

Università degli Studi della Calabria

Tesi di Dottorato di Ricerca in
Metodologie Chimiche Inorganiche (XX ciclo)

AREA 03 – Scienze Chimiche, SSD-CHIM03/Chimica generale ed inorganica

**Strategie di Attivazione di Molecole Attraverso
l'Uso di Catalizzatori Metallici**

Dr.ssa Francesca Rondinelli

Supervisore

Ch.ma Prof.ssa Marirosa Toscano

Coordinatore

Ch.mo Prof. Nino Russo

A.A. 2006-2007

Indice

Indice.....	1
Introduzione	5
Capitolo 1 – Catalisi: Aspetti Microscopici, Mesoscopici e Macroscopici.	8
1.1 Processi catalitici: dall'alchimia alla chimica, dall'empirismo alla scienza.....	8
1.2 La Nascita della Catalisi Ambientale.....	8
1.2.1 Peculiarità della Catalisi Eco-Compatibile.....	9
1.2.2 La Problematica dei Gas Serra.	10
1.2.3 L'Anidride Carbonica: Problematiche Legate Al Riscaldamento Planetario e Possibilità di Conversione Chimica.....	11
1.2.4 Il Contributo dell'Ossido Nitroso al Deterioramento dell'Ozono Stratosferico ed al <i>Global Warming</i>	15
1.3 Il Concetto Moderno di Catalisi.....	17
Bibliografia.....	21
Capitolo 2 – La Teoria del Funzionale della Densità.....	23
2.1 Chimica Quantistica e Chimica Computazionale: Cenni Storici.....	23
2.2 L'Approssimazione di Born-Hoppenheimer e il Problema Elettronico.....	25
2.3 L'approssimazione di Hartree-Fock.....	27
2.4 La Densità Elettronica.....	30
2.5 $\rho(\vec{r})$ come Variabile Fondamentale.....	33
2.6 I Teoremi di Hohenberg e Kohn.	34
2.6.1 Il Primo Teorema di Hohenberg e Kohn.	34
2.6.2 Il Secondo Teorema di Hohenberg e Kohn.	38
2.7 L'Approccio di Kohn e Sham.	39
2.7.1 Le Equazioni di Kohn e Sham.	40
2.7.2 L'Energia di Scambio e Correlazione nel Modello di Hartree Fock e nell'Approccio di Kohn e Sham.	43

2.7.3	La Ricerca di Funzionali di Scambio e Correlazione	
Approssimati.....		44
2.7.4	L'Introduzione dei Funzionali Ibridi.....	46
Bibliografia.....		48
Capitolo 3 – Trattazione Teorica dei Cammini di Reazione e <i>Two-State</i>		
<i>Reactivity</i>		49
3.1	Caratterizzazione delle Superfici di Energia Potenziale.....	49
3.1.1	Rappresentazione grafica delle PES.....	50
3.1.2	Identificazione dei Minimi e delle Strutture Transienti.....	53
3.2	Il Fenomeno della <i>Two-State Reactivity</i>	54
3.2.1	Caratteristiche dei Sistemi Chimici Interessati dalla TSR.....	57
3.3	Attivazione dell'Anidride Carbonica per Mezzo di Cationi	
Metallici ed Ossidi Monocationici: Analisi Teorica.....		59
3.3.1	Eventi Reattivi tra il Diossido di Carbonio e le Specie Zr^+	
e ZrO^+ (Articolo I).....		60
3.3.1 (a).	Determinazione degli Stati Elettronici delle Specie	
Metalliche.....		62
3.3.1 (b).	Attivazione dell'Anidride Carbonica Mediante Zr^+	63
3.3.1 (c).	Attivazione dell'Anidride Carbonica Mediante ZrO^+	65
3.3.2	Interazione tra la CO_2 ed i Cationi Nb^+ e NbO^+ : Un Caso di	
<i>Two-State Reactivity</i> (Articolo II).....		69
3.3.2 (a).	Determinazione degli Stati Elettronici delle Specie	
Metalliche.....		70
3.3.2 (b).	<i>Path</i> (a): Attivazione dell'Anidride Carbonica Mediante	
Nb^+		70
3.3.2 (c).	<i>Path</i> (b): Attivazione dell'Anidride Carbonica Mediante	
NbO^+		73
3.3.3	Il Processo di Riduzione dell'Anidride Carbonica Mediante Y^+	
ed YO^+		75
3.3.3 (a).	Determinazione degli Stati Elettronici delle Specie	
Metalliche.....		75
3.3.3 (b).	<i>Path</i> (a): Attivazione dell'Anidride Carbonica Mediante	
Y^+		77

3.3.3 (c). <i>Path</i> (b): Attivazione dell'Anidride Carbonica Mediante YO ⁺	81
3.3.4 Eventi Reattivi Bimolecolari tra Mo ⁺ ed MoO ⁺ e l'Anidride Carbonica.....	84
3.3.4 (a). Energetica dei Cationi di Molibdeno: <i>Ground State</i> e Stati Elettronici ad Energia più Elevata.	85
3.3.4 (b). Conversione dell'Anidride Carbonica in CO in Presenza di Mo ⁺	86
3.3.4 (c). Cammini di Reazione Derivanti dall'Interazione tra il Monocatione MoO ⁺ ed il Diossido di Carbonio.....	89
3.4 Riduzione dell'Ossido Nitroso Mediante Monossido di Carbonio: Investigazione Teorica dell'Attività Catalitica di Alcuni Cationi Metallici.	91
3.4.1 Origine della Differente Efficienza Catalitica dei Monocationi di Ferro e Manganese nella Riduzione dell'Ossido Nitroso Mediante il Monossido di Carbonio (Articolo III).....	94
3.4.1 (a). Meccanismi di Reazione Indotti dal Fe ⁺	95
3.4.1 (b). Inattività Catalitica di Mn ⁺	97
3.4.2 Ruolo Catalitico di Ge ⁺ e Se ⁺ nell'Attivazione di N ₂ O in Presenza del Monossido di Carbonio (Articolo IV).	99
3.4.2 (a). Analisi del Meccanismo di Reazione Mediato dal Monocatione di Germanio.	99
3.4.2 (b). Two-State Reactivity nel Processo Assistito dal Se ⁺	102
Bibliografia.....	106
Capitolo 4 – Click Chemistry.....	110
4.1 Oltre la Chimica del Carbonile per la Formazione di Connessioni Eteroatomiche.....	110
4.2 Click Reactions.	111
4.2.1 Cicloaddizione 1,3-Dipolare di Huisgen.....	112
4.3 Cicloaddizione (2+3) di Alchini ed Azidi Catalizzata da Ru(II): Investigazione Teorica del Meccanismo di Reazione (Manoscritto).	115
4.3 (a). Valutazioni Energetiche Preliminari.....	115
4.3 (b). Meccanismo di Reazione Proposto.....	119
Bibliografia.....	123

Articolo I	125
Articolo II.....	126
Articolo III.....	127
Articolo IV	128
Manoscritto.....	129
<i>Ringraziamenti</i>	130

Introduzione

Tra le branche della chimica fisica, la catalisi riveste un ruolo di primaria importanza perché è strettamente correlata all'industria chimica. Oltre alle poliedriche caratteristiche connesse alle altre discipline scientifiche, la catalisi è coinvolta in misura maggiore nella risoluzione dei problemi industriali posti dalla società. Di fatto, l'innovazione scientifica apportata da essa può essere descritta come il risultato dell'interazione tra la richiesta sociale e lo sviluppo scientifico. Oggi, dopo quasi un secolo dall'origine della catalisi industriale, un numero molto esiguo di processi chimici è condotto senza l'aggiunta di un catalizzatore. È interessante notare che, sia a livello di produzione di materie chimiche su larga scala che di pura ricerca scientifica, il progredire della catalisi è legato allo studio dei sistemi catalitici, da quelli omogenei a quelli eterogenei, mediante un approccio di tipo molecolare. In tale scenario di interazione dinamica tra scienza e tecnologia, ai metodi di chimica computazionale, resi applicabili dalla potenza di calcolo e dai nuovi strumenti *hardware* oggi disponibili, è demandato il compito di colmare il *gap* tra conoscenze macroscopiche e microscopiche. I moderni approcci quantomeccanici consentono lo studio accurato di sistemi chimici che riproducono i modelli atomistici proposti per i siti cataliticamente reattivi. La chimica computazionale risulta essere uno strumento molto potente per determinare le barriere di attivazione e lo stadio cineticamente determinante di un evento reattivo e consente dunque di analizzare e confermare ipotesi di meccanismi sulla base di evidenze sperimentali. Un adeguato tipo di approccio teorico consente quindi di razionalizzare le differenti attività delle specie catalitiche in esame. Oltre ad informazioni cinetiche a livello mesoscopico, l'analisi teorica è essenziale per determinare altri importanti aspetti connessi all'evento reattivo in presenza di un catalizzatore, come la regioselettività o l'aumento della resa. L'investigazione teorica è l'unico strumento mediante il quale ottenere informazioni sulla superficie di energia potenziale relativa ad un profilo di reazione. Difatti, mentre le geometrie di reagenti e prodotti in genere possono essere ottenute usando una vasta gamma di tecniche spettroscopiche, non è possibile ottenere informazioni sperimentali dettagliate che consentano di delucidare un percorso reattivo. In particolare, ai fini dell'analisi di processi

catalizzati, non vi sono tecniche che consentano di caratterizzare sperimentalmente le strutture transienti, ovvero i massimi energetici locali presenti sulla superficie di energia potenziale. Le energie di attivazione, ovvero le energie delle strutture transienti calcolate rispetto a quelle dei reagenti, possono essere ottenute da misure cinetiche secondo la teoria dello stato di transizione, mentre delle informazioni strutturali qualitative possono essere estrapolate dagli effetti isotopici cinetici o dalla determinazione delle entropie di attivazione. Tuttavia, l'unico strumento che consente di ottenere le geometrie degli stati di transizione è l'analisi chimica a livello teorico.

I metodi computazionali possono anche essere utilizzati per caratterizzare intermedi reattivi con un tempo di vita breve, corrispondenti a minimi locali poco profondi sulla superficie di energia potenziale in esame. Oltre a determinare se una certa struttura corrisponde a un minimo locale, dunque a un intermedio stabile, o ad uno stato di transizione, ovvero ad un punto di sella lungo la superficie di energia potenziale, l'investigazione teorica di un profilo di reazione consente di definire qual è il percorso che conduce dai reagenti ai prodotti passando attraverso le strutture transienti a più bassa energia. È quindi possibile determinare il *path* di reazione favorito per il meccanismo in esame.

Le reazioni catalizzate da metalli, in particolare da metalli di transizione, hanno da sempre suscitato molto interesse in ambito scientifico per le innumerevoli applicazioni in processi di sintesi e in meccanismi di rilevanza industriale. Fin dai tempi di Friedel e Crafts era infatti noto che le molecole di substrato coordinate a complessi metallici acquisivano nuove proprietà. Gli eventi reattivi in cui sono coinvolte specie metalliche sono fondamentali in processi termodinamicamente favoriti perché accelerano la reazione aprendo un canale a più bassa energia di attivazione, che spesso presenta una inversione dello *spin*. La possibilità di prevedere l'evoluzione di eventi reattivi di questo tipo facendo ricorso a tecniche computazionali risulta essenziale, principalmente nei casi in cui i risultati sperimentali sono difficili da ottenere. Tra le moderne tecniche computazionali, la teoria del funzionale della densità (DFT) è particolarmente adeguata per esplorare il meccanismo cinetico e le proprietà termodinamiche dei processi catalitici e costituisce uno strumento molto utile per il *design* razionale di nuovi catalizzatori. Benché calcoli teorici condotti a livello *Density Functional*

possano sottostimare le interazioni deboli di legame, come le forze di van der Waals, consentono generalmente di ottenere una descrizione migliore e più affidabile delle geometrie e delle energie relative di sistemi contenenti metalli di transizione rispetto a metodi di tipo Hartree-Fock o MP2. Negli ultimi anni, i funzionali DFT ibridi, come B3LYP e B3P86, che includono il termine di scambio esatto di Hartree-Fock, sono diventati lo strumento computazionale dominante per trattare reazioni che coinvolgono metalli di transizione a causa delle loro caratteristiche di efficienza ed accuratezza.

Poiché la correlazione elettronica è trattata mediante il funzionale di scambio e correlazione piuttosto che mediante l'eccitazione elettronica come nei metodi *ab initio* convenzionali, i metodi DFT sono meno sensibili all'utilizzo di diversi set di funzioni di base. Dato che molte proprietà chimiche e fisiche richiedono calcoli energetici estremamente accurati, è possibile effettuare dei calcoli DFT aggiuntivi per apportare delle correzioni. Oltre alla usuale *Zero Point Correction*, è a volte necessario includere i contributi derivanti da effetti termici o da energie di solvatazione. Dopo aver scelto l'adeguato protocollo computazionale per l'analisi del profilo di reazione in esame, variando il metallo presente nel catalizzatore, i legandi e i sostituenti, ed esaminando le strutture elettroniche delle specie coinvolte nella reazione, è possibile esplorare i fattori che contribuiscono alla reattività chimica e alla selettività.

Nel presente lavoro di tesi, come verrà ampiamente discusso nei capitoli successivi, sono stati analizzati a livello *Density Functional* differenti meccanismi di reazione catalizzati da cationi o complessi metallici. Tra questi, sono stati investigati dei processi di attivazione di alcuni gas inquinanti e l'attività catalitica di complessi metallici nell'ambito di interessanti processi di *click chemistry*. In particolare, sono stati analizzati l'attivazione dell'anidride carbonica per mezzo delle specie Zr^+ e ZrO^+ , Nb^+ e NbO^+ , Y^+ e YO^+ , la riduzione catalitica dell'ossido nitroso in presenza di monossido di carbonio per mezzo di cationi di metalli di transizione ed elementi dei gruppi principali e, infine, l'efficienza di complessi di Ru(II) nel catalizzare la formazione di 1,2,3-triazoli mediante la cicloaddizione di alchini e azidi organiche.

Capitolo 1 – Catalisi: Aspetti Microscopici, Mesoscopici e Macroscopici.

1.1 Processi catalitici: dall'alchimia alla chimica, dall'empirismo alla scienza.

È trascorso quasi un secolo dalla nascita della catalisi basata sull'innovazione tecnologica e sulla ricerca di nuovi processi chimici. Per giungere allo stadio odierno e per poter essere applicata a livello industriale, questa scienza ha attraversato un lungo periodo di evoluzione che pone le sue radici in epoche molto remote.

Si possono cronologicamente tracciare quattro ere dell'evoluzione dei processi catalitici: il primo periodo è volto al termine nel 1853 con le osservazioni condotte da Berzelius e l'introduzione della definizione di catalisi¹ [1,2], il secondo ha visto la scoperta di nuovi processi chimici catalizzati in concomitanza con il sorgere di una nuova prospettiva degli eventi reattivi, il terzo è stato segnato dalla nascita della catalisi industriale ed infine il quarto è stato contraddistinto da fondamentali applicazioni dei meccanismi catalitici e dalla loro implementazione su larga scala tra il 1918 ed il 1945.

1.2 La Nascita della Catalisi Ambientale.

Dagli anni Settanta fino ai nostri giorni, le innovazioni catalitiche sono il frutto del connubio tra la *driving force* ambientale [3], l'integrazione tra scienza e nuove tecnologie e l'applicazione dei metodi di chimica computazionale resa

¹ Le affermazioni di Berzelius, che segnarono una nuova era per la scienza della catalisi, recitano: “È dimostrato che molti corpi, semplici e composti, sia allo stato solido che disciolti, hanno la proprietà di esercitare un'influenza completamente diversa dall'affinità chimica ordinaria, mediante la quale producono un cambiamento senza che sia necessario che vi prendano parte. È questa una nuova forza nella natura organica [non] indipendente dalle relazioni elettrochimiche della materia ... La chiamerò **forza catalitica** dei corpi, e **catalisi** la decomposizione che essa produce.”

possibile dall'avvento dei *supercomputers*. Lo sviluppo di sistemi computazionali efficienti ha consentito al *modeling* matematico ed alla chimica teorica di apportare significativi contributi alla realizzazione di nuovi sistemi catalitici. I temi di chimica ambientale sono oggi di grande attualità e negli ultimi decenni, il deleterio impatto dei gas di scarico sullo stato di salute del nostro pianeta è stato oggetto di accese discussioni e ha portato ad accordi e protocolli internazionali tra i Paesi industrializzati.

Fenomeni di questo tipo hanno condotto alla nascita della catalisi ambientale, disciplina che comprende le tecnologie catalitiche volte alla riduzione di emissioni di composti dannosi per l'ambiente.

In dettaglio, questa branca eco-compatibile della catalisi si occupa principalmente di metodi mirati al controllo delle emissioni automobilistiche, alla rimozione di ossidi di azoto da fonti stazionarie, alla conversione di derivati dello zolfo e COV², al trattamento di rifiuti solidi e liquidi, alla conversione e all'abbattimento di gas serra.

Oltre a dare impulso alla realizzazione di nuovi metodi per fornire soluzioni concrete alle moderne problematiche ambientali, questo ramo della catalisi ha anche rappresentato una eccellente opportunità di *marketing*. Sono infatti molteplici le applicazioni che hanno avuto risonanza sulla scena dell'industria mondiale.

1.2.1 Peculiarità della Catalisi Eco-Compatibile.

Vi sono alcuni aspetti che differenziano la catalisi ambientale da altri rami della catalisi. Diversamente dall'utilizzo di catalizzatori mirato alla produzione chimica, nell'ambito di tale disciplina le condizioni di reazione non possono essere adattate a massimizzare la conversione o la selettività, ma devono soddisfare il requisito principale di innocuità ambientale. Fondamentalmente, la catalisi "verde" promuove un uso più attento delle risorse, uno sviluppo sostenibile ed il miglioramento della qualità della vita e dell'ambiente.

² L'acronimo COV indica i composti organici volatili, ovvero quel complesso di sostanze comprendenti gli idrocarburi e i loro derivati che evaporano con facilità.

La realizzazione di processi di chimica “verde” è spesso una sfida per i chimici perché i catalizzatori eco-compatibili operano in condizioni di reazione estreme, come temperature molto elevate o particolarmente basse, in presenza di veleni non eliminabili o in soluzioni superdiluite. Per rispettare il vincolo di inoffensività ambientale, non di rado è necessario lavorare efficientemente in ambienti di reazione dalla eterogenea composizione delle materie prime e nei quali la conversione dei prodotti è estremamente rapida.

In conseguenza di ciò, nuovi tipi di approcci sono stati investigati per risolvere problemi specifici. Tale area costituisce pertanto uno stimolo per le altre branche della chimica e per l'introduzione di nuovi materiali e tecnologie.

1.2.2 La Problematica dei Gas Serra.

Con la terminologia *effetto serra* e *riscaldamento globale* si fa riferimento all'aspettativa che la temperatura media globale dell'aria aumenti di alcuni gradi in conseguenza della considerevole immissione nell'atmosfera di sostanze gassose responsabili di questo fenomeno, genericamente definite *gas serra*. Gli scienziati ritengono che il riscaldamento su scala planetaria sia in atto da molto tempo e abbia provocato l'aumento di circa due terzi di grado centigrado della temperatura media globale verificatosi fin dal 1860.

Da un punto di vista previsionale, la complessità del *global warming*, originato da molteplici fattori, non consente la formulazione di modelli quantitativi esatti o comunque caratterizzati da una elevata affidabilità. Non è pertanto nota l'esatta scala temporale dei futuri incrementi della temperatura terrestre, ma si stima che nei prossimi decenni si assisterà ad un significativo riscaldamento dell'aria.

Se consideriamo l'entità del fenomeno in epoche storiche recenti, i dati indicano che la temperatura del pianeta ha subito un aumento nel ventesimo secolo, in netto contrasto con la tendenza ad un graduale raffreddamento verificatasi negli ultimi 900 anni del millennio. Le analisi statistiche stimano che la velocità media del mutamento climatico durante gli ultimi venticinque anni è risultata pari a 2 °C per secolo [4].

I dettagli fenomenologici relativi alle fluttuazioni termiche dell'aria sono ben note. Da un punto di vista fisico, la Terra emette energia come qualsiasi altro

corpo caldo. In particolare, la quantità di energia emessa dal pianeta deve eguagliare quella assorbita in modo che la temperatura rimanga costante. L'energia emessa consiste di lunghezze d'onda comprese tra 4 e 50 μm e fa parte della regione dell'infrarosso termico. Alcuni gas presenti nell'aria possono assorbire radiazioni di lunghezze d'onda comprese nella regione IR, limitando la dispersione nello spazio di tutta la radiazione proveniente dall'atmosfera e dalla superficie terrestre. L'energia assorbita dai gas serra viene quindi riemessa in tutte le direzioni in modo casuale ed una parte ritorna sulla superficie terrestre, dove viene riassorbita andando a riscaldare nuovamente la superficie e l'aria. Proprio il fenomeno del ritorno della radiazione infrarossa sul nostro pianeta costituisce l'effetto serra e consente alla sua superficie di mantenere una temperatura media di $+15\text{ }^{\circ}\text{C}$ anziché $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$, condizione termica che si avrebbe in assenza di gas capaci di assorbire una porzione di radiazioni IR nell'atmosfera.

L'insieme di eventi naturali che abbiamo appena descritto ha degli effetti benefici sul clima del nostro pianeta. Tuttavia l'aumento dei gas presenti in tracce nell'atmosfera innalza la temperatura media terrestre ad un valore maggiore di $+15\text{ }^{\circ}\text{C}$: questo fenomeno è la causa del *global warming* e viene definito *aumento dell'effetto serra* o *riscaldamento globale artificiale*, per distinguerlo dal fenomeno naturale in atto da millenni che abbiamo descritto sopra.

I principali gas che costituiscono l'atmosfera, ovvero N_2 , O_2 ed Ar, non sono in grado di assorbire la radiazione infrarossa³. Tra i principali gas serra è possibile annoverare il metano, l'anidride carbonica, gli ossidi di azoto ed i clorofluorocarburi o CFC. La CO_2 e l' NO_2 , in particolare, costituiscono un notevole fattore di rischio per l'aumento di temperatura del nostro pianeta.

1.2.3 L'Anidride Carbonica: Problematiche Legate Al Riscaldamento Planetario e Possibilità di Conversione Chimica.

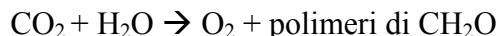
Le molecole di anidride carbonica attualmente presenti nell'aria assorbono circa metà della radiazione infrarossa termica emessa nella regione compresa tra i

³ La luce viene assorbita più facilmente quando la sua frequenza è la stessa di quella caratteristica di alcuni modi normali di vibrazione degli atomi costituenti la molecola.

14 e i 16 μm , insieme ad una porzione non trascurabile delle radiazioni IR di lunghezze d'onda comprese nelle regioni tra i 12 e i 14 e tra i 16 ed i 18 μm . Il riscaldamento dell'aria dovuto ad una eccessiva immissione di anidride carbonica nell'atmosfera è pertanto considerevole. I rilevamenti effettuati sull'aria racchiusa in campioni di ghiaccio prelevati da ghiacciai perenni indicano che la concentrazione della CO_2 nell'atmosfera nel periodo preindustriale era circa pari a 280 ppm. All'inizio del ventesimo secolo, la presenza dell'anidride carbonica aveva subito un aumento di circa un terzo, raggiungendo il valore di 373 ppm.

In realtà, le fluttuazioni stagionali della concentrazione di tale gas sono di natura ordinaria e derivano dalla crescita della vegetazione in primavera ed in estate. In questi periodi dell'anno, una elevata quantità di CO_2 viene sottratta all'aria, mentre in autunno ed in inverno la decomposizione biologica dei tessuti vegetali restituisce il biossido di carbonio precedentemente utilizzato.

Il processo che, nella stagione mite, estrae dall'aria una grande quantità di anidride carbonica è la fotosintesi clorofilliana, che opera la seguente conversione chimica:



I polimeri di CH_2O indicano genericamente qualsiasi fibra vegetale, in particolare la cellulosa. L'anidride carbonica rimane inglobata in questa forma polimerica⁴.

Il considerevole contributo dell'uomo all'aumento esponenziale della concentrazione atmosferica di CO_2 è dovuto all'utilizzo dei combustibili fossili, quali carbone, petrolio e gas naturale. Si tratta di fonti energetiche formatesi in ere passate, in seguito alla copertura della materia animale e vegetale da parte di depositi geologici, prima che se ne verificasse il completo degrado ad opera dei processi ossidativi in presenza di aria. In media, l'emissione annua pro capite di CO_2 nei paesi industrializzati raggiunge il ragguardevole valore di cinque tonnellate. Una parte di queste emissioni per persona proviene da fonti definite dirette, ovvero dai gas di scarico dei motori degli autoveicoli e dagli scarichi degli impianti di riscaldamento domestici alimentati a combustibile fossile. Le restanti

⁴ La quantità di carbonio racchiusa nei polimeri di CH_2O viene definita *carbonio fissato*.

emissioni, classificate come indirette, provengono dalla realizzazione di qualsiasi altro processo nell'ambito dell'economia di un paese industrializzato. Un'altra fonte antropogenica di biossido di carbonio è la deforestazione attuata mediante incendi per la creazione di nuovi terreni agricoli. Circa un quarto delle immissioni di anidride carbonica nell'atmosfera ha origine da questa azione compiuta dall'uomo.

Un altro fattore che determina la nocività del biossido di carbonio è il suo tempo di permanenza nell'atmosfera. A differenza di molti altri gas, infatti, esso non è soggetto ad una scomposizione chimica o fotochimica ed in media, dopo alcuni anni dall'immissione nell'aria, il destino di una molecola di CO₂ è quello di sciogliersi in acque superficiali o di venire assorbita da una pianta in crescita. Una sostanziale quantità di anidride carbonica, tuttavia, viene continuamente immessa nell'aria. Pertanto, le vie di eliminazione citate costituiscono solo un pozzo temporaneo per il gas. L'unico pozzo permanente per le molecole di CO₂ è la deposizione nelle profondità delle acque oceaniche, nelle quali precipitano come carbonato di calcio. Non si tratta tuttavia di una via di eliminazione efficace perché il processo di mescolamento tra le acque marine superficiali e quelle più profonde è estremamente lento. Soltanto dopo alcune centinaia di anni il biossido di carbonio disciolto in superficie si distribuisce nelle profondità degli oceani.

I processi che comportano lo scambio di tale gas tra aria, acque e biomassa sono molteplici e presentano una differente evoluzione temporale. Non è pertanto possibile stimarne la permanenza in uno solo di questi ambienti perché gli scambi tra essi sono costantemente attivi. È possibile valutare, in prima approssimazione, che occorrono da cinquanta a duecento anni perché la concentrazione di anidride carbonica raggiunga uno stato di equilibrio se una delle fonti da cui deriva ne emette una maggiore quantità.

La conclusione di queste stime approssimate consente di definire che la vita media effettiva delle molecole di CO₂ è dell'ordine di decenni o secoli, delle fasce temporali ben più lunghe dei pochi anni richiesti per la sua dissoluzione nelle acque o per l'assorbimento da parte della biomassa.

Alla luce di tali problematiche e dell'inarrestabile immissione di anidride carbonica nell'atmosfera, svariati metodi sono stati e continuano ad essere oggetto di studio della comunità scientifica negli ultimi decenni. Uno tra i metodi di

maggior rilevanza è senza dubbio la *segregazione* dell'anidride carbonica⁵, che si è rilevata economicamente ed energeticamente troppo dispendiosa e la sua applicazione pratica è risultata proibitiva [5]. L'idea alla base della procedura della segregazione implica l'allontanamento chimico della CO₂ prima della sua immissione nell'atmosfera. Il gas recuperato dovrebbe quindi essere depositato in luoghi dai quali non può essere reimpresso nell'aria, come ad esempio bacini sotterranei, miniere di carbone o giacimenti vuoti di petrolio o gas naturale. L'impossibilità di attuazione della *sequestration* deriva, oltre che dagli elevati costi energetici, dal fatto che alcuni di questi processi di immagazzinamento comportano una ulteriore produzione di anidride carbonica.

L'attivazione della CO₂ è realizzata soltanto in natura per mezzo dell'anidrasi carbonica, un metalloenzima contenente zinco che ne catalizza l'idratazione reversibile nell'ambito della fotosintesi clorofilliana [6-8]. Un processo artificiale di attivazione efficace di tale gas non è ancora disponibile. A fornire un particolare impulso all'attività di ricerca sia teorica che sperimentale è stata la caratterizzazione strutturale, nel 1993, del primo composto di coordinazione dell'anidride carbonica, la specie Ni(CO₂)(PCy₃)₂ [9].

La conversione chimica del diossido di carbonio è così difficoltosa perché tale molecola è termodinamicamente molto stabile e cineticamente inerte. È per queste sue caratteristiche che la possibilità di far reagire la CO₂ in modo selettivo ed in condizioni blande è ancora un'affascinante sfida per i chimici. La prospettiva dell'attivazione è molto allettante perché, oltre a risolvere le gravi problematiche ambientali a cui è legata, la conversione della CO₂ costituirebbe una fonte di carbonio alternativa a combustibili destinati ad esaurirsi, come il petrolio, il carbone o il gas naturale. Inoltre, l'anidride carbonica potrebbe essere utilizzata come precursore per la sintesi di composti chimici prodotti su larga scala, come l'urea, l'acido salicilico ed il metanolo.

Molteplici sono i metodi di conversione tuttora in via di investigazione. Essi includono la bioconversione [10], la riduzione fotochimica [11], la riduzione elettrochimica [12], le riduzioni termiche omogenee ed eterogenee [13] e molte altre procedure, spesso utilizzate congiuntamente nell'ambito di uno stesso

⁵ La segregazione dell'anidride carbonica è indicata in letteratura con il termine inglese *sequestration*.

processo. Queste metodologie di attivazione sono tutte caratterizzate dalla coordinazione dell'anidride carbonica ad un metallo di transizione. L'utilizzo di metalli di questo tipo si prefigura come la via più promettente per l'effettiva attivazione del gas.

1.2.4 Il Contributo dell'Ossido Nitroso al Deterioramento dell'Ozono Stratosferico ed al *Global Warming*.

L'ossido nitroso, o protossido di azoto, è un gas serra naturalmente presente in tracce nell'atmosfera. L'influenza dell'aumento della concentrazione di N_2O sulla temperatura del nostro pianeta è notevole perché ogni sua molecola agisce in misura 296 volte maggiore rispetto all'anidride carbonica sul riscaldamento globale. Analogamente al metano, la concentrazione atmosferica dell' N_2O ha mantenuto un valore pressoché costante fino a circa tre secoli fa. Storicamente si stima che le quantità crescenti di ossido nitroso accumulate nell'atmosfera a partire dall'epoca preindustriale abbiano acuito il riscaldamento globale artificiale. In realtà, l'impatto ambientale dell' N_2O è stato riconosciuto solo recentemente e i rilevamenti ambientali effettuati hanno messo in evidenza la connessione tra la sua aumentata concentrazione nell'aria e problemi ambientali diversi dal *global warming*. Infatti, il tempo di vita estremamente lungo del gas a livello atmosferico, un periodo di ben 150 anni, lo rendono una delle cause scatenanti del meccanismo di deterioramento dello strato di ozono stratosferico [14-16]. Poiché nella troposfera non esistono pozzi per tale gas, il destino dell' N_2O è la sua diffusione nella stratosfera, dove ogni molecola assorbe la luce ultravioletta e si decompone in N_2 ed ossigeno atomico, o reagisce con O.

A differenza delle emissioni di anidride carbonica, meno del 40% dell' N_2O presente nell'aria proviene da fonti antropogeniche. La cosiddetta produzione naturale di protossido di azoto deriva principalmente dagli oceani ed una parte meno consistente del gas viene prodotto da processi che hanno luogo nei terreni delle regioni tropicali.

L' N_2O è infatti il prodotto secondario del processo biologico di denitrificazione caratteristico degli ambienti aerobi e dell'opposta nitrificazione che avviene in siti poveri di ossigeno. In particolare, la denitrificazione consiste

nella riduzione dell'azoto nel suo massimo stato di ossidazione, ovvero dello ione nitrato, da parte dell' N_2 . La nitrificazione prevede, al contrario, l'ossidazione dell'ammoniaca o dell'ammonio per lo più a ione nitrito e nitrato. In entrambi i processi, l'ossido nitroso è un probabile sotto-prodotto. La nitrificazione in presenza di una scarsa quantità di ossigeno dà luogo alla formazione di N_2O , che presenta una percentuale di O maggiore rispetto allo ione nitrito. Allo stesso modo, la riduzione in un ambiente di reazione ricco di ossigeno produrrà oltre all'azoto molecolare una certa quantità di N_2O come prodotto secondario. Paragonando i due fenomeni su scala globale, è la nitrificazione che provoca una maggiore immissione di protossido di azoto a livello atmosferico.

Quantitativamente, circa 0.001 moli del gas vengono emesse per ogni mole di azoto ossidato. Si tratta tuttavia di valori destinati ad aumentare nei casi in cui la concentrazione dell'ammoniaca o dell'ammonio sono consistenti e quella dell'ossigeno è esigua. Storicamente, la diffusione dei fertilizzanti azotati in agricoltura è l'origine della maggior parte delle emissioni antropogeniche di N_2O . In particolare, è rilevante la quantità di ossido nitroso liberata dai nuovi terreni agricoli negli anni successivi all'incendio delle foreste che ne occupavano in precedenza il territorio. Sono interessate da tale fenomeno in prevalenza le foreste tropicali presenti nelle aree umide.

Precedentemente, dei dati sperimentali erronei avevano portato a concludere che la combustione dei combustibili fossili liberasse ossido nitroso in seguito alla reazione tra l' N_2 e l' O_2 dell'aria. Dati più attendibili hanno in seguito dimostrato che l' N_2O si forma solo se l'azoto è contenuto nel combustibile e viene dunque emesso dal carbone e dalla biomassa, ma non dalla benzina o dal gas naturale. In tale processo non è affatto coinvolto l'azoto molecolare presente nell'aria.

È comunque noto che una parte dell' NO prodotto dall' N_2 atmosferico nel motore delle automobili viene trasformato in ossido nitroso dai convertitori catalitici a tre vie. Dunque, benché l' N_2O non rappresenti il principale costituente dei gas di scarico degli autoveicoli, si tratta di un intermedio proveniente dalla riduzione dell' NO , poiché si viene a formare come sottoprodotto in alcuni processi di eliminazione di ossidi del tipo NO_x [17,18]. Una miscela di N_2O ed

NO_x è presente anche nei gas emessi nello stadio finale di molti processi industriali [19].

Negli ultimi anni, da quando ne è stata resa nota la pericolosità ambientale, il controllo delle emissioni di N_2O ed NO_x è divenuto un tema trasversale a molte aree di ricerca, dalla chimica all'ingegneria. Le nuove regolamentazioni relative a limiti di accettabilità sempre più bassi degli inquinanti atmosferici hanno dato impulso alla realizzazione di metodi catalitici efficienti [20].

Probabilmente la tecnologia più diffusa per l'abbattimento delle emissioni di ossido nitroso è la Riduzione Catalitica Selettiva con ammoniaca. Si tratta, però, di una procedura caratterizzata da vari inconvenienti, non ultimi dei quali la formazione di N_2O come sotto-prodotto e l'uso di riducenti costosi ed inquinanti per la realizzazione del processo [18]. La Riduzione Catalitica Selettiva con idrocarburi, o HC-SCR, è risultata essere un'altra tecnica promettente per l'eliminazione di N_2O e di altri ossidi di azoto [21]. Altri agenti riducenti in uso nelle odierne tecniche di eliminazione sono il monossido di carbonio e l' H_2 [22].

Nei nuovi processi di conversione dell' N_2O si è rivelato molto vantaggioso l'utilizzo di catalizzatori contenenti metalli, sia appartenenti ai gruppi principali che della serie di transizione. Si tratta di processi molto versatili e spesso ancora non del tutto investigati, ascrivibili all'ambito della catalisi omogenea ed a processi coadiuvati da specie supportate su superfici di varia natura [23,24].

1.3 Il Concetto Moderno di Catalisi.

In questa sezione illustreremo le concezioni e le teorie sulle quali si fonda la catalisi moderna.

Per catalizzatore si intende un agente chimico che accelera un evento reattivo. Durante il processo, il catalizzatore forma dei legami con i reagenti e consente infine la formazione del prodotto. L'intero processo lascia inalterato l'agente catalitico perché l'ultimo *step* della reazione a cui prende parte ne prevede il rilascio. In effetti, la reazione catalitica può essere descritta come un evento ciclico nel quale il catalizzatore viene recuperato nella sua forma originaria al termine del ciclo.

Se consideriamo la formazione del prodotto P a partire dalle due molecole reagenti A e B, le superfici di energia potenziale corrispondenti al processo catalizzato e non catalizzato sono illustrate nella Figura 1.

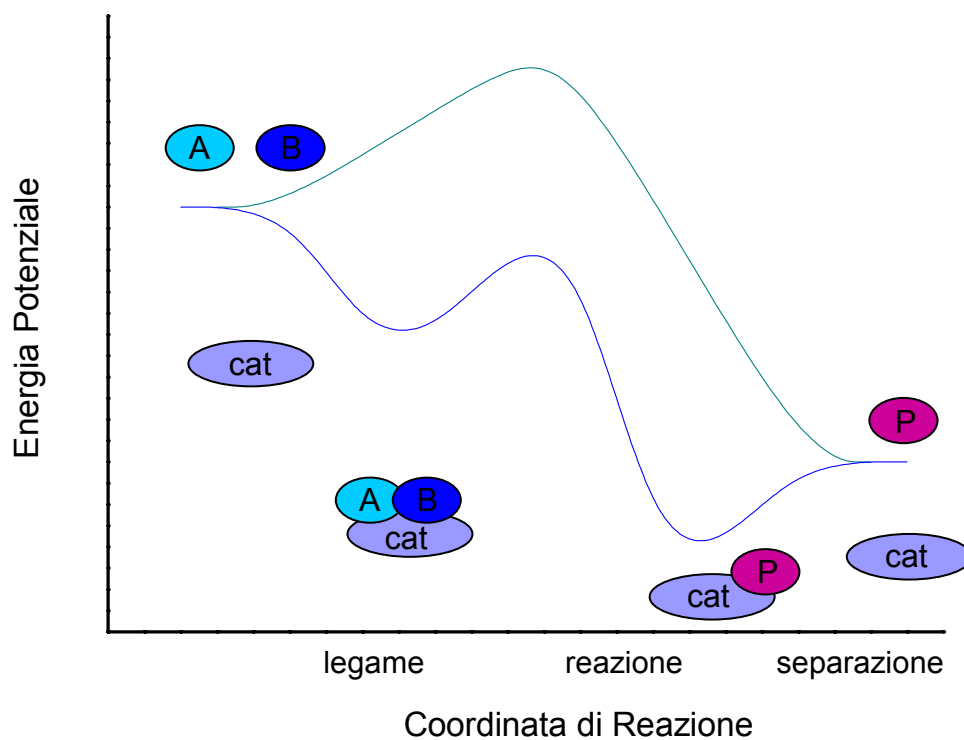


Figura 1. Superficie di energia potenziale per la formazione del prodotto P a partire dai reagenti A e B. La reazione non catalizzata prevede il superamento di una notevole barriera energetica (*path* in verde), mentre le barriere nel processo catalizzato (profilo in blu) sono molto più basse. L'ultimo stadio della reazione prevede il rilascio del catalizzatore (cat).

Nel caso del processo non catalizzato, la reazione procede quando A e B collidono con energia sufficiente da superare la barriera di attivazione. La variazione dell'energia libera di Gibbs tra il prodotto P ed i reagenti, A + B, è il ΔG di reazione.

L'evento reattivo catalizzato ha inizio con il legame dei reagenti A e B al catalizzatore, un processo di carattere spontaneo. Pertanto, la formazione esotermica del complesso catalizzatore-reagenti comporta una diminuzione dell'energia libera di Gibbs. La reazione tra A e B, quindi, ha luogo quando sono legati al catalizzatore. A questo *step* è associata una certa energia di attivazione, significativamente più bassa di quella della reazione non catalizzata. L'ultimo stadio del processo prevede la separazione del prodotto P dal catalizzatore in uno *step* endotermico.

Il diagramma energetico in Figura 1 evidenzia alcune caratteristiche che hanno una valenza di carattere generale in tutti i processi catalizzati. Innanzitutto, è evidente che il catalizzatore offre un percorso alternativo per la reazione, che è ovviamente più complesso, ma energeticamente molto più favorevole rispetto al cammino di reazione in sua assenza. L'analisi delle energie di attivazione evidenzia che la velocità della reazione catalizzata è estremamente più elevata, come indica l'equazione di Arrhenius⁶.

Un altro punto fondamentale riguarda la variazione totale del ΔG , che si presenta identica per il processo catalizzato e non catalizzato. Ciò indica che il catalizzatore non influenza la costante di equilibrio dell'intero processo $A + B \rightarrow P$. Pertanto, una reazione termodinamicamente sfavorita rimane tale anche in presenza dell'agente catalitico. In altre parole, un catalizzatore varia la cinetica, ma non le caratteristiche termodinamiche di un processo chimico.

È interessante notare che un catalizzatore accelera in ugual misura la reazione in entrambi i suoi versi di svolgimento, ovvero l'azione catalitica svolta per la formazione del prodotto P è identica a quella condotta per la scomposizione di P in A e B.

Naturalmente, vi sono anche casi nei quali la combinazione del catalizzatore con i reagenti o i prodotti risulta proibitivo. Se il legame che si instaura tra reagenti e catalizzatore è debole, difficilmente avverrà la conversione

⁶ L'equazione di Arrhenius, formulata nel 1889, esprime la dipendenza tra la costante di velocità di una reazione, k , e la sua energia di attivazione E_a ad una certa temperatura T :

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

di A e B in P. Al contrario, se il legame tra il catalizzatore ed uno dei reagenti, ad esempio A, è molto forte, B non sarà coinvolto nella formazione del prodotto.

Nel caso in cui sia A che B instaurino un legame molto forte con il catalizzatore, l'intermedio che ne deriva sarà così stabile da rendere improbabile il completamento della reazione. In casi simili, il catalizzatore è "avvelenato" da uno o più prodotti. Analogamente, se P è connesso al catalizzatore da legami particolarmente forti, sarà il prodotto ad avvelenare il catalizzatore impedendone il rilascio per il ciclo successivo della reazione.

Alla luce di quanto abbiamo illustrato, è chiaro che per dare luogo al fenomeno catalitico, l'interazione tra il catalizzatore e le specie coinvolte nell'evento reattivo non deve essere né troppo labile né troppo forte.

Da un punto di vista strutturale, il catalizzatore può presentare forme diverse, che variano da strutture semplici come quelle di atomi o molecole a quelle complesse di zeoliti o enzimi. Anche la fase del catalizzatore può variare, in quanto a seconda dei casi è necessario ricorrere ad agenti catalitici allo stato liquido, gassoso o costituiti da superfici di solidi.

A seconda dello stato del catalizzatore e dei reagenti, è possibile distinguere le tre branche della catalisi: omogenea, eterogenea e bio-catalisi. Si parla di catalisi omogenea quando catalizzatore e reagenti sono nella stessa fase, tipicamente allo stato gassoso o liquido. Se, invece, il catalizzatore si trova in una fase diversa da quella di reagenti e prodotti, si ha un caso di catalisi eterogenea. Molti catalizzatori eterogenei sono solidi ed agiscono su substrati gassosi, come avviene nel processo di depurazione dei gas di scarico ad opera delle marmitte catalitiche.

La biocatalisi, infine, implica l'utilizzo di enzimi isolati o presenti in cellule viventi al fine di realizzare trasformazioni chimiche su composti organici [25].

Bibliografia

- [1] S. Green, *Industrial Catalysis*, MacMillan Company, New York (1928).
- [2] J. J. Berzelius, *Årsberättelsen om framsteg i fysik och kemi*, Royal Swedish Academy of Sciences (1835).
- [3] B. Lindström, L. J. Pettersson, *CATTECH* **7**, 130 (2003).
- [4] C. Baird, M. Cann, *Chimica Ambientale*, Seconda Edizione Italiana, Zanichelli Editore (2006).
- [5] T. Gentzis, *International Journal of Coal Geology* **43**, 287 (2000).
- [6] C. Muguruma, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **461**, 439 (1999).
- [7] T. Marino, N. Russo, M. Toscano, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 4242 (2005).
- [8] D. Walther, M. Ruben, S. Rau, *Coord. Chem. Rev.* **182**, 67 (1999).
- [9] C. Jegat, M. Fouassier, M. Tranquille, J. Mascetti, I. Tommasi, M. Aresta, F. Ingold, A. Didieu, *Inorg. Chem.* **32** (1993).
- [10] M. M. Halmann, *Chemical Fixation of Carbon Dioxide-Methods for recycling CO₂ into Useful Products*, CRC Press, Boca Raton, FL (1993).
- [11] J. Costamagna, G. Ferraudi, J. Canales, J. Vargas, *Coord. Chem. Rev.* **148**, 221 (1996).
- [12] N. Sutin, C. Creutz, E. Fujita, *Commun. Inorg. Chem.* **19**, 67 (1997).
- [13] P. Braunstein, D. Matt, D. Nobel, *Chem. Rev.* **88**, 747 (1988).
- [14] F. Gonçalves, J. L. Figueiredo, *Appl. Catal. B* **50**, 271 (2004).
- [15] J. A. Armor, *Appl. Catal. B* **1**, 221 (1992).
- [16] A. Dandekar, M. A. Vannice, *Appl. Catal. B* **22**, 179 (1999).
- [17] M. Wojciechowska, S. Lomnicki, *Clean Products Process* **1**, 237 (1999).
- [18] V. I. Parvulescu, P. Grange, B. Delmon, *Catal. Today* **46**, 233 (1988).
- [19] K. M. Thomas, *Fuel* **76**, 457 (1997).
- [20] A. Tomita, *Fuel Process. Technol.* **71**, 53 (2001).
- [21] S. C. Christoforou, E. A. Efthimiadis, I. A. Vasalos, *Ind. Eng. Chem. Res.* **41**, 2090 (2002).
- [22] M. A. Salas-Peregrin, M. Primet, H. Praliaud, *Appl. Catal. B: Environ.* **79**, 8 (1996).
- [23] K. Sun, H. Xia, E. Hensen, R. van Santen, C. Li, *J. Catal.* **238**, 186 (2006).

- [24] V. Blagojevic, G. Orlova, D. K. Bohme, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 3545 (2005).
- [25] I. Chorkendorff, J. W. Niemantsverdriet, *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*, Wiley, VCH (2006).

Capitolo 2 – La Teoria del Funzionale della Densità.

L'approccio prescelto per i calcoli teorici presentati in questa tesi è stato quello della Teoria del Funzionale della Densità. In questo capitolo verranno illustrate le caratteristiche principali di tale metodo, ormai divenuto di uso molto comune per i chimici e i fisici dediti a questo campo di ricerca.

2.1 Chimica Quantistica e Chimica Computazionale: Cenni Storici.

La nascita della meccanica quantistica come è nota ai nostri giorni risale al 1926. I differenti aspetti di questa branca della fisica sono racchiusi nelle tre differenti formulazioni costituite dalla teoria matriciale di Born e Heisenberg, dalla meccanica ondulatoria di De Broglie e Schrödinger e dalla teoria delle trasformazioni di Dirac e Jordan.

La profonda differenza della meccanica quantistica rispetto al determinismo caratteristico della fisica classica è esemplificata dal principio di indeterminazione di Heisenberg [1]. Secondo tale postulato, vi sono coppie di proprietà osservabili di un sistema fisico microscopico, definite coniugate, come la posizione e la velocità o l'energia e il tempo, che non possono essere entrambe misurate nello stesso istante. Dunque non è possibile misurare simultaneamente la posizione e la velocità di una particella microscopica, non per le scarse capacità dei sistemi di misurazione in nostro possesso, ma perché l'atto stesso della misura introduce una perturbazione.

Lo stato di un sistema di questo tipo viene descritto da una funzione matematica dipendente dalle coordinate spaziali e temporali, definita funzione d'onda e indicata come $\Psi(r,t)$. L'interpretazione della funzione d'onda riferita alla localizzazione della particella descritta è dovuta a Born. Secondo tale interpretazione, se in un punto \mathbf{r} l'ampiezza della funzione d'onda che descrive il sistema è Ψ , la probabilità che la particella si trovi nell'elemento di volume $d\tau = dx dy dz$ nel punto \mathbf{r} è proporzionale a $\Psi^* \Psi d\tau$. La quantità $\Psi^* \Psi$, ovvero

$|\Psi|^2$ rappresenta una densità di probabilità, mentre la funzione d'onda Ψ in sé è l'ampiezza di probabilità.

L'obiettivo fondamentale della maggior parte dei metodi computazionali di tipo quantomeccanico è la risoluzione approssimata dell'equazione di Schrödinger, che nella sua forma tempo-indipendente non relativistica è data da:

$$H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad (2.1.1)$$

H è l'operatore Hamiltoniano, che per un sistema costituito da N elettroni ed M nuclei descritti dai vettori posizione \mathbf{R}_A ed \mathbf{r}_i viene espresso, in unità atomiche, come:

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1, j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1, B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.1.2)$$

M_A è il rapporto tra la massa del nucleo A e la massa dell'elettrone e Z_A è il numero atomico del nucleo A . Gli operatori Laplaciani ∇_i^2 e ∇_A^2 indicano la differenziazione rispetto alle coordinate dell'elettrone i e del nucleo A . Il primo termine dell'Hamiltoniano è l'operatore per l'energia cinetica degli elettroni, il secondo termine è l'analogo operatore per i nuclei, il terzo termine rappresenta l'attrazione coulombiana nucleo-elettrone e gli ultimi due termini indicano l'interazione repulsiva tra elettroni e tra nuclei, rispettivamente.

Gli obiettivi che la chimica quantistica si prefigge, data l'impossibilità di determinare esattamente le soluzioni dell'equazione (2.1.1), riguardano principalmente l'interpretazione dei fenomeni chimici e la possibilità di prevederne le caratteristiche. A tale scopo, sono stati elaborati vari metodi e procedure che consentono di trattare sistemi chimici anche complessi con diversi livelli di accuratezza. Nel corso degli anni, sono stati di conseguenza prodotti dei *softwares* commerciali o *open source* per l'applicazione computazionale di tali procedure.

L'interpretazione chimica dei dati provenienti da calcoli teorici è oggi una realtà, ma spesso forse l'enfasi rivolta all'aspetto computazionale ha messo in

secondo piano la connessione con i principi teorici che sono alla base di questo fronte di ricerca. Ciononostante, l'approccio quantistico ha ineccepibilmente variato la nostra visione della chimica mediante la possibilità di comprendere le proprietà ed il comportamento delle entità molecolari trattate come elementi dinamici in un sistema elettronico. Inoltre, i calcoli teorici sono un potente strumento per indagare le caratteristiche e le variazioni molecolari senza il vincolo della realizzazione del sistema sperimentale. Ciò consente di esplorare una regione più ampia dello spazio di reazione e di giungere a risultati e valutazioni che sarebbe difficoltoso o addirittura impossibile ottenere da un punto di vista sperimentale.

