



ESTUDIO TEÓRICO DE LA INTERACCIÓN ENTRE OXÍGENO MOLECULAR Y COMPLEJOS BIOMIMÉTICOS DE METALES DE TRANSICIÓN

Jhon Enrique Zapata Rivera

Dipòsit Legal: T.981-2013

ADVERTIMENT. L'accés als continguts d'aquesta tesi doctoral i la seva utilització ha de respectar els drets de la persona autora. Pot ser utilitzada per a consulta o estudi personal, així com en activitats o materials d'investigació i docència en els termes establerts a l'art. 32 del Text Refós de la Llei de Propietat Intel·lectual (RDL 1/1996). Per altres utilitzacions es requereix l'autorització prèvia i expressa de la persona autora. En qualsevol cas, en la utilització dels seus continguts caldrà indicar de forma clara el nom i cognoms de la persona autora i el títol de la tesi doctoral. No s'autoritza la seva reproducció o altres formes d'explotació efectuades amb finalitats de lucre ni la seva comunicació pública des d'un lloc aliè al servei TDX. Tampoc s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant als continguts de la tesi com als seus resums i índexs.

ADVERTENCIA. El acceso a los contenidos de esta tesis doctoral y su utilización debe respetar los derechos de la persona autora. Puede ser utilizada para consulta o estudio personal, así como en actividades o materiales de investigación y docencia en los términos establecidos en el art. 32 del Texto Refundido de la Ley de Propiedad Intelectual (RDL 1/1996). Para otros usos se requiere la autorización previa y expresa de la persona autora. En cualquier caso, en la utilización de sus contenidos se deberá indicar de forma clara el nombre y apellidos de la persona autora y el título de la tesis doctoral. No se autoriza su reproducción u otras formas de explotación efectuadas con fines lucrativos ni su comunicación pública desde un sitio ajeno al servicio TDR. Tampoco se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al contenido de la tesis como a sus resúmenes e índices.

WARNING. Access to the contents of this doctoral thesis and its use must respect the rights of the author. It can be used for reference or private study, as well as research and learning activities or materials in the terms established by the 32nd article of the Spanish Consolidated Copyright Act (RDL 1/1996). Express and previous authorization of the author is required for any other uses. In any case, when using its content, full name of the author and title of the thesis must be clearly indicated. Reproduction or other forms of for profit use or public communication from outside TDX service is not allowed. Presentation of its content in a window or frame external to TDX (framing) is not authorized either. These rights affect both the content of the thesis and its abstracts and indexes.

Estudio teórico de la interacción entre oxígeno molecular y complejos biomiméticos de metales de transición

Jhon E. Zapata Rivera

Tesis doctoral

dirigida por:

Rosa Caballol Lorenzo y Carmen Jiménez Calzado



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

Departamento de Química Física e Inorgánica

Tarragona 2013

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
ESTUDIO TEÓRICO DE LA INTERACCIÓN ENTRE OXÍGENO MOLECULAR Y COMPLEJOS BIOMIMÉTICOS
DE METALES DE TRANSICIÓN
Jhon Enrique Zapata Rivera
DL: T.981-2013



UNIVERSITAT
ROVIRA I VIRGILI

DEPARTAMENT DE QUÍMICA FÍSICA
I INORGÀNICA

Campus Sescelades
Marcel·lí Domingo, s/n
43007 Tarragona
Tel. +34 977 55 81 37
Fax +34 977 55 95 63
www.quimica.urv.es

Rosa Caballol Lorenzo, Catedrática de Química Física del Departamento de Química Física e Inorgánica de la Universidad Rovira i Virgili, y Carmen Jiménez Calzado, Profesora Titular del Departamento de Química Física de la Universidad de Sevilla

HACEN CONSTAR

que la presente memoria, que lleva por título: “**Estudio teórico de la interacción entre oxígeno molecular y complejos biomiméticos de metales de transición**”, ha sido realizada bajo nuestra dirección en el Departamento de Química Física e Inorgánica de la Universidad Rovira i Virgili por Jhon Enrique Zapata Rivera, para la obtención del grado de doctor.

Tarragona, febrero de 2013

Rosa Caballol Lorenzo

Carmen Jiménez Calzado

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
ESTUDIO TEÓRICO DE LA INTERACCIÓN ENTRE OXÍGENO MOLECULAR Y COMPLEJOS BIOMIMÉTICOS
DE METALES DE TRANSICIÓN
Jhon Enrique Zapata Rivera
DL: T.981-2013

Agradecimientos

Quiero iniciar este trabajo agradeciendo a la Universidad Rovira i Virgili por esta gran oportunidad y a todas las personas que han permitido que la realización de este trabajo y mi estancia en Tarragona se completara satisfactoriamente.

Comienzo agradeciendo a la profesora Rosa Caballol, quien no solo me inició en el campo de la Química Computacional, sino que estuvo hasta al final discutiendo y enseñandome, entre otras cosas, los fundamentos relacionados con este trabajo. Más que eso, a ti Rosa, te doy las gracias por ser como mi madre en Tarragona. De igual forma agradezco a la profesora Carmen Jiménez Calzado, quien conjuntamente contribuyó a mi formación como investigador y que con su alegría característica y, asimismo, rigurosidad científica hizo de mi estancia en Sevilla no solo placentera sino científicamente provechosa. Carmen y Rosa con ustedes nunca quisiera dejar de trabajar.

A los *senior* y técnicos del Grupo de Química Cuántica de la Universitat Rovira i Virgili, Toni Rodriguez, Xavi Lopez, Coen de Graff, Maria Angels Carvajal, Jordi Carbó, Mar Reguero,

Anna Clotet, Josep Maria Poblet, Josep Manel Ricart, Joan Igual, Elisenda Mas y Jose Ortíz, con quienes tuve la oportunidad no solo aclarar algunas de las tantas dudas que van surgiendo en el trayecto de la investigación, sino de compartir muchos eventos y experiencias de nuestro campo. También, a los profesores del Máster interuniversitario en Química Teórica y Computacional, quienes me enseñaron los fundamentos de Química Teórica necesarios para completar a buen recaudo esta tesis doctoral.

A los compañeros del Grupo de Química Cuántica de la Universitat Rovira i Virgili. A Laia e Igor con quienes compartí despacho y muchas preguntas desde mi primer día en la URV. A Alberto, Sonia, Yanick, Eva, Nadia, Susana y Benjamí, quienes organizaron todo tipo actividades extraacadémicas que hicieron mi estancia en Tarragona muy agradable. A Mireia, Alex y Remí con quienes compartí unos cuantos JUJOLS y algunos vinos, birras, cubatas, etc. Especial agraïment al Xavi Aparicio que em va iniciar en el Català i que em va ensenyar molt de la cultura d'aquesta terra parlant en els trajectes del tren BCN-TGN. A los más jóvenes, Marc, Nuria, Pablo J., Pablo A., Jessica, Gian, Magda, Josep, Mariano, Gerard, Sergi S., Sergi P., Laura y Juan Carlos, con quienes compartí unos cuantos congresos e historias que me dejan un gran recuerdo de mi trabajo en Tarragona.

I also like to thank to all people in the Max Planck Institute for Bioinorganic Chemistry, especially to Frank Neese, Dimitrios Liakos and Kanthen Sivalingam for their nice reception during my research stay in Mülheim-Germany.

0. Agradecimientos

A mi primo Ramón Valencia, por su apoyo incondicional en cada momento, por sus consejos y por todos los momentos académicos y no académicos que compartimos. Y con disculpa de los que me olvidé, a los grandes amigos de la peña del Caribe en España, Renso Visbal, Malka Mora, Andersson Áreas, Isaias Lans, Isaura, Luis Fernando Julio, Francisco Nuñez, Jorge Alí, Carlos Amarís, Pedro Castro, Fernando Castro, Heidys Cano, Miguel A. Marimón, Giosvani Palenzuela y Magda Megret, con quienes tuve el placer de compartir experiencias tanto científicas como unos cuantos sancochos.

A toda mi familia, en especial a mi madre Cira Rivera, a mi padre José A. Mejía y mis hermanos Jose D. Mejía, Maria J. Mejía y Augusto Zapata, quienes fueron mi fuente de apoyo y motivación en cada momento. A mis abuelos Édita Pino y Blas Rivera, a ellos les dedico este trabajo.

Gracias Dios.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
ESTUDIO TEÓRICO DE LA INTERACCIÓN ENTRE OXÍGENO MOLECULAR Y COMPLEJOS BIOMIMÉTICOS
DE METALES DE TRANSICIÓN
Jhon Enrique Zapata Rivera
DL: T.981-2013

Índice general

Constancia	I
Agradecimientos	III
1. Introducción y objetivos	1
2. Métodos de cálculo y análisis	15
2.1. Métodos multiconfiguracionales	18
2.1.1. Selección del Espacio Activo Completo . . .	20
2.1.2. Interacción de Configuraciones Dedicada a las Diferencias	27
2.2. Localización de orbitales inactivos y virtuales .	32
2.3. Enlace de Valencia Ortogonal	36
3. Análisis de la interacción cobre-oxígeno en modelos LCu-O₂	45
3.1. Modelos LCu-O ₂	47
3.1.1. Geometrías y conjuntos de base	47
3.1.2. Selección del CAS	50
3.1.3. Descripción CASSCF	56
3.2. Energías relativas de los modelos LCu-O ₂	59
3.2.1. Diferencias de energía verticales	60
3.2.2. Energías relativas entre estructuras <i>side-on</i> y <i>end-on</i>	64
3.3. Estructura electrónica de los modelos LCu-O ₂	67
3.4. Modelos basados en compuestos biomiméticos . .	74

3.4.1. Modelo R1	77
3.4.2. Modelo R2	81
3.4.3. Modelo R3	84
3.5. Conclusiones	91
4. Complejos LCu-O₂ y LNi-O₂ con ligando β-dicetiminato	93
4.1. Descripción de los modelos LdcM-O ₂	97
4.1.1. Geometrías y conjunto de base	97
4.1.2. Descripción CASSCF preliminar	100
4.2. Energías relativas de los modelos LdcM-O ₂	106
4.2.1. Modelo LdcCu-O ₂	107
4.2.2. Modelo LdcNi-O ₂	109
4.2.3. Efecto de las funciones 4 <i>d</i> en las energías relativas de los modelos LdcM-O ₂	110
4.3. Estructura electrónica de los modelos LdcM-O ₂	113
4.3.1. Modelo LdcCu-O ₂	113
4.3.2. Modelo LdcNi-O ₂	118
4.3.3. LdcCu-O ₂ <i>vs.</i> LdcNi-O ₂	122
4.4. Conclusiones	125
5. Complejos LNi-O₂ con ligandos macrocíclicos	129
5.1. Descripción de los aductos LNi-O ₂	134
5.1.1. Geometrías y conjunto de base	134
5.1.2. Descripción CASSCF preliminar	137
5.2. Energías relativas en los aductos LNi-O ₂	145
5.2.1. Complejo L ₁₂ Ni-O ₂	146
5.2.2. Complejo L ₁₄ Ni-O ₂	149
5.3. Estructura electrónica de los aductos LNi-O ₂	151
5.3.1. Complejo L ₁₂ Ni-O ₂	151
5.3.2. Complejo L ₁₄ Ni-O ₂	155
5.3.3. Efecto del ligando en los complejos LNi-O ₂	158
5.4. Conclusiones	162

ÍNDICE GENERAL

6. Transferencia de O₂ entre los complejos [(12-TMC)Ni-O₂]⁺ y [(14-TMC)Mn]²⁺	165
6.1. Estudio del camino de reacción	170
6.1.1. Reactivos, productos e intermedio	173
6.1.2. Estados de transición y perfil energético	183
6.2. Estructura electrónica	190
6.2.1. Complejo L ₁₄ Mn-O ₂	191
6.2.2. Intermedio L ₁₂ Ni-O ₂ -MnL ₁₄	198
6.3. Conclusiones	205
7. Conclusiones	209
Bibliografía	215
Resumen	229
Summary	237
Conclusions	245
Publications	251

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
ESTUDIO TEÓRICO DE LA INTERACCIÓN ENTRE OXÍGENO MOLECULAR Y COMPLEJOS BIOMIMÉTICOS
DE METALES DE TRANSICIÓN
Jhon Enrique Zapata Rivera
DL: T.981-2013

Introducción y objetivos

Las reacciones entre complejos de metales de transición y el oxígeno molecular, junto con los complejos oxidantes resultantes LM-O₂, han atraído mucho interés durante las pasadas dos décadas debido a su potencial participación como oxidantes en diversos procesos catalíticos sintéticos y bioquímicos.¹⁻³ Como se ilustra esquemáticamente en la Figura 1.1, los centros metálicos de las metaloenzimas son capaces de coordinar al O₂ produciendo una gran diversidad de estructuras. Estos centros también coordinan diferentes ligandos externos, así como a una gran variedad de átomos dadores proporcionados por diferentes residuos de proteínas, que permiten la flexibilidad estructural durante los ciclos catalíticos en los que están involucrados. Recientes avances en los procedimientos de síntesis han proporcionado la base química para generar estructuras y caracterizar las propiedades fisicoquímicas de varios compuestos (LM)_n-O₂ ($n=1$ ó 2).²⁻¹¹ Actualmente se conoce que, aunque las metaloenzimas involucran principalmente centros metálicos de Cu y Fe, la química con otros metales de transición, como Mn y Ni, es igualmente importante no solo porque aporta una base adicional para comprender los mecanismos de reacción de metaloenzimas, sino porque además aporta las claves para el diseño de catalizadores artificiales de características oxidantes similares.

El creciente esfuerzo en los últimos años por sintetizar y caracterizar sistemas que resultan de la interacción entre un complejo LM(I) y el O₂ se puede atribuir parcialmente a una mayor variedad y capacidad de las técnicas espectroscópicas y a un mejor conocimiento de las condiciones de reacción adecuadas. Bajas

1. Introducción y objetivos

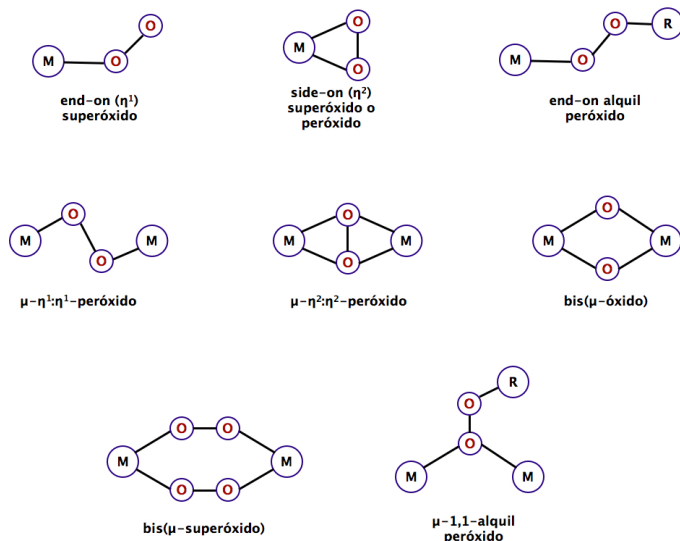


Figura 1.1: Representación esquemática de los diferentes modos de coordinación del O_2 .

temperaturas, del orden de 200 K, solventes apróticos como diclorometano, tetrahidrofurano, acetonitrilo o acetona, y aniones débilmente coordinados constituyen las condiciones estándar de reacción.¹² Asimismo, mediante variaciones sistemáticas en las propiedades estéricas y electrónicas dentro de una familia de ligandos, se ha realizado una amplia exploración de la química de los sistemas LM- O_2 .⁹ Ligandos que difieren en sus átomos dadores, tamaño de sus anillos quelantes o su carga formal global pueden producir profundos cambios en los patrones de reactividad de los sistemas LM- O_2 . Los productos resultantes de la interacción entre LM(I) y O_2 constituyen una diversidad de complejos con estado de oxidación M(II), o en algunos casos M(III), generados por la reducción del O_2 coordinado. Las bajas temperaturas de

reacción atenúan las reacciones subsiguientes, e incrementan el tiempo de vida de las especies LM-O₂ que se forman inicialmente. Esta estrategia ha permitido caracterizar especies térmicamente inestables con estequiometría de reacción M:O₂ de 1:1, 2:1 y 3:1.

A través del análisis de complejos de Cu se ha obtenido mucha información. Más allá de las potenciales aplicaciones industriales de los complejos LCu-O₂ como oxidantes,¹³ se sabe que la coordinación entre el O₂ y oxidasas de cobre mononucleares, como la galactosa oxidasa^{14,15} y la amino oxidasa,^{16,17} o monooxigenasas binucleares de Cu, como la dopamina β -monooxigenasa¹⁸ y la peptidilglicina α -amida monooxigenasa,^{19,20} es un paso crucial en el mecanismo catalítico que involucra a estas enzimas. El papel primordial de la mayoría de enzimas de Cu es la activación de O₂ y la posterior oxidación del sustrato. Los mecanismos convencionales indican que el Cu en sistemas biológicos sirve exclusivamente como una lanzadera de un electrón alternando entre los estados de oxidación Cu(I) y Cu(II). Ejemplos comunes se encuentran en complejos de Cu que coordinan ligandos como imidazol o fenolato. El estado de oxidación Cu(III) se considera normalmente inaccesible debido a que se necesita un potencial redox Cu(II)/Cu(III) altamente positivo.²¹ El conocimiento de los aspectos fundamentales de la reacción entre complejos LCu(I) y el O₂ ha servido de inspiración para la creación de sistemas biomiméticos de actividad similar a la de los sistemas biológicos.

Diversas especies LM-O₂ resultan de los diferentes estados de oxidación formales del metal y del O₂: cationes de M(I) o

1. Introducción y objetivos

M(II) se coordinan al O_2 para activarlo y formar, mediante un proceso de transferencia de carga, mayoritariamente dos tipos de sistemas: (i) LM(II)- O_2^{1-} , que indica que el metal se ha oxidado por la transferencia de un electrón al O_2 , por lo que este último se transforma formalmente en un anión radical superóxido; (ii) LM(III)- O_2^{2-} , que indica la transferencia de dos electrones desde el metal al O_2 , por lo que este último se transforma formalmente en un anión peróxido. Mientras que la cristalografía de rayos X proporciona información exacta acerca de la estructura y conectividad de los átomos, los parámetros geométricos extraídos no permiten asignar correctamente los estados de oxidación. Para asignar el estado de oxidación formal se ha creado una clasificación que facilita la comparación de los diferentes complejos y sus patrones de reactividad. La asignación se basa en una exploración de la distribución electrónica del metal, que se realiza mediante *K-edge X-ray Absorption Spectroscopy* (XAS). Una absorción débil en la zona *pre-edge* de un complejo de Cu, correspondiente a una transición $1s \rightarrow 3d$, muestra diferentes picos para los distintos estados de oxidación del Cu: generalmente 8979 ± 0.5 eV para el Cu(II) y 8981 ± 0.5 eV para el Cu(III).^{22,23} Por otra parte, la espectroscopía vibracional infrarroja y la resonancia Raman permiten la exploración espectroscópica del oxígeno reducido. Esta última técnica es particularmente ventajosa para estudiar complejos LM- O_2 , por el hecho de que pueden determinarse selectivamente las frecuencias de tensión M-O y O-O y pueden detectarse las frecuencias vibracionales simétricas. En complejos de Cu, las frecuencias vibracionales que involucran al oxígeno se han clasificado para determinar el nivel específico de

reducción del O₂: frecuencias de 1000-1150 cm⁻¹ para un anión superóxido y 750-850 cm⁻¹ para un anión peróxido.²⁴ Estas frecuencias se desplazan cuando se sustituye el ¹⁶O₂ por ¹⁸O₂ en unos 50 cm⁻¹, por lo que la sustitución isotópica del O₂ aporta información complementaria para la asignación. Estos valores se relacionan con la distancia O-O: 1.2-1.3 Å para un anión superóxido y 1.4-1.5 Å para un anión peróxido.⁹ Con todo, es importante remarcar que las técnicas antes citadas no permiten la exploración directa del estado de oxidación de las diferentes especies, y plantean serias dudas en los sistemas que presentan comportamiento intermedio entre los valores aceptados para los distintos estados de oxidación, tanto del metal como del O₂.

Por otro lado, aunque la cristalografía de rayos X es la mejor técnica para confirmar la estructura de cualquier tipo de compuesto, su limitado éxito sobre complejos LM-O₂ se debe principalmente a la dificultad de aislar sistemas térmicamente inestables y con un tiempo de vida reducido. Un análisis *K-edge Extended X-ray Absorption Fine Structure* (EXAFS) del metal en complejos LM-O₂, tanto en solución como en estado sólido, proporciona una buena alternativa para obtener parámetros estructurales, por ejemplo, distancias M-O, M-N y M-M.^{25,26} En los casos en los que se han comparado los resultados obtenidos por cristalografía de rayos X con los datos EXAFS en solución, se ha encontrado una correlación excelente.^{27,28}

Otra técnica de caracterización muy utilizada sobre estos aductos es la espectrometría UV-Vis.²⁹⁻³² Los espectros UV-Vis

1. Introducción y objetivos

de muchos sistemas $LCu-O_2$ exhiben una intensa absorción correspondiente a la transferencia de carga del O_2 al Cu, lo que indica la presencia de enlaces Cu-O. Este tipo de transiciones en muchos casos han permitido identificar distintas disposiciones topológicas entre el Cu y el O_2 . La sensibilidad de las bandas de absorción para caracterizar cambios estructurales, junto con la simplicidad de esta técnica, hace de la espectroscopía UV-Vis una herramienta experimental muy útil. Un análisis detallado de las bandas de absorción ha permitido, en algunos casos, ayudar a caracterizar la naturaleza electrónica y las distorsiones estructurales de complejos $LCu-O_2$. Sin embargo, esta técnica solo proporciona información cualitativa.

En cuanto a la reactividad de los complejos $LM-O_2$, éstos generalmente reaccionan rápidamente para producir aductos $(LM)_2-O_2$ o de mayor nuclearidad, que en muchos casos exhiben una estabilidad termodinámica suficiente para su caracterización detallada. La mayoría de los productos de Cu caracterizados contienen *cores* con dos átomos que se coordinan al O_2 de forma $\mu-\eta^1:\eta^1$ -peróxido, $\mu-\eta^2:\eta^2$ -peróxido o bis(μ -óxido) (Figura 1.1), cuyas características espectroscópicas y estructurales han sido bien definidas.^{2,9,33-35} Algunos de estos sistemas $(LM)_2-O_2$ presentan isomería entre las formas $\mu-\eta^2:\eta^2$ -peróxido y bis(μ -óxido), y además participan en algunas reacciones de hidroxilación y oxidación intramolecular e intermolecular. Se ha obtenido información significativa acerca del mecanismo de ataque de sistemas $(LM)_2-O_2$ a moléculas orgánicas, a través de estudios experimentales y computacionales de los procesos de oxidación intramole-

cular en los que participan estos complejos. La hidroxilación de arenos es un proceso muy conocido en enzimas como la tirosinasa, en la que el sitio activo, basado en un *core* $(\text{LCu})_2\text{-O}_2$, transforma fenoles a catecoles o quinonas.^{1,36} Otros dos tipos de procesos intramoleculares muy estudiados son la N-dealquilación^{37,38} y la oxidación bencílica.^{39,40} También se conocen algunos mecanismos de sistemas biológicos con otros metales, como Mn, Fe, Co y Ni, que coordinan al O_2 .⁴¹ La superóxido dismutasa²⁴ y la acireductona dioxigenasa⁴² son enzimas que contienen al Ni como metal. La primera cataliza la oxidación de superóxido a peróxido de hidrógeno y oxígeno molecular, mientras que la segunda cataliza la ruptura de enlaces C-C para formar monóxido de carbono y ácido fórmico. Mientras que los procesos intramoleculares proporcionan información importante acerca de las características fundamentales de reactividad de los sistemas $(\text{LM})_2\text{-O}_2$, las reacciones de tales sistemas con sustratos externos son particularmente relevantes en catálisis enzimática. Estudios comparativos en sistemas $(\text{LCu})_2\text{-O}_2$ con gran variedad de estructuras han revelado notables diferencias en su reactividad con diferentes sustratos, y han permitido una comprensión más detallada de los mecanismos de reacción, tanto de los sistemas biomiméticos como de los sistemas biológicos.⁴³⁻⁴⁵ Estos sistemas muestran un comportamiento como nucleófilo o como electrófilo según las propiedades del ligando coordinado y de la forma del *core* $[\text{Cu}_2\text{-O}_2]$.

La realización de estudios sistemáticos sobre la estructura y reactividad de los complejos LM-O_2 , considerando los cambios en la coordinación del O_2 , la configuración electrónica del com-

1. Introducción y objetivos

plejo y la energía y población de los orbitales d , son de particular importancia para racionalizar los fundamentos básicos de la química de la activación de oxígeno molecular por complejos de metales de transición. Los estudios computacionales sobre este tipo de sistemas han permitido determinar la magnitud de los parámetros geométricos y las estructuras electrónicas que se relacionan estrechamente con el estado de oxidación del metal y del O_2 . Los estudios se han basado, principalmente, en el análisis de los orbitales que participan en el enlace entre el metal y el O_2 , las poblaciones de Mulliken en ambos fragmentos y, en el mejor de los casos, en el análisis cualitativo de la función de onda. La principal dificultad con la que topa el estudio de estos sistemas es el carácter multiconfiguracional que pueden exhibir. No obstante, su gran número de átomos genera un conjunto de orbitales muy grande, lo que dificulta el uso de métodos multiconfiguracionales⁴⁶⁻⁵⁴ y ha favorecido que la mayoría de estudios teóricos sobre complejos LM- O_2 utilicen la Teoría del Funcional de la Densidad (*Density Functional Theory*, DFT). Los trabajos de Solomon,^{2,55-57} Cramer,^{32,58-60} Liakos,⁶¹ entre otros,⁶² sobre complejos de Cu y Ni evidencian que este método produce geometrías bastante acordes a las obtenidas mediante difracción de rayos X, tanto con funcionales puros como híbridos, entre los que los más utilizados son PBE y B3LYP. Los métodos DFT presentan un bajo coste computacional en comparación a los métodos basados en la función de onda. Sin embargo, autores como Cramer,^{53,54,58} Gagliardi,⁶³ Malmqvist⁶⁴ y Pierloot⁴⁷ demuestran que el carácter multiconfiguracional intrínseco de los complejos LM- O_2 hace que la aplicación de estos métodos proporcione una

descripción cuestionable: es una descripción monodeterminantal, es sensible al funcional elegido, en particular al porcentaje de intercambio de *Hartree-Fock* incluido y al efecto de la dispersión, y ocasionalmente presenta un alto grado de contaminación de espín. Los trabajos de estos autores se basan en el estudio de la estructura electrónica, y de la diferencia singlete-triplete, de algunos modelos de complejos biomiméticos LCu-O_2 ^{53,54,58,63} con ligandos dicetiminato, trietilamina o tris(pirazolil)borato. También han estudiado la estabilidad relativa de los isómeros $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-}$ peróxido y bis($\mu\text{-}\text{óxido}$) de complejos $(\text{LCu})_2\text{-O}_2$,^{47,64} con 1, 2 y 3 ligandos alquilamina o amoniaco, a nivel CASPT2 y RASPT2. De estos trabajos también se deduce que los métodos de la función de onda basados en un solo determinante de referencia, como el método *Coupled Cluster* (CC), describen de forma incorrecta la estructura electrónica de los isómeros con un marcado carácter multiconfiguracional.^{65,66}

Por otra parte, los métodos multiconfiguracionales como CASSCF (*Complete Active Space Self-Consistent Field*) y RASSCF (*Restricted Active Space Self-Consistent Field*), requieren la inclusión de todos los orbitales que participan en la interacción M-O₂: los orbitales 3d del metal y los orbitales π^* del O₂, pero además suele ser necesario incluir los orbitales 4d del metal e incluso los orbitales σ y π del O₂. La descripción limitada al nivel CASSCF o RASSCF precisa espacios activos con un gran número de electrones y orbitales para obtener una descripción correcta de los estados de interés.^{63,64} Por otra parte, algunos estudios de mecanismos de reacción de comple-

1. Introducción y objetivos

jos de Cu en reacciones de descarboxilación o de isomerización han evidenciado la dificultad del uso de los métodos CASSCF y RASSCF, al mostrar problemas de convergencia con el aumento del espacio activo.^{63,67} La correlación externa se ha introducido en el estudio de la estabilidad de distintos isómeros de complejos biomiméticos LCu-O_2 y $(\text{LCu})_2\text{-O}_2$ mediante los métodos CC, CASPT2 (CAS *Second-order Perturbation Theory*) y RASPT2 (RAS *Second-order Perturbation Theory*). Los resultados demuestran que la correlación dinámica influye significativamente en el orden energético relativo de los isómeros y de los distintos estados electrónicos.^{51-53,61,63,64,68} Sin embargo, los métodos perturbativos deben ser aplicados con cautela debido a la presencia de estados intrusos propios de dicho tratamiento y, además, aún sufren del requerimiento de espacios activos extensos, lo que tiene un doble efecto: hace que el coste computacional incremente significativamente y que la interpretación de la estructura electrónica sea complicada. Por otra parte los métodos CC de uso común son monoreferenciales, lo que los hace inadecuados para describir estados de carácter multiconfiguracional.

Para solventar los inconvenientes que presentan las metodologías anteriores en la caracterización de sistemas LM-O_2 , en este trabajo se utilizará el método *Difference Dedicated Configuration Interaction* (DDCI), un método multideterminantal que incluye variacionalmente la correlación electrónica dinámica y evita de esta forma los problemas mencionados asociados a los métodos perturbativos. El carácter variacional del método permite que los efectos de dicha correlación no se limiten al segundo orden, y

que además la función de onda incluya dichos efectos, haciendo que los coeficientes de la función de onda de referencia se revisen durante el cálculo, con lo que los espacios activos necesarios son mucho más reducidos que en los métodos antes indicados.

Objetivos

El significativo aumento del número de sistemas LM-O₂ que se han caracterizado, la importancia de estos sistemas por su participación en procesos catalíticos biológicos y sintéticos, las dificultades que plantean algunos métodos de cálculo y la discrepancia entre algunas predicciones experimentales y computacionales sobre el estado de oxidación del metal han motivado el presente estudio de la estructura electrónica de aductos de complejos de metales de transición y oxígeno molecular, LM-O₂.

El objetivo de este trabajo es determinar la estructura electrónica de complejos biomiméticos LM-O₂ (M=Cu, Ni y Mn), caracterizando su estado fundamental y los estados más bajos en energía. Para ello se utilizará un método de Interacción de Configuraciones multireferencial, el método DDCI, acompañado de técnicas de localización que proporcionan una lectura sencilla de la función de onda, en términos de diferentes estados de oxidación del metal y del O₂.

1. Introducción y objetivos

En el capítulo 2 se describen los distintos métodos de cálculo empleados para analizar la estructura electrónica de los sistemas de interés. En el capítulo 3 se realiza un análisis de la interacción Cu-O₂ en un conjunto de sistemas modelo, que se compara con los resultados obtenidos por otras técnicas computacionales y/o datos experimentales disponibles, demostrando la validez de la estrategia propuesta. Se analiza en el capítulo 4 la transferencia de carga al O₂ en dos complejos biomiméticos de Cu y Ni con el mismo ligando. El capítulo 5 aborda el efecto de ligandos macrocíclicos en la coordinación y en la transferencia de carga al O₂ entre dos complejos de Ni obtenidos experimentalmente. En el capítulo 6 se estudia el proceso de transferencia de O₂ entre un complejo de Ni y un complejo de Mn similar, en el que se aborda el mecanismo de la reacción, su perfil energético y la estructura electrónica del producto. En el apartado final se presentan las conclusiones más relevantes de esta tesis.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
ESTUDIO TEÓRICO DE LA INTERACCIÓN ENTRE OXÍGENO MOLECULAR Y COMPLEJOS BIOMIMÉTICOS
DE METALES DE TRANSICIÓN
Jhon Enrique Zapata Rivera
DL: T.981-2013

Métodos de cálculo y análisis

Son varias las metodologías computacionales utilizadas para elucidar el estado fundamental, la estructura electrónica, la transferencia de carga y la reactividad de complejos de metales de transición del tipo LM-O₂. Como se describió en el capítulo anterior, estas metodologías también han contribuido a explorar las etapas de los mecanismos de reacción que involucran la activación de O₂.^{2,32,55-64,68-72}

Debido a la simplicidad de su aplicación y su bajo coste computacional, la mayoría de esos estudios se han desarrollado con base a la aplicación de la aproximación de la Teoría del Funcional de la Densidad. La base teórica para la DFT fue dada en 1964 por Hohenberg y Kohn,⁷³ quienes demostraron que la energía del estado fundamental no degenerado de un sistema es un funcional de su densidad electrónica, y que ésta puede ser determinada de forma que minimiza la energía de dicho estado. La resolución de las ecuaciones conduce a un conjunto de funciones monoelectrónicas, denominadas orbitales de Kohn-Sham.⁷⁴ El principal escollo de esta metodología es que el término de correlación-intercambio de este funcional, central en la teoría, es desconocido, lo que ha conducido a distintas aproximaciones para su aplicación sobre sistemas químicos. Esto ha llevado a lo largo de varias décadas al desarrollo de una gran variedad de funcionales, desde la *Local Density Approximation* (LDA),⁷⁵⁻⁷⁷ los funcionales que incluyen el gradiente de la densidad en la aproximación *Generalized Gradient Approximation* (GGA),⁷⁷ los funcionales híbridos como los frecuentemente usados B3LYP o PBE0,^{78,79} o los que contienen correcciones para las interacciones

2. Métodos de cálculo y análisis

de largo alcance.^{80,81} La DFT ha alcanzado notables éxitos en la optimización de geometrías y en la descripción termoquímica de sistemas en su estado fundamental,⁸² pero su carácter mono-determinantal cuestiona su aplicabilidad al estudio de sistemas con marcado carácter multiconfiguracional.

La otra vertiente de los métodos de la química cuántica la constituyen los denominados métodos de la función de onda, que consisten en la resolución de la ecuación de Schrödinger, para los que se fija inicialmente la forma de la función. La aproximación más sencilla es la de Hartree-Fock, que limita la función de onda a un solo determinante de Slater. La aplicación del método variacional conduce a un sistema de ecuaciones que se resuelve de forma iterativa, en lo que se conoce como *Self-Consistent Field* (SCF).⁸³ Se trata de un método de campo medio que, al igual que la DFT, proporciona un conjunto de orbitales. Para mejorar la descripción de campo medio, puede añadirse correlación electrónica expandiendo la función de onda con excitaciones a partir de los orbitales obtenidos por el método HF, lo que conduce a los métodos denominados monoreferenciales. Si la función de onda se define como una expansión lineal de dichos determinantes se llega a la Interacción de Configuraciones por aplicación del método variacional, o puede aplicarse un método perturbativo como la aproximación Møller-Plesset hasta segundo orden (MP2).⁸³ Alternativamente, se puede adoptar una expresión exponencial de operadores de excitación, en lo que se denomina método de *Coupled Cluster*.⁸⁴ Estas dos últimas metodologías no son variacionales, y la última implica la resolución de un sistema

de ecuaciones no lineales. Cabe destacar que los métodos CC tienen la ventaja de estar exentos de error de *size-consistency*, por lo que son considerados métodos de alta fiabilidad. No obstante, la mejora de la función de onda a partir de un solo determinante de referencia no solventa los problemas en los casos en que la descripción monodeterminantal HF es inadecuada, lo que ocurre cuando existen configuraciones casi degeneradas. El tratamiento adecuado de este tipo de sistemas consiste en utilizar métodos multiconfiguracionales.

2.1. Métodos multiconfiguracionales

Los métodos multiconfiguracionales autoconsistentes, *Multi-configurational Self-Consistent Field* (MCSCF),^{85,86} proporcionan una descripción más flexible de la función de onda, al expresarla como una combinación lineal de configuraciones adaptadas a la simetría espacial y a la multiplicidad de espín. Los sistemas que presentan orbitales casi degenerados tienen naturaleza multiconfiguracional y precisan de este tipo de tratamiento. Estos métodos son variacionales y proporcionan la optimización simultánea de los orbitales y de los coeficientes de las configuraciones hasta la minimización de la energía.

El método MCSCF más comúnmente usado en la actualidad es el método CASSCF.⁸⁷ En este método se divide el conjunto de orbitales moleculares en tres distintos subespacios: inactivos, activos y virtuales. Los orbitales inactivos se mantienen con ocupa-

2. Métodos de cálculo y análisis

ción doble, y los orbitales virtuales con ocupación nula, en todas las configuraciones. Los orbitales activos se ocupan de todas las formas posibles con los electrones restantes del sistema, es decir, se define un espacio de interacción de configuraciones completo (*full-CI*) pero limitado a solo algunos orbitales y sus correspondientes electrones. La variante conocida como RASSCF⁸⁷ parte de una clasificación más compleja del conjunto de orbitales, completando las configuraciones del CAS con otras excitaciones hasta un grado de excitación prefijado desde cierto número de orbitales inactivos y hasta un cierto número de orbitales virtuales.

Estos procedimientos permiten obtener orbitales adecuados en sistemas de naturaleza multiconfiguracional, y dar una descripción cualitativamente correcta de la estructura electrónica. Además, incorporan una parte de la correlación electrónica no dinámica, en función del espacio activo definido. Esta fracción de la correlación electrónica no suele ser suficiente para descripciones cuantitativamente correctas, para las que hay que incorporar no solo correlación no dinámica sino también correlación dinámica. Esta correlación adicional se puede incluir mediante métodos perturbativos, en general con correcciones a la energía hasta segundo orden, como CASPT2⁸⁸ o *N-Electron Valence-state Second-order Perturbation Theory* NEVPT2.⁸⁹ Estos métodos, que parten de una función de onda CASSCF, se denominan multireferenciales. Como alternativa se puede efectuar un cálculo, completamente variacional, de Interacción de Configuraciones multireferencial (MRCI). Este será nuestro marco de cálculo en

el que, partiendo de funciones de onda CASSCF, se aplicará el método DDCI.^{90,91} En los subapartados siguientes se detallará, en primer lugar, los criterios para la selección del CAS en los sistemas de interés de este trabajo y, posteriormente, se dará una breve descripción del método DDCI.

2.1.1. Selección del Espacio Activo Completo

Como se mencionó anteriormente, en el método CASSCF se definen tres subconjuntos de orbitales:

- **Inactivos**, formado por los orbitales que se mantienen doblemente ocupados en todas las configuraciones.
- **Virtuales**, formado por los orbitales que se mantienen desocupados en todas las configuraciones.
- **Activos**, formado por los orbitales con ocupación variable, por lo electrones restantes, en todas las distintas configuraciones. Normalmente conducen a ocupaciones no enteras.

La selección de los orbitales activos, basada en la experiencia del investigador y no siempre intuitiva, es la etapa más crucial del método, ya que la función de onda resultante debe describir de la mejor forma posible la estructura electrónica del sistema bajo estudio y las propiedades relacionadas. Por ejemplo, en complejos bimetalicos, es bien conocido que para describir un sistema birradicalario, y la separación energética entre sus estados singlete y triplete, el CAS mínimo que constituye una buena descripción

2. Métodos de cálculo y análisis

de orden cero agrupa en el subconjunto de activos 2 electrones en 2 orbitales. Este CAS(2,2) es, en principio, un espacio de referencia suficiente para tratar a nivel variacional, es decir mediante una CI, estos sistemas, debido a que ambos estados tienen una distribución electrónica muy similar. Si en lugar de un tratamiento variacional se opta por un método perturbativo, un espacio CAS mínimo es insuficiente, siendo necesario ampliar el CAS con orbitales centrados en los ligandos y funciones $4d$ de los centros activos. El origen de este requisito hay que buscarlo en la propia naturaleza del método, que a segundo orden, no revisa la composición de la función de onda, siendo la misma que a orden cero, mostrando en el caso de sistemas biradicalarios una sobreestimación de la energía de las formas iónicas, y por tanto una subestimación de su peso en la función de onda del estado singlete.⁹²

En algunos complejos de metales de transición la selección del CAS no es trivial. La disposición geométrica de los ligandos en el complejo coordinado determina la simetría del sistema y, a partir de la Teoría del Campo del Ligando,⁹³ se puede deducir el estado electrónico. Según esta teoría, la degeneración de los orbitales d se rompe produciendo la separación de los mismos en distintas representaciones irreducibles. La fuerza del campo del ligando determina la estructura electrónica del complejo, es decir, dependiendo de la magnitud de la interacción entre el metal y los diferentes ligandos (campo fuerte o campo débil), la estabilidad de los orbitales d cambia, la configuración electrónica cambia también, y con ello la función de onda que describe el

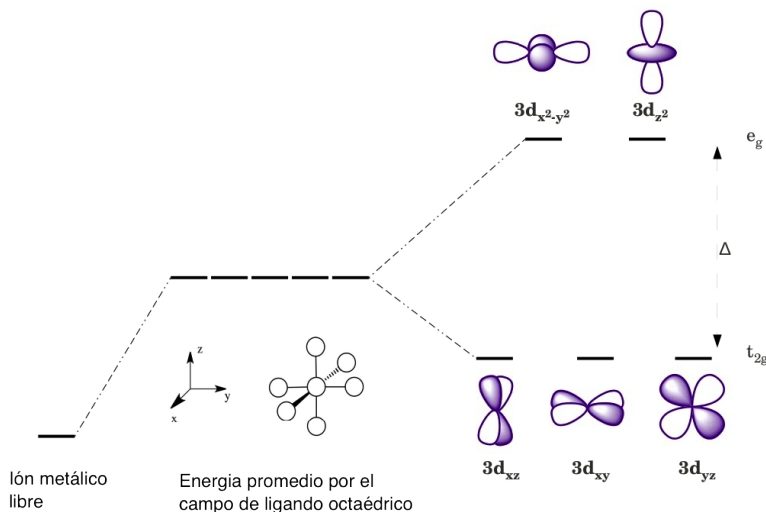


Figura 2.1: Separación de los orbitales d en e_g y t_{2g} , en un campo octaédrico.

estado fundamental. Para ejemplificar la ruptura de degeneración de los orbitales d , consideremos un campo de ligando muy utilizado como referencia en la literatura y en algunas moléculas del presente trabajo, el campo octaédrico (O_h), Figura 2.1. Este arreglo de los ligandos permite la clasificación de los cinco orbitales d en dos representaciones irreducibles: e_g (que incluye los orbitales degenerados $d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2}) y t_{2g} (que incluye los orbitales degenerados d_{xy} , d_{xz} y d_{yz}). En un campo O_h los orbitales e_g se desestabilizan más que los orbitales t_{2g} , lo que produce una separación energética entre estos dos conjuntos de orbitales que se conoce como Δ . Cuando el campo del ligando no es muy fuerte, la separación Δ es pequeña, las distintas configuraciones posibles son casi degeneradas y todas ellas deben ser consideradas para describir la estructura electrónica y determinar el estado

2. Métodos de cálculo y análisis

fundamental del complejo O_h .

Los complejos LM-O₂ resultan de la interacción entre el oxígeno molecular y el fragmento LM(I). El O₂ tiene un estado fundamental triplete, que resulta de distribuir dos electrones desapareados en los dos orbitales degenerados π^* . Por su parte el fragmento LM(I), dependiendo de la naturaleza del metal, puede contener varios electrones d desapareados. La interacción entre ambos fragmentos se debe, esencialmente, a la transferencia de carga entre el fragmento LM(I) y el oxígeno molecular. La extensión de la transferencia de carga depende de varios factores tales como el tipo de coordinación del O₂ al centro metálico, la esfera de coordinación del metal, los tipos de ligandos externos, etc. En este proceso están involucrados los orbitales π^* del O₂ y algunos orbitales $3d$ del centro metálico, que dependen del tipo de coordinación del O₂. Como se muestra en la Figura 2.2, se distinguen dos tipos de interacción entre los orbitales π^* del O₂ y los $3d$ del metal:

- **Interacción σ :** incluye la combinación de los orbitales $3d$ y π^* localizados en el plano que contiene el fragmento M-O₂.
- **Interacción δ :** incluye la combinación de los orbitales $3d$ y π^* localizados en el plano perpendicular al que contiene el fragmento M-O₂.

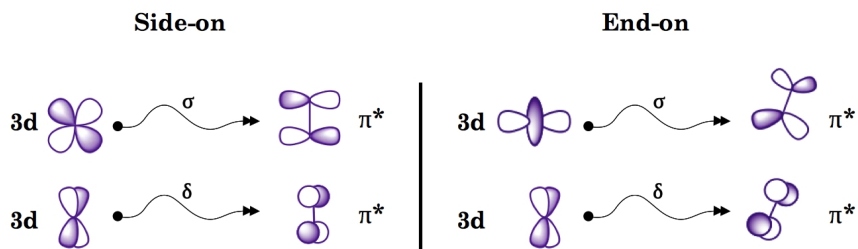


Figura 2.2: Interacción σ y δ , en las coordinaciones *side-on* y *end-on*, entre los orbitales $3d$ y π^* del fragmento $M-O_2$.

El correspondiente diagrama monoeléctrico para ambas coordinaciones se presenta en la Figura 2.3. La interacción σ produce un solapamiento más eficiente entre los dos fragmentos, lo que conduce a una mayor estabilización (desestabilización) de la combinación enlazante (antienlazante) que en el caso de la interacción δ , en la que los orbitales resultantes están muy localizados en los fragmentos. En la coordinación *end-on*, al abrirse el ángulo $M-O-O$, la interacción δ se transforma paulatinamente en una interacción tipo π entre el metal y el oxígeno más cercano. La distribución relativa de los orbitales moleculares σ y δ presentados en la Figura 2.3 puede variar en función de la geometría particular del complejo $LM-O_2$ y de la naturaleza y modo de coordinación del resto de ligandos del complejo $LM(I)$.

Puesto que, como se verá en el apartado siguiente, el coste computacional del cálculo DDCI crece linealmente con el tamaño del CAS, se hace importante seleccionar convenientemente los orbitales que conforman el CAS mínimo que proporciona una buena descripción de orden cero de los estados electrónicos bajo estudio. El CAS debe incluir, en principio, los orbitales que

2. Métodos de cálculo y análisis

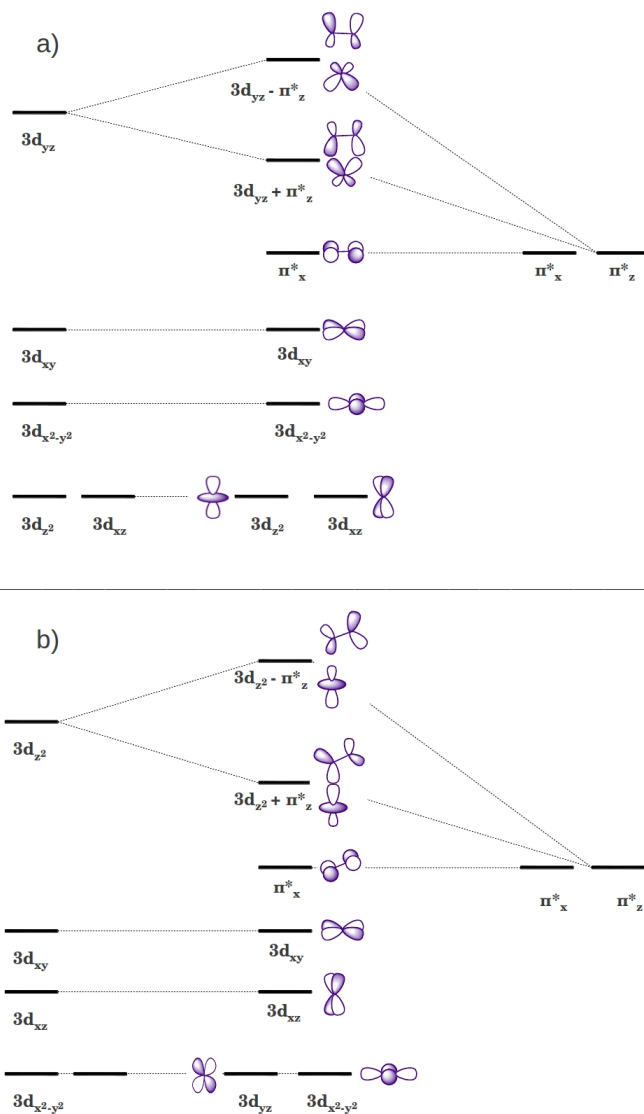


Figura 2.3: Diagrama monoeléctrico para la coordinación, a) side-on y b) end-on, del O₂ en un complejo cuasi octaédrico.

conforman la interacciones σ y δ antes mencionadas, y sus respectivos electrones. Por otro lado, dependiendo de la configuración electrónica del metal, los orbitales $3d$ monoocupados también pueden tener una participación importante en la estructura electrónica de estos complejos, por lo que estos orbitales también deben incluirse en el CAS.

Para determinar si es preciso extender el espacio activo con orbitales adicionales en los sistemas objeto de estudio, se realizan cálculos CASSCF sobre los estados electrónicos más bajos del espectro con espacios ampliados, donde se incluyen, además de los dos orbitales π^* del O_2 , todos los orbitales $3d$ del metal. De estos orbitales, se seleccionan solo aquellos con mayor participación en la transferencia de carga, que son los que presentan ocupaciones fraccionarias o están monoocupados. Los doblemente ocupados pueden considerarse inactivos. Denominaremos CAS mínimo al generado por estos orbitales activos. Si el CAS mínimo es adecuado, la distribución energética a nivel CASSCF de los distintos estados debe ser comparable a la obtenida con el CAS ampliado. Esto significa que el CAS contiene todos los orbitales importantes para describir a orden cero los estados analizados. De esta manera se reduce al mínimo el espacio activo, lo que en consecuencia reducirá considerablemente el coste computacional en la etapa de los cálculos DDCI.

A manera de ejemplo, consideremos el complejo de cobre $LCu-O_2$ con una coordinación *side-on*, donde el *core* $Cu-O_2$ define el plano yz . El CAS mínimo empleado para describir este

complejo es de 6 electrones en 4 orbitales, incluyendo los orbitales π_x^* y π_z^* del O_2 y los orbitales $3d_{yz}$ y $3d_{xy}$ del Cu(I). En cada capítulo se proporcionarán detalles específicos del CAS empleado para cada sistema.

2.1.2. Interacción de Configuraciones Dedicada a las Diferencias

Como se ha mencionado anteriormente, los complejos LM- O_2 presentan una marcada naturaleza multiconfiguracional. Además, para asegurar una buena descripción energética y de la estructura electrónica de los estados más bajos se hace necesario incluir el efecto de la correlación dinámica. En ese sentido el método DDCI es, desde el punto de vista teórico, la herramienta computacional más adecuada para describir con alto nivel de exactitud las diferencias de energía, y las correspondientes estructuras electrónicas de los estados más bajos de este tipo de complejos. La aplicación en algunos sistemas magnéticos moleculares⁹⁴⁻⁹⁸ y en transiciones ópticas, verticales y adiabáticas,⁹⁹⁻¹⁰¹ demuestra su capacidad. Además, con DDCI eludimos el problema de estados intrusos que presentan los cálculos perturbativos y, a diferencia de los cálculos DFT, obtenemos estados propios de \hat{S}^2 . En esta sección resumimos los principios del método DDCI y cómo éste puede ser utilizado para estudiar la estructura electrónica de complejos del tipo LM- O_2 .

El método DDCI^{90,91} es un método de CI multireferencial de

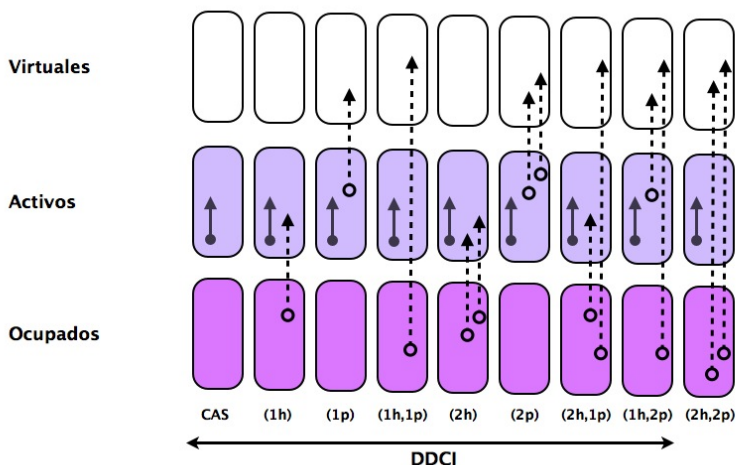


Figura 2.4: Representación esquemática de las excitaciones del espacio DDCI

simples y dobles excitaciones (*Multireference Simple and Doubles CI*, MR-SDCI), basado en la definición de un CAS como espacio de referencia, en el que se excluyen algunas dobles excitaciones con criterios perturbativos. El método DDCI está específicamente diseñado para calcular diferencias de energía tales como el potencial de ionización, la afinidad electrónica, transiciones ópticas, constantes de acoplamiento magnético, etc. La primera etapa del método consiste en la selección de un conjunto común de orbitales de partida, que proporcionan una buena solución de orden cero a nivel CASSCF para los estados de interés. Posteriormente, además de la correlación no dinámica incluida a nivel CASSCF, la correlación dinámica se obtiene por tratamiento variacional. Se incluyen en la interacción de confi-

2. Métodos de cálculo y análisis

guraciones los determinantes que hasta segundo orden, es decir, hasta dobles excitaciones del CAS, contribuyen a las diferencias de energía. Se demuestra, según la teoría de perturbaciones casi degeneradas, cuando se utiliza un conjunto común de orbitales para todos los estados considerados, que esos determinantes son los generados por todas las monoexcitaciones y por las diexcitaciones que incluyen al menos un orbital activo. En la Figura 2.4 se representan las excitaciones del espacio DDCI utilizando la notación de huecos y partículas (*holes y particles, h y p*). Las flechas continuas corresponden a todas las excitaciones dentro del CAS, mientras que las discontinuas corresponden a excitaciones entre orbitales activos, ocupados y virtuales. Según el número de orbitales implicados, estas excitaciones se clasifican en: ($1h$) las excitaciones que vacían un orbital inactivo y pueblan un activo, ($1p$) las excitaciones que vacían un orbital activo y pueblan un virtual, ($1h, 1p$) las excitaciones que vacían un orbital inactivo y pueblan un virtual, ($2h$) las excitaciones que vacían dos orbitales inactivos y pueblan dos activos, ($2p$) las excitaciones que vacían dos orbitales activos y pueblan dos virtuales, ($2h, 1p$) las excitaciones que vacían dos orbitales inactivos y pueblan un virtual y ($1h, 2p$) las excitaciones que vacían un orbital inactivo y pueblan dos virtuales. Los determinantes generados por diexcitaciones entre orbitales inactivos y virtuales, las conocidas como *two-hole, two-particles* ($2h, 2p$), aunque incorporan una contribución significativa a la energía de correlación, siempre que el conjunto de orbitales sea el mismo, contribuyen perturbativamente con un valor constante a la energía absoluta de los estados correlacionados, por lo que solo tienen como efecto desplazar el cero del

espectro. En base a este argumento se excluyen del espacio de excitaciones en DDCI. La utilización del mismo conjunto de orbitales para los distintos estados es inherente al razonamiento anterior.

