdenum(V) Complexes With Sulfur Donor Ligands: Implications For The Molybdenum Center of Sulfite Oxidase. *Inorganic Chemistry* **1996**, 35, (17), 4873-4882.
 13. Dhawan, I. K.; Pacheco, A.; Enemark, J. H., Structural And Spectroscopic Characterization Of A Monooxomono(Dithiolene)Molybdenum(V) Compound And Its Implications For The Low Ph Form Of Sulfite Oxidase. *Journal Of The American Chemical Society* **1994**, 116, (17), 7911-7912.
 14. Joshi, H. K.; Inscore, F. E.; Schirlin, J. T.; Dhawan, I. K.; Carducci, M. D.; Bill, T. G.; Enemark, J. H., Six-Coordinate Molybdenum Nitrosyls With A Single Ene-1,2-Dithiolate Ligand. *Inorganica Chimica Acta* **2002**, 337, 275-286.
 15. Lauher, J. W.; Hoffmann, R., Structure And Chemistry Of Bis(Cyclopentadienyl)-Mn Complexes. *Journal Of The American Chemical Society* **1976**, 98, (7), 1729-1742.
 16. Kutoglu, A.; Kopf, H., Metallocene-Dithiol Chelates - Structural Elucidation And Synthesis Of Benzene-1,2-Dithiolato-Di(Pi-Cyclopentadienyl)-Molybdane(IV). *Journal of Organometallic Chemistry* **1970**, 25, (2), 455-&.
 17. Joshi, H. K.; Cooney, J. J. A.; Inscore, F. E.; Gruhn, N. E.; Lichtenberger, D. L.; Enemark, J. H., Investigation Of Metal-Dithiolate Fold Angle Effects: Implications For Molybdenum And Tungsten Enzymes. *Proceedings Of The National Academy of Sciences of the United States of America* **2003**, 100, (7), 3719-3724.
 18. Gaussian 03, R. E.; M. J. Frisch, G. W. T., H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, ; M. A. Robb, J. R. C., J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, ; K. N. Kudin, J. C. B., J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, ; V. Barone, B. M., M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, ; G. A. Petersson, H. N., M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, ; R. Fukuda, J. H., M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, ; H. Nakai, M. K., X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, ; V. Bakken, C. A., J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, ; O. Yazyev,

- A. J. A., R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, ; P. Y. Ayala, K. M., G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, ; V. G. Zakrzewski, S. D., A. D. Daniels, M. C. Strain, ; O. Farkas, D. K. M., A. D. Rabuck, K. Raghavachari, ; J. B. Foresman, J. V. O., Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, ; J. Cioslowski, B. B. S., G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, ; I. Komaromi, R. L. M., D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, ; C. Y. Peng, A. N., M. Challacombe, P. M. W. Gill, ; B. Johnson, W. C., M. W. Wong, C. Gonzalez, And J. A. Pople, ; Gaussian, I., Wallingford CT, 2004.
19. Becke, A. D., Density-Functional Exchange-Energy Approximation With Correct Asymptotic-Behavior. *Physical Review A* **1988**, 38, (6), 3098-3100.
 20. Lee, C. T.; Yang, W. T.; Parr, R. G., Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into A Functional of the Electron-Density. *Physical Review B* **1988**, 37, (2), 785-789.
 21. Becke, A. D., DENSITY-FUNCTIONAL THERMOCHEMISTRY .3. The role of exact exchange. *Journal Of Chemical Physics* **1993**, 98, (7), 5648-5652.
 22. Hehre, W. J.; Ditchfie.R; Pople, J. A., Self-consistent molecular-orbital methods .12. further extensions of gaussian-type basis sets for use in molecular-orbital studies of organic-molecules. *Journal of Chemical Physics* **1972**, 56, (5), 2257-&.
 23. Dolg, M.; Stoll, H.; Preuss, H.; Pitzer, R. M., Relativistic and correlation-effects for element 105 (hahnium, ha) - a comparative-study of m and mo (m = nb, ta, ha) using energy-adjusted abinitio pseudopotentials. *Journal of Physical Chemistry* **1993**, 97, (22), 5852-5859.
 24. Sorokin, A.; Iron, M. A.; Truhlar, D. G., Density Functional Theory In Transition-Metal Chemistry: Relative Energies Of Low-Lying States Of Iron Compounds And The Effect Of Spatial Symmetry Breaking. *Journal of Chemical Theory And Computation* **2008**, 4, (2), 307-315.
 25. Remacle, F.; Grandjean, F.; Long, G. J., A Density Functional Theory Calculation of The Electronic Properties of Several High-Spin And Low-Spin Iron(II) Pyrazolylborate Complexes. *Inorganic Chemistry* **2008**, 47, (10), 4005-4014.
 26. Deeth, R. J.; Fey, N., The Performance of Nonhybrid Density Functionals for Calculating the Structures and Spin States of Fe(II) and Fe(III) Complexes. *Journal of Computational Chemistry* **2004**, 25, (15), 1840-1848.
 27. Baranovic, G., Thermochemistry of Spin-Crossover Fe(II) Complexes Calculated with Density Functional Methods. *Chemical Physics Letters* **2003**, 369, (5-6), 668-672.
 28. Reiher, M., Theoretical Study of The Fe(Phen)(2)(NCS)(2) Spin-Crossover Complex With Reparametrized Density Functionals. *Inorganic Chemistry* **2002**, 41, (25), 6928-6935.

-
29. Respondek, I.; Bressel, L.; Saalfrank, P.; Kampf, H.; Grohmann, A., Theoretical And Experimental Investigation of Novel Iron(II)-Based Spin Crossover Compounds. *Chemical Physics* **2008**, 347, (1-3), 514-522.
 30. Swart, M., Accurate Spin-State Energies for Iron Complexes. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2008**, 4, (12), 2057-2066.
 31. Harvey, J. N.; Aschi, M.; Schwarz, H.; Koch, W., The Singlet And Triplet States Of Phenyl Cation. A Hybrid Approach For Locating Minimum Energy Crossing Points between non-Interacting Potential Energy Surfaces. *Theoretical Chemistry Accounts* **1998**, 99, (2), 95-99.