2.2 L'Approssimazione di Born-Hoppenheimer e il Problema Elettronico.

L'equazione di Schrödinger può essere semplificata tenendo conto della significativa differenza di massa tra nuclei ed elettroni. Anche il nucleo più leggero, il protone (^1H), risulta essere 1800 volte più pesante di un elettrone e il rapporto tra le masse di nuclei ed elettroni per un atomo come il carbonio è addirittura dell'ordine di 20000. Questa valutazione di carattere generale indica che i nuclei si muovono molto più lentamente degli elettroni. Di conseguenza, con buona approssimazione, è possibile considerare che gli elettroni si muovano in un campo di nuclei fissi. Da un punto di vista matematico, ciò comporta l'attribuzione di un termine di energia cinetica nullo per i nuclei, mentre l'energia potenziale dovuta alla repulsione internucleare assume un valore costante.

Tale approssimazione viene definita approssimazione di Born-Hoppenheimer [2], o adiabatica, e ad essa si fa ricorso in tutte le applicazioni di quantomeccanica per la risoluzione del cosiddetto problema elettronico [3], ovvero per descrivere il moto degli elettroni nel campo dei nuclei fissi.

Se le cariche nucleari sono considerate fisse, l'Hamiltoniano elettronico assume la forma:

$$\hat{H}_{el} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1, j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} = \hat{T} + \hat{U}_{ext} + \hat{U}_{ee} \quad (2.2.1)$$

La funzione d'onda Ψ_{el} , dipende in maniera esplicita dalle coordinate elettroniche, mentre la dipendenza dalle coordinate nucleari è meramente parametrica. Per dipendenza parametrica si intende che, per differenti disposizioni dei nuclei, Ψ_{el} dipende in modo differente delle coordinate nucleari. L'equazione di Schrödinger assume la forma:

$$\hat{H}_{el} \Psi_{el} = E_{el} \Psi_{el} \quad (2.2.2)$$

La differente dipendenza dalle coordinate elettroniche e nucleari viene indicata dalla seguente relazione:

$$\Psi_{el} = \Psi_{el}(\{r_i\}; \{R_A\}) \quad (2.2.3)$$

Secondo quanto affermato, la funzione d'onda totale del sistema è espressa dalla seguente fattorizzazione:

$$\Psi(\{r_i\}; \{R_A\}) = \Psi_{el}(\{r_i\}; \{R_A\}) \Psi_{nucl}(\{R_A\}) \quad (2.2.4)$$

e poichè l'Hamiltoniano totale del sistema è dato da:

$$\hat{H}_{tot} = \hat{H}_{el} + \hat{H}_{nucl} \quad (2.2.5)$$

l'energia totale sarà pari alla somma dei contributi elettronico e nucleare:

$$E_{tot} = E_{el} + E_{nucl} \quad (2.2.6)$$

Il valore di aspettazione dell'operatore \hat{U}_{ext} , presente nell'equazione (2.2.1), rappresenta l'interazione attrattiva esercitata dai nuclei sugli elettroni. Nella teoria del funzionale della densità questo termine viene spesso definito potenziale esterno, V_{ext} .

2.3 L'approssimazione di Hartree-Fock.

L'approssimazione di Hartree-Fock, che verrà di seguito enunciata, riveste una notevole importanza concettuale per tutti i convenzionali metodi quantomeccanici basati sulla funzione d'onda.

Al fine di risolvere in modo approssimato l'equazione di Schrödinger per una molecola, è necessario formulare l'operatore Hamiltoniano associato al sistema in esame, secondo l'equazione (2.2.1). Da tale espressione, è possibile dedurre che le uniche informazioni dipendenti dalla particolare molecola considerata sono il suo numero di elettroni, N , ed il potenziale esterno, \hat{U}_{ext} . Il valore di aspettazione di \hat{U}_{ext} è correlato alle posizioni e alle cariche dei nuclei del sistema chimico considerato. Gli altri operatori che compongono l'espressione dell'Hamiltoniano, corrispondenti ai termini relativi all'energia cinetica e alla repulsione inter-elettronica, non dipendono dalla molecola in esame.

Lo *step* successivo alla formulazione dell'Hamiltoniano prevede la determinazione delle autofunzioni Ψ_i e dei rispettivi autovalori E_i . Per giungere ad una soluzione approssimata della (2.1.1), è necessario formulare un'approssimazione fisicamente attendibile alla esatta funzione d'onda del sistema in esame. Nell'approccio Hartree-Fock, la complessa funzione d'onda N -elettronica viene sostituita dal determinante di Slater:

$$\Psi_0 \approx \Phi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(x_1) & \dots & \chi_i(x_1) & \chi_j(x_1) & \dots & \chi_N(x_1) \\ \chi_1(x_2) & \dots & \chi_i(x_2) & \chi_j(x_2) & \dots & \chi_N(x_2) \\ \cdot & & \cdot & \cdot & & \cdot \\ \cdot & & \cdot & \cdot & & \cdot \\ \cdot & & \cdot & \cdot & & \cdot \\ \chi_1(x_N) & \dots & \chi_i(x_N) & \chi_j(x) & \dots & \chi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (2.3.1)$$

L'espressione (2.3.1) rappresenta un prodotto antisimmetrizzato di N funzioni d'onda monoelettroniche $\chi_i(x_i)$, spesso abbreviato dall'analogha espressione nella quale vengono riportati solo gli elementi diagonali di Ψ_0 :

$$\Psi_0 = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det\{\chi_1(x_1) \chi_2(x_2) \dots \chi_N(x_N)\} \quad (2.3.2)$$

Dopo aver formulato la funzione d'onda, è necessario fare ricorso al principio variazionale⁷ per estrapolare a quale determinante di Slater Φ_{SD} corrisponde l'energia più bassa. A tale scopo, gli spin-orbitali $\{\chi_i\}$ vengono variati in modo che l'energia ottenuta dal corrispondente determinante di Slater sia minima:

$$E_{HF} = \min_{\Phi_{SD} \rightarrow N} E[\Phi_{SD}] \quad (2.3.3)$$

L'unica limitazione alla quale sono soggetti gli spin-orbitali è la condizione di ortonormalizzazione. Applicando la (2.3.3), l'energia Hartree-Fock è data da:

$$E_{HF} = \langle \Phi_{SD} | \hat{H} | \Phi_{SD} \rangle = \sum_i^N (i | \hat{h} | i) + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N (ii | jj) - (ij | ji) \quad (2.3.4)$$

Nell'equazione (2.3.4), il primo termine:

$$(i | \hat{h} | i) = \int \chi_i^*(\vec{x}_1) \left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \right\} \chi_i(\vec{x}_1) d\vec{x}_1 \quad (2.3.5)$$

rappresenta il contributo dovuto all'energia cinetica e all'attrazione elettrone-nucleo⁸. I rimanenti termini descrivono l'interazione tra gli elettroni 1 e

⁷ Il principio variazionale afferma che il valore di aspettazione dell'Hamiltoniano corrispondente ad una qualsiasi funzione d'onda Ψ_{trial} sarà sempre maggiore dell'energia dello stato fondamentale del sistema, ovvero $\langle \Psi_{\text{trial}} | \hat{H} | \Psi_{\text{trial}} \rangle = E_{\text{trial}} \geq E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle$. L'uguaglianza vale se e solo se Ψ_{trial} è uguale a Ψ_0 .

⁸ La notazione relativa al segno di integrale nel caso di orbitali spaziali prevede l'utilizzo del simbolo $(i | \hat{O} | j)$, dove \hat{O} è un generico operatore. Per gli integrali riferiti agli spin-orbitali, in

2 e vengono definiti, rispettivamente, integrale coulombiano ed integrale di scambio.

Come è espresso dall'equazione (2.3.4), l'energia di Hartree-Fock E_{HF} è un funzionale⁹ degli spin-orbitali, ovvero:

$$E_{HF} = E[\{\chi_i\}] \quad (2.3.6)$$

La base di spin-orbitali ortonormali che consente di formulare il determinante di Slater al quale corrisponde l'energia minima viene determinata applicando il metodo dei moltiplicatori indeterminati di Lagrange, ε_i , che consente la formulazione delle equazioni di Hartree-Fock:

$$\hat{f} \chi_i = \varepsilon_i \chi_i \quad (2.3.7)$$

L'operatore \hat{f} è il cosiddetto operatore di Fock:

$$\hat{f}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} + V_{HF}(i) \quad (2.3.8)$$

nel quale il primo e il secondo termine costituiscono rispettivamente, secondo la usuale formulazione, l'energia cinetica e l'energia potenziale relative all'attrazione nucleo-elettrone. Il termine $V_{HF}(i)$ invece, definito potenziale di Hartree-Fock, rappresenta l'interazione repulsiva sperimentata in media dall' i -esimo elettrone a causa della presenza degli altri $N-1$ elettroni.

L'introduzione di $V_{HF}(i)$ costituisce una notevole semplificazione nel trattamento del sistema molecolare secondo il modello Hartree-Fock. Si tratta di un semplice operatore mono-elettronico che tiene conto della repulsione inter-elettronica

letteratura è contemplato sia l'uso della notazione di Dirac con *bra* e *ket* che della cosiddetta notazione dei chimici $[i | \hat{O} | j]$.

⁹ Da un punto di vista matematico, si definisce *funzionale* una funzione che presenta delle funzioni come argomento.

media e sostituisce nell'Hamiltoniano il complesso operatore di repulsione bi-elettronica $\frac{1}{r_{ij}}$.

2.4 La Densità Elettronica.

La densità elettronica determina la probabilità di trovare uno degli N elettroni in un certo stato di spin nell'elemento di volume $d\vec{r}_1$, mentre gli altri $N-1$ elettroni assumono posizioni arbitrarie e spin nello stato rappresentato dalla funzione d'onda.

In termini rigorosi, $\rho(\vec{r})$ è una densità di probabilità definita dall'integrale multiplo:

$$\rho(\vec{r}) = N \int |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 ds_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N \quad (2.4.1)$$

L'equazione (2.4.1) rappresenta la probabilità di rinvenire un elettrone proprio all'interno dell'elemento di volume $d\vec{r}_1$. Tuttavia, dato che gli elettroni sono indistinguibili, la probabilità di trovare un generico elettrone in questa posizione è esattamente pari ad N volte il valore di $\rho(\vec{r})$ associato a ciascuno di essi.

A differenza della funzione d'onda, $\rho(\vec{r})$ è un osservabile e come tale può essere misurata sperimentalmente, ad esempio mediante la diffrazione a raggi X. Si tratta inoltre di una funzione non negativa dipendente da tre variabili spaziali che si annulla ad infinito e integrata nell'elemento di volume considerato restituisce il numero di elettroni:

$$\rho(r \rightarrow \infty) = 0 \quad (2.4.2)$$

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r}_1 = N \quad (2.4.3)$$

Un'altra importante peculiarità di tale funzione è che, data una certa posizione per un atomo, $\rho(\vec{r})$ presenta un massimo di valore finito, a causa della

forza attrattiva esercitata dai nuclei carichi positivamente. È interessante notare che, in queste posizioni, il gradiente della densità elettronica esibisce una discontinuità che corrisponde ad una cuspidè. Ciò si verifica in conseguenza della singolarità¹⁰ associata al termine $-\frac{Z_A}{r_{iA}}$ dell'Hamiltoniano, per $r_{iA} \rightarrow 0$.

Le proprietà della cuspidè sono strettamente connesse alla carica nucleare Z del nucleo considerato, secondo la relazione:

$$\lim_{r_{iA} \rightarrow 0} \left[\frac{\partial}{\partial r} + 2Z_A \right] \bar{\rho}(\vec{r}) = 0 \quad (2.4.4)$$

dove il termine $\bar{\rho}(\vec{r})$ indica la media sferica della densità elettronica.

Sussiste inoltre una relazione tra $\rho(\vec{r})$ e l'esatta energia di prima ionizzazione I del sistema:

$$\rho(\vec{r}) \propto e^{-2\sqrt{2I}|\vec{r}|} \quad (2.4.5)$$

Tale relazione mostra che la densità elettronica presenta un decadimento esponenziale asintotico a distanze elevate dai nuclei che dipende dal termine I .

Il concetto di densità elettronica che è stato appena illustrato può essere esteso alla probabilità di trovare contemporaneamente una coppia di elettroni dotati di spin σ_1 e σ_2 nei due elementi di volume $d\vec{r}_1$ e $d\vec{r}_2$, mentre i rimanenti $N-2$ elettroni assumono posizioni e spin arbitrari. L'osservabile che racchiude in sé questa informazione è la densità bielettronica $\rho_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2)$, definita dall'equazione:

$$\rho_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = N(N-1) \int \dots \int |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 d\vec{x}_3 \dots d\vec{x}_N \quad (2.4.6)$$

Si tratta di una grandezza particolarmente significativa perché consente di individuare l'entità dell'energia di correlazione. Analogamente a $\rho(\vec{r})$, $\rho_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2)$

¹⁰ Se una funzione non è continua in un punto c del suo dominio, c viene definito punto di discontinuità o singolarità.

non assume valori negativi ed è normalizzata rispetto al numero totale $N(N-1)$ di coppie non distinte di elettroni.

La valutazione della densità bielettronica nel caso in cui $\vec{x}_1 = \vec{x}_2$ evidenzia gli effetti dell'antisimmetria della funzione d'onda.

La determinazione della probabilità di trovare due elettroni con spin uguale nello stesso elemento di volume conduce alla seguente uguaglianza:

$$\rho_2(\vec{x}_1, \vec{x}_1) = -\rho_2(\vec{x}_1, \vec{x}_1) \quad (2.4.7)$$

La relazione (2.4.6) è chiaramente verificata solo se $\rho_2(\vec{x}_1, \vec{x}_1) = 0$. Ne consegue che la probabilità di trovare due elettroni con lo stesso spin nello stesso punto dello spazio è nulla. Quindi, gli elettroni con il medesimo stato di spin non si muovono indipendentemente l'uno rispetto all'altro.

Questo tipo di correlazione non è in alcun modo connessa alla carica posseduta da tali particelle, ma è una conseguenza del principio di Pauli applicato a fermioni, anche nel caso in cui essi siano neutri. Questo effetto è noto come correlazione di scambio o di Fermi. L'approccio Hartree-Fock tiene conto di questo termine mediante l'antisimmetria del determinante di Slater, quindi non vi è alcuna connessione tra E_C^{HF} e la correlazione di scambio. Per quel che riguarda invece gli effetti indipendenti dallo spin, la carica elettronica implica la presenza della repulsione elettrostatica, come indica il termine $\frac{1}{r_{12}}$ dell'Hamiltoniano, che impedisce agli elettroni di avvicinarsi troppo gli uni agli altri. Generalmente, è a questo effetto che si fa riferimento quando si parla di correlazione elettronica o di Coulomb.

L'approssimazione di Hartree-Fock, discussa nel paragrafo 2.3, include la correlazione di Fermi, ma trascura totalmente quella di tipo coulombiano.

Secondo tale approccio, per una coppia di elettroni con orbitali spaziali Φ_1 e Φ_2 e funzioni di spin σ_1 e σ_2 , la densità ρ_2 è definita dall'espressione:

$$\rho_2^{HF}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = [\det\{\Phi_1(\vec{r}_1)\sigma_1(s_1)\Phi_2(\vec{r}_2)\sigma_2(s_2)\}]^2 \quad (2.4.8)$$

La probabilità di trovare un elettrone nel punto \vec{r}_1 e, allo stesso tempo, il secondo elettrone del sistema in \vec{r}_2 si ricava integrando sugli spin. Considerando che le funzioni di spin sono ortonormali e tenendo conto del principio di indistinguibilità degli elettroni, si ottiene :

$$\rho_2^{HF, \sigma_1 \neq \sigma_2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2) \quad (2.4.9)$$

che corrisponde al valore della densità bieletronica in assenza di correlazione.

2.5 $\rho(\vec{r})$ come Variabile Fondamentale.

Il fulcro della maggior parte dei metodi di chimica quantistica è rappresentato dalla funzione d'onda Ψ . Se la funzione d'onda è nota, di fatto è possibile ricavare tutte le informazioni associate ad un particolare stato del sistema in esame. La problematica centrale di tali tipi di approccio risiede nella complessità intrinseca di Ψ , N -elettronica e dipendente da $4N$ variabili, tre spaziali e una di spin. I sistemi che sono oggetto di studio nelle applicazioni chimiche, biologiche e nel campo delle scienze dei materiali sono spesso macromolecole costituite da centinaia o migliaia di atomi, come i polimeri e gli enzimi. Risulta quindi proibitivo condurre su essi delle investigazioni teoriche ricorrendo a metodi computazionali basati sulla determinazione della funzione d'onda. Inoltre, l'operatore Hamiltoniano riportato nell'equazione (2.2.1) contiene operatori che agiscono su una particella, ovvero i termini \hat{T} ed \hat{U}_{ext} , o al massimo su due particelle, come nel caso di \hat{U}_{ee} . Alla luce di questa considerazione, non appare necessario utilizzare la funzione d'onda. Ψ potrebbe infatti racchiudere informazioni pleonastiche o irrilevanti ai fini dell'investigazione del sistema *target* considerato.

È dunque possibile basare un approccio teorico su una variabile fondamentale differente dalla funzione d'onda.

Nel caso in cui tale variabile è la densità elettronica, la trattazione è notevolmente semplificata dalla dipendenza di $\rho(\vec{r})$ da tre variabili spaziali, che rendono tale osservabile un oggetto definito nello spazio fisico tridimensionale.

Come risulta dall'analisi dell'equazione (2.2.1), l'Hamiltoniano relativo ad un sistema atomico o molecolare è unicamente definito dal numero di elettroni N , dalla posizione dei nuclei nello spazio, R_A , e dalla carica nucleare Z_A . Noto l'operatore \hat{H} , è ipoteticamente possibile risolvere l'equazione di Schrödinger.

Dalla discussione delle proprietà caratteristiche della densità elettronica, condotta nel paragrafo 2.4, si evince che $\rho(\vec{r})$ consente la formulazione dell'Hamiltoniano e la determinazione completa di tutte le proprietà molecolari. È infatti correlata al numero di elettroni del sistema, come indica l'equazione (2.4.3), mentre dall'espressione (2.4.4) è possibile risalire alla carica nucleare Z .

Questa argomentazione intuitiva a favore della Teoria del Funzionale della Densità, che dimostra la validità dell'utilizzo di $\rho(\vec{r})$ come cardine di tale approccio, è attribuita a Wilson [4].

2.6 I Teoremi di Hohenberg e Kohn.

La formulazione odierna della teoria del funzionale della densità risale al 1964, allorché Hohenberg e Kohn pubblicarono su *Physical Review* il celebre articolo dal titolo *Inhomogeneous Electron Gas* [5]. Nel campo della chimica computazionale applicata, la DFT è basata sull'implementazione della formulazione di Kohn e Sham, che verrà successivamente illustrata in questo capitolo. Rispetto ad altri metodi *ab initio* di alto livello, la teoria del funzionale della densità è sostanzialmente più semplice e richiede un utilizzo più ridotto delle risorse di calcolo.

2.6.1 Il Primo Teorema di Hohenberg e Kohn.

L'evidenza della plausibilità dell'utilizzo della densità elettronica come variabile fondamentale, in quanto è proprio $\rho(\vec{r})$ a determinare l'Hamiltoniano e tutte le proprietà del sistema considerato, è racchiusa nel primo teorema di Hohenberg e Kohn. La tesi che ne deriva, frutto di una dimostrazione per assurdo,

è estremamente semplice. In particolare, il teorema afferma che il potenziale esterno $V_{ext}(\vec{r})$ è, a meno di una costante, un funzionale di $\rho(\vec{r})$. Inoltre, poiché il potenziale esterno compare nella formulazione dell'Hamiltoniano \hat{H} , lo stato fondamentale di un sistema di N particelle è un funzionale della densità elettronica che lo caratterizza.

La *reductio ad absurdum* invocata da Hohenberg e Kohn considera due potenziali esterni differenti¹¹, V_{ext} e V'_{ext} , che danno origine ad una stessa $\rho(\vec{r})$. La densità elettronica in questione è associata agli stati fondamentali non degeneri del sistema di N particelle analizzato. I corrispondenti operatori \hat{H} relativi a V_{ext} e V'_{ext} sono dati dalle seguenti espressioni:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} \quad (2.6.1.1)$$

e, analogamente:

$$\hat{H}' = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}'_{ext} \quad (2.6.1.2)$$

Gli Hamiltoniani \hat{H} ed \hat{H}' corrispondono a due funzioni d'onda di stato fondamentale, Ψ e Ψ' , e possiedono come autovalori le energie E_0 ed E'_0 , con $E_0 \neq E'_0$. È possibile, tuttavia, che alle due funzioni d'onda corrisponda la stessa densità elettronica. Questa eventualità può verificarsi, dato che la formulazione di $\rho(\vec{r})$ prevede il calcolo del modulo quadro di Ψ , come è indicato nell'equazione (2.4.1).

Poiché Ψ e Ψ' sono diverse, Ψ' può essere utilizzata come funzione d'onda di prova per l'operatore Hamiltoniano. Secondo il principio variazionale (vedi paragrafo 2.3, nota 7), il valore di aspettazione dell'Hamiltoniano deve verificare la seguente disuguaglianza:

¹¹ I due potenziali non differiscono solo per una costante. Infatti la funzione d'onda e la densità di carica rimangono inalterate se al potenziale viene aggiunto un valore costante.

$$E_0 \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle \quad (2.6.1.3)$$

Poiché \hat{H} ed \hat{H}' differiscono solo per il potenziale esterno, si ricava l'espressione:

$$E_0 \langle \Psi' | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} - \hat{T} - \hat{V}_{ee} - \hat{V}'_{ext} | \Psi' \rangle \quad (2.6.1.4)$$

dalla quale si ottiene:

$$E_0 \langle \Psi' | \int \rho(\vec{r}) \{ V_{ext} - V'_{ext} \} d\vec{r} \quad (2.6.1.5)$$

Scambiando tra loro le quantità contrassegnate dall'apice con quelle che non lo presentano ed effettuando le stesse manipolazioni matematiche utilizzate nelle ultime tre equazioni, si giunge all'analogha espressione:

$$E'_0 \langle \Psi' | \int \rho(\vec{r}) \{ V_{ext} - V'_{ext} \} d\vec{r} \quad (2.6.1.6)$$

Se addizioniamo membro a membro le equazioni (2.6.1.5) e (2.6.1.6), otteniamo un'espressione priva di significato, ovvero:

$$E_0 + E'_0 \langle \Psi' | \int \rho(\vec{r}) \{ V_{ext} - V'_{ext} \} d\vec{r} \quad (2.6.1.7)$$

Da questa derivazione si evince che non esistono due diversi potenziali esterni che danno origine alla stessa densità elettronica di stato fondamentale. Analogamente, la densità elettronica dello stato fondamentale di un sistema è associata ad un unico V_{ext} .

Poiché l'energia dello stato fondamentale è un funzionale della densità elettronica dello stato fondamentale, tali sono anche i singoli contributi ad E_0 :

$$E_0[\rho_o] = T[\rho_o] + E_{ee}[\rho_o] + E_{Ne}[\rho_o] \quad (2.6.1.8)$$

Tra i termini dell'equazione (2.6.1.8), si possono individuare quelli esclusivamente dipendenti dal sistema in esame e quelli indipendenti da N , R_A e Z_A . In particolare, l'energia potenziale dovuta all'attrazione tra i nuclei e gli elettroni è l'unico termine che ricade nel primo caso. Secondo tale classificazione, nella formulazione di $E_0[\rho_o]$, gli ultimi due termini sono indipendenti dal sistema in esame:

$$E_0[\rho_o] = \int \rho_o(\vec{r}) V_{Ne} d\vec{r} + T[\rho_o] + E_{ee}[\rho_o] \quad (2.6.1.9)$$

La somma di tali contributi non legati al sistema considerato prende il nome di funzionale di Hohenberg e Kohn e viene indicato come $F_{HK}[\rho_o]$.

La derivazione del funzionale di Hohenberg e Kohn dall'equazione (2.6.1.9) conduce all'espressione:

$$F_{HK}[\rho_o] = T[\rho] + E_{ee}[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \quad (2.6.1.10)$$

Da essa è evidente che, se il funzionale per l'energia cinetica $T[\rho]$ e quello per l'interazione elettrone-elettrone $E_{ee}[\rho]$ fossero noti, $F_{HK}[\rho_o]$ corrisponderebbe alla risoluzione esatta dell'equazione di Schrödinger¹². $T[\rho]$ ed $E_{ee}[\rho]$, tuttavia, non sono determinabili. È comunque possibile estrapolare dall'interazione interelettronica il termine corrispondente all'interazione coulombiana classica $J[\rho]$:

$$E_{ee}[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{ncl}[\rho] = J[\rho] + E_{ncl}[\rho] \quad (2.6.1.11)$$

¹² Poiché il funzionale di Hohenberg e Kohn è una quantità universale e indipendente dal sistema considerato, la sua esatta determinazione consentirebbe addirittura di risolvere l'equazione di Schrödinger per molecole di dimensioni enormi, come il DNA. Purtroppo, questa allettante prospettiva non è realizzabile perché $F_{HK}[\rho_o]$ non è mai esattamente noto.

Il termine $E_{ncl}[\rho]$ rappresenta il contributo non classico all'interazione elettrone-elettrone ed include gli effetti di auto-interazione, la correlazione di scambio e quella di tipo coulombiano.

Da quanto appena illustrato, si deduce che è la densità elettronica dello stato fondamentale a determinare l'Hamiltoniano. $[\rho_0]$ definisce quindi le proprietà di tutti gli stati del sistema, anche di quelli eccitati.

Tuttavia, la Teoria del Funzionale della Densità viene in genere riferita allo stato fondamentale del sistema chimico in esame. Ciò è una conseguenza del secondo teorema di Hohenberg e Kohn, che verrà illustrato in dettaglio nel paragrafo successivo.

2.6.2 Il Secondo Teorema di Hohenberg e Kohn.

Il noto teorema introdotto da Hohenberg e Kohn nel 1964 afferma che il funzionale $F_{HK}[\rho]$ conduce alla determinazione dell'energia di stato fondamentale del sistema se e solo se la densità elettronica a cui ci si riferisce è realmente ρ_0 . Ciò implica, secondo il teorema variazionale, che l'energia risultante dall'espressione (2.6.1.8) rappresenta il limite superiore all'energia di stato fondamentale E_0 . Solo nel caso in cui l'esatta densità dello stato fondamentale venisse introdotta nell'equazione (2.6.1.9), si otterrebbe E_0 .

Utilizzando la funzione d'onda corrispondente ad una qualsiasi densità elettronica tentativo $\tilde{\rho}(\vec{r})$, quanto appena affermato viene formalizzato dalla seguente disuguaglianza:

$$\langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle = T[\tilde{\rho}] + V_{ee}[\tilde{\rho}] + \int \tilde{\rho}(\vec{r}) V_{ext} d\vec{r} = E[\tilde{\rho}] \geq E_0[\rho_0] = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle \quad (2.6.2.1)$$

Le argomentazioni di Hohenberg e Kohn consentono di formulare alcuni principi basilari. Innanzitutto, le proprietà di un sistema definite dal potenziale esterno V_{ext} sono determinate dalla densità elettronica di stato fondamentale. L'energia dello stato fondamentale relativa alla densità ρ viene ricavata mediante il funzionale (2.6.1.9). Infine, solo nel caso in cui $\tilde{\rho}(\vec{r}) = \rho_0(\vec{r})$, tale funzionale

assume il suo valore minimo. Queste derivazioni sono da considerarsi valide solo per l'energia di stato fondamentale del sistema, ovvero sono riferite allo stato ad energia più bassa corrispondente ad una determinata simmetria.

2.7 L'Approccio di Kohn e Sham.

Nei paragrafi precedenti è stato evidenziato che, tra i termini del funzionale di Hohenberg e Kohn:

$$F[\rho(\vec{r})]=T[\rho(\vec{r})]+J[\rho(\vec{r})]+E_{nci}[\rho(\vec{r})] \quad (2.7.1)$$

soltanto $J[\rho(\vec{r})]$ è noto e non è possibile esplicitare gli altri due addendi. In realtà, i termini non noti potrebbero essere derivati mediante il modello di Thomas-Fermi che fornisce le espressioni relative all'energia cinetica, al potenziale dovuto alla presenza dei nuclei ed alla repulsione coulombiana. Tuttavia, questo tipo di approccio presenta delle limitazioni sostanziali. A tal proposito, è possibile dimostrare che il modello illustrato non consente la rappresentazione del legame chimico. L'origine di questa grave deficienza è da ricercarsi nell'espressione dell'energia cinetica, nella quale compare la dipendenza dal termine $\int \rho^{5/3}(\vec{r}) d\vec{r}$.

L'approccio adottato da Kohn e Sham consente una formulazione più accurata dell'energia cinetica. Dal metodo Hartree-Fock, è noto che le funzioni d'onda esatte di fermioni non interagenti sono determinanti di Slater. Considerando un sistema di N elettroni non interagenti, l'Hamiltoniano nel quale sia stato introdotto un potenziale locale effettivo $V_s(\vec{r})$ assumerà la forma:

$$\hat{H}_s = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 + \sum_i^N V_s(\vec{r}_i) \quad (2.7.2)$$

La corrispondente funzione d'onda di stato fondamentale sarà espressa da un determinante di Slater avente come elementi gli spin-orbitali della forma:

$$\hat{f}^{KS} \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (2.7.3)$$

Il termine \hat{f}^{KS} è l'operatore monoelettronico di Kohn e Sham:

$$\hat{f}^{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_s(\vec{r}) \quad (2.7.4)$$

Gli orbitali così ottenuti prendono il nome di orbitali di Kohn e Sham. Dopo aver definito le basi di questo approccio, in analogia con la procedura seguita per il metodo di Hartree-Fock, è necessario connettere il sistema modello di elettroni non interagenti¹³ con il sistema reale in esame.

A tale scopo, il potenziale $V_s(\vec{r})$ viene scelto in modo che la densità elettronica risultante sia pari a quella del sistema di particelle interagenti nel suo stato fondamentale:

$$\rho_s(\vec{r}) = \sum_i^N \sum_S |\varphi_i(\vec{r}, s)|^2 = \rho_0(\vec{r}) \quad (2.7.5)$$

2.7.1 Le Equazioni di Kohn e Sham.

Lo scopo fondamentale del metodo di Kohn e Sham è determinare, per il sistema considerato, un'energia cinetica molto prossima a quella reale. I metodi precedenti a tale approccio, infatti, dimostravano l'impossibilità di esprimere adeguatamente l'energia cinetica mediante un funzionale.

La formulazione proposta da Kohn e Sham per l'energia cinetica utilizza la densità del sistema reale:

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle \quad (2.7.1.1)$$

Anche se il sistema modello e il sistema reale possiedono la stessa densità elettronica, le corrispondenti energie cinetiche saranno differenti. Per tenere conto

¹³ L'operatore Hamiltoniano formulato nell'equazione (2.7.2) non contiene, infatti, alcun termine relativo all'interazione elettrone-elettrone.

di tale discrepanza, Kohn e Sham hanno espresso il funzionale mediante i seguenti termini:

$$F[\rho(\vec{r})]=T_s[\rho(\vec{r})]+J[\rho(\vec{r})]+E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (2.7.1.2)$$

$E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ è l'energia di scambio e correlazione, definita dall'equazione:

$$E_{xc}[\rho]=(T[\rho]-T_s[\rho])+(E_{ee}[\rho]-J[\rho])=T_c[\rho]+E_{ncl}[\rho] \quad (2.7.1.3)$$

Il restante contributo all'energia cinetica del sistema in esame, $T_c[\rho]$, è aggiunto al termine elettrostatico non classico. Quindi, il funzionale E_{xc} comprende la correzione non classica relativa all'auto-interazione, i contributi all'energia potenziale rappresentati dallo scambio e dalla correlazione nonché un termine derivante dall'energia cinetica.

Per ottenere una formulazione semplice dell'energia cinetica, è necessario esplicitare l'energia del sistema reale come segue:

$$\begin{aligned} E[\rho(\vec{r})]&=T_s[\rho]+J[\rho]+E_{xc}[\rho]+E_{Ne}[\rho]= \\ &=T_s[\rho]+\frac{1}{2}\iint\frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}}d\vec{r}_1d\vec{r}_2+E_{xc}[\rho]+\int V_{Ne}\rho(\vec{r})d\vec{r}= \\ &=\frac{1}{2}\sum_i^N\langle\varphi_i|\nabla^2|\varphi_i\rangle+\frac{1}{2}\sum_i^N\sum_j^N\iint|\varphi_i(\vec{r}_1)|^2\frac{1}{r_{12}}|\varphi_j(\vec{r}_2)|^2d\vec{r}_1d\vec{r}_2+ \\ &\quad +E_{xc}[\rho(\vec{r})]-\sum_i^N\int\sum_A^M\frac{Z_A}{r_{1A}}|\varphi_i(\vec{r}_1)|^2d\vec{r}_1 \end{aligned} \quad (2.7.1.4)$$

L'unico termine non noto di questa equazione è l'energia di scambio e correlazione, ma analogamente a quanto fatto nell'approssimazione di Hartree-Fock si può ricorrere al principio variazionale. In particolare, è necessario determinare la condizione per la quale gli orbitali φ_i consentano di ottenere il valore minimo di $E[\rho(\vec{r})]$, soddisfacendo la condizione $\langle\varphi_i|\varphi_j\rangle=\delta_{ij}$. Si ottiene così l'equazione:

$$\begin{aligned} \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + \left[\int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{XC}(\vec{r}_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \right] \right) \varphi_i = \\ = \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}_1) \right) \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \end{aligned} \quad (2.7.1.5)$$

L'analisi dell'espressione (2.7.1.5) evidenzia che i potenziali V_S e V_{eff} sono uguali:

$$V_S(\vec{r}) \equiv V_{eff}(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{XC}(\vec{r}_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \quad (2.7.1.6)$$

Sostituendo il potenziale V_S nelle equazioni mono-elettroniche, è possibile ottenere l'espressione degli orbitali e l'energia di stato fondamentale del sistema dalla (2.7.1.4). È interessante notare che V_{eff} dipende dalla densità elettronica, e dunque dagli orbitali, mediante il termine coulombiano. Pertanto, le equazioni monoelettroniche di Kohn e Sham richiedono una risoluzione iterativa, allo stesso modo di quelle di Hartree-Fock.

Un altro termine interessante dell'equazione (2.7.1.6) è il potenziale dovuto all'energia di scambio e correlazione, V_{XC} . Non essendo nota l'espressione esplicita di E_{XC} , V_{XC} viene definito come derivata funzionale rispetto alla densità elettronica:

$$V_{XC} \equiv \frac{\partial E_{XC}}{\partial \rho} \quad (2.7.1.7)$$

Da quanto illustrato in questa sezione, è evidente che l'approccio di Kohn e Sham non presenta delle approssimazioni, contrariamente al metodo di Hartree-Fock. Nel modello HF, infatti, si considera una funzione d'onda mono-determinantale, mentre il metodo di Kohn e Sham è esatto perché se fosse possibile derivare E_{XC} e il suo rispettivo potenziale, si potrebbe ottenere il corretto autovalore dell'Hamiltoniano dall'equazione di Schrödinger. Pur essendo

esatto in linea di principio, tale tipo di approccio necessita delle forme approssimate del funzionale per l'energia di scambio e correlazione e per V_{XC} .

Il “*Sacro Graal*” della moderna teoria del funzionale della densità è proprio la determinazione di approssimazioni sempre più raffinate delle quantità E_{XC} e V_{XC} .

2.7.2 L'Energia di Scambio e Correlazione nel Modello di Hartree Fock e nell'Approccio di Kohn e Sham.

La quantità fondamentale dell'energia di scambio e correlazione compare sia nell'approccio di Hartree-Fock che nella formulazione della DFT elaborata da Kohn e Sham. La definizione di E_{XC} non è, tuttavia, la stessa in entrambi i modelli, benché sia possibile individuare alcune similitudini tra esse.

Si tratta di un concetto cruciale da definire perché i funzionali di scambio e correlazione ai quali si fa ricorso nell'applicazione della DFT sono spesso basati sulle definizioni di scambio e correlazione derivanti dall'Hartree-Fock.

Il termine energetico relativo allo scambio, secondo la formulazione HF, assume la forma:

$$E_X^{HF} = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_0^{HF}(\vec{r}_1) h_X^{HF}(\vec{r}_1; \vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.7.2.1)$$

nella quale entrambi gli elettroni presentano la stessa funzione di spin. Il termine di scambio E_X^{HF} rappresenta dunque l'interazione tra la distribuzione di carica dello stato fondamentale Hartree Fock ρ_0^{HF} ed il corrispondente termine di scambio h_X^{HF} .

L'energia di correlazione HF, E_C^{HF} , può anche essere definita come l'energia esatta e non relativistica derivante dall'approssimazione di Born-Hoppenheimer e dall'energia di Hartree Fock. La differenza principale tra le energie di correlazione E_C^{HF} ed E_C^{KS} è da ricercarsi nella definizione della densità di carica. Nella formulazione di Kohn e Sham, $\rho_0(\vec{r})$ rappresenta la densità esatta

dello stato fondamentale reale del sistema, mentre gli orbitali HF conducono ad una funzione d'onda di *ground state* alla quale non corrisponde la corretta densità.

Nel modello di Kohn e Sham non è dunque contemplato l'analogo del termine HF che rappresenta la differenza tra la densità elettronica Hartree-Fock e quella esatta del sistema. La conseguenza più immediata della mancata corrispondenza tra $\rho_0^{HF}(\vec{r})$ e $\rho_0(\vec{r})$ si riscontra nella presenza di alcuni termini nell'energia di correlazione HF. In particolare, E_C^{HF} include i contributi derivanti dall'attrazione nucleo-elettrone, dalla repulsione coulombiana e dall'energia cinetica. Si tratta infatti di quantità valutate a partire da $\rho_0^{HF}(\vec{r})$. Al contrario, i primi due termini dell'energia di correlazione sono sempre nulli nel modello di Kohn e Sham, nel quale la densità di stato fondamentale è esatta.

Gli elevati contributi connessi all'attrazione elettrone-nucleo e all'energia cinetica nell'approccio Hartree-Fock sono causa di differenze significative, che si presentano ad esempio nei parametri molecolari.

2.7.3 La Ricerca di Funzionali di Scambio e Correlazione Approssimati.

Nel formalismo di Kohn e Sham, il funzionale di scambio e correlazione $E_{xc}[\rho]$ comprende il contributo non classico dell'interazione inter-elettronica, che include la correzione per l'auto-interazione, e la componente dell'energia cinetica non contemplata nel sistema di particelle non interagenti. $E_{xc}[\rho]$ costituisce l'unico termine approssimato ed incognito di tale formulazione della Teoria del Funzionale della Densità.

Mentre nei tradizionali metodi basati sulla funzione d'onda, il livello di accuratezza dei risultati ottenuti dipende soltanto dall'approssimazione adottata di Ψ , nell'applicazione della DFT è fondamentale la scelta del funzionale di scambio e correlazione. Non esiste, tuttavia, una procedura sistematica che consenta di ottenere dei funzionali sempre più accurati per $E_{xc}[\rho]$. Infatti, la fisica necessaria alla comprensione delle buone *performances* dei vari funzionali per differenti classi di sistemi chimici non è stata ancora compresa. La ricerca di formulazioni raffinate di $E_{xc}[\rho]$, oggi, si basa principalmente su intuizioni di tipo

matematico o fisico. È, in genere, molto importante analizzare la bontà di ciascun funzionale rispetto ad un adeguato *set* di dati di riferimento, contenente parametri come le energie di atomizzazione o ionizzazione e dati strutturali dei sistemi studiati. Il *set* di dati più comunemente utilizzato a questo scopo è il *database* termochimico G2, costituito da più di cinquanta energie di atomizzazione sperimentali di molecole piccole formate da elementi dei gruppi principali [6]. L'abilità di un determinato funzionale nel riprodurre il *trend* energetico di tale *database* è divenuta il parametro di valutazione della sua affidabilità. La cosiddetta accuratezza chimica corrisponde ad un errore assoluto medio di 2 kcal/mol.

Tuttavia, è necessario precisare che la valutazione dell'accuratezza del funzionale sulla base del confronto tra l'energetica che esso fornisce e gli analoghi dati sperimentali non è un indice univoco della sua prossimità ad un funzionale esatto. In realtà, l'energia di scambio e correlazione, ottenuta dall'integrale del potenziale V_{xc} , e da essa l'energia esatta del sistema può essere ottenuta da un potenziale inesatto a causa della cancellazione fortuita degli errori. Per questo motivo, una valutazione fisicamente più corretta dei vari funzionali dovrebbe prevedere un'analisi comparativa tra il potenziale di scambio e correlazione modello e potenziali accurati ottenuti da calcoli basati su funzioni d'onda correlate. Tuttavia, potenziali così raffinati non sono spesso disponibili e tale tipo di valutazione non può pertanto essere condotta.

Se consideriamo lo stato dell'arte relativo all'elaborazione di nuovi funzionali, è possibile individuare un sistema modello sul quale essi sono fondati. Si tratta di un sistema nel quale gli elettroni si muovono in una distribuzione di cariche positive, che rende l'*ensemble* totale elettricamente neutro, noto sotto il nome di *gas uniforme di elettroni*. Il numero di elettroni N ed il volume V del gas tendono entrambi ad infinito, mentre la densità elettronica mantiene un valore costante nello spazio.

È evidente che, essendo dotato di tali proprietà, il gas di elettroni è un modello fisico che rappresenta adeguatamente metalli semplici come il sodio e non è adatto alla descrizione di altri atomi o molecole caratterizzati da densità tutt'altro che isotrope.

Nonostante ciò, tale modello è l'unico sistema del quale conosciamo esattamente o con elevata precisione i funzionali di scambio e correlazione. A ciò è dovuta la sua rilevanza nell'ambito della Teoria del Funzionale della Densità.

2.7.4 L'Introduzione dei Funzionali Ibridi.

Nella formulazione di un funzionale è essenziale esprimere accuratamente i contributi di scambio, che in genere prevalgono in valore assoluto su quelli di correlazione. Ciò è possibile se si considera l'esatto termine di scambio ottenuto risolvendo il determinante di Slater a livello Hartree-Fock e facendo ricorso a funzionali approssimati solo per il contributo di correlazione, che il modello HF non contempla. Il funzionale ottenuto secondo questo schema avrà la generica forma:

$$E_{XC} = E_X^{esatto} + E_C^{KS} \quad (2.7.4.1)$$

Nonostante appaia corretto da un punto di vista formale, un funzionale di questo tipo consente di ottenere eccellenti risultati solo per gli atomi, ma dà luogo ad una *performance* deludente nello studio di sistemi molecolari e legami chimici.

Per ovviare a ciò, Becke ha introdotto nella formulazione di E_{XC} dei coefficienti semi-empirici che consentono di modulare il peso dei contributi di scambio e correlazione [8]:

$$E_{XC}^{B3} = E_{XC}^{LSD} + a(E_{XC}^{\lambda=0} - E_X^{LSD}) + b E_X^B + c E_C^{PW91} \quad (2.7.4.2)$$

Nell'equazione (2.7.4.2) compaiono i tre parametri a , b e c . La quantità di scambio esatto nel funzionale dipende dal valore di a , mentre b e c determinano i contributi delle correzioni al gradiente di scambio e correlazione nell'ambito dell'approssimazione della densità locale. L'espressione (2.7.4.2) contiene il funzionale di scambio formulato dallo stesso Becke nel 1988 [9] ed il funzionale di correlazione PW91 nella sua formulazione originale. Il termine $\lambda = 0$ indica che il contributo di scambio è quello derivante dal determinante di Slater.

I tre parametri empirici sono stati scelti in modo da riprodurre le energie di atomizzazione, ionizzazione e le affinità protoniche incluse nel *database* G2, nonché alcune energie totali. In particolare, a , b , e c sono rispettivamente pari a 0.20, 0.72 e 0.81.

Il funzionale ibrido di scambio e correlazione oggi più diffuso è il B3LYP [10], che a differenza dell'espressione (2.7.4.2) contiene per la correlazione il funzionale LYP:

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - a) E_X^{LSD} + a E_{XC}^{\lambda=0} + b E_X^{88} + c E_C^{LYP} + (1 - c) E_C^{LSD} \quad (2.7.4.3)$$

Il successo del B3LYP è dovuto all'accuratezza dei risultati che fornisce in svariate applicazioni chimiche, anche nel caso di sistemi complessi da trattare quali ad esempio composti contenenti metalli di transizione *open-shell*. Infatti, l'errore rispetto ai dati inclusi nel G2 è in genere di poco superiore a 2 kcal/mol.

Bibliografia

- [1] I. N. Levine, *Quantum Chemistry*, third edition, Allyn and Bacon Inc., 7 Wells Avenue, Newton, Massachusetts 02159 (1983).
- [2] M. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **84**, 457 (1927).
- [3] A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: introduction to advanced electronic structure theory*, McGraw-Hill, Inc. (1989).
- [4] N. C. Handy, "Density Functional Theory" in *Lecture Notes in Quantum Chemistry II*, B.O. Roos ed., Springer, Heidelberg (1994).
- [5] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [6] L. A. Curtiss, Raghavachari K., G. W. Trucks, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **94**, 7221 (1991).
- [7] E. J. Baerends, O. V. Gritsenko, *J. Phys. Chem. A* **101**, 5383 (1997).
- [8] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
- [9] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
- [10] P. J. Stephens, J. F. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **98**, 11623 (1994).

Capitolo 3 – Trattazione Teorica dei Cammini di Reazione e *Two-State Reactivity*.

3.1 *Caratterizzazione delle Superfici di Energia Potenziale.*

Lo studio di una reazione chimica può essere condotto mediante l'analisi di una ipersuperficie che racchiude tutte le informazioni meccanicistiche ed energetiche del processo in esame. Secondo la definizione di Eyring e Polanyi [1], in un evento reattivo che ha luogo in un unico *step*, si può immaginare che tra i minimi energetici corrispondenti ai reagenti e ai prodotti sia interposto un massimo definito Stato di Transizione (TS). Poiché i possibili cammini che consentono di passare da un minimo all'altro sono molteplici, si definisce Stato di Transizione il massimo collocato lungo il percorso a minima energia che connette i reagenti ai prodotti. La variazione energetica caratteristica del processo è una funzione di numerose variabili ed è pertanto proibitivo visualizzarla. Si può tuttavia ricorrere ad una rappresentazione grafica dipendente dalla cosiddetta coordinata di reazione. A sua volta, anche la coordinata di reazione risulta difficile da definire, ma in genere deriva dalla sovrapposizione della variazione multipla di parametri geometrici del sistema chimico in esame.

Questa rappresentazione grafica può essere tradotta in termini teorici. In particolare, nella sezione 2.2 è stato illustrato come, secondo l'approssimazione di Born-Hoppenheimer, l'equazione di Schrödinger possa essere suddivisa in due parti. In dettaglio, una parte sarà relativa alla funzione d'onda elettronica per una certa disposizione dei nuclei ed il corrispondente Hamiltoniano includerà solo i termini relativi all'energia cinetica elettronica, all'interazione elettrone-elettrone nonché il termine di interazione nucleo-elettrone. La seconda parte descrive invece la funzione d'onda nucleare, nella quale l'energia elettronica corrisponde ad una energia potenziale. Per tale motivo le superfici energetiche costruite da un punto di vista quantomeccanico vengono definite superfici di energia potenziale o PES.

In virtù dell'approssimazione di Born-Hoppenheimer, quindi, la funzione d'onda elettronica dipende solo dalle posizioni dei nuclei. Da un punto di vista fisico, i nuclei si muovono su una superficie di energia potenziale, i cui punti sono ottenuti come soluzioni dell'equazione elettronica di Schrödinger. È interessante notare che la PES è indipendente dalle masse nucleari e mantiene dunque le stesse caratteristiche per molecole isotopiche. Inoltre, la soluzione della funzione d'onda nucleare consente la determinazione di quantità di interesse fisico, come le vibrazioni e le rotazioni molecolari.

Malgrado l'introduzione delle approssimazioni illustrate, la conoscenza dettagliata dell'andamento della PES in funzione di tutti i gradi di libertà del sistema non è attuabile. Oltre alle difficoltà inerenti alla rappresentazione grafica, l'espressione analitica della superficie di energia potenziale non è nota e la PES dovrebbe essere costruita punto per punto. Proprio questa ultima evidenza ne rende impossibile la rappresentazione della superficie nella sua totalità.

Se ad esempio si vuole analizzare un sistema semplice costituito da 9 atomi, e quindi dotato di 21 gradi di libertà, considerando una griglia di 6 punti per ogni grado interno si dovrebbero realizzare 6^{21} calcoli, ovvero 10^{16} . Supponendo idealmente che l'energia di ogni punto possa essere ottenuta in 1 secondo, l'intero calcolo richiederebbe 10^{16} secondi, ovvero circa 10^9 anni. Immaginando di iniziare un calcolo di questo tipo nell'era dei dinosauri, oggi non sarebbe ancora terminato. Questo paradosso è noto appunto come 'paradosso del dinosauro'. Ciò implica ovviamente la necessità di ricercare un altro iter risolutivo.

Il superamento di tale problematica è possibile passando da una superficie multidimensionale impossibile da visualizzare ad un grafico in due dimensioni.

3.1.1 Rappresentazione grafica delle PES.

Per la molecola biatomica A-B, la rappresentazione grafica dell'andamento dell'energia potenziale rispetto alla distanza tra gli atomi A e B è una curva di energia potenziale di Morse. Includendo una terza dimensione, la curva diviene una superficie di energia potenziale, nella quale la dipendenza da due variabili geometriche potrebbe essere rappresentata mediante delle linee di contorno e diverse gradazioni di colore. In Figura 2, a titolo di esempio, è

riportato il grafico dell'energia potenziale relativo alla molecola triatomica lineare A-B-C, nel quale i colori più scuri corrispondono ad energie più basse¹⁴.

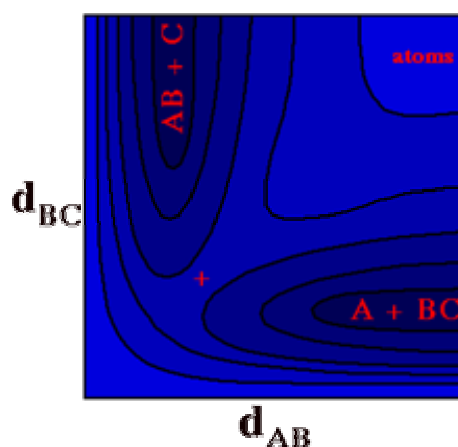


Figura 2. Rappresentazione della superficie di energia potenziale per la molecola triatomica lineare A-B-C.

In questa PES sono visibili due valli che si incontrano nel punto denotato dal simbolo +. Quando sia d_{AB} che d_{BC} sono molto lunghe, dunque nella zona in alto a destra del grafico, si hanno tre atomi separati ad una energia che non dipende più dall'aumento delle distanze. In basso a destra si può osservare una valle più scura in corrispondenza della formazione della molecola BC e dell'atomo isolato A. La situazione corrispondente per la formazione dell'atomo C e della molecola AB si osserva in alto a sinistra della PES.