De lo antes expuesto se deduce que la aproximación DDCI está diseñada para transiciones verticales, ya que las contribuciones a la energía de correlación de cada estado por las dobles excitaciones excluidas varían con la geometría. Sin embargo, DDCI también puede ser aplicado al cálculo de transiciones adiabáticas.^{100,101} Para ello, hay que evaluar el efecto de las diexcitaciones excluidas y adicionarlo al resultado de los cálculos DDCI. Este efecto se puede incluir perturbativamente estimando, hasta segundo orden, la contribución de las diexcitaciones ($2h, 2p$). Otra forma de incluir ese efecto es tomar las diferencias de energía de las transiciones entre los estados de interés para cada geometría, calculadas a nivel DDCI, y sumarlas a la energía de uno de los estados, del que pueda determinarse la energía absoluta de forma precisa. Cuando uno de estos estados es de naturaleza monoconfiguracional, puede describirse correctamente con un método de alto nivel de exactitud, como *Coupled Cluster*. En definitiva, el método DDCI nos permite obtener diferencias de energía verticales, o incluso adiabáticas, con alta exactitud y además analizar la función de onda multiconfiguracional para racionalizar la estructura electrónica de los distintos estados. Por otra parte, no se necesitan los espacios activos grandes que normalmente se utilizan en los cálculos CASPT2 en los que generalmente se necesita doble capa de orbitales d por cada metal. Ello se debe al carácter

2. Métodos de cálculo y análisis

variacional del cálculo que admite interacciones entre determinantes que no se incluyen en un CASPT2 limitado.

Para ilustrar la forma de la función de onda DDCI, consideremos la función de onda CAS del k -ésimo estado:

$$\Phi_k^{CAS} = \sum_{i \in CAS}^n c_{ik}^{CAS} \Psi_i \quad (2.1)$$

donde $\{\Psi_i\}$ es el conjunto de los determinantes generados por todas las posibles excitaciones en el espacio activo. De este modo, la función de onda DDCI se representa por la expresión:

$$\Phi_k^{DDCI} = \sum_{i \in CAS}^n c_{ik}^{DDCI} \Psi_i + \sum_{j \notin CAS}^m c_{jk}^{DDCI} \Psi_j \quad (2.2)$$

donde $\{\Psi_j\}$ es el conjunto de los determinantes generados por excitaciones fuera del CAS, es decir, los que se generan a partir de todas las monoexcitaciones, y las diexcitaciones que incluyen al menos un orbital del CAS, Figura 2.4. En la función de onda DDCI todos los coeficientes se obtienen variacionalmente y, por lo tanto, los coeficientes de los determinantes del CAS, respecto a la función de referencia, se modifican por el efecto de sus interacciones con los determinantes excitados. Los determinantes del CAS deben tener un peso importante en la función de onda DDCI, de lo contrario sería indicativo de que el CAS necesita ser ampliado con los orbitales que participan en las excitaciones externas al CAS con un peso importante en la función de onda DDCI.

Hay que señalar que como toda CI truncada, el método DDCI no está exento del error de *size-consistency*, aunque éste es considerablemente menor que en MR-SDCI, ya que incluye una parte mucho menor de correlación. No obstante, para CAS limitados, no se ha observado que este problema sea muy relevante. Por otro lado, el método DDCI es invariante ante la rotación de los orbitales activos, inactivos y/o virtuales y proporciona funciones propias de \hat{S}^2 .

En la determinación y análisis de la estructura electrónica de sistemas del tipo LM-O₂, este tratamiento variacional rinde cuenta de los procesos de transferencia de carga, a nivel multiconfiguracional, mediante la simple inspección de los determinantes con mayor peso en la función de onda DDCI. Como se indica en la sección 2.3, el análisis de los distintos determinantes es más sencillo en términos de la Teoría del Enlace de Valencia Ortogonal, por lo que es preciso localizar previamente los orbitales del CAS.

2.2. Localización de orbitales inactivos y virtuales

El principal inconveniente que presentan las técnicas multireferenciales de interacción de configuraciones, cuando se aplican a sistemas de gran tamaño, es tratar con los enormes espacios de CI generados.^{63,64,68,69} En el método DDCI aunque los determi-

2. Métodos de cálculo y análisis

nantes más numerosos, que son los generados por las excitaciones $(2h, 2p)$, no se incluyen, se observa un rápido incremento del espacio de CI con el tamaño del sistema: aumenta aproximadamente con N^3 , siendo N el número de orbitales, y es proporcional al número de determinantes del CAS. Debido a que el límite de matrices computacionalmente manipulables en un tiempo moderado se alcanza fácilmente, la cantidad de sistemas tratables a nivel DDCI es relativamente reducido. Dos buenos procedimientos que permiten reducir el espacio DDCI son truncar el conjunto de orbitales moleculares o realizar una exhaustiva selección de las excitaciones más significativas.

En esta sección se describe detalladamente una técnica que permite la reducción del conjunto de orbitales inactivos y virtuales. El procedimiento se basa esencialmente en una localización que conduce a una truncación racional, lo que permite la descripción de sistemas de mayor tamaño. Este procedimiento para reducir el número de orbitales inactivos y virtuales es alternativo al método de orbitales dedicados a las diferencias,¹⁰² que permite clasificarlos en función de su participación en la transición, eliminando los que contribuyen muy poco. Asimismo, permite la localización de los orbitales activos y con ello, simplificar el análisis de la función de onda.

Diferentes técnicas permiten la localización de orbitales moleculares. La mayoría aprovechan la ortogonalidad del conjunto de orbitales moleculares para realizar una transformación unitaria. Ejemplos muy conocidos han sido desarrollados por Boys¹⁰³

y por Pipek-Mezey,¹⁰⁴ que localizan los orbitales canónicos de acuerdo con un criterio establecido, como minimizar la distancia entre centroides de orbitales¹⁰³ o maximizar la suma de cargas de Mulliken en los átomos.¹⁰⁴ La técnica de localización que usamos en este trabajo fue desarrollada por Maynau y col.¹⁰⁵ y, a diferencia de las anteriormente citados, en ésta se construye un conjunto de orbitales localizados de prueba que posteriormente se proyecta sobre un conjunto de orbitales canónicos SCF o CASSCF. Los orbitales de prueba no tienen una naturaleza única sino que, por el contrario, se definen de acuerdo con el problema bajo estudio, es decir, pueden ser orbitales atómicos, orbitales de enlace, pares libres u orbitales situados en fragmentos específicos de la molécula.

Este procedimiento de localización se inicia mediante una ortogonalización jerárquica de los orbitales de base. Para ello se clasifican en bloques de orbitales de *core*, de valencia, de polarización, etc, que abarcan la totalidad de la base. La etapa de ortogonalización se hace por bloques, asignando una prioridad a cada bloque, de forma que el bloque que inicia el proceso, que suele ser el de *core*, es el menos modificado, seguido del bloque de valencia, etc. El primer bloque se ortogonaliza transformándolo mediante $S^{-1/2}$, siendo S la matriz de solapamiento, el siguiente bloque se ortogonaliza eliminando, por proyección, la componente de *core* y se ortogonaliza internamente por $S^{-1/2}$, y así sucesivamente. Los orbitales de esta base ortogonalizada y reordenada se denominan *Orthogonal Atomic Orbitals*, OAOs. A partir de ellos se genera en una segunda etapa unos orbitales de prueba,

2. Métodos de cálculo y análisis

combinaciones lineales de OAOs, localizados en los enlaces: C-H, C-C, fragmentos, etc., de acuerdo con los criterios que adopte el usuario para su problema concreto. Estos orbitales de prueba se proyectan en los tres subconjuntos de orbitales del cálculo CASSCF, inactivos, activos y virtuales, y se ortogonalizan. El resultado son unos orbitales moleculares localizados, LMOs, que mantienen invariante la función de onda CASSCF. Esta técnica de localización ha sido utilizada para reducir los espacios de CI, en particular para el estudio de sistemas magnéticos^{97,106,107} y orgánicos conjugados¹⁰⁸⁻¹¹⁰ de gran tamaño, con muy buenos resultados. En los subsiguientes cálculos DDCI, utilizando los LMOs como orbitales de partida, se congelan los orbitales moleculares con menor participación en la interacción entre el metal y el O₂. Estos orbitales congelados no participan en el proceso de interacción de configuraciones, por lo que la reducción del espacio DDCI es significativa (en algunos sistemas se alcanza una reducción de hasta un 80 % del espacio) y, aunque se estudien estados de distinta simetría y multiplicidad, la truncación del espacio afecta de forma similar a la energía de correlación de los distintos estados. Cabe esperar que los orbitales moleculares que menos contribuyen sean los que están localizados en partes de la molécula distantes del fragmento M-O₂, orbitales principalmente centrados sobre los enlaces C-H o en algunos casos sobre enlaces C-C. Puesto que los orbitales moleculares se encuentran deslocalizados sobre toda la molécula, resulta necesaria la localización previa a la truncación mediante un procedimiento como el antes descrito. La efectividad del procedimiento se discutirá en los capítulos 4 y 5.

2.3. Enlace de Valencia Ortogonal

Los cálculos habitualmente se efectúan en términos de orbitales moleculares adaptados a la simetría, por lo que la función de onda multiconfiguracional se expresa en términos de orbitales moleculares deslocalizados. El análisis de la función de onda basado en este tipo de expansión es generalmente complejo, e identificar los distintos procesos de transferencia de carga de sistemas cuyos orbitales presentan una marcada deslocalización se torna bastante complicado. Sin embargo, este análisis se simplifica considerablemente cuando expresamos la función de onda en términos de orbitales moleculares localizados. La localización permite expresar la función de onda en términos de configuraciones atómicas, o de las estructuras de Lewis, y esto se conoce como Teoría del Enlace de Valencia (*Valence Bond*, VB). Normalmente se usan orbitales atómicos no ortogonales, se construyen las estructuras resonantes y se efectúa la Interacción de Configuraciones no ortogonal resultante. Alternativamente, y sobretodo con el objeto de analizar la función de onda, se pueden utilizar orbitales localizados ortogonales, lo que permite trabajar en el contexto ortogonal habitual de la Interacción de Configuraciones y por lo tanto utilizar los mismos programas. Este tratamiento se conoce como Enlace de Valencia Ortogonal (*Orthogonal Valence Bond*, OVB) y resulta particularmente útil como herramienta de análisis.^{111,112}

Los avances en la teoría VB comenzaron cuando se pudo contar con herramientas de cálculo eficientes. Entre los pioneros,

2. Métodos de cálculo y análisis

Goddard y col. desarrollaron el método VB generalizado (*Generalized VB*, GVB).¹¹³⁻¹¹⁶ El GVB no incorpora estructuras covalentes e iónicas explícitamente, sino que, por el contrario, usa estructuras formalmente covalentes basadas en orbitales semilocalizados (se conservan pequeñas colas de deslocalización), que implícitamente incluyen la contribución de las estructuras iónicas al enlace. Progresos posteriores al desarrollo inicial del método se obtuvieron cuando la función de onda GVB se utilizó como función de orden cero para el tratamiento de la correlación electrónica de forma variacional mediante un proceso de CI,^{117,118} o de forma perturbativa.¹¹⁹⁻¹²¹ En una filosofía similar a la GVB, Gerratt, Rainmondi y Cooper desarrollaron un método VB conocido como teoría del espín acoplado (*spin-coupled*, SC),¹²² que cuando se trata variacionalmente se conoce como SCVB.¹²³ Por otro lado, la primera implementación práctica de VB en funciones de onda HF y *post*-HF fue realizada por Hiberty y Leforestier,¹²⁴ quienes crearon un traductor VB y trataron muchas moléculas mostrando el contenido VB de sus funciones de onda. Desde entonces este tema ha sido explorado por otros autores, Karafiloglou,¹²⁵ Bachler,^{126,127} Malrieu,^{128,129} entre otros.

En contraste a las metodologías anteriores, también se han realizado avances en la aplicación de la teoría VB clásica.¹³⁰⁻¹³² El método básico, que fue ideado por Balint-Kurti y van Lenthe,^{133,134} fue llamado método VB autoconsistente (VB *Self-Consistent Field*, VBSCF). El método optimiza simultáneamente los orbitales VB y los coeficientes de las estructuras resonantes, y usa el mismo conjunto de orbitales atómicos para generar todas

las estructuras. Adicionalmente, este método emplea solo unas pocas estructuras resonantes, que son las que describen el sistema de interés, y usa orbitales estrictamente localizados. El método VBSCF incluye cierto grado de correlación estática, y se han realizado mejoras para incluir la correlación dinámica. Tres versiones del VBSCF se han desarrollado en este sentido: el primero, el método de respiración orbital VB (*Breathing-Orbital* VB, BOVB),¹³⁵⁻¹³⁷ utiliza la función de onda VBSCF pero con grados de libertad adicionales, que permite que los orbitales atómicos sean diferentes en las distintas estructuras resonantes. De esta manera, los orbitales se adaptan ellos mismos al campo instantáneo de cada estructura, lo que tiene el efecto de introducir la correlación dinámica necesaria para proporcionar energías más exactas. Las otras dos versiones incluyen la correlación dinámica por un tratamiento *post*-SCF, análogo al de las teorías MR-CI y MR-PT2. El método VBCI (*Valence Bond Configuration Interaction*),^{138,139} incluye la correlación dinámica y mejora la energía y la función de onda VBSCF por el tratamiento variacional. Por otro lado, el método VBPT2 (*Valence Bond Second-Order Perturbation*)¹⁴⁰ incluye la correlación dinámica a través de la teoría de perturbaciones, utilizando la función de onda VBSCF como referencia.

En la estrategia que se utiliza en este trabajo, el análisis OVB de la parte de valencia de la función de onda se realiza mediante la localización de los orbitales activos. Existen varios procedimientos para hacerlo, aunque si se quiere mantener inalterada la función de onda y se quiere igualmente mantener la ortogo-

2. Métodos de cálculo y análisis

nalidad, todas las transformaciones consisten en la rotación de dichos orbitales activos: directas en los casos más sencillos, utilizando técnicas de proyección de un conjunto de orbitales localizados inicial sobre el conjunto de orbitales activos deslocalizados y posterior ortogonalización,^{105,141} o cualquier otro tipo de transformación unitaria adaptada al objeto de localización que se pretenda.

Como ilustración, consideremos el siguiente ejemplo: supongamos que la distribución de dos electrones entre los orbitales σ enlazante y σ^* antienlazante, en un complejo del tipo LM-O₂, genera un estado fundamental singlete biradical. Supongamos también que los orbitales σ y σ^* son simples combinaciones lineales de los orbitales $3d$ y π^* centrados en los fragmentos M y O₂, respectivamente, que se muestran en la parte superior de la Figura 2.2. Despreciando el solapamiento entre los orbitales $3d$ y π^* , los orbitales deslocalizados, por ortogonalidad, se expresan como:

$$\sigma = c_1 3d + c_2 \pi^* \quad (2.3)$$

y

$$\sigma^* = c_2 3d - c_1 \pi^* \quad (2.4)$$

La función de onda, omitiendo los orbitales inactivos, puede ex-

presarse como:

$$\begin{aligned}
 {}^1\Phi &= C_0|\sigma\bar{\sigma}\rangle + C_M[|\sigma\bar{\sigma}^*\rangle + |\sigma^*\bar{\sigma}\rangle] + C_D|\sigma^*\bar{\sigma}^*\rangle \\
 &= C_0|(c_13d + c_2\pi^*)(c_13\bar{d} + c_2\bar{\pi}^*)\rangle \\
 &+ C_M[|(c_13d + c_2\pi^*)(c_23\bar{d} - c_1\bar{\pi}^*)\rangle + |(c_23d - c_1\pi^*)(c_13\bar{d} + c_2\bar{\pi}^*)\rangle] \\
 &+ C_D|(c_23d - c_1\pi^*)(c_23\bar{d} - c_1\bar{\pi}^*)\rangle
 \end{aligned} \tag{2.5}$$

La expresión de la función de onda en términos localizados se obtiene directamente de la expresión (2.5):

$${}^1\Phi = L_1|3d3\bar{d}\rangle + L_2[|3d\bar{\pi}^*\rangle + |\pi^*3\bar{d}\rangle] + L_3|\pi^*\bar{\pi}^*\rangle \tag{2.6}$$

donde L_1 , L_2 y L_3 resultan de los coeficientes de los orbitales moleculares, c_1 y c_2 , y de los coeficientes de los determinantes de la función de onda, C_0 , C_M y C_D . En la práctica, dado que en general los orbitales moleculares se extienden a más centros, el cálculo es tedioso. Una alternativa apropiada es efectuar una localización de los orbitales, previa a la determinación de la función de onda multiconfiguracional, mediante una rotación.

El efecto de la rotación para localizar los orbitales $3d$ y π^* puede visualizarse fácilmente suponiendo en nuestro ejemplo pesos parecidos de los orbitales de ambos fragmentos, $|c_1| \approx |c_2|$, lo que permite hacer una rotación aproximada de 45° , mediante la suma y la diferencia de las expresiones (2.3) y (2.4) y la

2. Métodos de cálculo y análisis

correspondiente normalización:

$$\begin{aligned}\varphi_a &= N_a[(c_1 3d + c_2 \pi^*) + (c_2 3d - c_1 \pi^*)] \\ &= N_a[(c_1 + c_2) 3d + (c_2 - c_1) \pi^*] = c'_1 3d + c'_2 \pi^*\end{aligned}\quad (2.7)$$

$$\begin{aligned}\varphi_b &= N_b[(c_1 3d + c_2 \pi^*) - (c_2 3d - c_1 \pi^*)] \\ &= N_b[(c_1 - c_2) 3d + (c_2 + c_1) \pi^*] = -c'_2 3d + c'_1 \pi^*\end{aligned}\quad (2.8)$$

donde N_a y N_b son los factores de normalización. Los signos de los coeficientes c_1 y c_2 dependen del tipo de orbital $3d$ implicado en la combinación. Si los signos son los mismos, tendremos que $|c'_1| \gg |c'_2|$, y los orbitales φ_a y φ_b estarán localizados en los fragmentos M y O_2 , respectivamente, mientras que si los signos son distintos la situación se invierte. Podemos ver el alcance de la localización en nuestro modelo con el caso límite en que los coeficientes sean iguales, aunque esta igualdad sea improbable por la distinta electronegatividad de los fragmentos: cuando $c_1 = c_2$, $\varphi_a = 3d$ y $\varphi_b = \pi^*$.

En la práctica los coeficientes c_1 y c_2 dependen del sistema, los orbitales se deslocalizan en mayor o menor medida también sobre los otros centros, y los orbitales atómicos o de fragmentos en los que se expanden los orbitales moleculares no son ortogonales, por lo que la rotación es menos trivial. Sin embargo, siempre es posible obtener orbitales muy localizados en un fragmento, con colas muy pequeñas, impuestas por la ortogonalidad, sobre el otro: $\varphi_a = \varphi_{3d} \approx 3d$ y $\varphi_b = \varphi_{\pi^*} \approx \pi^*$.

En este trabajo operaremos efectuando la localización previa. De los coeficientes de la Interacción de Configuraciones (L'_1 , L'_2 y L'_3), se extraerán directamente los pesos de los determinantes expresados en orbitales localizados ortogonales:

$${}^1\Phi = L'_1|\varphi_{3d}\bar{\varphi}_{3d}\rangle + L'_2[|\varphi_{3d}\bar{\varphi}_{\pi^*}\rangle + |\varphi_{\pi^*}\bar{\varphi}_{3d}\rangle] + L'_3|\varphi_{\pi^*}\bar{\varphi}_{\pi^*}\rangle \quad (2.9)$$

Como se observa en (2.6) y (2.9), se obtienen tres tipos de configuraciones:

- La que concentra dos electrones activos en el orbital $3d$ del metal;
- La que concentra dos electrones activos en el orbital π^* del O_2 que participó en la interacción σ ;
- La que contiene un electrón por fragmento.

Si existen más de dos orbitales activos, como será en general nuestro caso, la expresión (2.9) contendrá más términos, en los que pueden estar implicados otros orbitales $3d$ del metal y/o el orbital π^* del O_2 perpendicular al anteriormente considerado. Agrupando las contribuciones de las mismas características, teniendo en cuenta que ambos orbitales π^* están monoocupados en la molécula de oxígeno libre y que los complejos metálicos son del tipo LM(I), podemos obtener una descripción de las distintas configuraciones de transferencia de carga en el aducto LM- O_2 :

2. Métodos de cálculo y análisis

1. **LM(I)-O₂** (forma neutra): no hay transferencia de carga neta de orbitales $3d$ del metal a los orbitales π^* del O₂.
2. **LM(II)-O₂⁻** (forma superóxido): un electrón ha sido formalmente transferido de un orbital $3d$ del metal a un orbital π^* del O₂.
3. **LM(III)-O₂²⁻** (forma peróxido): dos electrones han sido formalmente transferidos de orbitales $3d$ del metal a los orbitales π^* del O₂.

Finalmente, en la Figura 2.5 se muestra un diagrama de flujo que resume la estrategia computacional del presente trabajo. En la primera etapa se realizan cálculos CASSCF utilizando el programa MOLCAS.¹⁴² Posteriormente, se aplica la técnica de localización de orbitales activos, e inactivos y virtuales (solo cuando corresponda), mediante los programas LOCACTIVE¹⁴¹ o DOLO.¹⁴³ Por último, se realizan los cálculos DDCI, mediante el código CASDI,¹⁴⁴ y el análisis de la función de onda.

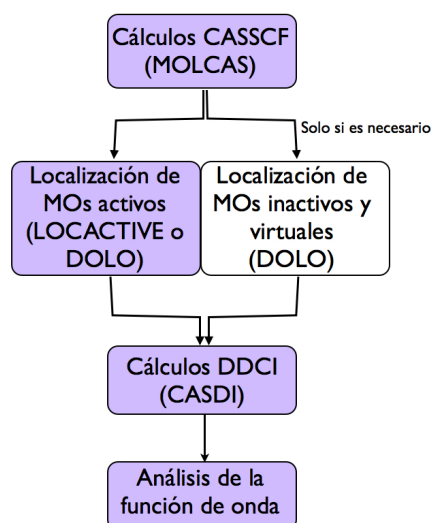


Figura 2.5: Diagrama de flujo de la estrategia computacional de este trabajo. En paréntesis los respectivos programas utilizados.

Análisis de la interacción cobre-oxígeno en modelos LCu-O₂

El objetivo central del presente capítulo es ajustar y validar una estrategia computacional que permita describir correctamente la interacción metal-oxígeno en complejos del tipo LM-O₂. El estudio se centrará específicamente en caracterizar el estado fundamental, analizar su estructura electrónica y cuantificar las diferencias de energía entre los estados más bajos, en un conjunto de modelos LCu-O₂ propuesto por Cramer y col.,⁶⁸ a fin de simular el efecto de la naturaleza y modo de coordinación de distintos ligandos sobre la interacción Cu-O₂. Los resultados se comparan con los publicados por estos autores, donde se emplearon CAS extensos y tratamientos perturbativos.⁶⁸ Una vez validado el procedimiento, se aplicará a sistemas biomiméticos caracterizados experimentalmente. Éste se fundamenta en la aplicación del método DDCI, utilizando espacios activos racionalmente seleccionados, en la descripción de los estados electrónicos más bajos del conjunto de modelos LCu-O₂ antes citado. Una de las ventajas de este método es que nos permite la manipulación de un CAS pequeño (un máximo de 6 electrones en 4 orbitales activos) por lo que es apropiado para describir sistemas similares de mayor tamaño e incluso simular sistemas más realistas. En los modelos se consideran los dos posibles modos de coordinación de la molécula de oxígeno: *side-on*, η^2 (donde ambos átomos de oxígeno se coordinan al átomo de cobre central), y *end-on*, η^1 (donde solo un átomo de oxígeno se coordina al átomo de cobre central), Figura 1.1. Estos modelos, como veremos posteriormente, incluyen ligandos monodentados y bidentados que completan la esfera de coordinación del Cu central, presentando diferentes tipos de enlace (H-Cu, C-Cu, N-Cu u O-Cu).

3. Análisis de la interacción cobre-oxígeno en modelos LCu-O₂

Este capítulo se ha organizado de la siguiente forma: en la sección 3.1, se indican detalles computacionales específicos para la descripción multiconfiguracional de los modelos LCu-O₂. En la secciones 3.2 y 3.3 se presentan, respectivamente, las energías de los estado más bajos y el análisis de la estructura electrónica del conjunto de modelos. Finalmente, en la sección 3.4, se aplica el mismo procedimiento computacional a la descripción de complejos más realistas.

3.1. Modelos LCu-O₂

3.1.1. Geometrías y conjuntos de base

Los modelos son un conjunto de siete complejos de cobre con diferentes tipos de ligandos, a los que se coordina la molécula de oxígeno en sus dos posibles modos de enlace: *side-on* (Figura 3.1) y *end-on* (Figura 3.2). Se trata de un conjunto de moléculas relativamente pequeñas, con un máximo de 17 átomos y un solo átomo metálico. Los diferentes ligandos elegidos por Cramer y col. son comunes en sistemas bioquímicos y biomiméticos, de los que la mayoría son bidentados y tridentados y se coordinan al metal central mediante grupos amino, sulfuro o carboxilo.^{8,9} Por regla general, se espera que en cada modo de coordinación del O₂ se genere una estructura electrónica diferente, la que también se puede verse afectada por la disposición geométrica de los ligandos en su coordinación con el metal. Además, se observa que las repulsiones estéricas de los ligandos más voluminosos ejercen una fuerte influencia sobre el modo de coordinación del

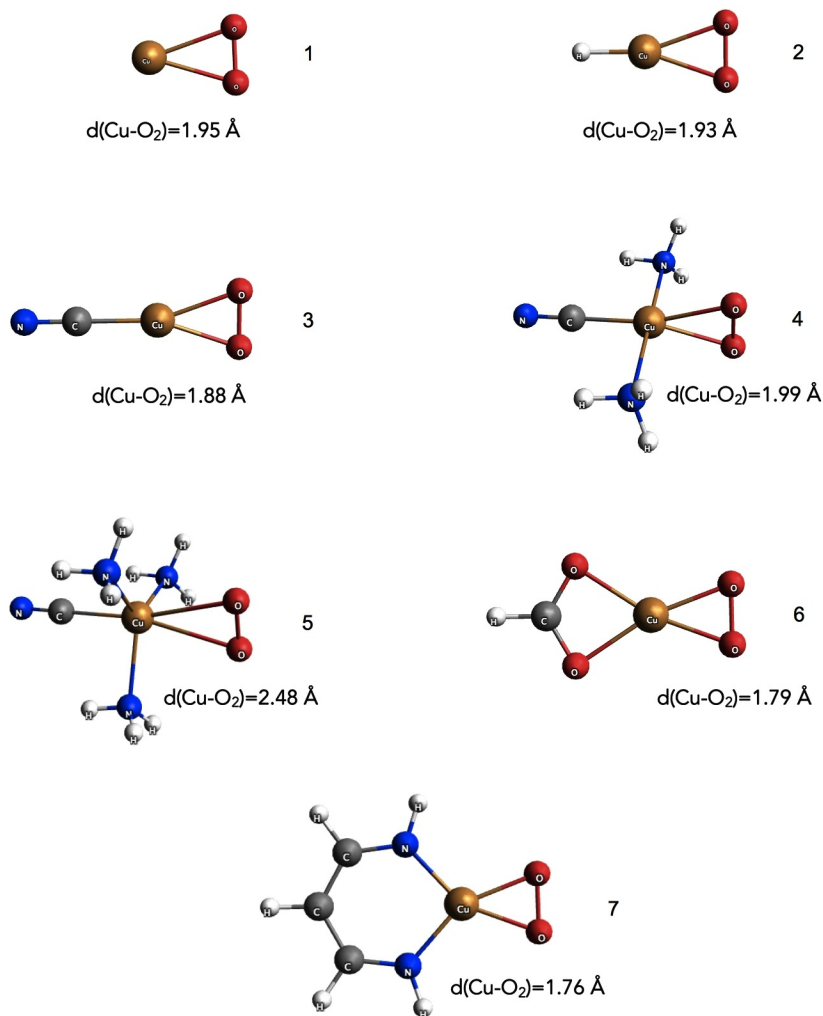


Figura 3.1: Modelos con coordinación *side-on* entre LCu(I) y la molécula de O_2 . La distancia Cu-O_2 corresponde a la separación entre el Cu y el punto medio del enlace O-O .

3. Análisis de la interacción cobre-oxígeno en modelos LCu-O₂

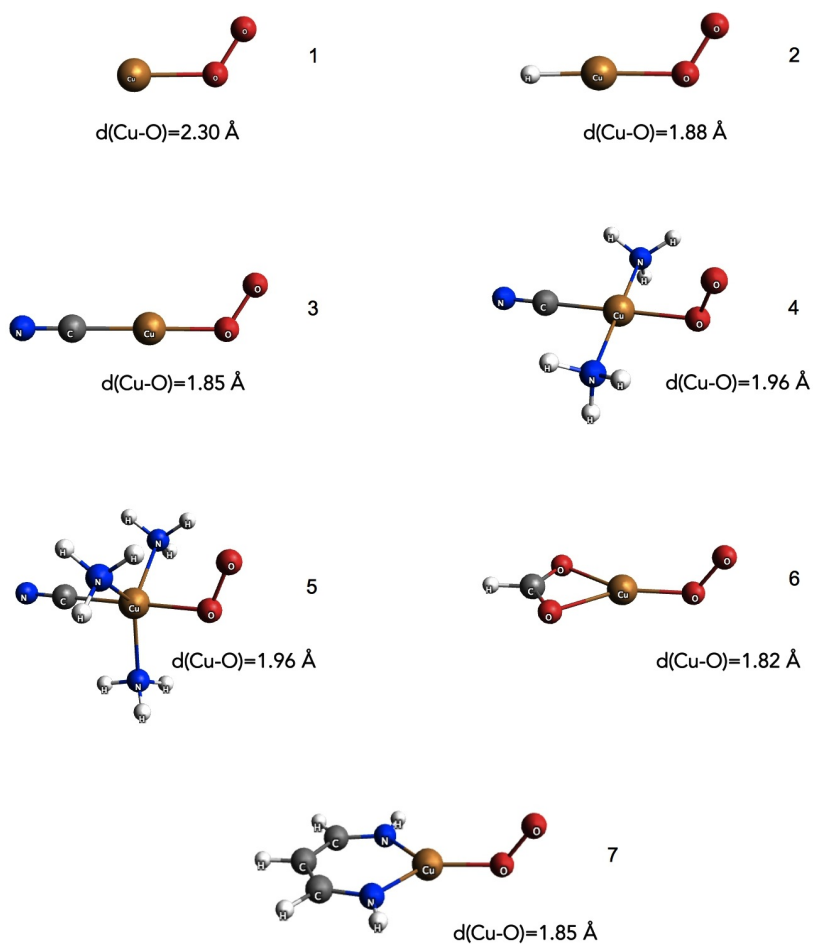


Figura 3.2: Modelos con coordinación end-on entre LCu(I) y la molécula de O₂. La distancia Cu-O corresponde a la separación entre el Cu y el oxígeno más cercano del O₂.

O₂: a mayor impedimento estérico, más favorecida está la coordinación *end-on*, e inversamente, a menor impedimento estérico, se posibilita la coordinación *side-on*. Por otro lado, además del efecto puramente geométrico, los ligandos tratados presentan diferente carácter donador-aceptor, lo que también debe reflejarse en la estructura electrónica.

Las geometrías de los modelos fueron optimizadas a nivel mPW91 por Cramer y colaboradores.⁶⁸ Los aductos 1-4, 6 y 7 en la coordinación *side-on* pertenecen al grupo puntual C_{2v} , mientras que los aductos 5 *side-on* y 1-7 en la coordinación *end-on* pertenecen al grupo puntual C_s . Por otro lado, el conjunto de base utilizado para describir todo el conjunto de moléculas es del tipo ANO-RCC^{145,146} (*Atomic Natural Orbitals - Relativistic with Core Correction*). Trabajos de Cramer y Gagliardi sobre este conjunto de modelos,⁶⁸ y sobre otros sistemas similares,^{63,147} han demostrado que las bases ANO-RCC con contracciones equivalentes a doble zeta de valencia más polarización dan, generalmente, buenos resultados. Debido a que los modelos son moléculas relativamente pequeñas, permiten el uso de un conjunto de base relativamente grande. Se han considerado las siguientes contracciones: [10s10p8d6f|6s5p3d2f] para el Cu, [8s7p4d|4s3p2d] para C, N y O, y [6s4p|3s2p] para el H.

3.1.2. Selección del CAS

La primera etapa del procedimiento fue la selección de un espacio de referencia, CAS, que brindara una buena descripción

3. Análisis de la interacción cobre-oxígeno en modelos LCu-O₂

de orden cero para las transiciones electrónicas entre los estados energéticamente más bajos. El estado fundamental del O₂ es un triplete, con un electrón en cada uno de los orbitales degenerados π^* , mientras que el Cu(I) tiene configuración electrónica d^{10} . El acoplamiento de estos dos fragmentos, para formar un complejo LCu-O₂, genera estados singlete y triplete bajos en energía. Para seleccionar el CAS inicialmente describimos los orbitales de la interacción Cu-O₂ en cada modo de coordinación:

Coordinación *side-on*. Considerando que el plano yz está definido por el Cu y el O₂, los orbitales $3d$ del Cu, que por simetría tienen mayor solapamiento con los orbitales monoocupados π_z^* (en el plano) y π_x^* (perpendicular al plano) del O₂, son los orbitales $3d_{yz}$ y $3d_{xy}$, respectivamente, como muestra la Figura 3.3. Por simplicidad, los orbitales $3d$ han sido representados como orbitales atómicos puros, pero en la práctica contienen colas de deslocalización en los orbitales de los ligandos, y sus energías dependen del campo del ligando. Como se ilustra en la Figura 3.3, la combinación del orbital $3d_{yz}$ del Cu con el π_z^* del O₂ genera dos orbitales moleculares de tipo σ , uno enlazante y otro antienlazante, con peso predominante de estos dos orbitales:

$$\sigma_s \simeq c_{\sigma_{s1}} 3d_{yz} + c_{\sigma_{s2}} \pi_z^* \quad (3.1)$$

y

$$\sigma_s^* \simeq c_{\sigma_{s3}} 3d_{yz} - c_{\sigma_{s4}} \pi_z^* \quad (3.2)$$

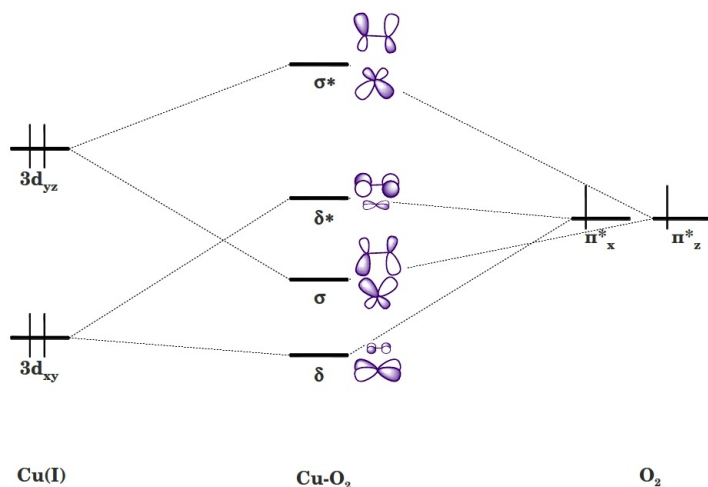


Figura 3.3: Diagrama de orbitales de los modelos en la coordinación side-on del O_2 .

La mezcla y grado de interacción de los orbitales de estos dos fragmentos depende de los ligandos coordinados al metal. Por otro lado, el solapamiento entre el orbital $3d_{xy}$ del Cu y el π_x^* del O_2 es de tipo δ y por consiguiente es menos efectivo para la formación del enlace:

$$\delta_s \simeq c_{\delta_{s1}} 3d_{xy} + c_{\delta_{s2}} \pi_x^* \approx 3d_{xy} \quad (3.3)$$

y

$$\delta_s^* \simeq c_{\delta_{s3}} 3d_{xy} - c_{\delta_{s4}} \pi_x^* \approx \pi_x^* \quad (3.4)$$

Como se ilustra en la Figura 3.3, estos dos orbitales moleculares mantienen esencialmente la naturaleza de los fragmen-

3. Análisis de la interacción cobre-oxígeno en modelos LCu-O₂

tos separados, no hay una mezcla significativa entre ellos, y las energías orbitales solo se modifican ligeramente.

Coordinación *end-on*. Considerando la interacción Cu-O a lo largo del eje z , el orbital del Cu con mayor participación en la formación del enlace con el orbital π_z^* del O₂ (en la práctica este orbital es una mezcla entre los orbitales atómicos p_z y p_y de cada oxígeno) es el orbital $3d_{z^2}$, como muestra la Figura 3.4. El solapamiento entre el orbital $3d_{z^2}$ del Cu y el π_z^* del O₂ genera una combinación enlazante y antienlazante de tipo σ , con peso predominante de estos dos orbitales:

$$\sigma_e \simeq c_{\sigma_{e1}} 3d_{z^2} + c_{\sigma_{e2}} \pi_z^* \quad (3.5)$$

y

$$\sigma_e^* \simeq c_{\sigma_{e3}} 3d_{z^2} - c_{\sigma_{e4}} \pi_z^* \quad (3.6)$$

De forma similar a la coordinación *side-on*, el solapamiento de tipo δ entre el orbital $3d_{xy}$ del Cu y el π_x^* del O₂ es mucho menos efectivo para la formación de enlace, de manera que los dos orbitales moleculares resultantes se mantienen prácticamente localizados en sus respectivos fragmentos:

$$\delta_e \simeq c_{\delta_{e1}} 3d_{xy} + c_{\delta_{e2}} \pi_x^* \approx 3d_{xy} \quad (3.7)$$

y

$$\delta_e^* \simeq c_{\delta_{e3}} 3d_{xy} - c_{\delta_{e4}} \pi_x^* \approx \pi_x^* \quad (3.8)$$

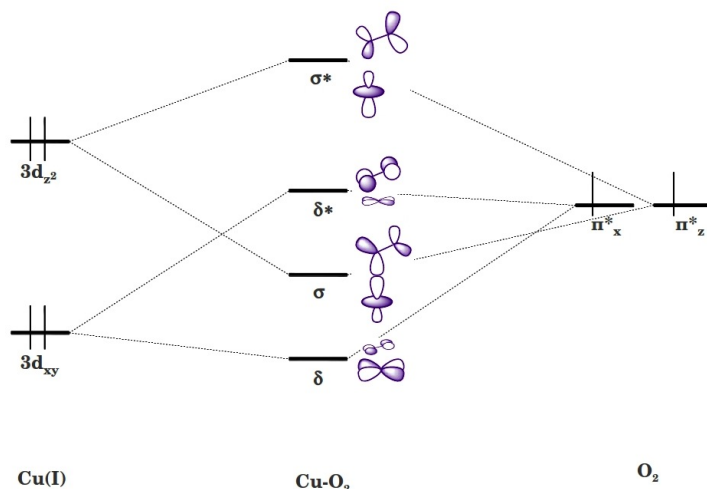


Figura 3.4: Diagrama de orbitales de los modelos en la coordinación end-on del O₂.

En principio estos cuatro orbitales moleculares, y los seis electrones que los ocupan, serían suficientes para describir el CAS en ambos modos de coordinación. Para verificar esta hipótesis se realizaron cálculos exploratorios CASSCF, con espacios activos grandes (CAS(12,12)), sobre los modelos 1 a 7 en *side-on* y *end-on*. Esos cálculos corroboraron la descripción monoeléctrica antes ilustrada y permitieron seleccionar el CAS que representa un espacio de referencia adecuado. Se encontró que las ocupaciones significativamente diferentes de 2 y 0 están restringidas a los orbitales σ , σ^* , δ y δ^* antes descritos. Este CAS(6,4) permite una correcta descripción de orden cero en los estados considerados de todos los modelos. Dado que los modelos pertenecen al grupo puntual C_{2v} (C_s), los orbitales σ y σ^* pertenecen a la representación irreducible b_1 (a'), mientras que los orbitales δ y

3. Análisis de la interacción cobre-oxígeno en modelos LCu-O₂

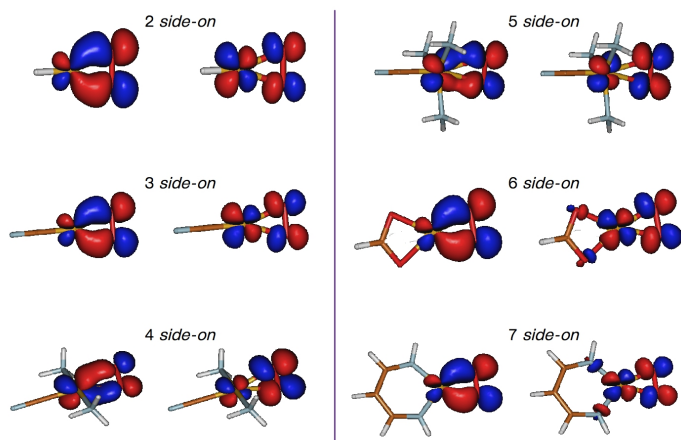


Figura 3.5: Orbitales moleculares de los modelos 2-7 side-on: interacción σ .

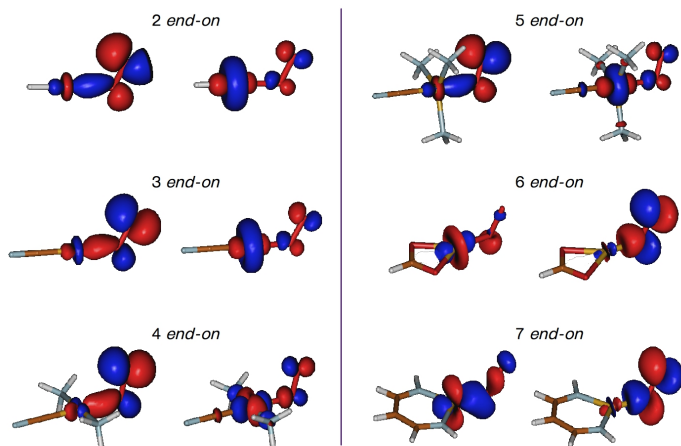


Figura 3.6: Orbitales moleculares de los modelos 2-7 end-on: interacción σ .

δ^* pertenecen a a_2 (a''). El modelo 5 *side-on*, con su único plano de simetría perpendicular a la unidad Cu-O₂, es una excepción ya que los cuatro orbitales activos pertenecen a la representación irreducible a'' .

Para obtener los orbitales para los cálculos DDCI, se efectuaron cálculos CASSCF(6,4), incluyendo los orbitales σ , σ^* , δ y δ^* como activos, sobre los estados más bajos de cada uno de los modelos. Debido a que los modelos 6 y 7 presentaron problemas de convergencia a nivel CASSCF, se incrementó el espacio activo a CAS(10,6) con la inclusión de dos orbitales doblemente ocupados, uno b_1 y otro a_2 . De esta forma se obtuvo un mejor posicionamiento de los 4 activos de interés para el posterior cálculo DDCI. Resumiendo, se seleccionó un CAS(6,4) como espacio de referencia en los cálculos DDCI sobre los modelos. En el modelo 5, se redujo el espacio de referencia a un CAS(4,3), dejando inactivo el orbital doblemente ocupado $\delta \approx 3d_{xy}$, debido a que el tamaño del espacio CI era relativamente grande (6.7×10^7 determinantes). En las Figuras 3.5 y 3.6 se muestran los dos orbitales activos correspondientes a la interacción σ , en su forma deslocalizada, para los modelos 2-7 *side-on* y *end-on*, respectivamente.

3.1.3. Descripción CASSCF

Los cálculos CASSCF sobre los singletes y tripletes más bajos demostraron la existencia de tres estados próximos en energía: un triplete 3B_2 y dos singletes, 1A_1 y 1B_2 (respectivamente $^3A''$, $^1A'$ y $^1A''$), para los modelos pertenecientes al grupo puntual C_s ,

3. Análisis de la interacción cobre-oxígeno en modelos LCu-O₂

Tabla 3.1: Energías relativas (kcal·mol⁻¹) respecto al triplete T de los modelos 1-7 *side-on* y *end-on*.

Modelo	Estado	<i>side-on</i>			<i>end-on</i>		
		CASSCF		CASPT2	CASSCF		CASPT2
		(6,4)	(12,12)	(12,12)	(6,4)	(12,12)	(12,12)
1	S_1	29.0			14.3		
	S_2	28.7			17.3		
2	S_1	5.3			3.9		
	S_2	1.3			0.5		
3	S_1	4.4			3.6		
	S_2	1.6			0.6		
4	S_1	5.5			2.2		
	S_2	1.1			0.3		
5	S_1	29.0	22.7	21.3	1.7	1.3	9.1
	S_2	29.3	22.8	21.7	0.5	0.9	8.3
6 ^a	S_1	-1.5	-0.5	3.8	11.8	20.6	19.9
	S_2	1.9	3.6	5.9	14.8	21.1	24.1
7 ^a	S_1	-9.4	-7.1	-6.6	-40.3	-20.1	15.6
	S_2	2.1	3.4	4.8	14.1	14.4	19.1

^a En los modelos 6 y 7 el CAS(6,4) se extendió a CAS(10,6) por problemas de convergencia.

y $^3A'$, $^1A'$ y $^1A'$ para el modelo 5 *side-on*). Estos tres estados también se calcularon en todos los modelos a nivel DDCl. Con la finalidad de presentar una notación común para estos tres estados, en adelante llamaremos como T a 3B_2 y $^3A''$, S_1 a 1A_1 y $^1A'$ y S_2 a 1B_2 y $^1A''$.

En la Tabla 3.1 se muestran las energías relativas al triplete a nivel CASSCF de los estados más bajos de los modelos 1-7 *side-on* y *end-on*. También se incluyen los valores a nivel CASSCF(12,12), que incluyen los 10 orbitales $3d$ y $4d$ del Cu y los 2 orbitales π^* del O₂, y CASPT2(12,12) para los modelos 5, 6 y 7. A nivel CASSCF, los resultados indican un estado fundamental triplete en todos los modelos excepto en los modelos

Tabla 3.2: Pesos, en porcentaje, de las configuraciones dominantes CASSCF deslocalizadas de los estados T , S_1 y S_2 en los modelos 1-7 *side-on* y *end-on*.

	T	S_2	S_1			
	$\sigma^2\delta^2\sigma^*\delta^*$	$\sigma^2\delta^2\sigma^*\delta^*$	$\sigma^2\delta^2\sigma^{*2}$	$\sigma^2\delta^{*2}\sigma^{*2}$	$\delta^2\delta^{*2}\sigma^2$	$\delta^2\delta^{*2}\sigma^{*2}$
<i>side-on</i>						
1 ^a	99.9	99.9	64.9	35.1	-	-
2	99.4	99.7	-	-	73.7	26.2
3	99.3	99.7	-	-	76.3	23.7
4	99.5	99.8	-	-	71.9	28.0
5 ^a	99.9	98.5	59.6	38.9	-	-
6	99.3	99.7	-	-	78.3	21.7
7	99.3	99.6	-	-	80.8	19.1
<i>end-on</i>						
1 ^b	94.1	91.3	84.4	8.9	6.3	0.4
2	99.4	99.7	-	-	61.2	38.8
3	99.4	99.7	-	-	61.8	38.2
4	99.9	99.9	-	-	62.1	37.9
5	99.9	99.9	-	-	62.5	37.5
6 ^b	92.7	90.0	84.1	10.4	5.1	0.4
7	92.5	90.0	-	-	62.8	37.1

^a En 1 y 5 $\delta \approx 3d_{xy}$ y $\delta^* \approx \pi_x^*$. ^b En 1 y 6 $\sigma \approx 3d_{z^2}$ y $\sigma^* \approx \pi_z^*$.

6 *side-on* y 7 *side-on* y *end-on*, en que el estado fundamental es singlete. Cuando se comparan los resultados CASSCF con diferentes espacios activos, se evidencia que los espacios activos menores, CAS(6,4) o CAS(10,6), reproducen el mismo orden energético que el obtenido con un CAS(12,12), lo que indica que un CAS(6,4) constituye una buena referencia para los cálculos DDCI. Asimismo, los resultados de los cálculos CASPT2(12,12) ponen de manifiesto el efecto de la correlación dinámica en las diferencias de energía. El orden energético de los estados T y S_1 , en los modelos 7 *end-on* y 6 *side-on*, cambia cuando se incluye la correlación dinámica a nivel perturbativo.

3. Análisis de la interacción cobre-oxígeno en modelos LCu-O₂

Por otro lado, el análisis de la función de onda CASSCF proporciona una primera descripción de la estructura electrónica de estos sistemas. En la Tabla 3.2 se muestran los pesos de las configuraciones dominantes en los estados T , S_1 y S_2 , con base en los orbitales activos σ y δ previamente definidos. Esta descripción deslocalizada dificulta la interpretación de la extensión de la transferencia de carga, por lo que posteriormente se retomará en términos de orbitales localizados.

3.2. Energías relativas de los modelos LCu-O₂

Las funciones de onda CASSCF, en conjunto con los valores de las diferencias de energía CASSCF y CASPT2, no muestran una tendencia clara de la influencia de los ligandos en la estructura electrónica. En este apartado se analiza la relación entre las energías relativas y los parámetros geométricos, a nivel DDCI.

Los cálculos DDCI se realizaron sobre los modelos 1-7, en la coordinación *side-on* y *end-on*, utilizando un CAS(6,4) como espacio de referencia (CAS(4,3) para el modelo 5) y orbitales CASSCF promedio. Estos se obtienen del promedio de las matrices densidad de los estados T y S_1 . Esta estrategia brinda buenos orbitales moleculares de partida, aún cuando estén implicados estados de diferente simetría y multiplicidad. Asimismo, la proyección de la función de onda DDCI de los distintos estados sobre el CAS presenta pesos similares (aproximadamente un

90%), lo que indica que los orbitales moleculares empleados describen homogéneamente los estados de interés.

3.2.1. Diferencias de energía verticales

En la Tabla 3.3, se presentan las diferencias de energía verticales DDCI, relativas a los tripletes, para todos los modelos en los dos modos de coordinación. Las diferencias de energías adiabáticas serán discutidas más adelante. Los resultados de la Tabla 3.3 muestran que el estado triplete es el estado fundamental en todos los modelos, con excepción del modelo 7 *side-on* donde el estado singlete S_1 resulta ser el estado fundamental. Además, se observa que las diferencias DDCI son bastante consistentes con las CASPT2 presentadas por Cramer y col.⁶⁸ y las RASPT2 evaluadas por Malmqvist y col.⁶⁴ sobre el modelo 7 *side-on* (-11.2 kcal·mol⁻¹), aunque en el cálculo de éstas se utilizan espacios activos más grandes (hasta 18 electrones en 21 orbitales activos). Por otro lado, el estado singlete S_2 , que no se describe en trabajos previos, compite en estabilidad con el estado singlete S_1 . Con excepción del modelo 7, la separación energética entre ambos estados singletes es de alrededor de ± 5 kcal·mol⁻¹.

Para tener una mejor interpretación de la estabilidad relativa entre los dos estados singletes S_1 y S_2 , se ha analizado su dependencia respecto a parámetros geométricos en ambos modos de coordinación, *side-on* y *end-on*. En la Tabla 3.3, además de las energías relativas de los dos estados singletes respecto al triplete, se indican las distancias Cu-O₂ (para *side-on*) y Cu-O (para *end-on*), y el ángulo Cu-O-O (para *end-on*). En lo que si-

3. Análisis de la interacción cobre-oxígeno en modelos LCu-O₂

Tabla 3.3: Energías DDCI (kcal·mol⁻¹) relativas al triplete T para los modelos 1-7 *side-on* y *end-on*.

	Side-on				End-on				
	d(Cu-O ₂) ^a (Å)	S ₁	S ₂	S ₁ ^b _{CASPT2}	d(Cu-O) (Å)	∠(Cu-O-O) (°)	S ₁	S ₂	S ₁ ^b _{CASPT2}
1	1.95	25.6	24.6	29.4	1.91	122.5	20.7	22.4	27.7
2	1.93	9.5	6.8	19.7	1.88	119.1	9.0	4.7	23.0
3	1.88	9.9	8.5	20.7	1.85	122.6	10.2	7.4	24.8
4	1.99	9.3	6.2	16.2	1.96	108.7	3.6	1.7	7.8
5	2.48	19.4	20.1	26.7	1.96	111.5	2.7	2.1	2.3
6	1.79	0.6	5.7	8.1	1.82	121.4	14.3	18.9	18.8
7	1.76	-9.7	5.1	-8.6	1.85	125.2	4.3	8.0	7.7

^a Distancia al punto medio del O₂.
^b CASPT2(18.16) de la referencia.⁶⁸

gue, no se considerará el modelo 1 en el análisis debido a que la ausencia de ligando impide la comparación directa con los otros modelos. El modo de coordinación del O₂ está relacionado con la estructura electrónica y estabilidad relativa de los estados más bajos. En la coordinación *side-on*, para distancias Cu-O₂ largas, la interacción entre los dos fragmentos es débil y el estado singlete S_2 es ligeramente más estable que el estado singlete S_1 (con excepción del modelo 5 *side-on* en el que ambos estados singlete están prácticamente degenerados). Sin embargo, el estado singlete totalmente simétrico S_1 aumenta su estabilidad a distancias Cu-O₂ cortas, $d(\text{Cu-O}_2) \approx 1.8 \text{ \AA}$, como en el modelo 6 *side-on* y en particular en el modelo 7 *side-on* en el que el estado singlete S_1 se convierte en el fundamental. En los modelos *end-on*, como se discute más adelante, también se observa una relación entre la estabilidad de los diferentes estados y el ángulo Cu-O-O.

Aunque los estados singlete de los modelos *side-on* presentan una naturaleza multiconfiguracional, su estabilidad relativa puede racionalizarse a partir de los diagramas monoelectrónicos de la Figura 3.7. A distancias Cu-O₂ cortas, el solapamiento entre el orbital $3d_{yz}$ y el π_z^* produce una mayor separación entre las combinaciones enlazante y antienlazante, σ y σ^* respectivamente, y por lo tanto se favorece la población de un estado singlete de capa cerrada (*closed shell*). Este estado presenta una configuración dominante con seis electrones en los tres orbitales moleculares más bajos en energía, $\delta^2\delta^*\sigma^2$. Este comportamiento es coherente con la estabilización del estado singlete totalmente simétrico S_1 , aunque éste presenta carácter birradicalario debido a la fuerte mezcla entre el orbital $3d_{yz}$ del Cu y π_z^* del O₂. A distancias Cu-O₂ largas, la separación entre σ y σ^* es más pequeña, por consiguiente el orbital σ^* queda más cercano al δ^* , lo que favorece la estabilidad del estado singlete de capa abierta S_2 .

Un análisis similar se puede realizar con la estabilidad relativa de los estados singlete en la coordinación *end-on*, aunque en este caso el estado triplete es el estado fundamental en todos los modelos. En general, los modelos *end-on* presentan distancias largas Cu-O que favorecen la estabilidad del estado S_2 , sin embargo, se observa que el ángulo Cu-O-O también tiene una participación importante en el solapamiento de los orbitales $3d$ y π^* y, consecuentemente, en la estabilidad relativa de los estados singlete. Como se muestra en la Figura 3.8, cuando el ángulo Cu-O-O crece, como en el modelos 6 y 7 *end-on*, el solapamiento entre el orbital $3d_{z^2}$ y π_z^* es menor, la combinación enlazante en-

3. Análisis de la interacción cobre-oxígeno en modelos LCu-O₂

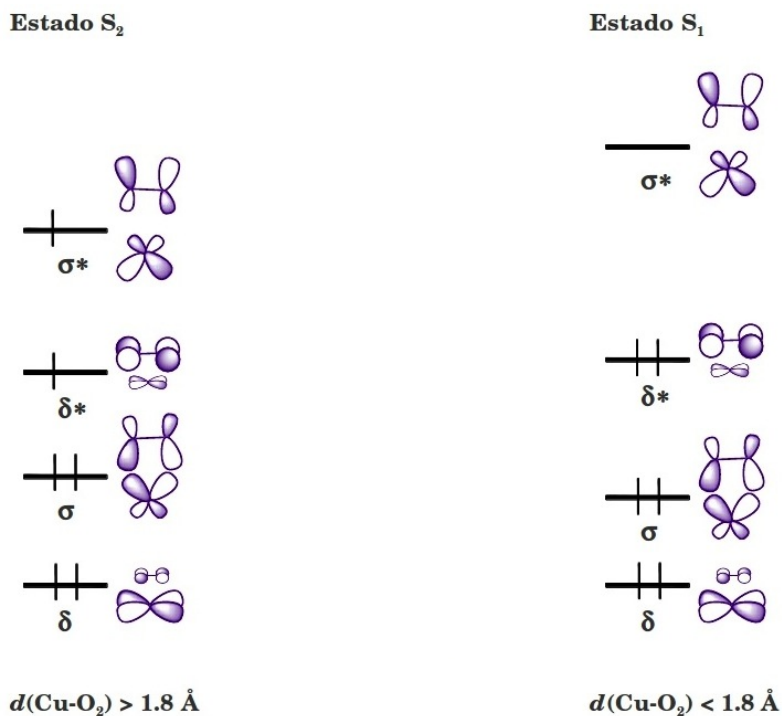


Figura 3.7: Relación entre la ocupación de los orbitales y la distancia Cu-O₂, en los estados S₁ y S₂ de los modelos side-on.

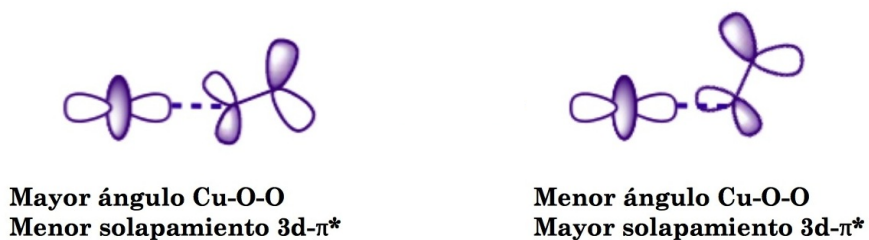


Figura 3.8: Influencia del ángulo Cu-O-O en el solapamiento 3d-π* de los modelos end-on.

tre estos dos orbitales aumenta en energía y se tiende a adoptar configuraciones del tipo $\delta^2\delta^{*2}\sigma^2$ y $\delta^2\delta^{*2}\sigma^{*2}$. Estas configuraciones son compatibles con un estado singlete S_1 .

3.2.2. Energías relativas entre estructuras *side-on* y *end-on*

Como se ha comentado en la parte metodológica, el método DDCI no incluye las diexcitaciones puramente inactivas, las del tipo $(2h,2p)$, que a partir de razonamientos perturbativos hasta segundo orden no influyen en las diferencias de energía entre estados. Sin embargo, sí que son importantes si se quiere comparar la estabilidad relativa de estructuras diferentes de la superficie de energía potencial, es decir, diferencias de energía no verticales. Por lo tanto, para determinar las diferencias de energía entre los modelos *side-on* y *end-on*, se precisa o bien incluir de alguna forma el efecto de dichas diexcitaciones en la energía absoluta DDCI, o bien obtener mediante un método fiable energías absolutas para un estado.^{100,101,148}

En los sistemas analizados se observa que la función de onda del estado triplete, tanto a nivel CASSCF como DDCI, se puede describir con un solo determinante, ya que la proyección de la función DDCI sobre el CAS es aproximadamente igual a 90%. Puede entonces emplearse el método *Coupled Cluster* para obtener las energías absolutas de referencia de los estados triplete de ambas coordinaciones, y así posteriormente adicionarle las dife-

3. Análisis de la interacción cobre-oxígeno en modelos LCu-O₂

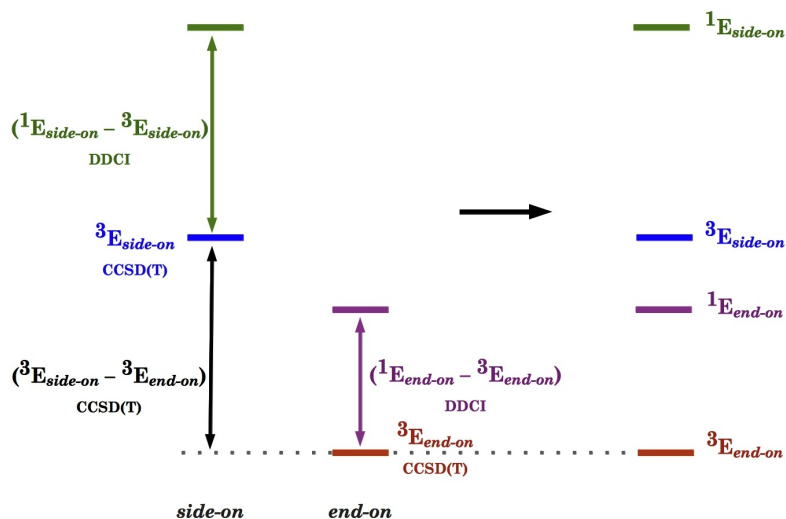


Figura 3.9: Ilustración del cálculo de energías relativas entre modelos *side-on* y *end-on*.

rencias de energías verticales DDCI para posicionar los estados singlete. En la Figura 3.9 se ilustra el procedimiento para relacionar las energías de los modelos *side-on* y *end-on*. Las líneas en azul y rojo indican las energías absolutas del estado triplete *side-on* y *end-on*, respectivamente, calculadas con CCSD(T). Asimismo, las líneas verde y violeta indican la separación DDCI de un estado singlete respecto al estado triplete, en *side-on* y *end-on*, respectivamente.

En la Tabla 3.4, se presentan las energías relativas de todos los modelos respecto al estado triplete *end-on*. A fin de comparar, se han incluido adicionalmente los resultados de Cramer y col., obtenidos mediante los métodos CASPT2, CCSD y CR-CC(2,3), para el mismo conjunto de modelos. En general, aunque hay al-

Tabla 3.4: Energías relativas DDCI ($\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) respecto al triplete *end-on* para los modelos 1-7 *side-on* y *end-on*.

Mod.	Calculadas			Referencia ^{68 b}		
	S ₁ (<i>end-on</i>)	T (<i>side-on</i>) ^a	S ₁ (<i>side-on</i>)	S ₁ (<i>end-on</i>)	T (<i>side-on</i>)	S ₁ (<i>side-on</i>)
1	20.7	5.0	30.6	27.7	7.2	36.6
				26.3	7.9	36.1
2	9.0	6.2	15.7	24.1	6.1	37.1
				23.0	2.2	21.9
3	10.2	14.6	23.9	24.4	0.1	27.0
				21.5	1.6	20.7
4	3.6	20.6	29.9	24.8	4.0	24.7
				24.3	3.9	29.3
				20.8	0.9	22.4
				7.8	12.5	28.7
				32.4	20.7	45.9
5	2.7	14.7	34.1	12.3	12.4	32.3
				2.3	14.8	41.5
				30.9	20.8	49.5
				10.7	14.8	41.4
6	14.3	-11.4	-10.8	18.8	-12.6	-4.5
				20.1	-15.1	3.0
				13.4	-9.5	-2.5
7	4.3	-16.7	-26.4	7.7	-5.8	-14.4
				18.4	-17.7	-11.4
				2.4	-17.3	-19.9

^a Diferencia ${}^3E(\textit{side-on})-{}^3E(\textit{end-on})$ a nivel CCSD(T).

^b Los valores son dados en el orden CASPT2(18,16), CCSD y CR-CC(2,3).

3. Análisis de la interacción cobre-oxígeno en modelos $LCu-O_2$

gunas diferencias numéricas en las energías relativas, el comportamiento de los modelos no cambia entre los diferentes métodos. En los modelos 1-5, el isómero *end-on* es el más estable, siendo el estado triplete el estado fundamental en ambos isómeros. En los modelos 6 y 7, que presentan menor distancia $Cu-O_2$ y por lo tanto mayor solapamiento $3d-\pi^*$, la coordinación *side-on* se ve energéticamente favorecida, siendo el modelo 7 el único que presenta un estado fundamental singlete. Por otro lado, los valores de las separaciones energéticas obtenidas con DDCI(6,4) son bastante consistentes con los obtenidos a nivel CASPT(18,16), con la ventaja de emplear un CAS mucho menor. En contraste, los valores de las energías CC se desvían ligeramente, en especial en los sistemas 6 y 7. Este comportamiento se atribuye al hecho que las estructuras electrónicas de los estados singlete tienen naturaleza multiconfiguracional, por lo que no están correctamente descritas con el método *Coupled Cluster*.

3.3. Estructura electrónica de los modelos $LCu-O_2$

Los cálculos DDCI introducen el efecto de la correlación dinámica tanto a nivel energético como en la función de onda. Para determinar el grado de transferencia de carga entre el fragmento metálico y la molécula de O_2 a partir de las funciones de onda DDCI, es preciso hacer un análisis exhaustivo de las mismas. Este análisis resulta más sencillo si se realiza en términos de orbitales localizados, lo que se conoce como análisis OVB. A ni-

vel DDCI, el análisis OVB de la estructura electrónica se llevó a cabo utilizando orbitales activos CASSCF promedio, localizados sobre los fragmentos de Cu y O₂. La localización permitió expresar los orbitales activos como: $3d_{yz}$ y $3d_{xy}$ del Cu para los modelos *side-on*, $3d_{z^2}$ y $3d_{xy}$ del Cu para los modelos *end-on* y π_z^* y π_x^* del O₂ para ambos modos de coordinación, todos ellos con colas de ortogonalización despreciables. En las Figuras 3.10 y 3.11 se muestran los orbitales activos localizados de la interacción σ , para los modelos 2-7 *side-on* y *end-on*, respectivamente.

Para ilustrar la forma en la que se realiza el análisis consideremos los estados electrónicos del modelo 4 *side-on*. La función de onda del estado fundamental T involucra esencialmente una configuración deslocalizada: $\sigma^2\delta^2\sigma^*\delta^*$. Con la localización de los orbitales activos, y dado que los orbitales δ y δ^* se encuentran prácticamente centrados en el Cu y en el O₂, respectivamente, las configuraciones localizadas dominantes son: $\pi_z^{*2}3d_{xy}^2 3d_{yz}\pi_x^*$ y $3d_{yz}^2 3d_{xy}^2 \pi_z^* \pi_x^*$. El peso de estas dos configuraciones depende del grado de mezcla entre los orbitales atómicos de la interacción σ . Si estos orbitales atómicos se mezclan significativamente, el peso se reparte entre las configuraciones $\pi_z^{*2}3d_{xy}^2 3d_{yz}\pi_x^*$ y $3d_{yz}^2 3d_{xy}^2 \pi_z^* \pi_x^*$, en caso contrario, solo se favorece la configuración $3d_{yz}^2 3d_{xy}^2 \pi_z^* \pi_x^*$, de acuerdo con la configuración inicial de los fragmentos. La función de onda del estado singlete S_2 presenta configuraciones deslocalizadas y localizadas esencialmente iguales a las del estado triplete T . Por otra parte, la función de onda del estado singlete S_1 presenta dos configuraciones deslocalizadas dominantes: $\delta^2\delta^{*2}\sigma^2$ y $\delta^2\delta^{*2}\sigma^{*2}$. Las correspondientes confi-

3. Análisis de la interacción cobre-oxígeno en modelos LCu-O₂

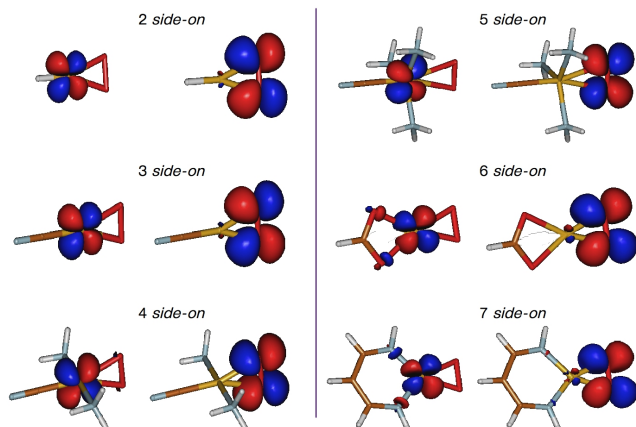


Figura 3.10: Orbitales moleculares localizados de los modelos 2-7 side-on: interacción σ .

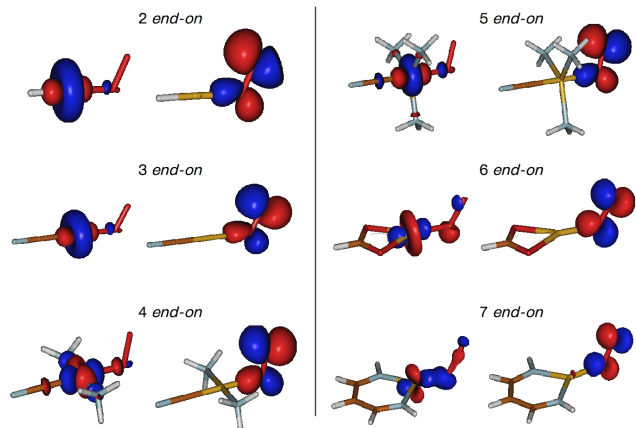


Figura 3.11: Orbitales moleculares localizados de los modelos 2-7 end-on: interacción σ

guraciones localizadas compatibles son: $3d_{xy}^2\pi_x^{*2}3d_{yz}^2$, $3d_{xy}^2\pi_x^{*2}\pi_z^{*2}$ y $3d_{xy}^2\pi_x^{*2}3d_{yz}\pi_z^*$. Análogamente, si los orbitales atómicos de la interacción σ no se mezclan significativamente, el peso se reparte entre las configuraciones $3d_{xy}^2\pi_x^{*2}3d_{yz}^2$ y $3d_{xy}^2\pi_x^{*2}\pi_z^{*2}$, en caso contrario, se favorecen la configuración $3d_{xy}^2\pi_x^{*2}3d_{yz}\pi_z^*$. En la Tabla 3.5 se muestran los pesos de las configuraciones localizadas dominantes, de los estados T y S_1 , en los modelos 2-7 *side-on* y *end-on*.

A partir de la localización de los orbitales activos, procedimiento que mantiene inalteradas la energías DDCI, se clasifican y se agrupan las configuraciones del CAS de acuerdo con la extensión de la transferencia de carga. En la Tablas 3.6 y 3.7, se ordenan los pesos de las tres formas de transferencia de carga en la función de onda DDCI del estado fundamental, junto con las cargas de Mulliken a nivel DDCI, para los modelos 2 a 7 en la coordinación *side-on* y *end-on*, respectivamente. En los isómeros *side-on* de los modelos 2-4, 6 y 7, la forma Cu(II)-superóxido es dominante, además, no se observa una dependencia clara ni de la distancia Cu-O₂ ni del tipo de ligando coordinado. Inspeccionando detalladamente las configuraciones electrónicas, se encuentra que los electrones desapareados, en el estado fundamental triplete de los modelos 2-4 y 6, están en los orbitales $3d_{yz}$ del Cu y π_x^* del O₂, mientras que el estado fundamental singlete S_1 del modelo 7, con un fuerte carácter birradicalario, involucra principalmente los orbitales $3d_{yz}$ del Cu y π_z^* del O₂. Este último modelo presenta los cambios más significativos en cuanto a la coordinación del O₂ (tiene la distancia Cu-O₂ más corta y

Tabla 3.6: Peso, en porcentaje, de las contribuciones en la función de onda DDCI para el estado fundamental de los modelos 2-7 *side-on*.

Mod.		Distancias (Å)		Cargas ^a	Peso de las configuraciones (%)			
		d(Cu-O ₂)	d(O-O)		CAS			∉CAS ^b
				O ₂	Cu(I)-O ₂	Cu(II)-O ₂ ¹⁻	Cu(III)-O ₂ ²⁻	
2	<i>T</i>	1.93	1.29	-0.39	22	67	-	11
3	<i>T</i>	1.88	1.30	-0.32	27	61	-	12
4	<i>T</i>	1.99	1.29	-0.46	20	69	-	11
5	<i>T</i>	2.48	1.27	-0.07	78	11	-	10
6	<i>T</i>	1.79	1.34	-0.47	20	69	-	11
7	<i>S</i> ₁	1.76	1.37	-0.60	19	68	2	11

^a Poblaciones de Mulliken a nivel DDCI. ^b Subespacio complementario al CAS.

Tabla 3.7: Peso, en porcentaje, de las contribuciones en la función de onda DDCI para el estado fundamental de los modelos 2-7 *end-on*.

Mod.		Distancias (Å)		Cargas ^a	Peso de las configuraciones (%)			
		d(Cu-O)	d(O-O)		CAS			∉CAS ^b
				O ₂	Cu(I)-O ₂	Cu(II)-O ₂ ¹⁻	Cu(III)-O ₂ ²⁻	
2	<i>T</i>	1.88	1.26	-0.41	16	72	-	12
3	<i>T</i>	1.85	1.26	-0.31	25	61	-	14
4	<i>T</i>	1.96	1.31	-0.68	3	86	-	11
5	<i>T</i>	1.96	1.32	-0.64	4	84	-	12
6	<i>T</i>	1.82	1.28	-0.09	69	20	-	11
7	<i>T</i>	1.85	1.29	-0.43	31	57	-	12

^a Poblaciones de Mulliken a nivel DDCI. ^b Subespacio complementario al CAS.

3. Análisis de la interacción cobre-oxígeno en modelos $LCu-O_2$

la distancia O-O más larga) y es el único de toda la serie que presenta una pequeña contribución de la forma peróxido en el estado fundamental.

Adicionalmente, se observa que las poblaciones de Mulliken en el O_2 , calculadas a nivel DDCI, coinciden con los pesos de las formas de transferencia de carga obtenidos de la función de onda, e igualmente se correlacionan cualitativamente con la distancia Cu- O_2 . Los valores de la Tabla 3.6 muestran que la carga en el O_2 tiende a disminuir con el aumento de la distancia Cu- O_2 entre los distintos modelos. En el modelo 5 *side-on* se observa que la larga distancia Cu- O_2 impide un eficiente solapamiento entre los orbitales $3d$ del Cu y π^* del O_2 , lo que consecuentemente reduce la transferencia de carga al O_2 . La forma neutra tiene un peso del 78 % y la carga en el O_2 es -0.07, consistente con los electrones desapareados, en el estado triplete fundamental, poblando los orbitales π_z^* y π_x^* del O_2 como el la molécula de O_2 aislada.

En la interacción Cu- O_2 de los isómeros *end-on* tenemos una interpretación de la estructura electrónica bastante similar, aunque en este caso el estado fundamental es triplete en todos los modelos. Los modelos 2-5 y 7 presentan forma superóxido dominante, con una estructura electrónica en la que los electrones desapareados se encuentran localizados en los orbitales $3d_{z^2}$ del Cu y π_x^* del O_2 . Los modelos 4 y 5 de esta coordinación presentan la mayor trasferencia de carga al O_2 de toda la serie, con 86 % y 84 % de la forma superóxido, respectivamente, lo que está de acuerdo con distancias O-O más largas. Por otro lado, el modelo

6, a pesar de que posee valores de distancia Cu-O comparables a los del resto de modelos *end-on*, muestra una forma neutra dominante del 69 %, que consecuentemente se refleja en una población de Mulliken neta en el O₂ despreciable. Este comportamiento se explica cuando consideramos la influencia del ángulo Cu-O-O. Como se discutió en la sección anterior, en la coordinación *end-on*, el ángulo Cu-O-O también es un parámetro geométrico determinante en la interacción de los dos fragmentos. Como se ilustra en la Figura 3.8, este ángulo controla el solapamiento entre los orbitales $3d$ y π^* : a distancia Cu-O fija, el solapamiento de los orbitales $3d$ y π^* disminuye con el incremento del ángulo Cu-O-O. El modelo 6 *end-on* presenta un ángulo Cu-O-O considerablemente grande, $\angle(\text{Cu-O-O}) = 121.4^\circ$, que combinado con la separación energética entre los orbitales $3d$ y π^* producida por el campo del ligando, conduce a un ineficaz solapamiento entre los dos fragmentos y por lo tanto a una reducida transferencia de carga.

3.4. Modelos basados en compuestos biomiméticos

En la sección anterior se ha ilustrado que la estrategia descrita previamente, basada esencialmente en un análisis OVB de la función de onda DDCl, es capaz de proporcionar el peso relativo de las distintas formas de transferencia de carga, y por lo tanto una descripción cuantitativa del estado de oxidación

3. Análisis de la interacción cobre-oxígeno en modelos LCu-O₂

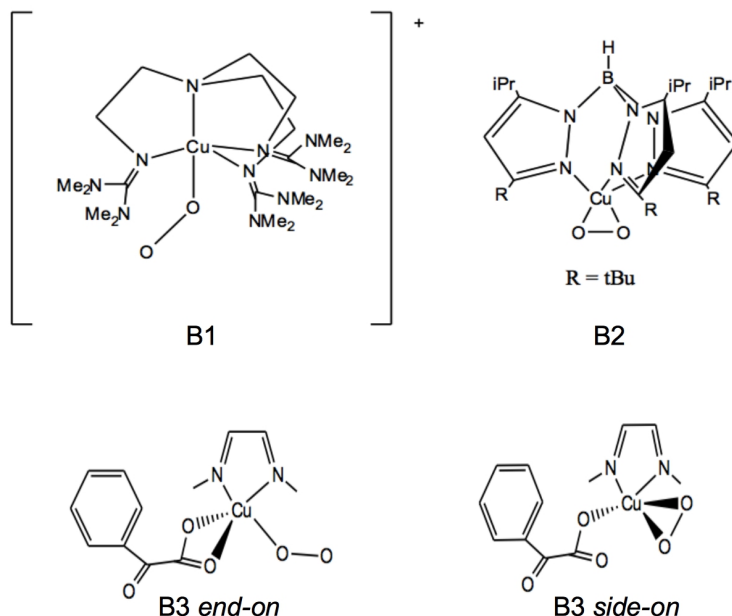


Figura 3.12: *Complejos biomiméticos: B1 con coordinación end-on, B2 con coordinación side-on y B3 con side-on y end-on.*

en el estado fundamental de un conjunto de modelos LCu-O₂. En lo que sigue se aprovecha la misma estrategia para describir la estructura electrónica de sistemas LCu-O₂ caracterizados experimentalmente. Se describen tres modelos de sistemas biomiméticos que involucran los dos modos de coordinación del O₂, y que contienen ligandos quelatos tridentados o bidentados diferentes (sistemas B1, B2, B3 *side-on* y B3 *end-on* en la Figura 3.12). Como veremos posteriormente, estos sistemas se caracterizan porque presentan estados de capa abierta bajos en energía y una marcada naturaleza multiconfiguracional.

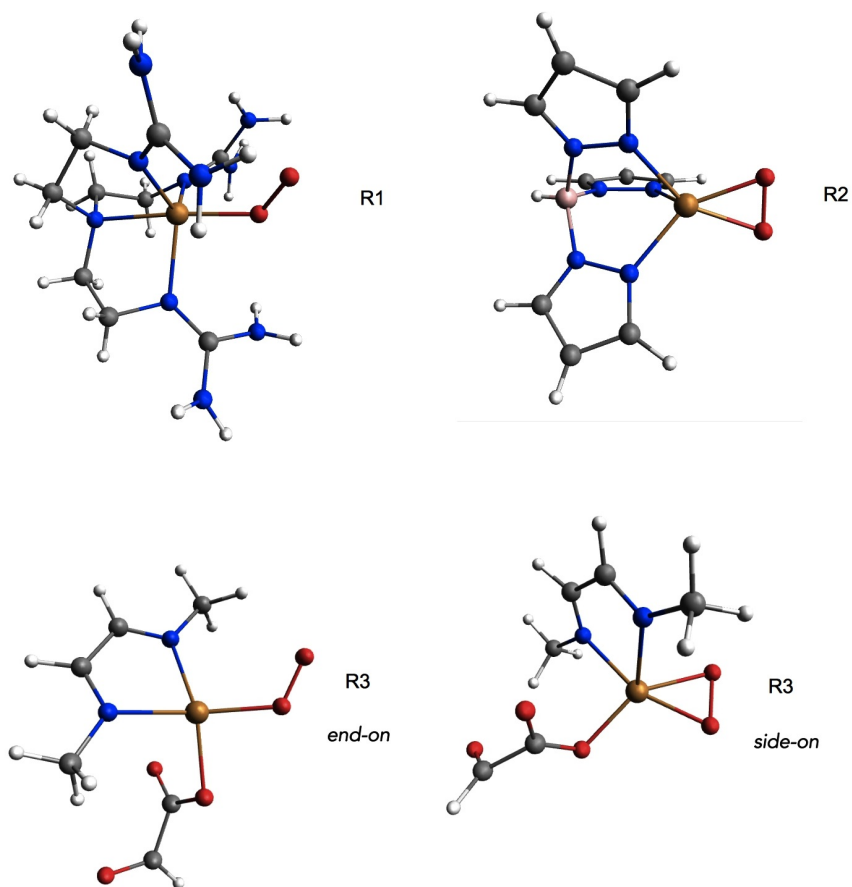


Figura 3.13: Modelos de complejos biomiméticos: R1 con coordinación end-on, R2 con coordinación side-on y R3 con side-on y end-on. Cu en anaranjado, Ni en verde, O en rojo, N en azul, C en gris y H en blanco.

3. Análisis de la interacción cobre-oxígeno en modelos LCu-O₂

En la Figura 3.13 se representan los modelos de los sistemas biomiméticos. Debido a que estos modelos involucran un número de átomos considerablemente mayor al de los modelos anteriores, se ha aumentado ligeramente la contracción en el conjunto de base utilizado para su descripción. Al igual que en los modelos anteriores el conjunto de base es de tipo ANO-RCC. Se han usado las contracciones a $[10s10p8d6f|5s4p2d1f]$ para el átomo de Cu y $[8s7p4d|4s3p1d]$ y $[8s7p4d|3s2p1d]$ para los átomos de O y los átomos de N coordinados al Cu, respectivamente. Para los átomos restantes, se han utilizado contracciones de calidad doble zeta: $[8s7p|3s2p]$ para los átomos de C, N y O no coordinados al Cu, y $[6s|2s]$ para los átomos de H.

3.4.1. Modelo R1

El modelo R1 se basa en el complejo biomimético B1 ($[\text{TMG3trenCu-O}_2]^+$, TMG3tren = 1,1,1-tri[2-{N-2-(1,1,3,3-tetrametilguanidino)}etil]amina) obtenido por Schatz y colaboradores.¹⁴⁹ Datos cristalográficos, resonancia Raman y cálculos DFT caracterizan este complejo como un isómero Cu-O₂ *end-on*.¹⁵⁰ Los datos de susceptibilidad magnética, reforzados por cálculos DFT,^{151,152} indican que el estado fundamental de este complejo es triplete. La separación energética con el singlete más cercano no ha sido determinada experimentalmente y las predicciones teóricas son fuertemente dependientes del funcional o del formalismo utilizado en los cálculos. Por ejemplo, usando el funcional mPWPW91, Lanci y col.¹⁵¹ encuentran que las diferencias de energía entre el estado triplete fundamental y los estados sin-

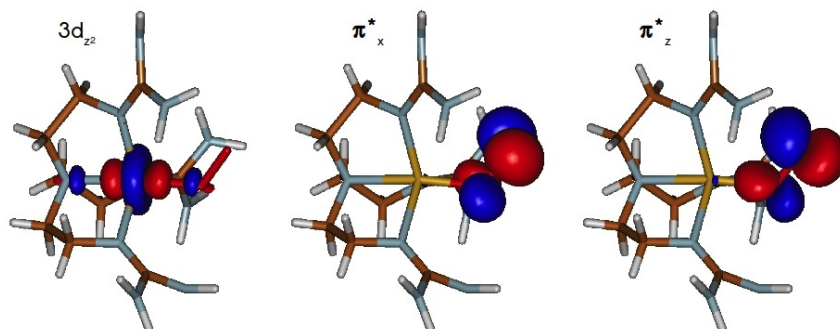


Figura 3.14: Orbitales activos localizados del modelo R1, obtenidos mediante el promedio de los diferentes estados a nivel CASSCF.

gletes de capa cerrada y *Broken Symmetry* son $16.3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $7.3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivamente, mientras que cuando se utiliza el funcional B3LYP para calcular las diferencias de energía entre los mismos estados, se obtienen valores de $21.5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $2.6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivamente.¹⁵²

En el modelo R1 el Cu central presenta una esfera de coordinación bastante similar a la del modelo 5 *end-on* (Figura 3.2), asimismo, los parámetros geométricos que involucran al O₂ son muy similares, por lo que se espera una estructura electrónica similar. Dado el efecto poco relevante de los grupos metilo sobre la estructura electrónica, se asume que su eliminación no altera significativamente ni las energías relativas ni los pesos de las formas de transferencia de carga. Por este motivo, en los cálculos de CI sobre el modelo R1, los grupos metilo han sido reemplazados por átomos de H. Los átomos restantes mantienen las coordena-

3. Análisis de la interacción cobre-oxígeno en modelos LCu-O₂

Tabla 3.8: Energías relativas (kcal·mol⁻¹) y pesos (en porcentaje) de las contribuciones, en términos de orbitales localizados, en la función de onda DDCI del modelo R1.

Estado	E _{rel}	Distancias (Å)		Carga ^a	Peso de las configuraciones (%)			
		d(Cu-O)	d(O-O)		CAS			∉CAS ^b
					O ₂	Cu(I)-O ₂	Cu(II)-O ₂ ¹⁻	
<i>T</i>	0.0	1.93	1.28	-0.65	6	82	-	12
<i>S</i> ₁	2.9			-0.68	3	86	-	11
<i>S</i> ₂	3.6			-0.69	5	82	2	11

^a Poblaciones de Mulliken a nivel DDCI.
^b Subespacio complementario al CAS.

das obtenidas por cristalografía de rayos X, lo que indica que la molécula no presenta simetría (grupo puntual *C*₁). Los cálculos DDCI se realizaron con un espacio de referencia CAS(4,3), que incluye los orbitales 3*d*_{z²} del Cu y π_x^{*} y π_z^{*} del O₂ mostrados en la Figura 3.14. En el modelo 5 *end-on* se ha visto que el orbital 3*d*_{xy} permanece doblemente ocupado en las configuraciones con mayor peso, aquí, similarmente, el orbital 3*d*_{xy} se mantiene doblemente ocupado a nivel CASSCF, por lo que no es considerado en el espacio de referencia. Esta reducción del espacio activo, en principio, no altera significativamente la descripción de la estructura electrónica y reduce considerablemente el coste computacional.

En la Tabla 3.8 se muestran las energías relativas y las formas de transferencia de carga para los tres estados más bajos del modelo R1 a nivel DDCI. Los resultados confirman un estado fundamental triplete *T* con dos estados singlete, *S*₂ y *S*₁,

muy cercanos en energía, que se sitúan respectivamente a 2.9 kcal·mol⁻¹ y 3.6 kcal·mol⁻¹ por encima del triplete. En contraste con los trabajos previamente reportados por Lanci y col.,¹⁵¹ ambos estados singlete son de naturaleza de capa abierta, la función de onda CASSCF de S_2 está constituida por un 94 % de la configuración $\sigma^2\delta^*\sigma^*$, mientras que S_1 está constituido por 69 % de $\sigma\delta^{*2}\sigma^*$, 21 % de $\sigma^2\delta^{*2}$ y 8 % de $\delta^{*2}\sigma^{*2}$. En lo que concierne a la estructura electrónica del estado fundamental triplete, en términos de orbitales localizados, la configuración dominante a nivel DDCI coloca un electrón desapareado en el orbital $3d_{z^2}$ del Cu y otro en el π_x^* del O₂. Este último, debido a la ausencia de simetría, no es estrictamente perpendicular al plano Cu-O₂. Como se indica en la Tabla 3.8, la forma superóxido Cu(II)-O₂¹⁻ es dominante y se obtiene esencialmente a partir del peso de la configuración $\pi_z^{*2}\pi_x^*3d_{z^2}$. Adicionalmente, los dos estados singlete más bajos S_2 y S_1 presentan naturaleza superóxido. Las configuraciones dominantes responsables son, respectivamente, $\pi_z^{*2}\pi_x^*3d_{z^2}$ y $\pi_x^{*2}\pi_z^*3d_{z^2}$. El más bajo en energía, el estado singlete S_2 , tiene naturaleza electrónica similar a la solución *Broken Symmetry* encontrada a nivel B3LYP. El segundo en energía, el estado singlete S_1 , no se ha descrito en los cálculos DFT.¹⁵¹ Por otro lado, cuando se compara el modelo R1 con el modelo 5 *end-on*, se observan valores muy semejantes en las diferencias de energía, las formas de transferencia de carga y las cargas sobre el O₂. Este comportamiento pone de manifiesto que la estructura electrónica y las energías relativas se mantienen cuando se conservan los parámetros geométricos de la coordinación del O₂. El papel del ligando será tratado en un capítulo posterior.

3.4.2. Modelo R2

El modelo R2 simula al complejo $B2 = [HB(3-tbu-5-{}^iPrpz)_3]Cu-O_2$, con $HB(3-tbu-5-{}^iPrpz)_3 =$ hidrottris(3-terc-butil-5-isopropil-1-pirazolil)borato, inicialmente aislado por Fujisawa y col.²⁹ en 1994 y posteriormente caracterizado por Chen y col.¹⁴⁰ en el 2003. La distancia de enlace O-O en las estructuras cristalográficas de rayos X, a temperatura ambiente, es extraordinariamente corta, 1.22 Å (prácticamente idéntica a la distancia que presenta la molécula de O_2 libre). En contraste, en las optimizaciones de geometría con DFT presentadas por Cramer y col.¹⁵³ se encuentra que la distancia de enlace O-O es un poco más larga, 1.32 Å. Mediante el análisis de la distancia de enlace $d(O-O)$ y de la frecuencia de tensión $\nu(O-O)$ en una serie de complejos similares, los mismos autores afirman que existe una fuerte dependencia de dicha distancia con la temperatura. A bajas temperaturas se encuentran distancias O-O un poco más largas a la indicada experimentalmente para este sistema, es decir, más parecida a la obtenida con DFT. Para eliminar la ambigüedad en la descripción de este complejo, en los cálculos se han considerado las dos posibilidades: la distancia O-O experimental (1.22 Å) y la optimizada con DFT (1.32 Å). Los ligandos isopropilo y terc-butilo externos han sido reemplazados por átomos de H, Figura 3.13, asumiendo que esta modificación no afecta el orden energético de los tres estados más bajos.

Por otro lado, los datos magnéticos sobre el complejo real indican que el estado fundamental es singlete, y que además exis-

te un estado triplete cercano a $1500 \pm 300 \text{ cm}^{-1}$ ($4.3 \pm 0.8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). En el complejo análogo $[\text{HB}(3\text{-Ad-5-}^i\text{Prpz})_3]\text{Cu-O}_2$, en el que los grupos terc-butilo fueron reemplazados por grupos adamantilo para impedir la dimerización en disolución y así obtener espectros de absorción libres del dímero, se encontró una transición a 4200 cm^{-1} ($12.0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) que corresponde a otro estado singlete excitado cercano.¹⁴⁰

Como en el modelo anterior, los cálculos DDCI fueron realizados con un espacio de referencia CAS(4,3). En la Figura 3.15 se muestran los orbitales activos localizados: $3d_{yz}$ en el Cu y π_x^* y π_z^* en el O_2 (el orbital $3d_{xy}$ se encuentra doblemente ocupado en las configuraciones CASSCF, por lo que no se ha incluido en el espacio activo DDCI). Como se deduce de la Tabla 3.9, los cálculos DDCI son completamente consistentes con el orden relativo de los tres estados más bajos descritos experimentalmente. Utilizando la distancia de enlace O-O experimental, se encuentra que el estado fundamental es singlete, mientras que el estado triplete se sitúa $4.7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ (1630 cm^{-1}) por encima. Adicionalmente, el estado singlete excitado se sitúa $12.7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ (4460 cm^{-1}) por encima del estado singlete fundamental. Ambos resultados concuerdan numéricamente con los valores de $1500 \pm 300 \text{ cm}^{-1}$ y 4200 cm^{-1} estimados experimentalmente. Cuando utilizamos la distancia O-O obtenida con DFT, aunque las diferencias de energías respecto a los estados excitados se incrementan ligeramente, en definitiva el orden de magnitud se mantiene (Tabla 3.9).

3. Análisis de la interacción cobre-oxígeno en modelos LCu-O₂

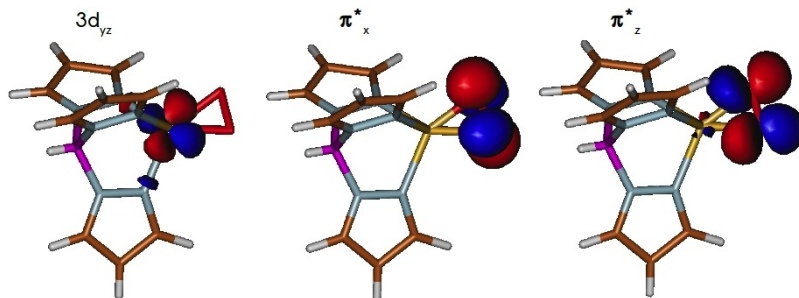


Figura 3.15: Orbitales activos localizados del modelo R2, obtenidos mediante el promedio de los diferentes estados a nivel CASSCF.

Tabla 3.9: Energías relativas (kcal·mol⁻¹) y pesos (en porcentaje) de las contribuciones, en términos de orbitales localizados, en la función de onda DDCI del modelo R2.

Estado	E_{rel}	Distancias (Å)		Carga ^a	Peso de las configuraciones (%)			
					CAS			∉CAS ^b
		d(Cu-O ₂)	d(O-O)	O ₂	Cu(I)-O ₂	Cu(II)-O ₂ ¹⁻	Cu(III)-O ₂ ²⁻	
S_1	0.0	1.73	1.22	-0.48	27	62	1	10
T	4.7			-0.39	31	58	-	11
S_2	12.7			-0.46	23	66	-	11
S_1	0.0	1.73	1.32		23	65	2	10
T	6.9				25	65	-	10
S_2	13.3				19	71	-	10

^a Poblaciones de Mulliken a nivel DDCI. ^b Subespacio complementario al CAS.

En lo que atañe a las funciones de onda expresadas en términos de orbitales localizados, el estado singlete fundamental está dominado por la configuración $\pi_x^{*2}\pi_z^*3d_{yz}$, que sitúa tres electrones en los dos orbitales π^* del O_2 y uno en el orbital $3d_{yz}$ del Cu. El peso de esta configuración es consistente con una forma superóxido de 62% (Tabla 3.9) que es completamente concordante con la descripción superóxido planteada por Chen y colaboradores.¹⁴⁰ Este estado también presenta una contribución no despreciable de la forma neutra, 27%, mientras que la forma peróxido es minoritaria con 1%. Los estados excitados triplete y singlete presentan una composición similar debido a que resultan de un proceso de transferencia de carga de la misma naturaleza. Estos estados excitados sitúan dos electrones desapareados en los orbitales $3d_{yz}$ del Cu y π_x^* del O_2 . En general, la descripción DDCI de estos tres estados es cualitativamente consistente con las predicciones presentadas por Chen y col., que se basan en cálculos DFT a nivel BP86. La descripción no presenta cambios importantes cuando consideramos el mismo sistema con la distancia de enlace O-O más larga (1.32 Å), las diferencias de energía no cambian significativamente y todos los estados mantienen la naturaleza antes descrita.

3.4.3. Modelo R3

Los modelos R3 *side-on* y R3 *end-on* simulan a los isómeros *side-on* y *end-on* del complejo B3 (fenil- α -cetocarboxilato-LCu(I)- O_2 , siendo L = N,N'-bis(metil)-etanodiiminato el ligando bidentado que se muestra en la Figura 3.12). Éstos han sido pos-

3. Análisis de la interacción cobre-oxígeno en modelos LCu-O₂

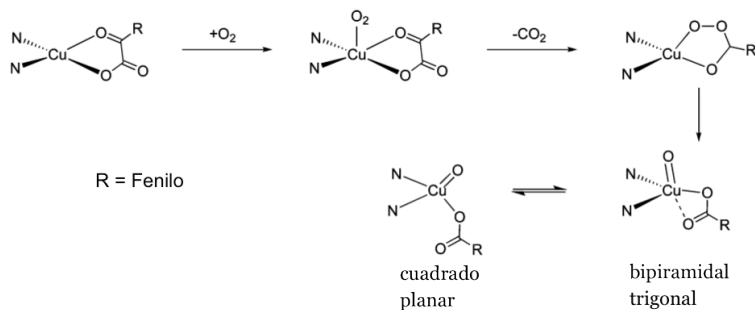


Figura 3.16: Representación de las etapas de la reacción de descarboxilación del complejo fenil- α -cetocarboxilato-LCu(I).

tulados como intermedios de la reacción entre el O₂ y el fenil- α -cetocarboxilato-LCu(I).⁶⁷ En el producto final de esta reacción se produce la descarboxilación del ligando fenil- α -cetocarboxilato. Como se ilustra en la Figura 3.16, el primer paso del mecanismo de reacción es la adición del O₂, produciendo un complejo que adopta secuencialmente dos modos de coordinación del ligando y el O₂: η^2 -carboxilato, η^1 -O₂ (O₂ *end-on*) y η^1 -carboxilato, η^2 -O₂ (O₂ *side-on*). Esas dos estructuras tienen energías muy cercanas, y los estudios computacionales predicen diferente estabilidad relativa dependiendo de la aproximación teórica utilizada: los cálculos RASPT2/CASPT2⁶³ predicen que el aducto *side-on* es más estable que el aducto *end-on*, mientras que los cálculos DFT con el funcional M06-L⁶⁷ predicen lo contrario. A pesar de la capacidad del método CASPT2 para reproducir datos experimentales, particularmente en aquellos sistemas que presentan un marcado carácter multiconfiguracional, Huber y col.⁶³ han sugerido que las predicciones obtenidas con el funcional M06-L parecen ser más correctas. El argumento principal en el que se

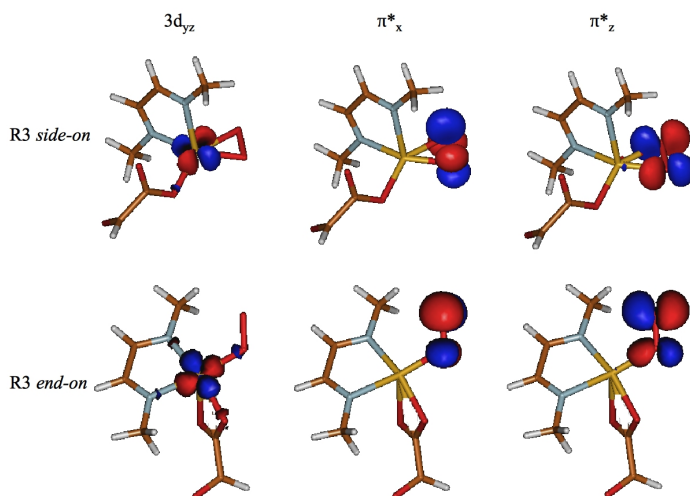


Figura 3.17: Orbitales activos localizados del modelo *R3*, obtenidos mediante el promedio de los estados T y S_1 a nivel *CASSCF*.

basan Huber y col. es que el funcional M06-L predice energías relativas consistentes con las medidas experimentales de la cinética de la reacción. Los mismos autores enfatizan que las energías de isomerización de los sistemas fenil- α -cetocarboxilato-LCu(I)- O_2 , obtenidas mediante métodos CASPT2 y RASPT2 sobre un CAS(12,12), pueden no ser correctas para estos sistemas en particular, por lo que sugieren que una ampliación del CAS podría subsanar las dificultades encontradas.

La discrepancia entre los distintos resultados ha motivado la evaluación de las energías de los dos isómeros por medio del mismo procedimiento utilizado en los sistemas descritos previamente. Los tres estados energéticamente más bajos de cada isómero

3. Análisis de la interacción cobre-oxígeno en modelos LCu-O₂

Tabla 3.10: Energías relativas (kcal·mol⁻¹) y pesos (en porcentaje) de las contribuciones, en términos de orbitales localizados, en la función de onda DDCI del modelo R3 *side-on* y *end-on*.

Estado	E _{rel}	Distancias (Å)		Carga ^a	Peso de las configuraciones (%)			∉CAS ^b
		d(Cu-O)	d(O-O)		CAS			
				O ₂	Cu(I)-O ₂	Cu(II)-O ₂ ¹⁻	Cu(III)-O ₂ ²⁻	
<i>side-on</i>								
<i>T</i>	0.0	1.77	1.33	-0.46	23	66	-	11
<i>S</i> ₁	-3.5			-0.52	21	67	1	10
<i>S</i> ₂	6.2			-0.51	16	73	-	10
<i>end-on</i>								
<i>T</i>	0.0	2.31	1.28	-0.53	10	78	-	12
<i>S</i> ₁	3.1			-0.59	7	81	1	11
<i>S</i> ₂	5.9			-0.59	5	83	-	11

^a Poblaciones de Mulliken a nivel DDCI.
^b Subespacio complementario al CAS.

han sido calculados por medio del método DDCI, utilizando la geometría de la solución *Broken Symmetry* calculada en los modelos propuestos por Huber y col.,^{63,147} pero con ligandos truncados en los que el grupo fenilo enlazado al grupo ceto se sustituye por H (modelos R3 *side-on* y R3 *end-on* de la Figura 3.13). Los cálculos DDCI(4,3) se han realizado utilizando orbitales promedio, obtenidos a nivel CASSCF(4,3), entre los estados *T* y *S*₁. Los orbitales promedio localizados se muestran en la Figura 3.17. Las diferencias de energía verticales DDCI en los dos isómeros del modelo R3 se listan en la Tabla 3.10.

En el modelo *end-on* el estado fundamental es triplete, como se ha visto en todos los sistemas *end-on* estudiados, mientras que el estado singlete más cercano se encuentra solo a 3.14

kcal·mol⁻¹. Los pesos de las diferentes formas VB también se listan en la Tabla 3.10. El análisis de la función de onda del estado triplete indica que la configuración principal es $\pi_z^{*2}\pi_x^*3d_{yz}$, que consiste en una distribución electrónica con un electrón desapareado en el orbital π_x^* del O₂ y otro en el orbital $3d_{yz}$ del Cu, y por lo tanto con una forma Cu(II)-superóxido dominante. La distribución electrónica de los dos estados singlete también es consistente con una forma Cu(II)-superóxido dominante. En el singlete más bajo, S_1 , la configuración dominante tiene la forma $\pi_x^{*2}\pi_z^*3d_{yz}$. El estado singlete excitado, S_2 , se encuentra a 5.8 kcal·mol⁻¹, con una configuración dominante $\pi_z^{*2}\pi_x^*3d_{yz}$ de la misma naturaleza que la del estado triplete T .

En el modelo *side-on* el estado fundamental es singlete, como se ha visto en los sistemas *side-on* con distancia Cu-O₂ menor de 1.8 Å. El análisis de la función de onda indica que la forma Cu(II)-superóxido es dominante, y se genera esencialmente por el peso de una configuración del tipo $\pi_x^{*2}\pi_z^*3d_{yz}$. En el estado singlete fundamental el peso de la forma neutra, generada por la configuración $\pi_x^{*2}3d_{yz}^2$, no es despreciable. La relación forma neutra:superóxido:peróxido es 21:67:1, respectivamente. La estructura electrónica encontrada en el estado singlete fundamental concuerda completamente con la que presenta el modelo 7 *side-on*, que de hecho presenta distancias Cu-O₂ y O-O muy similares (Tabla 3.6). Como se muestra en la Tabla 3.10, el estado triplete de este modo de coordinación se sitúa a solo 3.5 kcal·mol⁻¹, mientras que el estado singlete excitado se encuentra a 9.7 kcal·mol⁻¹ por encima del estado singlete fundamental. La

3. Análisis de la interacción cobre-oxígeno en modelos LCu-O₂

función de onda en ambos estados tiene esencialmente la misma naturaleza, la configuración dominante es del tipo $\pi_z^{*2}\pi_x^*3d_{yz}$, que es completamente consistente con una forma Cu(II)-superóxido.

En conclusión, los tres estados considerados para ambos modos de coordinación del modelo R3 está gobernados por la forma superóxido, con la única diferencia en la ocupación de los orbitales activos que permanecen monoocupados: $3d$ del Cu y π^* del O₂ en el plano Cu-O₂ para el estado singlete más bajo y $3d$ del Cu en el plano Cu-O₂ y π^* del O₂ perpendicular al plano Cu-O₂ para los estados triplete y singlete excitado. Por otro lado, la estrecha relación entre la interpretación extraída del análisis de la función de onda DDCI y la descripción CASSCF con espacios activos grandes, valida la estrategia de este trabajo que se basa en el uso de un espacio activo pequeño con cálculos de CI extendidos.

Para relacionar energéticamente ambos isómeros, se ha considerado el mismo procedimiento utilizado en la subsección 3.2.2 para los modelos LCu-O₂. Se han realizado cálculos CCSD(T) para ajustar la posición relativa del estado triplete en ambos modos de coordinación. En la Tabla 3.11 se listan las energías relativas, a nivel DDCI, entre los dos isómeros respecto al triplete *end-on*. A pesar de que en el modelo R3 el grupo fenilo del fragmento carboxilato en el complejo original ha sido reemplazado por hidrógeno, existe una clara correspondencia entre los resultados de los cálculos CCSD(T) del presente trabajo y los CASPT2/RASPT2 de Huber y col.¹⁴⁷ en el sistema real. Am-

Tabla 3.11: Energías relativas ($\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) respecto al estado triplete del modelo R3.