Sezionando la superficie di energia potenziale lungo la linea rossa orizzontale, come riportato in Figura 3, e ruotando perpendicolarmente otteniamo il profilo di energia potenziale relativo alla molecola A-B.

Per ottenere delle informazioni relative alle variazioni simultanee delle distanze di legame d_{AB} e d_{BC} occorre invece fare riferimento alla Figura 4. Proseguendo lungo la linea rossa, è possibile osservare che quando A si avvicina a BC, il legame B-C inizia ad allungarsi fino alla zona contrassegnata dal simbolo +,

¹⁴ Consentire alla molecola di piegarsi in corrispondenza di B richiederebbe l'introduzione di una terza dimensione geometrica e renderebbe notevolmente più complessa la rappresentazione grafica.

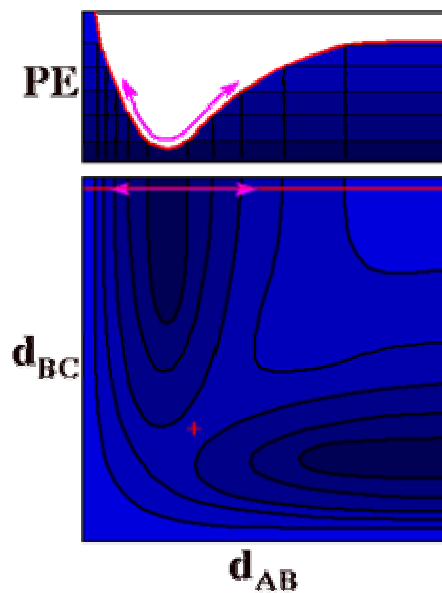


Figura 3. Sezione della PES relativa alla molecola lineare triatomica A-B-C. Il profilo indicato nella parte superiore della didascalia corrisponde al grafico bidimensionale dell'energia potenziale corrispondente allo *stretching* della molecola A-B.

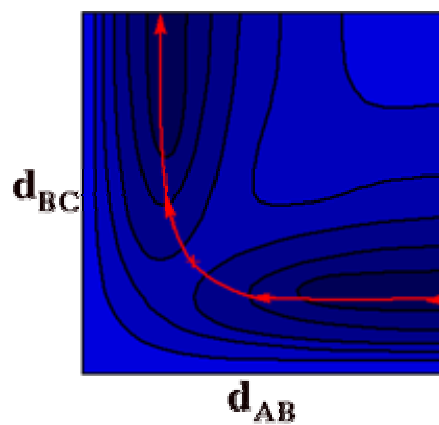


Figura 4. Variazioni del sistema A-B-C in corrispondenza dei diversi valori assunti dalle distanze interatomiche.

che corrisponde alla rottura di un legame e alla formazione dell'altro. Il *path* in rosso è quindi una traiettoria per la reazione $A + BC \rightarrow AB + C$, che diventa una superficie sezionando la PES lungo la curva stessa.

Seguendo tale iter, il profilo dell'energia potenziale è ottenuto in funzione della Coordinata di Reazione. Il grafico in Figura 5 indica la minima quantità di energia necessaria per passare da una valle della PES all'altra attraverso la zona indicata dal simbolo +.

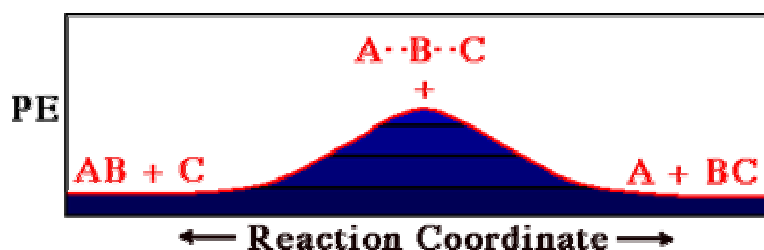


Figura 5. *Path* a minima energia che consente di ottenere i prodotti A e BC dai reagenti AB e C, attraverso la specie transiente A--B--C.

3.1.2 Identificazione dei Minimi e delle Strutture Transienti.

Dalla costruzione della superficie di energia potenziale illustrata nel paragrafo 3.1.1, è evidente che per localizzare su di essa i minimi e i punti di sella è necessario effettuare un'ottimizzazione geometrica. La distinzione tra minimi e massimi è consentita dal calcolo delle derivate prima e seconda. Per una funzione di più variabili, le derivate prime rispetto a ciascuna variabile formano un vettore definito gradiente. Le derivate seconde, al contrario, danno luogo ad una matrice detta Hessiano. In meccanica classica, la derivata prima dell'energia potenziale di una particella corrisponde alla forza agente su quella particella cambiata di segno. La derivata seconda per un potenziale quadratico, al contrario, rappresenta la costante di forza. Ne consegue che le componenti del gradiente prese con il segno meno corrispondono alle forze agenti sugli atomi o sui nuclei in una molecola, mentre l'Hessiano è la matrice delle costanti di forza.

Una funzione a singola variabile presenta la derivata prima nulla in corrispondenza di un massimo o di un minimo locali. In più di una dimensione, le derivate prime rispetto a tutte le $3N-6$ variabili interne devono essere zero, ovvero il vettore del gradiente deve possedere lunghezza nulla. Analogamente, tutte le forze sugli atomi in una molecola devono essere pari a zero. Il punto così identificato prende il nome di punto stazionario, la cui caratterizzazione è consentita dal calcolo delle derivate seconde. In una dimensione, infatti, la derivata seconda è positiva per un minimo, negativa per un massimo e zero per un punto di inflessione.

In una PES multidimensionale, a determinare le caratteristiche dei punti stazionari sono gli autovalori dell'Hessiano, piuttosto che i singoli elementi della matrice. In tal caso, se tutti gli autovalori sono positivi, il punto è un minimo locale ed è quindi collocato nella parte inferiore di una valle della superficie di energia potenziale. Spostandosi sulla superficie a partire da questo punto, ovvero variando leggermente la struttura della molecola in esame, si incontrano punti ad energia più elevata. Da un punto di vista chimico, i minimi corrispondono alle strutture di equilibrio del sistema. Minimi differenti sono pertanto associati a conformazioni distinte o a isomeri strutturali nel caso di una singola molecola ed al reagente o al prodotto nel caso di sistemi a più componenti.

Se tutti gli autovalori sono negativi, il punto localizzato è un picco, ovvero un massimo in tutte le direzioni. Un punto di sella del primo ordine presenta un autovalore negativo ed è un massimo in una direzione ed un minimo in tutte le altre direzioni perpendicolari. Gli stati di transizione ricadono in tale categoria. In generale, un punto di sella di ordine n presenta n autovalori negativi, ovvero è un massimo rispetto ad n direzioni mutuamente perpendicolari. Questi punti non hanno tuttavia alcun significato chimico.

3.2 Il Fenomeno della *Two-State Reactivity*.

Qualche anno fa, Schröder, Shaik e Schwarz hanno introdotto un concetto fondamentale nell'interpretazione della reattività chimica e dei meccanismi di reazione che prevedono il coinvolgimento di metalli, formulando il paradigma della *Two-State Reactivity* [2]. Fino ad allora, l'interpretazione dei profili

energetici relativi ai meccanismi di reazione era fondata sul concetto di conservazione dello spin, secondo il quale gli stadi cineticamente determinanti¹⁵ erano collocati su superfici di energia potenziale caratterizzate da una molteplicità di spin uniforme. Si fa riferimento a questi processi come a meccanismi che evolvono in termini di *Single-State Reactivity*¹⁶. Si tratta di un principio sempre verificato in ambito fotochimico.

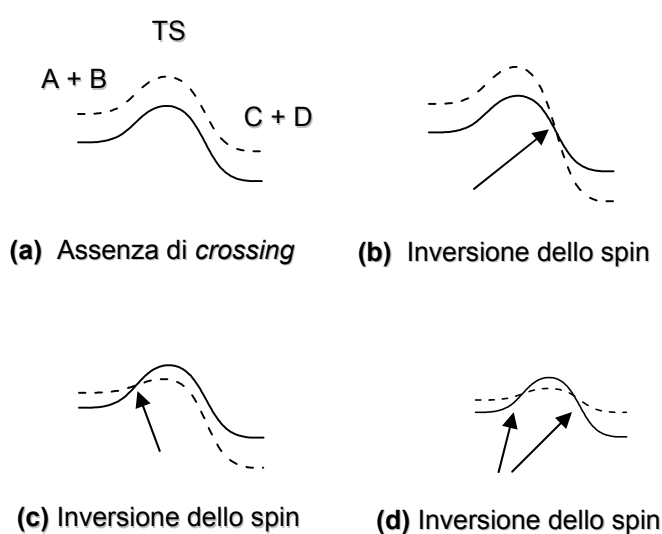


Figura 6. Possibili cammini di reazione a più bassa energia originati da possibili inversioni di spin per il processo di formazione di C e D dai reagenti A e B. Nel cammino di reazione, illustrato in alto a sinistra, il *path* in linea continua è la PES relativa allo stato fondamentale del sistema, mentre il profilo tratteggiato corrisponde al primo stato eccitato.

¹⁵ In un processo chimico costituito da una sequenza di processi, lo stadio cineticamente determinante, in inglese *Rate-Determining Step (RDS)*, corrisponde alla reazione elementare più lenta. Tale *step* impone un limite superiore alla velocità massima dell'intero evento reattivo.

¹⁶ In letteratura, i fenomeni di *Single-State Reactivity* e *Two-State Reactivity* vengono indicati rispettivamente dagli acronimi SSR e TSR.

Tracciando il profilo di reazione corrispondente all'avvenuta eccitazione del sistema in esame, si osserva che i reagenti, i prodotti e le strutture transienti della reazione giacciono sulla superficie corrispondente allo stato elettronicamente eccitato. Il rilassamento delle varie specie allo stato fondamentale avviene successivamente al completamento del processo [3]. La SSR non costituisce tuttavia l'unica evoluzione dei processi ai quali prendono parte le specie metalliche. In tali casi, infatti, più di una superficie di energia potenziale può essere coinvolta nel procedere dai reagenti ai prodotti e tra le PES possono verificarsi dei *crossing* che implicano la variazione dello spin delle specie coinvolte nel processo. Generalmente, l'inversione dello spin avviene in corrispondenza dello stadio cineticamente determinante [4].

Secondo la definizione di Schwarz *et al.*, “una reazione termica che coinvolge l'inversione di spin lungo la coordinata di reazione dai reagenti ai prodotti deve essere descritta in termini di Two-State Reactivity se la formazione del prodotto deriva da una interazione tra l'inversione degli spin e le rispettive altezze delle barriere su entrambe le superfici”.

In Figura 6 sono rappresentati alcuni esempi di interazioni tra superfici di energia potenziale che conducono all'inversione dello spin lungo il cammino di reazione relativo alla formazione dei prodotti C e D a partire dai reagenti A e B.

L'enunciazione del principio di TSR ha modificato sostanzialmente l'analisi e la comprensione dei meccanismi di reazione nella chimica organometallica e nel campo della catalisi [5]. Secondo quanto affermato in tale paradigma, il verificarsi della TSR dà origine a cammini di reazione a più bassa energia che consentono lo svolgimento di processi altrimenti proibitivi. La valutazione delle cinetiche di questi eventi reattivi non può quindi prescindere dal considerare il *crossing* tra le superfici di energia potenziale.

Evidenze sperimentali [6,7] e studi teorici relativi alla reattività dei metalli di transizione in fase gassosa, in alcuni casi condotti decine di anni prima la razionalizzazione del fenomeno della TSR, hanno determinato che non di rado i reagenti, gli intermedi ed i prodotti di tali processi presentano diversi stati di spin [8-12]. La descrizione dei *paths* di reazione comprensiva della valutazione di più superfici relative a stati elettronici diversi si è affermata soltanto dopo il 1994. Nonostante la letteratura annoverasse risultati ottenuti ritenendo valida la *Two-*

State Reactivity, la comunità scientifica è rimasta a lungo ancorata al concetto di conservazione dello spin. È rilevante sottolineare che, in quegli anni, non era ancora possibile ottenere delle adeguate descrizioni teoriche dei *crossing* tra PES. D'altro canto, in ambito sperimentale, non erano ancora stati determinati dei casi univocamente indicativi di violazione della conservazione dello spin lungo un profilo di reazione.

3.2.1 Caratteristiche dei Sistemi Chimici Interessati dalla TSR.

Non tutte le specie metalliche danno luogo a processi la cui evoluzione è segnata dal verificarsi della *Two-State Reactivity*. I reagenti e i prodotti che presentano cammini di reazione caratterizzati da *crossing* e stati di spin non uniformi devono generalmente presentare alcune peculiarità. La caratteristica principale nel caso dei reagenti consiste nel possedere uno stato fondamentale ad alto spin ed uno stato eccitato a basso spin. Questa situazione ricorre alquanto frequentemente in sistemi organometallici coordinativamente insaturi ed in molte specie inorganiche.

Ad esempio, numerosi cationi di metalli di transizione possiedono stati fondamentali ad alto spin e stati eccitati a basso spin separati da un *gap* energetico esiguo. Lo stesso avviene anche nel caso degli ossidi formati a partire da tali cationi. Un caso molto noto ed ampiamente trattato in letteratura [13-16] è quello delle specie Fe^+ ed FeO^+ .

Tra le caratteristiche generali del mutamento di spin nell'ambito di un processo, è importante sottolineare che spesso la struttura transiente corrispondente allo stadio cineticamente determinante presenta un valore di $2S+1$ diverso dallo stato fondamentale dei reagenti. È quindi l'interazione tra le due superfici di spin che determina la distribuzione dei prodotti. Un requisito fondamentale affinché si abbia il *crossing* tra le PES a diverso stato di spin è che il *gap* energetico tra i reagenti a differente molteplicità non sia molto elevato.

L'aspetto assunto dalla superficie finale, ovvero comprensiva di mutamento di spin, varia a seconda dei casi. In particolare, se i meccanismi e le entalpie di reazione non sono molto dissimili su entrambi i profili, il postulato di

Hammond¹⁷ [17,18] indica che la superficie di stato eccitato rimane sopra il *ground state* dei reagenti, senza che si verifichino punti di *crossing* tra i due cammini. È questo il caso **(a)** illustrato in Figura 6. Se i meccanismi sono simili, ma il calore di reazione della superficie di stato eccitato è maggiore di quella dei reagenti nel loro stato fondamentale, l'interazione tra le due superfici si verificherà dopo lo stato di transizione (vedi Figura 6 **(b)**). È interessante sottolineare che entrambe queste eventualità possono essere spiegate anche in termini di SSR. Infatti, si può tenere conto della problematica dell'inversione dello spin per il caso **(b)** di Figura 6 attraverso il fattore pre-esponenziale dell'equazione di Arrhenius, senza tener conto del fatto che il *crossing* interessi prodotti diversi.

Se i meccanismi di reazione differiscono, ovvero se la superficie di stato eccitato è molto più piatta nella zona dei reagenti, l'interazione tra le PES potrebbe aver luogo dai reagenti al TS, come illustrato nel caso **(c)** in Figura. Questo è l'eventualità tipica del fenomeno della *Two-State Reactivity*.

Nel caso più complesso, rappresentato in Figura 6 **(d)**, reagenti e prodotti appartengono alla stessa PES, mentre lo stato di transizione a più bassa energia appartiene alla superficie a diversa molteplicità.

Un altro parametro rilevante nella valutazione delle reattività di tipo SSR e TSR è l'intersezione tra le due superfici mediante l'accoppiamento spin-orbita¹⁸ [19,20]. Se l'accoppiamento è nullo, la probabilità di inversione dello spin o p_{SI} è trascurabile e l'evento reattivo è interpretabile secondo i criteri della SSR, indipendentemente dall'aspetto delle PES e dalle possibili intersezioni tra esse. Analogamente, se p_{SI} è pari ad 1, il *crossing* non può in alcun modo avvenire e la superficie adiabatica risultante è descrivibile come un processo di tipo SSR. Dato che l'accoppiamento spin-orbita è elevato per elementi pesanti, eventi reattivi di tipo TSR sono molto probabili per i metalli di transizione del blocco 3d e

¹⁷ Il postulato di Hammond, o di Hammond-Leffler, è una ipotesi ricavata dalla teoria dello stato di transizione e riferita a molecole organiche. Esso afferma che se due stati, quali ad esempio un TS ed un intermedio instabile, si succedono nel corso di un evento reattivo e presentano energia simile, la loro interconversione comporta una lieve riorganizzazione della struttura molecolare.

¹⁸ In letteratura l'accoppiamento spin-orbita è indicato mediante l'acronimo SOC, dall'inglese *Spin-Orbit Coupling*.

ricorrenti, anche se un po' meno usuali, per quelli del blocco 4d. Per gli elementi dei blocchi 4f, 5d e 5f, il parametro p_{SI} assume in genere un valore molto prossimo all'unità.

Da quanto abbiamo finora illustrato in questa sezione 3.2, è evidente che la *Two-State Reactivity* consente una nuova interpretazione delle caratteristiche cinetiche delle reazioni, a qualunque ambito chimico esse appartengano. Quando l'inversione di spin interessa l'interpretazione della velocità di reazione, il processo non seguirà più una cinetica di tipo Arrhenius o RRKM¹⁹. Infatti, la dipendenza dell'inversione di spin dalla temperatura ed il superamento della barriera energetica intesa nella sua accezione classica possono operare in direzioni opposte. L'inversione di spin dipende essenzialmente dal tempo di vita del complesso dei reagenti, che è tanto più breve quanto più la temperatura è elevata. Si può dunque affermare che questo tipo di dipendenza dalla temperatura è una delle caratteristiche più importanti dei fenomeni TSR.

Per quel che riguarda, invece, l'aspetto competitivo dei fenomeni SSR e TSR, poiché la reattività a spin omogeneo evita lo stadio di inversione della molteplicità, è più favorevole della *Two-State Reactivity* nel caso in cui è energeticamente ottenibile.

3.3 Attivazione dell'Anidride Carbonica per Mezzo di Cationi Metallici ed Ossidi Monocationici: Analisi Teorica.

La prima parte delle pubblicazioni, raccolte nella sezione finale di questa tesi, verte sull'indagine teorica dell'attivazione della CO₂ ad opera di alcuni cationi di metalli di transizione e dei rispettivi ossidi monocationici. Le problematiche connesse alla conversione dell'anidride carbonica sono state illustrate nel paragrafo 1.2.3. La maggior parte dei profili di reazione che descrivono i meccanismi di attivazione sono descrivibili in termini di TSR.

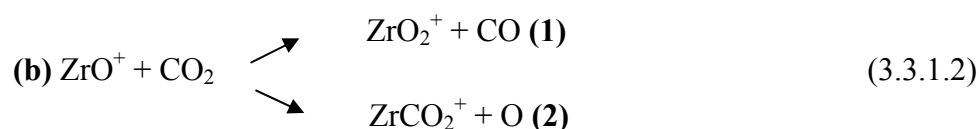
¹⁹ La teoria RRKM è basata sulla teoria dello stato di transizione di Eyring. Si tratta di un metodo che consente di stimare le velocità di reazioni unimolecolari sulla base di alcune caratteristiche della PES.

I calcoli teorici presentati in tutte le pubblicazioni sono stati condotti con il *software* Gaussian03 [21].

3.3.1 Eventi Reattivi tra il Diossido di Carbonio e le Specie Zr^+ e ZrO^+ (Articolo I).

Alcuni anni fa, avvalendosi di misure sperimentali condotte mediante la tecnica della spettrometria di massa, Sievers e Armentrout hanno identificato tutte le specie stabili ottenute dalle reazioni in fase gassosa tra il biossido di carbonio e le specie Zr^+ e ZrO^+ [22]. Abbiamo ritenuto quindi interessante esplorare i cammini di reazione qualitativamente tracciati secondo evidenze sperimentali, per determinare con esattezza le strutture transienti e le caratteristiche cinetiche e termodinamiche dei *paths* ed in particolare per assegnare gli stati elettronici delle specie metalliche coinvolte. Per alcuni dei composti che prendono parte agli eventi reattivi esaminati, prima della nostra analisi non era stato condotto nessuno studio né teorico né sperimentale atto alla caratterizzazione elettronica. In particolare, in letteratura non era riportato nessun dato relativo allo stato eccitato di ZrO^+ e agli stati fondamentale ed eccitato del catione ZrO_2^+ .

Allo scopo di caratterizzare geometricamente ed elettronicamente i punti stazionari lungo le superfici di energia potenziale e di determinare i calori di reazione e le energie di dissociazione, abbiamo investigato a livello della Teoria del Funzionale della Densità i seguenti *paths* di reazione:



Nel processo (a) si verifica il trasferimento dell'atomo di ossigeno dall'anidride carbonica al catione Zr^+ , con conseguente formazione del CO. Il monocatione ossido così ottenuto, ZrO^+ , può a sua volta reagire con la CO_2 , dando

origine a due possibili eventi reattivi, i processi **(1)** e **(2)**. Nel primo caso, si ha un'ulteriore cessione dell'ossigeno all'ossido metallico, che conduce alla formazione di CO e della specie ZrO_2^+ . Nel secondo processo, al contrario, si assiste alla formazione di ossigeno atomico e dell'addotto $ZrCO_2^+$.

La scelta del protocollo teorico da utilizzare è stata condotta in maniera accurata. In particolare, sono state preliminarmente considerate le *performances* di quattro funzionali di scambio e correlazione per valutare i calori di reazione dei processi ed il *gap* energetico tra lo stato fondamentale ed il primo stato eccitato del monocatione di zirconio. I dati in tal modo ottenuti sono stati raffrontati con i valori determinati da Sievers e Armentrout [22]. I valori ricavati dai calcoli condotti mediante i tre funzionali ibridi B3LYP, B3LYP*, PBE1PBE ed il funzionale puro BP86 sono riportati in Tabella 1. Il *set* di funzioni di base 6-311++G** [23,24] e lo pseudopotenziale LANL2DZ [25-27] sono stati utilizzati per tutti gli atomi dei sistemi in esame.

Gli stati elettronici ad energia più bassa sono stati accuratamente ricercati per tutte le specie analizzate mediante la *keyword* ALTER, e la stabilità della funzione d'onda durante l'ottimizzazione è stata assicurata dal metodo STABLE [28,29].

Funzionale	$\Delta E(a)$	$\Delta E(b1)$	$\Delta E(b2)$	gap $Zr^{+4}F^{-2}D$
B3LYP	-35.7	37.5	100.0	9.4
B3LYP*	-37.7	36.8	102.6	9.3
BP86	-41.4	34.0	107.4	13.0
PBE1PBE	-26.9	44.8	101.7	13.2
Exp	-53.3 ± 2.5^a	36.7^a	114.6^a	12.2^a

^a Rif. [22]

Tabella 1. Calori (ΔE in kcal/mol) di reazione dei processi (a), (b1) e (b2), *gap* energetico tra gli stati fondamentale ed eccitato dello ione zirconio, calcolati a livello DF, e dati sperimentali.

Il funzionale B3LYP*, introdotto recentemente da Reiher *et al.* allo scopo di ottenere delle energetiche più affidabili per i sistemi contenenti metalli di transizione, si colloca a metà tra i funzionali puri e quelli ibridi [30]. Rispetto al

B3LYP, la componente di scambio esatto è ridotta al 15% e risulta quindi diminuita del 5%. Ciò consente di non alterare la qualità del funzionale ibrido e di riprodurre più accuratamente l'energetica, e dunque anche i *gap*, dei sistemi contenenti metalli del blocco *d*. Per queste motivazioni, abbiamo incluso il B3LYP* tra i funzionali da analizzare nel caso del monocatione zirconio.

Dai dati riportati in Tabella 1 si evince che la differenza di energia tra lo stato fondamentale di quartetto e quello eccitato di doppietto è adeguatamente riprodotta dai funzionali BP86 e PBE1PBE. Tuttavia, sia a livello PBE1PBE che B3LYP e B3LYP*, i calori di reazione ottenuti per i processi (a), b(1) e b(2) rivelano una discrepanza alquanto significativa rispetto ai dati sperimentali.

Da questa valutazione preliminare, dunque, il funzionale BP86 è risultato il più adeguato per la trattazione dei meccanismi di reazione in esame. Questa formulazione della DFT è stata pertanto utilizzata per la determinazione delle PES.

3.3.1 (a). Determinazione degli Stati Elettronici delle Specie Metalliche.

La descrizione dell'energetica dei composti di metalli di transizione, in particolare nei casi che annoverano il verificarsi della TSR, non può prescindere dalla esatta individuazione degli stati elettronici. Nella nostra investigazione, particolare attenzione è stata rivolta all'individuazione dello stato elettronico associato alle specie coinvolte nei processi catalitici esaminati.

Lo stato fondamentale del catione ZrO^+ è risultato essere il doppietto di simmetria $^2\Sigma^+$, corrispondente alla configurazione elettronica $1\sigma^2 1\pi^4 2\sigma^1$, più stabile del corrispondente stato eccitato $^4\Phi (1\sigma^2 1\pi^3 2\sigma^1 1\delta^1)$ per 84.2 kcal/mol. Sievers e Armentrout [22] avevano stimato per lo stesso *gap* il valore più basso di 67.6 ± 3.2 kcal/mol, ma il dato DFT è più prossimo al valore sperimentale di 77 kcal/mol associato alla specie YO che gli stessi autori avevano considerato come riferimento per l'assegnazione.

Il catione ZrO_2^+ possiede uno stato fondamentale di simmetria 2B_2 . Il primo stato eccitato, di tipo $^4A'$, è distanziato dal *ground state* di 87.2 kcal/mol.

Oltre alla determinazione dei termine spettroscopici sconosciuti, è stato condotto il raffronto tra l'analisi vibrazionale a livello DFT ed i valori delle frequenze sperimentali.

3.3.1 (b). Attivazione dell'Anidride Carbonica Mediante Zr^+ .

Per l'ottimizzazione dei composti di coordinazione tra l'anidride carbonica ed il catione metallico, sono state considerate come geometrie di partenza tutte le possibili strutture a diversa aplicità a cui la CO_2 dà luogo per interazione con uno ione metallico. I modi di coordinazione di questa molecola triatomica al catione danno origine a specie di tipo $\eta^2_{o,o}$ dove entrambi gli atomi di ossigeno del diossido sono legati al metallo, η^1_o nel caso in cui un solo ossigeno sia connesso allo zirconio, η^1_c se la connessione avviene mediante il carbonio ed $\eta^2_{c,o}$ se il legame interessa la coppia di atomi carbonio-ossigeno.

Il profilo di reazione relativo all'interazione tra Zr^+ e CO_2 è riportato in Figura 7. Nei *paths* di stato fondamentale ed eccitato, riportati nel grafico (a), il primo addotto derivante dall'interazione con il catione metallico è il composto di tipo η^1_o , le cui caratteristiche strutturali sono molto simili in entrambi gli stati elettronici considerati²⁰. Da un punto di vista energetico, esso presenta una maggiore stabilità nella molteplicità di doppietto. Su entrambe le PES, l'addotto evolve nel minimo $\eta^2_{c,o}$. I due punti stazionari sono separati da uno stato di transizione.

Il TS di simmetria $^4A''$ giace a 13.0 kcal/mol sopra l'asintoto dei reagenti, mentre l'analoga struttura transiente lungo il cammino di reazione di doppietto si trova 20.5 kcal/mol al di sotto dei reagenti di riferimento. Nel primo caso, è necessario superare una barriera di attivazione alquanto elevata, corrispondente a 37.8 kcal/mol, affinché il complesso η^1_o di simmetria $^4A''$ evolva nel minimo $\eta^2_{c,o}$. Una energia di attivazione molto più bassa, pari a 8.9 kcal/mol, è invece richiesta per lo stesso *step* di reazione lungo la PES di doppietto.

Le energie assolute e relative delle specie che prendono parte al cammino di reazione (a) sono riassunte in Tabella 2. Analizzando i dati riportati, è rilevante

²⁰ I parametri geometrici delle specie che compaiono nei profili di reazione esaminati sono riportati nell'Articolo I della sezione finale di questa tesi.

sottolineare che l'addotto $\eta_{c,o}^2$ lungo la PES di doppietto risulta essere notevolmente più stabile del minimo precedente, essendo collocato nel profilo di reazione a -86.5 kcal/mol rispetto ai reagenti.

La formazione del complesso $\eta_{c,o}^2$, per entrambe le molteplicità, è seguita dalla formazione dei prodotti ZrO^+ e CO secondo un meccanismo *barrier-less*. I processi relativi alle due molteplicità presentano tuttavia delle differenze termodinamiche. L'evento reattivo relativo alla molteplicità di quartetto è infatti endotermico e presenta un calore di reazione pari a 42.8 kcal/mol. Lungo il profilo di reazione corrispondente allo stato di doppietto, al contrario, i reagenti sono più stabili dei prodotti e la relativa esotermicità è pari a 54.4 kcal/mol.

L'analisi del grafico **(a)** in Figura 7 indica che i cammini di reazione a differente molteplicità sono *spin-allowed*, ma comportano un costo energetico differente. La sovrapposizione delle due PES, riportata nel grafico **(b)**, denota la presenza di un punto di *crossing* a livello degli stati di transizione. Secondo quanto è stato discusso nel paragrafo 3.2, l'evento reattivo rappresenta un caso di *Two-State Reactivity* che implica un'inversione di spin in corrispondenza dello stadio cineticamente determinante. Il processo di reazione globale risultante da questo mutamento di molteplicità prevede l'interazione dei reagenti nel loro stato fondamentale, ovvero 4F per lo Zr^+ e $^1\Sigma^+$ per il diossido di carbonio, e la formazione dei prodotti nel loro *ground state*, $^2\Sigma^+$ per il monocatione ZrO^+ e $^1\Sigma^+$ per il CO. Il *rate-determining step* si verifica in corrispondenza della specie transiente a carattere di doppietto, posta a 17.3 kcal/mol rispetto al primo addotto η^1_o che mantiene lo stato di quartetto.

L'evento reattivo globale risultante dalla nostra investigazione teorica è in accordo con le evidenze sperimentali [22] in base alle quali il processo risulta essere esotermico e presenta reagenti e prodotti in uno stato di spin non uniforme. L'esattezza di quest'ultimo valore è tuttavia discutibile, poiché esso non deriva da una misura diretta, ma è stato dedotto da dati termochimici.

Specie	Quartetto		Doppietto	
	E (stable) + ZPE	ΔE	E (stable) + ZPE	ΔE
Zr ⁺ + CO ₂	-234.859648	0	-234.838906	0
η^1_o	-234.899059	-24.8	-234.885742	-29.4
TS	-234.838763	+13.0	-234.851672	-20.5
$\eta^2_{c,o}$	-234.844050	+9.7	-234.976770	-86.5
ZrO ⁺ + CO	-234.791281	+42.8	-234.925531	-54.4

Tabella 2. Energie assolute (E in a.u.) e relative (ΔE in kcal/mol) per le specie a molteplicità di quartetto e doppietto coinvolte nel *path* (a).

3.3.1 (c). Attivazione dell'Anidride Carbonica Mediante ZrO⁺.

Il prodotto finale della reazione (a), l'ossido ZrO⁺, può dar luogo a due ulteriori eventi reattivi endoergonici per interazione con l'anidride carbonica. I profili di energia potenziale determinati a livello DFT per i meccanismi (b)1 e (b)2 sono riportati in Figura 8. Per quanto concerne la formulazione della Teoria del Funzionale della Densità utilizzata, anche in questo caso il funzionale BP86 si è dimostrato un adeguato protocollo teorico, dato che i calori di reazione sono ben riprodotti per entrambi i processi.

A causa dell'elevato *gap* energetico tra lo stato fondamentale ed il primo stato eccitato del catione ZrO⁺, abbiamo ritenuto interessante esplorare solo i cammini a basso spin.

La formazione dell'addotto O-Zr-OCO⁺ è il primo *step* per entrambi i processi. Questa specie, posta a 20.9 kcal/mol al di sotto dell'energia dei reagenti, è caratterizzata da due distanze di legame Zr-O molto diverse. In particolare, lo ione metallico mantiene con l'ossigeno presente nell'ossido cationico una distanza quasi uguale a quella che caratterizza la specie ZrO⁺ ed instaura un'interazione più debole con uno degli ossigeni dell'anidride carbonica. Le distanze di legame C-O del diossido di carbonio coordinato divengono diseguali e pari a 1.152 e 1.173 Å. Ciò consente che il processo di formazione del prodotto CO avvenga senza il coinvolgimento di alcuna barriera energetica. I frammenti risultanti,

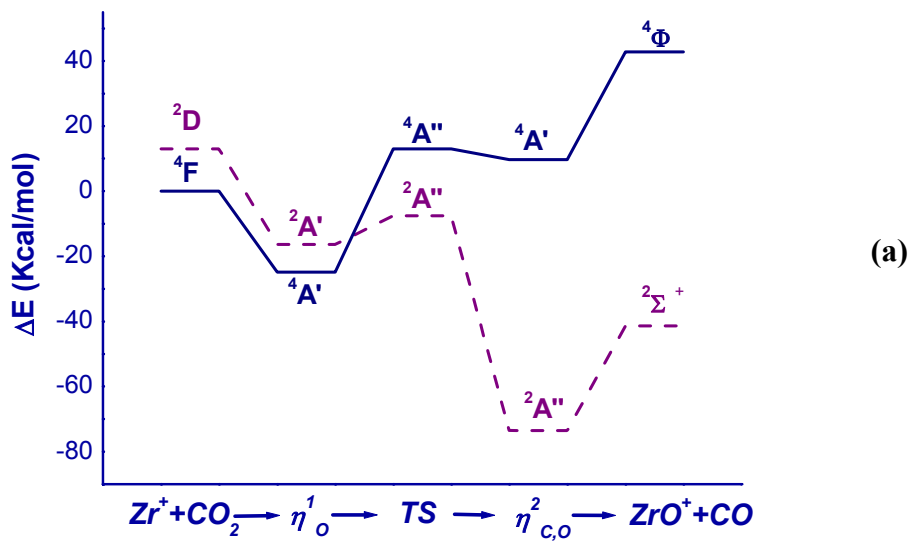
ovvero la specie ZrO_2^+ nel suo *ground state* ed il monossido di carbonio, giacciono a 34.0 kcal/mol al di sopra dell'asintoto dei reagenti.

Anche l'evento reattivo **(b)1**, la cui endotermicità ammonta a 107.3 kcal/mol, non presenta alcuna specie transiente. In questo caso il prodotto OZrCO^+ è strutturalmente ed energeticamente identico alla specie $\eta^2_{\text{c.o}}$ nello stesso stato di spin che compare nel *path (a)* di Figura 7.

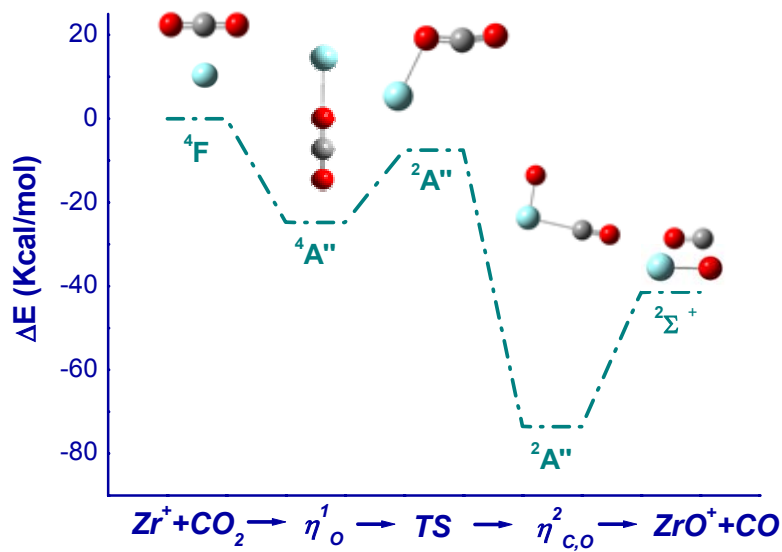
Le energie di dissociazione dei composti più significativi coinvolti in tutti i profili di reazione analizzati sono riportati nella Tabella 4 e sono dettagliatamente discussi nell'Articolo I.

Specie	E (stable) + ZPE	ΔE
$\text{ZrO}^+ + \text{CO}_2$ ($^2\Sigma^+$)	-310.227568	0
ZrO^+/CO_2 ($^2\text{A}'$)	-310.260964	-20.9
$\text{ZrO}_2^+ + \text{CO}$ ($^2\text{B}_2$)	-310.173417	+34.0
$\text{ZrCO}_2^+ + \text{O}$ ($^2\text{A}''$)	-310.056568	+107.3

Tabella 3. Energie assolute (E in a.u.) e relative (ΔE in kcal/mol) per le specie coinvolte nei profili di reazione **(b)1** e **(b)2**.



(a)



(b)

Figura 7. Profilo energetico della reazione $Zr^+ + CO_2$ per le molteplicità di quartetto e doppietto. (a) *Crossing* tra i profili di energia potenziale. (b) *Path* globale lungo il canale *spin-forbidden* e relative strutture dei punti stazionari della PES.

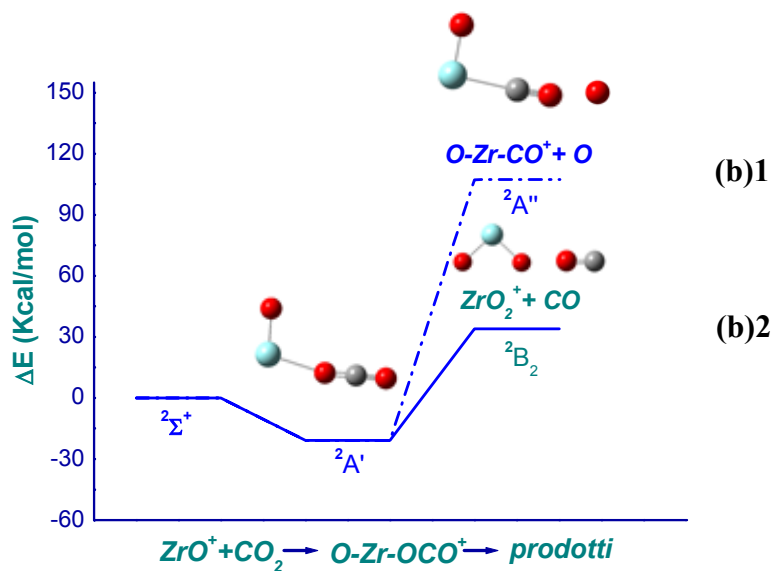


Figura 8. Interazione tra ZrO^+ nel suo stato fondamentale, $^2\Sigma^+$, e CO_2 : paths (b)1 e (b)2.

Specie	BDE_{BP86}	BDE^a_{EXP}
Zr^+-O	180.8	178.9 ± 2.5
OZr^+-O	105.4	89.0 ± 1.6
OZr^+-CO	32.1	19.4 ± 1.8
OZr^+-OCO	20.9	17.1 ± 1.4

^aRif. [22]

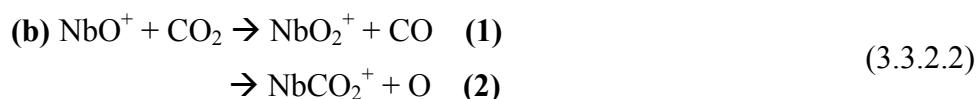
Tabella 4. Energie di dissociazione (BDE in kcal/mol) dei principali composti coinvolti nei cammini di reazione (a) e (b).

3.3.2 Interazione tra la CO₂ ed i Cationi Nb⁺ e NbO⁺: Un Caso di *Two-State Reactivity* (Articolo II).

Negli ultimi anni, studi sperimentali e teorici sono stati condotti su vari processi chimici basati sull'uso di catalizzatori metallici nella riduzione dell'anidride carbonica. Nel paragrafo precedente è stato illustrato il lavoro che abbiamo condotto nel caso dei cationi di zirconio, per i quali Sievers e Armentrout hanno effettuato delle misure spettrometriche. Gli stessi autori hanno analizzato anche la reattività degli analoghi cationi di niobio [31]. Nuovamente, i dati sperimentali evidenziano l'importanza di determinare la simmetria ed i termini elettronici dei cationi metallici coinvolti nei profili energetici a diversa molteplicità.

Nell'ambito delle nostre investigazioni teoriche relative all'attivazione dell'anidride carbonica, abbiamo pertanto ritenuto interessante condurre per il niobio uno studio analogo a quello che ha avuto come oggetto lo zirconio.

In particolare, sono stati tracciati a livello *Density Functional* i profili di reazione corrispondenti alle molteplicità di singoletto, tripletto e quintupletto per i processi:



Le ottimizzazioni dei minimi e la ricerca degli stati di transizione è stata condotta mediante il funzionale ibrido B3LYP [28] in connessione con il *set* di funzioni di base 6-311+G** [32] per gli atomi non metallici e con lo pseudopotenziale LANL2DZ per il niobio [25-27]. L'identificazione delle strutture di transizione e la ricerca degli stati elettronici a energia più bassa è stata condotta mediante le stesse procedure utilizzate per i *paths* relativi allo zirconio. La determinazione della corretta scala di reattività si è rivelata anche in questo caso essenziale, dato che gli eventi reattivi analizzati hanno mostrato dei *crossing* tra le PES lungo la coordinata di reazione e costituiscono quindi dei casi di *Two-State Reactivity*.

3.3.2 (a). Determinazione degli Stati Elettronici delle Specie Metalliche.

Dai nostri calcoli, la configurazione elettronica di stato fondamentale del Nb^+ è risultata essere di tipo $4d^4$ e 5D il termine spettroscopico ad essa associato. Tra gli stati eccitati, quello a più bassa energia mostra la stessa configurazione del *ground state*, ma ha simmetria 3P . La differenza di energia $^5D/^3P$ corrisponde a 17.25 kcal/mol e si rivela in buon accordo con la valutazione sperimentale di un *gap* pari a 15.91 kcal/mol [31]. Nel suo stato di singoletto a più bassa energia, 1S con configurazione elettronica $4d^4$, il catione Nb^+ giace a 23.72 kcal/mol al di sopra dello stato di quintupletto.

L'identificazione teorica dello stato fondamentale $^3\Sigma^-$ del monossido NbO^+ risulta in accordo con quanto derivato dagli studi fotoelettronici condotti da Dyke e altri per ionizzazione della molecola di ossido neutro [33]. Gli stati elettronici eccitati di questa specie, di tipo $^1A'$ e $^5\Sigma_u$, sono collocati rispettivamente a 4.84 e 53.04 kcal/mol rispetto al *ground state*.

Per quanto concerne l'energetica dei vari stati del diossido di niobio monocationico, prima del nostro studio DFT nessun dato teorico o sperimentale era presente in letteratura. Dai nostri calcoli è emerso che la configurazione di minima energia del composto corrisponde al termine spettroscopico 1A_1 , analogo a quello della molecola isovalente ZrO_2 [34,35]. Gli stati eccitati di NbO_2^+ , 3B_2 e 5B_2 , sono collocati rispettivamente a 1.7 e 5.15 eV al di sopra dell'energia dello stato fondamentale.

La caratterizzazione degli stati elettronici coinvolti nei processi (a) e (b) indica che si tratta di reazioni *spin-forbidden*. Dai dati energetici illustrati, inoltre, è evidente che la partecipazione agli eventi reattivi degli stati eccitati a più alta energia è proibitivo. Per tale motivo, solo i dati energetici relativi a queste molteplicità verranno riportati, mentre i cammini di reazione saranno omessi.

3.3.2 (b). Path (a): Attivazione dell'Anidride Carbonica Mediante Nb^+ .

L'interazione tra il catione niobio ed il diossido di carbonio dà luogo all'addotto η^1_o , come è illustrato nel *path (a)* di Figura 9.

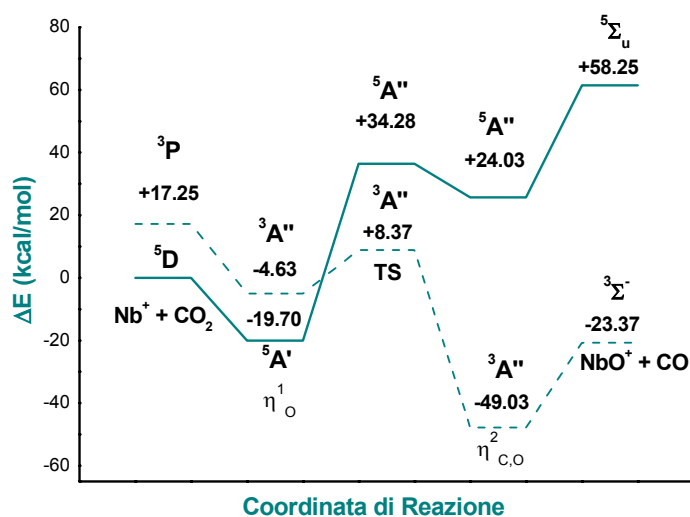


Figura 9. Superfici di energia potenziale relative alla reazione $\text{Nb}^+ + \text{CO}_2$ per gli stati di spin di quintetto e tripletto.

Modi di Coordinazione	Quintetto		Tripletto		Singoletto	
	<i>E</i>		<i>E</i>		<i>E</i>	
η^1_{o}	-244.576973		-244.552958		-244.541046	
$\eta^2_{\text{o,o}}$	-244.521936		-244.521655		dissociazione della CO_2	
$\eta^2_{\text{c,o}}$	in η^1_{o}		dissociazione della CO_2		-244.527461	
η^1_{c}	dissociazione		-244.515227		in $\eta^2_{\text{c,o}}$	

Tabella 5. Energie assolute (*E* in a.u.) per i differenti isomeri NbCO_2^+ .

Specie	Quintetto		Tripletto		Singoletto	
	<i>E</i>	ΔE	<i>E</i>	ΔE	<i>E</i>	ΔE
$\text{Nb}^+ + \text{CO}_2$	-244.545584	0	-244.518091	0	-244.507775	0
η^1_{o}	-244.576973	-19.70	-244.552958	-21.88	-244.541046	-20.88
TS	-244.490952	+34.28	-244.532249	-8.89	-244.524269	-10.35
$\eta^2_{\text{c,o}}$	-244.507294	+24.03	-244.623721	-66.28	-244.617693	-68.97
$\text{NbO}^+ + \text{CO}$	-244.452742	+58.25	-244.582829	-40.62	-244.573845	-41.46

Tabella 6. Energie assolute (*E* in a.u.) e relative (ΔE in kcal/mol) per i composti nelle molteplicità di quintetto, tripletto e singoletto coinvolti nel path (a). I valori di ΔE degli stati eccitati sono riferiti all'energia dei reagenti nel loro stato di quintetto.

Dalle ottimizzazioni a livello B3LYP, tale composto è risultato essere il più stabile tra tutti i possibili addotti a differente coordinazione. Sostanzialmente è stata condotta la stessa indagine illustrata per il caso dello zirconio nella sezione 3.3.1. Le ottimizzazioni delle specie a diversa apticità, realizzate senza alcuna costrizione geometrica, solo in alcuni casi hanno condotto a sistemi molecolari stabili, come indicano i dati riportati in Tabella 5. Per alcune strutture, come la specie $\eta^2_{c,o}$ nello stato di tripletto, non si verifica alcuna coordinazione tra il diossido di carbonio ed il catione metallico.

L'addotto più stabile negli stati di spin esaminati è la specie η^1_o , che presenta in entrambe le molteplicità di tripletto e quintupletto una struttura lineare²¹. Le energie di tutti i punti stazionari presenti nelle PES sono riportati in Tabella 6.

L'analisi dei profili energetici evidenzia che il primo stadio dell'evento reattivo è caratterizzato dall'evoluzione dell'addotto η^1_o nel complesso $\eta^2_{c,o}$ attraverso la specie transiente TS. Lo stato di transizione nello stato di quintetto è collocato 34.28 kcal/mol sopra l'asintoto dei reagenti, mentre l'analoga specie lungo la PES di tripletto giace a +8.36 kcal/mol rispetto allo stesso riferimento energetico. Un punto di *crossing* a livello dei due stati di transizione genera un'inversione di spin che vede il *path* di tripletto favorito dopo la formazione del complesso molecolare η^1_o . Lungo la PES di quintetto, lo stato di transizione dà luogo al complesso instabile $\eta^2_{c,o}$, ovvero O-Nb⁺-CO, la cui formazione risulterebbe particolarmente proibitiva a causa della presenza di una barriera di attivazione di circa 54 kcal/mol. Pertanto, nell'ambito di un evento reattivo che nella molteplicità di quintetto presenterebbe una endotermicità pari a 58.25 kcal/mol, la formazione dei prodotti NbO⁺ e CO non ha luogo lungo questo canale di reazione.

A causa dell'interazione tra le due superfici di energia potenziale, l'interpretazione dell'evoluzione del processo deve tener conto del fenomeno della TSR. Considerando il *crossing* tra i profili energetici, l'intermedio $\eta^2_{c,o}$ di tipo ³A'' si forma dal composto η^1_o nello stato di quintetto in seguito al superamento

²¹ Le strutture ottimizzate delle specie coinvolte nei profili di reazione ed i relativi parametri geometrici sono riportati in dettaglio nell'Articolo II.

di una barriera di attivazione di 28.06 kcal/mol. L'addotto $\eta_{c,o}^2$ dotato di molteplicità di tripletto, al contrario dell'analogo specie a più alto spin, è molto stabile, essendo collocato 49.03 kcal/mol al di sotto dell'asintoto dei reagenti. I prodotti, invece, giacciono a -23.37 kcal/mol lungo il *path*.

Il processo globale derivante dall'interazione tra le superfici di energia potenziale degli stati fondamentale ed eccitato risulta quindi *spin-forbidden*. L'analisi dei profili energetici consente inoltre di concludere che la riduzione del diossido di carbonio da parte del catione niobio è un processo esotermico e caratterizzato da uno stadio cineticamente determinante che implica il superamento di una barriera di attivazione pari a 28.06 kcal/mol.

3.3.2 (c). *Path* (b): Attivazione dell'Anidride Carbonica Mediante NbO⁺.

L'investigazione dei due possibili cammini di reazione (b) derivanti dall'interazione tra NbO⁺ e CO₂ è stata condotta mediante l'ottimizzazione delle strutture molecolari presenti nei *paths* di quintetto, singoletto e tripletto. Come si evince dai dati riportati in Tabella 7, i minimi nella molteplicità di quintetto hanno un'energia più elevata delle corrispondenti specie in diversi stati di spin.

Specie	Quintetto		Tripletto		Singoletto	
	<i>E</i>	ΔE	<i>E</i>	ΔE	<i>E</i>	ΔE
NbO ⁺ + CO ₂	-319.743959	81.62	-319.874046	0	-319.865062	5.64
ONbCO ₂ ⁺	-319.784405	56.25	-319.907404	-20.93	-319.897074	-14.45
NbO ₂ ⁺ + CO	-319.633760	150.77	-319.783502	56.81	-319.857197	10.57
NbCO ₂ ⁺ + O	-319.597173	182.29	-319.713600	100.67	-319.707572	104.46

Tabella 7. Energie assolute (*E* in a.u.) e relative (ΔE in kcal/mol) per i composti nelle molteplicità di quintetto, tripletto e singoletto coinvolti nei *paths* b.1 e b.2.

Di conseguenza, sono state esplorate solo le PES relative alle molteplicità di tripletto e singoletto.