Estado	Este trabajo		CASPT2(12,12) ^a	
	R3 <i>end-on</i>	R3 <i>side-on</i>	Real <i>end-on</i>	Real <i>side-on</i>
<i>T</i>	0.0	-8.6 ^b	0.0	-13.8 (4.4) ^c
<i>S</i> ₁	3.1	-12.0	1.2	-16.9
<i>S</i> ₂	5.9	-2.4	-	-

^a Energías relativas a partir de los valores reportados en la literatura.⁶³
^b Diferencia a nivel CCSD(T). ^c Entre paréntesis diferencia a nivel M06-L.

Los métodos predicen que el aducto *side-on* es más estable que el aducto *end-on*. En el sistema real, a nivel M06-L, el estado triplete del complejo *side-on* se encuentra a $4.4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ respecto al estado triplete del complejo *end-on*, mientras que a nivel CASPT2(12,12) la diferencia es $-13.8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. En el modelo R3, a nivel CCSD(T), la misma diferencia alcanza un valor de $-8.6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Los resultados CASPT2 y CCSD(T) indican que el sistema en coordinación *side-on* es más estable que en la coordinación *end-on*, con un comportamiento similar al que presentan los modelos 6 y 7 debido a que presentan parámetros geométricos del O_2 semejantes. Los resultados obtenidos con M06-L por Huber y col. indican que el *end-on* es el más estable, lo que, según estos autores, concordaría en mayor medida con la cinética de la reacción. Desde el punto de vista computacional, los mismos autores argumentan que una descripción monodeterminantal, como la que ofrece el método DFT, es adecuada para tratar el estado triplete. Sin embargo, a nivel CCSD(T) se encuentra que el isómero más estable es el *side-on*.

3. Análisis de la interacción cobre-oxígeno en modelos LCu-O₂

Analizando los valores obtenidos a nivel CASPT2 y CCSD(T) (estos últimos obtenidos en el presente trabajo), se ha establecido que estos métodos predicen resultados fiables a pesar de que no son completamente consistentes con el mecanismo propuesto. Las discrepancias con la interpretación experimental pueden ser atribuidas a otros factores. Primero, que las energías son estimadas en fase gas, mientras que la reacción se lleva a cabo en disolución. Segundo, que el papel de R3 *side-on* y R3 *end-on*, como intermedios en el mecanismo de reacción, se dedujo indirectamente a partir de la abundancia de algunos productos. Tercero, que las geometrías de los puntos estacionarios de la superficie de energía potencial pueden diferir entre los distintos niveles de teoría, y pequeñas variaciones en la geometría pueden modificar la estabilidad relativa. Una mejor interpretación y correspondencia con las interpretaciones experimentales se podría obtener si se considera el efecto del solvente y se reoptimizan todos los intermedios con métodos de alto nivel.

3.5. Conclusiones

En este capítulo se ha evaluado la aplicación de una estrategia computacional basada en la aplicación de la aproximación DDCI. El punto clave de esta estrategia es la definición de un espacio activo mínimo, que incluya los orbitales necesarios para describir correctamente la interacción entre el fragmento LCu y el O₂. Inicialmente, se prueba el procedimiento en un conjunto de complejos modelo, previamente estudiados por otros autores,⁶⁸

considerando sus coordinaciones *side-on* y *end-on*. Los resultados incluyen tanto la caracterización del estado fundamental, como la evaluación de las diferencias de energía verticales entre los estados más bajos. Adicionalmente, se ha combinado el método DDCI con otros métodos de alto nivel, CCSD(T), para determinar la estabilidad de los diferentes isómeros. Los resultados obtenidos han mostrado un comportamiento consistente con los publicados mediante cálculos CASPT2 y RASPT2 con espacios activos mucho mayores. Por otro lado, la localización de los orbitales moleculares ha permitido expresar la función de onda CASSCF y DDCI en términos de las distintas formas VB del estado considerado. La lectura OVB de la función de onda proporciona el peso relativo de las configuraciones con distinto estado de oxidación del metal y el O₂.

Una vez esta estrategia ha sido validada, se ha aplicado al estudio de sistemas más realistas, complejos LCu-O₂ sintéticos, para los cuales existen algunos datos experimentales y/o teóricos. En esos complejos considerados (R1,R2 R3 *side-on* y R3 *end-on*), la naturaleza del estado fundamental y las diferencias de energía entre el estado fundamental y los dos estados excitados más bajos, reproducen los datos experimentales. Además, el análisis OVB de la función de onda del estado fundamental indica un carácter superóxido dominante para los cuatro sistemas analizados. Este comportamiento es completamente consistente con los datos experimentales y las predicciones teóricas previas.

Complejos $LCu-O_2$ y $LNi-O_2$ con ligando β -dicetiminato

En trabajos recientes se han caracterizado algunos complejos biomiméticos LCu-O_2 y LNi-O_2 , con ligandos muy similares, que mimetizan sistemas proteínicos binucleares en los que los metales no se encuentran acoplados, presentan distancia $d(\text{M-M}) > 10$ Å, y que activan el O_2 para catalizar la hidroxilación de enlaces C-H en distintos tipos de sustratos. La geometría y la reactividad con nucleófilos o electrófilos es normalmente semejante en los dos tipos de complejos. Sin embargo, en algunos casos, se ha sugerido experimentalmente diferente estado de oxidación formal en el metal y el O_2 ,^{30,49,62} lo que dificulta la interpretación de los mecanismos de reacción en los que participan estas especies. En este capítulo se realiza un análisis comparativo de la estructura electrónica de dos complejos de Cu y Ni, con ligando β -dicetiminato y el O_2 coordinado en *side-on*. Para ello se utilizará la combinación de cálculos DDCI y el análisis OVB que se ha aplicado a los sistemas del capítulo anterior.

En los complejos $\beta\text{dciCu-O}_2$ y $\beta\text{dciNi-O}_2$ objeto de este estudio el metal coordina al mismo ligando de la familia de los β -dicetiminatos ($\beta\text{dci} = \text{N,N}'\text{-bis[2,6-diisopropilfenil]-2,4-pentandiiminato}$, Figura 4.1). El complejo $\beta\text{dciCu-O}_2$ fue aislado por Aboeella y col.³² y caracterizado por Chen y col.³⁰ mediante cristalografía de rayos X, espectroscopía de absorción de rayos X, espectroscopía UV-visible y espectroscopía Raman. En este complejo inicialmente se determinó una distancia O-O 1.44 Å. Posteriormente, se redeterminó la estructura cristalográfica y se obtuvo una distancia O-O de 1.39 Å. Basándose en la baja frecuencia de tensión O-O, de 961 cm^{-1} , y en los resultados de XAS

4. Complejos $LCu-O_2$ y $LNi-O_2$ con ligando β -dicetiminato

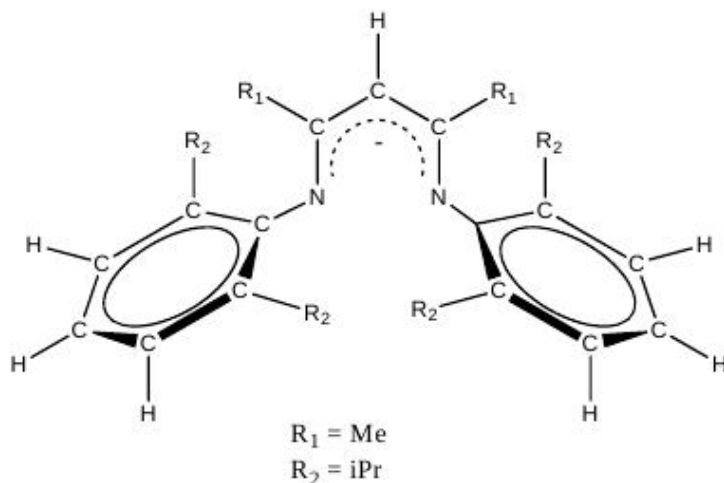


Figura 4.1: Anión $\beta dci = N,N'$ -bis[2,6-diisopropilfenil]-2,4-pentandiiminato. La carga es -1 . R_1 y R_2 son reemplazados por átomos de hidrógeno en los modelos.

se ha sugerido un significativo carácter Cu(III)-peróxido en el estado singlete del aducto *side-on*. En la literatura se han analizado las energías relativas entre los estados singlete y triplete más bajos mediante cálculos DFT y CASPT2.⁴⁹ Los resultados indican un estado singlete fundamental cuya estabilidad relativa no se ve afectada por la temperatura o por el solvente tetrahidrofurano. También se indica que bajo todas las condiciones, el aducto *side-on* es más bajo en energía que el *end-on* respectivo. Se concluye en el mismo trabajo, a partir de análisis de la función de onda CASSCF y la distancia O-O, una contribución significativa de Cu(III)-peróxido en el estado singlete del aducto *side-on*. Por otro lado, el complejo $\beta dciNi-O_2$ fue recientemente sintetizado y caracterizado por Yao y col.⁶² mediante difracción de rayos X,

espectroscopía IR, medidas de EPR y cálculos DFT. La distancia O-O caracterizada es 1.35 Å y la frecuencia de tensión O-O es 971 cm⁻¹. Los resultados de esos estudios sugieren un estado fundamental paramagnético con espín $S = 1/2$ localizado en el O₂. Los cálculos DFT revelan que el HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) corresponde a un orbital monoocupado π^* del O₂, lo que es completamente consistente con un carácter Ni(II)-superóxido.

En ambos complejos el centro metálico está tetracoordinado, dos de las posiciones las ocupa el O₂ *side-on* y las otras dos el ligando, con el ligando y el metal formando un anillo de seis miembros casi plano. Asimismo, los voluminosos grupos arilo en el ligando β dci proporcionan, por efecto estérico, una fuerte protección al centro metálico que impide la formación de dímeros. En cuanto a la estructura electrónica, de la descripción anterior se evidencia que aunque ambos complejos presentan parámetros geométricos similares, se han descrito en la literatura diferentes estados de oxidación: el estado doblete fundamental del complejo β dciNi-O₂ ha sido propuesto como Ni(II)-superóxido,⁶² mientras que el estado singlete fundamental del complejo β dciCu-O₂ ha sido propuesto como Cu(III)-peróxido.³²

Con el objetivo de profundizar en estas aparentes diferencias, en este capítulo se aplican los procedimientos descritos en los capítulos anteriores al análisis de la estructura electrónica de estos dos complejos, a fin de determinar el grado de transferencia de carga entre el metal y el O₂ y confirmar las asignaciones

experimentales previas. En la sección 4.1, se describen los detalles computacionales empleados en los cálculos. En la sección 4.2, se discuten los detalles relacionados con las diferencias de energía entre los estados más bajos, con la finalidad de caracterizar el estado fundamental. Finalmente, en la sección 4.3, se discuten aspectos relacionados con la estructura electrónica de ambos complejos.

4.1. Descripción de los modelos LdcM-O₂

4.1.1. Geometrías y conjunto de base

Para describir ambos sistemas se construyeron modelos de los complejos $\beta dciCu-O_2$ y $\beta dciNi-O_2$, a partir de las estructuras cristalográficas de rayos X, Figura 4.2. En ambas estructuras el oxígeno molecular se encuentra enlazado al metal central en la coordinación *side-on* (η^2). Los sustituyentes metilo e isopropilo del ligando se sustituyeron por átomos de hidrógeno, asumiendo que esta simplificación no afecta a la descripción de la interacción M-O₂. En lo que sigue llamaremos como Ldc a este ligando simplificado. El modelo LdcCu-O₂ pertenece al grupo puntual C_{2v} de acuerdo con la estructura cristalográfica del complejo $\beta dciCu-O_2$. La geometría del modelo LdcNi-O₂ se ha simetrizado mediante pequeñas variaciones de los ángulos dihedros, de tal forma que se alcanza la planaridad del ligando Ldc, pero no se alteran ni los ángulos ni las distancias experimentales. Adi-

Tabla 4.1: Distancias de enlace más relevantes en los modelos LdcCu-O₂ y LdcNi-O₂.

Distancias (Å)	LdcCu-O ₂	LdcNi-O ₂
$d(\text{O-O})$	1.393	1.346
$d(\text{M-O})$	1.821	1.831
$d(\text{M-O}_2)^a$	1.683	1.703
$d(\text{M-N})$	1.855	1.846

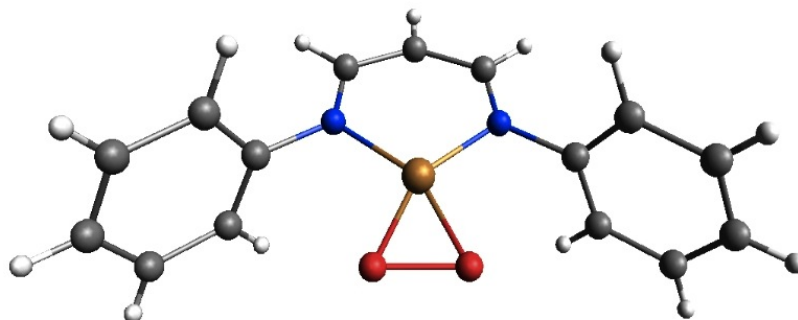
^a Distancia desde el metal al punto medio del O₂.

cionalmente, los parámetros geométricos de la molécula de O₂, que en la estructura cristalina no se encuentra simétricamente coordinada al metal, con distancias Ni-O de 1.818 y 1.839 Å, se han simetrizado con una distancia promedio Ni-O de 1.83 Å. De este modo ambos modelos pertenecen al grupo puntual C_{2v} . En la Figura 4.3 se muestra el modelo superpuesto al esqueleto del sistema real.

Se observa que las modificaciones son mínimas, por lo que los resultados no han de verse afectados por esta aproximación. En la Tabla 4.1 se listan las distancias internucleares más relevantes. La interacción de los dos fragmentos metálicos con el O₂ produce diferentes distancias de enlace M-O₂. El modelo LdcNi-O₂ tiene una distancia O-O más corta y una distancia M-O₂ ligeramente más larga que el modelo LdcCu-O₂ análogo. En contraste, la distancia Ni-N es ligeramente más corta que la respectiva Cu-N.

4. Complejos $LCu-O_2$ y $LNi-O_2$ con ligando β -dicetiminato

LdcM-O₂



$d(Cu-O_2)=1.68 \text{ \AA}$
 $d(O-O)=1.39 \text{ \AA}$

$d(Ni-O_2)=1.70 \text{ \AA}$
 $d(O-O)=1.35 \text{ \AA}$

Figura 4.2: Representación de los modelos $LdcM-O_2$, $M = Cu$ o Ni . M en anaranjado, O en rojo, N en azul, C en gris y H en blanco.

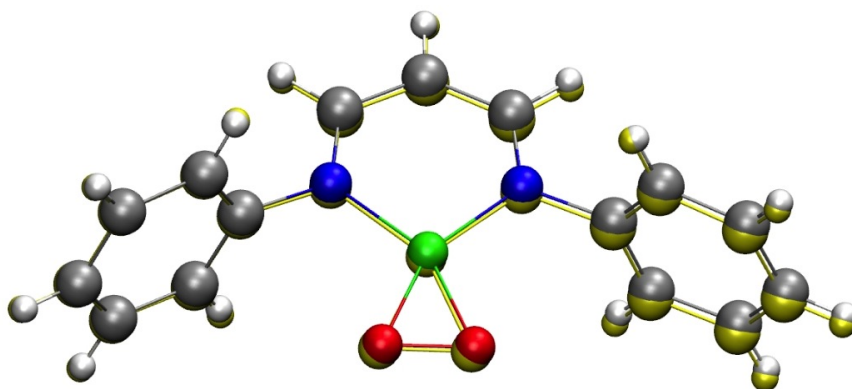


Figura 4.3: Geometrías superpuestas entre el sistema modelo $LdcNi-O_2$ y la parte equivalente de su análogo real $\beta dciNi-O_2$ (en amarillo).

El conjunto de base utilizado para describir los modelos es de tipo ANO-RCC. Para describir los centros metálicos, Cu y Ni, se ha utilizado la contracción $[10s10p8d6f|5s4p2d1f]$. Para los átomos directamente coordinados al centro metálico, O y N, se han utilizado las contracciones $[8s7p4d|4s3p1d]$ y $[8s7p4d|3s2p1d]$, respectivamente. Por último, para los átomos no coordinados al centro metálico, C y H, las contracciones se limitaron a $[8s7p|3s2p]$ y $[6s|2s]$, respectivamente.

4.1.2. Descripción CASSCF preliminar

La estructura electrónica del modelo LdcCu-O₂ resulta de la interacción entre el estado fundamental singlete del fragmento LdcCu(I), con configuración electrónica d^{10} en el Cu, y el triplete fundamental de la molécula de O₂, con los dos orbitales degenerados π^* monoocupados. De forma similar al conjunto de modelos LCu-O₂ *side-on* descritos en el capítulo anterior, el CAS mínimo que describe correctamente a orden cero la estructura electrónica del modelo LdcCu-O₂ debe incluir las interacciones σ y δ generadas por los dos orbitales π^* del O₂ y los dos orbitales interaccionantes $3d$ del Cu (Figura 3.3). Para determinar la naturaleza de los estados más bajos en energía, y para buscar un espacio activo mínimo, inicialmente se realizaron cálculos exploratorios CASSCF en los que se incluyeron los cinco orbitales $3d$ del Cu y los dos orbitales π^* del O₂, generando un espacio de referencia inicial CAS(12,7). En el grupo puntual C_{2v} , y definiendo la unidad Cu-O₂ en el plano xy , la descripción CASSCF indica que los orbitales $3d_{x^2-y^2}$ y $3d_{z^2}$ del Cu pertenecen a la re-

4. Complejos $LCu-O_2$ y $LNi-O_2$ con ligando β -dicetiminato

Tabla 4.2: Energías relativas ($\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) CASSCF para los estados más bajos de los modelos $LdcCu-O_2$ y $LdcNi-O_2$.

Estado	CASSCF		Estado	CASSCF	
	CAS(12,7)	CAS(6,4)		CAS(11,7)	CAS(9,6)
1A_1	0.00	0.00	2A_1	0.00	0.00
1A_2	76.3	-	2A_2	2.13	1.81
1B_1	68.1	-	2B_1	18.09	16.02
1B_2	18.4	17.0	2B_2	1.26	1.23
3A_1	48.7	45.2	4A_1	11.35	9.28
3A_2	72.2	-	4A_2	44.58	42.52
3B_1	67.5	-	4B_1	19.70	17.61
3B_2	14.1	14.3	4B_2	13.30	11.30

presentación irreducible a_1 , los orbitales π_z^* del O_2 y $3d_{yz}$ del Cu pertenecen a la a_2 (con una interacción tipo δ), los orbitales π_x^* del O_2 y $3d_{xy}$ del Cu pertenecen a la b_1 (con una interacción tipo σ) y el orbital $3d_{xz}$ del Cu pertenece a la b_2 . Las energías relativas a nivel CASSCF de los estados singlete y triplete más bajos se listan en la Tabla 4.2. No se observa un cambio significativo en las energías relativas de los distintos estados cuando se reduce el CAS a nivel CASSCF. Estos cálculos exploratorios indicaron que un CAS(6,4), con 6 electrones en 4 orbitales activos, es el espacio de referencia mínimo para una correcta descripción de orden cero en los subsiguientes cálculos DDCl. También se evidencia que la interacción de los dos fragmentos genera un estado triplete 3B_2 y dos estados singletes 1B_2 y 1A_1 bajos en energía, siendo este último el estado fundamental. En la Figura 4.4 (izquierda) se muestran los orbitales activos deslocalizados de este modelo. Se observa que tanto los orbitales σ como δ tienen una mezcla significativa de $3d$ del Cu y π^* del O_2 . La Figura 4.5

ilustra el diagrama monoeléctrico del estado fundamental del modelo LdcCu-O₂.

La descripción multiconfiguracional a nivel CASSCF muestra que, debido a la fuerte interacción entre los orbitales π^* del O₂ y $3d$ del Cu, la separación entre los orbitales enlazantes y anti-enlazantes es significativa, lo que favorece la formación de un estado fundamental de capa cerrada como el estado singlete 1A_1 , en acuerdo con lo descrito en el capítulo anterior. La estructura de este estado es mayoritariamente de capa cerrada, con 84 % de $\delta^2\delta^{*2}\sigma^2$, aunque con cierto carácter de birradical por el peso significativo de una configuración formada por la diexcitación del orbital σ^2 al orbital σ^{*2} , 16 % de $\delta^2\delta^{*2}\sigma^{*2}$. El estado triplete 3A_1 tiene naturaleza monodeterminantal con un peso de 99 % de la configuración $\delta^2\delta^{*2}\sigma\sigma^*$. Por otro lado, los estados triplete 3B_2 y singlete 1B_2 tienen naturaleza parecida, ambos se generan por la monoexcitación $\delta^* \rightarrow \sigma^*$. La función de onda de ambos estados está constituida esencialmente por la configuración $\delta^2\sigma^2\sigma^*\delta^*$, con un peso del 99 %.

En lo que concierne al modelo LdcNi-O₂ la situación es un tanto diferente. El estado fundamental del fragmento LdcNi(I) es un doblete, con el metal en una configuración electrónica d^9 , por lo que la interacción con el estado triplete del O₂ puede dar lugar a diferentes estados doblete y cuartete. Para determinar la naturaleza electrónica de los estados más bajos en energía, y para buscar un espacio activo mínimo, como en el caso anterior se realizaron cálculos exploratorios CASSCF en los que se in-

4. Complejos $LCu-O_2$ y $LNi-O_2$ con ligando β -dicetiminato

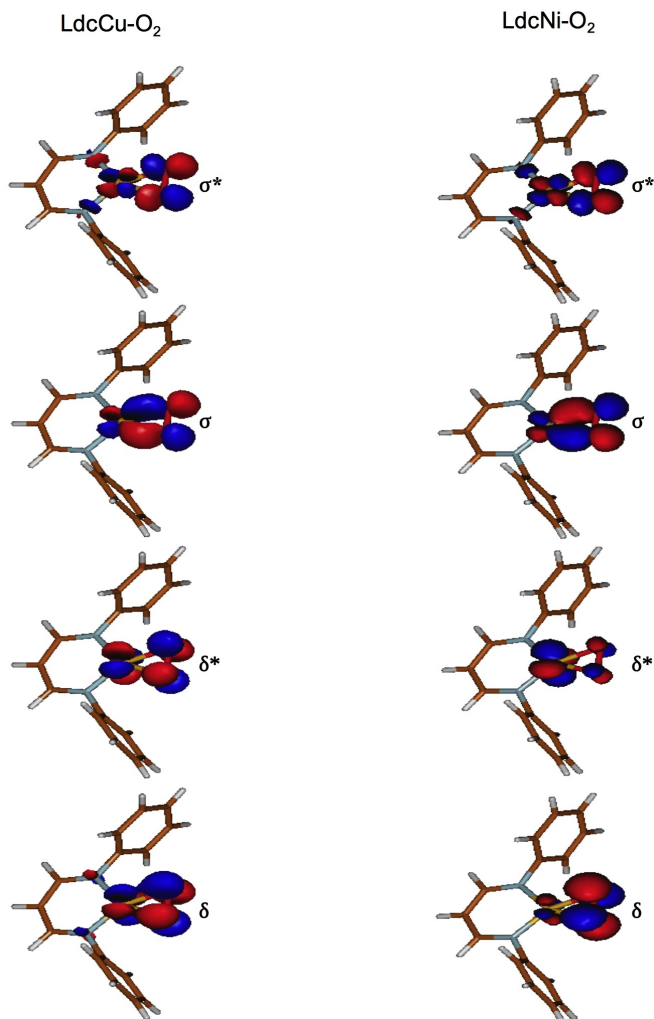


Figura 4.4: Orbitales activos σ y δ en los modelos $LdcCu-O_2$ y $LdcNi-O_2$ en el estado 1A_1 y 2A_2 , respectivamente.

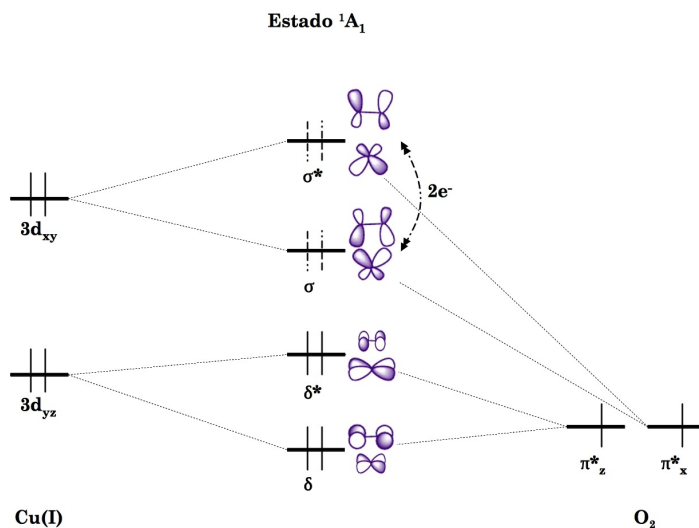


Figura 4.5: *Diagrama monoeléctrico del modelo LdcCu-O₂.*

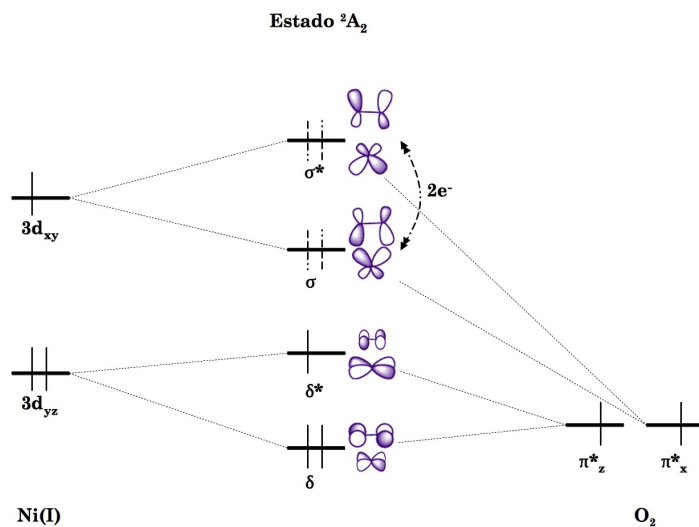


Figura 4.6: *Diagrama monoeléctrico del modelo LdcNi-O₂.*

4. Complejos $LCu-O_2$ y $LNi-O_2$ con ligando β -dicetiminato

cluyeron los cinco orbitales $3d$ del Ni y los dos orbitales π^* del O_2 , generando un espacio de referencia inicial CAS(11,7). En el grupo puntual C_{2v} , y definiendo la unidad Ni- O_2 en el plano xy , las representaciones irreducibles de los orbitales interaccionantes son las mismas que en el modelo de Cu. Las energías relativas a nivel CASSCF de los estados doblete y cuartete más bajos se listan en la Tabla 4.2. Los valores indican un estado fundamental doblete, hecho que es completamente consistente con los datos experimentales y con los cálculos DFT publicados. Se observan tres estados doblete prácticamente degenerados (2A_1 , 2A_2 y 2B_2), lo que no permite concluir cuál es el estado fundamental ya que el efecto de la correlación dinámica puede alterar su estabilidad relativa. Como el orbital $3d_{x^2-y^2}$ se encuentra doblemente ocupado en todos los estados considerados, no se incluirá en el espacio activo de referencia a nivel DDCI. En la Tabla 4.2 se evidencia que la reducción del espacio de referencia, de un CAS(11,7) a un CAS(9,6), no altera de forma significativa la energía relativa de los distintos estados a nivel CASSCF. A este nivel el estado fundamental es el doblete 2A_1 , mientras que los estados 2A_2 y 2B_2 se mantienen muy cercanos en energía (aproximadamente a 2 kcal·mol⁻¹). Los estados cuartete se encuentran energéticamente más lejanos y mantienen su energía relativa independientemente del espacio de referencia. Consecuentemente, un CAS(9,6), con 9 electrones en 6 orbitales activos, constituye una correcta descripción de orden cero para tratar la interacción Ni- O_2 a nivel DDCI. En la Figura 4.4 (derecha) se muestran los orbitales activos deslocalizados de este modelo. Como en el modelo de Cu, los orbitales activos presentan también una marcada mezcla de

$3d$ del Ni y π^* del O_2 . La Figura 4.6 ilustra el diagrama mono-electrónico del estado fundamental del modelo LdcNi- O_2 .

La descripción a nivel CASSCF indica que la función de onda de los estados doblete esta compuesta esencialmente por dos configuraciones: el estado 2A_1 se compone de 80 % de $3d_{xz}^2 \delta^2 \delta^{*2} \sigma^2 3d_{z^2}$ y 14 % de $3d_{xz}^2 \delta^2 \delta^{*2} \sigma^{*2} 3d_{z^2}$, lo que indica una capa abierta en el orbital $3d_{z^2}$ del Ni; el estado 2A_2 esta compuesto por 76 % de $3d_{z^2}^2 3d_{xz}^2 \delta^2 \sigma^2 \delta^*$ y 11 % de $3d_{z^2}^2 3d_{xz}^2 \delta^2 \sigma^{*2} \delta^*$, lo que implica una capa abierta en el orbital δ^* ; el estado 2B_2 se compone de 77 % de $3d_{z^2}^2 \delta^2 \delta^{*2} \sigma^2 3d_{xz}$ y 14 % de $3d_{z^2}^2 \delta^2 \delta^{*2} \sigma^{*2} 3d_{xz}$, con la capa abierta en el orbital $3d_{xz}$ del Ni. Estos tres estados implican dos electrones en la interacción σ . El estado 2B_1 esta compuesto por 47 % de $3d_{z^2}^2 3d_{xz}^2 \sigma^2 \delta^2 \sigma^*$ y 28 % de $3d_{z^2}^2 3d_{xz}^2 \sigma^2 \delta^{*2} \sigma^*$, lo que implica una capa abierta en el orbital σ^* . En contraste, la función de onda de los estados cuartete es de naturaleza esencialmente monodeterminantal, las capas abiertas que representan a estos estados son: 96 % de $3d_{xz} \delta \sigma$ para 4A_1 , 89 % de $\delta^* \sigma \sigma^*$ para 4A_2 , 95 % de $\delta \delta^* \sigma$ para 4B_1 y 99 % de $3d_{z^2} \delta \sigma$ para 4B_2 .

4.2. Energías relativas de los modelos LdcM- O_2

Los cálculos DDCI se realizaron utilizando orbitales promedio entre estados de diferentes simetría y multiplicidad. En el modelo LdcCu- O_2 se promediaron las matrices densidad de los

4. Complejos $LCu-O_2$ y $LNi-O_2$ con ligando β -dicetiminato

estados de interés, 1A_1 y 3B_2 . El estado 1B_2 presenta igual naturaleza que el estado 3B_2 , por lo que se puede utilizar el mismo conjunto de orbitales promedio. En el modelo $LdcNi-O_2$ se promediaron las matrices densidad de los estados doblete cercanos en energía, 2A_1 , 2A_2 y 2B_2 . Los estados cuartete de este modelo presentan naturaleza muy parecida a la de los estados doblete, por lo que también es adecuado el mismo conjunto de orbitales promedio.

Antes de desarrollar los cálculos DDCI se aplicó la técnica de localización descrita en el capítulo 2 sobre los orbitales inactivos y virtuales para, por congelación de algunos orbitales, poder reducir racionalmente el espacio de CI. En los modelos $LdcM-O_2$ se localizaron todos los orbitales, enlazantes y antienlazantes, de los enlaces C-H, junto con los orbitales de los grupos fenilo, y posteriormente se congelaron para generar el espacio DDCI. Para evaluar el efecto de la truncación del espacio de CI, se estudió el modelo $LdcCu-O_2$ para el que los cálculos DDCI son posibles sin truncación. Para este sistema el espacio DDCI completo contiene 38×10^6 determinantes, que por la truncación se reducen a 8.6×10^6 . En el modelo $LdcNi-O_2$ la truncación reduce el espacio de 115×10^6 a 59.7×10^6 determinantes.

4.2.1. Modelo $LdcCu-O_2$

Los resultados de cálculos DDCI,⁷¹ con espacio de referencia CAS(6,4) y orbitales promedio, predicen un estado fundamental singlete 1A_1 , Tabla 4.3, que concuerda completamente con los

Tabla 4.3: Energías relativas ($\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) y pesos (porcentaje) de las formas de transferencia de carga, en el estado fundamental singlete del LdcCu-O_2 , a nivel DDCI(6,4). Se incluyen los resultados de la CI truncada.

Dimensión ^b	Energías		Peso de las configuraciones (%)			
			CAS		$\notin\text{CAS}^a$	
	$^3\text{B}_2\text{-}^1\text{A}_1$	$^1\text{B}_2\text{-}^1\text{A}_1$	Cu(I)-O_2	Cu(II)-O_2^{1-}	Cu(III)-O_2^{2-}	
38×10^6	14.6	20.4	10.0	70.2	8.6	11.2
8.6×10^6	14.0	19.9	10.8	71.0	8.1	10.1

^a Subespacio complementario al CAS.
^b Dimensión del espacio DDCI.

datos EPR.³² Los estados triplete $^3\text{B}_2$ y singlete excitado $^1\text{B}_2$ se encuentran a $14.6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $20.4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivamente, por encima del estado singlete fundamental. Este modelo muestra un comportamiento similar al modelo 7 *side-on* comentado en el capítulo 3, que puede considerarse una versión mucho más simplificada del mismo sistema. En el modelo 7 *side-on* los estados triplete $^3\text{B}_2$ y singlete excitado $^1\text{B}_2$ se encuentran a $9.7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $14.8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivamente, por encima del estado singlete fundamental $^1\text{A}_1$. Las variaciones entre los valores energéticos del modelo LdcCu-O_2 y el modelo 7 *side-on* se deben esencialmente a las diferencias geométricas en el *core* Cu-O_2 .

En la Tabla 4.3 también se muestra el efecto de la truncación en el espectro energético y en la estructura electrónica del estado singlete fundamental. Aunque la dimensión del espacio de CI se reduce significativamente, los resultados demuestran que al congelar los enlaces C-H y los grupos fenilo no se introducen

4. Complejos $LCu-O_2$ y $LNi-O_2$ con ligando β -dicetiminato

cambios significativos en las energías relativas (la variación es de $0.6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $0.5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ en las diferencias de energía $^3B_2-^1A_1$ y $^1B_2-^1A_1$, respectivamente). De igual modo, se observa que las distintas formas de transferencia de carga, que han sido objeto de una amplia discusión,^{32,49,70,71,154,155} no presentan cambios significativos en sus pesos relativos cuando se trunca el espacio de CI. La mayor variación la presenta la forma neutra con un 0.8 %. Se abordará la discusión de este punto en la sección 4.3.

4.2.2. Modelo $LdcNi-O_2$

A nivel CASSCF se mostró la existencia de tres estados doblete de diferente simetría muy cercanos en energía. Por lo tanto, para elucidar cuál de esos estados es el estado fundamental, se realizaron cálculos DDCI sobre los estados doblete de cada simetría con un espacio CAS(9,6). También se calcularon los respectivos estados cuartete para comprobar si la correlación dinámica altera el orden energético entre los estados de distinta simetría y multiplicidad. Se realizó la localización y truncación de los orbitales inactivos y virtuales de la forma descrita anteriormente, con la finalidad de hacer los cálculos DDCI abordables.

Como se describe en el siguiente apartado, los resultados de los cálculos DDCI(9,6) de la Tabla 4.4 demuestran inequívocamente que el estado fundamental es el doblete 2A_2 . Este estado fundamental 2A_2 se estabiliza en aproximadamente $10 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ cuando se incluye variacionalmente el efecto de la correlación dinámica. El estado excitado 2B_2 también se ve afectado por la

Tabla 4.4: Energías relativas ($\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) CASSCF, CASPT2 y DDCI para los estados más bajos del modelo LdcNi-O₂.

Estado	CASSCF			CASPT2			DDCI
	(11,12)	(11,7)	(9,6)	(11,12)	(11,7)	(9,6)	(9,6)
² A ₁	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
² A ₂	-3.4	2.1	1.8	-10.7	-6.2	-6.7	-10.0
² B ₁	14.2	18.1	16.0	21.4	19.1	18.5	15.7
² B ₂	0.7	1.3	1.2	-2.6	-4.9	-4.8	-3.7
⁴ A ₁	6.4	11.3	9.3	12.4	9.3	8.7	8.9
⁴ A ₂	48.5	44.6	42.5	58.1	53.4	53.0	49.2
⁴ B ₁	15.6	19.7	17.6	24.1	22.1	21.4	17.4
⁴ B ₂	10.1	13.3	11.3	19.0	16.9	16.5	13.7

correlación dinámica, estabilizándose en $3.7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ respecto al estado ²A₁ y convirtiéndose en el primer doblete excitado. Las energías relativas de los otros estados doblete y cuartete mantienen valores muy semejantes a los obtenidos a nivel CASSCF(9,6) y CASSCF(11,7), lo que evidencia que la correlación dinámica tiene un efecto menos significativo sobre estos estados.

4.2.3. Efecto de las funciones $4d$ en las energías relativas de los modelos LdcM-O₂

En el modelo LdcCu-O₂ la diferencia de energía singlete-triplete (¹A₁-³B₂) a nivel DDCI es de alrededor de $14 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Este valor es similar a los descritos previamente en la literatura, mediante cálculos CASPT2⁶⁸ y RASPT2,⁶⁴ en un modelo con una distancia Cu-O₂ ligeramente mayor (1.76 \AA respecto a 1.68 \AA del modelo actual) y los grupos fenilo fueron reemplazados por átomos de hidrógeno. Los espacios activos utilizados

4. Complejos $LCu-O_2$ y $LNi-O_2$ con ligando β -dicetiminato

en los cálculos perturbativos incluyen, generalmente, una doble capa de orbitales d ($3d$ y $4d$) y los orbitales σ y π generados por los orbitales atómicos p del O_2 . A nivel CASPT2(16,15), utilizando bases tipo ANO con dos niveles de contracción diferentes, las diferencias singlete-triplete fueron de $6.3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $8.2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. El cálculo a nivel RASPT2(18,21), utilizando un conjunto de base similar, dio una diferencia de $11 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. El efecto de la energía de correlación de los orbitales de $4d$, en las energías relativas de estos dos estados, hace concluir a estos autores que la inclusión de estos orbitales en el espacio activo es necesaria.

Con el objetivo de comparar los resultados entre métodos, se realizaron cálculos DDCI(6,4) sobre el modelo definido por Cramer y col.⁶⁸ utilizando la base ANO-RCC descrita en la sección 4.1. Los resultados DDCI de la diferencia singlete-triplete arrojaron un valor de $9.7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, que se ajusta completamente a los valores previamente encontrados a nivel CASPT2(16,15) y RASPT2(18,21). Hay que señalar que este valor es menor que el mostrado previamente en este capítulo, $14 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, lo que es atribuible al incremento de 0.08 \AA en la distancia $Cu-O_2$ en el modelo de Cramer, que desfavorece la estabilidad del estado singlete 1A_1 . La concordancia de los cálculos DDCI, a pesar de no incluir dichos orbitales en el CAS, con los cálculos perturbativos con gran espacio activo es muy buena. La explicación de la calidad de los cálculos DDCI con espacios activos pequeños reside en el carácter variacional del método. Aunque la capa $4d$ no se incluye en el espacio de referencia, las excitaciones dobles que

van desde los orbitales activos $3d$ a los virtuales $4d$ se incluyen variacionalmente. Además, todos los determinantes del espacio interaccionan, pertenezcan o no al CAS. Este comportamiento demuestra la robustez del método DDCI y su capacidad de capturar el efecto de las principales interacciones electrónicas que se incluyen en los cálculos CASPT2(16,15) y RASPT2(18,21), pero utilizando espacios activos racionalmente reducidos. Está así justificado que en los cálculos DDCI de sistemas que contienen metal de transición, como los de este trabajo, no se incluya la capa $4d$ en el espacio activo.

En el modelo LdcNi-O₂ no es posible realizar cálculos DDCI con un espacio de referencia CAS(11,7), aún efectuando considerables truncaciones en los orbitales inactivos y virtuales. Para interpretar los efectos de la correlación responsables de la inversión de la estabilidad entre los dobletes 2A_1 y 2A_2 , al pasar de CASSCF(9,6) o CASSCF(11,7) a DDCI(9,6), se efectuaron cálculos CASPT2 con dichos espacios también incluyendo los orbitales $4d$, CAS(11,12). Los resultados de la Tabla 4.4 muestran que, ya con el CAS(9,6), la incorporación de los efectos de la correlación a nivel perturbativo invierte la estabilidad de los dos dobletes, en acuerdo con los resultados DDCI(9,6). El efecto de la capa $4d$ se puede observar también a nivel CASSCF, comparando los resultados con el CAS(11,12) y el CAS(11,7). La correlación externa, evaluada a nivel PT2, incrementa la separación entre los dos estados, y favorece al estado doblete de simetría A_2 . DDCI incorpora estos efectos, aún cuando no se emplee un espacio activo extendido. El análisis de la función de onda, que

se aborda en el siguiente apartado, permitirá una interpretación más detallada de los efectos de la correlación introducidos por la capa $4d$.

4.3. Estructura electrónica de los modelos $LdcM-O_2$

La descripción de la estructura electrónica se llevó a cabo, como en el capítulo anterior, a través de un análisis OVB de la función de onda de los distintos estados. Con tal fin se han localizado los orbitales activos para producir orbitales $3d$ en el metal y π^* en el O_2 con colas de ortogonalización despreciables, como ya se indicó. La Figura 4.7 evidencia claramente que las colas de ortogonalización después de la localización son muy pequeñas. Dado el carácter de estos orbitales, se mantiene la denominación de los orbitales atómicos $3d$ del metal y de los orbitales π^* del O_2 . Como se discutió en capítulo 3, este análisis de la función de onda conduce a los pesos de las formas con distinto estado de oxidación.

4.3.1. Modelo $LdcCu-O_2$

El análisis de las funciones de onda DDCI indica que el estado singlete 1A_1 está compuesto por 71.0% de la configuración $3d_{yz}^2 \pi_z^{*2} 3d_{xy} \pi_x^*$, 10.8% de $3d_{yz}^2 3d_{xy}^2 \pi_z^{*2}$ y 8.1% de $3d_{yz} 3d_{xy} \pi_z^{*2} \pi_x^{*2}$,

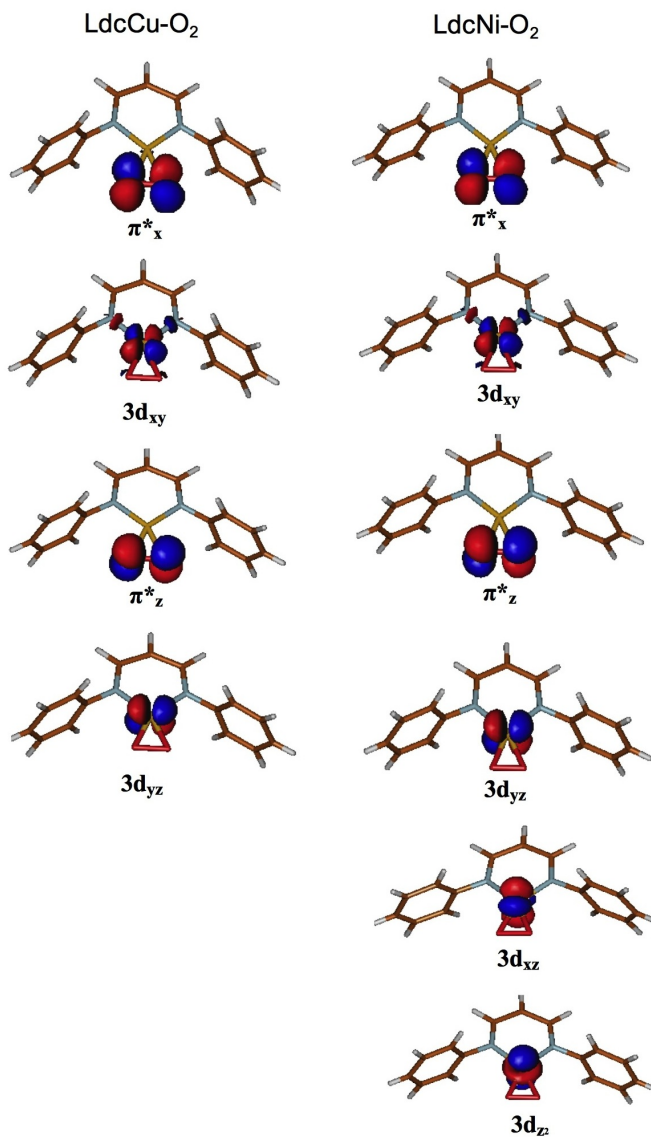


Figura 4.7: Orbitales activos localizados para los modelos *LdcCu-O₂* y *LdcNi-O₂*.

4. Complejos $LCu-O_2$ y $LNi-O_2$ con ligando β -dicetiminato

que corresponden respectivamente a las formas Cu(II)-superóxido, Cu(I)-neutra y Cu(III)-peróxido (Tabla 4.5 y Figura 4.8). Esta descripción del estado singlete fundamental es incompatible con la descripción propuesta por Aboeella y col.⁴⁹ quienes, basados en la deformación de la distancia O-O y los valores bajos de la frecuencia de tensión O-O, sugieren que la forma Cu(III)-peróxido es la dominante. Como el análisis OVB está sujeto a una cierta arbitrariedad relacionada con las colas de ortogonalidad introducidas por el proceso de localización, se ha realizado un experimento computacional, con un metal electropositivo, para evaluar el capacidad de nuestra estrategia para predecir una forma peróxido.

Se realizaron cálculos en la molécula de Ca-O₂, con el O₂ en coordinación *side-on*, utilizando parámetros geométricos similares a los del modelo 7 *side-on* (ver capítulo 3). Se tomó la distancia del Ca al punto medio del O₂ de 1.70 Å, y la distancia entre los oxígenos de 1.39 Å. El resultado de los cálculos DD-CI fue contundente: se encontró un peso de la forma peróxido, Ca²⁺-O₂²⁻, en el estado singlete fundamental de 93 %, con una población de Mulliken en el O₂ de -1.26. Adicionalmente, en el estado triplete excitado más bajo, la forma superóxido, Ca¹⁺-O₂¹⁻, fue dominante con el 83 %, consistente con una población de Mulliken en el O₂ de -0.6. Estos resultados muestran que el procedimiento de localización usado da orbitales bien centrados en cada fragmento, sin colas de ortogonalización apreciables sobre el otro, que permiten encontrar una contribución importante de la forma peróxido cuando el metal es suficientemente elec-

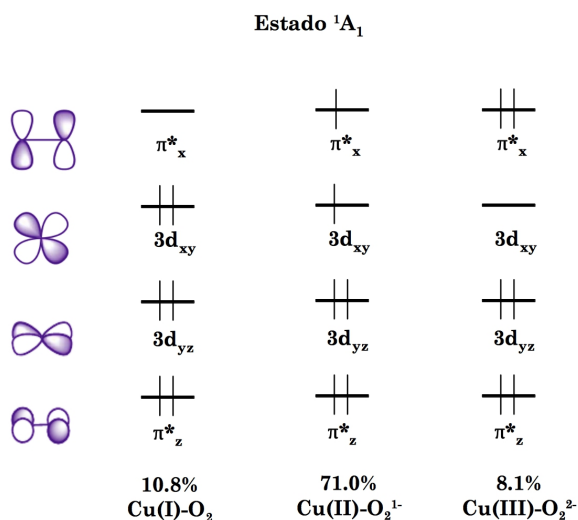


Figura 4.8: *Configuraciones localizadas en el estado singlete 1A_1 del modelo LdcCu-O₂ a nivel DDCI.*

tropositivo. También se manifiesta la capacidad de la estrategia utilizada para distinguir entre las tres formas de transferencia de carga entre el metal y el O₂. Con esta comprobación podemos ver que la descripción para el estado fundamental no está sujeta a las posibles arbitrariedades del proceso de localización, y dar fiabilidad a los resultados obtenidos para el modelo LdcCu-O₂.

Por otro lado, es importante señalar nuevamente la incertidumbre asociada a la asignación experimental, basada solo en las distancias y frecuencias O-O. Incluso los mismos autores que concluyen que el LdcCu-O₂ es un peróxido presentan una población de Mulliken en el O₂ de -0.6e a nivel CASPT2(12,9), consistente con una forma Cu(II)-superóxido mayoritaria. Por otra parte, la

4. Complejos $LCu-O_2$ y $LNi-O_2$ con ligando β -dicetiminato

Tabla 4.5: Pesos (en porcentaje) de las formas de transferencia de carga para el estado fundamental de los modelos LdcM-O₂, a nivel DDCI.

Modelos	d(M-O ₂) ^b	Carga ^c	Peso de las configuraciones (%)			
			CAS			∉CAS ^a
			M(I)-O ₂	M(II)-O ₂ ¹⁻	M(III)-O ₂ ²⁻	
LdcCu-O ₂	1.683	-0.534	10.8	71.0	8.1	10.1
LdcNi-O ₂	1.703	-0.487	13.1	66.5	7.0	13.4
LdcCu-O ₂ *	1.703	-0.533	11.4	71.4	7.3	9.9

^a Subespacio complementario al CAS. ^b Distancia al punto medio del O₂ en Å.
^c Población de Mulliken, a nivel DDCI, en el O₂.

descripción DDCI de este trabajo es completamente consistente con la formulación presentada por Spencer y col.³¹ quienes, apoyándose en los datos de espectroscopía UV-Vis y Raman, proponen una estructura electrónica con carácter superóxido mayoritario. Recientemente Gherman y col.⁴⁸ han indicado que se deberían incluir algunos cambios en los sustituyentes, de forma que se incremente el carácter donante del metal, para incrementar el peso del carácter Cu(III)-peróxido.

La descripción DDCI del estado triplete 3B_2 y singlete excitado 1B_2 es también consistente con la encontrada a nivel CASSCF, los dos estados son de la misma simetría y están representados por el mismo tipo de configuraciones. La configuración dominante en ambos estados, con 74.4% y 75.0%, respectivamente, es $\pi_z^{*2}3d_{xy}^2\pi_x^*3d_{yz}$, que deja un electrón desapareado en los orbitales π_x^* del O₂ y $3d_{yz}$ del Cu, mientras que los orbitales activos restantes π_z^* y $3d_{xy}$ quedan doblemente ocupados. Esta

configuración electrónica corresponde a una forma de transferencia de carga Cu(II)-superóxido. Estos dos estados excitados también presentan un peso minoritario de una configuración que deja dos electrones desapareados en cada uno de los orbitales π^* , 12.5 % y 12.7 % de $3d_{yz}^2 3d_{xy}^2 \pi_z^* \pi_x^*$ para triplete y singlete, lo que corresponde a una escasa contribución de la forma sin transferencia de carga Cu(I)-neutra.

4.3.2. Modelo LdcNi-O₂

Análogamente, se describió la estructura electrónica de este modelo a nivel DDCI mediante un análisis OVB, en términos de los orbitales localizados que se representan en la Figura 4.7. El estado doblete 2A_2 está compuesto por 43.5 % de la configuración $3d_{z^2}^2 3d_{xz}^2 \pi_z^* 3d_{yz} 3d_{xy} \pi_x^*$, 23.0 % de $3d_{z^2}^2 3d_{xz}^2 \pi_x^* 3d_{yz}^2 \pi_z^*$, 13.1 % de $3d_{z^2}^2 3d_{xz}^2 3d_{yz} 3d_{xy}^2 \pi_z^*$ y 7.0 % de $3d_{z^2}^2 3d_{xz}^2 3d_{yz} \pi_z^* \pi_x^*$. Los pesos de las formas de transferencia de carga en el estado doblete fundamental se muestran en la Tabla 4.5. Como se ilustra en la Figura 4.9, el estado fundamental 2A_2 presenta una configuración electrónica mayoritaria del tipo $3d_{z^2}^2 3d_{xz}^2 \pi_z^* 3d_{yz} 3d_{xy} \pi_x^*$, que contribuye a la forma Ni(II)-superóxido. Es importante recalcar aquí que, aunque los cálculos DDCI se realizan en base de determinantes, se asegura que la función de onda sea propia de \hat{S}^2 incluyendo los tres determinantes implicados en la configuración: $|3d_{z^2}^2 3d_{xz}^2 \pi_z^* 3\bar{d}_{yz} 3d_{xy} \pi_x^*\rangle$, $|3d_{z^2}^2 3d_{xz}^2 \pi_z^* 3d_{yz} 3\bar{d}_{xy} \pi_x^*\rangle$ y $|3d_{z^2}^2 3d_{xz}^2 \pi_z^* 3d_{yz} 3d_{xy} \bar{\pi}_x^*\rangle$. La segunda configuración significativa es $3d_{z^2}^2 3d_{xz}^2 \pi_x^* 3d_{yz}^2 \pi_z^*$. Esta configuración también contribuye a la forma Ni(II)-superóxido, por lo que se alcanza globalmente un carácter superóxido dominante, 66.5 % de Ni(II)-O₂¹⁻, con

4. Complejos $LCu-O_2$ y $LNi-O_2$ con ligando β -dicetiminato

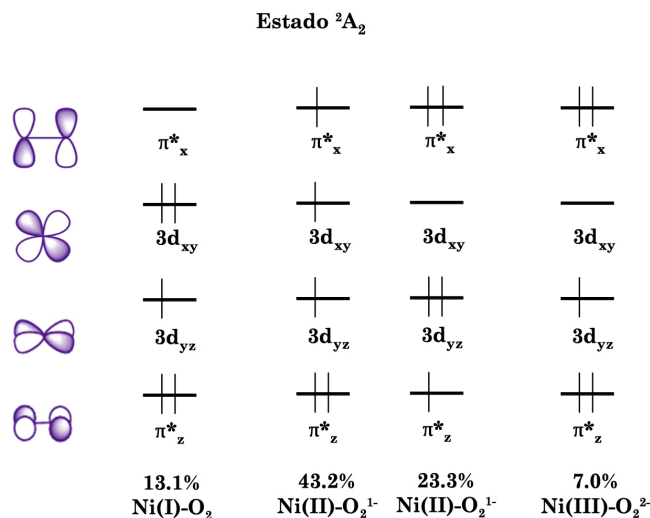


Figura 4.9: Configuraciones localizadas en el estado doblete 2A_2 del modelo $LdcNi-O_2$, a nivel DDCI.

tres electrones en los dos orbitales π^* del O_2 . Esta descripción es completamente consistente con los resultados experimentales.³² Por otro lado, la forma Ni(III)-peróxido, con cuatro electrones en los orbitales π^* del O_2 , está representada por la configuración $3d_{z^2}^2 3d_{xz}^2 3d_{yz} \pi_z^{*2} \pi_x^{*2}$. El peso de esta configuración es ligeramente menor al encontrado en el complejo de cobre análogo, con 8.1 % de Cu(III)-peróxido. Por último, la forma Ni(I)-neutra está representada por la configuración $3d_{z^2}^2 3d_{xz}^2 3d_{yz} 3d_{xy} \pi_z^{*2}$, con dos electrones en el orbital π_z^* del O_2 , y tiene un peso del 13 %.

Volvamos a la discusión sobre el incremento de estabilidad relativa del estado doblete 2A_2 , bajo el efecto de la correlación dinámica. De la anterior descripción de la estructura electróni-

ca se puede extraer que la configuración electrónica del Ni es principalmente $3d_{z^2}^2 3d_{x^2-y^2}^2 3d_{xz}^2 3d_{xy} 3d_{yz}$. Sin embargo, en el mismo estado 2A_2 también hay una contribución importante de la configuración $3d_{z^2}^2 3d_{x^2-y^2}^2 3d_{xz}^2 3d_{yz}^2$. Ningún otro estado muestra una contribución significativa de una configuración con cuatro orbitales $3d$ del Ni doblemente ocupados, lo que sugiere una mayor energía de correlación asociada a los pares de electrones en los orbitales $3d$ que en cualquier otra configuración. Para comprobarlo, se han analizado las contribuciones perturbativas a la energía de correlación mediante cálculos CASPT2(9,6) y CASPT2(11,7), en los que la capa $4d$ no se incluye en el espacio activo. La energía de correlación debida a las contribuciones del tipo $(1p)$ y $(2p)$, de acuerdo con la Figura 2.4, que incluyen excitaciones desde los orbitales $3d$ del Ni, es $6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ mayor en el estado 2A_2 que en el resto de los estados, estabilizándolo más. Por otro lado, cuando incluimos los orbitales $4d$ en el espacio activo de los cálculos CASPT2(11,12), las mismas contribuciones disminuyen considerablemente. Su efecto se ha incluido en los cálculos CASSCF(11,12) de referencia, nivel de cálculo en el que el doblete 2A_2 ya es el estado fundamental. Como se discutió previamente, el carácter no contraído de la función de onda DDCI hace posible la incorporación de estos efectos que sobrepasan el límite del CAS mínimo. Las excitaciones simples y dobles del espacio DDCI interactúan con el CAS de forma variacional, lo que permite la relajación de la función de onda. De hecho, a nivel CASPT(11,12) y DDCI(9,6) se observan valores muy cercanos para la diferencia 2A_2 - 2A_1 , -10.7 y $-10.0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ respectivamente.

4. Complejos $LCu-O_2$ y $LNi-O_2$ con ligando β -dicetiminato

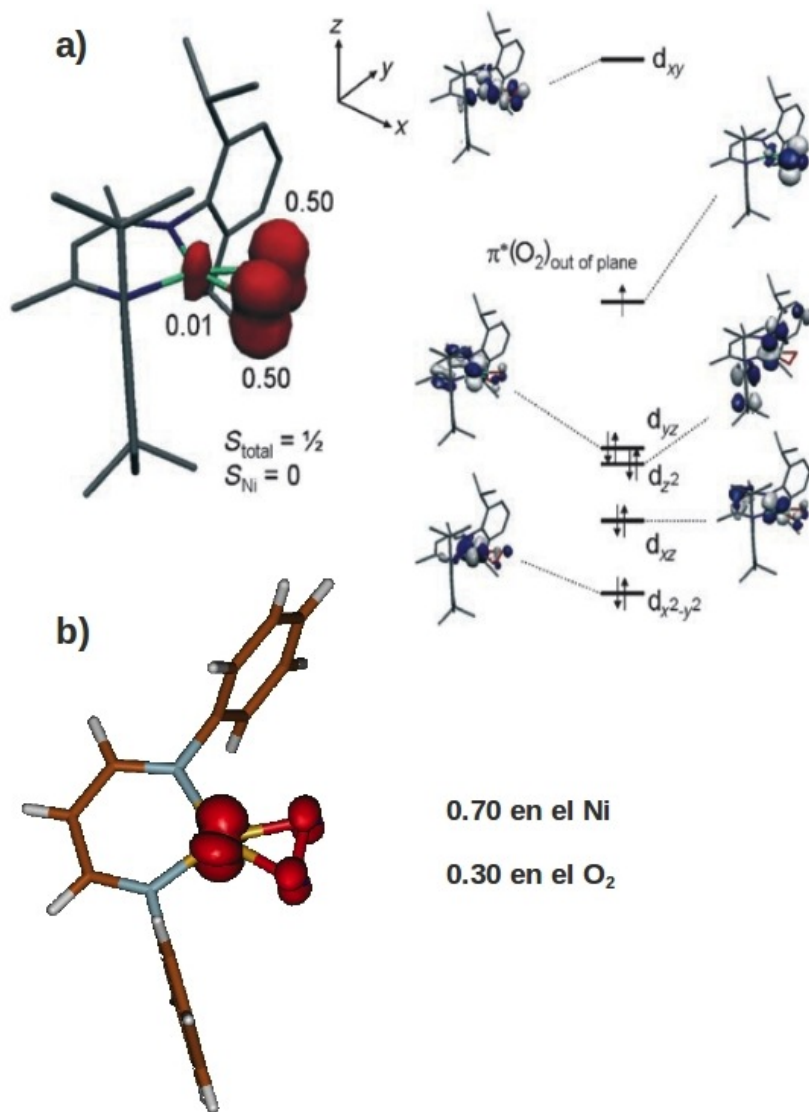


Figura 4.10: Densidad de espín calculada, a) por Yao y col. a nivel B3LYP y b) en este trabajo a nivel DDCI, en el estado doblete 2A_2 del modelo LdcNi-O₂.

Para completar la visión de la distribución electrónica en el modelo LdcNi-O₂, se calculó la densidad de espín a nivel DDCI, utilizando la partición de Mulliken. Como se representa en la Figura 4.10, en el estado fundamental ²A₂, se obtuvo una densidad de espín de 0.70 en el orbital 3d_{yz} del Ni y 0.30 en el orbital π_z^{*} del O₂, de acuerdo con la función de onda previamente descrita. Sin embargo, este resultado discrepa de la descripción de Yao y col.,⁶² basada en cálculos B3LYP, en la que la densidad de espín está completamente localizada en el orbital π_z^{*} del O₂ (Figura 4.10). La diferencia en la descripción se debe, esencialmente, a la naturaleza multiconfiguracional de este estado. En la descripción a nivel DDCI se obtiene un peso mayoritario de una configuración 3d⁸ en el Ni que, cumpliendo con la regla de Hund, equivale a una configuración triplete local 3d_{z²}²3d_{x²-y²}²3d_{xz}²3d_{xy}3d_{yz}. Esta configuración es la responsable del aumento en la densidad de espín en el metal.

4.3.3. LdcCu-O₂ vs. LdcNi-O₂

En la sección anterior se ha mostrado que los dos modelos LdcM-O₂ están dominados por las formas M(II)-superóxido, aunque el modelo de Cu presenta una transferencia de carga hacia la molécula de O₂ ligeramente mayor que el sistema de Ni, conforme a los pesos de las formas superóxido (79.2 % para el modelo de Cu, 73.5 % para el de Ni), peróxido (8.1 % para el modelo de Cu, 7.0 % para el de Ni) y las poblaciones de Mulliken en la molécula de O₂ (-0.53 para el Cu y -0.49 para el Ni). Aunque las diferencias son pequeñas, esta transferencia ligeramente mayor

4. Complejos $LCu-O_2$ y $LNi-O_2$ con ligando β -dicetiminato

en el caso del Cu es la única evidencia encontrada en los cálculos que puede estar cualitativamente en línea con la asignación propuesta como peróxido y superóxido para los complejos con Cu y Ni, respectivamente. A fin de saber si estas diferencias pueden ser adscritas al metal, se ha construido un nuevo modelo de Cu, con los parámetros geométricos del modelo LdcNi-O₂, que en lo que sigue se llamará LdcCu-O₂*. De esta forma se puede eliminar la influencia de los factores geométricos para analizar directamente la transferencia de carga. La distancia O-O en este modelo LdcCu-O₂* es ligeramente menor y la distancia Cu-O es ligeramente mayor que en el modelo LdcCu-O₂ original, por lo que se espera una leve disminución en la transferencia de carga al O₂ si se compara con el complejo de Cu original. Esta tendencia se confirma a nivel DDCI, aunque la descripción global es prácticamente la misma: los pesos de las formas Cu(III)-peróxido y Cu(II)-superóxido son ahora 7.3% y 71.4%, respectivamente (Tabla 4.6). La similitud de pesos de las formas de transferencia de carga entre los dos modelos de Cu descarta que, en base a los ligeros cambios geométricos, se atribuyan los estados de oxidación Cu(III)-peróxido al complejo de β dcu-O₂ y Ni(II)-superóxido al complejo de β dcuNi-O₂.

Los resultados del nuevo modelo LdcCu-O₂* permiten la comparación directa con el modelo LdcNi-O₂ sin la influencia de las diferencias geométricas. Se podría esperar que la transferencia de carga del metal al oxígeno aumentara de derecha a izquierda en la Tabla Periódica, como se ha visto en el caso extremo del calcio. El peso ligeramente mayor de la forma Ni(I)-neutra que el

Tabla 4.6: Población de orbitales de Mulliken en el metal y en el O₂, a nivel DDCI, para los modelos LdcM-O₂.

Interacción	Orbital	LdcCu-O ₂	LdcCu-O ₂ *	LdcNi-O ₂
δ	$3d_{yz}$	1.97	1.98	1.39
	π_z^*	1.96	1.97	1.58
σ	$3d_{xy}$	1.22	1.23	0.95
	π_x^*	0.65	0.65	0.98

de la Cu(I)-neutra indica lo contrario, aunque la diferencia es mínima. Las poblaciones de Mulliken corroboran esta tendencia. Las electronegatividades de ambos metales son muy parecidas, 1.90 para el Cu y 1.91 para el Ni en la escala de Pauling, de acuerdo con la similitud indicada.

Los diagramas de las Figuras 4.5 y 4.6, con la representación de la configuración de mayor peso, muestran cualitativamente que la diferencia entre ambos modelos consiste en la doble (Cu) o simple (Ni) ocupación del orbital δ^* , resultante de la interacción del orbital $3d_{yz}$ del metal y el π_z^* del O₂, mientras que en ambos modelos los orbitales σ y σ^* , resultantes de la interacción del orbital $3d_{xy}$ del metal y π_x^* del O₂, tienen ocupaciones próximas a 1. En términos cualitativos, la descripción es $\delta^4\sigma^2$ como contribución única para el modelo de Cu, y $\delta^3\sigma^2$ para el de Ni, aunque en este caso la flexibilidad es un poco mayor y otras configuraciones tienen pesos pequeños.

4. Complejos $LCu-O_2$ y $LNi-O_2$ con ligando β -dicetiminato

Una vez localizados los orbitales, en el estado fundamental 1A_1 del modelo de Cu (Figura 4.8), se obtiene como única contribución a la forma superóxido, con el 71 %, la configuración $3d_{yz}^2\pi_z^{*2}3d_{xy}\pi_x^*$. Las poblaciones orbitales para este modelo, que se muestran en la Tabla 4.6, traducen esta situación. En cuanto al modelo de Ni, en el estado 2A_2 , la localización muestra dos contribuciones a la forma superóxido (Figura 4.9) con peso significativo, $3d_{z^2}^23d_{xz}^2\pi_z^{*2}3d_{yz}3d_{xy}\pi_x^*$ y $3d_{z^2}^23d_{xz}^2\pi_x^{*2}3d_{yz}^2\pi_z^*$, lo que comporta la reorganización de las poblaciones orbitales que se muestran en la Tabla 4.6. El balance global, aunque con más contribuciones en el modelo de Ni, es semejante.

4.4. Conclusiones

Se ha analizado y comparado la naturaleza de la interacción entre el O_2 y el fragmento LdcM en los complejos LdcCu- O_2 y LdcNi- O_2 , mediante cálculos DDCI combinados con un análisis OVB de la función de onda del estado fundamental. Se ha determinado un carácter superóxido dominante en ambos modelos. En el modelo con Cu, el estado fundamental corresponde, principalmente, a la interacción entre un doblete d^9 del fragmento LdcCu(II) con el doblete del superóxido O_2^{1-} . El estado fundamental es un singlete, y se encuentra aproximadamente 15 kcal·mol $^{-1}$ por debajo del estado triplete. En el caso del modelo con Ni el estado fundamental es doblete, y es esencialmente el resultado de la interacción entre el un triplete d^8 del fragmento

LdcNi(II) con el doblete del O_2^{1-} . La densidad de espín, generada a partir de la función de onda DDCI del estado fundamental, confirma esta descripción. Cerca del 70 % de la densidad se encuentra localizada en el orbital $3d_{yz}$ del Ni, mientras que el otro 30 % se encuentra en el orbital π_z^* del O_2 . En ambos modelos se obtiene una contribución no despreciable de la forma peróxido, que es ligeramente mayor en el complejo con Cu que en el complejo con Ni. Adicionalmente, las cargas de Mulliken en el O_2 también indican que la transferencia de carga al O_2 es ligeramente mayor en el complejo de Cu. A pesar de la tendencia, nuestros resultados no explican la asignación como peróxido del complejo $\beta dciCu-O_2$ inferida a partir de los datos experimentales.

La función de onda del estado fundamental, en ambos modelos, es de naturaleza multiconfiguracional. Consecuentemente, las aproximaciones monodeterminantales, como DFT, no son adecuadas para interpretar la estructura electrónica de este tipo de sistemas. Aunque los cálculos DFT presentados por Yao y col.⁶² sugieren que el complejo de Ni es un superóxido genuino, con un electrón desapareado localizado en el O_2 , es importante precisar que esos cálculos solo describen una parte de las posibles configuraciones electrónicas. Esa descripción es perfectamente adecuada para los sistemas donde existe una única, o muy dominante, configuración electrónica. En los sistemas con orbitales casi degenerados, hay varias configuraciones electrónicas en competición, por lo que la función de onda multiconfiguracional del estado fundamental refleja un balance entre ellas.

4. Complejos $LCu-O_2$ y $LNi-O_2$ con ligando β -dicetiminato

Los resultados de este trabajo son completamente congruentes con el hecho de que los sistemas $LdcCu-O_2$ y $LdcNi-O_2$ presentan parámetros geométricos de la interacción $M-O_2$ muy similares, y frecuencias de tensión $O-O$ también muy cercanas. La interacción entre los fragmentos $LdcCu$ y $LdcNi$ con el O_2 no produce una extensión de la transferencia de carga sustancialmente distinta, y se dedujo que las ligeras variaciones son producidas por la diferente población orbital en la interacción δ . Los complejos resultantes de esta interacción presentan esencialmente la misma naturaleza $M(II)$ -superóxido.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
ESTUDIO TEÓRICO DE LA INTERACCIÓN ENTRE OXÍGENO MOLECULAR Y COMPLEJOS BIOMIMÉTICOS
DE METALES DE TRANSICIÓN
Jhon Enrique Zapata Rivera
DL: T.981-2013

Complejos LNi-O_2 con ligandos macrocíclicos

Recientemente, se ha descrito cómo una adecuada selección de los ligandos puede incrementar la reactividad de compuestos biomiméticos LM-O₂.^{42,156} Consecuentemente, esos ligandos afectan tanto al modo de coordinación del O₂ como a la estructura electrónica del complejo LM-O₂ que se forma.^{48,49,157,158} Aunque los aductos LNi-O₂ no son muy abundantes, en parte debido al hecho que los complejos de Ni son inertes ante la presencia del O₂, recientemente se han sintetizado dos complejos similares que permiten estudiar algunos posibles efectos producidos por los ligandos.

El primero de ellos que se obtuvo fue el complejo [(14-TMC)Ni-O₂]⁺, en el que 14-TMC es el ligando macrocíclico tetradentado de 14 miembros 1,4,8,11-tetrametil-1,4,8,11-tetraazacicotetradecano (en adelante L₁₄, Figura 5.1), caracterizado como el primer aducto LNi-O₂ *end-on* en base a la frecuencia de tensión O-O publicada por Kieber-Emmons y colaboradores.¹⁵⁹ El segundo, el complejo [(12-TMC)Ni-O₂]⁺, en el que 12-TMC es el ligando macrocíclico tetradentado de 12 miembros 1,4,7,10-tetrametil-1,4,7,10-tetraazaciclododecano (en adelante L₁₂, Figura 5.1), fue sintetizado por Cho y col. y presenta un modo de coordinación *side-on* según los datos cristalográficos.⁵⁷ También el primer aducto Ni-O₂ con esta coordinación descrito en la literatura. La conclusión inmediata es que el modo de coordinación del O₂ depende directamente del tamaño del anillo macrocíclico del ligando. Por otro lado, se ha propuesto un estado de oxidación formal diferente para cada uno de estos compuestos. El complejo L₁₄Ni-O₂ ha sido considerado como sistema superóxi-

5. Complejos $LNi-O_2$ con ligandos macrocíclicos

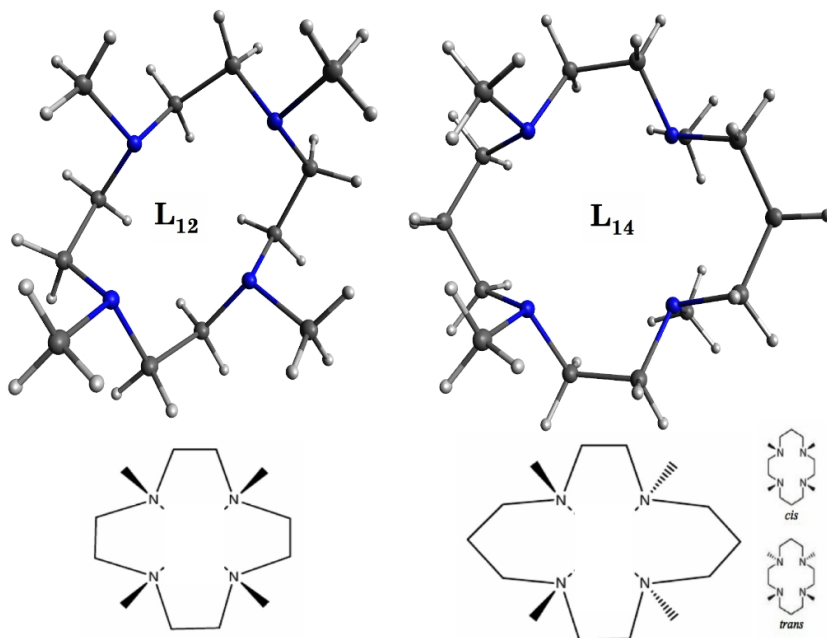


Figura 5.1: Representación esquemática del ligando L_{12} (izquierda) y L_{14} (derecha). Este último presenta isomería *cis-trans* en la forma que se ilustra en la parte inferior derecha de la figura.

do,¹⁶⁰ $L_{14}Ni(II)-O_2^{1-}$, mientras que el complejo $L_{12}Ni-O_2$ ha sido propuesto como un peróxido,⁵⁷ $L_{12}Ni(III)-O_2^{2-}$.

En la mayoría de los trabajos experimentales, los autores asignan el carácter peróxido/superóxido basándose en los datos de EPR, resonancia Raman y XAS, que dan información indirecta sobre el estado de oxidación del Ni, y la difracción de rayos X, que proporciona las distancias de enlace O-O. El estado de oxidación del átomo de Ni se infiere a partir de los datos XAS, esto es, la energía *pre-edge* $1s \rightarrow 3d$ del Ni se compara con la ca-

racterizada previamente en un conjunto de complejos de Ni(II) y Ni(III).⁵⁷ Para establecer la multiplicidad del estado fundamental se compara el valor de tensor g , obtenido de los datos EPR, con el de compuestos de multiplicidad conocida. En los complejos LNi-O₂ objeto de estudio las técnicas anteriores han permitido establecer, tentativamente, un estado fundamental doblete.

Ambos complejos de Ni también han sido objeto de estudios teóricos, mediante cálculos DFT,^{42,57,161} focalizados esencialmente en la descripción de los aspectos estructurales. En el trabajo de Kieber-Emmons y col.,¹⁵⁹ se realizaron optimizaciones de geometría, por medio del funcional B3LYP, en las coordinaciones *side-on* y *end-on* del complejo L₁₄Ni-O₂, considerando estados de alto espín (cuartete) y de bajo espín (doblete). Los resultados de ese trabajo demostraron que la coordinación *end-on* es la estructura más relajada en ambas multiplicidades de espín. Adicionalmente, aunque los cálculos predicen un estado cuartete fundamental, los mismos autores asignan al aducto un estado doblete (S=1/2) en base a la interpretación de los datos EPR. El análisis de la estructura electrónica del estado fundamental *end-on* no se aborda en ese trabajo, tampoco los autores mencionan las inconsistencias entre sus datos teóricos y las interpretaciones experimentales. Por otro lado, los estudios realizados por Latifi y col.,¹⁶¹ utilizando el mismo funcional, se centran en el análisis de la reactividad del complejo L₁₄Ni-O₂ en sus dos posibles isómeros, *cis* y *trans* (Figura 5.1), proponiendo el *trans* como el isómero más estable. Estos autores hacen una descripción muy superficial de la ocupación de los orbitales, consistente con un

5. Complejos $LNi-O_2$ con ligandos macrocíclicos

sistema Ni-superóxido. También indican que los estados doblete y cuartete se encuentran energéticamente muy cercanos.

Más recientemente, Cho y col.⁵⁷ realizaron cálculos DFT en ambos complejos, $L_{14}Ni-O_2$ y $L_{12}Ni-O_2$, para determinar el efecto geométrico del ligando macrocíclico en la coordinación del O_2 . Los cálculos de optimización de geometría se llevaron a cabo con el mismo funcional de correlación-intercambio utilizado en los trabajos previos, B3LYP. Los parámetros geométricos obtenidos de las optimizaciones de geometría de ambos complejos indicaron que, en el sistema $L_{12}Ni-O_2$, el átomo de Ni se encuentra fuera del plano que contiene los cuatro átomos de N, lo que favorece la coordinación *side-on* de la molécula de O_2 . Por el contrario, en el complejo $L_{14}Ni-O_2$, debido al impedimento estérico de los grupos metilo axiales y a que el Ni se encuentra en el mismo plano que contiene a los cuatro átomos de N, la coordinación *side-on* se ve impedida y es más favorable la coordinación *end-on*.

La mayoría de los estudios teóricos antes descritos se centran en aspectos geométricos más que en los electrónicos. Por otra parte, las interpretaciones experimentales no son muy concluyentes, principalmente debido a la carencia de datos para hacer una comparación directa. En los trabajos experimentales citados, se reseña que estos complejos de Ni presentan una reactividad diferente, que puede ser inducida no solo por factores geométricos sino también por cambios en la estructura electrónica. El análisis teórico de la estructura electrónica puede alcanzar una mejor interpretación de los datos experimentales y de la multiplicidad

de espín y estado de oxidación del estado fundamental de este tipo de sistemas. En este caso, tanto la molécula de O_2 como los fragmentos LNi son especies de capa abierta, por lo que es probable que los complejos $LNi-O_2$, formados por su interacción, presenten una marcada naturaleza multiconfiguracional. El estudio se centrará en el análisis de la estructura electrónica utilizando cálculos DDCI y una lectura OVB de la función de onda, para establecer la extensión de la transferencia de carga entre el metal y el O_2 .⁷⁰⁻⁷² En este capítulo se discute cómo el tamaño del anillo modula el modo de coordinación del O_2 , y el posible impacto en la transferencia de carga entre el Ni y el O_2 . En la sección 5.1 se describen, desde el punto de vista computacional, los complejos objeto de estudio. En la sección 5.2 se realiza el análisis energético de los estados más bajos en ambos complejos. Y por último, en la sección 5.3, se realiza un análisis detallado de la estructura electrónica.

5.1. Descripción de los aductos $LNi-O_2$

5.1.1. Geometrías y conjunto de base

El aducto $L_{12}Ni-O_2$ ha sido construido a partir de la estructura de rayos X descrita por Cho y col. del complejo $L_{12}Ni-O_2$.⁵⁷ En contraste, el complejo $L_{14}Ni-O_2$ no ha sido caracterizado cristalográficamente, por lo que el correspondiente aducto $L_{14}Ni-O_2$

5. Complejos $LNi-O_2$ con ligandos macrocíclicos

fue construido combinando los datos de rayos X del complejo $[L_{14}Ni-OH]^+$,¹⁶² para las posiciones de los átomos del L_{14} y sus parámetros de enlace al Ni, y los datos de la geometría optimizada con DFT del $L_{14}Ni-O_2$,¹⁵⁹ para la coordinación del O_2 al Ni. Se ha demostrado que las geometrías obtenidas con DFT, en compuestos similares, presentan en general excelente concordancia con los parámetros extraídos mediante difracción de rayos X.^{32,49} En ambos aductos, los ligandos han sido simetrizados mediante ligeras modificaciones que permitieron obtener estructuras pertenecientes al grupo puntual C_s . En la Figura 5.2 se representan los dos aductos. En la Tabla 5.1 se indican los parámetros geométricos más relevantes, relativos a los átomos directamente coordinados al Ni, para las estructuras cristalográficas, las optimizadas con DFT y las empleadas en este trabajo. Se observa que los cambios geométricos introducidos por la simetrización son despreciables en ambos sistemas.

En todos los cálculos se han empleado bases tipo ANO-RCC. Para el Ni se ha utilizado la contracción $[10s10p8d6f|5s4p2d1f]$. En los átomos directamente enlazados al metal, el O y el N, se ha utilizado las contracciones $[8s7p4d|4s3p1d]$ y $[8s7p4d|3s2p1d]$, respectivamente. En los átomos restantes, C y H, las contracciones se han limitado a $[8s7p|3s2p]$ y $[6s|2s]$, respectivamente. En el siguiente apartado describiremos detalles específicos relacionados con la selección del espacio activo y un análisis preliminar de la estructura electrónica.

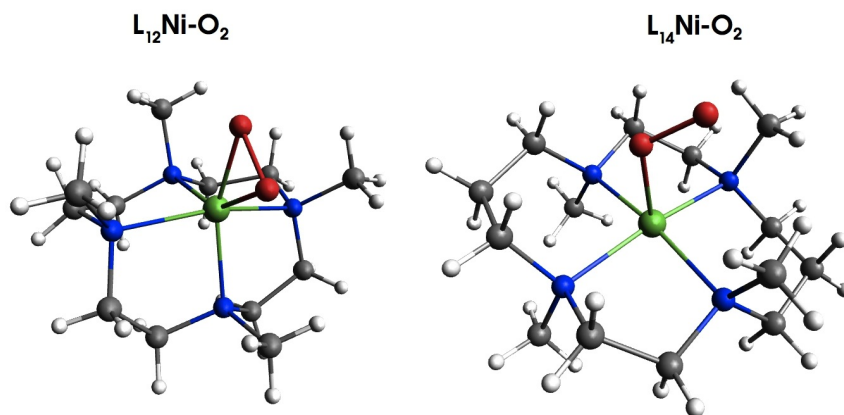


Figura 5.2: Representación de los aductos $L_{12}Ni-O_2$ (izquierda) y $L_{14}Ni-O_2$ (derecha). Ni en verde, O en rojo, N en azul, C en gris y H en blanco.

Tabla 5.1: Parámetros geométricos más relevantes de los complejos $LNi-O_2$. Distancias en Å y ángulos en grados.

	$L_{12}Ni-O_2$		$L_{14}Ni-OH$	$L_{14}Ni-O_2$	
	RX ⁵⁷	Este trabajo	RX ¹⁶²	DFT ¹⁵⁹	Este trabajo
$d(O-O)$	1.385	1.385		1.283	1.283
$d(Ni-O)$	1.894	1.894		1.960	1.960
	1.884	1.884		2.833	2.833
$\angle(Ni-O-O)$	68.9	68.9		120.3	120.3
$d(Ni-N)$	2.160	2.161	2.135		2.135
	2.158	2.161	2.116		2.135
	2.027	2.027	2.137		2.137
	2.038	2.038	2.138		2.137

5.1.2. Descripción CASSCF preliminar

Los dos complejos $LNi-O_2$ son el resultado de la interacción entre el fragmento $LNi(I)$, con configuración d^9 en el metal, y el O_2 . Ambos complejos se orientan de forma que el átomo de Ni y la molécula de O_2 se encuentran en el plano yz . En el complejo $L_{12}Ni-O_2$, el Ni tiene una coordinación pseudooctahédrica con dos de las posiciones ecuatoriales ocupadas por los átomos del O_2 , mientras que los átomos de N del ligando completan la coordinación del Ni (dos átomos de N en posición axial y dos en posición ecuatorial). También se observa que las distancias de enlace Ni-N axiales son ligeramente más largas que las respectivas ecuatoriales, lo que causa a una distorsión tetragonal a lo largo del eje x . Por otro lado, en el complejo $L_{14}Ni-O_2$ la coordinación del Ni corresponde a una pirámide de base cuadrada, con los cuatro átomos de N del ligando ocupando las posiciones ecuatoriales de la base y un O del O_2 ocupando la cúspide de la pirámide. En la Figura 5.3 se muestra la orientación y los ejes cartesianos de ambos complejos. En el aducto $L_{14}Ni-O_2$ se ha conservado el rótulo de π_z^* por similitud con el $L_{12}Ni-O_2$, a pesar de que, debido a la orientación del O_2 , este orbital es una combinación de los orbitales $2p_z$ y $2p_y$ del O_2 .

Se puede obtener una descripción muy simplificada de la configuración electrónica del fragmento a partir de la teoría del campo del ligando. Se empleará la orientación que se muestra en la Figura 5.3. Según esta teoría, los orbitales $3d$ del Ni(I) se organizan energéticamente de forma que queda un electrón desapa-

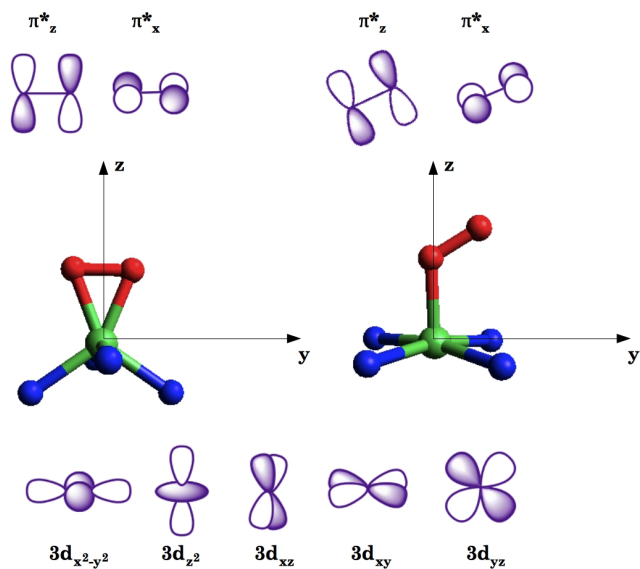


Figura 5.3: Orientación geométrica de $L_{12}Ni-O_2$ (izquierda) y $L_{14}Ni-O_2$ (derecha). Por simplicidad, no se muestran los átomos de C y H.

5. Complejos $LNi-O_2$ con ligandos macrocíclicos

Tabla 5.2: Energías relativas CASSCF ($\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) de $L_{12}Ni-O_2$ y $L_{14}Ni-O_2$.

Estado	$L_{12}Ni-O_2$		$L_{14}Ni-O_2$	
	CAS(11,7)	CAS(7,5)	CAS(11,7)	CAS(7,5)
$^2A'$	0.0	0.0	0.4	2.6
$^4A''$	6.3	4.6	5.2	5.4
$^2A''$	8.2	6.4	1.6	4.5
$^4A'$	29.5	27.3	0.0	0.0

reado poblando el orbital $3d_{x^2-y^2}$, en el caso del complejo $L_{12}Ni$, y el $3d_{xy}$, en el caso del $L_{14}Ni$, lo que conduce a un estado doblete para ambos fragmentos. La interacción de este doblete con el triplete del O_2 ocasiona estados doblete y cuartete bajos en energía, cuya estabilidad relativa depende de diferentes factores como el modo de coordinación de la molécula de O_2 y la distancia de enlace Ni-O.

Se han realizado algunos cálculos exploratorios CASSCF para ajustar el tamaño del CAS, determinar los estados doblete ($^2A'$ y $^2A''$) y cuartete ($^4A'$ y $^4A''$) más bajos en energía y generar los orbitales moleculares que mejor describen la interacción Ni- O_2 . En la Tabla 5.2 se comparan las diferencias de energía CASSCF, utilizando dos tipos de CAS: CAS(11,7), compuesto por los cinco orbitales $3d$ del Ni y los dos orbitales π^* del O_2 ; y CAS(7,5), compuesto por tres orbitales $3d$ del Ni, en el que no se han incluido dos orbitales $3d$ del Ni con ocupación aproximadamente 2, y los dos orbitales π^* del O_2 . De acuerdo con la Tabla 5.2, la reducción del espacio activo, por la exclusión

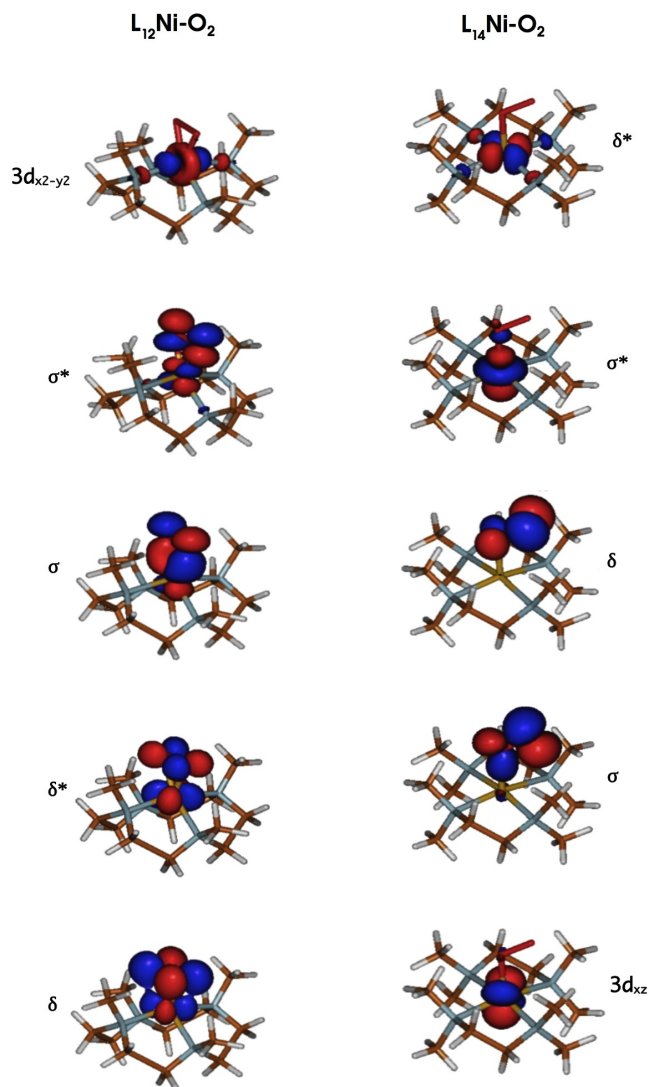


Figura 5.4: Orbitales activos deslocalizados de $L_{12}Ni-O_2$ (izquierda) y $L_{14}Ni-O_2$ (derecha), a nivel CASSCF(7,5), en los estados $^2A'$ y $^4A'$, respectivamente.

5. Complejos $LNi-O_2$ con ligandos macrocíclicos

de los dos orbitales $3d$ doblemente ocupados, no produce cambios significativos en el orden energético de los estados ni en la estructura electrónica de los mismos. El estado fundamental es $^2A'$ y $^4A'$ para $L_{12}Ni-O_2$ y $L_{14}Ni-O_2$, respectivamente. En ambos, la función de onda CASSCF predice prácticamente la misma estructura electrónica cuando se usa un CAS(11,7) o un CAS(7,5). Este comportamiento indica que una correcta descripción de orden cero de la estructura electrónica debe incluir los dos orbitales π^* del O_2 y los tres orbitales $3d$ del fragmento LNi que más interactúan con los orbitales π^* del O_2 . Los orbitales activos en el complejo $L_{12}Ni-O_2$ son: $3d_{yz}$, $3d_{xy}$ y $3d_{x^2-y^2}$ del Ni (los orbitales $3d_{xz}$ y $3d_{z^2}$ permanecen doblemente ocupados) y los orbitales π_z^* y π_x^* del O_2 . De igual forma, los orbitales activos en el complejo $L_{14}Ni-O_2$ son: $3d_{xz}$, $3d_{xy}$ y $3d_{z^2}$ del Ni (los orbitales $3d_{yz}$ y $3d_{x^2-y^2}$ permanecen doblemente ocupados) y los orbitales π_z^* y π_x^* del O_2 . Así, el espacio de referencia definido para describir la estructura electrónica de $L_{12}Ni-O_2$ y $L_{14}Ni-O_2$ a nivel DDCI es un CAS(7,5), con 7 electrones en 5 orbitales activos. En la Figura 5.4 se representan los orbitales activos deslocalizados de ambos aductos.

A nivel CASSCF(7,5) el estado fundamental de $L_{12}Ni-O_2$ es $^2A'$, con el orbital $3d_{x^2-y^2}$ monoocupado como en el fragmento $L_{12}Ni(I)$. Los dos orbitales σ y σ^* resultan de las combinaciones enlazante y antienlazante de los orbitales $3d_{yz}$ y π_z^* y están parcialmente ocupados. Los orbitales δ y δ^* , de la combinación enlazante y antienlazante de $3d_{xy}$ y π_x^* , permanecen doblemente ocupados. Dos configuraciones son dominantes en la función

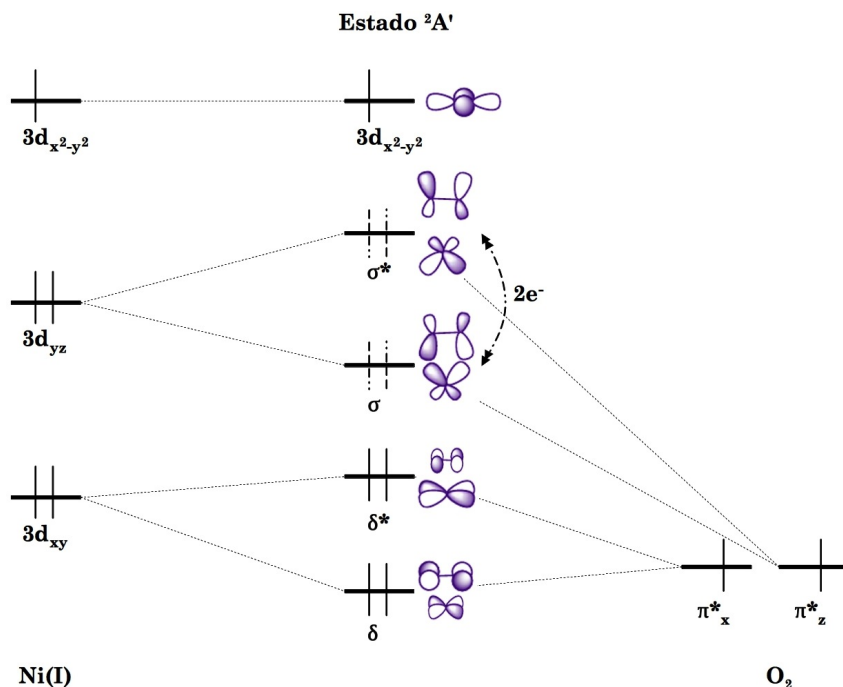


Figura 5.5: Diagrama de orbitales del estado fundamental $^2A'$ de $L_{12}Ni-O_2$.

de onda del estado doblete fundamental. La de mayor peso implica un 74% de la configuración $\delta^2\delta^{*2}\sigma^2 3d_{x^2-y^2}$, mientras que la segunda con mayor peso es 18% de $\delta^2\delta^{*2}\sigma^{*2} 3d_{x^2-y^2}$. Estas dos configuraciones son esencialmente responsables de las poblaciones de 1.57 y 0.43 en los orbitales σ y σ^* , respectivamente, mientras que el orbital $3d_{x^2-y^2}$ permanece monoocupado como se mencionó anteriormente. Esta descripción concuerda con el análisis presentado por Cho y colaboradores,⁵⁷ quienes, basados en datos de EPR, proponen un estado fundamental doblete con la densidad de espín localizada en el Ni. La diferencia en

5. Complejos $LNi-O_2$ con ligandos macrocíclicos

la notación respecto al trabajo de Cho se debe simplemente a una diferente elección de los ejes cartesianos. En la Figura 5.5 se representa el diagrama monoeléctrico de interacción de orbitales del $L_{12}Ni-O_2$. En él se muestran de forma esquemática las dos configuraciones dominantes en el estado fundamental, en las que los dos orbitales δ están doblemente ocupados, el $3d_{x^2-y^2}$ está monoocupado y hay otros dos electrones apareados en los orbitales σ y σ^* . Como resultado, se produce la transferencia neta de un electrón al O_2 . El estado doblete $^2A''$ también presenta dos configuraciones dominantes: 73 % de $\delta^2\sigma^2 3d_{x^2-y^2}^2\delta^*$ y 18 % de $\delta^2\sigma^*2 3d_{x^2-y^2}^2\delta^*$. Por otro lado, los dos cuartetos $^4A''$ y $^4A'$ son esencialmente estados monoconfiguracionales, que están representados por 99 % de $\delta^*2\sigma^2\sigma^*\delta 3d_{x^2-y^2}$ y 99 % de $\sigma^2\sigma^*\delta\delta^* 3d_{x^2-y^2}$, respectivamente.

En el complejo $L_{14}Ni-O_2$, a nivel CASSCF(7,5), se encuentra un estado fundamental cuartete $^4A'$. En este sistema, como el impedimento estérico del ligando L_{14} dificulta un solapamiento efectivo entre los orbitales del Ni y del O_2 , solo los orbitales $3d_{z^2}$ y π_z^* presentan cierto grado de mezcla. La combinación enlazante σ se ocupa con dos electrones, mientras que la combinación anti-enlazante σ^* está monoocupada, Figura 5.6. La interacción δ no está favorecida por la orientación del Ni y el O_2 resultando en los orbitales $\delta \approx \pi_x^*$ y $\delta^* \approx 3d_{xy}$, ambos monoocupados. El orbital $3d_{xz}$, que no puede interactuar por simetría con el π_x^* en la coordinación *side-on*, sí puede en este caso mezclarse ligeramente con él, con lo que aparece una muy débil interacción Ni- O_2 de tipo π , sin embargo, los orbitales se mantienen prácticamente localiza-

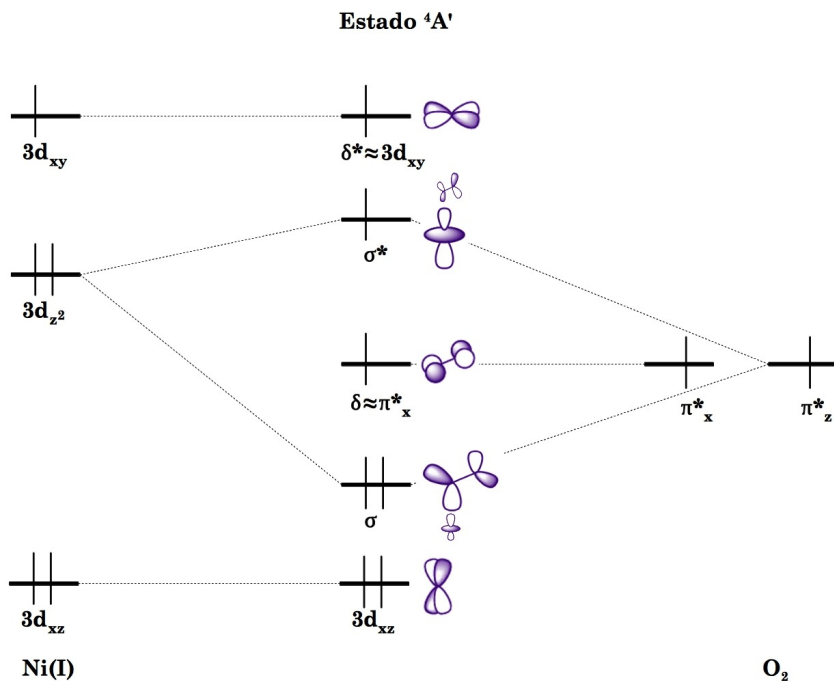


Figura 5.6: *Diagrama de orbitales del estado fundamental $^4A'$ de $L_{14}Ni-O_2$.*

dos en cada fragmento. El orbital $3d_{xz}$ se mantiene doblemente ocupado. La configuración resultante en este estado cuartet fundamental $^4A'$ se describe como 99 % de $\sigma^2 3d_{xz}^2 \sigma^* \pi_x^* 3d_{xy}$, lo que es completamente consistente con un estado de oxidación Ni(II)-superóxido. El grado de mezcla entre los orbitales $3d$ y π^* es una indicación de la fuerza del campo del ligando, y puede ser relacionado con la separación observada en las energías *pre-edge* XAS del Ni.^{57,158,160} Una mezcla significativa implica un campo del ligando fuerte, una mayor desestabilización de las -parcialmente ocupadas- combinaciones antienlazantes (con carácter $3d$) y un

5. Complejos $LNi-O_2$ con ligandos macrocíclicos

incremento en la energía *pre-edge*. Por lo tanto, el bajo grado de mezcla que presentan los orbitales del complejo $L_{14}Ni-O_2$ evidencia un campo del ligando más débil, y bandas *pre-edge* de menor energía que en el complejo $L_{12}Ni-O_2$ que, como se puede ver en la Figura 5.4, presenta un mayor grado de mezcla entre los orbitales $3d$ del Ni y π^* del O_2 .

En contraste, el estado ${}^2A'$ presenta un fuerte carácter multiconfiguracional en el que configuraciones dominantes son: 30 % de $3d_{xz}^2\sigma^2\pi_x^*\sigma^*$, 47 % de $3d_{xz}^2\sigma^23d_{xy}^2\sigma^*$ y 22 % de $3d_{xz}^2\sigma^2\pi_x^*3d_{xy}\sigma^*$. Las ocupaciones respectivas a este nivel de cálculo son: 2.00 para los orbitales $3d_{xz}$ y σ y 1.00, 1.01 y 0.99 para los orbitales σ^* , π_x^* y $3d_{xy}$, respectivamente. La estructura electrónica resultante es también consistente con una forma Ni(II)-superóxido mayoritaria. Los estados excitados ${}^2A''$ y ${}^4A''$ son esencialmente monoconfiguracionales con pesos de 97 % y 99 % de la configuración $3d_{xy}^2\sigma^2\sigma^*\pi_x^*3d_{xz}$.

5.2. Energías relativas en los aductos $LNi-O_2$

Como en el capítulo anterior, se han empleado técnicas de localización a fin de reducir el espacio DDCI y analizar la función de onda en términos de sus formas VB. Se han eliminado los orbitales de *core* (1s para el C, N y O, y hasta el 3s para el Ni) y los orbitales enlazantes y antienlazantes C-H y C-C del

ligando, todos ellos con escasa participación en la interacción Ni-O₂. En ambos complejos, los espacios DDCI construidos sobre el conjunto completo de orbitales moleculares contiene aproximadamente 200x10⁶ a 300x10⁶ determinantes, según el complejo. Sin embargo, cuando se localizan y congelan los orbitales C-H y C-C, se obtiene un espacio de CI computacionalmente manejable, 27x10⁶ y 32x10⁶ determinantes para L₁₂Ni-O₂ y L₁₄Ni-O₂, respectivamente. Como se detalla en el siguiente apartado, se ha utilizado el L₁₂Ni-O₂ para comprobar que la truncación del espacio DDCI tiene un efecto despreciable en los resultados.

5.2.1. Complejo L₁₂Ni-O₂

Una vez realizada una primera descripción a nivel CASSCF, la correlación dinámica se incluyó mediante el método DDCI. Para comprobar el efecto de la truncación en las energías relativas y en la estructura electrónica, se realizaron cálculos utilizando un CAS(5,4) que no contiene el orbital 3d_{xy}, con ocupación muy próxima a 2.0. Este CAS permite realizar los cálculos DDCI sobre el conjunto completo de orbitales moleculares. Teniendo en cuenta que la truncación solo afecta a los orbitales inactivos lejanos del fragmento Ni-O₂ y sus vecinos inmediatos, se espera que los resultados sean transferibles a los cálculos DDCI con espacios activos más grandes. En este sentido, es importante que la técnica de localización aplicada proporcione orbitales concentrados en regiones bien diferenciadas de la zona de interacción entre Ni y O₂. Por ello se ha utilizado la técnica descrita en el capítulo 2. Las energías relativas al doblete ²A', a nivel CASSCF(5,4), son

5. Complejos $LNi-O_2$ con ligandos macrocíclicos

5.8, 6.8 y 27.2 kcal·mol⁻¹ para los estados $^4A''$, $^2A''$ y $^4A'$, respectivamente, las que presentan pequeñas desviaciones respecto a los valores de la Tabla 5.2. Los orbitales activos también se localizaron para obtener el peso relativo de las diferentes formas de transferencia de carga a nivel DDCI. La Tabla 5.3 lista las energías relativas y la composición de la función de onda del estado fundamental $^2A'$ del $L_{12}Ni-O_2$, a nivel DDCI(5,4) truncado y completo. Se observan diferencias máximas de 1.7 kcal·mol⁻¹ en las energías relativas, y de 1.7% en los pesos de las distintas formas de transferencia de carga, entre los resultados con el espacio completo y truncado. Como ya se vio en el capítulo anterior, estos resultados confirman el escaso papel que tienen los orbitales C-H y C-C, tanto en la descripción de la estructura electrónica como en las energías relativas y validan la técnica de truncación.

Ahora nos centraremos en el análisis de la estabilidad relativa de los estados doblete y cuartete más bajos de $L_{12}Ni-O_2$, a nivel DDCI(7,5). Basados en los datos de 1H RMN se ha propuesto un estado fundamental de espín bajo ($S = 1/2$) para este complejo.⁵⁷ Como se observa en la Tabla 5.4, el método DDCI confirma la estabilidad de un estado fundamental $^2A'$. La correlación dinámica estabiliza fuertemente este estado, en aproximadamente 9 ± 1 kcal·mol⁻¹ respecto a los otros estados, sin cambiar el orden energético. Aunque el conjunto de orbitales usado ejerce poca influencia en los resultados, para evitar que se sobreestablezca un estado en particular por el hecho de utilizar el conjunto de orbitales obtenidos a nivel CASSCF para ese estado, se han

Tabla 5.3: Energías relativas ($\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) y pesos de las formas de transferencia de carga (%) en el estado fundamental $^2A'$ de $L_{12}\text{Ni-O}_2$ a nivel $\text{DDCI}^c(5,4)$, con el espacio completo, y $\text{DDCI}^t(5,4)$, con el espacio truncado.

Estado	DDCI ^c	DDCI ^t
	Energías relativas	
$^2A'$	0.0	0.0
$^4A''$	17.0	15.3
$^2A''$	19.8	18.5
$^4A'$	42.9	41.7
Formas	Pesos en el estado $^2A'$	
Neutra	6.3	6.2
Superóxido	73.8	75.5
Peróxido	8.9	8.5
$\notin\text{CAS}^a$	11.0	9.8

^aSubespacio complementario al CAS

Tabla 5.4: Energías relativas $\text{DDCI}(7,5)$ ($\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$), con diferentes orbitales moleculares (MOs), para $L_{12}\text{Ni-O}_2$ y $L_{14}\text{Ni-O}_2$.

	$L_{12}\text{Ni-O}_2$		$L_{14}\text{Ni-O}_2$		
	MOs $^2A'$	MOs promedio	MOs $^4A'$	MOs $^2A'$	MOs promedio
$^2A'$	0.0	0.0	1.8	1.7	1.7
$^4A''$	14.5	8.8	14.4	-	11.8
$^2A''$	17.9	12.7	6.6	-	4.9
$^4A'$	40.6	39.6	0.0	0.0	0.0

5. Complejos $LNi-O_2$ con ligandos macrocíclicos

utilizado orbitales naturales promedio. Teniendo en cuenta que el estado fundamental y los estados excitados son de diferente simetría, los orbitales naturales promedio se obtuvieron mediante la diagonalización de la matriz densidad promedia, construida con los estados $^2A'$ y $^4A''$ a nivel CASSCF. Este tipo de orbitales naturales promedio han sido utilizados en la descripción de sistemas similares, donde han demostrado dar muy buenos resultados en los cálculos de diferencias de energía.^{71,141} Debido a que los orbitales naturales promedio están mejor adaptados a la distribución electrónica del conjunto de estados, los estados $^4A''$ y $^2A''$ se estabilizan con este procedimiento en 5.7 y 5.2 kcal·mol⁻¹, respectivamente, y prácticamente no afecta al estado $^4A'$. Cabe destacar que en ninguno de los estados analizados se observa un efecto significativo sobre la composición de la función de onda.