I nostri dati evidenziano inoltre che, indipendentemente dallo stato di spin considerato, la formazione del composto NbCO_2^+ e dell'ossigeno atomico nella *path* **b.2** è inverosimile a causa della elevatissima quantità di energia richiesta.

Comunque, è interessante sottolineare che i profili **b.1** e **b.2** sono entrambi endotermici e prevedono la formazione dei prodotti secondo un meccanismo che non implica il superamento di alcuna barriera energetica.

Le superfici di energia potenziale ad alto e basso spin relative al processo **b.1** sono illustrate in Figura 10. Dai *paths* è possibile osservare che l'addotto molecolare $\text{O-Nb}^+-\text{OCO}$ nella molteplicità di tripletto è 20.93 kcal/mol più stabile rispetto ai reagenti. Il processo in questo stato di spin risulta molto endoergonico, dato che il suo calore di reazione corrisponde a 56.81 kcal/mol.

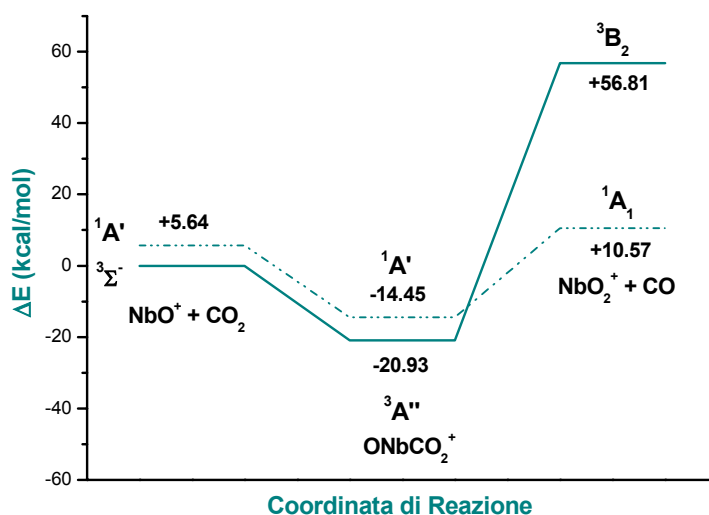


Figura 10. Profili energetici relativi all'interazione tra NbO^+ e CO_2 : *path* b.1.

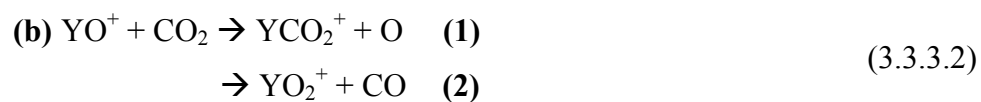
Il profilo energetico di singoletto, al contrario, presenta la specie $\text{O-Nb}^+-\text{OCO}$ ed i prodotti a -14.45 e +10.57 kcal/mol rispetto al riferimento energetico.

Come conseguenza dell'interazione tra le due superfici di energia potenziale, la formazione di NbO_2^+ e CO è caratterizzata da un'inversione di spin. Il mutamento di molteplicità si verifica successivamente alla comparsa dell'addotto molecolare, rendendo l'intero processo un evento reattivo *spin-forbidden* con i reagenti nella molteplicità di tripletto ed i prodotti nello stato di

spin di singoletto. Da un punto di vista termodinamico, la reazione complessiva risulta così endotermica di 10.57 kcal/mol.

3.3.3 Il Processo di Riduzione dell'Anidride Carbonica Mediante Y^+ ed YO^+ .

Allo scopo di ottenere informazioni termodinamiche riguardanti le interazioni tra cationi metallici e gas quali il monossido di carbonio e la CO_2 , sono stati condotti degli studi sperimentali relativi alle specie Y^+ ed YO^+ [36]. Nell'ambito delle nostre investigazioni relative alla delucidazione dei meccanismi di attivazione dell'anidride carbonica²², abbiamo ritenuto interessante esaminare i processi:



Per tracciare le superfici di energia potenziale, sono stati condotti dei calcoli teorici a livello della Teoria del Funzionale della Densità, nel suo formalismo ibrido B3LYP [28] in connessione con lo stesso pseudopotenziale [25-27] ed il medesimo *set* di funzioni di base utilizzato per le altre specie esaminate [32]. Anche in questo caso, sono stati determinati con molta accuratezza gli stati elettronici a più bassa energia per le specie coinvolte nei cammini di reazione e i termini spettroscopici ad essi associati.

3.3.3 (a). Determinazione degli Stati Elettronici delle Specie Metalliche.

La nostra analisi energetica ha evidenziato che lo stato fondamentale del catione ittrio è 1S . Ad esso è associata la configurazione elettronica *closed shell*

²² Manoscritto in preparazione.

$5s^2$. Lo stato eccitato immediatamente successivo al *ground state* è il 3D , al quale corrisponde la disposizione elettronica $5s^1 4d^1$. Il *gap* energetico determinato è risultato essere pari a 1.91 kcal/mol. Tale stima, così come i termini spettroscopici e le configurazioni elettroniche, è in accordo con i dati forniti da misure sperimentali [37].

L'energetica dei vari stati del catione monossido YO^+ si è rivelata di fondamentale importanza poiché nessuna analisi teorica relativa al primo stato eccitato era presente in letteratura. Studi relativi allo stato fondamentale della specie, al contrario, erano già stati condotti e avevano consentito l'assegnazione del termine spettroscopico $^1\Sigma$, al quale corrisponde la configurazione elettronica $1\sigma^2 1\pi^4$. La nostra analisi teorica ha confermato questa determinazione.

Per quel che riguarda lo stato eccitato, Sievers e Armentrout [36] avevano ipotizzato la formazione di uno stato di tripletto collocato 93.85 ± 4.38 kcal/mol al di sopra del *ground state* di singoletto. Gli stessi autori avevano supposto che la formazione dello stato di tripletto, avesse origine dalla promozione di un elettrone di legame 1π dal $^1\Sigma$ ($1\sigma^2 1\pi^4$) ad un orbitale di non legame 2σ oppure 1δ , pur valutando eccessiva l'energia posseduta dallo stato eccitato risultante. Un'altra congettura indica l'eccitazione di un elettrone dall'orbitale 1π al 2π , che darebbe origine ad uno stato $^3\Phi$ o $^3\Sigma$.

La nostra analisi DFT chiarisce l'origine dello stato eccitato del catione monossido. I nostri calcoli indicano la presenza di uno stato di tripletto a 64.25 kcal/mol al di sopra del $^1\Sigma$, al quale corrisponde il termine spettroscopico $^3\Sigma$ di configurazione elettronica $1\sigma^1 1\pi^4 2\sigma^1$. L'ipotesi da noi corroborata prevede, dunque, la promozione di un elettrone dall'orbitale 1π al 2σ *nonbonding*.

Lo stato fondamentale del catione diossido YO_2^+ , presente tra i prodotti della reazione **b.2**, non era stato determinato né teoricamente né sperimentalmente. Infatti, in letteratura sono riportati solo dei calcoli teorici condotti da Sieghban [35] e relativi alla specie neutra YO_2 , che hanno consentito l'identificazione dello stato fondamentale $^2\Sigma^+$. Da questo dato Sievers e Armentrout avevano dedotto che il *ground state* dell'analogo specie cationica poteva corrispondere alla molteplicità di singoletto o tripletto. Inoltre, gli stessi autori avanzano l'ipotesi secondo la quale, da derivazioni indirette condotte sulla base dell'energetica dei processi esaminati, YO_2^+ potrebbe possedere uno stato

fondamentale di singoletto più stabile del primo stato eccitato di tripletto per 19.60 ± 7.84 kcal/mol.

In realtà, i nostri calcoli teorici indicano per i due stati un *gap* energetico non molto dissimile e pari a 27.70 kcal/mol. Tuttavia, l'ordine energetico è invertito, dato che $^1A'$ risulta essere il *ground state* e $^3A''$ il primo stato eccitato.

3.3.3 (b). *Path* (a): Attivazione dell'Anidride Carbonica Mediante Y^+ .

L'interazione tra l'anidride carbonica ed il catione ittrio per formare la specie CO ed il monossido YO^+ , secondo il processo (a), è un evento reattivo caratterizzato dal mutamento dello spin. Come indicano i due profili di energia potenziale relativi alle molteplicità di tripletto e singoletto, illustrati in Figura 11, l'interazione tra i cammini di reazione implica una variazione dello stato di spin in corrispondenza della formazione dell'addotto η^1_o . La stabilità delle due specie in entrambi gli stati di alto e basso spin è molto simile, ma il composto ad energia minima presenta la molteplicità di singoletto. Uno *step* esotermico consente infatti la formazione degli addotti di tipo $^1A'$ e $^3A'$ che giacciono, rispettivamente, 27.57 e 26.18 kcal/mol al di sotto dell'asintoto dei reagenti. Come illustrato in Figura 12, i composti presentano una struttura lineare e si differenziano solo per la distanza di legame metallo-ossigeno, più lunga di 0.11 Å nell'addotto di tipo $^3A'$.

L'evoluzione delle specie ad apicità η^1_o nel composto $\eta^2_{c,o}$ prevede il superamento di una barriera energetica.

Le strutture transienti presentano una diversa collocazione lungo i due cammini di reazione. In particolare, il TS di tipo $^3A''$ giace a +15.10 kcal/mol rispetto ai reagenti di riferimento, mentre lo stato di transizione di tipo $^1A'$ si colloca 19.38 kcal/mol al di sotto di tale asintoto.

Il composto $\eta^2_{c,o} ^1A'$ presenta una distanza Y-O analoga a quella che caratterizza il catione monossido isolato (1.79 Å). Il legame Y-C presenta una distanza tale (2.67 Å) da precludere facilmente al rilascio del monossido di carbonio. È proprio questo addotto a dare luogo alla formazione dei prodotti. L'analisi delle superfici di energia potenziale indica che il processo globale ha inizio dai reagenti nello stato fondamentale di tripletto, ma prosegue lungo il *path*

di singoletto. Se non si considera l'interazione tra le due PES, il profilo di reazione di stato fondamentale risulta essere endoergonico e caratterizzato da un calore di reazione pari a 29.15 kcal/mol. Il processo che avviene lungo il cammino di singoletto è, al contrario, esotermico per 35.09 kcal/mol.

L'evento reattivo globale al quale dà luogo il *crossing* tra i due profili di reazione si presenta esotermico per 37.0 kcal/mol. Il dato emerso dai nostri calcoli è in accordo con il valore sperimentale, riportato in letteratura, che attribuisce al processo **(a)** un calore di reazione di 41.28 ± 4.15 kcal/mol [38].

La reazione, inoltre, è estremamente favorita dato che la collocazione della PES al di sotto dell'asintoto di riferimento indica che i reagenti possiedono l'energia necessaria per dare luogo ai prodotti. Il catione Y^+ , pertanto, risulta particolarmente idoneo al processo di attivazione dell'anidride carbonica.

Le energie ottenute a livello B3LYP per i minimi e le specie transienti della reazione **(a)**, nello stato fondamentale ed eccitato, sono riportate in Tabella 8.

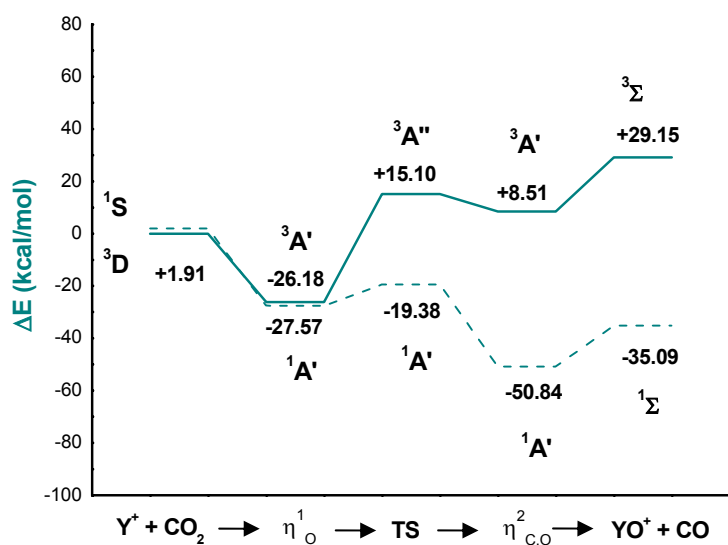


Figura 11. Superfici di energia potenziale relative all'attivazione della CO₂ da parte del catione ittrio negli stati di spin di tripletto (linea continua) e singoletto (linea tratteggiata).

Specie	Tripletto		Singoletto	
	<i>E</i>	<i>ΔE</i>	<i>E</i>	<i>ΔE</i>
Y ⁺ + CO ₂	-226,240189	0	-226,237145	1.91
η _o ¹	-226,281917	-26.18	-226,284131	-27.57
TS	-226.216118	+15.10	-226.271079	-19.38
η _{c,o} ²	-226,226619	+8.51	-226.321207	-50.84
YO ⁺ + CO	-226,193727	+29.15	-226,296113	-35.09

Tabella 8. Energie assolute (*E* in a.u.) e relative (*ΔE* in kcal/mol) per i composti nelle molteplicità di tripletto e singoletto coinvolti nella *path* (a). I valori di *ΔE* degli stati eccitati sono riferiti all'energia dei reagenti nel loro stato fondamentale di tripletto.

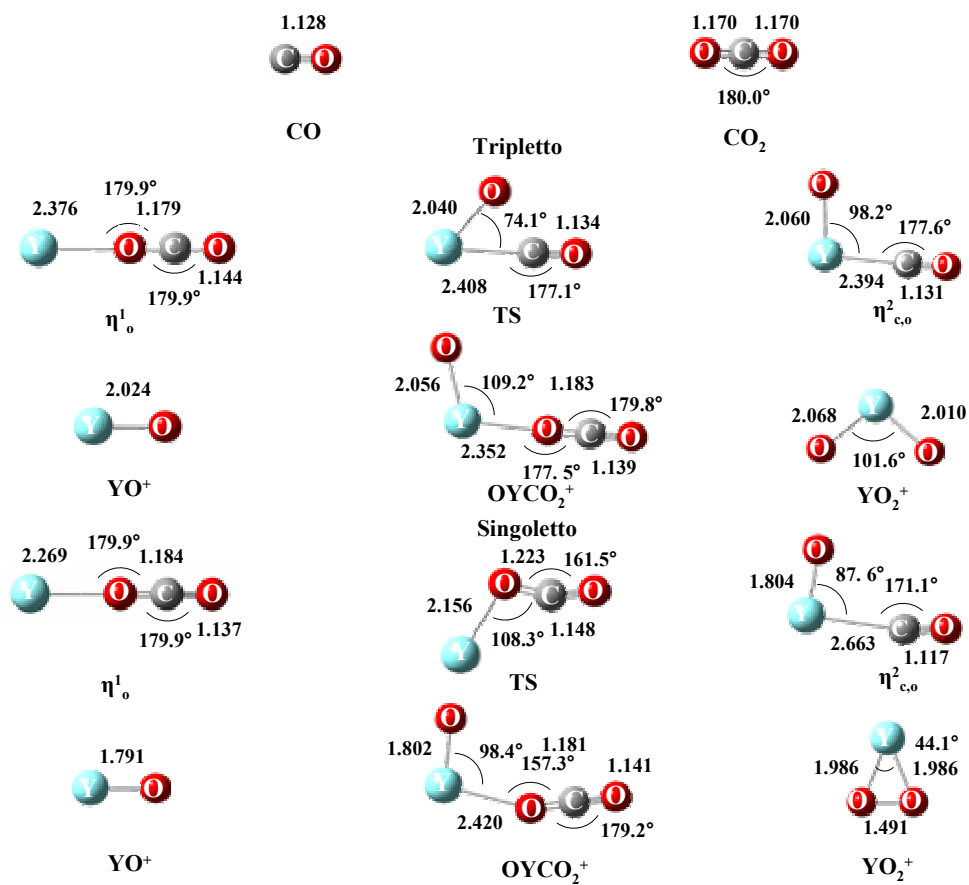


Figura 12. Strutture ottimizzate dei punti stazionari collocati sui profili di energia potenziale relativi alle molteplicità di tripletto e singoletto.

3.3.3 (c). *Path* (b): Attivazione dell'Anidride Carbonica Mediante YO⁺.

L'ulteriore reazione del monossido di ittrio cationico con l'anidride carbonica consente la formazione del catione diossido, secondo il processo **b.1**, o dell'addotto di tipo $\eta^2_{c,o}$, mediante la reazione **b.2**. I dati termochimici presenti in letteratura prevedono la formazione della specie YO₂⁺ come prodotto ionico predominante [39].

I calcoli teorici che abbiamo condotto corroborano questa ipotesi, come verrà di seguito illustrato. Inoltre, i profili di reazione **b.1** e **b.2**, sia ad alto che a basso spin, procedono in assenza di barriere di attivazione. La formazione dell'addotto O-Y-CO₂⁺ è comune ad entrambi i cammini di reazione ed evolve nei prodotti finali secondo processi endotermici.

Il calore di reazione associato all'evento reattivo **b.2** è molto elevato. Alla luce di tale risultato, il *path* **b.1** è risultato essere il più significativo e nel prosieguo della discussione ci limiteremo all'analisi del relativo cammino di reazione. Le energie di tutte le specie considerate nella nostra indagine sono riportate nella Tabella 9 e indicano che i prodotti YCO₂⁺ ed O presentano energia più elevata dei composti risultanti dal *path* **b.1**.

Specie	Singoletto		Tripletto	
	<i>E</i>	ΔE	<i>E</i>	ΔE
YO ⁺ + CO ₂	-301.587328	0	-301.484942	+64.25
OYCO ₂ ⁺	-301.618636	-19.65	-301.520557	+41.89
YO ₂ ⁺ + CO	-301.472281	+72.19	-301.428129	+99.89
YCO ₂ ⁺ + O	-301.411128	+110.57	-301.316569	+169.90

Tabella 9. Energie assolute (*E* in a.u.) e relative (ΔE in kcal/mol) per i composti coinvolti nei *paths* **b.1** e **b.2** nelle molteplicità di tripletto e singoletto.

È rilevante sottolineare che l'ordine di stabilità delle specie YO^+ è invertito rispetto a quello dei cationi metallici nudi. L'energetica indicata dai profili di reazione in Figura 11 mostra infatti che il catione monossido a più bassa energia è quello di tipo $^1\Sigma$.

Poiché né l'ordine di stabilità degli addotti $OYCO_2^+$ né quello dei cationi diossido risulta invertito rispetto a quello dei reagenti, non si verifica alcuna interazione tra i due cammini di reazione riportati in Figura 13. Entrambi i processi sono fortemente endotermici. Il profilo di stato fondamentale e quello di stato eccitato presentano infatti un calore di reazione pari a 72.19 e 99.89 kcal/mol, rispettivamente. L'energetica globale indica tuttavia che il processo avviene lungo la superficie di energia potenziale di singoletto. L'interazione tra il catione monossido e l'anidride carbonica dà origine all'addotto $OYCO_2^+$, caratterizzato da una struttura alquanto simile (vedi Figura 12) nei due stati di spin. La coordinazione della specie YO^+ al diossido di carbonio, per entrambe le molteplicità, non varia sostanzialmente la distanza metallo-ossigeno della specie libera.

Il legame tra l'ittrio e l'atomo di ossigeno proveniente dalla CO_2 risulta essere leggermente più forte per l'addotto di tipo 3A . L'angolo $O-\hat{Y}-O$, in questo caso, misura 109.2° e risulta pertanto più aperto dell'analogo parametro di 98.4° caratteristico del composto di tipo 1A . Da un punto di vista energetico, l'addotto nello stato di singoletto è 61.54 kcal/mol più stabile rispetto all'analoga specie ad alto spin.

Il prodotto YO_2^+ , formatosi successivamente al rilascio *barrier-less* del monossido di carbonio, presenta un'interazione tra i due atomi di ossigeno solo nel *ground state*. In tal caso infatti, l'angolo di legame più ridotto, di ampiezza pari a 44.1° , consente l'instaurarsi tra i due atomi di un legame la cui lunghezza ammonta a 1.49 Å. Nessun tipo di interazione caratterizza, invece, la specie YO_2^+ ad alto spin, il cui angolo di legame presenta un'ampiezza maggiore e pari a 101.6° .

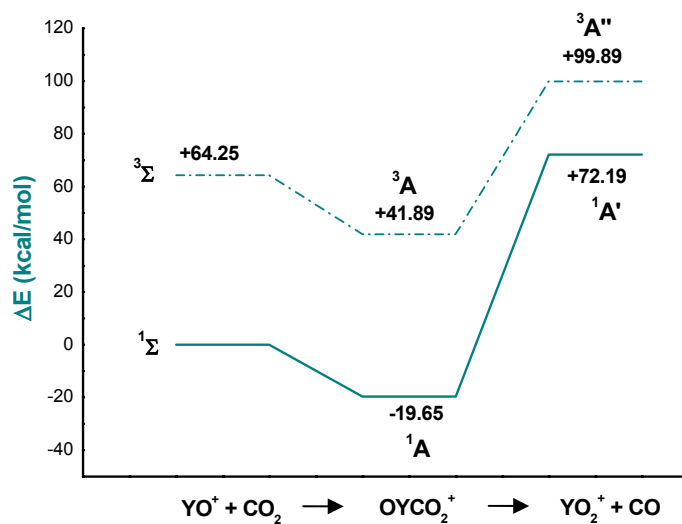
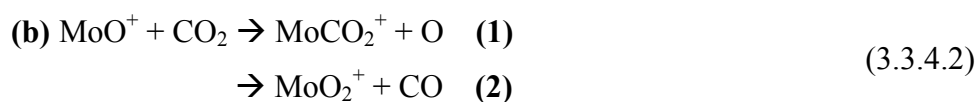


Figura 13. Superfici di energia potenziale relative all'interazione tra YO^+ nei suoi stati fondamentale ed eccitato e l'anidride carbonica: *path b.1*.

3.3.4 Eventi Reattivi Bimolecolari tra Mo^+ ed MoO^+ e l'Anidride Carbonica.

Gli ossidi di molibdeno sono da tempo dei noti catalizzatori del processo di idrogenazione di CO e CO_2 [40,41]. Con l'intento di esaminarne la reattività verso queste specie, Sievers e Armentrout [42] hanno effettuato degli studi spettrometrici sugli analoghi processi analizzati per i monocationi di zirconio, niobio ed ittrio, ovvero:



Con l'intento di ottenere nuovi dati relativi ai processi di conversione in fase gassosa dell'anidride carbonica, abbiamo ritenuto interessante analizzare l'energetica degli eventi reattivi mediati dal molibdeno²³. A tale scopo, ci siamo avvalsi del medesimo protocollo teorico utilizzato nei casi precedentemente trattati [25-27, 32].

Prima della nostra indagine, nessun altro studio in letteratura aveva avuto come oggetto l'analisi teorica delle superfici di energia potenziale dei processi (3.3.4.1) e (3.3.4.2). Gli unici studi teorici presenti sono relativi alla determinazione degli stati elettronici dei cationi metallici, inizialmente condotti da Broclawik [43,44] e poi eseguiti ad un livello più alto di teoria da Kretzschmar e Looch [45,46].

Da un punto di vista sperimentale, l'analisi termochimica degli ossidi cationici di molibdeno presenta delle difficoltà tali da non consentire la comprensione degli stadi reattivi dei processi **(a)** e **(b)** [42]. A tal proposito, la determinazione del meccanismo di reazione che abbiamo condotto risulta essenziale per delucidare esaurientemente il ruolo svolto dal catione metallico. Anche in questo caso, come per gli altri cationi analizzati nelle sezioni precedenti

²³ Manoscritto in preparazione.

di questo capitolo, l'analisi del meccanismo di reazione è strettamente connesso alla valutazione del fenomeno della *Two-State Reactivity*.

3.3.4 (a). Energetica dei Cationi di Molibdeno: *Ground State* e Stati Elettronici ad Energia più Elevata.

Nella trattazione dei sistemi che danno luogo a processi accompagnati da inversione di spin, è essenziale riprodurre accuratamente la scala di energia associata ai termini spettroscopici di diversa molteplicità.

Nel caso del molibdeno, una vasta letteratura è dedicata allo stato fondamentale e agli stati eccitati del catione nudo [37]. Secondo tali studi, il *ground state* del Mo^+ corrisponde allo stato ^6S risultante dalla configurazione elettronica $4d^5$. Questo risulta essere lo stato a minima energia anche secondo i nostri calcoli DFT.

Le nostre valutazioni indicano che il primo stato eccitato di diversa molteplicità è il ^4P , al quale corrisponde la configurazione elettronica $4d^5$. A differenza dello stato fondamentale, il numero di elettroni spaiati è pari a 3.

Sulla base delle evidenze sperimentali, questo risulta collocato a 44.97 kcal/mol al di sopra del ^6S . La nostra analisi stima un *gap* energetico pari a 44.38 kcal/mol, in ottimo accordo con tale valutazione.

I nostri dati indicano che lo stato fondamentale dell'ossido MoO^+ è il quartetto di simmetria $^4\Sigma^-$, il cui riempimento orbitalico è di tipo $1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi^4 3\sigma^1 1\delta^2$, come è indicato anche dalle stime teoriche presenti in letteratura [45,46]. Inoltre, abbiamo determinato che lo stato di sestetto di minima energia per il monossido cationico presenta simmetria $^6\Sigma^-$ e configurazione elettronica $1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi^3 3\sigma^1 1\delta^2 2\pi^1$. L'endotermicità del processo di formazione dei prodotti $\text{MoO}^+ ^6\Sigma^-$ e CO a partire dai reagenti di *ground state* è pari a 88.60 kcal/mol, come indicato in Tabella 10.

Tale dato conferma la stima teorica di 82.78 kcal/mol riportata da Kretzschmar *e altri* [46] per il catione di molibdeno nel medesimo stato.

Il valore riportato da Sievers e Armentrout indica una energia relativa di 90.62 ± 1.38 kcal/mol. La valutazione teorica consente di escludere l'ipotesi, avanzata dagli stessi autori, a favore della presenza di uno stato di sestetto a minima energia di tipo $^6\Delta$ con analoga configurazione elettronica del $^6\Sigma^-$.

3.3.4 (b). Conversione dell'Anidride Carbonica in CO in Presenza di Mo⁺.

L'attivazione dell'anidride carbonica da parte del catione molibdeno costituisce un caso classico di *Two-State Reactivity*. L'interazione tra le due superfici di energia potenziale, riportate in Figura 14, si verifica in corrispondenza dello stato di transizione.

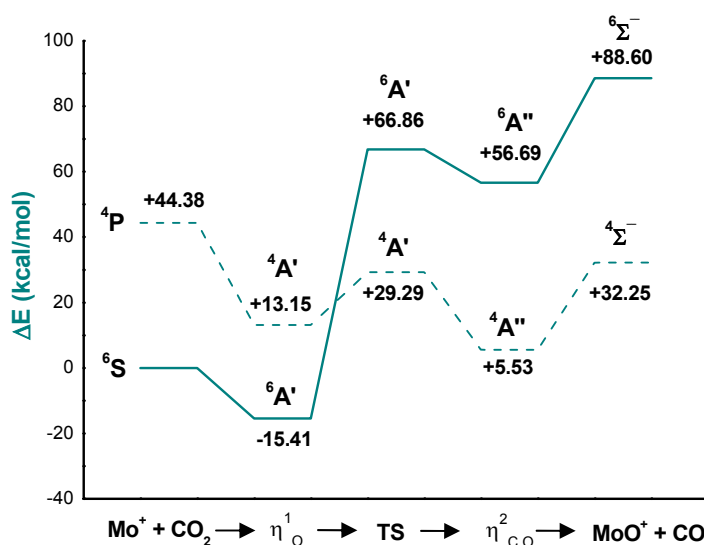


Figura 14. Superfici di energia potenziale relative al processo di conversione della CO₂ in CO mediato dal Mo⁺ nel suo stato fondamentale (linea continua) e nel primo stato eccitato (linea tratteggiata).

Specie	Sestetto		Quartetto	
	<i>E</i>	ΔE	<i>E</i>	ΔE
Mo ⁺ + CO ₂	-255.794792	0	-255.724062	+ 44.38
η^1_o	-255.819350	-15.41	-255.773831	+ 13.15
TS	-255.688246	+ 66.86	-255.748119	+ 29.29
$\eta^2_{c,o}$	-255.704453	+ 56.69	-255.785982	+ 5.53
MoO ⁺ + CO	-255.653595	+ 88.60	-255.743396	+ 32.25

Tabella 10. Energie assolute (*E* in a.u.) e relative (ΔE in kcal/mol) per i composti nelle molteplicità di sestetto e quartetto coinvolti nel *path* (a). I valori di ΔE degli stati eccitati sono riferiti all'energia dei reagenti nel *ground state* di sestetto.

Il processo risultante da questa inversione di spin prevede la formazione dell'addotto lineare (vedi Figura 15), in cui il catione è coordinato all'ossigeno della CO₂ nella molteplicità di sestetto e l'evolvere della reazione a partire da esso lungo la PES di quartetto. La formazione del composto con coordinazione η^1_o comporta un'esotermicità di 15.41 kcal/mol.

I punti stazionari successivi ad esso sono collocati al di sopra dell'asintoto dei reagenti, come indicano le energie relative riportate in Tabella 10. L'unica barriera di attivazione presente nel *path* indica che 29.29 kcal/mol sono necessarie per la formazione dell'addotto di aplicità $\eta^2_{c,o}$ a basso spin. L'analisi vibrazionale condotta sulla struttura transiente di minima energia indica la presenza di una frequenza immaginaria pari a -404.7 cm⁻¹. Il relativo modo normale di vibrazione corrisponde al *bending* dell'angolo O-C-O che prelude alla formazione dell'ossido cationico e del monossido di carbonio. Quest'ultimo stadio dell'evento reattivo si verifica in assenza di una barriera di attivazione.

Il profilo di reazione nella molteplicità di sestetto, dopo la formazione dell'addotto di tipo η^1_o , presenta dei punti stazionari notevolmente meno stabili degli analoghi composti nello stato di spin di quartetto. Il *gap* energetico più consistente tra specie omologhe si riscontra per l'ossido MoO⁺, che nello stato ad alto spin possiede un'energia relativa 56.35 kcal/mol più elevata rispetto all'ossido di tipo $^4\Sigma^-$.

Il processo complessivo *spin-forbidden* derivante dall'interazione tra i due profili energetici presenta un calore di reazione pari a 32.25 kcal/mol. Dopo la formazione dell'addotto η^1_o , il *path* di reazione giace al di sopra dell'asintoto dei reagenti. È dunque possibile concludere che, al contrario dell'ittrio, il monocatione di Mo⁺ non risulta attivo nella conversione dell'anidride carbonica in CO.

L'endotermicità ottenuta mediante la nostra investigazione teorica rispecchia il dato sperimentale ricavato da Sievers e Armentrout, che differisce dall'energetica ottenuta dai valori termochimici [42]. Gli stessi autori determinano infatti che la reazione ha luogo ben al di sopra del limite termodinamico, che prevedono essere pari a 8.99 ± 0.46 kcal/mol.

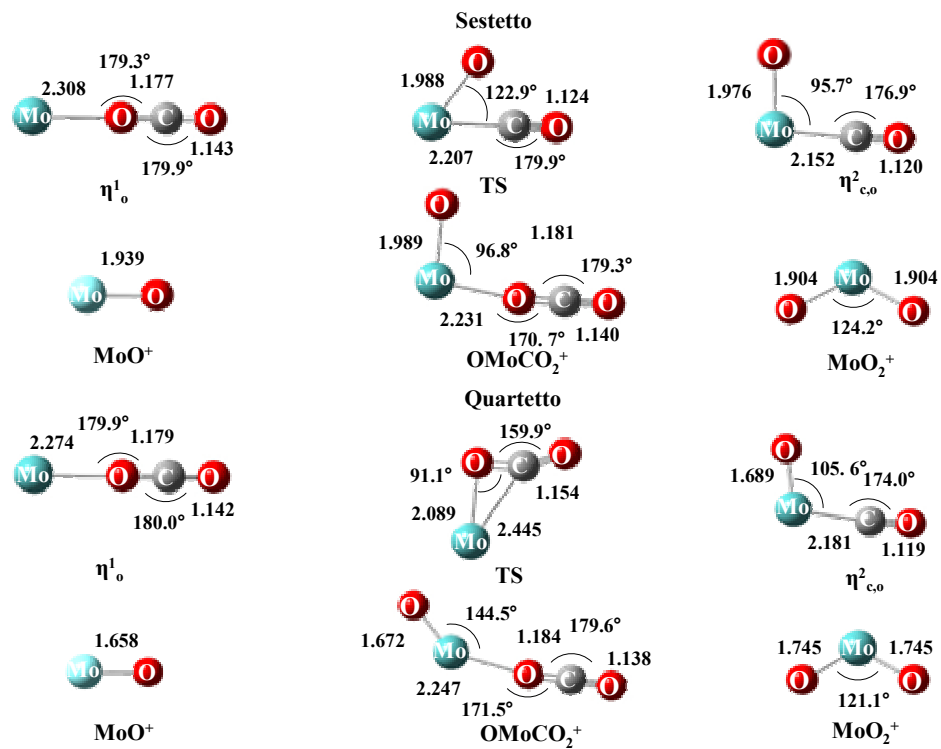


Figura 15. Strutture ottimizzate delle specie coinvolte negli eventi reattivi dei cationi di molibdeno per le molteplicità di sestetto e quartetto.

3.3.4 (c). Cammini di Reazione Derivanti dall'Interazione tra il Monocatione MoO^+ ed il Diossido di Carbonio.

Analogamente a quanto abbiamo osservato per i metalli trattati in precedenza, anche nel caso del molibdeno la specie MoO^+ derivante dal processo (a) (3.3.4.1) può far reagire l'anidride carbonica. Gli eventi reattivi **b.1** e **b.2** che ne conseguono sono stati analizzati per le molteplicità di quartetto e sestetto. Le peculiarità generali dei profili di reazione non si discostano da quelle determinate per gli altri metalli esaminati. In particolare, si tratta di eventi che non presentano alcuna struttura transiente e i prodotti derivano da un addotto comune ad entrambi i *paths*. La specie OMoCO_2^+ può infatti dare origine al prodotto OMoCO^+ per eliminazione di un atomo di ossigeno o alla conversione della CO_2 in monossido di carbonio con concomitante rilascio di MoO_2^+ . L'analisi da noi condotta per queste superfici di energia potenziale è di fondamentale importanza, dato che gli studi sperimentali non hanno consentito di tracciarne neanche gli andamenti qualitativi.

Come è evidente dalle energie relative riportate in Tabella 11 e dalla discussione condotta nel paragrafo 3.3.4 (a), l'ordine di stabilità degli ossidi MoO^+ è invertito rispetto a quello dei cationi nudi nello stesso stato di spin. Sia per lo stato fondamentale che per quello eccitato, la formazione del diossido cationico è il processo energeticamente favorito.

L'esplorazione del profilo di quartetto mostra che l'addotto OMoCO_2^+ è collocato 23.85 kcal/mol al di sotto dell'asintoto dei reagenti. Tale specie, in entrambe le molteplicità, coincide con il composto di tipo $\eta^2_{\text{c,o}}$ che precede la formazione dei prodotti nel path (a). L'evento reattivo **b.1** presenta un calore di reazione di 102.97 kcal/mol, mentre i prodotti più stabili del processo **b.2** giacciono a 65.39 kcal/mol al di sopra dei reagenti di riferimento. Tutti i punti stazionari del *path* di sestetto sono collocati ad energia più elevata rispetto agli analoghi composti nello stato a basso spin. La maggiore stabilità di tutte le specie di quartetto implica l'assenza di interazione tra le due superfici di energia potenziale, che non si intersecano in alcun punto.

Specie	Quartetto		Sestetto	
	E	ΔE	E	ΔE
$\text{MoO}^+ + \text{CO}_2$	-331.034611	0	-330.944810	+56.35
OMoCO_2^+	-331.072612	-23.85	-330.979595	+34.52
$\text{MoO}_2^+ + \text{CO}$	-330.870513	+102.97	-330.794337	+150.77
$\text{MoCO}_2^+ + \text{O}$	-330.930407	+65.39	-330.827871	+129.73

Tabella 11. Energie assolute (E in a.u.) e relative (ΔE in kcal/mol) per i composti nelle molteplicità di quartetto e sestetto coinvolti nei *paths* b.1 e b.2.

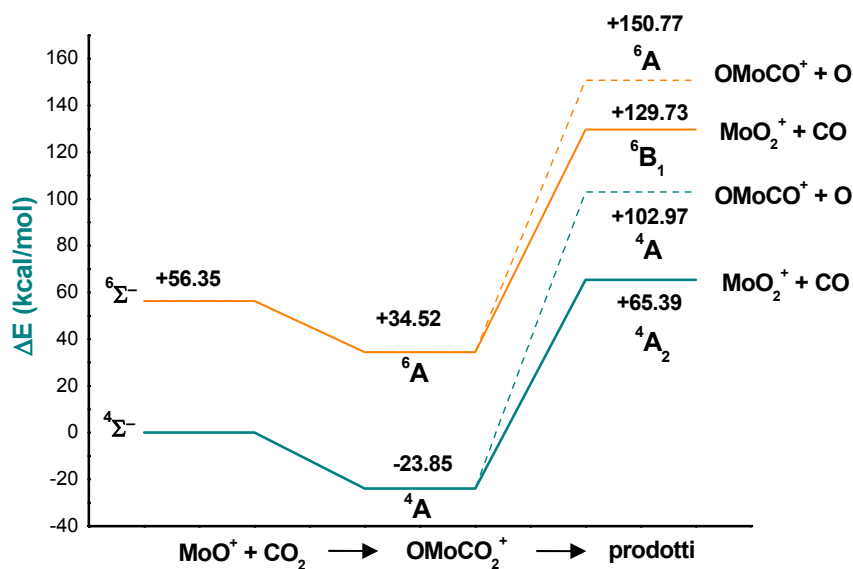


Figura 16. Interazione tra MoO^+ e CO_2 : profili di reazione relativi ai processi b.1 (linea tratteggiata) e b.2 (linea continua) nelle molteplicità di quartetto e sestetto.

È pertanto possibile concludere che l'interazione tra MoO^+ ed il diossido di carbonio non presenta alcuna inversione di spin e dà origine a due canali di reazione endotermici.

I dettagli strutturali dei composti coinvolti nelle reazioni trattate sono riportati in Figura 15.

3.4 Riduzione dell'Ossido Nitroso Mediante Monossido di Carbonio: Investigazione Teorica dell'Attività Catalitica di Alcuni Cationi Metallici.

Nella sezione 1.2.4 è stata discussa l'importanza della conversione catalitica degli ossidi di azoto derivanti dai combustibili fossili. Un possibile processo reattivo di grande valenza industriale ed economica implica l'ottenimento di azoto molecolare e CO_2 dalle specie NO_x ²⁴ o N_2O [47]. Si tratta di processi che, pur essendo esotermici, in fase gassosa non hanno luogo in misura apprezzabile né a temperatura ambiente né in condizioni di temperatura più elevata. A causa di ciò, sono stati messi a punto catalizzatori eterogenei di varia natura²⁵, ma il primo caso di catalisi omogenea in *gas phase* nel quale cationi di metalli di transizione consentivano la riduzione esotermica di N_2O in presenza di CO è stato proposto nel 1981 da Kappes e Staley [48]. L'attivazione di questa specie per mezzo di catalizzatori nella medesima fase è ancora un fenomeno chimico non del tutto esplorato.

Nel 2005, alcuni cationi di metalli di transizione e di elementi dei gruppi principali sono stati oggetto di studi spettrometrici di tipo ICP/SIFT da parte di Bohme *e altri* [49]. Il meccanismo analizzato da questi autori è proprio il processo a due stadi trattato da Kappes e Staley. In questo ciclo catalitico, illustrato nello Schema 1, il catione M^+ funge da *carrier* dell'atomo di ossigeno e ne consente il trasferimento dal composto donatore, l'ossido nitroso, al composto accettore, il CO . Le specie cationiche

²⁴ In questi ossidi x può assumere i valori 1 e 2.

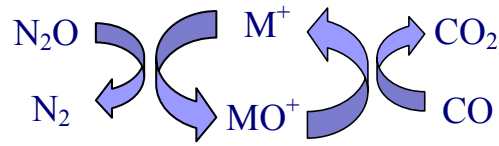
²⁵ Tra i convertitori catalitici a cui si fa riferimento vi sono ossidi metallici, zeoliti, leghe e catalizzatori metallici supportati.

analizzate da Bohme risulterebbero tutte idonee a catalizzare la riduzione dell' N_2O per trasporto di ossigeno, dato che presentano un'affinità per tale atomo maggiore rispetto a quella posseduta dall' N_2 e minore rispetto all'OA del monossido di carbonio²⁶. In realtà, tra i 26 cationi presi in esame, inaspettatamente soltanto 10 si sono rivelati cataliticamente attivi a temperatura ambiente. I dati sperimentali non consentono di discriminare i cationi efficienti nel catalizzare il processo di riduzione.

A tal proposito, l'analisi del meccanismo di reazione da noi condotta a livello *Density Functional* ha consentito di determinare l'origine della mancata attivazione da parte di alcuni cationi e l'estrema efficienza manifestata da altri. Il nostro studio non si è limitato ad una mera stima delle barriere energetiche, ma la razionalizzazione dell'energia di attivazione richiesta per dare luogo ai prodotti nelle due fasi del meccanismo è stata fornita dall'analisi del legame chimico mediante il metodo NBO [50].

L'unico studio teorico [49] che ha avuto come oggetto il processo riportato nello Schema 1, prima della nostra investigazione, consiste in un'analisi DFT relativa all'efficienza del catione ferro. Le superfici di energia potenziale in esso delineate risultano non attendibili perché l'analisi della cinetica del processo è limitata al *ground state* del catione metallico. È infatti noto che la trattazione degli eventi reattivi che coinvolgono i metalli di transizione, caratterizzati da un *gap* energetico spesso esiguo tra gli stati fondamentale ed eccitato, deve contemplare la possibile insorgenza del fenomeno della *Two-State Reactivity* [13].

²⁶ Sostanzialmente, l'affinità per l'atomo di ossigeno posseduta dal catalizzatore M^+ deve essere compresa nel *range* termodinamico $39.95 \text{ kcal/mol} < \text{OA}(\text{M}^+) < 127.30 \text{ kcal/mol}$, i cui estremi corrispondono rispettivamente all'OA dell'azoto molecolare e del CO.



Schema 1. Ciclo di attivazione dell' N_2O mediante CO in presenza di cationi metallici.

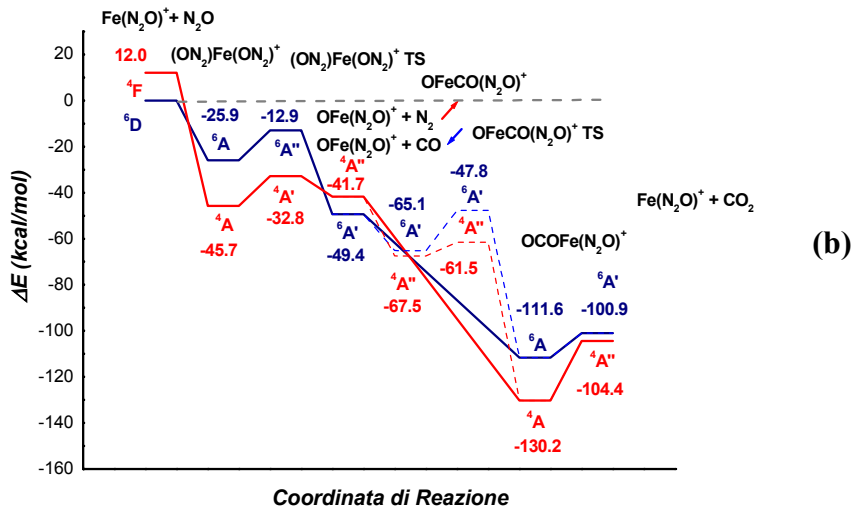
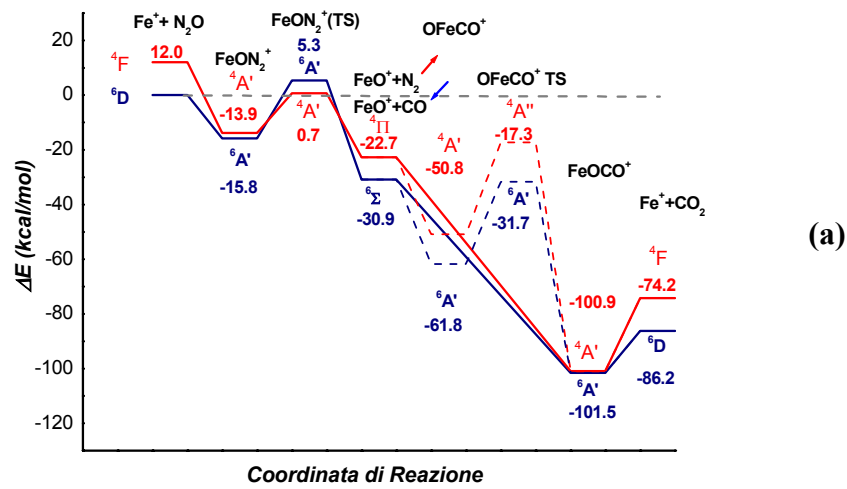


Figura 17. Riduzione dell'ossido nitroso catalizzata dal monocatione di Fe^+ : (a) meccanismo di reazione in presenza di una molecola di N_2O e (b) processo assistito da una seconda molecola di N_2O .

3.4.1 Origine della Differente Efficienza Catalitica dei Monocationi di Ferro e Manganese nella Riduzione dell'Ossido Nitroso Mediante il Monossido di Carbonio (Articolo III).

Nell'ambito dell'attivazione dell'ossido nitroso in presenza di CO, il caso della diversa efficienza dei cationi Fe^+ e Mn^+ è particolarmente interessante, dato che la loro configurazione elettronica esterna differisce solo per un elettrone. Allo scopo di determinare le cause di tali diverse *performances* nel ciclo catalitico, nonché di riesaminare il *path* di reazione già proposto da Schwarz [49] per il ferro considerando la possibile influenza su esso dell'inversione di spin, abbiamo tracciato le superfici di energia potenziale relative alla riduzione di N_2O mediata da Fe^+ e Mn^+ . I dati teorici sono stati ottenuti a livello della Teoria del Funzionale della Densità nella sua formulazione B3LYP [28]. Per gli atomi non metallici, il *set* di funzioni di base prescelto è stato il 6-311+G (d). Per quanto riguarda il ferro e il manganese, dato che la maggior parte dei *sets* di base tradizionali inverte la stabilità degli stati elettronici²⁷, ci siamo avvalsi rispettivamente dei *sets* DZVP (opt) e DZVP (d) (opt) sviluppati dal nostro gruppo di ricerca [51]. Si tratta di funzioni di base *all electron* di tipo *double-zeta valence polarized* ottimizzate *ad hoc* per il funzionale B3LYP che, al contrario delle DZVP tradizionalmente usate in DFT, riproducono la corretta energetica dei metalli di transizione della prima riga.

Le affinità sperimentali per l'atomo di ossigeno dei cationi metallici, di N_2 e di CO sono state riprodotte per verificare che fosse rispettato il criterio termodinamico richiesto per lo svolgersi del ciclo catalitico. Il *trend* dei valori relativi di OA è stato ben riprodotto dal protocollo teorico utilizzato.

Il calore di reazione ottenuto a livello B3LYP è in ottimo accordo con il ΔH_0 sperimentale. Il dato da noi ottenuto per il processo catalizzato indica una esotermicità di 86.2 kcal/mol, congruente con il valore sperimentale di 87.0 kcal/mol [52]. In assenza di cationi metallici, abbiamo stimato per l'energia di

²⁷ Ad esempio, il *set* di funzioni di base utilizzato per gli atomi non metallici individua erroneamente lo stato di quartetto come *ground state* per il monocatione di ferro.

attivazione della riduzione un valore pari a 47.6 kcal/mol, in accordo con il dato riportato da Bohme di 47.2 kcal/mol [49].

3.4.1 (a). Meccanismi di Reazione Indotti dal Fe⁺.

In Figura 17 (a) è illustrato il canale di reazione a più bassa energia consentito dall'assistenza del monocatione di ferro²⁸. I profili energetici trattati corrispondono allo stato fondamentale ⁶D di Fe⁺, al quale è associata la configurazione elettronica 3d⁶ 4s¹, ed al primo stato eccitato 3d⁷ a molteplicità ⁴F. Entrambe le fasi del processo illustrato nello Schema 1 sono riportate su un'unica PES: la formazione della specie FeO⁺ è concomitante al rilascio dell'azoto molecolare. Il completamento del ciclo catalitico è quindi reso possibile dall'introduzione nell'ambiente di reazione del monossido di carbonio.

La coordinazione tra l'ossido nitroso ed il catione metallico dà luogo agli addotti FeON₂⁺ negli stati ⁶A' e ⁴A', collocati rispettivamente a 15.8 e 13.9 kcal/mol al di sotto dei reagenti di riferimento. Per entrambe le specie, l'analisi NBO evidenzia la natura covalente dell'interazione metallo-ossigeno, che presenta anche un trasferimento di carica sul ferro. Le strutture transienti poste a 21.1 e 13.2 kcal/mol rispetto all'asintoto dei reagenti consentono il distacco di N₂ e la formazione dei monossidi cationici negli stati ⁶Σ⁺ e ⁴Π rispettivamente. L'interazione tra il ferro e l'ossigeno nelle specie FeO⁺ mantiene la stessa natura covalente degli addotti da cui tali ossidi hanno origine.

Da questo punto in poi, due canali di reazione sono possibili per la formazione dei prodotti. In particolare, la coordinazione degli ossidi al CO può portare alla formazione degli addotti OFeCO⁺ ad alto e basso spin che giacciono a 30.9 e 20.5 kcal/mol al di sotto dei reagenti della seconda fase reattiva, FeO⁺ e CO. Il superamento di una seconda barriera di attivazione consente l'evoluzione di tali addotti nel minimo FeOCO⁺, notevolmente più stabile delle specie OFeCO⁺ per entrambe le molteplicità ⁶A' e ⁴A'. Proprio le sue caratteristiche di stabilità potrebbero consentirne direttamente la formazione a partire dalle specie FeO⁺ e CO. Questa ipotesi conduce alla formazione dei prodotti secondo un'ultima fase del ciclo catalitico di tipo *barrier-less*.

²⁸ Le strutture dei punti stazionari dei profili energetici relativi al processo catalizzato in presenza di Fe⁺ e Mn⁺ sono raccolte nella Supporting Information dell'Articolo III.

Per entrambe le ipotesi di meccanismo, lo *step* finale prevede il rilascio immediato dell'anidride carbonica dal composto FeOCO^+ . La struttura di tale specie per tutte e due le molteplicità presenta una distanza Fe^+-O sufficientemente lunga da consentire l'immediata formazione della CO_2 . Anche le distanze di legame carbonio-ossigeno, molto simili a quelle caratteristiche del diossido non coordinato, supportano tale conclusione.