5.2.2. Complejo $L_{14}Ni-O_2$

En base a la frecuencia de tensión O-O de 1131 cm⁻¹, la distancia de enlace O-O de 1.301 Å, los datos de XAS y los cálculos DFT,¹⁵⁹ el complejo $L_{14}Ni-O_2$ ha sido propuesto como un sistema *end-on* Ni(II)-superóxido. De acuerdo con las investigaciones teóricas, las repulsiones estéricas entre los grupos metilo del ligando y el O₂ impiden la coordinación *side-on*, lo que induce a que el O₂ adopte una coordinación *end-on*. Con base a las señales EPR del mismo complejo se asignó, en principio, un estado fundamental con espín S=1/2, aunque con alguna incertidumbre al no existir espectros EPR de complejos de Ni con S=3/2 lo que imposibilita la comparación directa de los valores del tensor *g*.

De hecho, los cálculos DFT descritos por los mismos autores (optimizaciones de las configuraciones electrónicas de alto espín $S=3/2$ y bajo espín $S=1/2$) indican un estado fundamental cuartete, que se sitúa $3.3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ por debajo del estado doblete más cercano.

Los cálculos CASSCF(7,5) predicen un estado cuartete $^4A'$ fundamental, y en un estrecho margen de energía el doblete $^2A'$, el doblete $^2A''$ y el cuartete $^4A''$, con energías relativas 2.6, 4.5 y $5.4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivamente. Como en el caso anterior, la correlación dinámica se incluyó por medio de cálculos DDCI(7,5), con los orbitales C-H y C-C previamente localizados y congelados. Se utilizaron orbitales provenientes de cálculos CASSCF(7,5) del estado fundamental $^4A'$ y orbitales naturales promedio generados a partir de los estados $^2A'$ y $^4A'$, también provenientes de cálculos CASSCF(7,5). Los resultados son prácticamente independientes de los orbitales moleculares empleados, como muestra la Tabla 5.4: los estados $^2A'$ y $^4A'$ están muy próximos en energía ($1.7\text{-}1.8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) y bien separados de los estados de simetría A'' (6.6 y $14.4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ para el doblete y el cuartete, respectivamente). Como el estado fundamental y el primer estado excitado siguen estando muy cercanos en energía, se ha comprobado que no se produce una inversión entre ellos al emplear como orbitales de partida los del estado $^2A'$. Aún en este caso, el estado cuartete $^4A'$ sigue siendo el estado fundamental a $1.7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ del estado doblete $^2A'$. Esta distribución de los estados más bajos es consistente con los resultados de los cálculos DFT desarrollados por Kieber-Emmons y col., en los que se

5. Complejos $LNi-O_2$ con ligandos macrocíclicos

indica una diferencia de $3.3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, pero por el contrario discrepa de la asignación basada en los datos EPR. Es importante remarcar el hecho de que no existen datos previos de complejos de Ni con $S=3/2$, lo que impide la comparación directa de los valores de tensor g . En conclusión, teniendo en cuenta la diferencia de energía tan pequeña entre los estados $^4A'$ y $^2A'$, ambos estados pueden considerarse como casi degenerados.

5.3. Estructura electrónica de los aductos $LNi-O_2$

Como en capítulos anteriores, la localización permite expresar los orbitales activos como $3d$ en el Ni y π^* en el O_2 , con colas de ortogonalización despreciables. De esta forma, en los complejos $LNi-O_2$, se obtienen las diferentes formas de transferencia de carga en términos de las posibles estructuras VB. En la Figura 5.7 se muestran los orbitales activos localizados de los dos aductos.

5.3.1. Complejo $L_{12}Ni-O_2$

La descripción localizada de la estructura electrónica de $L_{12}Ni-O_2$ se realizó a partir de la función de onda DDCI(7,5), con orbitales CASSCF(7,5) del estado $^2A'$. En este estado, la proyección sobre el CAS de la función de onda DDCI describe un comportamiento muy similar al encontrado a nivel CASSCF, es decir, la correlación externa solo induce ligeros cambios en los

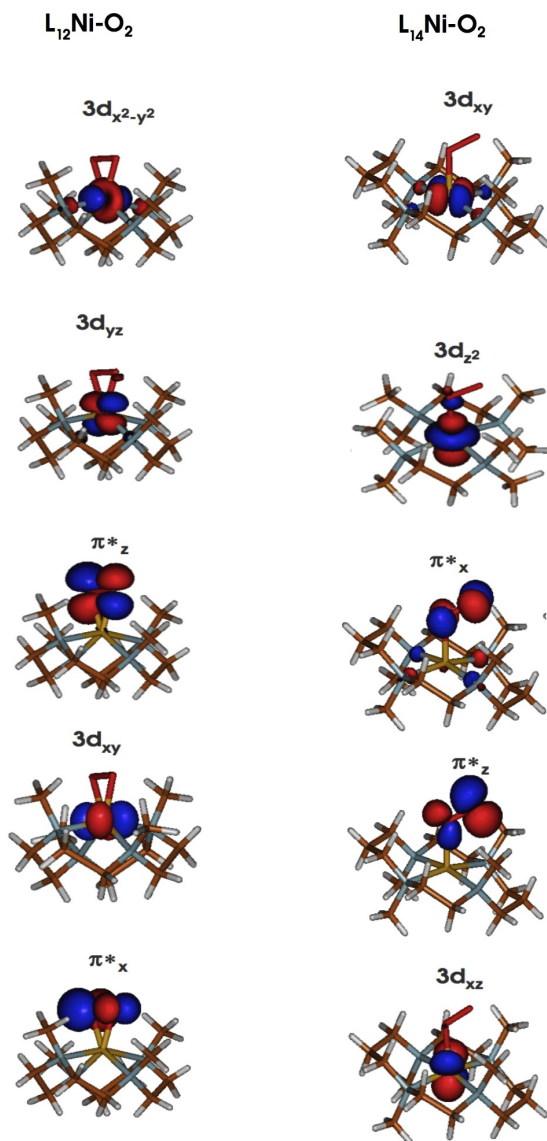


Figura 5.7: Orbitales activos localizados de $L_{12}Ni-O_2$ (izquierda) y $L_{14}Ni-O_2$ (derecha).

5. Complejos $LNi-O_2$ con ligandos macrocíclicos

Tabla 5.5: Pesos de las formas de transferencia de carga (%) en el estado fundamental de $L_{12}Ni-O_2$ y $L_{14}Ni-O_2$, a nivel DDCI(7,5).

Formas	$L_{12}Ni-O_2$	$L_{14}Ni-O_2$	
	$^2A'$	$^4A'$	$^2A'$
Neutra	5.9	3.2	1.5
Superóxido	76.0	85.8	87.5
Peróxido	8.1	<0.1	<0.1
∅CAS ^a	10.0	11.0	11.0

^aSubespacio complementario al CAS

pesos relativos de las configuraciones del CAS. Como se indica en la Figura 5.8, los cálculos DDCI(7,5) indican un carácter superóxido dominante. Tal y como muestran la Tabla 5.5 y la Figura 5.8, la forma Ni(II)-superóxido es dominante con un peso del 76 %, mientras que las formas Ni(III)-peróxido y Ni(I)-neutra solo representan el 8.1 y el 5.9 %, respectivamente, del peso de la función. Las tres configuraciones mayoritarias tiene en común la doble ocupación de los orbitales π_x^* y $3d_{xy}$, y la ocupación con un electrón del orbital $3d_{x^2-y^2}$, y se diferencian en la ocupación de los dos orbitales, π_z^* y $3d_{yz}$, que participan de la interacción σ . En la configuración dominante Ni(II)-superóxido los dos orbitales estan monoocupados, en la forma Ni(I)-neutra dos electrones ocupan el orbital $3d_{yz}$, mientras que en la forma Ni(III)-peróxido ambos ocupan al orbital π_z^* . El peso de la forma Ni(III)-peróxido, que no es despreciable, sugiere una ligera mezcla superóxido/peróxido, de hecho la distancia de enlace O-O de 1.386 Å y la frecuencia de tensión O-O de 1002 cm^{-1} en el complejo $L_{12}Ni-O_2$ muestran valores intermedios entre los considerados típicos de sistemas Ni(II)-superóxido (rango de 1.2-1.3

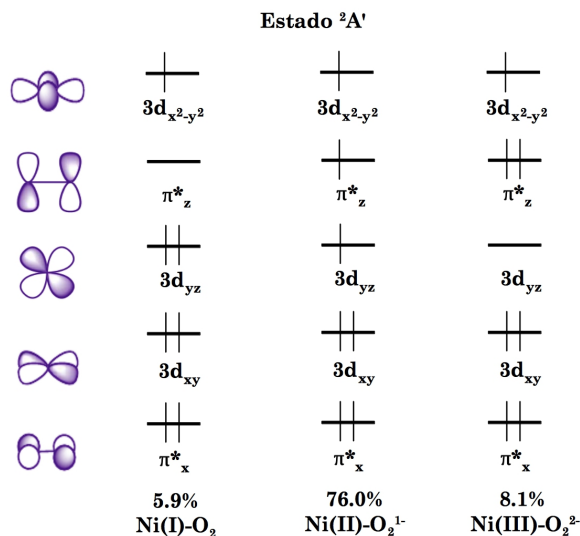


Figura 5.8: *Configuraciones localizadas en el estado fundamental $^2A'$ de $L_{12}Ni-O_2$, a nivel DDCI.*

Å en la distancia y $1050-1200\text{ cm}^{-1}$ en la frecuencia de tensión) y Ni(III)-peróxido (rango de $1.4-1.5\text{ Å}$ en la distancia y $800-900\text{ cm}^{-1}$ en la frecuencia de tensión).¹⁵³ El análisis OVB de la función de onda DDCI del estado fundamental es consistente con la ocupación simple de los orbitales $3d_{x^2-y^2}$ y $3d_{yz}$ del Ni y el π^*_z del O₂, los dos últimos producidos por la localización de los orbitales σ y σ^* mostrados en la Figura 5.5. La configuración electrónica en el estado fundamental es consistente con un Ni(II) de alto espín, en concordancia con la regla de Hund local, acoplado antiferromagnéticamente con un electrón desapareado en el O₂, tal y como se observa en la Figura 5.9 que representa la densidad de espín del estado fundamental a nivel DDCI(7,5).

5. Complejos $LNi-O_2$ con ligandos macrocíclicos

Por último, se realizó una comparación directa de la extensión de la transferencia de carga con el modelo *side-on* del complejo $\beta dciNi-O_2$ descrito en el capítulo 4, que fue propuesto experimentalmente como un sistema Ni(II)-superóxido.⁶² La distancia de enlace O-O en el complejo $\beta dciNi-O_2$, 1.346 Å, es más corta que la del complejo $L_{12}Ni-O_2$, 1.385 Å, que estaría de acuerdo con el menor peso de la forma Ni(III)-peróxido observado en el complejo $\beta dciNi-O_2$ frente a $L_{12}Ni-O_2$ (7 % frente a 8.1 %, respectivamente), aunque esta diferencia no es extremadamente significativa. Sin embargo, las frecuencias de tensión O-O, 971 y 1002 cm^{-1} para $\beta dciNi-O_2$ y $L_{12}Ni-O_2$, respectivamente, llevarían a proponer un mayor carácter de Ni(III)-peróxido en $\beta dciNi-O_2$ que en $L_{12}Ni-O_2$. Este comportamiento contradictorio, entre las frecuencias vibracionales y las distancias de enlace, pone en evidencia que esos dos parámetros no brindan una base suficiente para asignar inequívocamente el carácter superóxido/peróxido de esos complejos. Analizando la función de onda DDCI se pudo deducir que el tipo de ligando coordinado y la configuración electrónica del metal central también tienen un papel importante en la estructura electrónica y estabilidad del estado fundamental.

5.3.2. Complejo $L_{14}Ni-O_2$

La estructura electrónica del complejo $L_{14}Ni-O_2$ obtenida a partir de las funciones de onda DDCI(7,5), con orbitales moleculares CASSCF(7,5) promedio, es consistente con las resultantes a nivel CASSCF(7,5). Los estados $^4A'$ y $^2A'$ presentan una forma

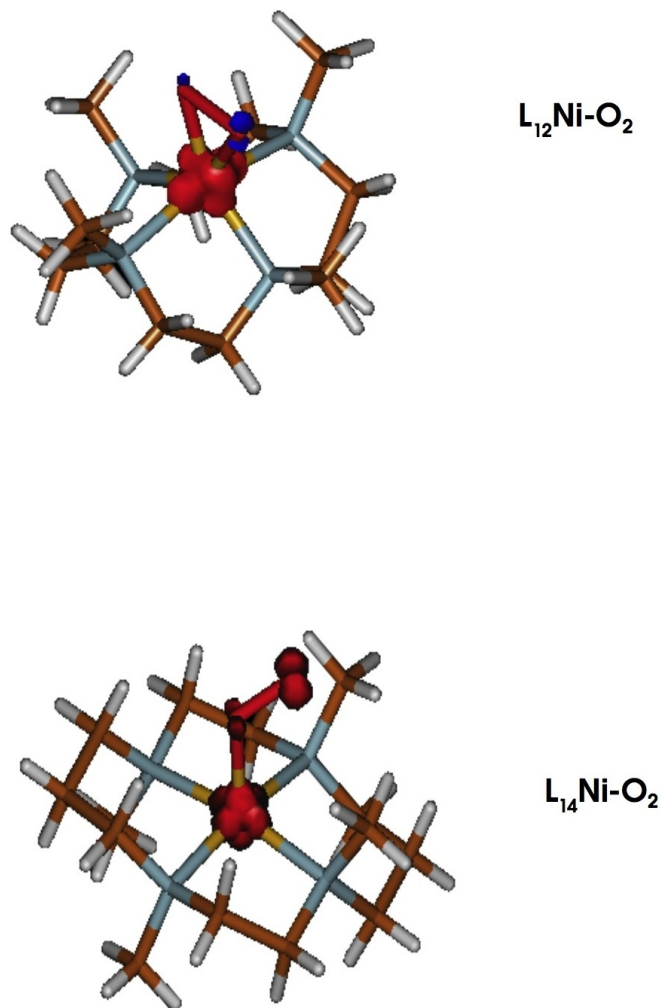


Figura 5.9: *Densidad de espín en el estado fundamental de $L_{12}Ni-O_2$ (arriba) y $L_{14}Ni-O_2$ (abajo), a nivel DDCI.*

5. Complejos $LNi-O_2$ con ligandos macrocíclicos

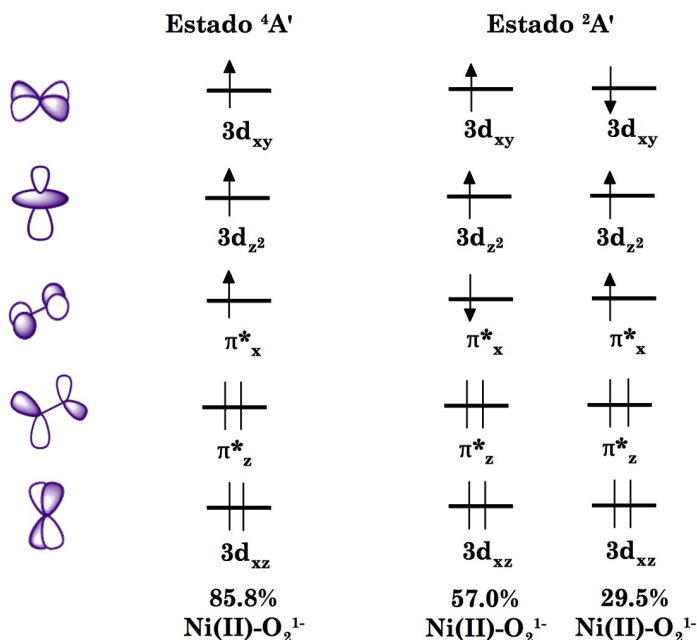


Figura 5.10: Representaciones localizadas de los determinantes dominantes de los estados $^4A'$ y $^2A'$ en $L_{14}Ni-O_2$, a nivel DDCI.

Ni(II)-superóxido dominante (85.8 % y 86.5 %, respectivamente, Tabla 5.5), lo que concuerda completamente con el valor de frecuencia de tensión O-O del complejo $L_{14}Ni-O_2$. Las contribuciones de las formas Ni(III)-peróxido y Ni(I)-neutra son despreciables (<0.1 % y 3.2-1.5 %, respectivamente).

Como se ilustra en la Figura 5.10, se confirma una configuración electrónica dominante $3d_{xz}^2 \pi_z^{*2} 3d_{xy} \pi_x^* 3d_{z^2}$ para ambos estados, en la que tres electrones desapareados se sitúan en los orbitales $3d_{xy}$ y $3d_{z^2}$ del Ni y π_x^* del O_2 , mientras que los orbitales $3d_{xz}$ del Ni y π_z^* del O_2 permanecen doblemente ocupados.

Como se muestra en la Figura 5.10, esta descripción global encubre un fuerte carácter multiconfiguracional en el estado doblete $^2A'$. El determinante dominante corresponde a un triplete local en el Ni acoplado antiferromagnéticamente con un electrón desapareado en el orbital π_x^* del O_2 , con una relación 2:1 respecto al determinante que envuelve un singlete local en el Ni. En ambos estados, el resultado es la transferencia neta de un electrón del Ni al orbital π_z^* del O_2 , que se encontraba inicialmente monoocupado, produciendo una estructura Ni(II)-superóxido. Por otro lado, como se muestra en la Figura 5.9, la estructura electrónica de ambos estados es consistente con una densidad de espín localizada mayoritariamente en el Ni, lo que concuerda con los datos EPR.¹⁵⁹

5.3.3. Efecto del ligando en los complejos LNi-O₂

El incremento en la contribución Ni(III)-peróxido del $L_{12}Ni-O_2$, respecto al $L_{14}Ni-O_2$, se atribuye en una primera instancia al modo de enlace del O_2 . Como se ilustra en la Figura 5.11, la geometría de los grupos metilo del ligando L_{14} , que además posee los cuatro átomos de N en el mismo plano que el Ni central (Figura 5.3), impide por efecto estérico un solapamiento eficiente entre los orbitales $3d$ del Ni y π^* del O_2 , lo que consecuentemente favorece la coordinación *end-on*. En el $L_{12}Ni-O_2$ el Ni central está fuera del plano definido por los átomos de N, por lo que el impedimento estérico producido por los grupos metilo

5. Complejos $LNi-O_2$ con ligandos macrocíclicos

es mucho menor y se posibilita la coordinación *side-on* del O_2 . En esta coordinación se produce una mezcla más eficiente entre los orbitales $3d$ del Ni y π^* del O_2 , se induce a una mayor estabilización de los orbitales moleculares enlazantes de la interacción Ni- O_2 y consecuentemente a una transferencia de carga de mayor extensión. En este contexto, las configuraciones con un mayor número de orbitales doblemente ocupados se favorecen en el $L_{12}Ni-O_2$ *side-on*. En contraste, en el $L_{14}Ni-O_2$ *end-on* se favorecen las ocupaciones simples en los orbitales $3d$ del Ni. Este comportamiento sugiere una relación muy cercana entre el modo de coordinación del O_2 y la multiplicidad de espín del estado fundamental, un comportamiento similar al que se dedujo en la serie de modelos $LCu-O_2$ *side-on* y *end-on* descritos en el capítulo 3.⁷⁰

Para separar los efectos que producen el modo de enlace y el tipo de ligando coordinado en la composición de la función de onda, se ha construido y analizado el complejo $L_{12}Ni-O_2^*$. Este aducto se construyó a partir de la geometría del complejo $L_{12}Ni-O_2$, pero utilizando la coordinación *end-on* del complejo $L_{14}Ni-O_2$ con los mismos parámetros geométricos mostrados en la Tabla 5.1. A nivel $CASSCF(7,5)$ y $DDCI(7,5)$, el estado fundamental de este aducto es también un estado cuartete $^4A''$ esencialmente monoconfiguracional: $3d_{xy}^2 \pi_z^{*2} 3d_{x^2-y^2} \pi_x^* 3d_{z^2}$. La diferente simetría del estado fundamental con respecto al complejo $L_{14}Ni-O_2$ se debe a que en el $L_{12}Ni-O_2$ el orbital monoocupado $3d$ cambia de simetría por la influencia del campo del ligando casi octaédrico. El estado doblete $^2A''$ se encuentra prácticamente degenerado

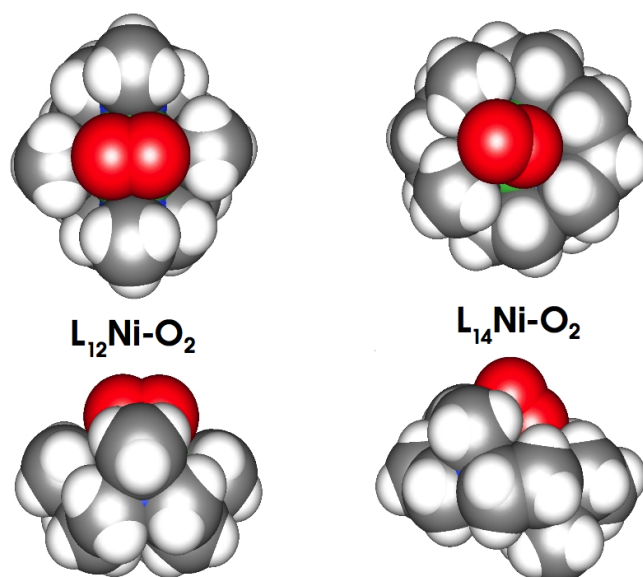


Figura 5.11: Representación mediante esferas de Van der Waals de la estructura de $L_{12}Ni-O_2$ y $L_{14}Ni-O_2$. Los grupos metilo en el ligando L_{14} favorecen la coordinación end-on debido al efecto estérico.

5. Complejos $LNi-O_2$ con ligandos macrocíclicos

con el estado fundamental $^4A''$, tanto a nivel CASSCF(7,5) como a nivel DDCI(7,5) (0.2 y 0.6 kcal·mol⁻¹, respectivamente). Este estado presenta un carácter multiconfiguracional parecido al que presenta el estado $^2A'$ del complejo $L_{14}Ni-O_2$. El análisis OVB de la función de onda DDCI predice una forma Ni(II)-superóxido dominante (90 % en la función de onda DDCI) y un peso despreciable de la forma Ni(III)-peróxido. La comparación con el complejo $L_{12}Ni-O_2$ *side-on*, con exactamente el mismo ligando y 76 % y 8.1 % de la formas Ni(II)-superóxido y Ni(III)-peróxido, respectivamente, demuestra que las diferencias en la extensión de la transferencia de carga se deben al cambio en la coordinación de la molécula de O_2 . Inversamente, las similitudes con el complejo $L_{14}Ni-O_2$, con el mismo modo de coordinación del O_2 y 85.8 % de la forma Ni(II)-superóxido, confirma la influencia del ligando, de forma indirecta, en la composición de la función de onda y por consiguiente en la transferencia de carga. Cuando el impedimento estérico del ligando aumenta, la coordinación *end-on* se ve favorecida, el solapamiento entre los orbitales $3d$ del Ni y π^* del O_2 disminuye y se obtiene una transferencia de carga menos eficiente entre el Ni y el O_2 . De esta forma, la coordinación del O_2 determina la multiplicidad de espín del estado fundamental, la extensión de la transferencia de carga y finalmente el estado de oxidación formal de los átomos en el complejo.

5.4. Conclusiones

Se ha aplicado método DDCI, combinado con un análisis OVB de la función de onda de los diferentes estados, para analizar la estructura electrónica de dos complejos LNi-O₂ con ligandos macrocíclicos de distinto tamaño. Como ocurre en el caso de los complejos LCu-O₂,^{8-10,58,163} la estructura electrónica y geométrica de los aductos LNi-O₂ se ve afectada por la naturaleza del ligando coordinado. En el caso del complejo con ligando macrocíclico de 12 miembros L₁₂Ni-O₂, en el que el átomo de Ni se encuentra fuera del plano que contiene los cuatro átomos de N directamente coordinados al metal, el impedimento estérico es significativamente menor y se favorece la coordinación *side-on*. En el caso del complejo con ligando macrocíclico de 14 miembros L₁₄Ni-O₂, la situación es opuesta, el impedimento estérico es mayor y solo es posible la coordinación *end-on*. De esta forma, la distancia Ni-O₂ es menor en el L₁₂Ni-O₂ y se produce un solapamiento más efectivo entre los orbitales 3d del Ni y π* del O₂.

Los resultados de este trabajo indican que el modo de coordinación del O₂ es responsable del incremento en el carácter Ni(III)-peróxido del complejo L₁₂Ni-O₂, cuando se compara con el L₁₄Ni-O₂, pero ambos sistemas presentan una muy marcada naturaleza Ni(II)-superóxido. Adicionalmente, se establece una relación entre la multiplicidad del estado fundamental y el modo de coordinación del O₂. El estado fundamental es cuartete en el modo de coordinación *end-on* y doblete en el modo de coordinación *side-on*. Finalmente, se concluye que existe una estrecha

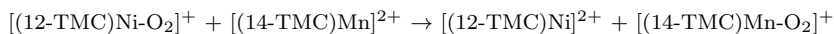
5. Complejos $LNi-O_2$ con ligandos macrocíclicos

relación entre el tamaño del ligando macrocíclico, el modo de coordinación del O_2 , la extensión de la transferencia de carga $Ni-O_2$ y la multiplicidad del estado fundamental.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
ESTUDIO TEÓRICO DE LA INTERACCIÓN ENTRE OXÍGENO MOLECULAR Y COMPLEJOS BIOMIMÉTICOS
DE METALES DE TRANSICIÓN
Jhon Enrique Zapata Rivera
DL: T.981-2013

Transferencia de O_2
entre los complejos
 $[(12\text{-TMC})\text{Ni-O}_2]^+$ y
 $[(14\text{-TMC})\text{Mn}]^{2+}$

En el capítulo introductorio de este trabajo se han descrito brevemente algunas reacciones típicas de sistemas biomiméticos LM-O₂ con un segundo fragmento L'M', para formar el complejo binuclear LM-O₂-M'L' como producto final de la reacción. Recientemente, Cho y col.⁵⁷ han descrito una reacción sin precedentes en la que se observa la transferencia completa de la molécula de O₂ entre dos complejos de Ni y Mn: el complejo macrocíclico [(12-TMC)Ni-O₂]⁺ descrito en el capítulo anterior y el complejo de Mn(II) con el ligando 14-TMC, también descrito en el capítulo anterior, [(14-TMC)Mn]²⁺. Los productos resultan de la transferencia completa de O₂ del complejo de Ni al de Mn conforme a la reacción:



Según los autores, ésta es la primera reacción descrita de transferencia de O₂ entre este tipo de sistemas biomiméticos, y su mecanismo aún no ha sido completamente dilucidado experimentalmente.

Adoptaremos a partir de aquí la notación abreviada ya utilizada en el capítulo anterior para los dos ligandos macrocíclicos: L₁₂Ni-O₂ y L₁₄Mn-O₂ para los complejos [(12-TMC)Ni-O₂]⁺ y [(14-TMC)Mn-O₂]⁺, respectivamente, y L₁₂Ni y L₁₄Mn para los complejos libres [(12-TMC)Ni]²⁺ y [(14-TMC)Mn]²⁺, respectivamente.

6. Transferencia de O₂ entre los complejos [(12-TMC)Ni-O₂]⁺ y [(14-TMC)Mn]²⁺

La reacción, que a temperatura ambiente es rápida e irreversible, se llevó a cabo también en acetona a bajas temperaturas para facilitar su estudio cinético.^{57,164} Ésta transcurre a través de una cinética de segundo orden que sería compatible con un mecanismo bimolecular y en dos etapas, en el que se presume la formación de un intermedio [L₁₂Ni-O₂-MnL₁₄]³⁺ como etapa limitante de la reacción. Los productos finales de la reacción son, como se ha indicado, los complejos L₁₄Mn-O₂ y L₁₂Ni y la reacción inversa no se observa experimentalmente. La entalpía de activación determinada a partir del estudio cinético en acetona es $\Delta H^\ddagger = 11.71 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Por su parte, la entropía de activación es significativamente negativa $\Delta S^\ddagger = -18 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, como es de esperar de un estado de transición con fuerte interacción de ambos reactivos. El intermedio [L₁₂Ni-O₂-MnL₁₄]³⁺ no ha sido detectado en las condiciones de reacción, ni siquiera efectuando la reacción a baja temperatura. Consecuentemente, el mecanismo de reacción propuesto, que se muestra en la Figura 6.1, es aún hipotético.

Los reactivos y los productos de la reacción han sido caracterizados en estudios previos mediante difracción de rayos X, a excepción del L₁₄Mn. Los ligandos de los complejos L₁₂Ni y L₁₄Mn se representan esquemáticamente en la Figura 6.2. El reactivo L₁₂Ni-O₂, como se describió en el capítulo anterior, fue sintetizado y caracterizado por Cho y col.,⁵⁷ presenta coordinación *side-on* y su estado fundamental es doblete. Aunque ha sido descrito como un sistema Ni(III)-peróxido, los cálculos DDCI, como ya se ha discutido anteriormente, indican una estructura

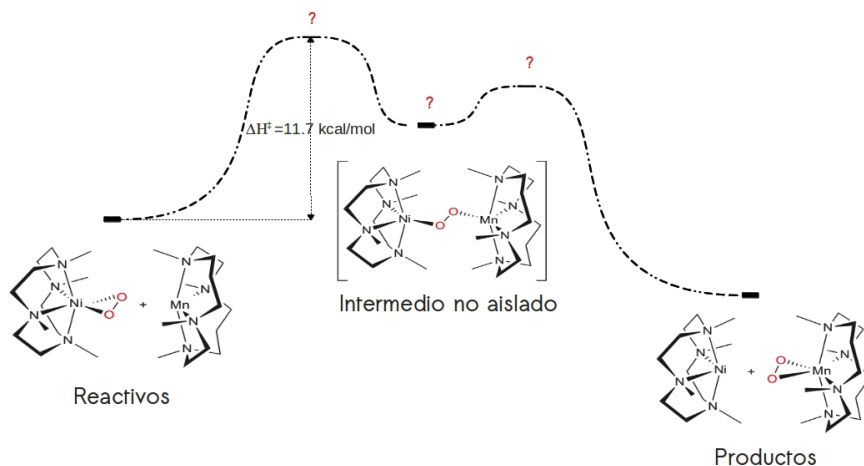


Figura 6.1: *Mecanismo de transferencia de O_2 propuesto a partir del estudio cinético.*

electrónica compuesta mayoritariamente por Ni(II)-superóxido.

Existen en la bibliografía datos estructurales sobre el producto $L_{14}Mn-O_2$. Éste fue sintetizado por Seo y col.,¹⁶⁴ como resultado de la reacción entre el complejo $L_{14}Mn$ y peróxido de hidrógeno en medio básico, y posteriormente caracterizado. La estructura cristalográfica de rayos X muestra que el complejo pertenece al grupo puntual C_2 y que el O_2 se coordina en un modo *side-on*. El ligando macrocíclico tetradentado de 14 miembros L_{14} es igual al descrito en el capítulo anterior en el complejo $L_{14}Ni-O_2$, con la diferencia de que en el complejo de Mn los cuatro grupos metilo axiales se encuentran en *cis*, en el mismo lado del anillo macrocíclico, como se muestra en la Figura 6.2. El complejo $L_{14}Mn-O_2$ no presenta señal EPR pero los datos de 1H RMN indican que su estado fundamental tiene alto espín con

6. Transferencia de O_2 entre los complejos $[(12-TMC)Ni-O_2]^+$ y $[(14-TMC)Mn]^{2+}$

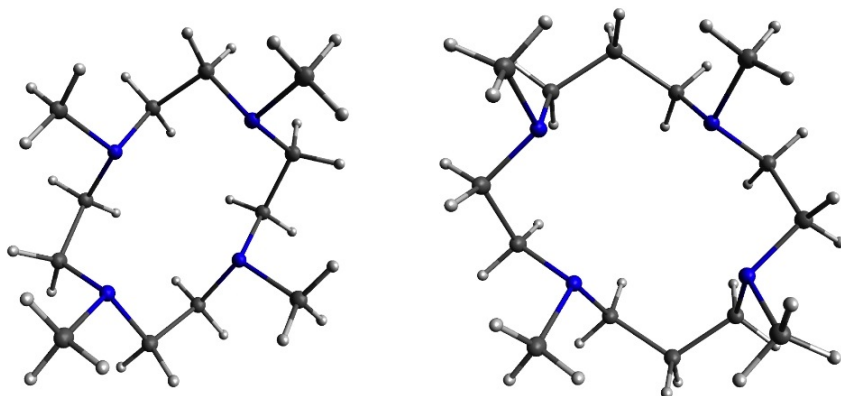


Figura 6.2: Representación esquemática de los ligandos L_{12} (izquierda) y L_{14} en su forma cis (derecha).

$S=2$.¹⁶⁴ Los mismos autores proponen para este complejo una forma Mn(III)-peróxido, aunque la distancia de enlace O-O de 1.40 Å es más corta que las consideradas típicas de sistemas Mn-peróxido,^{165,166} superiores a 1.42 Å.

El complejo $L_{12}Ni$ ha sido caracterizado cristalográficamente y estudiado mediante espectroscopía UV-Vis y espectrometría de masas. Aunque no se han publicado datos de EPR, se ha sugerido que se trata de un sistema con $S=1$, consistente con una configuración d^8 de alto espín.⁵⁷ Por otra parte, no se han encontrado referencias que indiquen la caracterización del complejo $L_{14}Mn$.

Hasta donde se sabe, no existen aún estudios computacionales sobre esta reacción y los estudios teóricos sobre sus componentes se limitan a los indicados en el capítulo anterior para $L_{12}Ni-O_2$.

En este capítulo se estudia este mecanismo de forma preliminar. Se analiza el estado fundamental de reactivos y productos para abordar el estudio de las superficies de energía potencial compatibles con ellos. Se describen los puntos estacionarios encontrados y se discute el mecanismo teniendo en cuenta los datos experimentales. Por otra parte, se describe con detalle la estructura electrónica del aducto $L_{14}Mn-O_2$, resultante de la transferencia de O_2 al complejo $L_{14}Mn$.

6.1. Estudio del camino de reacción

El primer paso en el estudio de esta reacción consistió en el análisis de las posibles superficies de energía potencial compatibles, partiendo de las energías relativas entre los distintos estados de los reactivos y del estado fundamental de los productos.

Además del complejo $L_{12}Ni-O_2$, ya descrito en el capítulo 5, se generaron las geometrías de $L_{14}Mn-O_2$ y $L_{12}Ni$ a partir de las estructuras de rayos X correspondientes. La geometría inicial del complejo $L_{14}Mn$ se construyó a partir de la del complejo $[L_{14}Mn-Cl]^+$. En estas geometrías, se efectuaron cálculos puntuales CASSCF para determinar los estados fundamentales de los distintos complejos y analizar a partir de esta información la multiplicidad de espín de las posibles superficies de energía potencial que conectan a reactivos y productos. En estos cálculos se utilizaron las bases de tipo ANO-RCC descritas en el aparta-

6. Transferencia de O₂ entre los complejos [(12-TMC)Ni-O₂]⁺ y [(14-TMC)Mn]²⁺

do 5.1.1. Para esta fase, los espacios activos incluyeron los cinco orbitales *d* y sus correspondientes electrones, ocho para el Ni(II) y cinco para el Mn(II), de los complejos L₁₂Ni y L₁₄Mn, y para los aductos con oxígeno, los cinco orbitales *d* de los metales y respectivamente once y ocho electrones para L₁₂Ni-O₂ y L₁₄Mn-O₂:

Complejo	L ₁₂ Ni-O ₂	L ₁₄ Mn-O ₂	L ₁₂ Ni	L ₁₄ Mn
Espacio activo	CAS(11,7)	CAS(8,7)	CAS(8,5)	CAS(5,5)

Como se ha indicado en el capítulo 5, el complejo L₁₂Ni-O₂, con coordinación *side-on* y simetría C_s, tiene como estado fundamental un doblete ²A'. Con una energía relativa de 6.3 kcal·mol⁻¹, a nivel CASSCF utilizando la geometría de la estructura cristalográfica, se encuentra el estado cuartetete ⁴A''. Por su parte, el complejo de Mn(II) L₁₄Mn, de simetría C₂, tiene un estado fundamental sextete ⁶A, y el segundo estado que sigue en energía es un cuartetete ⁴A, que a nivel CASSCF se encuentra a 56 kcal·mol⁻¹. La superficie de energía potencial de más baja energía para los reactivos es pues la de un estado septete o la de un quintete, ambos degenerados en ausencia de interacción: ^{5,7}Φ_R = ²Φ_{R1} ⊗ ⁶Φ_{R2}. En cuanto a los productos, el estado fundamental del complejo L₁₄Mn-O₂ es un quintete ⁵B, mientras que para el complejo L₁₂Ni es el estado triplete ³A', que son compatibles con superficies de energía potencial de estados septete, quintete y triplete: ^{3,5,7}Φ_P = ³Φ_{P1} ⊗ ⁵Φ_{P2}. La reacción puede transcurrir por las superficies quintete o septete desde los reactivos o bien experimentar algún cruce entre sistemas si los hipotéticos intermedio y estados de transición indican dicha po-

sibilidad. Volviendo a los reactivos, existe un estado triplete que corresponde al cuartete de $L_{12}Ni-O_2$ y al estado fundamental de $L_{14}Mn$: ${}^3\Phi_R = {}^4\Phi_{R_1} \otimes {}^6\Phi_{R_2}$, que inicialmente estaría por encima de la superficie fundamental a $6.3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, a nivel CASSCF. Esta energía es muy asequible y no se puede descartar que la evolución de estas superficies a lo largo de la coordenada de reacción conduzca a un cruce entre sistemas. Por esta razón se han contemplado las tres multiplicidades para los puntos de interés del camino de reacción.

Los cálculos asociados al camino de reacción se realizaron con el funcional B3LYP, que ha demostrado dar buenos resultados en sistemas semejantes.^{2,32,55-62} Se utilizó un conjunto de base de Ahlrichs def2-SVP,¹⁶⁷ Doble Zeta de valencia con polarización, en los cálculos de optimización de geometría y de localización y caracterización de los puntos estacionarios, y def2-TZVP,¹⁶⁷ Triple Zeta de valencia con polarización, para cálculos puntuales de evaluación de la energía. En todos los cálculos se incluyeron correcciones relativistas mediante la aproximación *Zero Order Regular Approximation*, ZORA,¹⁶⁸ implementada en el programa ORCA.¹⁶⁹ Para obtener mejores energías se incluyó la corrección de dispersión de Grimme.¹⁷⁰ El efecto del solvente se incluyó con el método COSMO,¹⁷¹ en el que el solvente se trata como un dieléctrico continuo polarizable. Para las optimizaciones de geometría se utilizó el algoritmo de conocido como *Rational Function Optimization*, RFO^{172,173} y para la localización de estados de transición se usó el algoritmo *Partitioned Rational Function Optimization*, P-RFO.¹⁷²

6. Transferencia de O₂ entre los complejos [(12-TMC)Ni-O₂]⁺ y [(14-TMC)Mn]²⁺

6.1.1. Reactivos, productos e intermedio

Las estructuras de reactivos y productos se optimizaron y se caracterizaron como mínimos a nivel B3LYP, primero en fase gas, luego incluyendo los efectos de la dispersión para la misma geometría. Posteriormente, se incluyó el efecto del solvente y se reoptimizaron las estructuras. Para los reactivos se calculó el estado doblete fundamental del complejo L₁₂Ni-O₂ y el sextete fundamental de L₁₄Mn. Para los productos se calculó el estado quintete fundamental del complejo L₁₂Mn-O₂ y el triplete fundamental de L₁₂Ni.

La Tabla 6.1 muestra las energías de los productos relativas a las de los reactivos, detallando los efectos de las distintas correcciones incluidas en el cálculo de esas estructuras. Las energías relativas B3LYP obtenidas en fase gas con la base def2-SVP muestran que los productos son más estables que los reactivos en aproximadamente 10 kcal·mol⁻¹. Este comportamiento es consistente con la observación experimental de que no ocurre la reacción inversa, ya que la barrera energética del proceso inverso sería muy elevada. Los cálculos puntuales considerando el efecto de la dispersión indicados como B3LYP-D(def2-SVP) en la Tabla 6.1, muestran que las energías relativas de los productos no se ven sustancialmente modificadas, -11.3 kcal·mol⁻¹. El efecto de la base se analizó igualmente mediante cálculos puntuales utilizando el conjunto de base def2-TZVP. Los resultados correspondientes, indicados como B3LYP-D(def2-TZVP) en la Tabla 6.1, incluyen igualmente el efecto de la dispersión. Las energías

Tabla 6.1: Energías relativas ($\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) de productos e intermedio referidas a las de los reactivos. Las energías del intermedio son las de su estado fundamental con $S=1$.

Nivel	Productos	Intermedio
	$L_{14}\text{Mn-O}_2 + L_{12}\text{Ni}$	$L_{12}\text{Ni-O}_2\text{-MnL}_{14}$
B3LYP(def2-SVP)	-9.7	33.7
B3LYP-D(def2-SVP)	-11.3	23.0
B3LYP-D(def2-TZVP)	-14.3	19.8
B3LYP-D(def2-SVP) $_{\epsilon=20.7}$	-14.1	-37.1

relativas muestran un comportamiento similar a las anteriores, $-14.3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, con una ligera estabilización de los productos. Finalmente, dado que las medidas cinéticas se realizaron en acetona ($\epsilon=20.7$), se incluyó el efecto del solvente mediante la aproximación COSMO, reoptimizando esta vez las geometrías. Estos resultados se indican como B3LYP-D(def2-SVP) $_{\epsilon=20.7}$ en la Tabla 6.1 y muestran que la energía relativa de los productos mantiene el mismo comportamiento, con un valor de $-14.1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, respecto a los reactivos.

En la Figuras 6.3 y 6.4 se muestran las geometrías optimizadas de los reactivos y productos, respectivamente, con la base def2-SVP y teniendo en cuenta el efecto del solvente, no siendo relevantes las diferencias con las estructuras en fase gas. En la Tabla 6.2 se comparan algunos parámetros geométricos obtenidos con la optimización con los determinados por difracción de rayos X. Las diferencias geométricas a este nivel no son significativas.

6. Transferencia de O_2 entre los complejos $[(12-TMC)Ni-O_2]^+$ y $[(14-TMC)Mn]^{2+}$

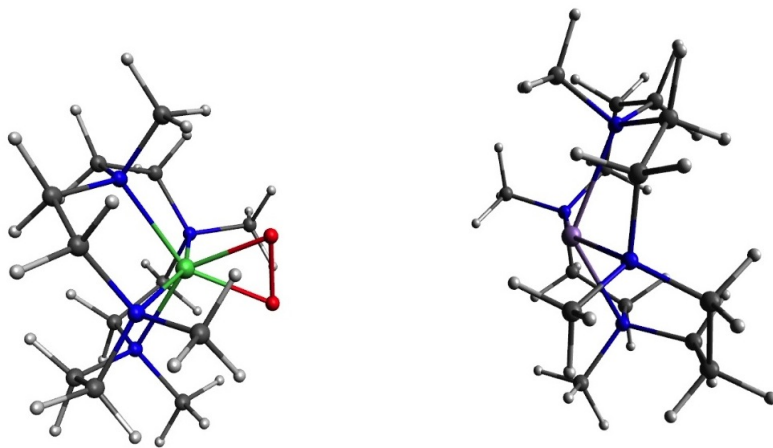


Figura 6.3: Geometrías optimizadas, considerando acetona como solvente, de los reactivos $L_{12}Ni-O_2$ (izquierda) y $L_{14}Mn$ (derecha). Ni en verde, Mn en violeta, O en rojo, N en azul, C en gris y H en blanco.

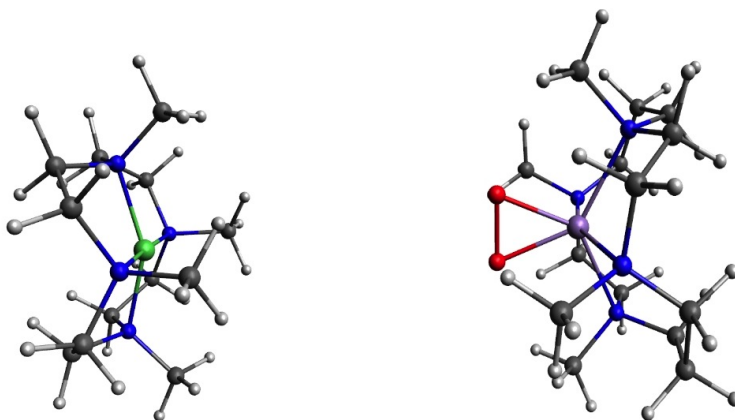


Figura 6.4: Geometrías optimizadas, considerando acetona como solvente, de los productos $L_{12}Ni$ (izquierda) y $L_{14}Mn-O_2$ (derecha). El código de colores es igual al de la Figura 6.3.

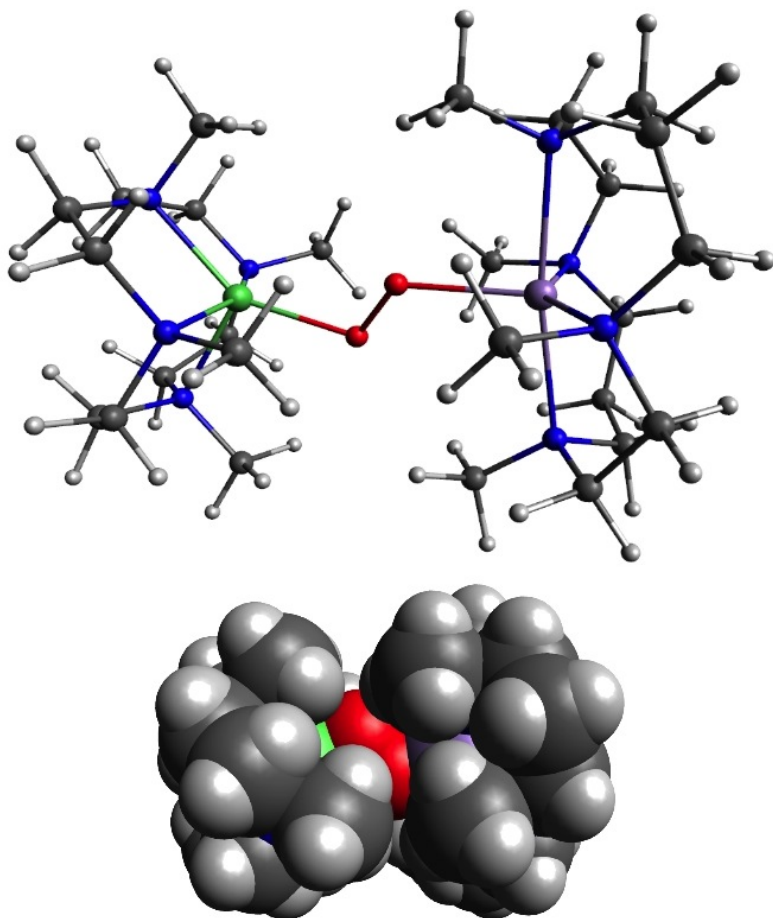


Figura 6.5: Geometría optimizada del intermedio $L_{12}Ni-O_2-MnL_{14}$, en solución de acetona. Debajo, representación mediante esferas de Van der Waals. El código de colores es igual al de la Figura 6.3.

6. Transferencia de O_2 entre los complejos $[(12-TMC)Ni-O_2]^+$ y $[(14-TMC)Mn]^{2+}$

Tabla 6.2: Parámetros geométricos de la esfera de coordinación del metal en los reactivos y productos determinados por difracción de rayos X y optimizados con la base def2-SVP y con acetona como solvente. Distancias en Å y ángulos en grados.

	$L_{12}Ni-O_2$		$L_{14}Mn$		$L_{14}Mn-O_2$		$L_{12}Ni$	
	RX^{57}	B3LYP	RX^{174a}	B3LYP	RX^{164}	B3LYP	RX^{57}	B3LYP
$d(O-O)$	1.38	1.37	-	-	1.40	1.41	-	-
$d(M-O)$	1.89	1.89	-	-	1.88	1.86	-	-
	1.88	1.89	-	-	1.88	1.86	-	-
$\angle(M-O-O)$	68.9	68.8	-	-	68.2	67.7	-	-
$d(M-N)$	2.16	2.19	2.26	2.22	2.32	2.34	2.05	1.93
	2.16	2.19	2.28	2.22	2.32	2.34	2.05	1.93
	2.03	2.05	2.23	2.19	2.22	2.21	2.05	1.93
	2.04	2.05	2.26	2.19	2.22	2.21	2.05	1.93

^aDatos del complejo $L_{14}Mn-Cl$.

La interacción entre el estado doblete del complejo $L_{12}Ni-O_2$ y el estado sextete del complejo $L_{14}Mn$ resulta en un hipotético intermedio $[(12-TMC)Ni-O_2-Mn(14-TMC)]^{3+}$, con tres posibles estados electrónicos: triplete, quintete y septete, como se ha comentado en la parte introductoria de este capítulo. Se generó una geometría inicial para el complejo $L_{12}Ni-O_2-MnL_{14}$, combinando las estructuras de rayos X de los complejos $L_{12}Ni-O_2$ y $L_{14}Mn-O_2$ con una única molécula de O_2 común para los dos sistemas. Se realizaron cálculos puntuales exploratorios para ajustar el modo de coordinación del O_2 entre los dos metales y determinar la orientación relativa de los dos fragmentos metálicos en las distintas multiplicidades de espín. Para ello se probaron diferentes modos de coordinación del O_2 y diferentes orientaciones relativas de los fragmentos $L_{12}Ni$ y $L_{14}Mn$. Se procedió después a la opti-

mización de la geometría más viable de acuerdo con los cálculos preliminares, primero en fase gas, con la inclusión de la dispersión, y finalmente se optimizó teniendo en cuenta el efecto del solvente.

En la Tabla 6.1 se muestran las energías relativas a los reactivos del intermedio en estado triplete, detallando los efectos de las distintas correcciones incluidas en el cálculo de esas estructuras. Las energías relativas B3LYP obtenidas en fase gas (def2-SVP) muestran que el intermedio $L_{12}Ni-O_2-MnL_{14}$ se encuentra a $33.7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ por encima de los reactivos, lo que no está de acuerdo con las medidas cinéticas que indican una barrera entálpica mucho menor, $11.7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. El efecto de la dispersión, indicado como B3LYP-D(def2-SVP) en la Tabla 6.1, es mucho más significativo en el intermedio que en los productos, estabilizándolo en unas $10 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, con una energía relativa de $23.0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Aunque el efecto de esta corrección va en buen sentido y puede concluirse que es necesaria en el estudio completo del perfil de energía, la barrera energética es aún demasiado grande. Por otra parte, a este nivel de cálculo se corrobora que el triplete es el estado más bajo, con separaciones verticales con el quintete y el septete de 8.3 y $19.8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Adicionalmente, el efecto del aumento de la base es de una ligera estabilización, como ya se observó en los productos, con una energía relativa de $19.8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. La reoptimización, incluyendo el efecto del solvente mediante la aproximación COSMO, no aportó variaciones sustanciales a la estructura del intermedio, que se muestra en la Figura 6.5. La coordinación $\mu-\eta^1:\eta^1$, permite disminuir la repul-

6. Transferencia de O_2 entre los complejos $[(12-TMC)Ni-O_2]^+$ y $[(14-TMC)Mn]^{2+}$

ción estérica entre los grupos metilo axiales de ambos fragmentos, con respecto a la coordinación $\mu-\eta^2:\eta^2$ típica de los complejos binucleares $(LM)_2-O_2$. En la figura se ha representado también la estructura mediante esferas de Van der Waals, que dan mejor cuenta de dicho impedimento estérico. El problema aparece cuando se observan los resultados B3LYP-D(def2-SVP) $_{\epsilon=20.7}$ de la Tabla 6.1, que muestra una energía relativa anómala de -37.1 kcal·mol $^{-1}$ respecto a los reactivos, lo que representa una estabilización inverosímil. Para verificar que la anomalía no provenía del uso de acetona, se realizó una prueba con acetonitrilo ($\epsilon=36.6$) como solvente. El comportamiento fue aún peor, con una energía relativa de -45.3 kcal·mol $^{-1}$. Ya que todas las especies involucradas en la reacción portan carga positiva (1+ el aducto de Ni, 2+ el complejo de Mn y 3+ el intermedio) es posible que tanto la sobrestimación de la barrera de activación como el comportamiento anómalo del intermedio en presencia del solvente se deba a que los modelos empleados no incluyen de manera explícita a los respectivos contraiones. De manera que el siguiente paso en el estudio del camino de reacción es la inclusión explícita del efecto de los contraiones.