Entrambi i processi illustrati per la parte conclusiva del *path* non variano le caratteristiche globali del processo. Lo stadio cineticamente determinante, caratterizzato da un'inversione di spin a favore dello stato di transizione di tipo $^4\text{A}'$, è comunque la formazione dell'ossido. Il *crossing* tra le superfici di energia potenziale si verifica immediatamente prima e subito dopo la prima specie transiente. Ciò dà luogo ad un processo reattivo globale con reagenti e prodotti nello stato di sestetto.

In accordo con le evidenze sperimentali che stimano un valore di ΔH_0 maggiore di 40 kcal/mol [53], l'estrazione dell'atomo di ossigeno indotta nel monossido cationico dal CO è un processo esotermico per 55.3 kcal/mol.

La valutazione dell'energetica dei profili di reazione secondo il fenomeno della TSR indica che la barriera di attivazione decisiva per la cinetica del processo è pari a 0.7 kcal/mol. Pertanto, in accordo con le evidenze sperimentali, il ferro risulta essere un catalizzatore efficiente nel meccanismo di riduzione dell'ossido nitroso.

In Figura 17 **(b)** è inoltre riportato un meccanismo di reazione, da noi proposto e analizzato per la prima volta, che prevede l'assistenza di una seconda molecola di ossido nitroso al processo di riduzione. Tale evento è possibile in quanto le condizioni sperimentali nelle quali il ciclo catalitico viene realizzato prevedono l'immissione di un flusso costante di N_2O ed è nota l'esistenza di specie del tipo $\text{FeO}^+(\text{N}_2\text{O})_{1,2,3}$ [49]. L'individuazione dei punti stazionari di minima energia presenti lungo le PES tracciate per questo processo è il risultato di un'attenta analisi della chimica di coordinazione di due molecole di ossido nitroso al Fe^+ .

L'addotto $(\text{ON}_2)\text{Fe}(\text{ON}_2)^+$ a più bassa energia è un composto asimmetrico nello stato ^4A . L'analoga specie ^6A ottenuta dal catione nel suo *ground state* è circa 20 kcal/mol meno stabile del composto a basso spin. La formazione degli

ossidi $\text{OFe}(\text{N}_2\text{O})^+$ nelle molteplicità ${}^6\text{A}'$ e ${}^4\text{A}''$ è successiva al superamento delle barriere energetiche associate alle specie transienti poste 12.95 e 12.88 kcal/mol al di sopra dei corrispondenti minimi. La prima fase del ciclo catalitico presenta due inversioni di spin, in conseguenza delle quali l'addotto $\text{OFe}(\text{N}_2\text{O})^+$ maggiormente stabile presenta la molteplicità di sestetto.

La presenza di una seconda molecola di N_2O non varia l'andamento dei due possibili canali di reazione nella seconda fase del ciclo catalitico. Anche in tal caso e per entrambe le molteplicità, infatti, l'aggiunta del monossido carbonio consente la formazione dell'addotto $\text{OFeCO}(\text{N}_2\text{O})^+$ che evolve nel composto $\text{OCOFe}(\text{N}_2\text{O})^+$ dopo il superamento di una barriera energetica.

Le specie $\text{OCOFe}(\text{N}_2\text{O})^+$, sia ad alto che a basso spin, sono dotate di grande stabilità, essendo collocate a 111.6 e 130.2 kcal/mol al di sotto dell'asintoto dei reagenti. Ciò induce ad ipotizzarne una immediata formazione a partire dalla specie $\text{OFe}(\text{N}_2\text{O})^+$ in presenza di CO.

Per entrambi i canali di reazione, l'interazione tra le PES immediatamente dopo la comparsa dei prodotti della prima fase reattiva genera una nuova inversione di stabilità dei profili energetici. Inoltre, anche in questo caso il rilascio dell'anidride carbonica dal composto $\text{OCOFe}(\text{N}_2\text{O})^+$ non implica il superamento di una barriera di attivazione.

3.4.1 (b). Inattività Catalitica di Mn^+ .

I profili energetici tracciati per il processo catalizzato dal monocatione di manganese rivelano l'insorgere di due *crossing* tra le PES di settupletto e quintetto. Una prima variazione di spin ha luogo immediatamente dopo la specie transiente MnON_2^+ TS, mentre una nuova inversione di stabilità a favore della molteplicità di settupletto si verifica nella seconda fase del ciclo catalitico per entrambi i canali di reazione proposti. L'inefficienza catalitica del manganese rispetto al ferro è dovuta alla diversa entità della barriera decisiva per la cinetica del processo. In particolare, il primo intermedio MnON_2^+ nello stato ${}^7\text{A}'$ consente un guadagno energetico di 13.0 kcal/mol, ma 10.7 kcal/mol sono richieste per superare la barriera di attivazione che precede il rilascio dell' N_2 . Secondo l'equazione di Arrhenius (vedi la nota 6 a pagina 19), una differenza di 10 kcal/mol tra le barriere energetiche implica una variazione nelle velocità di

reazione di vari ordini di grandezza. Tale analisi cinetica chiarisce perché, a temperatura ambiente, il ferro catalizza il processo di riduzione dell' N_2O a differenza del manganese.

La maggiore spesa energetica necessaria per la formazione di MnO^+ rispetto all'ossido FeO^+ è spiegata dall'analisi NBO condotta sul precursore MnON_2^+ . Al contrario di quanto avviene nell'analogia specie contenente il ferro, il legame Mn-O è di natura puramente elettrostatica e pertanto l'ossigeno risulta saldamente legato al metallo. Di conseguenza, il rilascio dell'azoto molecolare è uno *step* energeticamente più dispendioso quando origina dal precursore di manganese.

Per quanto concerne le caratteristiche del legame delle altre specie coinvolte nel processo, le interazioni metallo-ossigeno e metallo-carbonio sono di tipo ionico. Inoltre, è interessante notare che le connessioni con il manganese sono più deboli nello stato di settupletto a causa della presenza di un elettrone nell'orbitale 4s più diffuso.

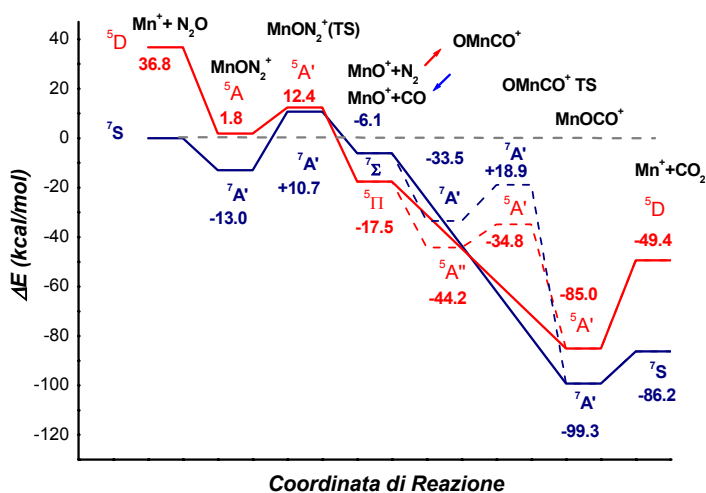


Figura 18. Profili di energia potenziale per la riduzione dell'ossido nitroso condotta dal CO in presenza del catalizzatore Mn^+ .

3.4.2 Ruolo Catalitico di Ge⁺ e Se⁺ nell'Attivazione di N₂O in Presenza del Monossido di Carbonio (Articolo IV).

Tra i cationi che sono stati oggetto delle rilevazioni sperimentali condotte da Bohme *e altri* [49], un caso molto interessante è rappresentato dai monocationi di selenio e germanio. Tra i cationi di elementi dei gruppi principali, il Ge⁺ manifesta la migliore attività catalitica nel ciclo di attivazione dell'ossido nitroso in presenza di CO. Pur appartenendo allo stesso periodo, il selenio dà luogo ad una reazione cinematicamente più lenta.

Le superfici di energia potenziale sono state tracciate a livello DFT facendo uso del funzionale ibrido non locale B3LYP in connessione con lo pseudopotenziale Stuttgart RLC ECP [54] per i catalizzatori ed il *set* di funzioni di base 6-311+G(d) per gli altri atomi.

L'analisi spettrometrica relativa al Se⁺ non è attendibile perché l'ossido SeO⁺ dà luogo ad un segnale di intensità troppo piccola, che impedisce di rilevarne la presenza nell'ambiente di reazione. Nessuna valutazione qualitativa è stata dunque possibile nel caso del selenio ed era stata avanzata l'ipotesi secondo la quale una formazione ridotta di monossido cationico non avrebbe potuto consentire lo svolgersi della seconda fase del ciclo catalitico. Le superfici di energia potenziale che abbiamo tracciato e la valutazione dell'accoppiamento spin-orbita provano in realtà che il selenio possiede un'attività catalitica, anche se più ridotta di quella del germanio. L'analisi del *path* per il Ge⁺, al contrario, conferma e spiega l'efficienza catalitica sperimentalmente determinata.

3.4.2 (a). Analisi del Meccanismo di Reazione Mediato dal Monocatione di Germanio.

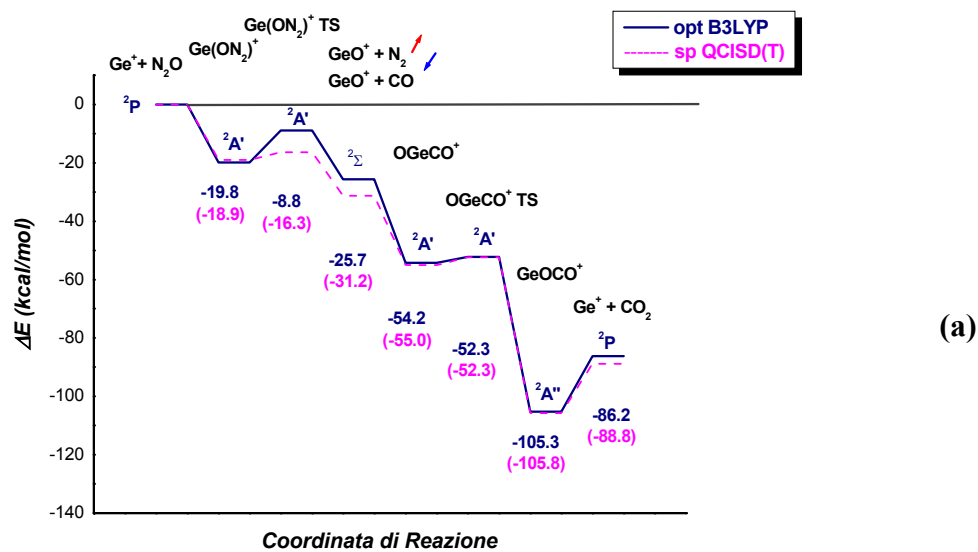
La conversione dell'N₂O in N₂ mediata dal Ge⁺ è stata esaminata solo per lo stato fondamentale ²P del catione²⁹, al quale corrisponde la configurazione elettronica 4s² 4p¹. Il primo stato eccitato ⁴P (4s¹ 4p²) giace infatti a 146.7 kcal/mol rispetto al ²P. L'assenza del fenomeno della *Two-State Reactivity* è

²⁹ I parametri geometrici delle strutture ottenute a livello DFT per i *paths* relativi ai monocationi di selenio e germanio sono indicati nella **Figura 2** dell'Articolo IV, riportato nella sezione finale di questa tesi.

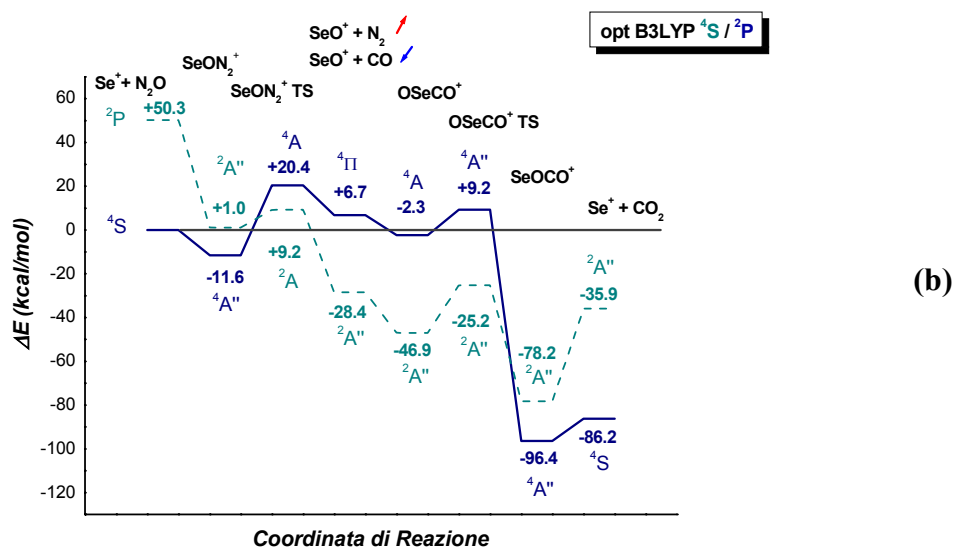
inoltre confermata dall'energia relativa molto elevata di alcuni punti stazionari collocati nella fase più significativa del cammino di reazione lungo la PES di quartetto. I calcoli condotti per le specie GeON_2^+ ($^4\text{A}'$) e GeO^+ ($^4\Sigma$) indicano che tali minimi si trovano, rispettivamente, a +115.9 e +53.3 kcal/mol rispetto all'asintoto dei reagenti di *ground state*. È pertanto possibile escludere la possibile interazione tra i due profili energetici ad alto e basso spin.

Il primo stadio del processo nella molteplicità di doppietto (vedi Figura 19 (a)) consiste nella formazione dell'addotto più stabile derivante dall'interazione con l'ossido nitroso, vale a dire la specie $\text{Ge}(\text{ON}_2)^+$. Tale composto presenta il catione coordinato all'atomo di ossigeno e giace a 19.8 kcal/mol al di sotto dell'asintoto dei reagenti. Non sono stati considerati gli addotti derivanti dalla coordinazione multipla di N_2O al germanio. Al contrario di quanto è noto per il ferro, come è stato discusso nel paragrafo 3.4.1 (a), gli studi sperimentali escludono infatti l'esistenza di composti del tipo $\text{OGe}(\text{N}_2\text{O})_{n-1}^+$ [49] che nel ciclo catalitico in esame deriverebbero da specie di stechiometria $\text{Ge}(\text{N}_2\text{O})_n^+$.

Alla formazione dell'addotto $\text{Ge}(\text{ON}_2)^+$ segue la comparsa del monossido cationico in concomitanza con il rilascio dell' N_2 . La barriera energetica che è necessario superare affinché si formino i prodotti della prima fase del ciclo catalitico è pari a 11.0 kcal/mol. L'introduzione del monossido di carbonio nell'ambiente di reazione consente la formazione dell'addotto OGeCO^+ , che si colloca lungo il profilo energetico a -54.2 kcal/mol rispetto ai reagenti.



(a)



(b)

Figura 19. PES relative all'attivazione dell' N_2O mediata da Ge^+ (a) e Se^+ (b). Per il Ge^+ , le linee continua e tratteggiata corrispondono ai profili B3LYP e QCISD(T), mentre per il Se^+ rappresentano rispettivamente i *paths* di stato fondamentale ed eccitato.

Il superamento di una barriera di attivazione molto esigua, pari a 1.9 kcal/mol, conduce al minimo più stabile GeOCO^+ . Come per gli altri *paths* finora analizzati in presenza di cationi diversi, il ripristino del catalizzatore ed il rilascio dell'anidride carbonica sono il risultato di uno *step barrier-less*.

Il profilo energetico determinato a livello B3LYP indica che il meccanismo catalizzato dal germanio è cineticamente e termodinamicamente favorito. La PES associata al processo esotermico giace infatti interamente al di sotto dell'asintoto dei reagenti.

Dopo aver confermato l'eccellente efficienza catalitica del germanio, abbiamo ritenuto interessante calcolare le energie dei punti stazionari ottenuti a livello B3LYP mediante l'approccio QCISD(T) [55]. Questo metodo consiste in una trattazione iterativa delle eccitazioni singole e doppie, seguita da un approccio perturbativo non iterativo delle eccitazioni triple al quinto ordine. Lo schema QCISD(T), inoltre, include gli stessi termini al quinto ordine del metodo CCSD(T) [56,57]. Entrambi gli approcci risultano adeguati per l'analisi vibrazionale e riproducono in modo accurato sia le strutture molecolari che l'energetica dei sistemi in esame [58].

L'andamento del profilo energetico ottenuto a livello QCISD(T) non denota delle differenze rilevanti rispetto al *path* DFT. Soltanto la specie transiente $\text{Ge}(\text{ON}_2)^+$ TS si colloca 8.4 kcal/mol al di sotto dell'analogo composto ottenuto a livello B3LYP. Ciò, tuttavia, non varia le caratteristiche dell'evento reattivo.

3.4.2 (b). Two-State Reactivity nel Processo Assistito dal Se^+ .

I calcoli preliminari condotti per determinare la stabilità relativa delle specie coinvolte nell'attivazione dell' N_2O assistita dal monocatione di selenio hanno evidenziato la presenza di *crossing* tra le PES nelle molteplicità di quartetto e doppietto (vedi Figura 19 (b)). Lungo il *path* di stato eccitato sono collocate le specie SeON_2^+ e SeO^+ , entrambe di tipo $^2A''$. La prima giace a 12.6 kcal/mol al di sopra del corrispondente composto lungo il profilo di *ground state*, mentre

l'ossido monocationico è 35.1 kcal/mol più stabile dell'analogo composto ad alto spin.

Lo stato di transizione interposto tra questi due minimi giace 8.2 kcal/mol al di sopra del sistema SeON_2^+ nello stato $^2A''$. Lungo il profilo di stato eccitato, il minimo OSeCO^+ e la specie transiente della seconda fase del ciclo catalitico sono più stabili degli analoghi composti a basso spin per 44.7 e 34.4 kcal/mol, rispettivamente. Nell'ultima fase del processo di riduzione, l'addotto SeOCO^+ ed i prodotti finali sono collocati a 18.2 e 50.3 kcal/mol sopra i corrispondenti composti di stato fondamentale.

Pertanto, nonostante i reagenti ed i prodotti del meccanismo catalizzato dal Se^+ posseggano entrambi la molteplicità di quartetto, il processo prevede due inversioni di spin. Il meccanismo di reazione globale viene determinato tenendo conto del fenomeno della TSR. Il processo risultante dalla variazione di spin prevede la formazione della specie SeON_2^+ nella molteplicità di quartetto e procede lungo il profilo di doppietto fino alla formazione dell'addotto SeOCO^+ .

Il secondo *crossing* tra le superfici di energia potenziale è ininfluenza sulla cinetica dell'evento reattivo, mentre il primo è decisivo nel determinare l'efficienza catalitica del selenio. In seguito alla variazione di spin, la barriera di attivazione nella prima fase del ciclo catalitico è pari a 9.2 kcal/mol. È dunque possibile concludere che, seppure in misura minore rispetto al germanio, il selenio è attivo nel catalizzare il processo.

L'ipotesi avanzata da Bohme *e altri* [49] sulla totale inattività del selenio ai fini della riduzione dell'ossido nitroso non è pertanto corretta.

Per corroborare le conclusioni a cui siamo giunti mediante la nostra analisi DFT, abbiamo valutato l'entità dell'accoppiamento spin-orbita (vedi sezione 3.2.1) tra le PES di doppietto e quartetto in corrispondenza del punto di *crossing*.

Il calcolo dei contributi di SOC è stato effettuato mediante un metodo, recentemente sviluppato nel nostro gruppo di ricerca [59], che fa uso dell'operatore di Breit-Pauli [60]. Si tratta di uno schema di calcolo originariamente utilizzato per le trattazioni di funzioni d'onda monodeterminanti nell'ambito dell'approccio *Density Functional* puro ed ibrido.

Gli elementi della matrice di SOC vengono calcolati mediante l'espressione:

$$\langle \hat{H}_{BP}^{SO} \rangle = \langle {}^2\Psi_1 | \hat{H}_{BP}^{SO} | {}^4\Psi_2 \rangle \quad (3.4.2.1)$$

nella quale compaiono funzioni d'onda *restricted*. La natura monodeterminante del metodo ha consentito la valutazione di un solo valore degli elementi matriciali di accoppiamento spin-orbita. Inoltre, dato che la procedura di calcolo richiede l'uso di *set* di funzioni di base *all electron*, i calcoli di tipo *single point* sulla struttura del punto di *crossing* sono stati realizzati utilizzando le funzioni DZVP per il selenio e TZVP per l'azoto e l'ossigeno [61]. La struttura del punto di *crossing* a minima energia, o MECP, è stata determinata mediante la metodologia introdotta da Harvey e altri [62]. In prima approssimazione, il valore della probabilità di transizione in corrispondenza del MECP può essere ottenuto mediante la formula di Landau-Zener [63]:

$$P = 1 - e^{-2\delta} \quad (3.4.2.2)$$

dove δ è dato dall'espressione:

$$\delta = \frac{\pi |H_{ij}^{SO}|^2}{\hbar v |\Delta g_{ij}|} \quad (3.4.2.3)$$

Il termine H_{ij}^{SO} è l'elemento della matrice di accoppiamento spin-orbita tra gli stati elettronici, Δg_{ij} è la differenza tra le pendenze delle due superfici che si intersecano nel punto di *crossing*, v è la velocità effettiva con la quale il sistema passa attraverso tale punto. Il calcolo di v è effettuato mediante la teoria cinetica dei gas a 298 K. L'espressione (3.4.2.2) consente di ottenere soltanto un'informazione qualitativa sul cammino di reazione più probabile. Mediante l'algoritmo di Gonzalez-Schlegel [64], l'ottimizzazione geometrica è stata realizzata in ogni punto lungo il cammino di reazione, dallo stato di transizione fino al minimo in direzione inversa. La dimensione dello *step* δs è stata posta pari

a 0.01 \AA^{30} . I gradienti delle due superfici nel punto di *crossing* sono stati calcolati per interpolazione polinomiale.

Mediante la procedura illustrata, l'elemento della matrice di SOC è risultato essere pari a 1034.35 cm^{-1} . Il *coupling* tra $^2A''$ e $^4A''$ è dovuto alla componente z dell'operatore di accoppiamento spin-orbita H_{LzSz} . Le coordinate dell'addotto SeON_2^+ in corrispondenza della geometria del MECP sono definite nel piano x,y . Gli orbitali p_x e p_y del selenio contribuiscono notevolmente al meccanismo di accoppiamento e danno origine all'aumento del valore dell'elemento della matrice di SOC. Per la differenza tra le pendenze delle curve di quartetto e doppietto è stato determinato il valore di $12.49 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{\AA}^{-1}$. Secondo questi dati, il valore di probabilità è prossimo ad uno. Questo valore indica che l'efficienza catalitica dello ione selenio deriva sostanzialmente dal fenomeno della *Two-State Reactivity*.

³⁰ Il parametro s indica la distanza lungo il *path* di minima energia.

Bibliografia

- [1] H. Eyring, M. Polanyi, *Z. Phys. Chem.* **B12**, 279 (1931).
- [2] D. Schröder, S. Shaik, H. Schwarz, *Acc. Chem. Res.* **33**, 139 (2000).
- [3] M. A. Robb, F. Bernardi, M. Olivucci, *Pure Appl. Chem.* **67**, 783 (1995).
- [4] S. Shaik, D. Danovich, A. Fiedler, D. Schröder, H. Schwarz, *Helv. Chim. Acta* **78**, 1393 (1995).
- [5] J. C. Weisshaar, *Acc. Chem. Res.* **26**, 213 (1993).
- [6] J. L. Elkind, P. B. Armentrout, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 2765 (1986).
- [7] S. D. Hanton, R. J. Noll, J. C. Weisshaar, *J. Phys. Chem.* **94**, 5655 (1990).
- [8] A. Irigoras, J. E. Fowler, J. M. Ugalde, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 574 (1999).
- [9] A. Fiedler, I. Kretzschmar, D. Schröder, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 9941 (1996).
- [10] J. N. Harvey, M. Diefenbach, D. Schröder, H. Schwarz, *J. Mass Spectrom.* **182**, 85 (1999).
- [11] A. K. Rappé, T. H. Upton, *J. Chem. Phys.* **85**, 440 (1986).
- [12] R. H. Schultz, P. B. Armentrout, *J. Phys. Chem.* **91**, 443 (1987).
- [13] A. Fiedler, D. Schröder, S. Shaik, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 10734 (1994).
- [14] D. Danovich, S. Shaik, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 1773 (1997).
- [15] M. Filatov, S. Shaik, *J. Phys. Chem. A* **102**, 3835 (1998).
- [16] A. Irigoras, J. E. Fowler, J. M. Ugalde, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 8549 (1999).
- [17] G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 334 (1955).
- [18] J. E. Leffler, *Science* **117**, 340 (1952).
- [19] E. D. German, I. Efremenko, M. Sheintuch, *J. Phys. Chem. A* **105**, 11312 (2001).
- [20] C. R. Landis, C. M. Morales, S. S. Stahl, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 16302 (2004).
- [21] Gaussian 03, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H.

- Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT (2004).
- [22] M. R. Sievers, P. B. Armentrout, *Int. J. Mass Spectrom.* **185**, 117 (1999).
- [23] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **72**, 650 (1980).
- [24] T. Clark, J. Chandrasekhar, P. V. R. Schleyer, *J. Comp. Chem.* **4**, 294 (1983).
- [25] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **82**, 270 (1985).
- [26] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **82**, 284 (1985).
- [27] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **82**, 299 (1985).
- [28] R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **66** (1977).
- [29] R. Bauernschmitt, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **104**, 9047 (1996).
- [30] M. Reiher, O. Salomon, B. A. Hess, *Theor. Chem. Acc.* **107**, 48 (2001).
- [31] M. R. Sievers, P. B. Armentrout, *Int. J. Mass Spectrom.* **179**, 115 (1999).
- [32] A. D. McLean, G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.* **72**, 650 (1980).
- [33] J. M. Dyke, A. M. Ellis, M. Fehér, A. Morris, A. J. Paul, J. C. H. Stevens, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **283**, 1555 (1987).
- [34] M. R. Sievers, P. B. Armentrout, *Int. J. Mass Spectrom.* **179**, 115 (1998).
- [35] P. E. M. Siegbahn, *J. Phys. Chem.* **97**, 9096 (1993).
- [36] M. R. Sievers, P. B. Armentrout, *Inorg. Chem.* **38**, 397 (1999).
- [37] C. E. Moore, *Atomic Energy Levels*; US GPO Circular No. 467; Washington, DC (1952).

- [38] M. R. Sievers, Y.-M. Chen, P. B. Armentrout, *J. Chem. Phys.* **105**, 6322 (1996).
- [39] L. A. Barnes, M. Rosi, C. W. Bauschlicher Jr., *J. Chem. Phys.* **93**, 609 (1990).
- [40] X. Jouchang, B. M. Naasz, G. A. Somorjai, *Appl. Catal.* **27**, 233 (1986).
- [41] T. Tatsumi, A. Muramatsu, H. Tominaga, *J. Catal.* **101**, 533 (1986).
- [42] M. R. Sievers, P. B. Armentrout, *J. Phys. Chem. A* **102**, 10754 (1998).
- [43] E. Broclawik, *Catal. Today* **23**, 379 (1995).
- [44] E. Broclawik, *Int. J. Quantum Chem.* **56**, 779 (1995).
- [45] I. Kretzschmar, A. Fiedler, J. N. Harvey, D. Schröder, H. Schwarz, *J. Phys. Chem. A* **101**, 6252 (1997).
- [46] H.-P. Looock, B. Simard, S. Wallin, C. Linton, *J. Chem. Phys.* **109**, 20 (1998).
- [47] Z.-P. Liu, S. J. Denkins, D. A. King, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 10746 (2004).
- [48] M. M. Kappes, R. H. Staley, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 1286 (1981).
- [49] (a) D. K. Bohme, H. Schwarz, *Angew. Chem., Int. Ed.* **44**, 2336 (2005);
(b) V. Blagojevic, G. Orlova, D. K. Bohme, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 3545 (2005).
- [50] J. E. Carpenter, F. Weinhold, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **169**, 41 (1988).
- [51] S. Chiodo, N. Russo, E. Sicilia, *J. Comput. Chem.* **26**, 175 (2005).
- [52] S. G. Lias, J. E. Bartmess, J. F. Liebmann, J. L. Holmes, R. D. Levin, W. G. Mallard, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **17**, Suppl 1 (1988).
- [53] V. Baranov, G. Javahery, A. C. Hopkinsons, D. K. Bohme, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 12801 (1995).
- [54] A. Bergner, M. Dolg, W. Kuechle, H. Stoll, H. Preuss, *Mol. Phys.* **80**, 1431 (1993).
- [55] J. A. Pople, M. Head-Gordon, K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.* **87**, 5968 (1987).
- [56] T. Lee, A. P. Rendell, P. R. Taylor, *J. Phys. Chem.* **94**, 5463 (1990).
- [57] K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **157**, 479 (1989).

- [58] (a) J. M. L. Martin, *J. Chem. Phys.* **100**, 8186 (1994); (b) R. J. Bartlett, J. F. Stanton, *Review of Computational Chemistry*, K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd Ed., VCH, New York (1994); (c) T. J. Lee, G. E. Scuseria, *Quantum Mechanical Electronic Structure Calculations with Chemical Accuracy*, S. R. Langhoff Ed., Kluwer Academic, Dordrecht (1994); (d) R. J. Bartlett, *Modern Electronic Structure Theory*, Part I, Yarkony, World Scientific, Singapore (1995).
- [59] S. Chiodo, N. Russo, *J. Comput. Chem.*, *in press*.
- [60] H. A. Bethe, E. E. Salpeter, *Quantum Mechanics of the One and Two Electron Atoms*, New York, Plenum (1977).
- [61] N. Godbout, D. R. Salahub, J. Andzelm, E. Wimmer, *Can. J. Chem.* **70**, 560 (1992).
- [62] J. N. Harvey, M. Aschi, H. Schwarz, W. Koch, *Theor. Chem. Acc.* **99**, 95 (1998).
- [63] (a) C. Zener, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **137**, 595 (1932); (b) **140**, 1174 (1933).
- [64] C. Gonzalez, H. B. Schlegel, *J. Phys. Chem.* **94**, 5523 (1990).

Capitolo 4 – Click Chemistry.

4.1 Oltre la Chimica del Carbonile per la Formazione di Connessioni Eteroatomiche.

In natura la realizzazione di legami carbonio-carbonio, essenziale per gli organismi viventi, deriva principalmente da precursori carbonilici. Le fonti di carbonio più comuni sono l'anidride carbonica e pochi altri composti contenenti il gruppo C=O. Da queste strutture iniziali ha origine una sorprendente diversità funzionale e strutturale. È stato stimato che la chimica del carbonile consente la formazione di 35 blocchi di base che vengono assemblati nei biopolimeri. Con l'intento di scoprire nuove molecole dotate di proprietà specifiche, i chimici dediti alla sintesi si sono da sempre interessati a questa branca di processi. Le trasformazioni che conducono alla realizzazione di connessioni C-C non presentano in genere una *driving force* termodinamica favorevole ed è necessario ricorrere a particolari espedienti per portare il processo a completezza. A tale scopo, spesso si applica il principio di Le Chatelier, si associa il processo ad una co-reazione esotermica o si inducono nell'ambiente di reazione degli eventi entropicamente favorevoli che non comportino svantaggi di natura entalpica³¹.

Ultimamente, la ricerca si sta muovendo verso strategie di sintesi semplici che assicurino una celere scoperta di nuovi composti e la produzione di molecole con il desiderato profilo di proprietà [1]. Le molecole prodotte dai sistemi viventi sono da sempre una fonte di ispirazione inesauribile per i chimici. Il costante incremento delle abilità e degli strumenti a disposizione della scienza ha condotto a perseguire obiettivi sempre più complessi nel campo dei prodotti di sintesi. Numerosi composti naturali bioattivi, ad esempio, sono costituiti da frammenti difficili da riprodurre artificialmente a causa della presenza di molti legami carbonio-carbonio contigui. In ambito biomedico, i composti farmaceutici dotati di funzionalità specifiche spesso sono ottenibili attraverso meccanismi così

³¹ Quest'ultimo artificio per spostare l'equilibrio a favore dei prodotti potrebbe ad esempio essere attuato favorendo la formazione di un anello intramolecolare non tensionato.

complessi da danneggiare la qualità della fase di scoperta e sviluppo nonché la produzione su larga scala ed i costi di produzione dei principi attivi [2].

Per superare i limiti connessi a queste problematiche, Sharpless³² ha di recente introdotto una metodologia definita ‘*click chemistry*’, dedicata ad una classe di processi chimici caratterizzati da una estrema efficienza e semplicità di realizzazione.

4.2 *Click Reactions.*

L’obiettivo perseguito da Sharpless è stato quello di sviluppare una serie di “blocchi” modulari che consentissero di generare nuove sostanze assemblando piccole unità chimiche per mezzo di legami eteroatomici. Questo tipo di procedura doveva possedere una valenza di carattere generale per applicazioni su piccola e larga scala. Le reazioni incluse nell’ambito della *click chemistry*, oltre alla modularità devono dare origine a rese elevate, generare sottoprodotti non dannosi che possano essere rimossi attraverso metodi non cromatografici ed essere stereospecifiche, anche se non necessariamente enantioselettive. Sostanzialmente le condizioni di reazione devono essere molto semplici ed il processo non deve essere suscettibile all’azione dell’acqua e dell’ossigeno.

Una prerogativa essenziale riguarda inoltre la disponibilità di reagenti e materiali di partenza. Per quanto concerne l’ambiente di reazione, i processi devono avvenire in assenza di solventi o al massimo in presenza di un solvente innocuo come l’acqua ed in ogni caso facile da rimuovere. Infine, l’isolamento dei prodotti deve essere il più lineare possibile. La purificazione, se richiesta, deve essere condotta per mezzo di tecniche come la cristallizzazione o la distillazione ed i prodotti devono essere stabili in condizioni fisiologiche.

Gli eventi reattivi inclusi entro questi canoni presentano in genere una *driving force* termodinamica maggiore di 20 kcal/mol. Pertanto, le *click reactions* giungono rapidamente a completezza e sono altamente selettive nei confronti di uno specifico prodotto. Tra gli eventi reattivi definiti *click*, è possibile annoverare le cicloaddizioni di specie insature, in particolare quelle di natura 1,3-dipolare [3],

³² K. Barry Sharpless è stato insignito nel 2001 del premio Nobel per la chimica per gli studi condotti sulle reazioni di ossidazione catalizzate chiralmente.

nonché le trasformazioni chimiche di Diels-Alder [4,5] e le sostituzioni nucleofile. I requisiti richiesti dalla *click chemistry* sono soddisfatti anche da processi carbonilici non aldolici, quali la formazione di ammidi, eterocicli aromatici, idrazoni e derivati dell'urea e della tiourea. Applicazioni molto diffuse includono le addizioni ai legami multipli carbonio-carbonio, soprattutto eventi ossidativi come l'eossidazione [6], la diidrossilazione [7], ma anche alcuni tipi di reazioni di addizione di Michael.

4.2.1 Cicloaddizione 1,3-Dipolare di Huisgen.

Tra le reazioni identificate da Sharpless *e altri*, la più potente tra quelle finora scoperte è la variante catalizzata della cicloaddizione 1,3-dipolare di Huisgen di azidi ed alchini per ottenere 1,2,3-triazoli. L'utilità del processo è legata alla semplicità con la quale le azidi e gli alchini, composti alquanto inerti, possono essere introdotti in una molecola. Le azidi e gli alchini rimangono stabili nelle più diffuse condizioni organiche e biologiche. In particolare, tali composti non manifestano reattività nei confronti di molecole biologiche, ossigeno molecolare, acqua e nella maggior parte delle comuni condizioni caratteristiche delle sintesi organiche [8,9]. Entrambe le funzionalità possono pertanto essere incluse nel prodotto e rimangono inalterate in seguito a trasformazioni successive [10].

Proprio a causa della stabilità cinetica di tali reagenti, la cicloaddizione richiede temperature elevate e tempi di reazione lunghi [11].

Da un punto di vista generale, tale processo prevede l'interazione tra un dipolarofilo ed un composto 1,3-dipolare che consente la formazione di un ciclo, o di un eterociclo, a cinque membri. Oltre agli alchini, altre specie dipolarofile sono gli alcheni e molecole che possiedono gruppi funzionali eteroatomici come carbonili e nitrili. I composti 1,3 dipolari, nel nostro caso l'azide, possiedono uno o più eteroatomi e possono essere descritti almeno da una struttura mesomerica che rappresenta un dipolo carico. Il meccanismo di cicloaddizione prevede lo spostamento periciclico e concertato³³ dei due elettroni π del dipolarofilo e dei

³³ Per reazione periciclica si intende un processo concertato, che ha luogo cioè in un singolo *step*, e che presenta uno stato di transizione ciclico a parziale carattere aromatico.

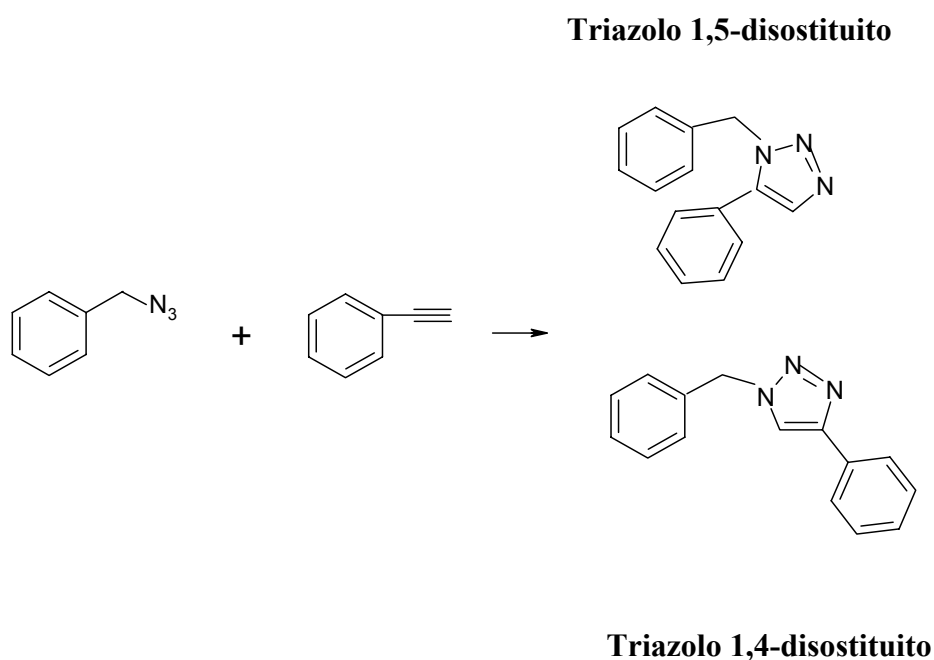
quattro elettroni del composto dipolare. L'evento reattivo è stereoconservativo e risulta perciò analogo alla reazione di Diels-Alder.

Una condizione necessaria affinché tale processo (2+3) abbia luogo è la somiglianza energetica tra gli orbitali HOMO e LUMO interagenti. I gruppi elettrone-attrattori favoriscono l'interazione del LUMO con l'HOMO della specie dipolare per la formazione di nuovi legami, mentre i frammenti elettrone-donatori sul dipolarofilo favoriscono l'interazione inversa.

La regioselettività del processo dipende da effetti sterici ed elettronici ed è in alcuni casi prevedibile. Nel caso da noi trattato (vedi Schema 2 e paragrafo seguente) della cicloaddizione di benzilazide e fenilacetilene, la miscela dei prodotti di reazione è composta dai regioisomeri 1,4- ed 1,5-disostituiti in ugual quantità. In assenza di catalisi, una buona regioselettività è osservata nel caso di alchini terminali molto elettrone-deficienti [12]. I gruppi di Sharpless [13] e Meldal [14], indipendentemente, hanno determinato i vantaggi della catalisi del processo in presenza di Cu(I). In tali condizioni, la reazione avviene addirittura 10^7 volte più velocemente [15], non necessita di elevate temperature e consente la formazione esclusiva del triazolo 1,4-disostituito. Per le sue caratteristiche di resa elevata, versatilità in presenza di una vasta gamma di gruppi funzionali, facilità di *work-up* e purificazione è stata da subito definita una *click reaction* ideale. Il successo di questo processo ha immediatamente evidenziato la necessità dell'accesso selettivo al regioisomero complementare, il triazolo 1,5-disostituito. Sulla base delle note conversioni catalitiche di alchini in presenza di rutenio, Sharpless e altri [16] hanno analizzato l'azione di complessi di Ru(II) sulla cicloaddizione. È stato così determinato che i catalizzatori contenenti l'unità CpRuCl conducono alla formazione prevalente del triazolo 1,5-disostituito, manifestando pertanto una stereospecificità opposta rispetto a quella indotta dal rame. Inoltre, l'utilizzo di complessi costituiti da frammenti di tipo Cp**RuCl*, nei quali l'anello ciclopentadienilico è completamente metilato, consentono la formazione esclusiva del regioisomero con leganti in posizione 1,5.

Il grande interesse verso i prodotti di queste reazioni deriva dalla importante attività biologica degli 1,2,3-triazoli. Tali eterocicli presentano infatti la stessa collocazione degli atomi e le medesime proprietà elettroniche del legame

peptidico³⁴, ma al contrario di questo non sono soggetti al fenomeno di idrolisi [17,18]. Probabilmente in virtù delle analogie possedute con il legame ammidico, numerosi 1,2,3-triazoli sono biologicamente attivi. Tra le tante possibili applicazioni in ambito biomedico, si annoverano l'azione anti-HIV [19], l'efficacia anti-batterica [20] e l'attività inibitoria nei confronti della tubercolosi [21].



Schema 2. Cicloaddizione 1,3-dipolare di Huisgen di benzilazide e fenilacetilene.

³⁴ Naturalmente, esistono anche delle differenze tra la struttura 1,2,3-triazolica ed il legame ammidico. Lo scheletro triazolico possiede un atomo in più ed un momento di dipolo più elevato.

4.3 Cicloaddizione (2+3) di Alchini ed Azidi Catalizzata da Ru(II): Investigazione Teorica del Meccanismo di Reazione (Manoscritto).

Agli studi sperimentali condotti dal gruppo di Sharpless sulla notevole reattività tra le azidi organiche e gli acetiluri di Cu(I) è seguita un'analisi teorica del meccanismo di reazione condotta da Himo [22]. I calcoli DFT hanno evidenziato lo svolgersi di un meccanismo a stadi, per la prima volta ipotizzato, contraddistinto dalla presenza di intermedi metallaciclici. Il *path* risultante ha consentito non solo la comprensione qualitativa dell'andamento reattivo, ma anche la razionalizzazione quantitativa della cinetica del processo. Oltre a spiegare l'esclusiva regioselettività indotta dal metallo, il meccanismo proposto indica che altre tipologie di composti dipolari, oltre alle azidi, dovrebbero dare luogo ad un analogo processo non concertato in presenza di Cu(I).

L'origine della formazione prevalente del triazolo 1,5-disostituito nel caso dei catalizzatori di rutenio, non ancora indagata, è stata oggetto dell'analisi DFT di seguito riportata³⁵.

4.3 (a). Valutazioni Energetiche Preliminari.

Tutti i *paths* di reazione esplorati ai fini dell'individuazione del meccanismo di reazione sono stati tracciati a livello B3LYP. Le ottimizzazioni geometriche sono state condotte mediante lo pseudopotenziale LANL2DZ, mentre per una valutazione più accurata delle energie ci siamo avvalsi del *set* di funzioni di base 6-311+G(2d, 2p) per gli atomi non metallici [23]. Tutti i minimi e gli stati di transizione sono stati caratterizzati per mezzo dell'analisi vibrazionale, condotta allo stesso livello di teoria utilizzato per le ottimizzazioni geometriche. Poiché il toluene risulta essere un mezzo particolarmente adeguato nella realizzazione sperimentale della sintesi [16], la sua presenza è stata simulata attraverso la

³⁵ Questo lavoro è stato svolto durante un periodo di permanenza semestrale presso il Dipartimento di Chimica Teorica del Royal Institute of Technology (KTH) di Stoccolma, nel gruppo di ricerca del Prof. Fahmi Himo.

rappresentazione del solvente implicito CPCM³⁶ [24]. Sharpless *e altri* hanno infatti determinato che i solventi apolari apportano un incremento della resa della cicloadizione e ne migliorano la stereoselettività.

Prima di considerare il canale di reazione a più bassa energia consentito dal rutenio, abbiamo determinato le barriere di attivazione del processo non catalizzato. I profili di reazione di questo meccanismo concertato per la formazione di entrambi i regioisomeri sono riportati in Figura 20. L'analisi dei profili energetici evidenzia che i triazoli 1,4- ed 1,5-disostituiti presentano una analoga stabilità e la loro formazione richiede un dispendio energetico molto simile, dato che le barriere di attivazione differiscono di 1.37 kcal/mol. La cinetica delineata dalla nostra investigazione teorica risulta essere in accordo con il dato sperimentale di 24-26 kcal/mol per le energie di attivazione [16]. Da un punto di vista termodinamico, al contrario, il processo non catalizzato è altamente esotermico, come suggeriscono i valori dei calori di reazione di 64.48 e 61.77 kcal/mol per i prodotti con sostituenti in posizione 1,4 ed 1,5, rispettivamente³⁷.

La prima fase dello studio del meccanismo mediato dal rutenio è consistita nella ricerca di tutti i possibili stereoisomeri risultanti dal legame tra il catalizzatore ed i reagenti. A tal proposito, l'unità catalitica esaminata è stata il frammento Cp*RuCl che, come già affermato precedentemente, consente la completa conversione della benzilazide e del fenilacetilene nel prodotto 1,5-disostituito. Le quattro possibili strutture dei complessi, caratterizzate da una differente collocazione dei legandi intorno al centro metallico, presentano l'anello ciclopentadienilico connesso al rutenio secondo un'apicITÀ η^5 (vedi Figura 21). I complessi, denominati A, B, C e D, sono dotati di una stabilità analoga che ne implica la coesistenza. Gli stereoisomeri strutturalmente più adeguati per la formazione dei prodotti sono i complessi B e C, nei quali l'atomo di azoto terminale derivante dalla benzilazide presenta una collocazione stericamente favorevole all'attacco su uno dei due carboni alchidici. Secondo i nostri dati, i

³⁶ Il CPCM (*Conductor-like Polarizable Continuum Model*) tiene conto in modo implicito della presenza del solvente. Il fenomeno della solvatazione viene descritto come l'interazione tra un mezzo dielettrico continuo ed il soluto.

³⁷ Le strutture ottimizzate relative ai *paths* illustrati in Figura 20 e tutti i profili di reazione esaminati sono riportati nel manoscritto presente nella sezione finale.

profili relativi allo svolgersi della cicloaddizione dai complessi A e D risultano cineticamente proibitivi, essendo caratterizzati da barriere di attivazione paragonabili o addirittura più elevate di quelle associate al processo non catalizzato. Sulla base di queste evidenze, nel prosieguo della discussione, ci limiteremo ad esaminare i cammini di reazione derivanti dai complessi B e C.

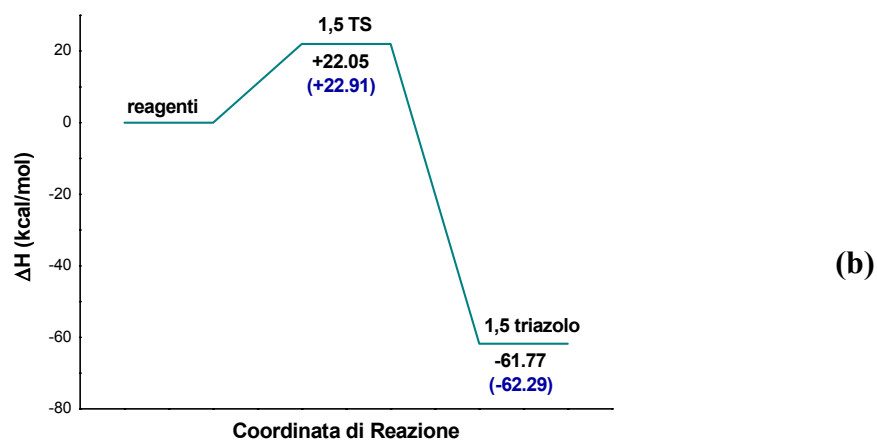
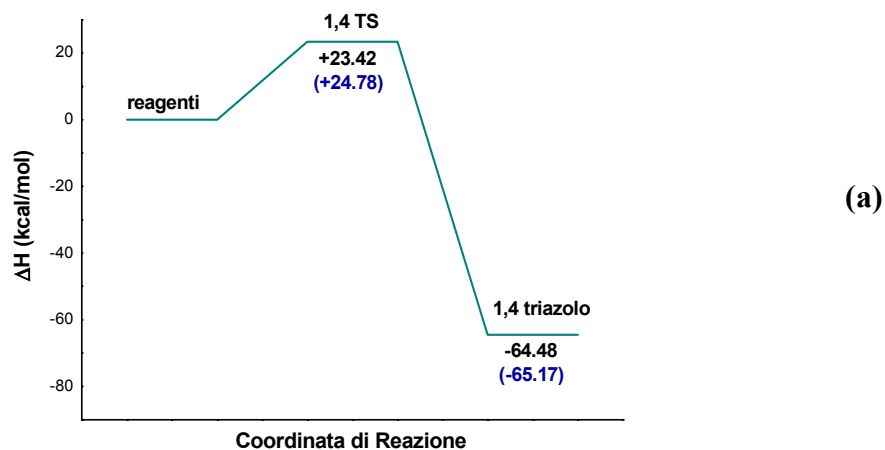


Figura 20. Cammini di reazione relativi alla sintesi di 1,2,3-triazoli (a) 1,4- ed (b) 1,5-disostituiti ottenuti a livello B3LYP/6-311+G(2d,2p)/LANL2DZ. I dati in parentesi sono riferiti allo svolgimento del processo in toluene.

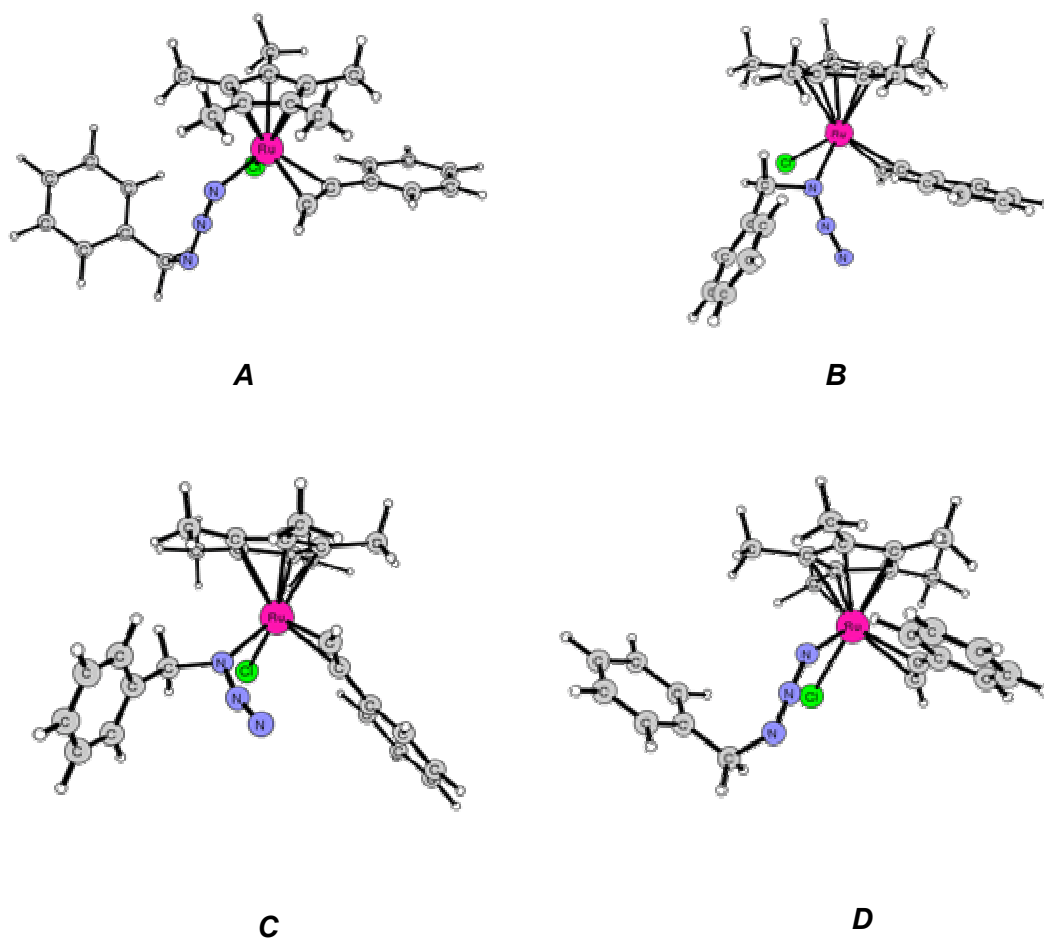


Figura 21. Strutture ottimizzate dei quattro complessi ottenuti dall'interazione tra l'unità catalitica Cp*RuCl ed i reagenti.

4.3 (b). *Meccanismo di Reazione Proposto.*

L'ipotesi meccanicistica che abbiamo analizzato per la sintesi degli 1,2,3-triazoli stereoisomeri prevede un processo a stadi, con *step* analoghi per entrambi i prodotti. Successivamente alla formazione del complesso catalizzatore/reagenti, l'attacco dell'azoto benzilazidico sul carbonio collocato in α o in β rispetto al fenile consente, rispettivamente, la formazione del triazolo 1,4- ed 1,5-disostituito. Una prima struttura transiente dà origine ad un intermedio metallaciclico nel quale si forma il legame N-C. L'anellazione necessaria per l'ottenimento del triazolo si verifica mediante un secondo stato di transizione, che precede la contrazione dell'anello ed il rilascio del prodotto. Il ripristino del catalizzatore è concomitante a quest'ultima fase.

La comparsa dei prodotti a partire dallo stereoisomero B è un evento molto esotermico. I calori di reazione associati alla formazione dei triazoli 1,4- ed 1,5-disostituiti sono pari rispettivamente a -48.21 e -45.50 kcal/mol. L'analisi cinetica dei cammini di reazione indica, tuttavia, che il complesso B non dà luogo al triazolo 1,5-disostituito come prodotto maggioritario. Lo stadio cineticamente determinante per la comparsa di tale specie coinvolge, in fase gassosa, una barriera di attivazione di 13.12 kcal/mol. Il *rate-determining step* associato alla comparsa del triazolo 1,4-disostituito, al contrario, corrisponde ad una barriera energetica di 9.98 kcal/mol e consente di concludere che la formazione di tale stereoisomero è favorita.

Il meccanismo di reazione consistente con i dati sperimentali ha origine dallo stereoisomero C. Come indicato in Figura 22 (c), a partire da questo complesso l'ottenimento del triazolo 1,4-disostituito prevede il superamento delle barriere di 13.71 e 5.47 kcal/mol associate rispettivamente ai due stati di transizione TS1(a) e TS2(a). L'intermedio INT(a), collocato fra le due strutture transienti, è dotato di una notevole stabilità rispetto ad intermedi dello stesso tipo che figurano in altri cammini di reazione. Ciò trae probabilmente origine dalla maggiore planarità dell'anello che consente l'instaurarsi di un certo grado di coniugazione. La formazione del triazolo 1,5-disostituito (vedi Figura 22 (d)) è, in questo caso, favorita dalla presenza di una barriera molto esigua. La formazione della specie INT(b) richiede infatti un dispendio energetico di 2.99 kcal/mol, che si incrementa lievemente in solvente divenendo 3.63 kcal/mol. Questo stadio è

pertanto decisivo per la regiospecificità del processo. L'intermedio INT(b) è giace a 11.48 kcal/mol al di sotto del reagente e la fase finale del processo conduce velocemente alla formazione del prodotto maggioritario dato che il TS2(b) è collocato al di sotto dell'asintoto di riferimento. Le strutture ottimizzate delle specie coinvolte nella formazione del prodotto di tipo 1,5 secondo tale meccanismo sono riportate in Figura 23.

Il raffronto tra i cammini di reazione analizzati chiarisce l'origine della regioselettività che conduce alla formazione del triazolo 1,5-disostituito come unico prodotto della cicloadizione a partire dal complesso C. In tal caso, la formazione dello stereoisomero complementare con sostituenti in posizione 1,4 è impedita da un'energia di attivazione più elevata di 10 kcal/mol.

Dalla nostra investigazione teorica si evince inoltre che le caratteristiche strutturali del complesso catalizzatore/reagenti risultano decisive per l'evoluzione regioselettiva del processo.

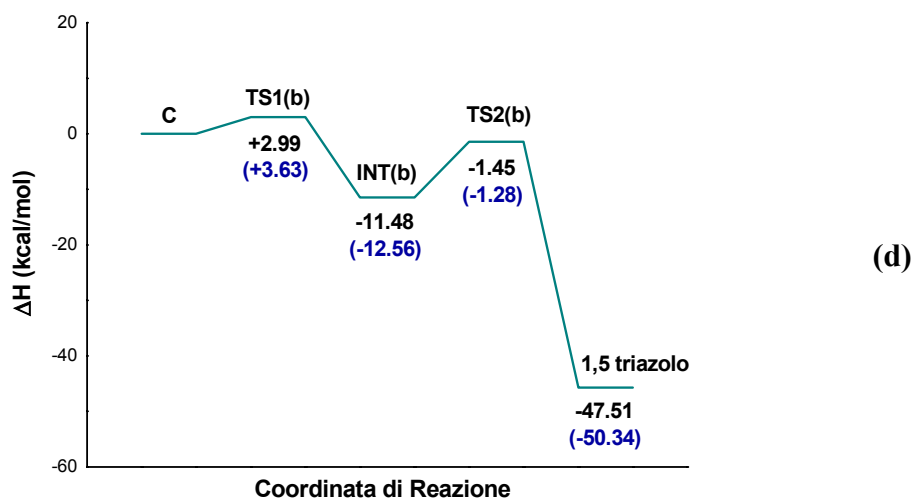
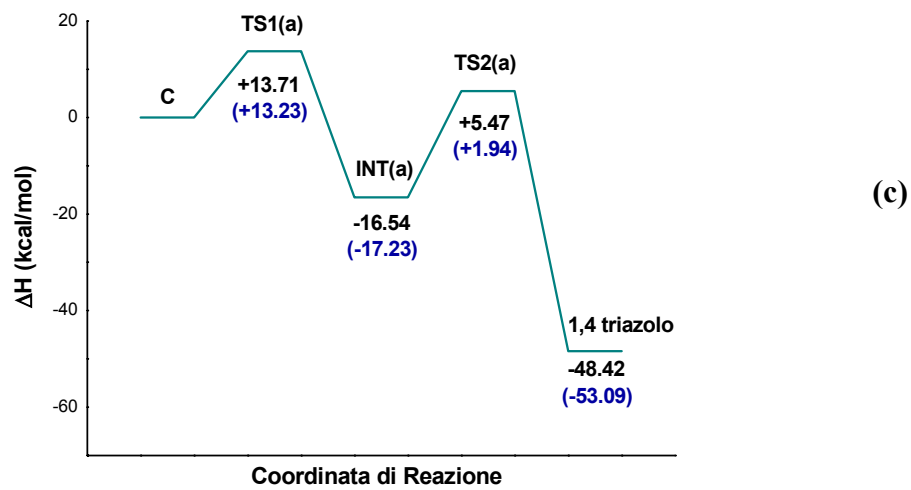
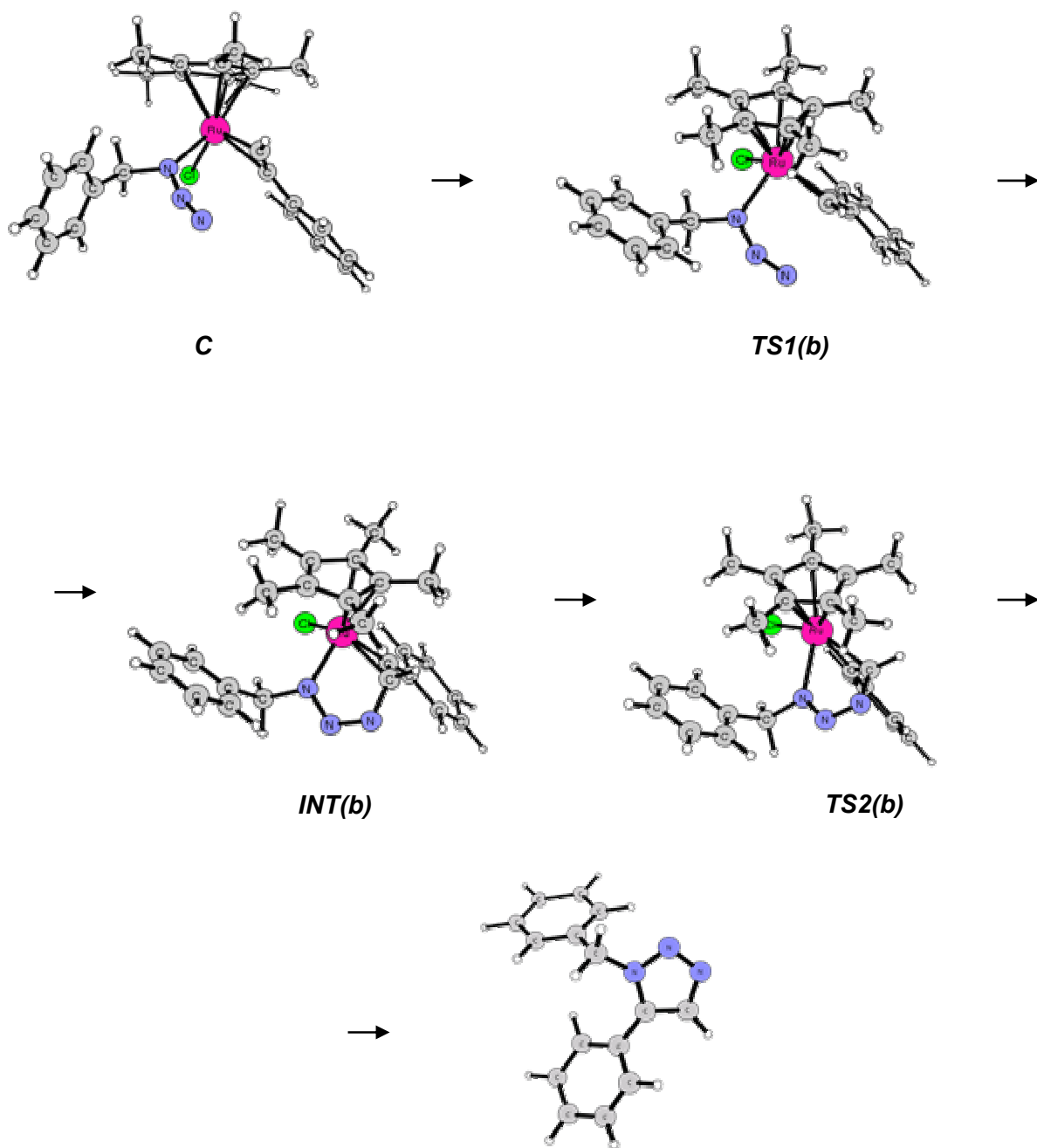


Figura 22. Profili di reazione relativi alla formazione dei triazoli (c) 1,4- ed (d) 1,5-disostituiti dallo stereoisomero C. I valori energetici riportati sono riferiti al processo in *gas phase* ed in toluene (in parentesi).



Triazolo 1,5-disostituito

Figura 23. Strutture ottimizzate delle specie coinvolte nel processo di formazione del triazolo 1,5-disostituito. Il relativo profilo di reazione è riportato in Figura 22 (d).

Bibliografia

- [1] H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **40**, 2004 (2001).
- [2] H. C. Kolb, K. B. Sharpless, *Drug Discovery Today* **8**, 1128 (2003).
- [3] R. Huisgen, *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry* **1**, A. Padwa Ed., Wiley (1984).
- [4] K. A. Jorgensen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **39**, 3558 (2000).
- [5] L. F. Tietze, G. Ketschau, *Top Curr. Chem.* **189**, 1 (1997).
- [6] H. Adolfsson, A. Converso, K. B. Sharpless, *Tetrahedron Lett.* **40**, 3991 (1999).
- [7] H. C. Kolb, M. S. VanNieuwenhze, K. B. Sharpless, *Chem. Rev.* **94**, 2483 (1994).
- [8] E. Saxon, C. R. Bertozzi, *Science* **287**, 2007 (2000).
- [9] K. L. Kiick, E. Saxon, D. A. Tirrel, C. R. Bertozzi, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **99**, 19 (2002).
- [10] M. Peer, *Spec. Chem. Mag.* **18**, 256 (1998).
- [11] K. V. Gothelf, K. A. Jorgensen, *Chem. Rev.* **98**, 863 (1998).
- [12] J. Mulzer, *Org. Synth. Highlights*, 77 (1991).
- [13] V. V. Rostovtev, L. G. Green, V.V. Fokin, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **41**, 2596 (2002).
- [14] C. V. Tornøe, C. Christensen, M. Meldal, *J. Org. Chem.* **67**, 3057 (2002).
- [15] P. Appukkutan, W. Dehaen, V. V. Fokin, E. van der Eycken, *Org. Lett.* **6**, 4223 (2004).
- [16] L. Zhang, X. Chen, P. Xue, H. H. Y. Sun, I. D. Williams, K. B. Sharpless, V. V. Fokin, G. Jia, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 15998 (2005).
- [17] V. D. Bock, H. Hiemstra, J. H. van Maarseveen, *Eur. J. Org. Chem.*, 51 (2006).
- [18] W. S. Horne, M. K. Yadav, C. D. Stout, M. R. Ghadiri, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 15366 (2004).
- [19] (a) R. Alvarez, S. Velazquez, A. San-Felix, S. Aquaro, E. De Clercq, C.-F. Perno, A. Kartsson, J. Balzarini, M. J. Carmarasa, *J. Med. Chem.* **37**, 4185 (1994); (b) S. Velazquez, R. Alvarez, C. Perez, F. Gago, C. De, J. Balzarini, M. J. Carmarasa, *Antiviral Chem. Chemoter.* **9**, 481 (1998).

- [20] M. J. Genin, D. A. Allwine, D. J. Anderson, M. R. Barbachyn, D. E. Emmert, S. A. Garmon, D. R. Graber, K. C. Grega, J. B. Hester, D. K. Hutchinson, J. Morris, R. J. Reischer, C. W. Ford, G. E. Zurenko, J. C. Hamel, R. D. Schaadt, D. Stapert, B. H. Yagi, *J. Med. Chem.* **43**, 953 (2000).
- [21] K. Dabak, O. Sezer, A. Akar, O. Anac, *Eur. J. Med. Chem.* **38**, 215 (2003).
- [22] F. Himo, T. Lovell, R. Hilgraf, V. V. Rostovstev, L. Noodleman, K. B. Sharpless, V. V. Fokin, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 210 (2005).
- [23] (a) P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **82**, 270 (1985); (b) P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **82**, 284 (1985); (c) P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **82**, 299 (1985).
- [24] (a) V. Barone, M. Cossi, *J. Phys. Chem. A* **102**, 1995 (1998); [b] M. Cossi, N. Rega, G. Scalmani, V. Barone, *J. Comput. Chem.* **24**, 669 (2003).

Articolo I

CO₂ activation by Zr⁺ and ZrO⁺ in gas phase

F. Rondinelli · N. Russo · M. Toscano

CO₂ activation by Zr⁺ and ZrO⁺ in gas phase

Received: 30 November 2005 / Accepted: 27 January 2006
© Springer-Verlag 2006

Abstract The gas-phase reduction of carbon dioxide to carbon monoxide, induced by Zr⁺ and ZrO⁺ catalysts, was investigated at density functional level of theory. Calculations were carried out using both hybrid and pure exchange-correlation functionals in order to reproduce adequately the energetic gap between the Zr⁺ ⁴F and ²D electronic states and experimental reaction heats. In agreement with a guided ion beam tandem mass spectrometer study, we have found that carbon dioxide activation by Zr⁺ presents a spin-forbidden mechanism because of a spin inversion process occurring during reaction in the rate-determining step. ZrO⁺ interacts with CO₂ through two possible pathways both endothermic: formation of ZrO₂⁺ and CO products is less unfavourable. Information about ground and excited states of ZrO⁺ and ZrO₂⁺ oxides and bond dissociation energies of species present on the reaction paths was also given.

Keywords Carbon dioxide activation · Zirconium ions · Electronic states · Density functional theory

1 Introduction

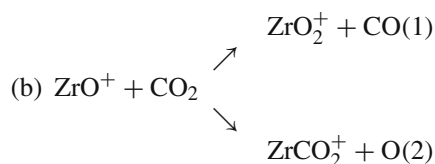
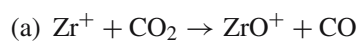
Continuous emission of carbon dioxide into the atmosphere represents the main cause of greenhouse effect because of the stratospheric ozone depletion. Since the first structural compounds containing CO₂ [1] were synthesized and characterized, many studies were performed to introduce new reaction mechanisms that allow the elimination of this gas in mild conditions [2–5]. However, till now, carbon dioxide chemistry is not developed much. CO₂ effective activation is still an unresolved problem because it is thermodynamically stable and kinetically inert. The possibility to convert

carbon dioxide into a non-dangerous species not only could limit the greenhouse environmental damages, but also constitutes a carbon source alternative to petroleum, natural gas and coal, that are all energetic resources destined to exhaust themselves. Besides, because of its large-scale availability at low cost, carbon dioxide could represent a precursor compound for the synthesis of useful chemical products, such as methanol, urea and salicylic acid. CO₂ natural mechanisms of activation have received much attention in recent years, through the simulation of photosynthesis processes and the study of metal-enzyme catalysed reaction paths on the model of carbonic anhydrase [6–8]. A great deal of experimental [9–15] and theoretical [16–20] works was based on the coordination of CO₂ to one or more metals. As far as the coordination modes are concerned, carbon dioxide gives rise to insertion mechanisms in bonds between a metal and elements such as H, O, N, P, Si, C, in intermetallic bonds and can interact with unsaturated substrates coordinated to transition metals.

To give insight into the thermodynamic and the work mechanisms of some zirconium compounds used as hydrogenation catalysts for CO and CO₂, Sievers and Armentrout [21] studied the gas-phase reactions of Zr⁺, ZrO⁺ and ZrO₂⁺ cations with carbon mono- and dioxide. This investigation, performed at experimental level using the guided ion beam mass spectrometry, allowed to characterize all stable species involved in the reactions. Emphasis was put on the importance to consider the electronic states of the metal cation and its oxides. In fact, for some of these species, there is no information, either at experimental or at theoretical level, on both ground (i.e. for ZrO₂⁺) and excited states (i.e. for both ZrO⁺ and ZrO₂⁺). Only speculative determinations of electronic excitation energies for two excited states of ZrO⁺ were possible in this study. For several species involved in the examined reactions, these approximate assignments allowed an estimate of binding energies.

With the aim to corroborate the literature data on zirconium catalysts previously studied experimentally [21] and to check the utility of density functional theory in determining some missing information, we have retained interest in performing calculations on the following processes:

F. Rondinelli · N. Russo · M. Toscano (✉)
Dipartimento di Chimica and Centro di Calcolo ad Alte Prestazioni per Elaborazioni Parallele e Distribuite-Centro d'Eccellenza MIUR,
Universita' della Calabria, 87030 Arcavacata di Rende (CS),
Italy
E-mail: m.toscano@unical.it
Fax: +39-0984-493390



Potential energy profiles, geometrical and electronic characterization of all stationary points on the energetic paths, heats of reaction and bond dissociation energy (BDE) values were objects of the present investigation.

2 Computational methods

All computations were performed using the Gaussian 03/DFT code [22].

Four different exchange-correlation functionals, namely B3LYP [23–25], B3LYP* [26], BP86 [27, 28] and PBE1PBE [29], in connection with the 6-311++G** basis set [30, 31] and LANL2DZ pseudo-potential [32–34] for non-metal and metal atoms, respectively, were used to carry out preliminary calculations addressed to the reproduction of the experimental heats of (a) and (b) reactions and of the energetic gap between ground and excited electronic states of Zr^+ .

On the basis of obtained results that we have reported in the Table 1, it was made the choice of the definitive protocol to be used for all next calculations.

The most reliable BP86/6-311++G**/LANL2DZ protocol was then used for geometry optimizations and frequencies evaluation. Zero point energy (ZPE) corrections, derived from vibrational analysis, were included in all relative energy values.

Calculation type method STABLE [35, 36] that ensures wavefunction to be tested during optimization was used everywhere.

Lowest energy electronic state for all species was searched using the ALTER keyword.

3 Results and discussion

One of the problems inherent in density functional methods is the incorrect prediction of ground and excited states ordering and splitting for transition metals cationic species [37].

Table 1 Heats (ΔE in kcal/mol) of (a), (b1) and (b2) reactions and energetic gap between ground and excited states of zirconium ion computed at DF level together with available experimental data

Functional	$\Delta E(a)$	$\Delta E(b1)$	$\Delta E(b2)$	$\text{Zr}^+4\text{F}-2\text{D}$ gap
B3LYP	-35.7	37.5	100.0	9.4
B3LYP*	-37.7	36.8	102.6	9.3
BP86	-41.4	34.0	107.4	13.0
PBE1PBE	-26.9	44.8	101.7	13.2
Exp	-53.3 ± 2.5^a	36.7^a	114.6^a	12.2^a

^a Ref. [21]

For this reason, the study of the reactions in which they are involved cannot prescind from the preliminary evaluation of the reliability of the used theoretical protocol in the reproduction of these quantities.

The values in Table 1 that we have determined in the first step of the work indicate that BP86 and PBE1PBE reproduce the energy gap between the ground quartet and excited doublet states of zirconium ion better than the other selected functionals.

Because of the large discrepancy between the experimental and PBE1PBE, B3LYP and B3LYP* values referring to the heats of the (a), (b)1 and (b)2 processes, we have chosen to employ the most reliable BP86 functional to perform the rest of the computations.

The electronic configuration of 4F and 2D states of zirconium ion was found to be $5s^1 4d^2$ and the separation energy value between them equal to 13.0 kcal/mol in good agreement with the experimental determination of 12.2 kcal/mol [21].

For ZrO^+ species, the ground state ($2\Sigma^+$) is the doublet with $1\sigma^2 1\pi^4 2\sigma^1$ configuration followed at 84.2 kcal/mol by the first excited $1\sigma^2 1\pi^3 2\sigma^1 \delta^1$ state of quartet (4Φ). BP86 gap is abundantly higher than that of 67.6 ± 3.2 kcal/mol estimated by Sievers and Armentrout [21] but it is closer to that of YO species (77.0 kcal/mol) that these authors take as reference molecule to verify their assignments.

Stretching vibrational frequencies for ZrO^+ oxide in its ground and excited states were computed to be 963 and 695 cm^{-1} , respectively. The first value, for which an experimental assignment of 1,114 cm^{-1} exists [21], appears to be underestimated by about 16%. However, it is worth noting that the experimental value is only an approximation obtained by Morse potential scaling of the NbO^+ frequency, taken from a study of Dyke et al. [38]. To our knowledge, no information exists on Zr^+-O distance. The value that we find (1.955 Å) is longer with respect to that of neutral oxide ZrO (1.781 Å), obtained by us at the same level of theory.

Calculations on ZrO were performed in order to test the reliability of findings pertaining to the cationic system, through comparison with some experimental determination (bond length [39, 40], vibrational frequency [39, 40] and ionization energy [41] values) concerning the neutral oxide. The accuracy in the reproduction of the Zr–O distance in the 3Δ ground state (1.763 vs. 1.728 Å), of the stretching frequency (930 vs. 936 cm^{-1}) and the ionization potential (158.4 vs. 161.9 ± 4.1 kcal/mol) make us confident about the spectroscopic and energetic data obtained for ZrO^+ oxide.

ZrO_2^+ cation has an electronic ground state of doublet with 2B_2 symmetry. The first excited state with different multiplicity is a quartet $4\text{A}'$ that lies at 87.2 kcal/mol above 2B_2 . The two Zr^+-O bond lengths, in the ground state, are 1.818 Å and the $\text{O}-\text{Zr}^+-\text{O}$ valence angle is equal to 94.25° . Zr^+-O symmetric (ss) and asymmetric (as) stretchings and $\text{O}-\text{Zr}^+-\text{O}$ bending (bd) modes fall at the frequency values of 859, 501 and 185 cm^{-1} , respectively. Sievers and Armentrout [21] reported for ZrO_2^+ molecule in the ground state, the following values of frequencies: 502, 813, 960 cm^{-1} .

As it is evident, there is no agreement between our theoretical and their experimental determinations.

On the other hand, if we compare the BP86 Zr–O bond lengths (1.806 Å) and O–Zr–O bond angle (106.09°) values in the neutral ZrO₂ dioxide, with those reported by Brugh et al. [42] by microwave spectroscopy (1.771 ± 0.001 Å and 108.11 ± 0.1°), we can note a respectable agreement. This same agreement is found between BP86 theoretical (210.3 kcal/mol) and experimental (216.3 ± 8.1 kcal/mol) [21] values of ionization potential of neutral zirconium dioxide. Thus, as in the previous case, we can also retain the results obtained for ZrO₂⁺ cation reliable.

In the excited state of ZrO₂⁺, the Zr⁺–O distances assume the value of 1.935 Å and the O–Zr⁺–O angle measures 132.9°. The set of frequencies for the three vibrational modes is 594 (ss), 349 (as) and 78 (bd) cm⁻¹. No comparison is possible in this case for the lack of literature data.

3.1 Path (a): activation of CO₂ by Zr⁺

Starting geometries for the stationary points lying on the potential energy surfaces (PES) corresponding to Zr⁺ quartet and doublet spin multiplicities were derived from the main coordination modes of CO₂ on a single transition metal atom [43]. The picture of these structures (see Fig. 1) shows that, in principle, carbon dioxide can interact with metal ions, through both its oxygens ($\eta_{\text{O}_2}^1$), with one oxygen (η_{O}^1), with carbon (η_{C}^1) and with oxygen–carbon couple ($\eta_{\text{C}_2\text{O}}^2$).

Energy profiles were reported in Fig. 2a with solid and dashed lines for quartet and doublet states, respectively. Table 2 lists the absolute and relative energy values of all the species (see Fig. 3) involved in the reaction (a) in the two different spin states.

Despite the different multiplicities of the cation, the first species encountered in both reaction profiles are the η_{O}^1 adducts. From a structural point of view, these two compounds seem to be very similar: the differences concerning valence angle values are near zero and the deviation on the Zr⁺–O distance is 0.018 Å. Energetically, η_{O}^1 in the electronic spin state of doublet $^2A'$ is more stabilized than the analogous

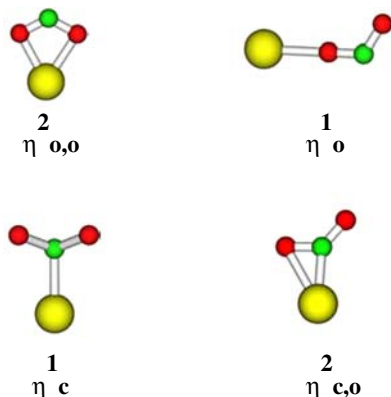


Fig. 1 Main coordination modes of CO₂ on a single transition metal atom

quartet $^4A''$ with respect to the relative reactants. They lie at 29.4 and 24.8 kcal/mol below the references, respectively.

On both PES, the molecular complexes η_{O}^1 evolve in as many $\eta_{\text{C}_2\text{O}}^2$ species through a transition state (TS).

The $^4A''$ transition state, whose imaginary frequency of 159 cm⁻¹ corresponds to the Zr⁺–O–C bending coupled with the Zr⁺–C incoming bond stretching, was found to be at 13.0 kcal/mol above the reactants asymptote. As can be noted, this implies that a quite high barrier of 37.8 kcal/mol must first be overcome by the $^4A''\eta_{\text{O}}^1$ complex to reach the $\eta_{\text{C}_2\text{O}}^2$ minimum next.

In the doublet potential energy profile, the $^2A''$ transition state lies 20.5 kcal/mol below the reference point. The barrier to go from the $^2A''\eta_{\text{O}}^1$ adduct to the $\eta_{\text{C}_2\text{O}}^2$ minimum is much lower (only 8.9 kcal/mol) than in the previous case. The imaginary frequency of 169 cm⁻¹ describes the Zr⁺–O–C bending vibrational mode. Valence angle assumes the value of 117.4° that is visibly smaller than the corresponding one in the η_{O}^1 species. Contrary to what happens in the quartet, the Zr⁺–C distance is still too long (2.847 Å) to hypothesize a bond, thus the relative stretching is absent in the simulated IR spectrum.

Geometrical parameters of the $^4A'$ and $^2A''\eta_{\text{C}_2\text{O}}^2$ species are fairly different, especially as far as the Zr⁺–O (1.976 vs. 1.744 Å) and Zr⁺–C (2.245 vs. 2.271 Å) bond lengths are concerned.

The quartet species is only 3.3 kcal/mol more stable than the previous TS. This fact is, however, not surprising because of the similarity between the two structures whose only relevant difference lies in the O–Zr⁺–C valence angle value (64.37° for TS and 96.36° for $\eta_{\text{C}_2\text{O}}^2$).

Instead, the $^2A''\eta_{\text{C}_2\text{O}}^2$ complex was found to be strongly stabilized with respect to the previous minimum. As can be noted from Table 2 and Fig. 2a, the energy of this species is 86.5 kcal/mol lower than that of reactants.

In both doublet and quartet $\eta_{\text{C}_2\text{O}}^2$ species, the distance value of the coordinated C–O (1.140 and 1.142 Å, respectively) is already very close to that assumed by the free molecule (1.139 Å).

Irrespective of the multiplicity, reaction proceeds towards the formation of ZrO⁺ and CO products with a barrier-less mechanism. The energy required for the dissociation of $^2A''$ and $^4A'\eta_{\text{C}_2\text{O}}^2$ is a quite big amount (32.1 and 33.1 kcal/mol, respectively) but the natural bond analysis (E.D. Glendening, A.E. Reed, J.E. Carpenter and F. Weinhold, NBO version 3.1 as implemented in Gaussian 03) suggests that in both cases the Zr⁺–C bond has a covalent character, thus the energetic cost to break is clearly high.

In the case of quartet, reaction is endothermic the products being 42.8 kcal/mol less stable than reactants. On the contrary, for doublet, we have an exothermic process with a gain of 54.4 kcal/mol.

The experimental information on reaction (a) suggests that it is exothermic and that it follows a spin-forbidden mechanism. As we have seen, both high- and low-multiplicity

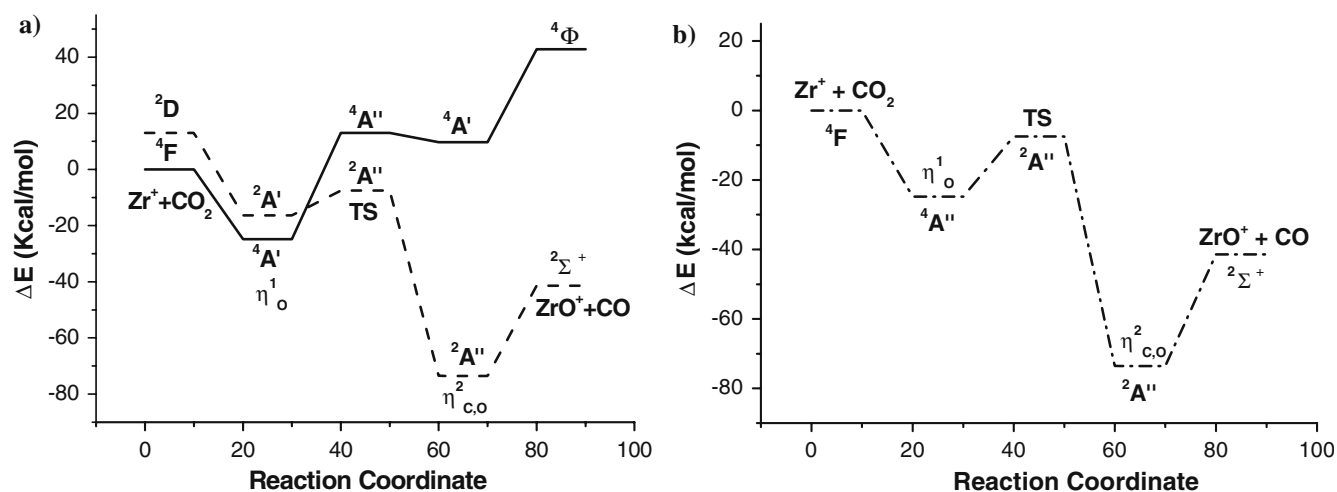


Fig. 2 Energetic profile of $Zr^+ + CO_2$ reaction for quartet and doublet multiplicity. **a** Crossing of potential energy profiles; **b** global path along its spin-forbidden channel

Table 2 Absolute (E in a.u.) and relative (ΔE in kcal/mol) energies for the species having quartet and doublet multiplicities involved in path (a)

Species	quartet		doublet	
	E (stable) + ZPE	ΔE	E (stable) + ZPE	ΔE
$Zr^+ + CO_2$	-234.859648	0	-234.838906	0
η^1_o	-234.899059	-24.8	-234.885742	-29.4
TS	-234.838763	+13.0	-234.851672	-20.5
$\eta^2_{c,o}$	-234.844050	+9.7	-234.976770	-86.5
$ZrO^+ + CO$	-234.791281	+42.8	-234.925531	-54.4

pathways are spin allowed because total spin of reactants and products is identical, but they have a different energetic cost.

From the overlap of the two potential energy profiles (see Fig. 2a), we can note that a crossing point is present at TSs level. This means that a spin conversion can occur that switches over the reaction from a spin-allowed to a spin-forbidden channel.

The phenomenon is termed two-state reactivity (TSR) and usually involves the participation of spin inversion in the rate-determining step [44–46].

Taking into account this possibility, the reaction profile can assume the definitive aspect depicted in Fig. 2b.

The process starts with reactants in their ground state (4F for Zr^+ and $^1\Sigma^+$ for CO_2) and finishes with products in their ground state ($^2\Sigma^+$ for ZrO^+ and $^1\Sigma^+$ for CO).

The rate-determining step is represented by a transition state with doublet character that lies at 17.3 kcal/mol with respect to the first adduct η^1_o that maintains the quartet multiplicity.

These results are in agreement with the qualitative description of the process done by Sievers and Armentrout [21] but the theoretical value of the heat of reaction, calculated with respect to new reference (41.4 kcal/mol), is found to be 11.9 kcal/mol lower than the experimental determination (53.3 kcal/mol). However, it is important to underline that this

experimental determination was also obtained by literature thermochemistry data and not by direct measurement.

3.2 Path (b): activation of CO_2 by ZrO^+

It is known from experimental evidences [21] that ZrO^+ oxide deriving from reaction (a) can interact with CO_2 through two different mechanisms, namely (b)1 and (b)2, both endothermic.

BP86 functional reproduces well the measured heats of these reactions (see Table 1).

Since the first steps are common for the two processes, we have reported the energetic profiles together (see Fig. 4). Energetic and geometrical parameters of involved species are collected in Table 3 and shown in Fig. 3, respectively.

Because of the large energetic gap between ground and excited states of ZrO^+ , only the low-spin paths were explored.

The reactions start with the formation of $OZrOCO^+$ adduct. This species, having $^2A'$ symmetry, lies at 20.9 kcal/mol below the reactant's energy. The two $Zr^+ - O$ bond lengths are very different. In particular, zirconium ion maintains with the original oxygen atom a distance almost equal to that in the free cationic oxide and establishes a weaker interaction (2.280 Å) with one of CO_2 oxygen. Consequently, one of C–O bonds lengthens (1.193 Å) and the other shortens (1.152 Å) with respect to the gas-phase value in the carbon dioxide (1.173 Å). This creates the necessary

Table 3 Absolute (E in a.u.) and relative (ΔE in kcal/mol) energies for the species involved in paths (b)1 and (b)2

Species	E (stable) + ZPE	ΔE
$ZrO^+ + CO_2 (^2\Sigma^+)$	-310.227568	0
$ZrO^+ / CO_2 (^2A')$	-310.260964	-20.9
$ZrO_2^+ + CO (^2B_2)$	-310.173417	+34.0
$ZrCO_2^+ + O (^2A'')$	-310.056568	+107.3

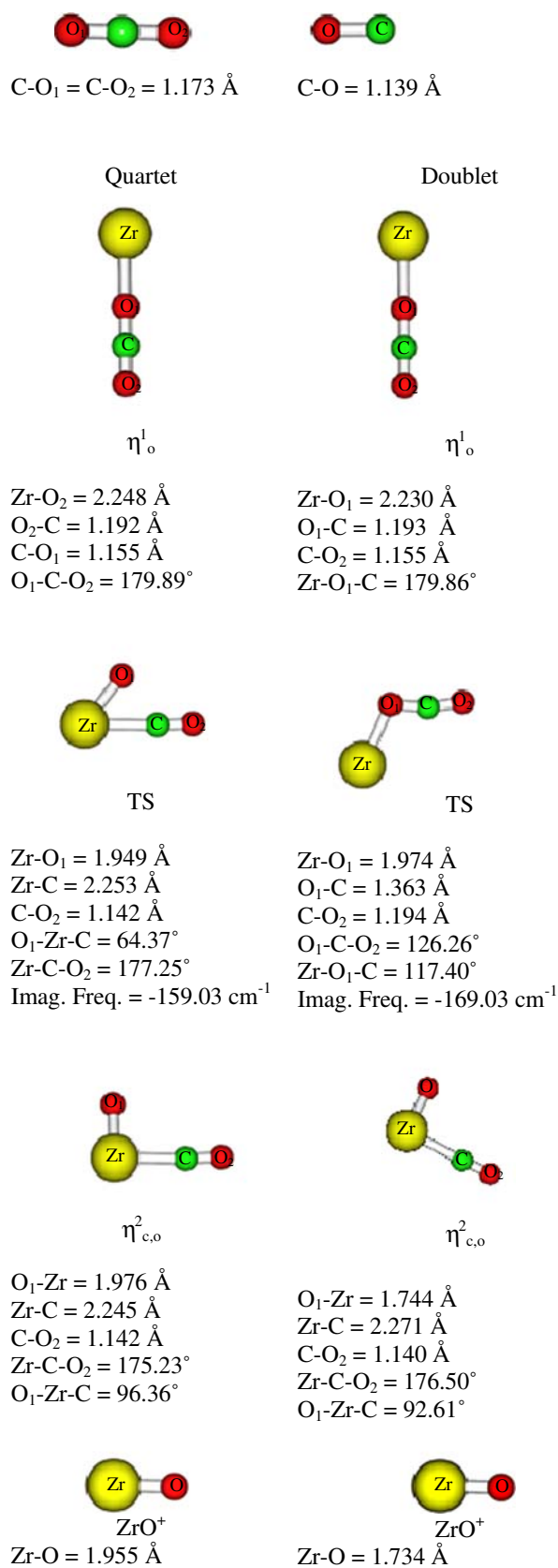


Fig. 3 Optimized structures and geometrical parameters of species relating to path (a)

conditions for an easy detachment of CO without the involvement of any barrier. ZrO₂⁺ in its electronic ground state and CO fragments lie at 34.0 kcal/mol above the reactants asymptote.

At 107.3 kcal/mol over the reference we have located the alternative products OZrCO⁺ and O. The first of these compounds is structurally and energetically identical to the ²A'' $\eta^2_{C_2O}$ complex involved in the path (a).

Also in this case, as is evident from Fig. 4, we are in the presence of a barrier-less process.

4 Bond dissociation energies

Bond dissociation energies were computed at BP86 level for all species encountered on the paths of reaction (a) (see Fig. 2b) and (b) (see Fig. 4).

Results were reported in Table 4 together with experimental estimate [21].

Data concerning the Zr⁺-O BDE appear to be in good agreement especially if the experimental uncertainty is taken into account. The situation is different in the case of OZr⁺-O. In fact, BP86 BDE value of 105.4 kcal/mol falls outside of the wide experimental range (91.5±4.6–76.3±3.0 kcal/mol) [21]. Sievers and Armentrout [21] proposed as most probable one the value of 89.0±1.6 kcal/mol since this appeared to be in reasonable agreement with a previous literature determination (80.7±9.2 kcal/mol) [47] whose precision was primarily limited by ionization energy measurements. However, these

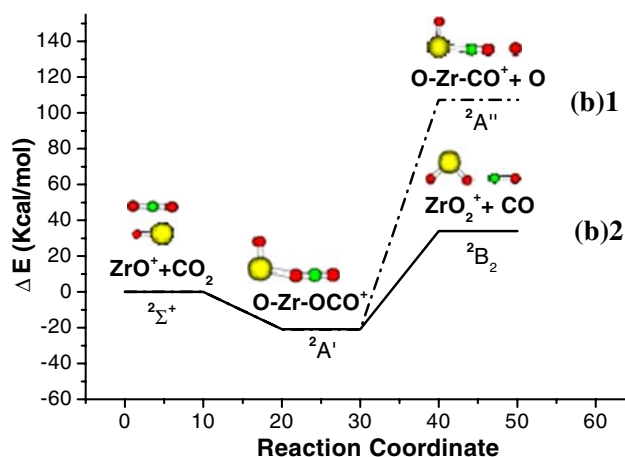


Fig. 4 Interaction between ZrO⁺ (ground state ²Σ⁺) and CO₂: (b)1 and (b)2 paths

Table 4 Bond dissociation energies (BDE in kcal/mol) for the most significant species involved in the paths (a) and (b)

Species	BDE _{BP86}	BDE _{EXP} ^a
Zr ⁺ -O	180.8	178.9±2.5
OZr ⁺ -O	105.4	89.0±1.6
OZr ⁺ -CO	32.1	19.4±1.8
OZr ⁺ -OCO	20.9	17.1±1.4

^a Ref. [21]

authors seem to be not utterly convinced of the large decrease that they find in the bond energy value from the first to the second oxide ligand of ZrO_2^+ . In fact, this result is in contrast to those obtained for the metal (or metal ion) oxides and dioxides of Zr and Nb^+ for which the ratio $\text{BDE}(\text{OM}^{(+)}-\text{O})/\text{BDE}(\text{M}^{(+)}-\text{O})$ was about 0.8 [48,49]. They explain their finding on the basis of the presence of a different number of unpaired electrons on the ZrO^+ (only one unpaired electron) towards ZrO and NbO^+ (two unpaired electrons) that should determine, respectively, a weaker or a stronger double bond in the corresponding dioxides and hence a greater or smaller decrease of the binding energies.

This explanation is quite persuasive but, in the case of the isovalent neutrals YO and YO_2 systems [49], the ratio between BDE is 0.56 and incontrovertibly closer to that of 0.58 that we find for ZrO^+ and ZrO_2^+ oxides. Thus, our value of 105.4 kcal/mol seems to go in a more appropriate direction.

Theoretical and experimental predictions of OZr^+-CO BDE are very different. In particular theoretical values are higher by 12.7 kcal/mol.

We dealt in the elucidation of this result travelling over the PES of the reaction (a) in the doublet multiplicity where the fragmentation of this species into ZrO^+ and CO involved an expense of 32.1 kcal/mol because of the presence of a covalent bond between Zr^+ and C .

Finally, BP86 BDE value for OZr^+-OCO (20.9 kcal/mol) is substantially in agreement with the experimental counterpart (17.1 ± 1.4 kcal/mol) [21].

5 Conclusions

In this work the gas-phase conversion of carbon dioxide into carbon monoxide catalysed by Zr^+ and ZrO^+ oxides was examined. The study was performed at density functional level of theory using the BP86 exchange-correlation potential.

ZrO^+ , formed in a first step on interaction of Zr^+ with CO_2 , reacts in turn with CO_2 to form ZrO_2^+ and CO in the most energetically favoured channel.

Two different electronic spin states were considered for cationic Zr^+ and ZrO^+ species.

A crossing occurring between the high- and low-spin PESs indicated that ZrO^+ in its doublet ground state is obtained through an exothermic spin-forbidden pathway in which Zr^+ reactant has a multiplicity of quartet. Instead, the following endothermic conversion of ZrO^+ into ZrO_2^+ was confirmed to be spin allowed.

Findings concerning the followed reaction mechanisms were in agreement with the experimental predictions from a qualitative point of view.

Energetic gap between ground and excited states of Zr^+ and ZrO^+ , BDE values for all stationary points on potential energy profiles and the heats of considered processes were accurately determined, and the comparison with the previous literature estimates showed that there is no quantitative agreement as far as the energy separation of ZrO^+ doublet and

quartet states, the BDE of OZr^+-CO species and reaction heat of process (a) are concerned.

The characterization of ZrO_2^+ dioxide brought to the individuation of an electronic ground state of doublet with $^2\text{B}_2$ symmetry and to a first excited state with different multiplicity of quartet $^4\text{A}'$ lying at 87.2 kcal/mol above $^2\text{B}_2$.

Acknowledgement We gratefully acknowledge the Dipartimento di Chimica, Università della Calabria and MIUR for financial support.

References

- Jegat C, Mascetti J, Fouassier M, Tranquille M, Aresta M, Tommasi I, Dedieu A (1993) *Inorg Chem* 32:1279
- Hwang CS, Wang NC (2004) *Mater Chem Phys* 88:258
- Tominaga K, Sasaki Y (2004) *J Mol Cat A Chem* 220:159
- Gallucci F, Paturzo L, Basile A (2004) *Chem Eng Process* 43:1029
- Jansen A, Pitter S (2004) *J Mol Cat A Chem* 217:41
- Muguruma C (1999) *J Mol Struct (Theochem)* 461:439
- Marino T, Russo N, Toscano M (2005) *J Am Chem Soc* 127:4242
- Walther D, Ruben M, Rau S (1999) *Coord Chem Rev* 182:67
- Yin X, Moss JR (1999) *Coord Chem Rev* 181:27
- Lu Y, Xue J, Liu Y, Shen S (1998) *React Kinet Catal Lett* 64:365
- Ramaraj R, Rajan Premkumar J (2000) *Curr Sci* 79:884
- Akolekar DB, Bhargava SK (2004) *J Mol Cat A Chem* 219:301
- Herdohelyi A, Fador K, Szailer T (2004) *Appl Catal B Environ* 53:153
- Chen HW, Wang CY, Yu CH, Tseng LT, Liao PH (2004) *Catal Today* 97:173
- Pandey KK (1995) *Coord Chem Rev* 140:37
- Hwang DY, Mebel AM (2004) *Chem Phys Lett* 396:75
- Wang GC, Jiang L, Morikawa Y, Nakamura J, Cai ZS, Pan YM, Zhao XZ (2004) *Surf Sci* 570:205
- Habas MP, Mele F, Sodupe M, Illas F (1999) *Surf Sci* 431:208
- Isaacs M, Canales JC, Aguirre MJ, Estiù G, Caruso F, Ferraudi G, Costamagna J (2002) *Inorg Chim Acta* 339:224
- Ricart JM, Habas MP, Clotet A, Curulla D, Illas F (2000) *Surf Sci* 460:170
- Sievers MR, Armentrout PB (1999) *Int J Mass Spectrom* 185:117
- Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Montgomery JA Jr, Vreven T, Kudin KN, Burant JC, Millam JM, Iyengar SS, Tomasi J, Barone V, Mennucci B, Cossi M, Scalmani G, Rega N, Petersson GA, Nakatsuji H, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Klene M, Li X, Knox JE, Hratchian HP, Cross JB, Bakken V, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann RE, Yazyev O, Austin AJ, Cammi R, Pomelli C, Ochterski JW, Ayala PY, Morokuma K, Voth GA, Salvador P, Dannenberg JJ, Zakrzewski VG, Dapprich S, Daniels AD, Strain MC, Farkas O, Malick DK, Rabuck AD, Raghavachari K, Foresman JB, Ortiz JV, Cui Q, Baboul AG, Clifford S, Cioslowski J, Stefanov BB, Liu G, Liashenko A, Piskorz P, Komaromi I, Martin RL, Fox DJ, Keith T, Al-Laham MA, Peng CY, Nanayakkara A, Challacombe M, Gill PMW, Johnson B, Chen W, Wong MW, Gonzalez C, Pople JA (2004) Gaussian, Inc, Wallingford
- Becke AD (1993) *J Chem Phys* 98:5648
- Lee C, Yang W, Parr RG (1988) *Phys Rev B* 37:785
- Miehlich B, Savin A, Stoll H, Preuss H (1989) *Chem Phys Lett* 157:200
- Reiher M, Salomon O, Hess BA (2001) *Theor Chem Acc* 107:48
- Becke AD (1988) *Phys Rev A* 38:3098
- Perdew JP (1986) *Phys Rev B* 33:8822
- Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M (1996) *Phys Rev Lett* 77:3865
- Krishnan R, Binkley JS, Seeger R, Pople JA (1980) *J Chem Phys* 72: 650
- Clark T, Chandrasekhar J, Schleyer PvR (1983) *J Comp Chem* 4:294

32. Hay PJ, Wadt WR (1985) *J Chem Phys* 82:270
33. Hay PJ, Wadt WR (1985) *J Chem Phys* 82:284
34. Hay PJ, Wadt WR (1985) *J Chem Phys* 82:299
35. Seeger R, People JA (1977) *J Chem Phys* 66
36. Bauernschmitt R, Ahlrichs R (1996) *J Chem Phys* 104:9047
37. Bauschlicher CW Jr, Ricca A, Patridge H, Langgloff SR (1997)
In: Chong DP (ed) *Recent advances in density functional theory*.
World Scientific, Singapore, Part II and references therein
38. Dyke JM, Ellis AM, Fehér M, Morris A, Paul AJ, Stevens JCH
(1987) *J Chem Soc Faraday Trans* 83:2
39. Weltner W Jr, McLeod D Jr (1965) *Nature* 206:87
40. Tatum JB, Balfour WJ (1973) *J Mol Spectrosc* 48:292
41. Sievers MR, Chen YM, Armentrout PB (1996) *J Chem Phys*
105:6322
42. Brugh DJ, Suenram RD, Stevens WJ (1999) *J Chem Phys* 111:3526
43. Schaftenaar G, Noordik JH (2000) *J Comput Aided Mol Des*
14:123
44. Schröder D, Shaik S, Schwarz H (2000) *Acc Chem Res* 33:139
45. Armentrout PB, Beauchamp JL (1989) *Acc Chem Res* 2:315
46. Armentrout PB (1991) *Science* 251:175
47. Murad E, Hildenbrand DL (1975) *J Chem Phys* 63:1133
48. Sievers MR, Armentrout PB (1998) *Int J Mass Spectrom*
179/180:103
49. Pedley JB, Marshall EM (1988) *J Phys Chem Ref Data* 12:2160

Articolo II

CO₂ activation by Nb⁺ and NbO⁺ in the gas phase.