En las condiciones experimentales de la reacción descrita el contraión es el anión perclorato ClO_4^- para ambos reactivos. Para simplificar los cálculos y por la disponibilidad de algunas estructuras cristalinas de compuestos semejantes con cloruro, se utilizó este anión. Se optimizaron las geometrías de los reactivos y productos neutros: $Cl-L_{12}Ni-O_2$, $Cl_2-L_{14}Mn$, $Cl-L_{14}Mn-O_2$ y $Cl_2-L_{12}Ni$, a partir de las correspondientes estructuras de ra-

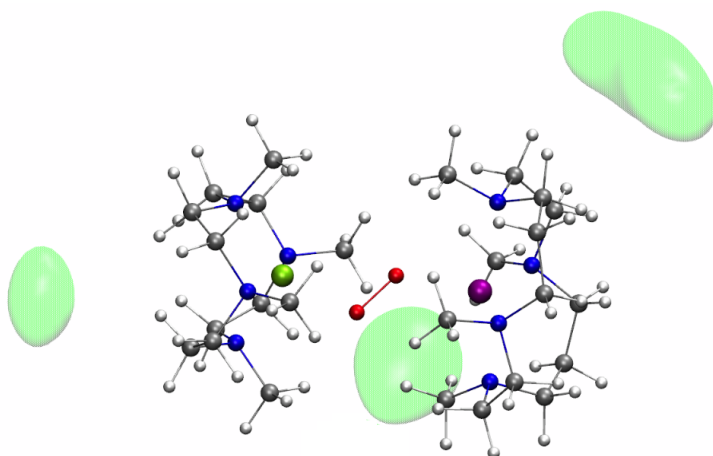


Figura 6.6: *Densidad de probabilidad de los Cl^- (verde claro) en el intermedio. Para el resto de los átomos se ha seguido el código de colores descrito en la Figura 6.3.*

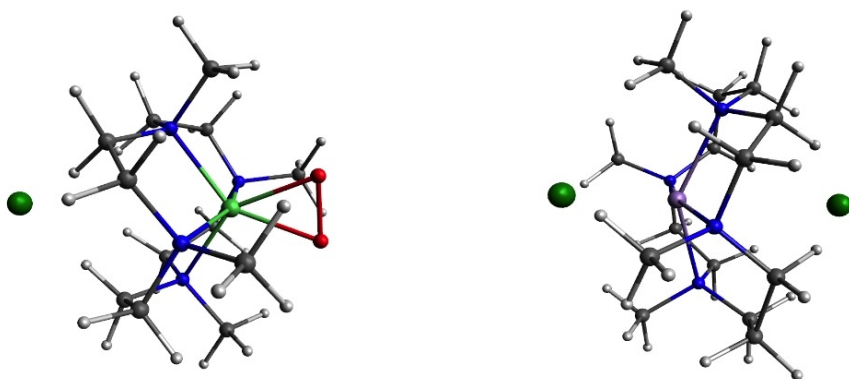


Figura 6.7: *Estructura optimizada de los reactivos incluyendo el contraión Cl^- (verde oscuro). Para el resto de los átomos se ha seguido el código de colores descrito en la Figura 6.3.*

6. Transferencia de O_2 entre los complejos $[(12-TMC)Ni-O_2]^+$ y $[(14-TMC)Mn]^{2+}$

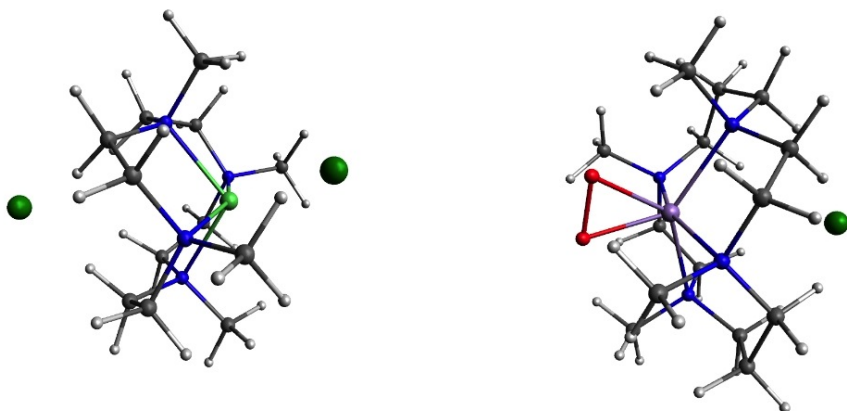


Figura 6.8: Estructura optimizada de los productos incluyendo el contraión Cl^- (verde oscuro). Para el resto de los átomos se ha seguido el código de colores descrito en la Figura 6.3.

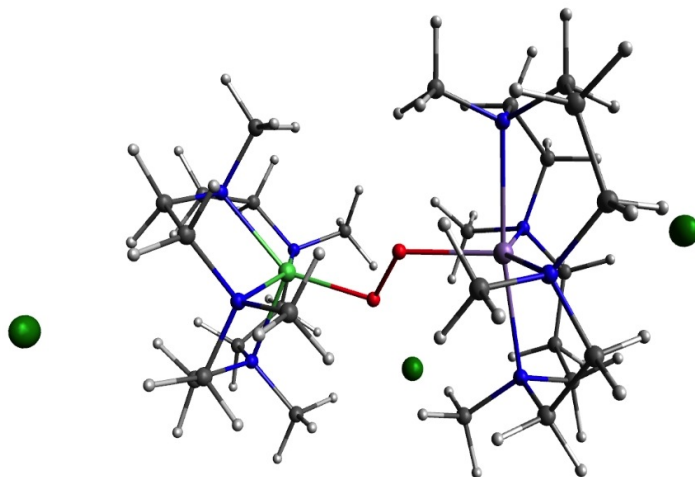


Figura 6.9: Estructura optimizada del intermedio incluyendo los tres contraiones Cl^- (verde oscuro). Para el resto de los átomos se ha seguido el código de colores descrito en la Figura 6.3.

yos X, sustituyendo las posiciones de los respectivos contraiones por Cl^- cuando fue necesario. En el caso del intermedio $\text{Cl}_3\text{-L}_{12}\text{Ni-O}_2\text{-MnL}_{14}$ no se disponía de información previa sobre las posiciones de los tres iones Cl^- , por lo que, para calcular este sistema a partir de geometrías razonables, se efectuaron cálculos de dinámica molecular. Utilizando el campo de fuerza Amber99¹⁷⁵ del programa GROMACS,¹⁷⁶ se fijó la geometría optimizada del complejo $\text{L}_{12}\text{Ni-O}_2\text{-MnL}_{14}$ y solo se dieron grados de libertad de movimiento a los iones Cl^- . Dado que esta dinámica tenía como único objetivo generar de forma objetiva las posiciones de los contraiones en el intermedio, y que se disponía ya de parametrización para el campo de fuerza de la caja con acetonitrilo, se utilizó este solvente en una caja de $29.6 \times 32.6 \times 29.7 \text{ \AA}^3$ a 233 K, temperatura en la que el acetonitrilo aún está en fase líquida. La dinámica de 3 ns mostró tres regiones con alta densidad de probabilidad para los iones Cl^- , representadas en la Figura 6.6. A partir de esas regiones se generó el modelo $\text{Cl}_3\text{-L}_{12}\text{Ni-O}_2\text{-MnL}_{14}$ y se optimizó la geometría, incluyendo el efecto del solvente (acetona) en la optimización. En las Figuras 6.7, 6.8 y 6.9 se muestran las estructuras optimizadas de los reactivos, productos e intermedio, respectivamente, incluyendo los átomos del contraión. En ninguna de las tres estructuras se observaron cambios significativos en las geometrías respecto a los modelos optimizados previamente sin Cl^- .

Teniendo en cuenta el efecto de la dispersión y del solvente, la energía relativa del intermedio en presencia de los contraiones del estado triplete es ahora de $3.5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ respecto a los reactivos,

6. Transferencia de O_2 entre los complejos $[(12-TMC)Ni-O_2]^+$ y $[(14-TMC)Mn]^{2+}$

mientras que la de los productos aumenta un poco respecto al cálculo anterior sin contraiones, con un valor de $-7.8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Por otra parte, sin prácticamente modificaciones geométricas, el estado quintete del intermedio tiene una energía relativa a la de los reactivos de $6.4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Estos valores son ya compatibles con los datos cinéticos porque parece previsible que, para llegar al intermedio, la barrera entálpica correspondiente al estado de transición entre reactivos e intermedio será pequeña. Así, la búsqueda de los estados de transición se efectuó teniendo en cuenta los factores mencionados y la presencia de contraiones.

6.1.2. Estados de transición y perfil energético

Una vez caracterizado el intermedio compatible con el mecanismo propuesto experimentalmente, para completar el estudio de la reacción se han buscado los dos estados de transición asociados: un primer estado de transición, TS1, que corresponde a la etapa limitante entre reactivos e intermedio, y un segundo estado de transición TS2, en principio de menor energía, entre intermedio y productos.

Para encontrar el primer estado de transición (TS1) se tomo la geometría optimizada del intermedio, incluyendo los contraiones Cl^- , y se realizó un barrido de la distancia Mn-O, desde la estructura del intermedio hasta la de los reactivos, presumiendo que el estado de transición tendría estructura cercana

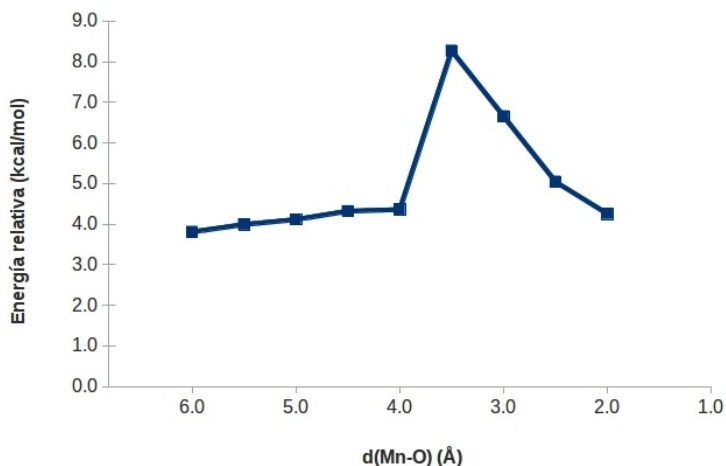


Figura 6.10: Variación de la energía en función de la coordenada de reacción Mn-O desde el intermedio hasta los reactivos.

a la del intermedio de acuerdo con el postulado de Hammond-Leffler.^{177,178} Para cada valor de la coordenada de reacción se relajaron los grados de libertad geométricos restantes, excepto los de los hidrógenos. La gráfica de la Figura 6.10 muestra un máximo a una distancia Mn-O de 3.5 Å. Esta estructura se utilizó como punto de partida para optimizar la geometría del TS1 mediante el algoritmo de minimización del gradiente P-RFO.¹⁷² Una vez encontrado un punto estacionario se calculó el Hessiano, lo que en el programa ORCA se hace numéricamente. Su diagonalización indicó un solo valor negativo, correspondiente a una frecuencia imaginaria, de acuerdo con un estado de transición. El modo normal asociado involucra simultáneamente la deformación del ángulo Ni-O-O y la tensión del enlace Mn-O, lo que corresponde a la ruptura no simétrica de un enlace Ni-O y la formación del enlace Mn-O.

6. Transferencia de O_2 entre los complejos $[(12-TMC)Ni-O_2]^+$ y $[(14-TMC)Mn]^{2+}$

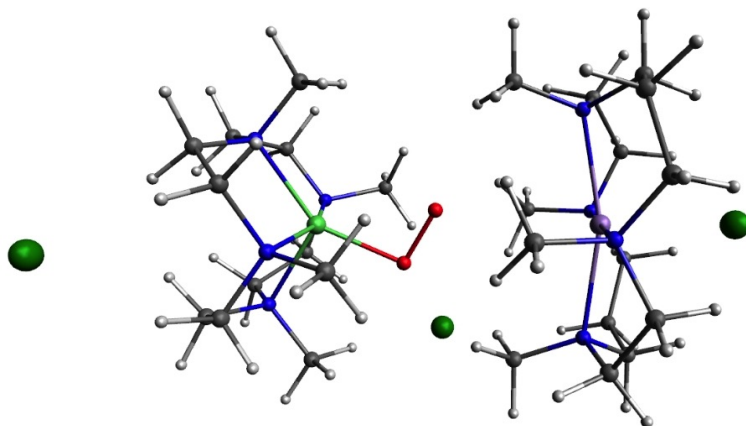


Figura 6.11: Representación de la geometría del TS1 incluyendo los contraiones Cl^- (verde oscuro). El código de colores es el indicado en la Figura 6.3.

La energía de esta estructura, en estado triplete, indica una energía de activación de $7.2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Se ha caracterizado igualmente el estado de transición en estado quintete, sin diferencias reseñables en la geometría, con una energía relativa respecto a los reactivos de $9.3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, mientras que el septete se encuentra a una energía superior, como ya sucedía en fase gas. Los valores para ambos estados son compatibles con la entalpía de activación experimental de $11.7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. En la Figura 6.11 se representa la estructura de este estado de transición. Los parámetros más relevantes son: $d(\text{Ni-O})= 1.94 \text{ \AA}$, $d(\text{O-O})= 1.31 \text{ \AA}$, $d(\text{Mn-O})= 3.23 \text{ \AA}$, $\angle(\text{Ni-O-O})= 97.5^\circ$, $\angle(\text{Mn-O-O})= 115.5^\circ$ y ángulo dihedro (Ni-O-O-Mn)= 175.1° .

Tabla 6.3: Corrección de punto cero a la energía de activación, energía interna, entalpía ($\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) y entropía de activación ($\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$).

	ΔE^\ddagger	ΔZPE	$\Delta E^\ddagger + \Delta ZPE$	ΔU^\ddagger	ΔH^\ddagger	ΔS^\ddagger
Calculado	7.16	0.57	7.73	7.50	7.06	-12.75
Experimental ^a	-	-	-	-	11.72	-18.16

^aValores de la referencia⁵⁷

Para obtener una mejor comparación de esta energía con los parámetros de activación extraídos del estudio cinético, entalpía de activación $\Delta H^\ddagger = 11.7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ y entropía de activación $\Delta S^\ddagger = -18 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, se calcularon las energías del punto cero (ZPE) de los reactivos y del estado de transición, así como las contribuciones térmicas a 223 K. Los correspondientes valores a nivel B3LYP, para S=1, se han tabulado en la Tabla 6.3. Estos efectos son pequeños y la entalpía de activación calculada está algo subestimada respecto al valor de Cho y col.⁵⁷ La entropía de activación, aunque negativa, también está subestimada.

Dado que los reactivos son inicialmente los complejos $L_{12}\text{Ni-O}_2$ en estado doblete y $L_{14}\text{Mn}$ en estado sextete, el hecho de que se encuentre un estado triplete y un estado quintete con energías compatibles para el estado de transición TS1 y el intermedio indica que la interacción entre ambos fragmentos transcurre inicialmente de forma antiferromagnética, por una superficie quintete, que puede proseguirse sin cambio de estado hasta los productos, si se compara la energía de activación con los datos experimentales. Por otra parte, la ligeramente mayor estabilidad del triplete

6. Transferencia de O_2 entre los complejos $[(12-TMC)Ni-O_2]^+$ y $[(14-TMC)Mn]^{2+}$

en el estado de transición sugiere como alternativa un cruce entre sistemas, en la cercanía del estado de transición, entre la superficie quintete para los reactivos en su estado fundamental y la superficie correspondiente a los reactivos en estado triplete. Este estado triplete resulta del acoplamiento entre el estado excitado cuartete del $L_{12}Ni-O_2$ y el sextete del $L_{14}Mn$, y a nivel B3LYP se encuentra a $3.5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ por encima del quintete. La estructura del estado de transición implica la deformación de la coordinación *side-on* del $Ni-O_2$ hacia una coordinación *end-on* que permita enlazar el O terminal al Mn y dar una coordinación $\mu-\eta^1:\eta^1 Ni-O_2-Mn$. Como se ha indicado en el capítulo 5, la deformación del complejo $L_{12}Ni-O_2$ a una forma *end-on* implica la estabilización relativa del cuartete frente al doblete, lo que puede explicar que la superficie del triplete cruce la del quintete en algún punto de la coordenada de reacción cercana al TS1, dando lugar al cruce entre sistemas. Como argumento adicional, se ha calculado a nivel CASSCF(11,7) la energía de ambos estados del fragmento $L_{12}Ni-O_2$, tomando la geometría que adopta en el estado de transición, con el ángulo Ni-O-O abierto para poder enlazar uno de los oxígenos al átomo de Mn. Se comprueba efectivamente que el cuartete queda $0.5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ por debajo del doblete en esa geometría. Por lo tanto, el cruce entre sistemas estaría gobernado por la estabilización del estado cuartete de este reactivo respecto al doblete conforme se avanza en la coordenada de reacción. La viabilidad de dicho cruce entre sistemas depende del acoplamiento espín-órbita entre ambos estados en la zona del cruce, de lo que no se cuenta con información suficiente en esta etapa del cálculo. No obstante, con o sin cruce, las dos

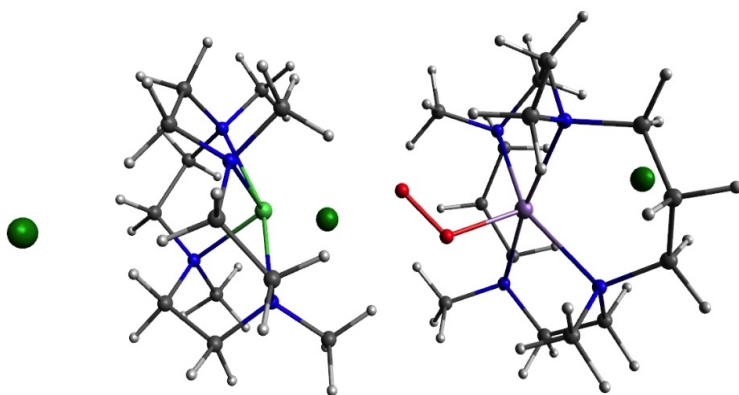


Figura 6.12: *Estructura plausible pero no caracterizada del TS2. El código de colores es el indicado en la Figura 6.3.*

posibilidades son compatibles con los datos experimentales.

También se ha buscado el segundo estado de transición TS2, para la transformación del intermedio hasta los productos, en la superficie de energía potencial del triplete, dando valores prefijados al ángulo Mn-O-O y a la distancia Mn-Ni optimizando los parámetros restantes. Se ha localizado una estructura con ángulo Mn-O-O de 118.9° , distancia Mn-O de 2.06 \AA y distancia Mn-Ni de 5.83 \AA y con una energía respecto a los reactivos de $5.9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, que puede conducir al TS2. No obstante, este segundo estado de transición no se ha podido caracterizar hasta este momento. En la Figura 6.12 se representa esta estructura.

Los resultados obtenidos permiten proponer un perfil de la reacción en dos etapas que resulta totalmente compatible con los datos experimentales. El perfil energético se muestra en la Figura

6. Transferencia de O_2 entre los complejos $[(12-TMC)Ni-O_2]^+$ y $[(14-TMC)Mn]^{2+}$

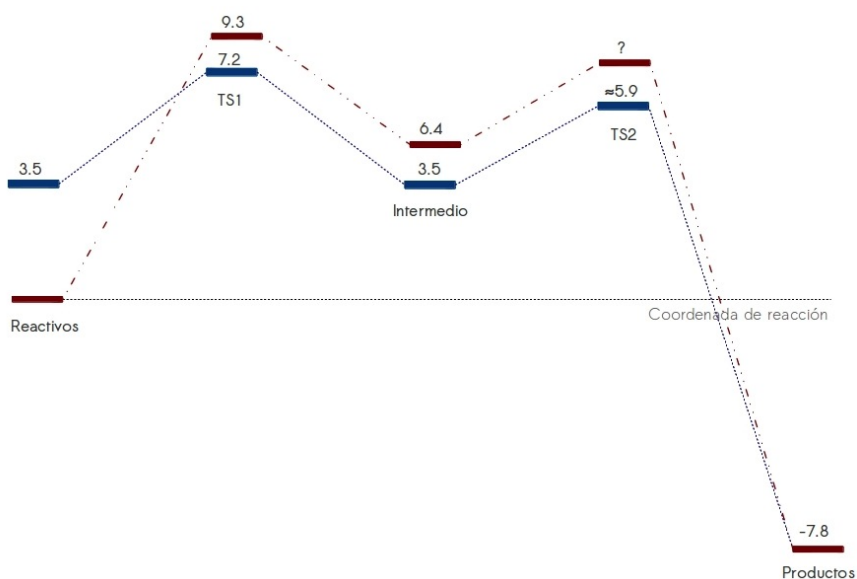


Figura 6.13: Perfil energético de la reacción de transferencia de O_2 . Energías en $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. $S=2$, en azul; $S=1$, en rojo.

6.13. La reacción entre $L_{12}Ni-O_2$ y $L_{14}Mn$, que interaccionan de forma antiferromagnética, transcurre por la superficie de energía potencial quintete durante la formación del complejo binuclear $L_{12}Ni-O_2-MnL_{14}$. Esta superficie podría cruzarse con la triplete cerca del estado de transición TS1 y la reacción podría proseguir por una u otra, ya que la energía del estado de transición para ambas multiplicidades de espín es muy cercana y compatible con los datos experimentales, con 7.2 y 9.3 kcal·mol⁻¹ para el triplete y quintete, respectivamente. Igualmente, pasa por el intermedio en una u otra superficie, con energías relativas respecto a los reactivos de 3.5 y 6.4 kcal·mol⁻¹, según el estado. A falta de caracterizarlo, un segundo estado de transición TS2 muy accesible, de energía relativa inferior a la del TS1, confirma que la primera etapa, la de formación del intermedio, es la etapa limitante. Además, la baja energía del potencial TS2 confirma la imposibilidad de aislar el intermedio, como sí sucede en otras reacciones semejantes en las que el complejo binuclear $LM-O_2-M'L'$ se obtiene como producto final.

6.2. Estructura electrónica

En esta sección se analiza la estructura electrónica de las especies involucradas en la reacción que contienen O_2 , mediante métodos multiconfiguracionales. En el capítulo anterior se ha descrito ya la estructura electrónica del reactivo $L_{12}Ni-O_2$, por lo que este apartado se centrará en el producto $L_{14}Mn-O_2$ y el intermedio $L_{12}Ni-O_2-MnL_{14}$.

6.2.1. Complejo $L_{14}Mn-O_2$

Dado que no se han encontrado diferencias remarcables entre la geometría optimizada y la estructura de rayos X, se ha optado por usar aquí los datos cristalográficos de Seo y col.,¹⁶⁴ como se ha venido haciendo con los complejos anteriores, como en el $L_{12}Ni-O_2$. Este sistema presenta simetría C_2 que se ha conservado en los cálculos. En la parte derecha de la Figura 6.3 se muestra la estructura del aducto $L_{14}Mn-O_2$.

Independientemente del grado de transferencia de carga entre el Mn y el O_2 , puede considerarse que el complejo $L_{14}Mn-O_2$ resulta de la interacción de dos fragmentos, $L_{14}Mn(I)$ y O_2 . El Mn(I) tiene una configuración electrónica d^6 . Dependiendo del tipo de acoplamiento y de la energía relativa de los orbitales $3d$ del Mn, en la interacción con los dos orbitales π^* del O_2 pueden resultar estados triplete, quintete y septete de diferente simetría. El átomo de Mn, con una coordinación pseudooctaédrica, y la molécula de O_2 , coordinada en *side-on*, se encuentran en el plano yz según nuestra definición de la geometría. Dos de las posiciones ecuatoriales del pseudo octaedro se encuentran ocupadas por los átomos del O_2 , mientras que la coordinación del Mn se completa con dos átomos de N en posición axial y dos en posición ecuatorial. Las distancias de enlace O-O y Mn-O son, respectivamente, 1.40 y 1.88 Å. Como en el complejo $L_{12}Ni-O_2$, las distancias de enlace Mn-N axiales son ligeramente más largas que las ecuatoriales, causando una distorsión tetragonal a lo largo del eje x .

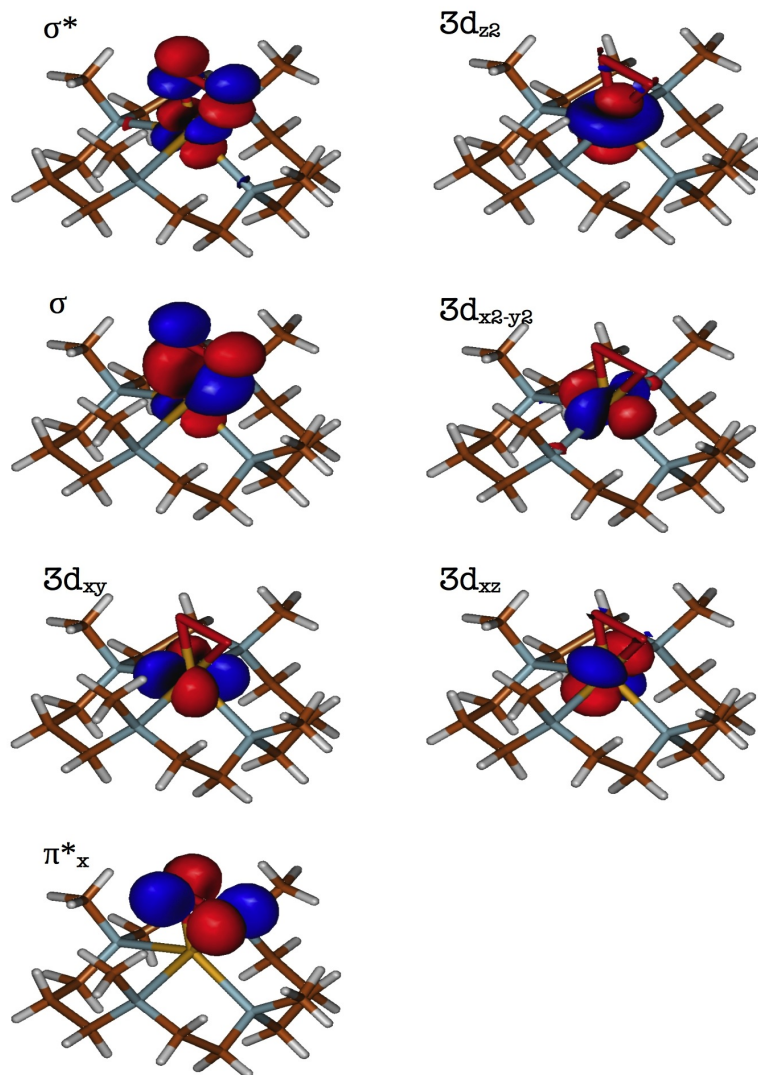


Figura 6.14: Orbitales activos deslocalizados del complejo $L_{14}Mn-O_2$ a nivel $CASSCF(8,7)$ del estado fundamental 5B .

6. Transferencia de O_2 entre los complejos $[(12-TMC)Ni-O_2]^+$ y $[(14-TMC)Mn]^{2+}$

Tabla 6.4: Energías relativas CASSCF y CASPT2 ($\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) del complejo $L_{14}Mn-O_2$.

Estado	$L_{14}Mn-O_2$		
	CASSCF(8,7)	CASPT2(8,7)	DDCI(8,7)
3A	51.4	67.7	-
3B	46.6	60.7	-
5A	17.0	27.4	26.6
5B	0.0	0.0	0.0

Se han realizado algunos cálculos exploratorios CASSCF para determinar la distribución relativa de los estados triplete, quintete y septete más bajos en energía y generar el espacio activo de referencia que mejor describe la interacción $Mn-O_2$. En la Tabla 6.4 se muestran las diferencias de energía CASSCF y CASPT2; los estados septete presentan energías relativas muy elevadas por lo que no se muestran en la Tabla. De acuerdo con la configuración electrónica de alto espín del $Mn(I)$, se ha utilizado un CAS(8,7) compuesto por los cinco orbitales $3d$ del Mn y los dos orbitales π^* del O_2 . Como ya se ha indicado en el apartado anterior, a nivel CASSCF el estado fundamental es el quintete 5B . El quintete 5A se encuentra a $17.0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ del quintete 5B , mientras que los dos estados triplete 3A y 3B se encuentran más altos en energía a 46.6 y $51.4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivamente. Los valores de las energías relativas CASPT2 presentan un comportamiento similar, en el que se observa que la correlación externa incrementa en $10-15 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ las energías relativas al estado quintete fundamental. Este espacio se eligió como referencia para calcular la estructura electrónica del complejo $L_{14}Mn-O_2$ a nivel

DDCI. En la Figura 6.14 se representan los orbitales activos deslocalizados del estado 5B .

Los cálculos CASSCF del estado 5B indican que los orbitales σ y σ^* , que resultan de la interacción enlazante y antienlazante entre los orbitales $3d_{yz}$ y π_z^* , presentan ocupación de 1.67 y 0.33, respectivamente. En este estado la interacción δ es casi nula; el orbital π_x^* se ocupa con dos electrones, mientras que los orbitales $3d_{xy}$, $3d_{x^2-y^2}$, $3d_{xz}$ y $3d_{z^2}$ están monoocupados. Tres configuraciones en términos de orbitales deslocalizados dominan la función de onda de este quintete fundamental: $\pi_x^{*2}\sigma^2 3d_{xy}3d_{x^2-y^2}3d_{xz}3d_{z^2}$, $\pi_x^{*2}\sigma^* 3d_{xy}3d_{x^2-y^2}3d_{xz}3d_{z^2}$ y $\pi_x^{*2}\sigma\sigma^* 3d_{xy}3d_{x^2-y^2}3d_{xz}3d_{z^2}$ con pesos de 77 y 10 y 12 %, respectivamente, con dos electrones distribuidos entre los orbitales σ y σ^* . Esta descripción es consistente con la interpretación de Seo y col.¹⁶⁴ en la que, basados en los datos de RMN, se propone un estado quintete fundamental de alto espín en el Mn. En la Figura 6.15 se representa el diagrama monoeléctrico de interacción de orbitales. Se deduce que se produce la transferencia de carga al orbital π_x^* , mientras que el orbital π_z^* es el que participa en la interacción σ .

En los cálculos DDCI, como en el capítulo anterior, se ha empleado la técnica de localización con el fin de reducir el espacio CI y analizar la función de onda en términos de sus formas VB. Después de la localización se han eliminado las contribuciones a la energía de correlación de los orbitales 1s para el C, N y O, hasta el 3s para el Mn y los orbitales enlazantes y antienlazantes C-H y C-C del ligando, todos ellos con escasa participación en

6. Transferencia de O_2 entre los complejos $[(12-TMC)Ni-O_2]^+$ y $[(14-TMC)Mn]^{2+}$

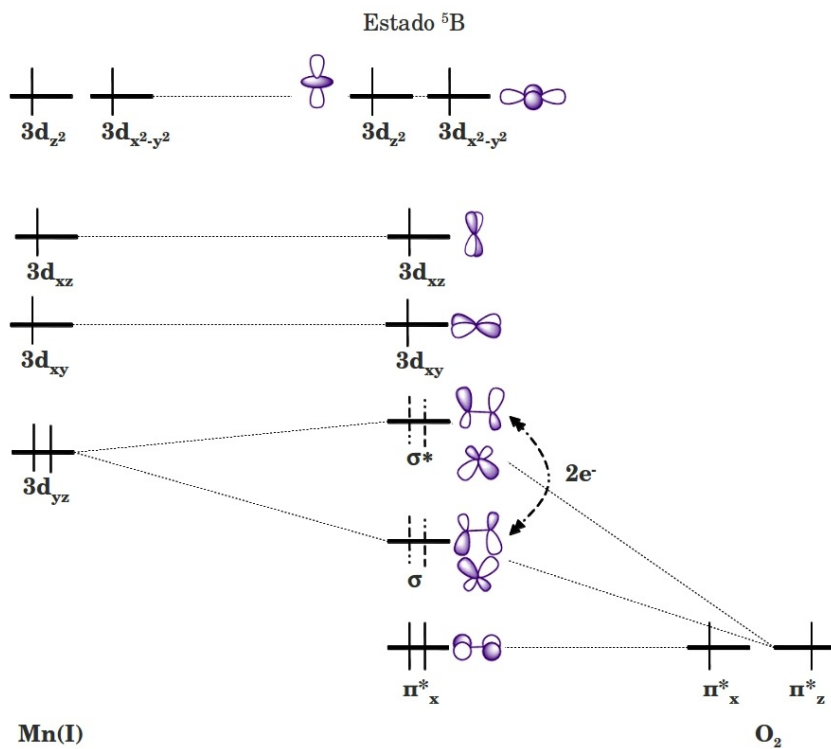


Figura 6.15: Diagrama de orbitales para el estado fundamental 5B del complejo $L_{14}Mn-O_2$.

Tabla 6.5: Pesos de las formas de transferencia de carga (%) en el estado quintete fundamental del complejo $L_{14}Mn-O_2$, a nivel CASSCF(8,7) y DDCI(8,7).

	CASSCF(8,7)	DDCI(8,7)
Mn(I)-neutra	2.0	2.8
Mn(II)-superóxido	81.1	70.7
Mn(III)-peróxido	16.9	17.9
∉CAS ^a	-	8.6

^aSubespacio complementario al CAS

la interacción Mn-O₂. Como se muestra en la Tabla 6.4, a nivel DDCI, con un CAS(8,7), se confirma el estado fundamental ⁵B con una separación respecto al ⁵A de 26.6 kcal·mol⁻¹. La correlación dinámica estabiliza el estado quintete fundamental respecto al quintete ⁵A por unas 10 kcal·mol⁻¹, tanto a nivel CASPT2 como a nivel DDCI, en comparación a los valores CASSCF. Como en los complejos descritos en el capítulo anterior, los cálculos DDCI se realizaron usando orbitales CASSCF, obtenidos mediante la diagonalización de la matriz densidad promedio entre los estados ⁵A y ⁵B.

El análisis de la función de onda CASSCF y DDCI se hizo en base a los orbitales activos localizados que se muestran en la Figura 6.16. Como se muestra en la Tabla 6.5, la proyección sobre el CAS de la función de onda DDCI del estado ⁵B describe un comportamiento muy similar al encontrado a nivel CASSCF, es decir, la correlación externa solo induce ligeros cambios en los pesos relativos de las configuraciones VB del CAS. Los cálculos DDCI(8,7) indican un carácter Mn(II)-superóxido dominante,

6. Transferencia de O_2 entre los complejos $[(12-TMC)Ni-O_2]^+$ y $[(14-TMC)Mn]^{2+}$

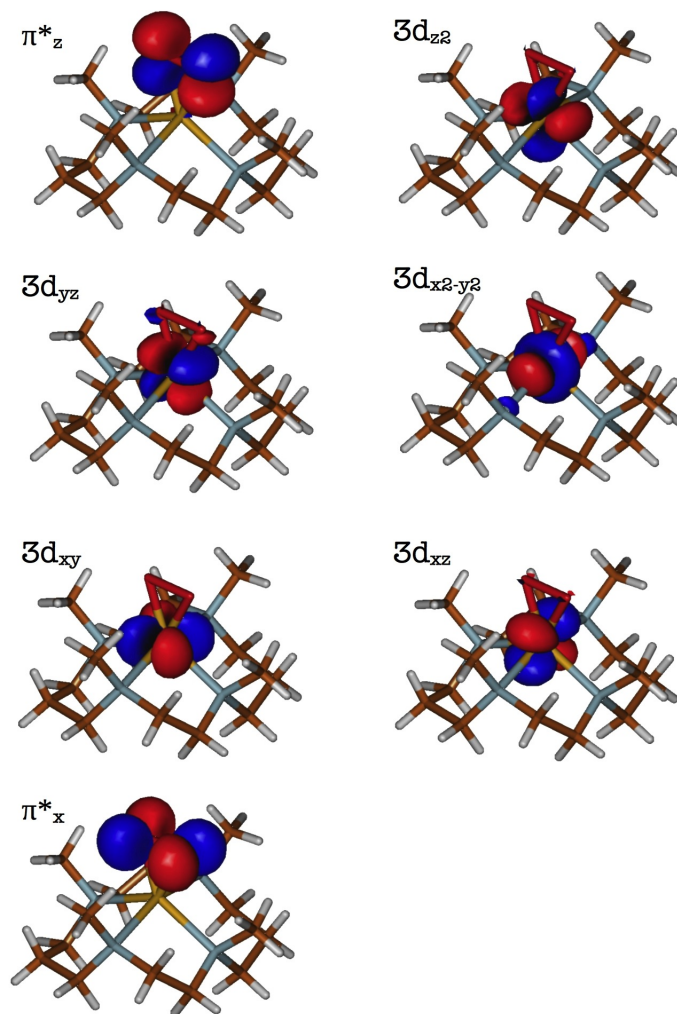


Figura 6.16: Orbitales activos promedio localizados del complejo $L_{14}Mn-O_2$.

Figura 6.17, con una configuración $\pi_x^{*2}\pi_z^*3d_{yz}3d_{xy}3d_{xz}3d_{z^2}3d_{x^2-y^2}$ y un peso del 70.7 % en la función. La forma Mn(I)-neutra, con configuración $\pi_x^{*2}3d_{yz}^23d_{xy}3d_{xz}3d_{z^2}3d_{x^2-y^2}$, es minoritaria con un peso del 2.8 %. La forma Mn(III)-peróxido, con configuración $\pi_x^{*2}\pi_z^{*2}3d_{xy}3d_{xz}3d_{z^2}3d_{x^2-y^2}$ y sugerida como mayoritaria en los estudios experimentales, presenta un peso del 17.9 % en la función DDCI. Este peso de la forma Mn(III)-peróxido, el más elevado de los encontrados en cualquiera de los sistemas hasta ahora analizados en esta tesis, indica una contribución considerable de la forma peróxido en la estructura electrónica del estado fundamental, aunque no justifica la asignación como peróxido. De hecho, el análisis OVB de la función de onda DDCI es consistente con una configuración electrónica que deja monoocupados los cinco orbitales $3d$ del Mn y el π_z^* del O_2 , es decir, un sextete local en el Mn(II) acoplado antiferromagnéticamente con el electrón desapareado en el O_2^- . Esta configuración electrónica concuerda con la interpretación de los datos de RMN, que indican un Mn(II) de espín alto y un superóxido.

6.2.2. Intermedio $L_{12}Ni-O_2-MnL_{14}$

El intermedio $L_{12}Ni-O_2-MnL_{14}$ se construyó a partir de la estructura optimizada con B3LYP del modelo $Cl_3-L_{12}Ni-O_2-MnL_{14}$, Figura 6.9, que pertenece al grupo puntual C_1 . Debido el gran número de átomos de este sistema los cálculos DDCI no son abordables aún realizando una considerable truncación de los orbitales con menor participación en la interacción Ni- O_2 -Mn.

6. Transferencia de O_2 entre los complejos $[(12-TMC)Ni-O_2]^+$ y $[(14-TMC)Mn]^{2+}$

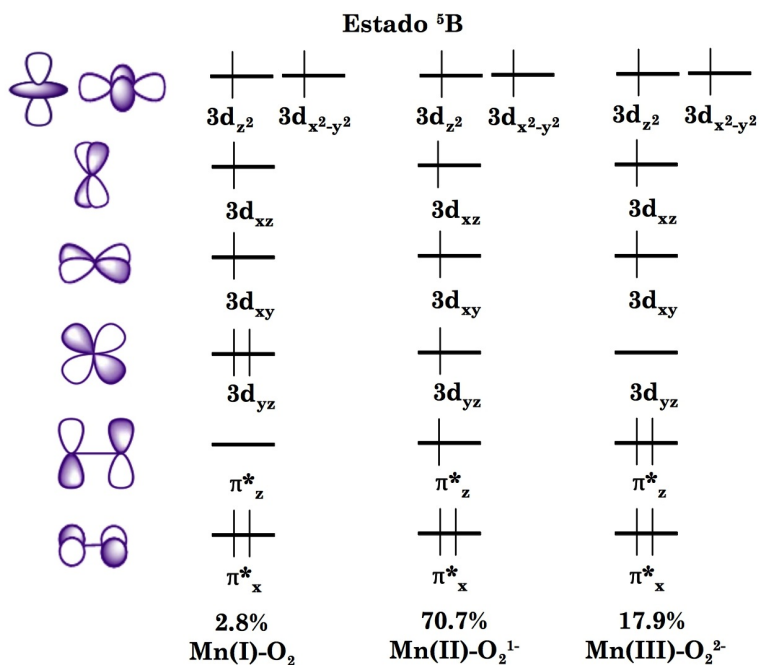


Figura 6.17: Configuraciones localizadas en el estado fundamental 5B del complejo $L_{14}Mn-O_2$, a nivel DDCI.

Sin embargo, a nivel CASSCF se puede obtener una descripción de la naturaleza electrónica de este sistema. El aducto $L_{12}Ni-O_2-MnL_{14}$ se puede dividir en tres fragmentos: $L_{12}Ni(I)$, $L_{14}Mn(II)$ y O_2 . El $Ni(I)$ tiene una configuración electrónica d^9 , mientras que el $Mn(II)$ tiene una configuración electrónica d^5 de alto espín, por lo que los cinco orbitales $3d$ están monocupados. Estas configuraciones electrónicas en los metales sugieren que debemos incluir en el CAS los cinco orbitales $3d$ del Mn y, por lo menos, los orbitales $3d$ del Ni que participan en las interacciones de tipo σ y π con los dos orbitales π^* del O_2 , para obtener una buena descripción de orden cero. Un CAS(10,9), en el que se incluyen únicamente los orbitales $3d_{z^2}$ y $3d_{x^2-y^2}$ del Ni, permite describir correctamente las interacciones más relevantes entre el O_2 y los dos metales, tal y como lo confirman cálculos exploratorios CASCI(16,12) que incluyen los cinco orbitales $3d$ de cada metal y los dos π^* del O_2 . En la Figura 6.18 se representan los orbitales activos deslocalizados del estado triplete 3A del intermedio.

A nivel CASSCF(10,9) el triplete 3A es el estado fundamental. El quintete 5A y el septete 7A se encuentran a 0.2 y 0.4 kcal·mol⁻¹ por encima, respectivamente. Este orden energético en los estados más bajos es consistente con el previamente presentado basado a cálculos B3LYP.

Con la finalidad de determinar si existe transferencia de carga entre los dos metales e interpretar el estado de oxidación de los distintos fragmentos, se ha analizado la función de onda de los estados triplete y quintete a nivel CASSCF(10,9). En térmi-

6. Transferencia de O_2 entre los complejos $[(12-TMC)Ni-O_2]^+$ y $[(14-TMC)Mn]^{2+}$

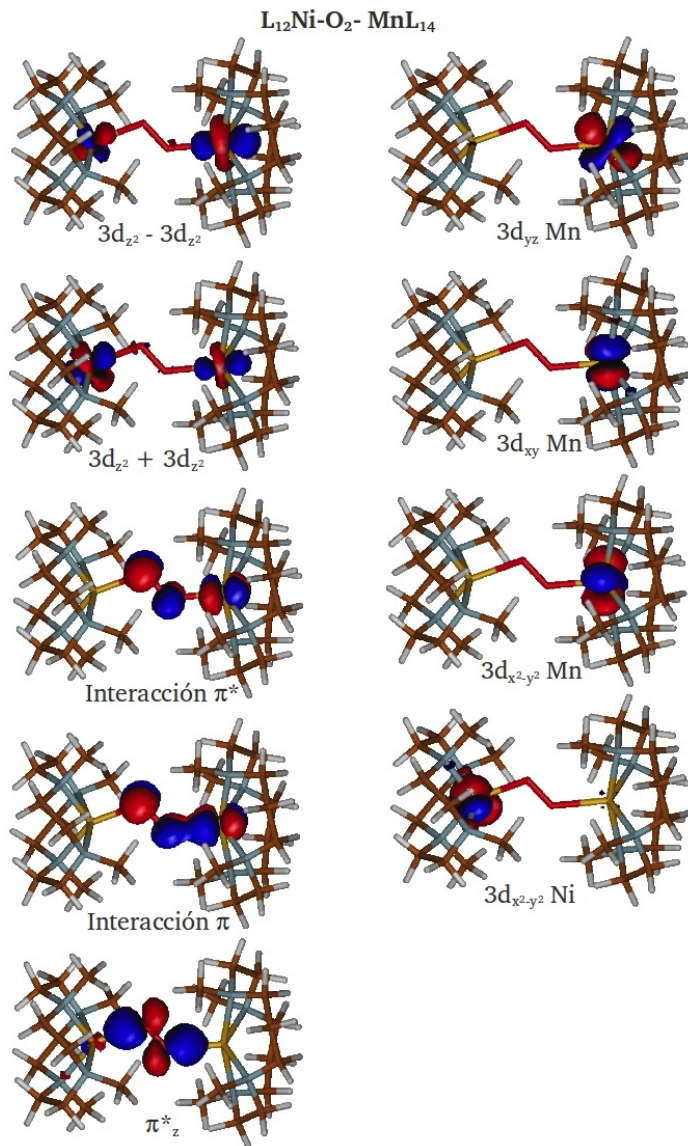


Figura 6.18: Orbitales activos deslocalizados del intermedio $L_{12}Ni-O_2-MnL_{14}$ nivel CASSCF(10,9) del estado triplete 3A .

nos de orbitales deslocalizados en ambos estados se encuentra una distribución electrónica similar. Se observa una interacción de tipo π que resulta de la interacción entre los orbitales $3d_{xz}$ del Mn y π_x^* del O_2 , con ocupación de 1.1 y 0.9 para las combinaciones enlazante y antienlazante, respectivamente. El orbital π_z^* del O_2 se encuentra doblemente ocupado, y los orbitales restantes del Ni y el Mn están prácticamente monoocupados. En ambos estados la interacción σ entre los metales y el O_2 es casi nula.

El análisis OVB de la función de onda CASSCF se hizo en base a los orbitales activos localizados que se muestran en la Figura 6.19 para el estado triplete. En la Tabla 6.6 se muestran los pesos relativos de las configuraciones con peso superior a 1 % de los estados triplete y quintete, obtenidos en base a las configuraciones VB del CAS. En el estado triplete 3A la forma dominante es superóxido, Ni(II)- O_2^- -Mn(II), con un peso del 79 %, en la que un electrón del Ni(I) se ha transferido formalmente al orbital π_z^* del O_2 como en la estructura electrónica de los reactivos. Esta configuración se muestra en la Figura 6.20. El Ni(II) es un triplete local y el Mn(II) un sextete local. Existen otras contribuciones superóxido adicionales, unas del tipo Ni(III)- O_2^- -Mn(I), con un peso del 10 %, y otras del tipo Ni(I)- O_2^- -Mn(III), con un peso del 9 %, que representan formalmente la transferencia de un electrón entre ambos metales. En cuanto a la forma peróxido, Ni(II)- O_2^{2-} -Mn(III), solo una configuración contribuye ligeramente. La estructura del estado quintete 5A es muy parecida, con un peso aún menor de la forma peróxido. Las configuraciones mayoritarias de los estados analizados son consistentes con un espín alto

6. Transferencia de O_2 entre los complejos $[(12-TMC)Ni-O_2]^+$ y $[(14-TMC)Mn]^{2+}$

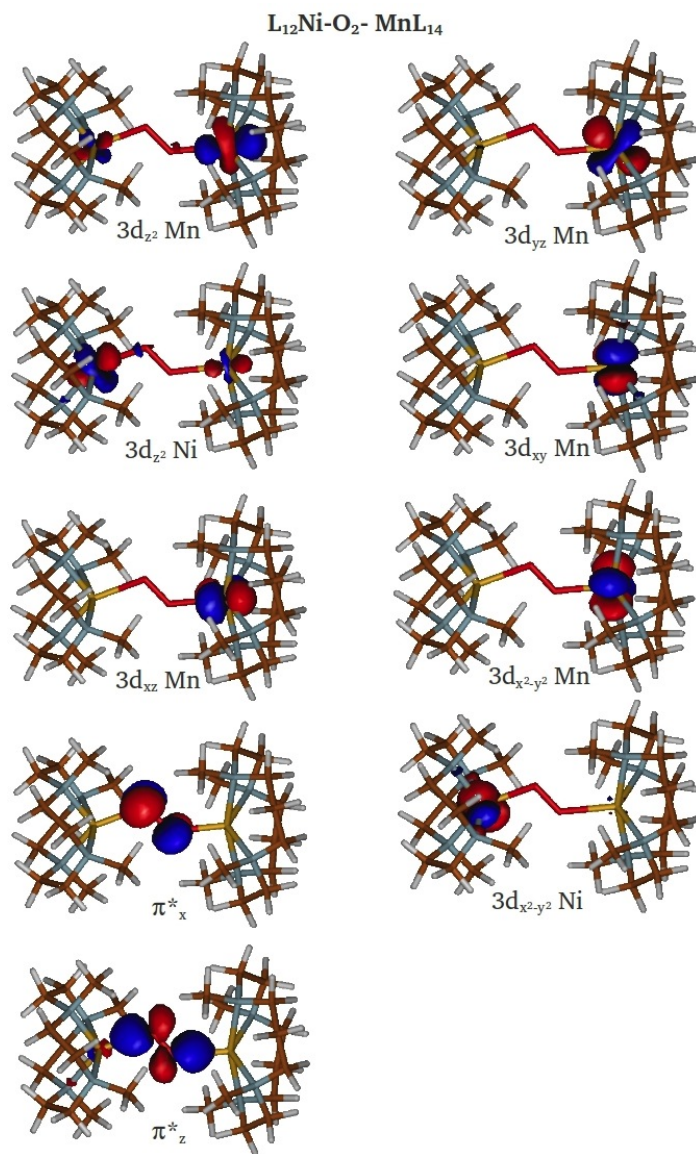


Figura 6.19: Orbitales activos localizados del intermedio $L_{12}Ni-O_2-MnL_{14}$ en el estado triplete 3A .

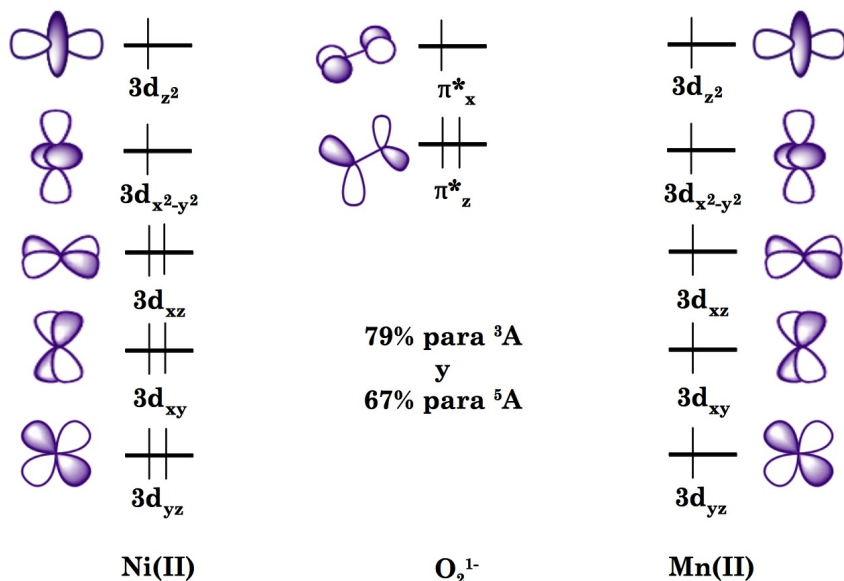


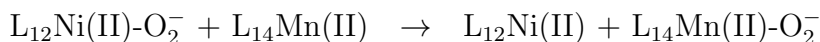
Figura 6.20: Configuración localizada dominante de los estados 3A y 5A del intermedio $L_{12}Ni-O_2-MnL_{14}$, a nivel CASSCF.

Tabla 6.6: Pesos (%) de las configuraciones del CAS agrupadas según las distintas formas de transferencias de carga del $L_{12}Ni-O_2-MnL_{14}$, a nivel CASSCF(10,9).

Forma	Ni	O_2	Mn	3A	5A
$Ni(II)-O_2^- - Mn(II)$	$3d_{x^2-y^2} 3d_{z^2}$	$\pi_z^{*2} \pi_x^*$	$3d_{yz} 3d_{xy} 3d_{x^2-y^2} 3d_{xz} 3d_{z^2}$	79	67
$Ni(III)-O_2^- - Mn(I)$	$3d_{z^2}$	$\pi_z^{*2} \pi_x^*$	$3d_{yz} 3d_{xy} 3d_{x^2-y^2} 3d_{xz} 3d_{z^2}^2$	9	12
$Ni(III)-O_2^- - Mn(I)$	$3d_{x^2-y^2}$	$\pi_z^{*2} \pi_x^*$	$3d_{yz} 3d_{xy} 3d_{x^2-y^2} 3d_{xz} 3d_{z^2}^2$	1	2
$Ni(I)-O_2^- - Mn(III)$	$3d_{x^2-y^2}^2 3d_{z^2}$	$\pi_z^{*2} \pi_x^*$	$3d_{yz} 3d_{xy} 3d_{x^2-y^2} 3d_{xz}$	8	12
$Ni(I)-O_2^- - Mn(III)$	$3d_{x^2-y^2} 3d_{z^2}^2$	$\pi_z^{*2} \pi_x^*$	$3d_{yz} 3d_{xy} 3d_{x^2-y^2} 3d_{xz}$	1	2
$Ni(II)-O_2^{2-} - Mn(III)$	$3d_{x^2-y^2} 3d_{z^2}$	$\pi_z^{*2} \pi_x^{*2}$	$3d_{yz} 3d_{xy} 3d_{x^2-y^2} 3d_{xz}$	1	-

6. Transferencia de O₂ entre los complejos [(12-TMC)Ni-O₂]⁺ y [(14-TMC)Mn]²⁺

en ambos centros, es decir, un triplete local en el Ni(II) y un sextete local en el Mn(II) acoplados antiferromagnéticamente que, dependiendo del espín del electrón desapareado en el orbital π_x^* del O₂⁻, conducen a los estados triplete y quintete estudiados. A este nivel no se encuentra la formación de la especie peróxido en el intermedio y solo se observa la transferencia formal de un electrón desde el Ni(I) al O₂, lo que es consistente con el mecanismo en el que el O₂⁻ es transferido desde el complejo de Ni al complejo de Mn, de la siguiente forma:



6.3. Conclusiones

Se ha estudiado la reacción de transferencia de O₂ entre los complejos [(12-TMC)Ni-O₂]⁺ y [(14-TMC)Mn]²⁺ que conduce a los productos [(12-TMC)Ni]²⁺ y [(14-TMC)Mn-O₂]⁺. El estudio del perfil energético se ha abordado a nivel B3LYP debido al gran tamaño de los ligandos macrocíclicos. Se han considerado cada una de las estructuras de los puntos estacionarios y la inclusión de diversos factores que corrigen las energías relativas. Se ha obtenido las estructuras de un intermedio y dos estados de transición conforme al mecanismo bimolecular en dos etapas propuesto experimentalmente.