A case of Two-State Reactivity process

CO₂ Activation by Nb⁺ and NbO⁺ in the Gas Phase. A Case of Two-State Reactivity Process[†]

S. Di Tommaso, T. Marino, F. Rondinelli, N. Russo, and M. Toscano*

Dipartimento di Chimica and Centro di Calcolo ad Alte Prestazioni per Elaborazioni Parallele e Distribuite—Centro d'Eccellenza MIUR, Universita' della Calabria, I-87030 Arcavacata di Rende (CS), Italy

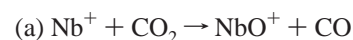
Received January 13, 2007

Abstract: Gas-phase carbon dioxide activation by Nb⁺ and NbO⁺ was studied at the density functional level of theory using the hybrid exchange correlation functional B3LYP. Three reaction profiles corresponding to the quintet, triplet, and singlet multiplicities were investigated in order to ascertain the presence of some spin inversion during the CO₂ reduction. Carbon dioxide activation mediated by metal cations was found to be an exothermic spin-forbidden process resulting from a crossing between quintet and triplet energetic profiles. The endothermic reaction of NbO⁺ with carbon dioxide was a barrierless process involving spin inversion. Geometries of minima along potential energy surfaces and reaction heats were in agreement with those from experimental studies carried out by using a guided ion beam tandem mass spectrometer.

1. Introduction

The possibility of activating carbon dioxide, the main greenhouse gas, has received considerable attention in previous years.^{1–5} As it is not possible to reduce significantly CO₂ emissions from anthropic sources, the interest in its chemical fixation⁶ and utilization as a starting material of chemically useful compounds is increased. However, only nature can effectively regenerate organic molecules from carbon dioxide by using it as a one-carbon building block.⁷ In previous years, chemical processes based on the use of metal species as catalysts for carbon dioxide reduction were investigated, both experimentally and theoretically.^{8–11} By using a guided ion beam mass spectrometer, Sievers and Armentrout elucidated the reaction mechanisms of bare zirconium¹² and niobium¹³ cations and those of their respective monoxide and dioxide cations with CO₂. Details of the zirconium-ion-assisted CO₂ reduction potential energy surface were obtained by density functional theory.¹⁴ Experimental data highlight the importance of analyzing the electronic terms and symmetry of metal cations involved in ground and excited states' energetic profiles. In this paper,

we studied, at the same level of theory used for the activation of carbon dioxide by zirconium,¹² the following reactions:



Our main aim was to elucidate the reaction mechanisms and determine the activation barriers useful to give insight into kinetic aspects. In particular, analysis of potential energy surfaces (PES), vibrational characterization of stationary and saddle points of each reaction pathway, and determination of exothermicity and endothermicity and bond dissociation energies were carried out in our work.

2. Computational Methods

All calculations were performed using the Gaussian 03 package.¹⁵ Full optimizations were carried out for all molecular structures involved in the reaction mechanisms by means of B3LYP/DFT methods^{16,17} in connection with the 6-311+G** basis set^{18,19} for nonmetal atoms and the LANL2DZ pseudopotential²⁰ for niobium ions. Energetic values include zero-point energy corrections obtained from the vibrational analysis.

[†] Dedicated to Professor Dennis R. Salahub on the occasion of his 60th birthday.

* Corresponding author fax: +39-0984-493390; email: m.toscano@unical.it.

Transition states were confirmed applying the intrinsic reaction-coordinated procedure implemented in the Gaussian 03 package.^{21,22}

The most stable electronic states of bare niobium and metal monoxide and dioxide monocations as well as those of all other species were carefully searched by the Alter keyword that ensures that the orbitals selected for occupation in the wavefunction are those of lowest energy. Wave function stability was tested by the Stable calculation method.^{23–25}

3. Results and Discussion

3.1. Determination of Metal Species Electronic States.

A reaction profile involves crossings of different spin surfaces along the reaction coordinate, then it is described as a two-state reactivity pathway.²⁶ Such a type of mechanism requires the determination of the correct reactivity scale for metal cations' ground and excited states, or in other words the exactness of electronic states' ordering and splitting. According to our calculations, the electronic configuration of the Nb⁺ ground state (⁵D) was found to be 4d⁴, while among its excited states, ³P was the lowest in energy with a 4d⁴ configuration too. The energy gap between the ground and first excited states was evaluated to be 17.25 kcal/mol, in good agreement with the experimental energy separation of 15.91 kcal/mol reported by Sievers and Armentrout.¹³

Nb⁺ in its lowest singlet state (¹S with configuration 4d⁴) lies at 23.72 kcal/mol above the ⁵D quintet.

Photoelectronic studies carried out by Dyke and co-workers²⁷ by ionizing the NbO molecule in its ground state (⁴Σ⁻) hypothesized ³Σ⁻ as the ground state of the NbO⁺ cation.

Our computations confirmed this suggestion deriving from a 2σ²1π⁴1δ² electronic configuration.

NbO⁺ singlet (¹A') and quintet (⁵Σ_u) excited electronic states were found to lie at 4.84 and 53.04 kcal/mol above the ground state, respectively.

Neither experimental nor theoretical information exists for the NbO₂⁺ ground state. Our B3LYP study indicated that the lowest-energy configuration of the niobium dioxide monocation has the singlet multiplicity (¹A₁) like its isoivalent ZrO₂ neutral molecule.^{13,28} Triplet (³B₂) and quintet (⁵B₂) excited states were found at 1.7 and 5.15 eV above the ground state, respectively.

On the basis of these results, it appears clear that the processes (a and b) to be investigated are, in principle, spin-forbidden reactions. Furthermore, the participation of the highest excited states is very unlikely; thus, the energetic profile for these multiplicities was not reported. However, energetic data were included in the tables.

3.2. Path a: Activation of CO₂ by Nb⁺. The most stable structure of the first adduct along the potential energy profile concerning path a (see Figure 1) was obtained by considering all known different coordination modes (η_o^1 , η_{o,o^2} , η_{c,o^2} , and η_c^1) of CO₂ to a transition metal atom.²⁹ Full optimizations of these starting geometries did not always give stable molecular systems as the data of Table 1 demonstrate. In particular, we have observed that the η_{c,o^2} structure in its quintet spin state collapsed in η_o^1 , while singlet η_c^1 evolved in η_{c,o^2} . The triplet η_{c,o^2} , singlet η_{o,o^2} , and quintet η_c^1

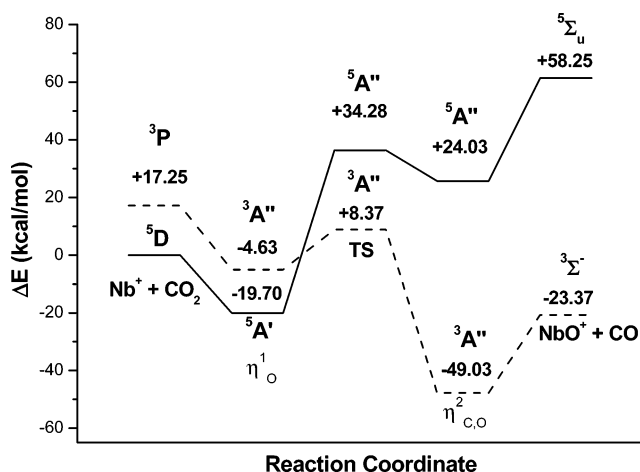


Figure 1. Potential energy surfaces relating to the Nb⁺ + CO₂ reaction for quintet and triplet spin states.

Table 1. Absolute (*E* in au) Energies for Different NbCO₂⁺ Isomers

coordination modes	quintet	triplet	singlet
	<i>E</i>	<i>E</i>	<i>E</i>
η_o^1	-244.576 973	-244.552 958	244.541 046
η_{o,o^2}	-244.521 936	-244.521 655	no coordination
η_{c,o^2}	in η_o^1	no coordination	-244.527461
η_c^1	no coordination	-244.515227	in η_{c,o^2}

optimizations led to weak adducts in which CO₂ was practically not coordinated to the cation.

For all examined multiplicities, the most stable coordination of niobium to carbon dioxide was found to be the η_o^1 one. Quintet η_o^1 constitutes the deepest minimum lying at 19.70 kcal/mol below the reactants asymptote. Irrespective of multiplicity, the η_o^1 compounds always present a linear structure (see Figure 2) with similar geometrical parameters except for the Nb⁺–O bond length.

Absolute and relative energies for compounds lying on the path a PES are listed in Table 2.

For both spin states, the first step consists in the evolution of the η_o^1 adduct in the η_{c,o^2} complex through a transition state (TS).

The three-center transition state on the quintet PES (⁵A'') lies at 34.28 kcal/mol above the energetic zero and is characterized by an imaginary vibrational frequency of 432 cm⁻¹ that corresponds to the stretching of the incoming Nb⁺–C bond coupled with the bending of the C–Nb⁺–O₁ angle.

The analogous transition state on the triplet surface (³A'') is located at 8.36 kcal/mol above the reactants asymptote in their electronic state of quintet. The imaginary frequency of 218 cm⁻¹ appears to be associated only with the bending of Nb⁺–O₁–C because the Nb⁺–C distance is too long to observe its stretching in the computed IR spectrum.

From a structural point of view, the two transition states are quite different, as can be argued from parameters reported in Figure 2. A crossing between the two potential energy profiles suggests that a spin inversion occurs; thus, after the formation of the η_o^1 molecular complex, the triplet multiplicity path becomes energetically favored.

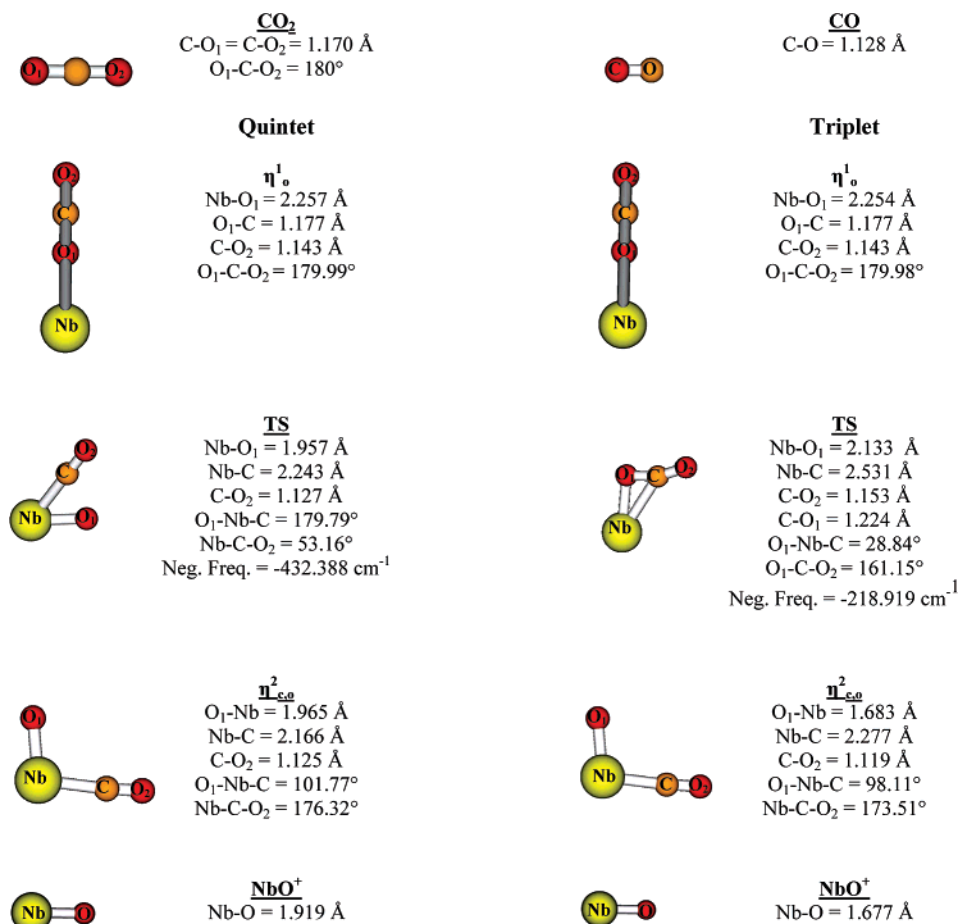


Figure 2. Optimized structures and geometrical parameters of compounds relating to path a.

Table 2. Absolute (E in au) and Relative (ΔE in kcal/mol) Energies for the Compounds Having Quintet, Triplet, and Singlet Multiplicities Involved in Path a^a

species	quintet		triplet		singlet	
	E	ΔE	E	ΔE	E	ΔE
Nb ⁺ + CO ₂	-244.545 584	0	-244.518 091	17.25	-244.507 775	23.72
η_o^1	-244.576 973	-19.70	-244.552 958	-4.63	-244.541 046	2.85
TS	-244.490 952	34.28	-244.532 249	8.37	-244.524 269	13.36
$\eta_{c,o}^2$	-244.507 294	24.03	-244.623 721	-49.03	-244.617 693	-45.25
NbO ⁺ + CO	-244.452 742	58.25	-244.582 829	-23.37	-244.573 845	-17.73

^a ΔE values of excited states are referred to reactants' energy in their state of quintet.

Table 3. Absolute (E in au) and Relative (ΔE in kcal/mol) Energies for the Compounds Having Quintet, Triplet, and Singlet Multiplicities Involved in Paths b.1 and b.2

species	quintet		triplet		singlet	
	E	ΔE	E	ΔE	E	ΔE
NbO ⁺ + CO ₂	-319.743 959	81.62	-319.874 046	0	-319.865 062	5.64
ONbCO ₂ ⁺	-319.784 405	56.25	-319.907 404	-20.93	-319.897 074	-14.45
NbO ₂ ⁺ + CO	-319.633 760	150.77	-319.783 502	+56.81	-319.857 197	10.57
NbCO ₂ ⁺ + O	-319.597 173	182.29	-319.713 600	+100.67	-319.707 572	104.46

In fact, travelling on the quintet PES, after TS, we found that the O-Nb⁺-CO $\eta_{c,o}^2$ species is quite unstable (24.03 kcal/mol above reactants) and practically unreachable because of the presence of an activation barrier of about 54 kcal/mol.

Consequently, the NbO⁺ and CO products, placed 58.25 kcal/mol above the reactants asymptote, cannot be obtained through this reaction channel.

Different features can be recognized in triplet energy surface. If we take into account the two-state reactivity

phenomenon, the second molecular intermediate $\eta_{c,o}^2$ (³A'') is formed starting from the quintet η_o^1 by overcoming an activation barrier of 28.06 kcal/mol. The $\eta_{c,o}^2$ (³A'') species lies at 49.03 kcal/mol below the quintet reactants asymptote, while the products are placed at -23.37 kcal/mol on the PES.

If the overlap of potential energy surfaces is considered, the reduction of CO₂ by Nb⁺ appears to be an exothermic process with a reaction heat of 23.37 kcal/mol and a rate-determining step that implies the clearing of an activation barrier of 28.06 kcal/mol. Furthermore, according to the spin

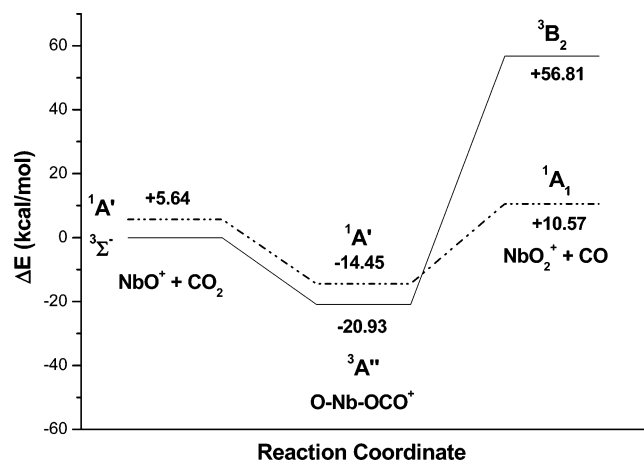


Figure 3. Energetic profiles relating to the interaction between NbO^+ and CO_2 : path b.1.

inversion occurrence, the overall mechanism is that of a spin-forbidden two-state reaction.

3.3. Path b: Activation of CO_2 by NbO^+ . Experimental data achieved by Sievers and Armentrout¹³ suggest that NbO^+ produced by path a, as elucidated above, reacts with carbon dioxide, giving rise to $\text{NbO}_2^+ + \text{CO}$ or $\text{NbCO}_2^+ + \text{O}$ products through two different channels of path b that we named b.1 and b.2.

Molecular structures involved in both these channels were optimized by considering quintet, singlet, and triplet spin states. As shown in Table 3, quintet stationary points have higher energy than the corresponding species with different multiplicities; thus, the relative PES was not further considered. Furthermore, it is also possible to note that irrespective of the considered multiplicity the formation of NbCO_2^+ and atomic oxygen requires a huge quantity of energy, making meaningless the discussion about the b.2 path. However, it is worthwhile that both b.1 and b.2 profiles proceed through

a barrierless mechanism since the molecular adduct resulting from the interaction between NbO^+ and CO_2 evolves into the products without involving any transient structure. Besides, both b.1 and b.2 reaction paths are endothermic processes, as highlighted from relative energies listed in Table 3.

The triplet and singlet b.1 paths for the formation of $\text{NbO}_2^+ + \text{CO}$ were reported in Figure 3. Optimized structures and geometrical parameters of species involved are shown in Figure 4.

The molecular adduct $\text{O-Nb}^+-\text{OCO}$ with a triplet spin state is 20.93 kcal/mol more stable than the reactants, while products with the same multiplicity are located at very high energy (56.81 kcal/mol above the NbO^+ and CO_2 asymptote). The triplet pathway is therefore very endergonic.

On the contrary, on the singlet PES, the species $\text{O-Nb}^+-\text{OCO}$ and the final products lie 14.45 and 10.57 kcal/mol below and above the reference, respectively.

A look to both potential energy surfaces shows that the formation of $\text{NbO}_2^+ + \text{CO}$ is characterized by a spin inversion. The crossing occurs after the molecular adduct and entails that the reaction be a spin-forbidden process with reactants having a triplet multiplicity and products in the singlet spin state. The global process is endothermic for 10.57 kcal/mol.

4. Conclusions

Gas-phase interactions of Nb^+ and NbO^+ with carbon dioxide were examined at the density functional level of theory, by using B3LYP/6-311+G**/LANL2DZ theoretical protocol. Triplet, quintet, and singlet multiplicities were analyzed for both pathways and for different reaction channels.

The singlet energy surface for the interaction of Nb^+ with CO_2 was found to be greatly disfavored because of the high energy of all stationary points. Between triplet and quintet

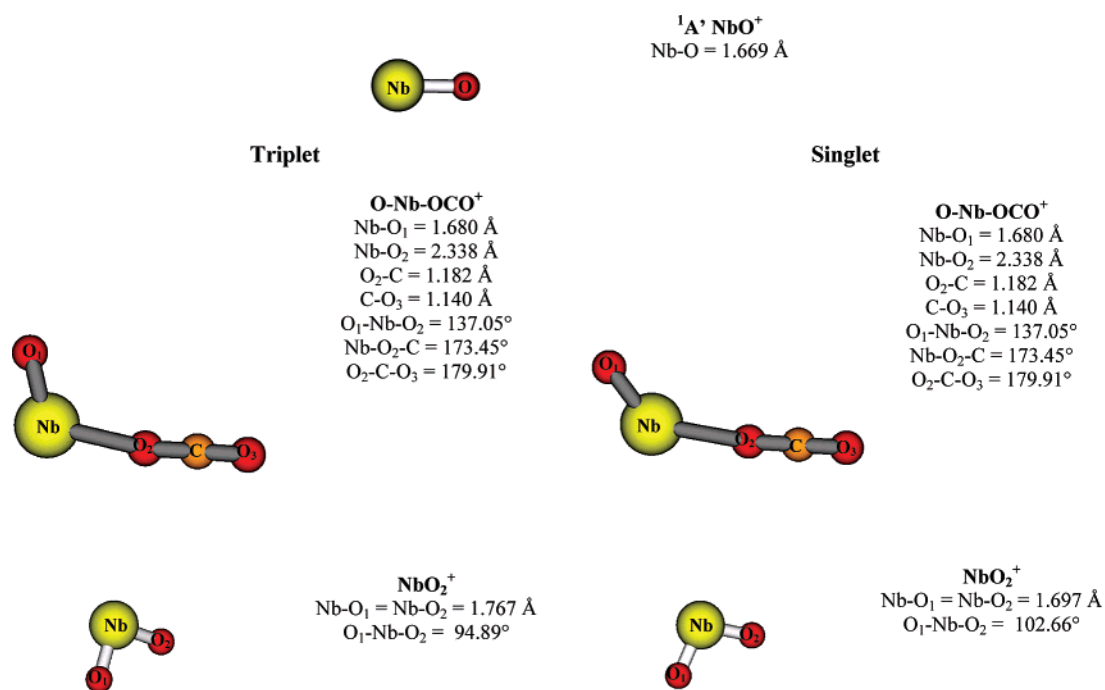


Figure 4. Optimized structures and geometrical parameters of compounds involved in path b.1.

potential energy profiles, a crossing occurs that causes a spin inversion at the transition-state level. Thus, CO₂ activation catalyzed by Nb⁺ can be described as a two-state-reactivity process with a reaction heat of 23.37 kcal/mol.

In brief, the coordination of the niobium cation in its quintet ground state to CO₂ gives rise to the linear ⁵A' η_o¹ adduct that, through a transition state having triplet multiplicity, evolves in the ³A'' η_{c,o}² compound, which in turn dissociates into the ³Σ⁻ NbO⁺ and CO products.

The spin-forbidden profile is in agreement with the information derived by Sievers and Armentrout's mass spectrometry measurements.

The analysis of both possible reaction paths relating to NbO⁺ and CO₂ interaction indicates that the most favored channel involves the abstraction of carbon dioxide oxygen by a monoxide cation.

The quintet potential energy profile as well as the path concerning the formation of NbCO₂⁺ and O products are energetically unlikely.

The global reaction path for the formation of NbO₂⁺ and CO derives from the overlap of triplet and singlet profiles showing a crossing following the formation of the ONb-OCO⁺ molecular adduct, which causes a spin inversion. No transition state was observed for this process.

In our work, particular attention has received the determination of the electronic terms for metal compounds involved in all of the pathways, as some of them are unknown theoretically or experimentally. For the niobium cation, the comparison of our data with experimental ones indicates that the used level of theory is suitable enough to predict the exact ordering of triplet and quintet states other than the energetic gap between them.

Acknowledgment. We gratefully acknowledge the Dipartimento di Chimica, Università della Calabria for financial aid.

References

- Behr, A. *Carbon Dioxide Activation by Metal Complexes*; VCH: New York, 1998.
- Louie, J.; Gibby, J. E.; Farnworth, M. V.; Tekavec, T. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 15188.
- Gibson, D. H. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 651.
- Niemelä, M.; Nokkosmäki, M. *Catal. Today* **2005**, *100*, 269.
- Solymosi, F. J. *J. Mol. Catal.* **1991**, *65*, 337.
- Lu, X. B.; Wang, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 3574.
- Brändén, C. I.; Schneider, G. *Carbon Dioxide Fixation and Reduction in Biological and Model Systems*; Oxford University Press: New York, 1994.
- Avila, Y.; Barrault, J.; Pronier, S.; Kappenstein C. *Appl. Catal., A* **1995**, *132*, 97.
- Fujita, T.; Nishiyama, Y.; Ohtsuka, Y.; Asami, K.; Kusakabe, K. I. *Appl. Catal., A* **1995**, *126*, 245.
- Otorbaev, D. K. *Chem. Phys.* **1995**, *196*, 543.
- Sahibzada, M.; Chadwick, D.; Metcalfe, I. S. *Catal. Today* **1996**, *29*, 367.
- Sievers, M. R.; Armentrout, P. B. *Int. J. Mass Spectrom.* **1999**, *185*, 117.
- Sievers, M. R.; Armentrout, P. B. *Int. J. Mass Spectrom.* **1998**, *179*, 115.
- Rondinelli, F.; Russo, N.; Toscano, M. *Theor. Chem. Acc.* **2006**, *115*, 434.
- Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A., Jr.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ispida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strani, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, V.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 03*; Gaussian, Inc: Wallingford, CT, 2004.
- Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1998**, *37*, 785.
- Colle, R.; Solvetti, D. *Theor. Chim. Acta* **1975**, *37*, 329.
- McLean, A. D.; Chandler, G. S. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5639.
- Krishnan, R.; Binkley, J. S.; Seeger, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650.
- Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 284.
- Gonzalez, C.; Schlegel, H. B. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 2154.
- Gonzalez, C.; Schlegel, H. B. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5523.
- Seeger, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 3045.
- Bauernschmitt, R.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 9047.
- Schlegel, H. B.; Mc Douall, J. J. *Computational Advances in Organic Chemistry*; Ogretir, C., Csizmadia, J. G., Eds.; Kluwer Academic: The Netherlands, 1991.
- Schröder, D.; Shaik, S.; Schwarz, H. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 139.
- Dyke, J. M.; Ellis, A. M.; Fehér, M.; Morris, A.; Paul, A. J.; Stevens, J. C. H. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1987**, *283*, 1555.
- Siegbahn, P. E. M. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 9096.
- Schaftenaar, G.; Noordik, J. H. *J. Comput.-Aided Mol. Des.* **2000**, *14*, 123.

Articolo III

*On the origin of the different performance of iron and manganese monocations
in catalyzing the nitrous oxide reduction by carbon oxide*

On the Origin of the Different Performance of Iron and Manganese Monocations in Catalyzing the Nitrous Oxide Reduction by Carbon Oxide

Francesca Rondinelli, Nino Russo,* and Marirosa Toscano

Dipartimento di Chimica and Centro di Calcolo ad Alte Prestazioni per Elaborazioni Parallele e Distribuite-Centro d'Eccellenza MIUR, Universita' della Calabria, I-87030 Arcavacata di Rende (CS), Italy

Received April 13, 2007

The potential energy profiles for the Fe⁺- and Mn⁺-assisted reduction of N₂O by CO were studied at the B3LYP density functional level in order to get the differences in the reaction mechanisms determining the efficiency of iron and the inactivity of manganese as ionic catalysts. Both ground and excited states of cations were taken into account in view of a possible participation of the highest multiplicities to the reduction process. Results indicated that a spin inversion occurs in the rate-determining step of iron ion-catalyzed reaction that improves the performance of the cation. However, also in the absence of the two-state reactivity phenomenon, contrary to manganese ion, iron is active in catalyzing the reaction.

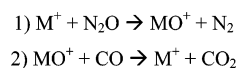
Introduction

Reactions catalyzed by transition metal cations have attracted great interest in view of their applications in industrial processes.¹ The role of these species can be decisive for a reaction and often consists in accelerating the process favoring the opening of a channel at lower energy that can be also symmetry forbidden.

In the year 2005, some metal cations (M⁺) were recognized as possible catalysts for oxygen-atom transport in the reduction reaction of N₂O by CO.^{2,3}

On the basis of a previously suggested two-step mechanism⁴ (see Scheme 1), in which atomic cations work as shuttles that transfer the oxygen from the donor (N₂O) to the acceptor (CO) molecule, Bohme et al.^{2,3} hypothesized that the catalytic activity of these cations was to be attributed to a general thermodynamic requirement. This requires that the cation oxygen affinity values fall in an energetic window ranging from N₂ to CO oxygen affinities.

Scheme 1



However, among the 26 cations potentially able to catalyze the reaction, only 10 were proven to be efficient at room temperature. The failure of the remaining species either in the formation of MO⁺ or in its reduction by CO was ascribed to the kinetic nature and in some cases to the difficulties inherent in spin-forbidden reaction paths.

Iron(I) and manganese(I) were found to belong to catalytically active and non-active category of cations, respectively.

The potential energy profile for the Fe⁺ (⁶D)-catalyzed reduction of N₂O by CO was computed by the same authors³ using the density functional hybrid B3LYP/6-311+G(d) protocol aiming to elucidate the work mechanism of an ionic catalyst.

In fact, the recent progress in computational chemistry showed that many theoretical first principle methods can be particularly useful for the chemical and physical characterization of the species involved in these reactions, especially as experimental results are difficult to obtain.

A good combination of the method and of the basis set is mandatory to reproduce accurately both thermodynamic and kinetic data.

In this work, we have revisited the reaction path proposed previously for Fe⁺ (⁶D). The novelty of our investigation

* To whom correspondence should be addressed. Fax: +39-0984-492044. E-mail: nrusso@unical.it.

(1) Niu, S.; Hall, M. B. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 353–405 and references therein.

(2) Blagojevic, V.; Orlova, G.; Bohme, D. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3545–3555.

(3) Bohme, D. K.; Schwarz, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 2336–2354.

(4) Kappes, M. M.; Staley, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1286–1287.

lies in introducing the energetic profile for the first excited state (4F) in view of a possible spin inversion during the reaction. This phenomenon occurs quite frequently when transition metal cations are involved in a reaction.^{5–8} Furthermore, with the aim to explain the different behavior of Fe^+ and Mn^+ cations, we performed computations also for the manganese (7S)- and (5D)-catalyzed reactions for which no suggestion about the action mechanism was previously proposed.

The present work represents a part of a systematic study on the different performance that metal cations exhibit in activating N_2O and other greenhouse molecules. In particular, we chose Fe^+ and Mn^+ because, although their electronic configuration is different by one electron, they show opposite catalytic activity in the N_2O reduction process.

Computational Details

All computations were performed at the B3LYP^{9–10} level of theory using the Gaussian 03/DFT code.¹¹

The 6-311+G(d) basis set^{12–14} was chosen to describe nonmetal atoms.

DZVP (opt) and DZVP (d) (opt) sets of Chiodo et al.,¹⁵ built up to improve the reliability of density functional B3LYP method in the prediction of transition metal ion ground- and excited-state ordering and splitting,¹⁶ were chosen to describe Fe^+ and Mn^+ cations, respectively.

Zero point energy (ZPE) corrections, derived from vibrational analysis, were included in all relative energy values.

Transition states were confirmed, applying the intrinsic reaction coordinated (IRC) procedure implemented in the Gaussian 03 package.^{17,18}

- (5) Schröder, D.; Shaik, S.; Schwarz, H. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 139–145.
- (6) Russo, N.; Sicilia, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2588–2596.
- (7) Sicilia, E.; Russo, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1471–1480.
- (8) Chiodo, S.; Kondakova, O.; Michelini, M. C.; Russo, N.; Sicilia, E. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 8773–8782.
- (9) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- (10) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- (11) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A., Jr.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 03*, revision A.01; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2004.
- (12) Krishnan, R.; Binkley, J. S.; Seeger, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650–654.
- (13) Clark, T.; Chandrasekhar, J.; Schleyer, P. V. R.; Spitznagel, G. W. *J. Comput. Chem.* **1983**, *4*, 294–301.
- (14) Miehlich, B.; Savin, A.; Stoll, H.; Preuss, H. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 200–206.
- (15) Chiodo, S.; Russo, N.; Sicilia, E. *J. Comput. Chem.* **2005**, *26*, 175–183.
- (16) Bauschlicher, C. W., Jr.; Ricca, A.; Partridge, H.; Langgohoff, S. R. *Recent Advances in Density Functional Theory*; Chong, D. P., Ed.; World Scientific Publishing Co: Singapore, 1977; Part II and references therein.

Table 1. Theoretical and Experimental Oxygen Affinity Values (kcal/mol)

compound	OA (theor)	OA (exptl)
N_2	40.12	39.95 ± 0.02^a
CO	126.34	127.30 ± 0.02^a
Fe^+	70.99	80.00 ± 1.40^b
Mn^+	57.68	68.00 ± 3.00^b

^a From ref 20. ^b From ref 21a,b.

The calculation method STABLE,^{19,20} which ensures the wavefunction to be tested during optimization, was used everywhere.

The lowest energy electronic state for all species was searched using the ALTER¹¹ keyword.

NBO analysis²¹ was performed to rationalize the metal ion–ligand bond type occurring in the species where the cations with different multiplicity are involved.

Results and Discussion

Preliminary computations indicated that the ground electronic states 6D ($3d^64s^1$) for Fe^+ and 7S ($3d^54s^1$) for Mn^+ ,²² are separated from the first excited states 4F ($3d^7$) and 5D ($3d^6$) by 12.0 and 36.8 kcal/mol, respectively. Although the differences with experimental gap values (5.8 kcal/mol for iron and 41.7 kcal/mol for manganese) are not small,²² the basis set used here for metal ions reproduces the correct order of electronic spin states. This is not usually expected in density functional computations since most of the traditional basis sets reverse the stability of the electronic states (for example, the 6-311+G(d) set predicts the quartet as ground state for Fe^+) or give worse splitting values.²²

The experimental oxygen affinities^{23,24} for the two considered cations and for N_2 and CO molecules were reproduced at B3LYP level in order to verify the congruity with the above-mentioned thermodynamic requirements (see Table 1). The values that we have obtained for cations appear underestimated by about 10 kcal/mol. This happens often in DFT computations, especially when transition metal ions are considered. However, the relative oxygen affinity values are well reproduced, and in any case, the absolute values also meet the thermodynamic criterion.

The exothermicity in terms of ΔH_0 for the N_2O reduction by CO was computed to be 86.2 kcal/mol (experimental value is 87.0 kcal/mol²³). We have estimated that in the absence of any catalyst, the reaction needs an activation energy of 47.6 kcal/mol, which is in agreement with a previous literature value of 47.2 kcal/mol.³

The Fe^+ -catalyzed process follows the mechanism illustrated in Figure 1a. Stationary points on energetic paths and

- (17) Gonzalez, C.; Schlegel, H. B. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 2154–2161.
- (18) Gonzalez, C.; Schlegel, H. B. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5523–5527.
- (19) Seeger, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 3045–3050.
- (20) Bauernschmitt, R.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 9047–9052.
- (21) Carpenter, J. E.; Weinhold, F. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1988**, *169*, 41–62.
- (22) Moore, C. E. *Atomic Energy Level*; National Bureau of Standards: Washington, DC, 1952.
- (23) Lias, S. G.; Bartmess, J. E.; Liebmann, J. F.; Holmes, J. L.; Levin, R. D.; Mallard, W. G. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1988**, *17*, Suppl 1.
- (24) (a) Lavrov, V.; Blagojevic, V.; Kojanagi, G. K.; Orlova, G.; Bohme, D. K. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 5610–5624. (b) Freiser, B. S., Ed. *Organometallic Ion Chemistry*; Kluwer, Dordrecht, 1996.

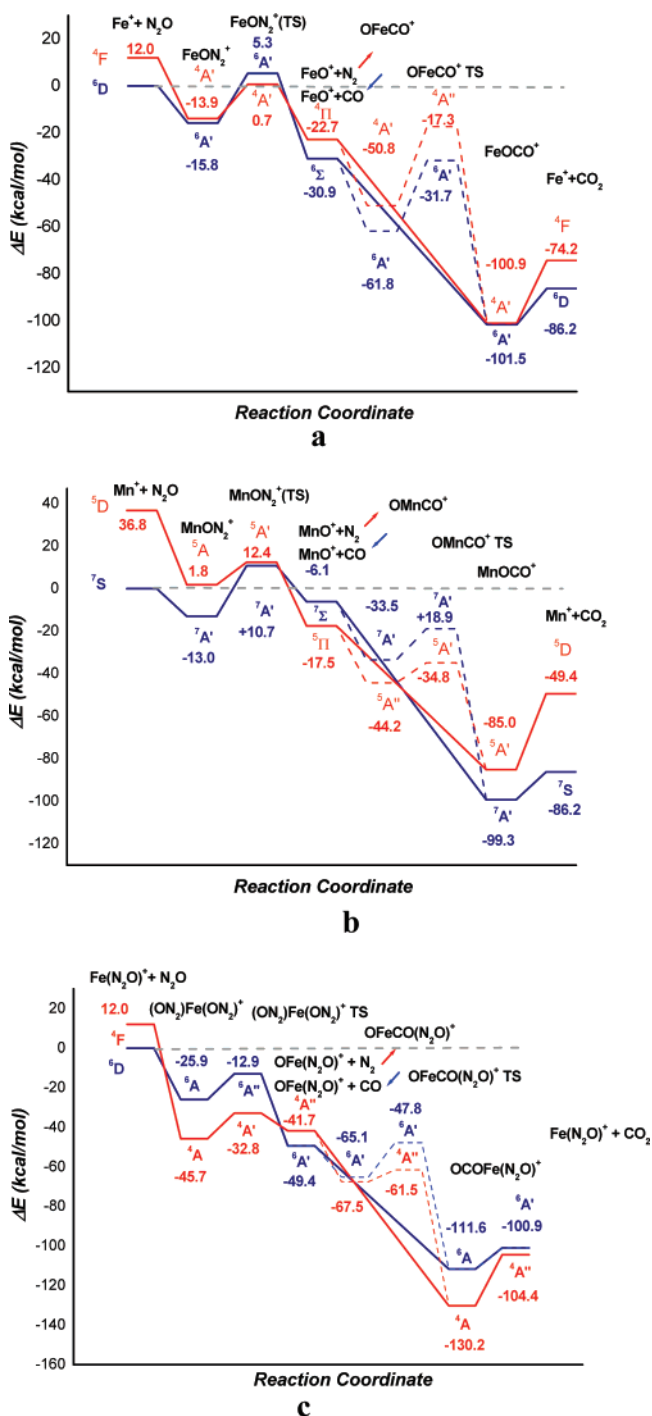


Figure 1. Potential energy profiles for the Fe⁺- and Mn⁺-catalyzed reduction of N₂O by CO with (a, b) the participation of only one N₂O molecule, (c) the participation of two N₂O molecules. Blue and red solid lines refer to the ground and excited states of cations, respectively. Dashed lines indicate alternative reaction channels. Blue and red arrows designate incoming and leaving molecule, respectively.

their dimensions, absolute energy values, and ZPE corrections are collected in the Supporting Information for all species.

After the coordination of the N₂O molecule by Fe⁺ in its ⁶D and ⁴F electronic states, the ⁶A' and ⁴A' FeON₂⁺ adducts, lying at 15.8 and 13.9 kcal/mol below the reactants asymptote, are formed.

For both multiplicities, the NBO analysis indicates that in the FeON₂⁺ species, oxygen atom, and iron cation are covalently bound. A charge transfer of 0.3 and 0.5|e| occurs from ligand to metal ion, for sextet and quartet, respectively.

The FeO⁺ oxide in the sextet (⁶Σ⁺) and quartet (⁴Π) spin states is generated from FeON₂⁺ through the transition state (TS) that lies at 21.1 and 13.2 kcal/mol, respectively. In both cases, the imaginary frequency of 751 (for sextet) and 849 cm⁻¹ (for quartet) corresponds to the stretching vibrational mode that preludes to the breaking of the N–O bond.

FeO⁺ oxides retain the covalent character of the iron ion–ligand bond with a charge transfer of about 0.5|e| for both high- and low-spin states.

From this point onward, two alternative reaction channels are possible. Depending on its electronic state, ⁶Σ⁺ or ⁴Π, FeO⁺ oxide reacts with CO giving rise to the ⁶A' or ⁴A' linear OFeCO⁺ minima that lie 30.9 and 20.5 kcal/mol below the energy of the new reactants (FeO⁺ + CO). Our results indicate that these last species evolve into the ⁶A' and ⁴A' FeOCO⁺ through two transition states having corresponding multiplicity before reaching the Fe⁺ (⁶D) or Fe⁺ (⁴F) and CO₂ products. Barriers to overcome are of 30.1 and 33.5 kcal/mol, respectively. FeOCO⁺ minima appear to be decidedly more stable than OFeCO⁺ species (of 39.7 kcal/mol in the case of the ⁶A' sextet and of 50.1 kcal/mol in the case of the ⁴A' quartet) and allow to obtain products with a barrierless process.

However, surprisingly, we have found that, irrespective of multiplicity, the FeOCO⁺ can be directly obtained when CO moves close to FeO⁺ oxide from the oxygen side (second channel). In any case, this fact does not influence the reaction path. The rate-determining step is, in fact, the formation of oxide that occurs before obtaining of FeOCO⁺ species.

Analyzing the geometrical features of FeOCO⁺ systems in both multiplicities, the Fe⁺–O distance is sufficiently long (2.36 and 2.03 Å for sextet and quartet, respectively) to allow an easy removal of CO₂. On the other hand, C–O bond lengths (of 1.17 Å) are already short enough to support the formation of a carbon dioxide molecule.

As can be noted, the iron ion–ligand bond lengths vary with the multiplicity of cation. In particular, the Fe–O bond is more frequently characterized by a covalent contribution, while the Fe–C interaction is essentially of electrostatic nature. The FeOCO⁺ species represents the only case in which we find a purely electrostatic Fe–O bond. The separation between the two involved centers in this adduct is particularly large in the sextet state of the cation due to the presence of an electron in the 4s orbital, which is much more diffuse than the d orbitals.

In agreement with a selected-ion flow tube (SIFT) experimental study,²⁵ in which it is suggested that the O-atom abstraction from FeO⁺ by CO is a reaction that is exothermic by more than 40.0 kcal/mol, we found that the process occurs with a heat development of 55.3 kcal/mol.

(25) Baranov, V.; Javahery, G.; Hopkinsons, A. C.; Bohme, D. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12801–12809.

The presence of two crossings between the reaction profiles at different multiplicity, immediately before and after the first TS, indicates that the phenomenon termed two-state reactivity (TSR), which usually involves participation of spin inversion in the rate-determining step,^{26–29} occurs. Because of a double spin inversion, the process ultimately follows the sextet minimum energetic path characterized by only one barrier of 16.4 kcal/mol for the formation of FeO⁺ oxide.

However, in a gas-phase experiment, the intermediates do not lose all of their energy. Thus, the relevant barrier is not that of the bottom of the well, but rather that from the reactants. Hence, the rate-limiting barrier in the iron-catalyzed reaction is more properly equal to 0.7 kcal/mol.

Despite the very similar aspect of the path, the mechanism of Mn⁺-catalyzed reaction (see Figure 1b) proposes significant new results. Two successive crossings between the ground septet and excited quintet profiles, occurring after the first MnON₂⁺ and the second OMnCO⁺ transition state (or before the formation of MnOCO⁺ adduct if we refer to the alternative channel), allow the reaction to start and finish with the same multiplicity. The geometrical parameters of the species involved in the two energetic paths of manganese ion are given in the Supporting Information.

As in the case of iron-mediated reaction, after the MnO⁺ formation, the path stretches below the reactants asymptote.

The most substantial difference in the Mn⁺-catalyzed process concerns the height of the barrier for the oxide formation. The first intermediate MnON₂⁺ (⁷A') allows an energetic gain of 13.0 kcal/mol, but as can be noted by Figure 1b, another 10.7 kcal/mol are necessary to overcome the next transition state in which the removal of N₂ molecule begins (imaginary stretching frequency is 688. cm⁻¹).

As it is well known from the Arrhenius formula for the evaluation of kinetics, a difference of about 10 kcal/mol between two barriers implies that rates change by several orders of magnitude. Thus, it is quite clear why, at room temperature, Fe⁺ can be considered active and Mn⁺ not.

The major difficulty of forming the MnO⁺ with respect to the FeO⁺ oxide can be explained through the NBO analysis of the MnON₂⁺ precursor. Contrary to the iron ion case, in this species the Mn–O bond is described as a purely electrostatic interaction. The natural charge on cation after the N₂O coordination is practically equal to 1. This means that the oxygen atom is still integral with nitrogen, and the breaking of the O–N bond is consequently less easy than in the FeON₂⁺ adduct.

The differences in the bond lengths between metal cation and ligand in the various species with different multiplicity depend, also in this case, on the different orbital occupation. The NBO analysis for other minima on the path shows that Mn–O and Mn–C bonds are always ionic. Again, the interactions are weaker in all cases in which the cation has

the spin electronic state of a septet because of the presence of an electron in the more diffuse 4s orbital.

Because metal cations during the experiment^{2,3} are subjected to a fixed N₂O flow, it should be a concrete possibility that they can coordinate more than one molecule of nitrous oxide, as can be inferred from the proven presence of FeO⁺-(N₂O)_{1,2,3} species^{2,3}.

Since in the first part of this work we have ascertained that Mn⁺ does not have a catalytic role, we have considered that it would be interesting to examine the effect of an additional N₂O ligand only on the Fe⁺ path.

The coordination chemistry of this cation in the presence of two N₂O molecules was carefully studied to individuate the lowest energy stationary points on the ground and excited profiles that we reported in Figure 1c.

Fe⁺, in the electronic spin state of quartet (⁴F), reacts with the two molecules of nitrous oxide, giving rise to the asymmetric ⁴A (ON₂)Fe(ON₂)⁺ adduct that is more stable by about 20 kcal/mol than the analogous species ⁶A obtained from the cation in its ground state. Through the transition states, which lie at 12.95 kcal/mol for sextet (⁶A') and 12.88 kcal/mol for quartet (⁴A') above the corresponding minima, the reaction leads to the ⁶A' and ⁴A'' OFe (N₂O)⁺ oxides. After two spin inversions testified by the crossings occurring between the two different energetic profiles, this last species appears to be more stable in the sextet state ⁶A' rather than in the quartet ⁴A''.

Computations indicated that, also in this case, two energy channels exist for both electronic states. In fact, adding CO to the previous oxides, the OFeCO(N₂O)⁺ adducts can be formed that evolve into the OCOFe(N₂O)⁺ after the clearing of the respective barriers. Products are obtained in a barrierless process, as in the case examined before.

The reaction between the ⁶A' and ⁴A'' OFe(N₂O)⁺ and CO can also occur when carbon oxide interacts on the oxygen side. The ⁶A and ⁴A OCOFe(N₂O)⁺ systems lie 111.6 and 130.2 kcal/mol below the reactants energy.

Furthermore, when the two energetic profiles at different multiplicity do cross, a new stability inversion between the electronic spin states of the species occurs.

Since carbon dioxide is already practically formed and the Fe–O distance is quite long, ⁶A'' or ⁴A'' Fe(N₂O)⁺ and CO₂ products are easily obtained in a step without a barrier.

The next removal of nitrous oxide from iron ion, to regenerate catalyst, lets the overall process begin and terminate with the same multiplicity of sextet despite the presence of crossings. These phenomena are, however, important in delineating the most favorable path.

Considering that the whole path lies below the reactant asymptote, the reaction appears to be thermodynamically and kinetically highly favored.

Preliminary computations were performed, taking into account the effect of the coordination of a third N₂O molecule by Fe⁺. Our calculations showed that the only stable sextet species Fe(N₂O)₃⁺ has a geometry not suitable for the course of the reaction. Indeed, all of the three ligands are coordinated to the cation from the nitrogen side, and a transition structure necessary to convert this species into a reactive form was

(26) Armentrout, P. B.; Beauchamp, J. L. *Acc. Chem. Res.* **1989**, *2*, 315–321.

(27) Armentrout, P. B. *Science* **1991**, *251*, 175–179.

(28) Fiedler, A.; Schröder, D.; Shaik, S.; Schwarz, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10734–10741.

(29) Shaik, S.; Danovich, D.; Fiedler, A.; Schröder, D.; Schwarz, H. *Helv. Chim. Acta* **1995**, *78*, 1393–1407.

not found. This let us suppose that species having higher coordination around the iron ion should not participate in the catalytic event.

Conclusions

On the basis of our computational results, we can suggest that the crucial step in such a process is the formation of MO^+ or $MO(N_2O)^+$ oxides since their next reduction by CO occurs in a barrierless process.

For the two metal cations, MO^+ generation entails a different energetic expense, which is higher for manganese ion by about 10. kcal/mol.

For iron, the participation by a spin inversion in the rate-determining step reroutes the reaction to the temporarily most favorable quartet path to go back then, once and for all, to the sextet energetic profile.

The spin inversion occurring in the case of manganese is irrelevant for the reaction kinetics.

Both metal cations let the whole process follow a symmetry-allowed mechanism.

The coordination of a second nitrous oxide molecule by the iron cation has a significant effect on the reaction kinetic aspects, suggesting a path in which the barriers are only "fictitious" obstacles.

Acknowledgment. We gratefully acknowledge the Dipartimento di Chimica, Università della Calabria for financial aid.

Supporting Information Available: SCF energies, ZPE corrections, and geometrical parameters. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

IC7007045

Articolo IV

*On the catalytic role of Ge^+ and Se^+ in the oxygen transport
activation of N_2O by CO .*

Journal of Chemical Theory and Computation (in press)

On the catalytic role of Ge⁺ and Se⁺ in the oxygen transport activation of N₂O by CO.

S. Chiodo, F. Rondinelli, N. Russo and M. Toscano*

Dipartimento di Chimica and Centro di Calcolo ad Alte Prestazioni per Elaborazioni Parallele e Distribuite-Centro d'Eccellenza MIUR, Universita' della Calabria, I-87030 Arcavacata di Rende (CS), Italy

Abstract

The different reactivity of two first row cations selenium and germanium, in activating the reduction of nitrous oxide by carbon monoxide was theoretically investigated at the Density Functional level using large basis sets and pseudopotential for metal atoms. In the two examined cases, the reaction mechanisms appeared to be quite different.

Germanium shows a very good performance as far as thermodynamic and kinetic aspects are concerned. Selenium, experimentally recognized as inactive catalyst, was instead found potentially able to catalyze the process through a mechanism of spin-orbit coupling involving species with doublet multiplicity.

Keywords: Density Functional Theory, PES, Catalysis, Selenium and Germanium Monocations, Oxygen Carriers, Nitrous Oxide.

*author to whom correspondence should be addressed- fax: +39-0984-492044, email: m.toscano@unical.it

Introduction

Among the main agents of global warming, the long-lived greenhouse gases such as carbon dioxide, methane, nitrous oxide and halogenated chlorofluorocarbons contribute to an increase in solar radiation estimated as more than 1%. In particular, N₂O impact towards the environment is even more negative than CO₂ and methane effects because of several factors. The considerable absorption of infrared radiation from the earth by nitrous oxide is due to its persistence in the atmosphere for about 130 years. Moreover, N₂O is so stable to reach the troposphere, where it gives rise to nitric oxide which is responsible of the depletion of the ozone layer. The tropospheric concentration of nitrous oxide has recently increased by about 0.2-0.3% per year. For the next decades more than 80% of primary energy will still be of fossil nature, so in the near future it will not be easy to reduce N₂O emissions. Many interesting strategies to limit, at least partly, the damages connected to greenhouse problem were proposed, like a rational use of energy and the improvements in the automobile technology. Nevertheless, the most promising way to reduce N₂O environmental impact is its catalytic reduction. Recently, experimental measurements carried out by using an inductively-coupled plasma/selected-ion flow tube (ICP/SIFT) tandem mass spectrometer, tested the efficiency of many atomic cations to catalyze the activation of nitrous oxide by carbon monoxide [1-3]. While the experimental procedure and the rate coefficients for this kind of O-atom transport reactions are well known, few theoretical investigations were performed to compute the potential-energy landscapes for the catalytic cycle, illustrated in Scheme 1.