Se observa que la dispersión, el disolvente y la inclusión de los contraiones corrigen las energías relativas de las estructuras

de los puntos estacionarios, mientras que el aumento en la base de Ahlrichs de def2-SVP a def2-TZVP no produce cambios significativos en la descripción de las energías relativas. También se observa que las superficies de energía potencial de los estados triplete y quintete compiten en estabilidad, por lo que se puede llevar a cabo la reacción estudiada a través de ambas. A nivel B3LYP, se obtiene una barrera de activación de 7.2 y 9.3 kcal·mol⁻¹ para el triplete y quintete, respectivamente, consistente con los datos de entalpía de activación de 11.2 kcal·mol⁻¹ a partir del estudio cinético.

Todos los complejos que portan O₂ han sido analizados mediante métodos multiconfiguracionales. El análisis de la estructura electrónica de los complejos [(14-TMC)Mn-O₂]⁺ y [(12-TMC)Ni-O₂-Mn(14-TMC)]³⁺ muestra un carácter superóxido dominante, como también lo muestra el complejo [(12-TMC)Ni-O₂]⁺ que se discutió en el capítulo 5. No se ha propuesto de momento una estructura electrónica para el intermedio, pero para el reactivo [(12-TMC)Ni-O₂]⁺ y para el producto [(14-TMC)Mn-O₂]⁺ nuestros resultados contrastan con las interpretaciones experimentales. Para este último, el estado quintete fundamental, a nivel DDCI(8,7), corresponde a un sextete local en el Mn(II), en línea con los datos de RMN, acoplado antiferromagnéticamente con un electrón en el orbital π_z^* del O₂⁻. Para el intermedio [(12-TMC)Ni-O₂-Mn(14-TMC)]³⁺, a nivel CASSCF(10,9), se observa que, tanto en el estado triplete como en el quintete, la estructura electrónica corresponde a la interacción entre un triplete local en el Ni(II) acoplado antiferromagnéticamente con un sextete local

6. Transferencia de O_2 entre los complejos $[(12-TMC)Ni-O_2]^+$ y $[(14-TMC)Mn]^{2+}$

en el Mn(II), mientras que un electrón permanece desapareado en el orbital π_x^* del fragmento O_2^- .

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
ESTUDIO TEÓRICO DE LA INTERACCIÓN ENTRE OXÍGENO MOLECULAR Y COMPLEJOS BIOMIMÉTICOS
DE METALES DE TRANSICIÓN
Jhon Enrique Zapata Rivera
DL: T.981-2013

Conclusiones

Este trabajo se ha centrado en el estudio teórico de la interacción entre el oxígeno molecular y distintos complejos biomiméticos de metales de transición (Cu, Ni, Mn), formalmente LM(I). Se han abordado dos aspectos fundamentales: el análisis de la estructura electrónica de los aductos resultantes y la evaluación de las energías relativas de los estados más bajos en energía de los distintos complejos. Para ello se ha utilizado una estrategia de cálculo multireferencial, basada en la utilización del método DDCI y la localización de los orbitales activos para el análisis Valence Bond ortogonal de la función de onda. Cuando la talla de los espacios de interacción de configuraciones así lo ha requerido, se han usado además técnicas de truncación de orbitales inactivos y virtuales que han permitido reducir eficazmente el tiempo de cálculo. De los resultados, se han podido extraer las conclusiones que se exponen a continuación:

1. Los cálculos DDCI se han podido efectuar con espacios activos limitados a los orbitales $3d$ del metal y π^* del oxígeno que participan en la interacción. El tratamiento variacional de la correlación externa permite por un lado incluir en el espacio las contribuciones físicas más relevantes, y por otro flexibilizar el peso relativo de las configuraciones del CAS por efecto de dicha correlación. En particular, la inclusión en el espacio complementario de la correlación radial de los electrones $3d$, asociada a excitaciones $3d \rightarrow 4d$, permite dejar los orbitales virtuales $4d$ fuera del espacio activo, a diferencia de los cálculos perturbativos como CASPT2 o RASPT2 en los que suele ser necesario incluirlos. Los es-

7. Conclusiones

- pacios activos necesarios son, en consecuencia, considerablemente menores, limitándose en general al CAS mínimo, sin necesidad en la mayoría de casos de incluir los orbitales $3d$ doblemente ocupados del metal.
2. El elevado coste computacional del método DDCI se ha podido reducir mediante técnicas de localización de orbitales inactivos y virtuales. Es posible reducir el espacio de interacción de configuraciones eliminando los orbitales localizados alejados de la zona de interacción entre metal y oxígeno, conservando la calidad de los resultados tanto en lo que afecta a la separación energética entre estados como a la descripción de la función de onda.
 3. La localización de los orbitales activos en orbitales muy puros $3d$ del fragmento metálico y π^* del O_2 ha permitido una lectura directa de la función de onda en términos de estados de oxidación del metal y de las formas neutra O_2 , superóxido O_2^- y peróxido O_2^{2-} .
 4. Los modelos $LCu-O_2$ estudiados para validar el procedimiento ponen de manifiesto que con la estrategia usada se obtienen resultados de calidad comparable a los obtenidos con CASPT2 con espacios activos de gran tamaño. Para los siete modelos estudiados, la forma superóxido es la dominante. En los modelos con ligandos monodentados el estado triplete en la coordinación *end-on* es la forma más estable, mientras que la coordinación *side-on* es la preferida en los

dos modelos con ligandos bidentados y con distancia Cu-O₂ más corta. En este caso se estabiliza el estado singlete, resultando el fundamental o prácticamente degenerado con el triplete.

5. Igualmente, el análisis de la función de onda ha mostrado que, tanto a nivel CASSCF como a nivel DDCI, la forma superóxido es claramente mayoritaria en la estructura de los modelos que reproducen aductos de cobre sintéticos, en coordinación *side-on* y *end-on*.
6. En general, se ha encontrado que los complejos biomiméticos de cobre y de níquel que presentan coordinación *end-on* del O₂ tienen como estado fundamental el de mayor multiplicidad, triplete para aductos de Cu y cuartete para aductos de Ni. En estos casos, el aducto tiene forma de superóxido de acuerdo con los datos experimentales.
7. Los aductos de complejos de Cu y de Ni con ligando β -dicetiminato, con coordinación *side-on*, tienen estado fundamental de bajo espín, singlete y doblete respectivamente, y carácter marcadamente multiconfiguracional. El doblete en el aducto de níquel resulta de la interacción antiferromagnética entre el triplete del fragmento metálico y el doblete del fragmento superóxido O₂⁻. En ambos complejos se encuentra como estructura dominante la de M(II)-superóxido, con un pequeño peso de forma peróxido, con

7. Conclusiones

escasa influencia del metal en la transferencia de carga. Estos resultados están de acuerdo con la consideración como superóxido del aducto de Ni pero contrastan con la asignación como peróxido del aducto de Cu. Esta asignación está basada en la comparación de distancias y frecuencias de tensión O-O en series de compuestos similares, que atribuyen carácter peróxido para frecuencias muy bajas y distancias largas aunque ambos parámetros son muy parecidos para estos dos compuestos.

8. El estudio de aductos de complejos de níquel con ligandos macrocíclicos de distinto tamaño muestra que el distinto impedimento estérico del ligando es el responsable de la distinta coordinación, *side-on* para el macrociclo de 12 centros $[(12\text{-TCM})\text{Ni-O}_2]^+$, *end-on* para el de 14 centros $[(14\text{-TMC})\text{Ni-O}_2]^+$, y con ello de la distinta multiplicidad del aducto, doblete y cuartete, respectivamente. El análisis de la función de onda muestra carácter casi exclusivo de forma superóxido para el aducto *end-on*, de acuerdo con las asignaciones experimentales, y carácter dominante de este mismo estado de oxidación con un pequeño peso de forma peróxido para el aducto *side-on*. Esta interpretación contrasta con la clasificación como peróxido del complejo *side-on*, a pesar de tener una frecuencia de tensión O-O mayor que en el aducto de Ni con ligando β -dicetiminato, considerado superóxido.

9. La atribución del estado de oxidación, y del carácter superóxido o peróxido de los aductos, basada en la comparación de frecuencias de tensión O-O, de distancias de enlace O-O o de transiciones espectroscópicas de XAS en series de compuestos es especulativa en los rangos intermedios de estos parámetros, y en algunos casos sujeta a contradicción.
10. El estudio preliminar de la reacción de transferencia de oxígeno entre los complejos $[(12\text{-TMC})\text{Ni-O}_2]^+$ y $[(14\text{-TMC})\text{Mn}]^{2+}$, efectuado mediante el funcional B3LYP, confirma el mecanismo propuesto a partir del estudio cinético. Es una reacción bimolecular en dos etapas, con formación de un intermedio inestable que evoluciona hacia los productos. Los productos resultan de la transferencia completa de O_2^- al complejo de manganeso. El análisis de la función de onda DDCI del producto de la reacción $[(14\text{-TMC})\text{Mn-O}_2]^+$ indica un marcado carácter superóxido, aunque en este caso aparece un peso no despreciable de la forma peróxido.

Bibliografía

1. Solomon, E. I., Sundaram, U. M., and Machonkin, T. E., *Chem. Rev.* **96** (1996) 2563.
2. Solomon, E. I., Chen, P., Metz, M., Lee, S.-K., and Palmer, A. E., *Angew. Chem. Int. Ed.* **40** (2001) 4570.
3. Kitajima, N. and Moro-Oka, Y., *Chem. Rev.* **94** (1994) 737.
4. Tshuva, E. Y. and Lippard, S. J., *Chem. Rev.* **104** (2004) 987.
5. Costas, M., Mehn, M. P., Jensen, M. P., and Lawrence, L. J., *Chem. Rev.* **104** (2004) 939.
6. Solomon, E. I. et al., *Chem. Rev.* **100** (2000) 235.
7. Akita, M. and Hikichi, S., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **75** (2002) 1657.
8. Lewis, E. A. and Tolman, W. B., *Chem. Rev.* **104** (2004) 1047.
9. Mirica, L. M., Ottenwaelder, X., and Stack, T. D., *Chem. Rev.* **104** (2004) 1013.
10. Hatcher, L. Q. and Karlin, K. D., *J. Biol. Inorg. Chem.* **9** (2004) 669.

11. Itoh, S. and Fukuzumi, S., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **75** (2002) 2081.
12. Sorrell, T. N. and Jameson, D. L., *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 6013.
13. Parshall, G. W. and Ittel, D. D., *Homogeneous Catalysis, The Applications and Chemistry of Catalysis by Soluble Transition Metal Complexes*, John Wiley & Sons: New York, 2nd edition, 1992.
14. Borman, C. D. et al., *Coord. Chem. Rev.* **192** (1999) 771.
15. Whittaker, J. W., *Chem. Rev.* **103** (2003) 2347.
16. Mure, M., Mills, S. A., and Klinman, J. P., *Biochemistry* **41** (2002) 9269.
17. Klinman, J. P., *Biochim. Biophys. Acta* **1647** (2003) 131.
18. Stewart, L. C. and Klinman, J. P., *Annu. Rev. Biochem.* **57** (1988) 551.
19. Eipper, B. A., Stoffers, D. A., and Mains, R. E., *Annu. Rev. Neurosci.* **15** (1992) 57.
20. Prigge, S. T., Kolhekar, A. S., Eipper, B. A., Mains, R. E., and Amzel, L. M., *Science* **278** (1997) 1300.
21. Kaim, K. and Rall, J., *Angew. Chem. Int. Ed.* **35** (1996) 43.
22. Kau, L. S., Spira-Solomon, D. J., Penner-Hahn, J. E., Hodgson, K. O., and Solomon, E. I., *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 6433.
23. Dubois, J. L. et al., *J. Am. Chem. Soc.* **122** (2000) 5775.

24. Nakamoto, K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley & Sons: New York, 5th edition, 1997.
25. Solomon, E. I., *Comm. Inorg. Chem.* **3** (1984) 227.
26. Dubois, J. L. et al., *J. Am. Chem. Soc.* **119** (1997) 8578.
27. Woolery, G. L., Powers, L., Winkler, M., Solomon, E. I., and Spiro, T. G., *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 86.
28. Woolery, G. L. et al., *Biochim. Biophys. Acta* **788** (1984) 155.
29. Fujisawa, K., Tanaka, M., Moro-Oka, Y., and Kitajima, N., *J. Am. Chem. Soc.* **116** (1994) 12079.
30. Chen, P., Root, D. E., Campochiaro, C., Fujisawa, K., and Solomon, E. I., *J. Am. Chem. Soc.* **125** (2003) 466.
31. Spencer, D. J. E., Aboeella, N. W., Reynolds, A. M., Holland, P. L., and Tolman, W. B., *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) 2108.
32. Aboeella, N. W. et al., *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) 10660.
33. Tyeklár, Z. and Karlin, K. D., *Acc. Chem. Res.* **22** (1989) 241.
34. Spodine, E. and Manzur, J., *Coord. Chem. Rev.* **119** (1992) 171.
35. Holland, P. L. and Tolman, W. B., *Coord. Chem. Rev.* **190** (1999) 855.
36. Siegbahn, P. E. M., *J. Biol. Inorg. Chem.* **8** (2003) 577.
37. Mahapatra, S., Halfen, J. A., and Tolman, W. B., *J. Am. Chem. Soc.* **118** (1996) 11575.

38. Hayashi, H. et al., *Chem. Lett.* (2002) 416.
39. Xie, D. and Gutsche, C. D., *J. Org. Chem.* **63** (1998) 9270.
40. Allen, W. E. and Sorrell, T. N., *Inorg. Chem.* **36** (1997) 1732.
41. Klotz, I. M. and Jr., D. M. K., *Chem. Rev.* **94** (1994) 567.
42. Kieber-Emmons, M. T. and Riordan, C. G., *Acc. Chem. Res.* **40** (2007) 618.
43. Paul, P. P., Tyeklár, Z., Jacobson, R. R., and Karlin, K. D., *J. Am. Chem. Soc.* **113** (1991) 5322.
44. Ross, P. K. and Solomon, E. I., *J. Am. Chem. Soc.* **113** (1991) 3246.
45. Kitajima, N., Koda, T., Iwata, Y., and Moro-oka, Y., *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 8833.
46. Cramer, C. J., Smith, B. A., and Tolman, W. B., *J. Am. Chem. Soc.* **118** (1996) 11283.
47. Flock, M. and Pierloot, K., *J. Phys. Chem. A* **103** (1999) 95.
48. Gherman, B. F. and Cramer, C. J., *Inorg. Chem.* **43** (2004) 7281.
49. Aboeella, N. W. et al., *J. Am. Chem. Soc.* **126** (2004) 16896.
50. Kinsinger, C. R., Gherman, B. F., Gagliardi, L., and Cramer, C. J., *J. Biol. Inorg. Chem.* **10** (2005) 778.
51. Rode, M. F. and Werner, H., *Theor. Chim. Acta* **114** (2005) 309.

52. Gherman, B. F., Heppner, D. E., Tolman, W. B., and Cramer, C. J., *J. Biol. Inorg. Chem.* **11** (2006) 197.
53. Cramer, C. J., Wloch, M., Piecuch, P., Puzzarini, C., and Gagliardi, L., *J. Phys. Chem. A* **110** (2006) 1991.
54. Cramer, C. J., Kinal, A., Wloch, M., Piecuch, P., and Gagliardi, L., *J. Phys. Chem. A* **110** (2006) 11557.
55. del Rio, D. et al., *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 11969.
56. Yoon, J. and Solomon, E. I., *J. Am. Chem. Soc.* **129** (2007) 13127.
57. Cho, J. et al., *Nature Chem.* **1** (2009) 568.
58. Cramer, C. J. and Tolman, W. B., *Acc. Chem. Res.* **40** (2007) 601.
59. Cramer, C. J. and Truhlar, D. G., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11** (2009) 10757.
60. Gherman, B. F. and Cramer, C. J., *Coord. Chem. Rev.* **253** (2009) 723.
61. Liakos, D. G. and Neese, F., *J. Chem. Theory Comput.* **7** (2011) 1511.
62. Yao, S., Bill, E., Milsman, C., Wieghardt, K., and Driess, M., *Angew. Chem. Int. Ed.* **47** (2008) 7110.
63. Huber, S. M., Shahi, A. R. M., Aquilante, F., Cramer, C. J., and Gagliardi, L., *J. Chem. Theory Comput.* **5** (2009) 2967.
64. Malmqvist, P.-A., Pierloot, K., Shahi, A. R. M., Cramer, C. J., and Gagliardi, L., *J. Chem. Phys.* **128** (2008) 204109.

65. Bonacic-Koutecky, V., Koutecky, J., and Michl, J., *Angew. Chem. Int. Ed.* **26** (1987) 170.
66. Cramer, C. J., *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*, Wiley, Chichester, 2nd edition, 2004.
67. Hong, S., Heber, S. M., Gagliardi, L., Cramer, C. J., and Tolman, W. B., *J. Am. Chem. Soc.* **129** (2007) 14190.
68. Cramer, C. J. et al., *J. Phys. Chem. A* **112** (2008) 3754.
69. Andersson, K., Malmqvist, P. A., and Roos, B. O., *J. Chem. Phys.* **96** (1992) 1218.
70. Zapata-Rivera, J., Caballol, R., and Calzado, C. J., *J. Comput. Chem.* **32** (2011) 1144.
71. Zapata-Rivera, J., Caballol, R., and Calzado, C. J., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** (2011) 20241.
72. Zapata-Rivera, J., Caballol, R., and Calzado, C. J., *J. Comput. Chem.* **33** (2012) 1407.
73. Parr, R. G. and Yang, W., *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, 2nd edition, 1989.
74. Kohn, W. and Sham, L. J., *Phys. Rev.* **140** (1965) 1133.
75. Kummel, S. and Perdew, J. P., *Phys. Rev. B* **68** (2003) 035103.
76. Della-Sala, F. and Gorling, A., *J. Chem. Phys.* **115** (2001) 5718.
77. Antony, J. and Grimme, S., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8** (2006) 5287.

78. Stephens, P. J., Devlin, F. J., Chabalowski, C. F., and Frisch, M. J., *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 11623.
79. Becke, A. D., *J. Chem. Phys.* **98** (1993) 5648.
80. Zhao, Y. and Truhlar, D. G., *J. Chem. Phys.* **125** (2006) 194101.
81. Zhao, Y. and Truhlar, D. G., *Theor. Chem. Acc.* **120** (2008) 215.
82. Cramer, C. J. and Truhlar, D. G., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11** (2009) 10757.
83. Szabo, A. and Ostlund, N. S., *Modern Quantum Chemistry*, Dover publications Inc. New York, 1st edition, 1947.
84. Shavitt, I. and Bartlett, R. J., *Many-Body Methods in Chemistry and Physics. MBPT and Coupled-Cluster Theory*, Cambridge University Press, Cambridge, 2nd edition, 2000.
85. Roos, B. O., *Adv. Chem. Phys.* **69** (1987) 399.
86. Werner, H.-J., *Adv. Chem. Phys.* **69** (1987) 1.
87. Helgaker, T., Jørgensen, P., and Olsen, J., *Molecular Electronic Structure Theory*, John Wiley & Sons, Chichester, 2nd edition, 2000.
88. Andersson, K., Malmqvist, P.-A., Roos, B. O., Sadlej, A. J., and Wolinski, K., *J. Phys. Chem.* **94** (1990) 5483.
89. Angeli, C., Cimiraglia, R., Evangelisti, S., Leininger, T., and Malrieu, J.-P., *J. Chem. Phys.* **114** (2001) 10252.
90. Miralles, J., Daudey, J. P., and Caballol, R., *Chem. Phys. Lett.* **198** (1992) 555.

91. Miralles, J., Castell, O., Caballol, R., and Malrieu, J.-P., *Chem. Phys.* **172** (1993) 33.
92. Angeli, C. and Calzado, C. J., *J. Chem. Phys.* **137** (2012) 034104.
93. Figgis, B. N. and Hitchman, M. A., *Ligand Field Theory and its applications*, Wiley-VCH, New York, 1st edition, 2000.
94. Cabrero, J., de Graaf, C., Bordas, E., Caballol, R., and Malrieu, J.-P., *Chem. Eur. J.* **9** (2003) 2307.
95. Queralt, N. et al., *J. Comput. Chem.* **29** (2008) 994.
96. Guihery, N., Robert, V., and Neese, F., *J. Phys. Chem. A* **112** (2008) 12975.
97. Rota, J.-B. et al., *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 10380.
98. Suaud, N., Bonnet, M. L., Boilleau, C., Labeguerie, P., and Guihery, N., *J. Am. Chem. Soc.* **131** (2009) 715.
99. Garcia, V. M., *Titulo*, PhD thesis, Universitat Rovira i Virgili, Departament de Química Física e Inorgànica, 2000.
100. García, V. M., Caballol, R., and Malrieu, J.-P., *J. Chem. Phys.* **109** (1998) 504.
101. Rodríguez, E., Reguero, M., and Caballol, R., *J. Phys. Chem. A* **104** (2000) 6253.
102. Calzado, C. J., Malrieu, J.-P., Cabrero, J., and Caballol, R., *J. Phys. Chem. A* **104** (2000) 11636.
103. Boys, S. F., *Quantum Theory of Atoms, Molecules and the Solid state*, P.O. Löwdin, New York: Academic Press, 2nd edition, 1966.

104. Pipek, J. and Mezey, P. G., *J. Chem. Phys.* **90** (1989) 4916.
105. Maynau, D., Evangelisti, S., Guihery, N., Calzado, C. J., and Malrieu, J.-P., *J. Chem. Phys.* **116** (2002) 10060.
106. Calzado, C. J. and Maynau, D., *J. Chem. Phys.* **135** (2011) 194704.
107. Rota, J.-B., Calzado, C. J., Train, C., and Robert, V., *J. Chem. Phys.* **132** (2010) 154702.
108. Pitarch-Ruiz, J., Calzado, C. J., Evangelisti, S., and Maynau, D., *Int. J. Quantum Chem.* **106** (2006) 609.
109. Pitarch-Ruiz, J., Evangelisti, S., and Maynau, D., *Int. J. Quantum Chem.* **97** (2004) 688.
110. Pitarch-Ruiz, J., Evangelisti, S., and Maynau, D., *Chem. Phys. Lett.* **372** (2003) 22.
111. Malrieu, J.-P., Guihery, N., Calzado, C. J., and Angeli, C., *J. Comput. Chem.* **28** (2007) 35.
112. Angeli, C., *J. Comput. Chem.* **30** (2009) 1319.
113. Goddard-III, W. A., Dunning, T. H., Hunt, W. J., and Hay, P. J., *Acc. Chem. Res.* **6** (1973) 368.
114. Goddard-III, W. A., *Phys. Rev.* **157** (1967) 81.
115. Goddard-III, W. A. and Harding, L. B., *Annu. Rev. Phys. Chem.* **29** (1978) 363.
116. Goddard-III, W. A., *Int. J. Quantum Chem.* **4** (1969) 593.
117. Carter, E. A. and Goddard-III, W. A., *J. Chem. Phys.* **88** (1988) 3132.

118. Murphy, R. B., Friesner, R. A., Ringnalda, M. N., and Goddard-III, W. A., *J. Chem. Phys.* **101** (1994) 2986.
119. Murphy, R. B. and Messmer, R. P., *Chem. Phys. Lett.* **183** (1991) 443.
120. Murphy, R. B., Pollard, W. T., and Friesner, R. A., *J. Chem. Phys.* **106** (1997) 5073.
121. Robert, B. M., Michael, D. B., Richard, A. F., and Murco, N. R., *J. Chem. Phys.* **103** (1995) 1481.
122. Cooper, D. L., Gerratt, J., and Raimondi, M., *Chem. Rev.* **91** (1991) 929.
123. Cooper, D. L., Gerratt, J., Raimondi, M., Sironi, M., and Thorsteinsson, T., *Theor. Chem. Acc.* **85** (1993) 261.
124. Hiberty, P. C. and Leforestier, C., *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 2012.
125. Karafiloglou, P. and Ohanessian, G., *J. Chem. Educ.* **68** (1991) 583.
126. Bachler, V. and Schaffner, K., *Chem. Eur. J.* **6** (2000) 959.
127. Bachler, V., *J. Comput. Chem.* **25** (2004) 343.
128. Karafiloglou, P. and Malrieu, J.-P., *Chem. Phys.* **104** (1986) 383.
129. Trinquier, G. and Malrieu, J.-P., *J. Am. Chem. Soc.* **113** (1991) 8634.
130. Verbeek, J. and Lenthe, J. H. V., *Int. J. Quantum Chem.* **40** (1991) 201.
131. Li, J. and Wu, W., *Theor. Chem. Acc.* **89** (1994) 105.

132. Dijkstra, F. and Lenthe, J. H. V., *Int. J. Quantum Chem.* **67** (1998) 77.
133. van Lenthe, J. H. and Balint-Kurti, G. G., *J. Chem. Phys.* **78** (1983) 5699.
134. van Lenthe, J. H. and Balint-Kurti, G. G., *Chem. Phys. Lett.* **76** (1980) 138.
135. Hiberty, P. C. and Shaik, S., *Theor. Chem. Acc.* **108** (2002) 255.
136. Hiberty, P. C., Humbel, S., Byrman, C. P., and van Lenthe, J. H., *J. Chem. Phys.* **101** (1994) 5969.
137. Hiberty, P. C., Flament, J. P., and Noizet, E., *Chem. Phys. Lett.* **189** (1992) 259.
138. Song, L., Wu, W., Zhang, Q., and Shaik, S., *J. Comput. Chem.* **25** (2004) 472.
139. Wu, W., Song, L., Cao, Z., Zhang, Q., and Shaik, S., *J. Phys. Chem. A* **106** (2002) 2721.
140. Chen, Z., Song, J., Shaik, S., Hiberty, P. C., and Wu, W., *J. Phys. Chem. A* **113** (2009) 11560.
141. Bordas, E., *Ab initio determination of the electronic structure parameters of transition metal oxides*, PhD thesis, Universidad Rovira i Virgili, Departamento de Química Física e Inorgánica, Tarragona (España), 2004.
142. Aquilante, F. et al., *J. Comput. Chem.* **31** (2010) 224.
143. Maynau, D., Toulouse (2010).
144. Maynau, D., (1998).
145. Roos, B. O., *Mol. Phys.* **101** (2003) 87.

146. Roos, B. O., Lindh, R., Malmqvist, P. A., Veryazov, V., and Widmark, P.-O., *J. Phys. Chem. A* **109** (2005) 6575.
147. Huber, S. M. et al., *Chem. Eur. J.* **15** (2009) 4886.
148. Negodaev, I., de Graaf, C., and Caballol, R., *Chem. Phys. Lett.* **458** (2008) 290.
149. Schatz, M. et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **43** (2004) 4360.
150. Würtele, C. et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **45** (2006) 3867.
151. Lanci, M. P. et al., *J. Am. Chem. Soc.* **129** (2007) 14697.
152. Poater, A. and Cavallo, L., *Inorg. Chem.* **48** (2009) 4062.
153. Cramer, C. J., Tolman, W. B., Theopold, K. H., and Rheingold, A. L., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **100** (2003) 3635.
154. Suzuki, M., *Acc. Chem. Res.* **40** (2007) 609.
155. Gherman, B. F., Tolman, W. B., and Cramer, C. J., *J. Comput. Chem.* **27** (2006) 1950.
156. Sheldon, R. A., *Biomimetic oxidations catalyzed by transition metal complexes*, Imperial College Press, London, 1st edition, 2000.
157. Reynolds, A. M., Gherman, B. F., Cramer, C. J., and Tolman, W. B., *Inorg. Chem.* **44** (2005) 6989.
158. Sarangi, R. et al., *J. Am. Chem. Soc.* **128** (2006) 8286.
159. Kieber-Emmons, M. T. et al., *J. Am. Chem. Soc.* **128** (2006) 14230.
160. Sarangi, R., Cho, J., Nam, W., and Solomon, E. I., *Inorg. Chem.* **50** (2011) 614.

161. Latifi, R. et al., *Chem. Comm.* **47** (2011) 10674.
162. Kieber-Emmons, M. T., Schenker, R., Yap, G. P., Brunold, T. C., and Riordan, C. G., *Angew. Chem. Int. Ed.* **43** (2004) 6716.
163. Chen, P. and Solomon, E. I., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **101** (2004) 13105.
164. Seo, M. S. et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **46** (2007) 377.
165. VanAtta, R. B., Strouse, C. E., Hanson, L. K., and Valentine, J. S., *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 1425.
166. Kitajima, N., Komatsuzaki, H., Hikichi, S., Osawa, M., and Moro-Oka, Y., *J. Am. Chem. Soc.* **116** (1994) 11596.
167. Pantazis, D. A., Chen, X. Y., Landis, C. R., and Neese, F., *J. Chem. Theory Comput.* **4** (2008) 908.
168. van Wüllen, C., *J. Chem. Phys.* **109** (1998) 392.
169. Neese, F., Max Planck Institute for Bioinorganic Chemistry, Mülheim, Germany (2012).
170. Grimme, S., Ehrlich, J., and Krieg, S., *J. Chem. Phys.* **132** (2010) 154104.
171. Sinnecker, S., Rajendran, A., Klamt, A., Diedenhofen, M., and Neese, F., *J. Phys. Chem. A* **110** (2006) 2235.
172. Backer, J., *J. Comput. Chem.* **7** (1986) 385.
173. Li, H. and Jensen, J. H., *Theor. Chem. Acc.* **107** (2002) 211.
174. Bucher, C. et al., *Inorg. Chem.* **40** (2001) 5722.
175. Weiner, S. J., Kollman, P. A., Nguyen, D. T., and Case, D. A., *J. Comput. Chem.* **7** (1986) 230.

176. Hess, B., Kutzner, C., van-der Spoel, D., and Lindahl, E.,
J. Chem. Theory Comput. **4** (2008) 435.
177. Hammond, G. S., J. Am. Chem. Soc. **77** (1955) 334.
178. Leffler, J. E., Science **117** (1953) 340.

Resumen

Los aductos de complejos mononucleares de metales de transición y oxígeno molecular son intermedios clave en la activación de O_2 por metaloenzimas y compuestos biomiméticos, con importancia práctica en las reacciones de oxidación industriales y biológicas. Los progresos de la química sintética, que ha proporcionado numerosos ejemplos de complejos mononucleares metal- O_2 biomiméticos, han contribuido enormemente a la comprensión del mecanismo de activación de O_2 . La asignación del estado de oxidación formal del fragmento metálico y del O_2 es crucial para caracterizar la reactividad y la funcionalidad de estos compuestos. La asignación de peróxido o superóxido se basa en datos de resonancia paramagnética electrónica (EPR), resonancia Raman y espectroscopía de absorción de rayos X (XAS) del metal (M), así como en la estructura cristalina. Vale la pena mencionar que esta asignación no es directa, sino que se basa en la comparación de datos de compuestos con estructura similar. Se asume que distancias O-O entre 1.2 y 1.3 Å y frecuencias de tensión O-O comprendidas entre 1050 y 1200 cm^{-1} corresponden a especies superóxido, mientras que distancias O-O entre 1.4 y 1.5 Å y frecuencias en el rango de 800 a 930 cm^{-1} caracterizan las especies peróxido. El estado de oxidación del metal, M, se infiere de los datos de XAS, y de la comparación de la energía pre-edge $1s \rightarrow 3d$ del metal con los datos conocidos de una serie de compuestos bien caracterizados M(II), y M(III) cuando se dispone de ellos. Para establecer la multiplicidad del estado fundamental a partir de señales de EPR se usa un procedimiento análogo. Este procedimiento se enfrenta a dificultades de asignación para sistemas en los que la distancia de enlace o la frecuencia de tensión

O-O se encuentran entre los dos rangos bien aceptados, es decir, los que presentan carácter intermedio superóxido/peróxido, y también para los estados de oxidación del metal poco frecuentes, como Ni(III), casos en los que la carencia de datos previos de XAS o de EPR imposibilitan la comparación y una asignación unívoca. En este contexto, los estudios teóricos pueden aportar información muy útil para el análisis de la estructura electrónica, la estabilidad relativa de los estados de energía más baja y la elucidación de mecanismos de reacción de estos sistemas, siempre que se tenga en cuenta el carácter multiconfiguracional de su estructura electrónica. Este aspecto ha sido ya señalado en trabajos publicados por grupos que merecen reconocimiento en el campo y constituye el punto central de esta tesis.

Este trabajo aborda el estudio teórico de la interacción entre oxígeno molecular y complejos biomiméticos de distintos metales de transición (LM-O₂, M = Cu, Ni, Mn), mediante una estrategia computacional que combina cálculos con el método *Difference-Dedicated Configuration Interaction* (DDCI) y el análisis Valence Bond Ortogonal (OVB) de la función de onda del estado fundamental. Se han analizado principalmente dos aspectos: (i) la identificación del estado fundamental y la posición relativa de los estados más bajos en energía y (ii) la extensión de la transferencia de carga entre los fragmentos LM y O₂, que corresponde a la evaluación del peso de las distintas formas de transferencia de carga en la función de onda del estado fundamental con inclusión de correlación electrónica, en términos de configuraciones sin transferencia de carga LM(I)-O₂, de la forma superóxido

LM(II)-O₂⁻, en la que un electrón se transfiere formalmente de LM(I) a O₂, y de la forma peróxido LM(III)-O₂²⁻, en la que se transfieren formalmente dos electrones de LM(I) a O₂. Esta estrategia es especialmente adecuada para sistemas que presentan un carácter superóxido/peróxido intermedio, para los que las asignaciones experimentales concitan serias dudas.

El procedimiento seguido puede separarse en varios pasos. En el primero, se efectúan cálculos CASSCF exploratorios para seleccionar el espacio activo, CAS, y los estados candidatos a ser estudiados mediante los cálculos DDCI. La elección del CAS es un punto clave en cualquier estudio multireferencial. Entre los métodos disponibles, la mayoría de estudios utilizan procedimientos basados en Teoría de Perturbaciones hasta segundo orden, como CASPT2 o RASPT2. Para obtener resultados convergidos, estos métodos requieren espacios activos extensos que incluyen no sólo los orbitales del O₂ y 3*d* del metal, sino también una doble capa *d* para los átomos de metales de transición. Para sistemas con varios centros de metales de transición, estos CAS extendidos pueden representar un cuello de botella incluso al nivel CASSCF.

Este trabajo demuestra que puede escogerse el CAS de forma racional y reducirlo a los orbitales directamente implicados en la interacción entre el complejo LM y la molécula de O₂. Los resultados obtenidos para una serie de sistemas modelo LCu-O₂ mediante cálculos DDCI con estos CAS reducidos son comparables a los obtenidos mediante CASPT2 o RASPT2 basados en CAS

extendidos, tanto en lo que se refiere a la energía como a la descripción de la función de onda del estado fundamental. Además de los modelos $LCu-O_2$, se han estudiado diferentes complejos aplicando esta estrategia, modelizados a partir de la estructura cristalina de rayos X o de geometrías optimizadas cuando se disponía de ellas.

Recientemente, en la literatura se han descrito como peróxido y superóxido los aductos resultantes de la interacción entre el oxígeno molecular y complejos con ligando β -dicetiminato de cobre y níquel, respectivamente. El análisis de la naturaleza de la interacción, efectuado mediante cálculos DDCI seguidos de la lectura OVB de la función de onda del estado fundamental, revela que no hay diferencia sustancial entre los dos sistemas, ambos con marcado carácter superóxido, lo que está de acuerdo con el hecho de que los aductos $LCu-O_2$ y $LNi-O_2$ presentan distancias O-O similares y tensiones vibracionales O-O muy cercanas. Para reducir el coste computacional de los cálculos DDCI en estos sistemas, se truncó el conjunto de orbitales inactivos y virtuales una vez localizados a partir de un criterio topológico. Esta truncación reduce significativamente los espacios de Interacción de Configuraciones, sin pérdida de calidad en los resultados.

Se ha aplicado la misma estrategia al estudio del papel de ligandos macrocíclicos en la estructura electrónica de dos complejos biomiméticos $LNi-O_2$, $[(12-TMC)Ni-O_2]^+$ (12-TMC = 1,4,7,10-tetrametil-1,4,7,10-tetraazaciclo- dodecano) y $[(14-TMC)Ni-O_2]^+$ (14-TMC = 1,4,8,11-tetrametil-1,4,8,11- tetraazacicotetradecano).

El sistema con el ligando macrocíclico de 12 centros ha sido descrito como un peróxido de Ni(III) de coordinación *side-on*, mientras que el que contiene el ligando de 14 centros ha sido caracterizado como un superóxido de Ni(II) con coordinación *end-on*. Nuestros resultados evidencian la relación entre el efecto estérico del ligando macrocíclico, el modo de coordinación de O₂ y la extensión de la transferencia de carga entre Ni y O₂. El macrociclo de 12 centros favorece una coordinación *side-on*, un mayor solapamiento entre los orbitales 3d del Ni y π* de O₂ y, en consecuencia, una mayor transferencia de carga desde el fragmento LNi a la molécula de O₂. El análisis de la estructura electrónica del estado fundamental muestra un aumento del carácter de peróxido de la interacción Ni-O₂ en el complejo [(12-TMC)Ni-O₂]⁺, aunque el carácter de superóxido es dominante en ambos sistemas.

Finalmente, también hemos estudiado la reacción de transferencia de O₂ del complejo [(12-TMC)Ni-O₂]⁺ al [(14-TMC)Mn]²⁺, que tiene como productos [(12-TMC)Ni]²⁺ y [(14-TMC)Mn-O₂]²⁺. Esta reacción, de la que no existen precedentes, presenta una cinética de segundo orden con parámetros de activación ΔH[‡] = 49 kJ·mol⁻¹ y ΔS[‡] = -76 J·K⁻¹mol⁻¹, que sugiere un mecanismo en dos etapas en el que la primera, de carácter bimolecular, conduce al intermedio [(12-TMC)Ni-O₂-Mn(14-TMC)]³⁺ y se propone como la etapa limitante de la velocidad de reacción. El intermedio no se ha aislado y no hay trabajos teóricos previos sobre esta reacción. Se ha efectuado un estudio preliminar a nivel B3LYP incluyendo efectos de dispersión y del solvente, con

tratamiento explícito de los contraiones, que ha permitido caracterizar los puntos críticos del camino de reacción. Los resultados preliminares indican que la reacción puede tener lugar en dos superficies de energía potencial de diferente multiplicidad de espín (quintete o triplete) con barreras similares. Adicionalmente, se ha analizado la estructura electrónica de las especies que contienen O₂ para comparar la naturaleza de la interacción M-O₂ en los tres complejos [(12-TMC)Ni-O₂]⁺, [(14-TMC)Mn-O₂]⁺ y el intermedio [(12-TMC)Ni-O₂-Mn(14-TMC)]³⁺.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
ESTUDIO TEÓRICO DE LA INTERACCIÓN ENTRE OXÍGENO MOLECULAR Y COMPLEJOS BIOMIMÉTICOS
DE METALES DE TRANSICIÓN
Jhon Enrique Zapata Rivera
DL: T.981-2013

Summary

Mononuclear transition metal dioxygen adducts are key intermediates in the activation of O₂ by metalloenzymes and biomimetic compounds, with practical importance in industrial and biological oxidation reactions. The understanding of the mechanism of O₂ activation benefits of the efforts of synthetic chemistry which has provided numerous examples of mononuclear metal-O₂ biomimetic complexes. The assignment of the formal oxidation state of the metal and O₂ fragments in biological and biomimetic complexes is crucial for the characterization of the reactivity and functionality of these compounds. The peroxide/superoxide assignment is based on the EPR, resonance Raman, K-edge X-ray absorption spectra of the metal (M) and X-ray crystal structure. It is worth noticing that the assignment is not direct, but based on the comparison of the data of compounds with similar nature. O-O bond distances between 1.2-1.3 Å and O-O vibration frequencies in the range of 1050-1200 cm⁻¹ are assumed to correspond to superoxide species, while bond distances between 1.4-1.5 Å and frequencies in the range of 800-930 cm⁻¹ characterize the peroxide systems. The oxidation state of the metal atom is inferred from XAS data, where the pre-edge M 1s → 3d energy is compared with the data reported for a set of well-characterized M(II) compounds and M(III) if available. The same procedure is employed for EPR signals to establish the multiplicity of the ground state. This procedure faces some difficulties for systems where the O-O bond distance and vibration frequency values are in the middle of the two accepted ranges, that is, for systems presenting an intermediate superoxide/peroxide character, as well as for less common metal oxidation states, such as for ins-

tance Ni(III), where the absence of previous reports of XAS or EPR spectra precludes the comparison and univocal assignment. In this context, theoretical studies can provide useful insights for the analysis of the electronic structure, the relative stability of the low-lying states and the elucidation of the reaction mechanisms, provided that the multiconfigurational nature of their electronic structure is taken into account. This point has been previously noted in the works of relevant groups in the field and is the core of this thesis.

The present work deals with the theoretical study of the interaction between molecular O₂ and different transition metal biomimetic complexes (LM-O₂, M = Cu, Ni, Mn), by means of a computational strategy combining Difference-Dedicated Configuration Interaction (DDCI) calculations and an Orthogonal Valence Bond (OVB) analysis of the ground state wave functions. Two main aspects have been analyzed: (i) the identification of the ground state and the relative position of the low-lying states and (ii) the extension of the charge transfer between the LM and O₂ fragments. This corresponds to the evaluation of the weight of the different charge transfer forms in the correlated ground state wave function in terms of the LM(I)-O₂ no charge transfer configuration, LM(II)-O₂⁻ superoxide form, where one electron has been formally transferred from LM(I) to O₂, and LM(III)-O₂²⁻ peroxide form, where two electrons have been formally transferred from LM(I) to O₂. This strategy is particularly suited for systems presenting an intermediate superoxide/peroxide character, where the experimental assignments raise serious doubts.

Our procedure can be separated in several steps. In the first one, exploratory CASSCF calculations have been performed to select the active space, CAS, and the candidate states to be evaluated by means of the DDCI calculations. The choice of the CAS is a key point in any multireference approach. Among the available methods, most of the reported studies make use of approaches based on second order Perturbation Theory such as CASPT2 or RASPT2. These approaches require an extended active space including not only the O₂ and 3*d* metal orbitals, but also a double *d* shell for the transition metal atoms in order to obtain converged results. For systems with several transition metal centers, the use of these extended CAS can represent a bottleneck even at the CASSCF level.

This work shows that it is possible to choose the CAS in a rational way and reduce it to only those orbitals directly involved in the interaction between the LM complex and the O₂ molecule. The results obtained for a set of model LCu-O₂ systems at DDCI level with these reduced CAS are comparable to the CASPT2 or RASPT2 results based on extended CAS, both in energy and in the description of the ground state wave function. Beside the LCu-O₂ model systems, different complexes have been studied by means of this strategy, modeled from the X-ray crystallographic structure or from the optimized geometries when available.

The adducts resulting from the interaction between molecular oxygen and β -diketiminato-copper and nickel complexes have

been recently described in the literature as peroxo and superoxo complexes, respectively. The nature of the interaction, analyzed by means of DDCI calculations and the orthogonal valence bond reading of the ground state wave function reveal that there is no substantial difference between these systems. Both present a marked leading superoxide nature, which is in line with the fact that LCu-O_2 and LNi-O_2 adducts present similar O-O distances and quite close O-O stretching vibration modes. In order to reduce the computational cost of the DDCI calculations for these two systems, the set of inactive occupied and virtual MOs is truncated once localized, following a topological criterion. This truncation significantly reduces the size of the CI spaces but without loss of accuracy.

The same strategy has been applied to the study of the impact of macrocyclic ligands on the electronic structure of two LNi-O_2 biomimetic adducts, $[(12\text{-TMC})\text{Ni-O}_2]^+$ (12-TMC = 1,4,7,10-tetramethyl-1,4,7,10-tetraazacyclo-dodecane) and $[(14\text{-TMC})\text{Ni-O}_2]^+$ (14-TMC = 1,4,8,11-tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane). The system containing the 12-membered macrocyclic ligand has been experimentally described as a side-on nickel(III)-peroxo complex, while the 14-membered one has been characterized as an end-on nickel(II)-superoxide. Our results put in evidence the relationship between the steric effect of the macrocyclic ligand, the O_2 coordination mode and the charge transfer extent between the Ni center and the O_2 molecule. The 12-membered macrocyclic ligand favors a side-on coordination, a most efficient overlap between Ni $3d$ and $\text{O}_2 \pi^*$ orbitals and,

consequently, a larger charge transfer from the LNi fragment to O₂ molecule. The analysis of the ground state electronic structure shows an enhancement of the peroxide nature of the Ni-O₂ interaction for [(12-TMC)Ni-O₂]⁺, although a dominant superoxide character is found for both systems.

Finally, we have also studied the reaction where the [(12-TMC)Ni-O₂]⁺ complex transfers the bounded O₂ molecule to the [(14-TMC)Mn]²⁺ complex, to afford the [(12-TMC)Ni]²⁺ and [(14-TMC)Mn-O₂]⁺ complexes. This unprecedented reaction presents a second order kinetics with activation parameters of $\Delta H^\ddagger = 49 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ and $\Delta S^\ddagger = -76 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1}$, which suggests that a two-step mechanism is operating, where the bimolecular formation of the intermediate [(12-TMC)Ni-O₂-Mn(14-TMC)]³⁺ is suggested to be the rate-determining step. The intermediate has not been isolated, and there is no previous theoretical works dealing with this reaction. A preliminary study has been performed at the B3LYP level, where the critical points have been characterized including dispersion and solvent effects and the explicit treatment of the counterions. This study corroborates the suggested two-step mechanism, with the formation of the intermediate as the rate-determining step. The preliminary results indicate that the reaction can proceed through two potential energy surfaces with different spin multiplicity (quintet or triplet) but with similar barriers. Additionally, the electronic structure of all the complexes containing dioxygen has been analyzed, to compare the nature of the M-O₂ interaction in the three different complexes [(12-TMC)Ni-O₂]⁺, [(14-TMC)Mn-O₂]⁺ and the in-

termediate [(12-TMC)Ni-O₂-Mn(14-TMC)]³⁺.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
ESTUDIO TEÓRICO DE LA INTERACCIÓN ENTRE OXÍGENO MOLECULAR Y COMPLEJOS BIOMIMÉTICOS
DE METALES DE TRANSICIÓN
Jhon Enrique Zapata Rivera
DL: T.981-2013

Conclusions

The aim of this work is the theoretical study of the interaction between molecular oxygen and biomimetic complexes of different transition metals (Cu, Ni, Mn), LM(I). Two different aspects have been focused: the analysis of the electronic structure of the resulting adducts and the evaluation of the lower states relative energies in the different complexes. A multiconfigurational strategy has been used, based on DDCI calculations and on the localization of the active orbitals allowing an orthogonal Valence Bond analysis of the wave function. For very large Configuration Interaction spaces, inactive and virtual orbitals truncation techniques have been applied to efficiently reduce computation requirements. The results have led to the following conclusions.

1. In DDCI calculations, small active spaces limited to metal $3d$ and $O_2 \pi^*$ orbitals implied in the interaction can be used with good quantitative results. The variational treatment of the external electron correlation allows on one hand to include in the CI space the most relevant physical contributions and on the other to modify the relative weight of CAS configurations by the effect of this correlation. Specifically, the inclusion in the complementary space of radial correlation of $3d$ electrons associated to $3d \rightarrow 4d$ excitations makes unnecessary to include $4d$ orbitals in the active space, even if these orbitals must in general be included in perturbative calculations such as CASPT2 or RASPT2. Consequently the active spaces are in general considerably smaller and can be limited to the minimal CAS, in most of

the systems without including doubly occupied metal $3d$ orbitals.

2. The high computational cost of DDCI calculations can be efficiently reduced by applying localization techniques to inactive and virtual orbitals not involved in the metal-oxygen interaction. The CI space can be reduced by freezing these localized orbitals without loss of quality of the lowest part of the spectrum and of the wave function description.
3. Localization of active orbitals gives almost pure metal fragment $3d$ and $O_2 \pi^*$ orbitals and makes possible a direct reading of the wave function in terms of metal oxidation states and neutral O_2 , superoxide O_2^- and peroxide O_2^{2-} forms.
4. The LCu- O_2 models studied to validate the calculation procedure show that the present strategy provides results of very good quality, comparable to those given by very large active spaces in CASPT2. The seven models exhibit a superoxide dominant form. In the five models with monodentate ligands, the triplet state in end-on coordination is the most stable form, while side-on coordination is preferred in the two models with bidentate ligands and with shorter Cu- O_2 distances. This coordination stabilizes the singlet state which becomes the ground state or is practi-

cally degenerate with the triplet.

5. The wave function analysis, both at CASSCF and DDCI levels, shows that the superoxide form is also dominant in complexes reproducing synthetic copper adducts, in end-on and in side-on coordinations.
6. In general, copper and nickel biomimetic complexes with O₂ end-on coordination have high spin ground states, triplet for copper and quartet for nickel adducts. In these systems, the adduct is a superoxide, in agreement with experiment.
7. Adducts of copper and nickel complexes with β -diketiminato ligand with side-on coordination have low spin ground state, singlet and doublet, respectively, with strong multiconfigurational character. The doublet state in the nickel adduct results of the antiferromagnetic interaction of the triplet state of the metal and the doublet of the superoxide O₂⁻ fragments. Both complexes exhibit a superoxide dominant character, with little influence of the metal in the charge transfer. These results are in agreement with the assignment of a superoxide structure to the nickel adduct but are in contrast with the attribution of a peroxide structure to the copper one. The assignment is based on the comparison of the O-O bond length and stretching frequency in a series of similar compounds, where the peroxide charac-

ter is related to very low frequencies and long distances, although these parameters are very similar for both complexes.

8. The study of nickel adducts with macrocyclic ligands of different sizes shows that the steric hindrance is responsible of the different coordination, side-on for $[(12\text{-TCM})\text{Ni-O}_2]^+$, end-on for $[(14\text{-TMC})\text{Ni-O}_2]^+$, which is the real cause of the different spin state of the adduct, a doublet or a quartet state, respectively and of the charge transfer extent. The wave function analysis shows a practically pure superoxide character for the end-on adduct, in agreement with the experimental assignment, and a dominant character of this oxidation state with a small weight of peroxide for the side-on adduct. This last result is in contrast with the assignment as peroxide of the side-on complex, even if the O-O stretching frequency is higher than in the β -diketiminato Ni adduct, which is considered as a superoxide.
9. Indirect assignments of the metal oxidation state and of the superoxide/peroxide character based on the comparison of experimental data, such as O-O stretching frequencies and bond lengths or XPS transitions, in a series of compounds face difficulties for intermediate values between the two accepted ranges and can lead to contradictory interpretations.

10. The preliminary study of the oxygen transfer reaction between the $[(12\text{-TMC})\text{Ni-O}_2]^+$ and $[(14\text{-TMC})\text{Mn}]^{2+}$ complexes, performed at the B3LYP level, confirms the mechanism proposed from the kinetic study at low temperature, concluding a two-step mechanism, with a rate-determining bimolecular first step giving an unstable intermediate evolving to the products. These products result from the complete transfer of O_2^- to the manganese complex. The DD-CI wave function analysis of the reaction product $[(14\text{-TMC})\text{Mn-O}_2]^+$ shows a dominant superoxide character, although the peroxide character is not negligible in this case.

Publications

1. *O₂ transfer mechanism between [(12-TMC)Ni]²⁺ and [(14-TMC)Mn]²⁺ biomimetic complexes*, J. Zapata-Rivera, D. G. Liakos, F. Neese, R. Caballol, C. J. Calzado. 2013, *In preparation*.
2. *Cu-O₂ bond breaking induced by selected wavelength excitation of a copper(II)-superoxo complex: laser flash-photolysis experiments and theoretical studies* C. Saracini, D. G. Liakos, J. Zapata-Rivera, F. Neese, G. J. Meyer, K. D. Karlin. *J. Am. Chem. Soc.* 2013, *Submitted*.
3. *The role of macrocyclic ligands in the peroxo/superoxo nature of Ni-O₂ biomimetic complexes*, J. Zapata-Rivera, R. Caballol, C. J. Calzado, *J. Comput. Chem.* 2012, **33**, 1407.
4. *Comparing the peroxo/superoxo nature of the interaction between molecular O₂ and β-diketiminato-copper and nickel complexes*, J. Zapata-Rivera, R. Caballol, C. J. Calzado, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2011, **13**, 20241.
5. *Electronic structure and relative stability of 1:1 Cu-O₂ adducts from Difference-Dedicated Configuration Interaction*

calculations, J. Zapata-Rivera, R. Caballol, C. J. Calzado,
J. Comput. Chem. 2011, **32**, 1144.