So far, 26 atomic cations were experimentally checked for their catalytic performance [1].

The elucidation of the processes activation barriers is very attractive because all of them are characterized by an O-atom affinity which should make the catalytic cycle happen, but only ten activate nitrous oxide at room temperature [1]. Therefore, the theoretical study of the PES is the only tool to understand the reason of the cations different catalytic efficiency. In our work, we considered the performance of selenium and germanium monocations. The case of selenium and germanium is very remarkable because, although they belong to the same period, selenium gives rise to a very slow reaction while germanium is the most efficient main group catalyst.

Furthermore, the analysis of the species involved in the mechanism, apart from the elucidation of the catalytic activity, is worthwhile for catalytic bond activation of ions with small molecules.

Computational Strategy

All calculations presented here were carried out using the Gaussian03 suite of programs [4]. The hybrid non-local B3LYP functional [5-6], the Stuttgart RLC ECP [7] for selenium and germanium and 6-311+G(d) basis set for all others atoms were used to perform complete optimizations of geometries without any constraints. Minima and transition states on the potential energy profiles were determined examining a large number of initial structures and then characterized through vibrational analysis. Minima were connected to the transition state by means of intrinsic reaction coordinate (IRC) procedure implemented in the Gaussian03 code [8].

Zero point energy corrections were included in all B3LYP energetic data.

NBO analysis as implemented in the Gaussian03 code [9] was performed to give better insight in the metal ion- ligand bond nature.

For germanium reaction profile, single point energy refinement on the B3LYP 6-311+G(d)/SDD optimized geometries was performed using the QCISD(T) [10] method, an iterative treatment of single and double excitations followed by a non-iterative perturbative treatment of triple excitations to fifth order. The QCISD(T) scheme includes the same fifth order terms as the CCSD(T) [11,12] method and shows a very similar performance with it, giving reliable results as far as molecular structure, vibrational frequencies and energetics are concerned [13-16].

Since in the case of selenium catalyzed reaction we were interested also in the Spin-Orbit Coupling (SOC) interaction which lends probabilities to crossovers between doublet and quartet states, a method developed recently by our research group to calculate these SOC contributions [17] using the full Breit-Pauli (BP) operator [18], was applied.

As inherent to the Kohn-Sham approach, this scheme of calculation was originally employed to handle pure and hybrid Density Functional (DF) monodeterminantal wave functions. The SOC matrix elements are calculated by the formula:

$$\langle \hat{H}_{BP}^{SO} \rangle = \langle {}^2\Psi_1 | \hat{H}_{BP}^{SO} | {}^4\Psi_2 \rangle \quad (1)$$

using restricted wave functions. However, due to the monodeterminantal nature of the method, it was possible to produce only one value of the SOC matrix elements. Furthermore, since at present time, the mentioned procedure requires the use of all electrons basis set, single point calculations on the involved structure at the crossing point were performed at B3LYP level employing DZVP and TZVP basis set for Se, and N and O [19] atoms, respectively. The structure of the Minimum Energy Crossing Point (MECP) was determined employing the methodology developed by Harvey *et al.*[20].

A crude estimation of the transition probability at the MECP can be done using the Landau-Zener formula [21] which is often used for this purpose.

$$P = 1 - e^{-2\delta}$$

$$\delta = \frac{\pi |H_{ij}^{SO}|^2}{\hbar v |\Delta g_{ij}|} \quad (2)$$

Here H_{ij}^{SO} is the SOC matrix element between the electronic states, Δg_{ij} is the difference in the slopes of the two intersecting surfaces at the crossing point, and v is the effective velocity with which the system is passing through the crossing point that can be calculated from the kinetic theory of gases at 298 K.

This formula can only be used for qualitative treatment, thus we have used the obtained information only to gain insight over the most probable reaction path. Following the Gonzalez-Schlegel algorithm [22] geometry optimization was performed at each point along the reaction path, starting from the saddle point up to the stationary point in the reverse direction. A step size δs (where s denotes the distance along the minimum energy path) of 0.01 Å, was used. The gradients of the two surfaces at the crossing point were computed by polynomial interpolation.

Results and Discussion

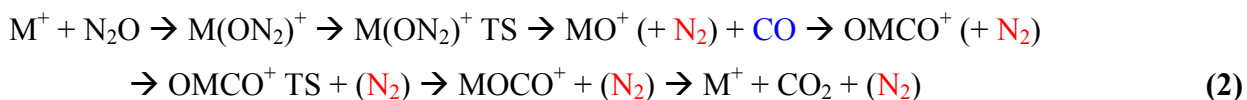
Before evaluating the influence of the two cations on the kinetic features of the process, we analysed the reaction path relating to the reduction of nitrous oxide by CO in the absence of any catalyst. In this case, the reactive process to evaluate is the following:



According to our calculations, the mechanism is characterized by the only activation barrier of 47.6 kcal/mol. The potential energy curve, computed at the same level of theory by Böhme *et al.*, shows an energy barrier of 47.2 kcal/mol [3]. Our investigation highlights that the process is very exothermic. We found a ΔH_0 equal to 86.2 kcal/mol, in agreement with the experimental indication of 87.0 kcal/mol [23].

Catalyzed reaction potential energy surfaces are illustrated in Figure 1. In this figure, we also reported the spectroscopic term symbols for each species and the relative energy values computed with respect to reactants.

For both selenium and germanium catalysts, the reaction mechanism is summarized as follows:



where M corresponds to Se or Ge. Both cations were firstly considered in their ground state, 2P ($4s^2 4p^1$) for Ge^+ and 4S ($4s^2 4p^3$) for Se^+ owing to the fact that first excited states of these ions lie at very high energies. In particular, the $Ge^+ ^4P$ ($4s^1 4p^2$) and $Se^+ ^2P$ ($4s^2 4p^3$) electronic configurations were found 146.7 and 50.3 kcal/mol above the corresponding ground states.

In the mechanism (2), N_2 (in red) is released when monoxide cation is formed and, after that, CO (in blue) is introduced in the reaction environment. Therefore, the whole process is made up of two steps: MO^+ formation and its coordination to CO until CO_2 is produced and the catalyst is released. Two activation barriers have to be overcome to complete the cycle illustrated in Scheme 1.

Optimized structures for minima and transition states, together with their geometrical parameters, are collected in Figure 2.

In the germanium catalyzed N_2O activation, the first step consists of the coordination of nitrous oxide to the cation. The most favoured coordination occurs by the oxygen side. The species $Ge(ON_2)^+$ lies at 19.8 kcal/mol below the reactants asymptote. As it was experimentally proved [1], GeO^+ does not give rise to N_2O adduct ions. Thus, we excluded the presence of $Ge(N_2O)_n^+$ species that give rise to $OGe(N_2O)_{n-1}^+$ compounds. This kind of nitrous oxide multiple coordination was instead observed for other monocations, i.e. for iron [1,3].

Through an activation barrier of 11.0 kcal/mol, $Ge(ON_2)^+$ compound evolves in the cation monoxide GeO^+ , releasing the inert molecule of N_2 .

The imaginary frequency of $Ge(ON_2)^+ TS$, equal to 865 cm^{-1} , corresponds to the stretching of O-N bond that has to be broken to obtain the nitrogen molecule.

The introduction of carbon monoxide in the reaction environment yields the $OGeCO^+$ adduct lying 54.2 kcal/mol below the reactants. In this species, the coordination of CO to GeO^+ occurs by the metal side. The next minimum $GeOCO^+$, having the CO coordinated from the oxygen side, appears to be more stable of about 3 kcal/mol.

The barrier between the two adducts is very small, as the activation energy corresponds to 1.9 kcal/mol. The imaginary frequency characterizing the OGeCO^+ TS, having the value of 165 cm^{-1} , corresponds to the stretching vibrational mode indicating the formation of the new O-C bond and the breaking of the Ge-C bond.

As we observed in our previous studies concerning different metals performances [24], also for germanium the release of the final products, catalyst and carbon dioxide, is a barrier-less step. This finding is not unexpected, as the adduct GeOCO^+ shows a linear structure with a quite long metal-oxygen distance (2.272 \AA). Besides, the two carbon-oxygen distances are very similar than in CO_2 free molecule (1.180 and 1.141 \AA versus 1.161 \AA). Looking at the whole Ge^+ reaction path, in Figure 1 (a), the experimental efficiency of the cation in activating nitrous oxide [1] is explained by the fact that the path lies below the reactants asymptote. In fact, what we call “activation barrier” is not the real barrier of the process in the gas phase. In these conditions there is no possibility for the molecules to lose energy through collisions, so the energy gained in the formation of intermediates is used entirely in the course of reaction.

NBO analysis shows that the bond between the germanium ion and the oxygen atom is ionic in both the GeON_2^+ and GeOCO^+ species because of the lack of charge transfer from ligand to metal center. This is confirmed by the net charge value on cation ($0.96|e|$). On the contrary, this same bond is characterized by a covalent contribution into the GeO^+ and OGeCO^+ minima. Into the oxide, a charge transfer of $0.74|e|$ occurs from oxygen to germanium ion. The bond originates from the overlap between the two hybrid $s(12\%)p(88\%)$ and $s(25\%)p(75\%)$ orbitals belonging to germanium ion and oxygen, respectively.

A charge transfer of $0.34|e|$ on germanium justifies the presence of a covalent contribution in the Ge-O bond involved in the OGeCO^+ system. This bond is due to the overlap of two pure p orbitals. Finally, the NBO analysis suggests that the interaction between germanium ion and carbon atom has an electrostatic nature.

Despite the high energetic difference between ground and first excited states of Ge^+ , we have however ascertained the absence of the two-state reactivity phenomenon performing calculations on the stationary points belonging to the most meaningful part (oxide formation) of the quartet pathway, namely the $^4\text{A}'$ GeON_2^+ and $^4\Sigma$ GeO^+ . Results indicated that these species lie at 115.9 and 53.3 kcal/mol above the corresponding doublets confirming the lack of any crossing between the PES,s having different multiplicity.

Because of the excellent catalytic performance of germanium, we found interesting to calculate the stationary points energies by QCISD(T) method.

The energetic path obtained at QCISD(T) level is very similar to the B3LYP one, especially after the oxide formation. In the first part of the profile, the main difference concerns the barrier height to overcome for reaching the GeO^+ species. In fact, it decreases of 8.4 kcal/mol with respect to that obtained using the DF approach. However, this does not change the general reaction mechanism. On the other hand, it should be remembered that QCISD(T) energetic path is the result of a single point computation.

The features of B3LYP selenium ground state PES, illustrated in Figure 1 (b), are completely different than those of germanium. Looking at this reaction path, it seems that Se^+ can give rise only to small amounts of the cation monoxide. Experimentally, because of too small signal intensity SeO^+ presence in the reaction environment was not appreciated by any kind of ICP/SIFT measurement [1].

In the selenium case, both the activation barriers of the reaction path lie above the reactants asymptote. This indicates that the reaction is not kinetically favoured. The first step consists of the coordination of N_2O to the selenium cation. As for germanium, the most stable adduct resulting from this interaction is characterized by the oxygen-selenium bond and there is no experimental evidence of other N_2O coordination compounds. The corresponding minimum, SeON_2^+ , lies at 11.6 kcal/mol below the reactants asymptote.

The coordination to selenium does not substantially change the structure of free N_2O . The N-N distance is exactly the same both in the free molecule and in the SeON_2^+ compound (see Figure 2). N_2O is still linear. As a result of the interaction with selenium, we can just note a slight change of N-N-O angle (179.8° in the free molecule versus 178.7° in the coordination compound).

The detachment of N_2 molecule involves the overcoming of a considerable activation barrier. In fact, the transition state, indicated in Figure 1 (b) as $\text{Se}(\text{ON}_2)^+$ TS, is located on the PES at 20.4 kcal/mol above the reactants asymptote. This high barrier (32.0 kcal/mol) implies the lack of an appreciable quantity of monoxide cation, as it was experimentally observed. The transition state structure shows, as expected, the increase of the O-N distance that reaches the value of 1.546 Å, while the O-N-N angle assumes the width of 152.7° . The imaginary frequency of 861 cm^{-1} corresponds to the stretching vibrational mode of O-N bond.

The introduction of the carbon monoxide in the reaction environment leads to OSeCO^+ formation. Selenium-side CO coordination to the SeO^+ monoxide gives rise to a linear molecule located at 2.3 kcal/mol below the reactants asymptote.

In the next transition state, located at 9.2 kcal/mol above the reactants asymptote, the O-Se-C angle is equal to 76.5° and the distance between C and O that will form a new bond in the SeOCO^+ adduct is 2.520 Å. The imaginary frequency, describing the incoming C-O bond stretching, is 611 cm^{-1} .

As for the other cations we previously studied, the SeOCO^+ adduct in which coordination of carbon monoxide occurs by the oxygen side is energetically favoured with the respect to the OSeCO^+ species. In this case, it lies 96.4 kcal/mol below the reactants energy. SeOCO^+ is a linear molecular system in which, as for GeOCO^+ , the geometrical parameters indicate that the next step does not imply the presence of an activation barrier. In fact, the Se-O distance is 2.671 Å and the carbon-oxygen bond lengths are very similar than in carbon dioxide molecule (1.146 and 1.175 versus 1.161 Å). Once again, the carbon dioxide detachment is a barrier less step.

The NBO analysis for the species involving selenium ion gives information similar to that obtained for germanium. In particular, the Se-O bond is ionic in the SeON_2^+ and SeOCO^+ adducts and characterized by a small covalent contribution in the other two minima. The charge transfer from oxygen to selenium ion in the oxide is of about 0.2 |e|. Also in this case, the bond originates from the overlap between two hybrid sp orbitals of the two involved atoms that have a more pronounced p character than in the case of germanium. The covalent bond in OGeCO^+ species is still obtained by the overlap of two pure p orbitals. The net charge on selenium ion (0.1 |e|). The Ge-C bond is ionic.

As in the case of germanium also for selenium cation, computations on species lying on the path of excited state were performed to exclude the existence of crossing between the $\text{PES}_{s, 2A''}$ SeON_2^+ and $2A''$ SeO^+ adducts were found at 12.6 above and 35.1 kcal/mol below the corresponding quartets, respectively (see Figure 1(b)), suggesting a greater stability of SeO^+ in the excited rather than in the ground state. The transition state connecting the two examined minima was located at only 8.2 kcal/mol above the $2A''$ SeON_2^+ system. The next doublets OSeCO^+ minimum and transition state were found still more stable than the quartets (of 44.7 and 34.4 kcal/mol, respectively). Finally, the last SeOCO^+ species and final products were located at 18.2 and 50.3 kcal/mol above the corresponding ground state adducts.

These results indicate clearly the presence of two crossings between the profiles at different multiplicity. Actually, on the basis of the new set of data, the reduction of nitrous oxide by carbon monoxide catalyzed by selenium ion becomes possible.

The process should start from the formation of the first SeON_2^+ species in the electronic state of quartet and after proceed on the doublet PES until the SeOCO^+ is formed. The second crossing is irrelevant for the reaction kinetics while the first one changes significantly the conclusions about the performance of selenium as catalyts. In fact, as consequence of a PES lying almost entirely (see Figure 1(b)) below the reaction asymptote, the real energetic expense for the oxide formation decreases considerably with respect to that required in the quartet case (9.2 versus 20.4 kcal/mol). This means that, although with minor efficiency than germanium, selenium ion could be also active

in catalyzing the reaction. All depends on the probability of the SOC between the doublet and quartet surfaces at the crossing point. For this reason we have retained interesting to evaluate this possibility.

SOC matrix element was found to be, irrespective of its sign, 1034.35 cm^{-1} . The coupling between $^2A''$ and $^4A''$ is due to the z component of the SOC operator (H_{LzSz}). Coordinates of the SeON_2^+ species at the Minimum Energy Crossing Point (MECP) geometry are defined in the x,y plane. A large contribution to the orbitals involved in the coupling mechanism arises from p_x and p_y orbitals of selenium which are mainly responsible of the increase of the value of the SOC matrix element. The difference in the slopes of the quartet and doublet curves was found to be of $12.49 \text{ Kcal}/(\text{mol } \text{Å})$, irrespective of its sign. All computed data robustly deliver a value of probability strictly close to one.

Thus one can assert that selenium ion can work as catalysts thanks to the two-state reactivity phenomenon.

This result appears to be in slight disagreement with experimental determination [1] despite the conclusions of the ICP/SIFT study, as far as the inactivity of selenium cation is concerned, are not so categorical. The authors of this study underline that “for some atomic ions (such as Se^+ , Re^+ , etc..) that react slowly there is insufficient information to provide an explanation for their low O-atom transfer reactivity”.

We think that some explanation can be derived from our calculations that highlight a significant participation of excited state of the selenium.

Conclusions

The oxygen transport mechanism from nitrous oxide to carbon monoxide in the presence of Ge^+ and Se^+ catalysts was elucidated at DFT level. The opposite performances of selenium and germanium, claimed by experimental studies do not found here complete confirmation.

The whole germanium doublet PES lies below the reactants asymptote, indicating that the reaction is thermodynamically and kinetically favoured. The rate determining step, in which a fictitious barrier of 11.0 kcal/mol have to be crossed, is the oxide formation. B3LYP computations exclude any participation of the quartet excited state to the catalytic process.

Very similar conclusions can be derived also from single point QCISD(T) profiles, although some part of the paths suffer from the lack of optimization

On the basis of results concerning the ground state, selenium ion appears to be inefficient in catalyzing the reduction of N₂O. In fact, both transient key structures were located above the reactants energy and the rate controlling step, corresponding to the formation of SeO⁺ cation monoxide, demands an activation energy of 20.4 kcal/mol. Instead, new very interesting conclusions can be derived from the computations concerning the excited doublet state energetic profile. These show that, in agreement with the presence of a spin orbit coupling at the crossing point of two considered energetic paths, whose probability to occur was computed to be equal to one, reaction proceeds more easily being now the energetic barrier for the oxide formation of only 9.2 kcal/mol.

However, the general conclusions support the experimental data that indicate in germanium ion a better catalyst than selenium.

Acknowledgements

We gratefully acknowledge the Dipartimento di Chimica, Università della Calabria for financial aid.

References

1. Blagojevic V.; Orlova G.; Böhme D. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3545.
2. Lavrov V. V.; Blagojevic V.; Gregory K. K.; Orlova G.; Böhme D. K. *J. Phys. Chem.* **2004**, *108*, 5610.
3. Böhme D. K.; Schwarz H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2336.
4. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A. Jr; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ispida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J.B.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R.E.; Yazyev, O.; Austin, A.J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.;

- Strani, M. C.; Farkas, O.; Malick, D.K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, V.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham M. A.; Peng C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. (2004) Gaussian, Inc, Wallingford.
5. Becke A. D. (1993) *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
 6. Lee C.; Yang W.; Parr R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
 7. Miehlich B.; Savin A.; Stoll H.; Preuss H. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 200.
 8. Gonzalez C.; Schlegel H. B. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 2154.
 9. Glendening E. D.; Reed A. E.; Carpenter J. E.; Weinhold F. **1995**, *NBO 3.0 Program Manual*, Madison.
 10. Pople J. A.; Head-Gordon M.; Raghavachari K. *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 5968.
 11. Raghavachari K.; Trucks G. W.; Pople J. A., Head-Gordon M. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 479.
 12. Lee T. J.; Rendell A. P.; Taylor P. R. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5463.
 13. Martin J. M. L. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 8186.
 14. Bartlett R. J.; Stanton J. F. *Review of Computational Chemistry*, LipKowitz K. B., Boyd D. B., Eds.; VCH: New York, 1994; Vol. V, pp 65-169.
 15. Lee T. J.; Scuseria G. E. *Quantum Mechanical Electronic Structure Calculations with Chemical Accuracy*, Langhoff S. R., Ed.; Kluwer Academic: Dordrecht, 1994; pp 47-108.
 16. Bartlett R. J. In *Modern Electronic Structure Theory*, Part I, Yarkony; World Scientific: Singapore, 1995; pp 1047-1055.
 17. Chiodo S.; Russo N. *J. Comput. Chem.* (in press).
 18. Bethe H. A.; Salpeter E. E. *Quantum Mechanics of the One and Two Electron Atoms*, New York: Plenum, 1977.
 19. Godbout N.; Salahub D. R.; Andzelm J.; Wimmer E. *Can. J. Chem.* **1992**, *70*, 560.
 20. Harvey J. N.; Aschi M.; Schwarz H.; Koch W. *Theor. Chem. Acc.* **1998**, *99*, 95.
 21. (a) Zener C. *Proc R. Soc. London, Ser. A* **1932**, *137*, 595; (b) **1933**, *140*, 1174.
 22. Gonzalez C.; Schlegel H. B. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5523.
 23. Lias S. G.; Bartmess J. E.; Liebmann J. F.; Holmes J. L.; Levin R. D.; Mallard W. G. *J. Phys. Chem.* **1988** Ref. Data *17*, Suppl 1.
 24. Rondinelli F.; Russo N.; Toscano M. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 7489.

Scheme 1. N₂O activation cycle by CO in the presence of cationic catalysts.

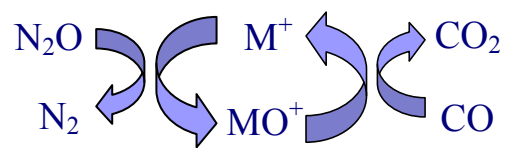


Figure 1. Potential energy surfaces relating to N_2O activation by Ge^+ (a) and Se^+ (b). For Ge^+ , solid and dotted lines correspond to the B3LYP and QCISD(T) profiles, while for Se^+ , they represent the ground and excited state paths, respectively. Blue and red arrows indicate N_2 leaving and CO incoming molecules, respectively.

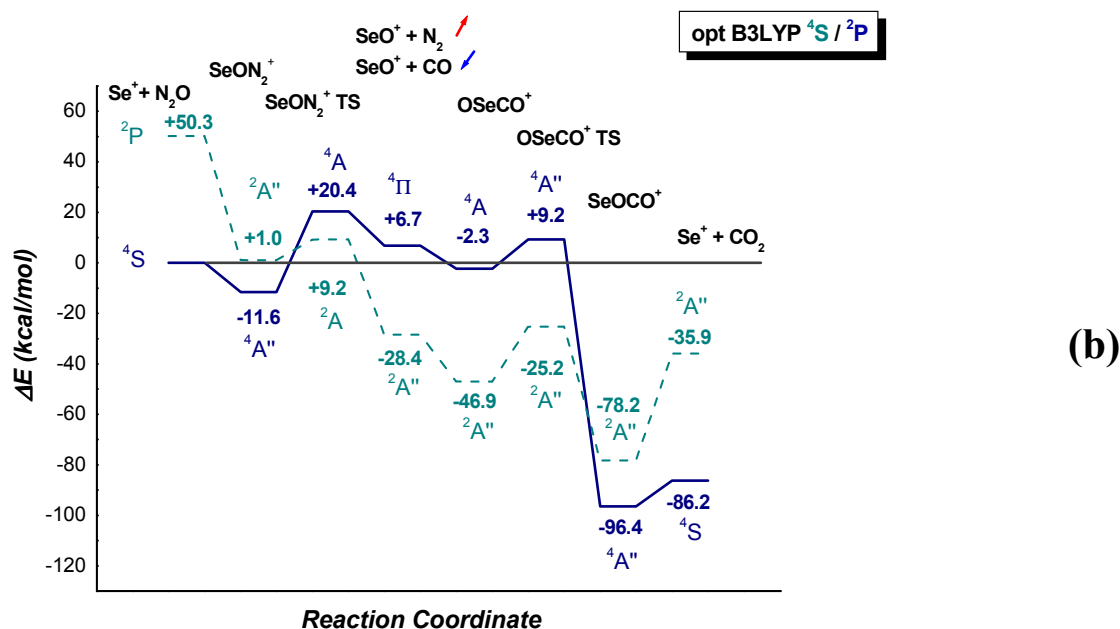
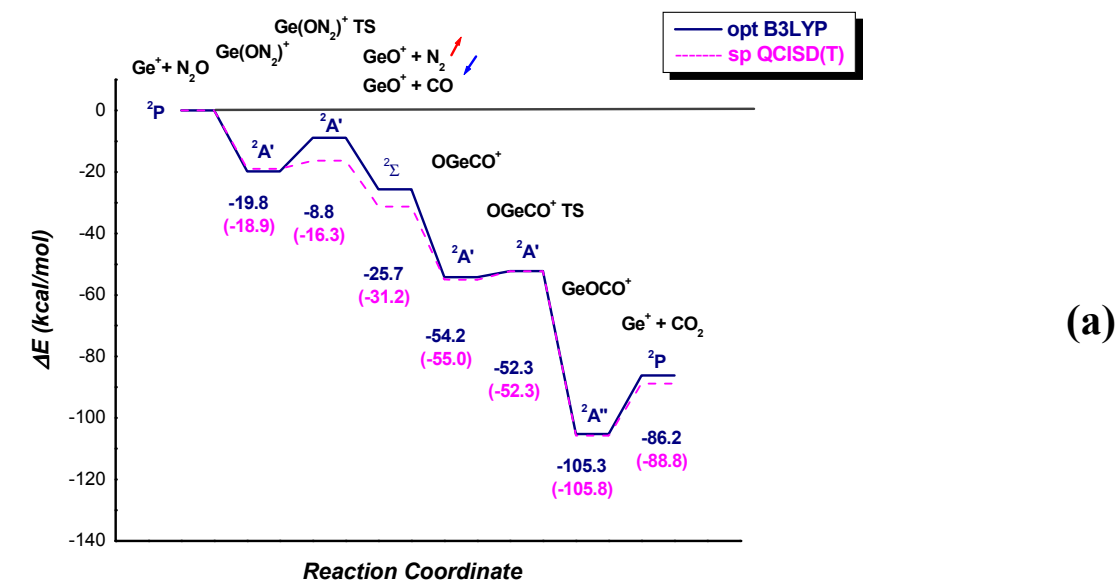


Figure 2. Optimized geometries of species involved in Ge⁺ and Se⁺ PES. Values in parentheses are referred to selenium adducts in the excited state. Bond lengths are given in Ångstroms and angles in degrees.

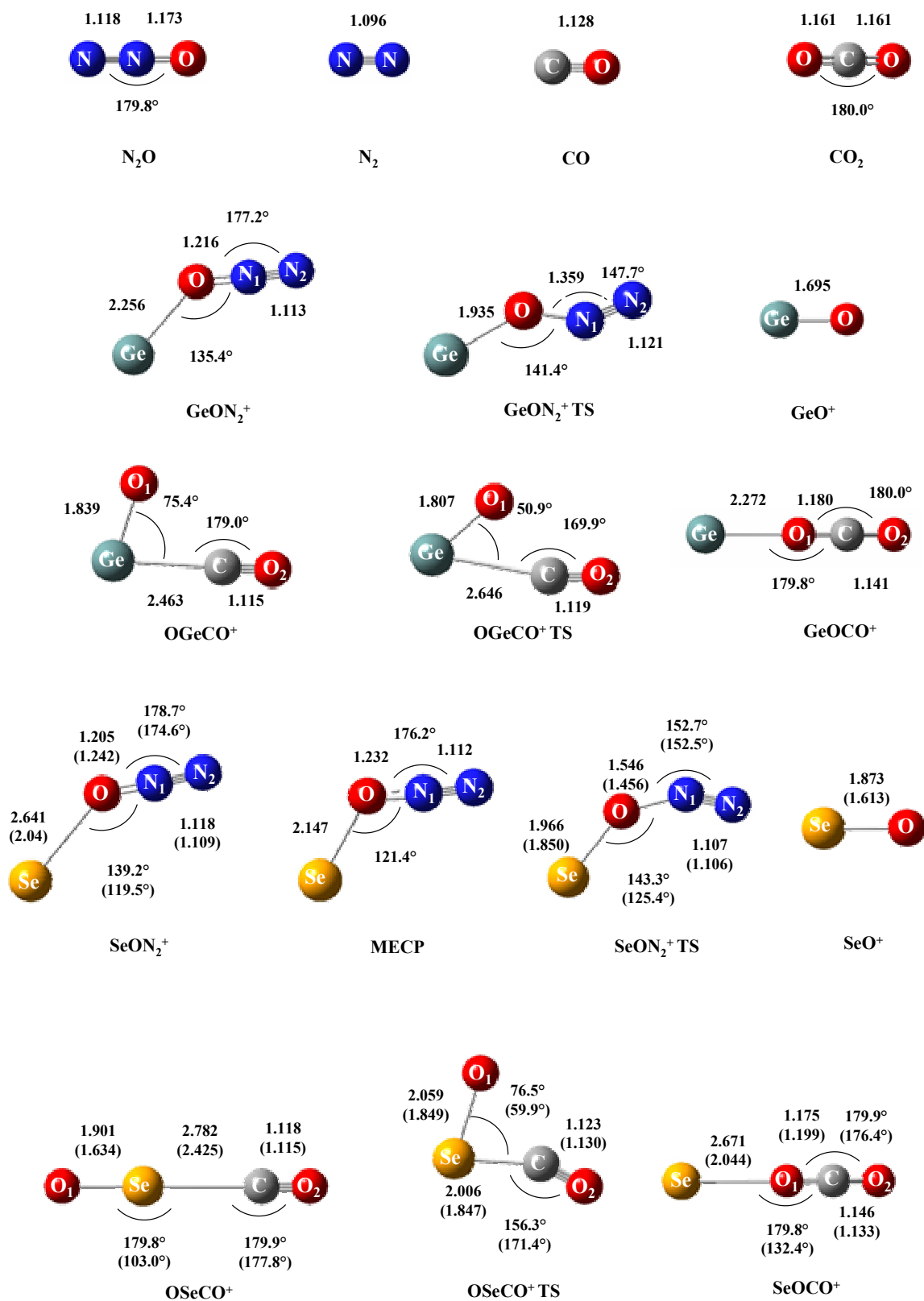


Figure Captions

Scheme 1. N₂O activation cycle by CO in the presence of cationic catalysts.

Figure 1. Potential energy surfaces relating to N₂O activation by Ge⁺ (a) and Se⁺ (b). For Ge⁺, solid and dotted lines correspond to the B3LYP and QCISD(T) profiles, while for Se⁺, they represent the ground and excited state paths, respectively. Blue and red arrows indicate N₂ leaving and CO incoming molecules, respectively.

Figure 2. Optimized geometries of species involved in Ge⁺ and Se⁺ PES. Values in parentheses are referred to selenium adducts in the excited state. Bond lengths are given in Ångstroms and angles in degrees.

Manoscritto

*Ru^{II}-catalyzed alkyne-azide “click” cycloaddition : theoretical
investigation of the reaction mechanism*

Ru^{II}–Catalyzed Alkyne-Azide “Click” Cycloaddition: Theoretical Investigation of the Reaction Mechanism.

F. Rondinelli*, F. Himo[#], N. Russo*, M. Toscano*

* *Dipartimento di Chimica, Università della Calabria, I-87030 Arcavacata di Rende (CS), Italy*

[#] *Department of Theoretical Chemistry, School of Biotechnology, Royal Institute of Technology, Albanova University Center, SE-106 91 Stockholm, Sweden*

Abstract

Among the chemical processes belonging to the field of click chemistry, catalyzed Huisgen-type cycloaddition of alkynes and azides to synthesize 1,2,3-triazoles is considered an *ideal* reaction. In this process, Cu^I and Ru^{II} complexes perform excellently as catalysts, giving rise to an opposite regioselectivity. While Cu^I mechanistic details are well known, just some hypothesis were proposed about Ru^{II} catalytic cycle. Our computational studies elucidate the stepwise mechanism of the ruthenium catalyzed cycloaddition and explain which is the origin of its different stereoselective action with respect to copper.

Introduction

In the last years, click chemistry has attracted great attention in the field of synthesis method. This new classification of versatile chemical processes, recently proposed by Sharpless and co-workers^{1,2}, include all those reactions presenting the features of benign reaction conditions, inoffensive byproducts that can be eliminated by nonchromatographic procedures, functional group tolerance, good stereospecificity, excellent yields and broad scope³. An important criterium that this class of reactions must also fulfil is the high exothermicity, as the heat reaction is at least equal to 20 kcal/mol, in order to rapidly reach the completion. Furthermore, it is worthwhile that a click process allows to obtain new chemical connections by using readily available modular building blocks.

Among the click processes known nowadays, the most powerful is the Huisgen-type modified cycloaddition of alkynes and azides. In the absence of catalyst, the kinetic stability of the reactants does not allow a fast reaction and the process usually requires high temperatures and long times^{4,5}. Besides, except for electron deficient terminal alkynes⁶, the process is not regioselective at all, as a mixture of 1,4- and 1,5- triazoles is obtained. Recently, Sharpless and co-workers discovered the

extreme efficiency of copper(I), that allows the formation of 1,4-disubstituted 1,2,3-triazoles. The stepwise mechanism of the catalyzed process, characterized by an excellent regioselectivity, was elucidated at DFT level⁷. The switch to ruthenium (II) catalyst⁸ showed an interesting opposite regioselectivity (see **Scheme 1**), giving rise to the 1,5-regioisomer, sometimes even as exclusive product. Since, in this case, the origin of this induced stereoselectivity has not been investigated yet, we performed a theoretical study to elucidate the reaction mechanism and its kinetic and stereospecific features.

Computational Details

All the calculations presented in this work were performed at Density Functional level of theory, in its hybrid B3LYP formulation⁹, as implemented in *Gaussian 03* package¹⁰. The geometry optimizations were carried out without any constraints by using LANL2DZ basis set for all atoms, while more accurate energies were obtained with a 6-311+G(2d, 2p)/LANL2DZ(Ru) larger basis set¹¹⁻¹³. All the minima and transition states were characterized through vibrational analysis. Frequency calculations were performed at the same level of theory used for the geometry optimizations to characterize each stationary points. In particular, we verified the absence of imaginary frequencies for minima and the presence of just one of these for the transition states. Since experimentally the synthesis of triazoles is carried out in solution, after obtaining the optimized geometry for minima and saddle points, we considered the solvent effect using the conductor-like polarizable continuum model, CPCM.

CPCM represents one of the most reliable solvation models. According to this approach, the solvation phenomenon is described as the interaction between the solvent as a dielectric continuum model and the solute. The last is included inside a cavity surrounded by a dielectric continuum. The accuracy of the solvent model is strictly dependent on the cavity size. In particular, CPCM allows to perform a PCM calculation using the polarizable conductor calculation model¹⁴.

Because from literature⁸ it is known that yield and stereoselectivity of the process are improved in apolar solvents, we simulated the presence of the toluene, by a dielectric constant of $\epsilon=2.379$.

Results and Discussion

In the first step of our work we evaluated the activation barriers for the uncatalyzed process.

On the basis of experimental suggestions, this should follow a concerted mechanism giving rise to a 50:50 mixture of 1,4- and 1,5-disubstituted triazoles. The reaction profiles at B3LYP level, reported in **Figure 1 (a)** and **(b)**, underline that 1,4- and 1,5- triazoles products have comparable stability and

that they can be obtained with a very similar energetic expense being the activation barriers in the two cases different by only 1.37 kcal/mol.

Gas phase and in toluene results lead us to the same conclusions.

Apart the kinetic aspects that, due to the barrier heights (23.42 and 22.05 kcal/mol, respectively) are certainly unfavourable, uncatalyzed process appears to be very exothermic as the reaction heat for 1,4- and 1,5- triazoles is 64.48 and 61.77 kcal/mol, respectively. Therefore, our results support the experimental evidence of a 1:1 mixture of products and agree well with the activation energy value (about 24-26 kcal/mol) indicated by Zhang *et al.*⁸

The optimized structures for both paths are given in Figure 1 (c) in which we have also included the computed equilibrium distances.

The study of the catalyzed mechanism began with the search of all the possible stereoisomers obtained by the binding between the reactants and the catalyst.

The [Cp*RuCl] unit (Cp indicates the cyclopentadienilic ring) that we used as catalyst characterizes a series of Cp*RuCl-based compounds¹⁵ that allow a complete conversion of the reactants in the 1,5-disubstituted triazole. The interaction of the [Cp*RuCl] fragment with the benzyl azide and phenylacetylene yields the four stereoisomers depicted in Figure 2. In all the structures, A, B, C and D, ruthenium is η^5 -coordinated to the cyclopentadienilic ring but the disposition of the other ligands around the metal is different.

The energetic stability order was found to be $D > A > B > C$, both in gas phase and in toluene. The most stable structure is the stereoisomer D in which the azide is coordinated to the metal center through the terminal nitrogen as in the A system. On the contrary, in the B and C complexes, ruthenium coordinates a more internal nitrogen atom. However, it is worthwhile that there is not a considerable difference in energy among the four species (see Table 1) so that they could coexist.

A first glance to the structural features of the obtained stereoisomers suggests that, although A and D are slightly more stable, B and C complexes seem more suitable for reaching the products. In fact, the synthesis of the 1,4- or 1,5- triazole requires the attack by an azidic nitrogen on a different alkyne carbon and thus, in both cases, the nitrogens arrangement characterizing B and C appears the most favourable one from a steric point of view.

Nevertheless, we analyzed the reaction paths corresponding to the formation of 1,4- and 1,5- triazoles for each stereoisomer.

According to our calculations and expectations, complexes B and C were found to be more efficacious in attacking both the carbons with respect to the other stereoisomers as reaction profiles relating to complexes A and C showed very high activation barriers. In particular, the energy to be supplied to obtain the products is comparable or even higher than for the uncatalyzed reaction.

For this reason, the results presented in this paper will show in details only the mechanisms starting by B and C stereoisomers, *in vacuo* and in toluene.

The reaction paths that we investigated involve the presence of metallacycle intermediates, recently identified as characteristic of dipolar compounds reactions.

Stereoisomers B and C: Proposed Reaction Pathways

As it is shown in **Figure 3**, the synthesis of 1,4- and 1,5-disubstituted 1,2,3-triazoles is a stepwise process, analogous for both products. The first step is the attack of the azidic nitrogen on the internal (in α position with respect to phenyl) and terminal (in β position with respect to phenyl) triple bond carbon, respectively. The transient structure, here named as TS1, gives rise to a cyclic intermediate containing nitrogen and ruthenium as heteroatoms, in which the N-C bond is formed. The annulation required for obtaining triazole occurs through a second transition state, TS2, preceding the contraction of the ring and the release of the product. It is worthwhile that the release of the catalyst is concomitant with the formation of the triazole.

According to our calculations, both processes **(a)** and **(b)** are very exothermic. The reaction heats are -48.21 and -45.50 kcal/mol for 1,4- and 1,5 -triazoles, respectively.

The reaction profile relating to the formation of the 1,4- triazole (see **Figure 3**, pathway **(a)**) is characterized by a first activation barrier of +9.98 kcal/mol in gas phase, that becomes slightly lower in toluene (+9.89 kcal/mol). The imaginary vibrational frequency of 175 cm^{-1} is associated to the bending of NNN angle that is folding. The formation of the intermediate (INT(a)) is a step exothermic for 3.33 kcal/mol. Finally, considering that the energy gained in the previous step cannot be dissipated in the case of isolated molecules, only 3.94 kcal/mol (3.55 kcal/mol in toluene) are required for the annulation of the 1,4- triazole and the release of the catalyst. The normal vibrational mode with imaginary frequency of 295 cm^{-1} shows the formation of the triazole ring. Equilibrium structures of minima and transition states on this path are sketched in **Figure 4** and the values of the N-C bond distances involved in each species are reported at the bottom of these pictures. As it is shown from this figure, 1,4- triazole originates from the attack of azide terminal nitrogen to the internal triple bond carbon with a resulting $N_{\text{term}}-C_{\text{int}}$ bond length that decreases until the value of 1.38 Å in the product. After that catalyst is removed, the other $N_{\text{term}}-C_{\text{term}}$ bond that closes the triazole cycle becomes equal to $N_{\text{term}}-C_{\text{int}}$ one.

The synthesis of the 1,5- triazole (see **Figure 3**, pathway **(b)**) in gas phase involves two activation barriers of 13.12 (TS1(b)) and 7.94 kcal/mol (TS2(b)), respectively. As in the previous case, the imaginary frequencies of 298. for TS1(b) and 181. cm^{-1} for TS2(b) result to be associated to the

initial and final phase of annulation. In toluene, the energies to be supplied are equal to 12.27 and 7.18 kcal/mol.

The intermediate INT(b) is obtained by an endothermic step and is located on the potential energy surface at 3.39 kcal/mol (0.41 kcal/mol in solvent) above the reactants. The exothermicity of the whole process is of 45.50 kcal/mol *in vacuo*. The analogous value, including the CPCM correction, becomes smaller by about 5 kcal/mol.

Values of N-C distances in **Figure 4** indicate that the 1,5- triazole is obtained when the azide terminal nitrogen binds the triple bond terminal carbon.

Because of the differences in the rate determining step barrier height, but also from a thermodynamic point of view, the formation of the 1,4- triazole appears to be favoured with respect to that of 1,5- isomer.

In **Figure 5** we report the reaction paths for the formation of 1,4- and 1,5- disubstituted triazoles starting from complex C.

1,4- triazole is formed after the clearing of two transition states TS1(a) and TS2(b) (see **Figure 5 (a)**) with imaginary frequency of 295. and 245. cm^{-1} , respectively. The crossing of the activation barriers entails an energetic expense of 13.71 and 5.47 kcal/mol in gas phase and 13.23 and 1.94 kcal/mol in toluene. The transition states are separated by the species INT(a), energetically much more stable than the other intermediates encountered until now in both media. The reasons for this stability are perhaps to be attributed to the major planarity of the formed ring that allows that a certain degree of conjugation be present. The trend followed by the N-C distances is that expected in order to reach the equilibrium value of 1.38 Å.

The obtaining of the 1,5-disubstituted product from stereoisomer C appears to be highly favourable because of a very low first barrier (see TS1(b) in **Figure 5 (b)**). In fact, the formation of the intermediate INT(b) is possible by supplying an amount of energy of only 2.99 kcal/mol, slightly higher in toluene (3.63 kcal/mol). To the folding of NNN valence angle corresponds an imaginary bending frequency of 81 cm^{-1} .

INT(b) compound was located at 11.48 kcal/mol (12.56 kcal/mol in solvent) below the reactants. The final step of the process leads quickly to the formation of the 1,5- triazole. In fact TS2(b) (imaginary frequency is 286. cm^{-1}) lies below the reactants asymptote meaning that it does not constitute a real barrier for the rest of the reaction. The exothermicity values associated with the process feel the effects of the differences in the B and C precursors energy.

On the basis of these results it is clear that the regioselectivity exhibited by the catalyst during the synthesis depends on the structural features of the complex that it forms with benzyl azide and phenylacetylene. Such complexes, as suggested by our computations, should present the azide

moiety coordinated to ruthenium through the terminal nitrogen. In this situation the attack to the triple bond terminal carbon, responsible for the formation of 1,5- disubstituted triazole, becomes kinetically favoured with respect to that of 1,4- regioisomer.

Conclusions

In this paper, a DFT analysis of the mechanism relating to the Huisgen-type cycloaddition of alkynes and organic azides is presented. On the basis of a previous experimental work, we investigated the features of the interaction between the dipole benzyl azide and the dipolarophile phenylacetylene in the presence of Cp*RuCl-based catalyst. The aim of our work was to elucidate the origin of the regioselectivity that leads to the unique formation of the 1,5-disubstituted triazole. The different steric disposition of the substituents around the metal in the complexes made up of reactants and catalyst gives rise to four stereoisomers of comparable energy. Among them, the two stereoisomers presenting the terminal azidic nitrogen free, that is B and C compounds, were found to attack triple bond carbons more easily. The potential energy surfaces corresponding to the formation of 1,4- and 1,5- triazoles were obtained for both stereoisomers. Exploring the PES and evaluating the activation barriers, we can conclude that the reaction takes place from stereoisomer C. In fact, the energetic features of the reaction profiles corresponding to complex B do not allow to individuate which of the two products is the favoured one.

In the case of stereoisomer C, on the contrary, the exclusive formation of the 1,5-disubstituted product is clearly indicated by the presence of a very low activation barrier of 2.99 kcal/mol (3.63 kcal/mol in toluene) that is decisive for the regioselective evolution of the process. In fact, the corresponding activation energy for the formation of the 1,4-disubstituted triazole, is about 10 kcal/mol higher.

Acknowledgements.

We gratefully acknowledge the University of Calabria for financial support.

References

- (1) H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004.
- (2) H. C. Kolb, K. B. Sharpless, *Drug Discov. Today* **2003**, *8*, 1128.
- (3) V. D. Bock, H. Hiemstra, J. H. van Maarseveen, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 51.
- (4) A. R. Katritzky, S. K. Singh, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 9077.

- (5) G. Molteni, A. Ponti, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2770.
- (6) D. Clarke, R. W. Mares, H. McNab, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1997**, *1*, 1799.
- (7) F. Himo, T. Lovell, R. Hilgraf, V. V. Rostovstev, L. Noodleman, K. B. Sharpless, V. V. Fokin, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 210.
- (8) L. Zhang, X. Chen, P. Xue, H. H. Y. Sun, I. D. Williams, K. B. Sharpless, V. V. Fokin, G. Jia, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15998.
- (9) (a) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785; (b) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098; (c) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 2155; (d) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 9173; (e) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- (10) Gaussian 03, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- (11) P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270.
- (12) P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 284.
- (13) P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299.
- (14) (a). V. Barone, M. Cossi, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 1995; (b). M. Cossi, N. Rega, G. Scalmani, V. Barone, *J. Comput. Chem.* **2003**, *24*, 669.
- (15) The Cp*₂RuCl system contains Ru^{II} coordinated to a methylated cyclopentadienyl ring and to a chlorine.

Scheme 1. Ru^{II}-Catalyzed Variant of 1,3 Dipolar Cycloaddition of Benzyl Azide and Phenylacetylene.

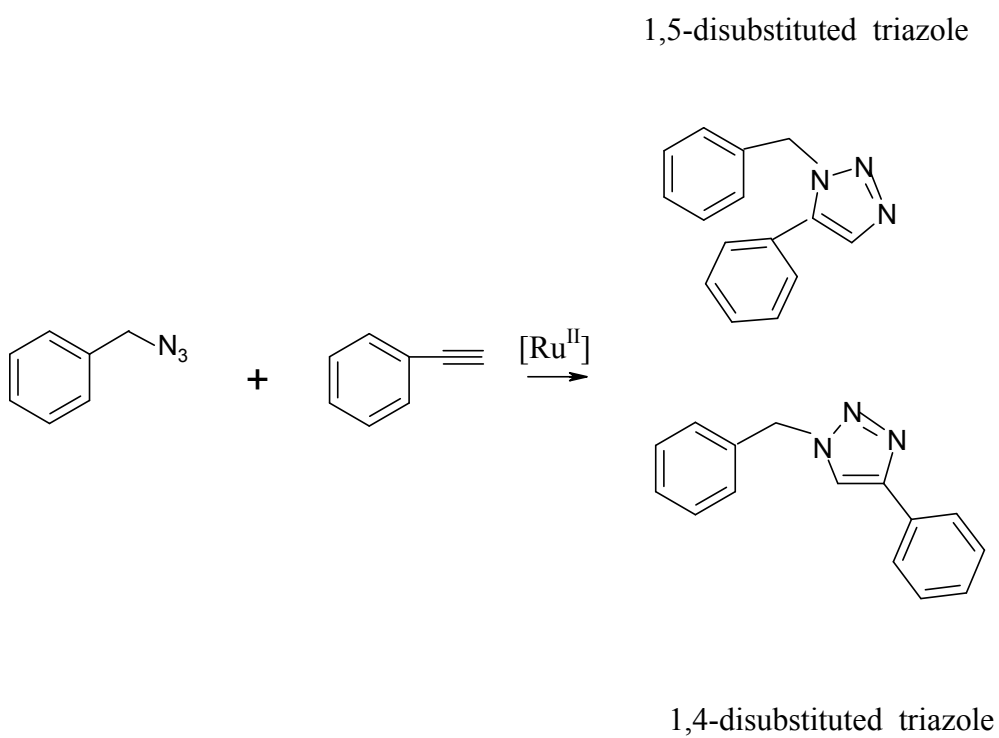
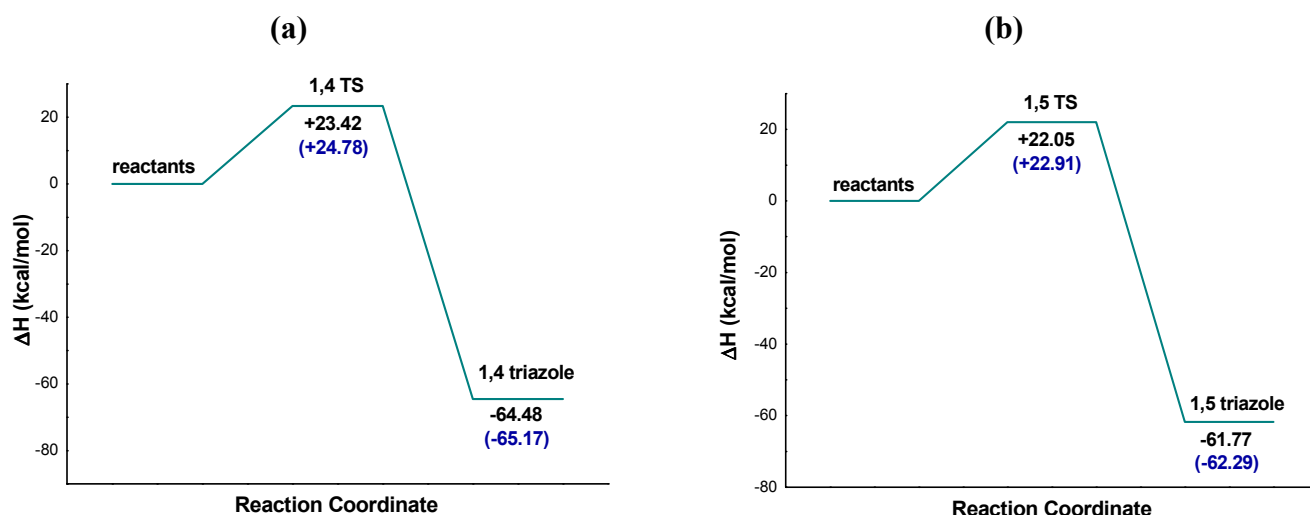


Figure 1. Huisgen 1,3-dipolar Cycloaddition of Benzyl Azide and Phenylacetylene: (a) Reaction Paths for the Synthesis of 1,2,3-Triazoles Obtained at B3LYP/6-311+G(2d, 2p)/LANL2DZ Level. Dashed Profile is Referred to 1,5- Triazole Path. Energy Values in Brackets Include the CPCM Toluene Effect. Stationary Points Structures are Given Below the Graphics, Together with N-C Distances (in Ångstrom) Involved in the Transition States (b).



(c)

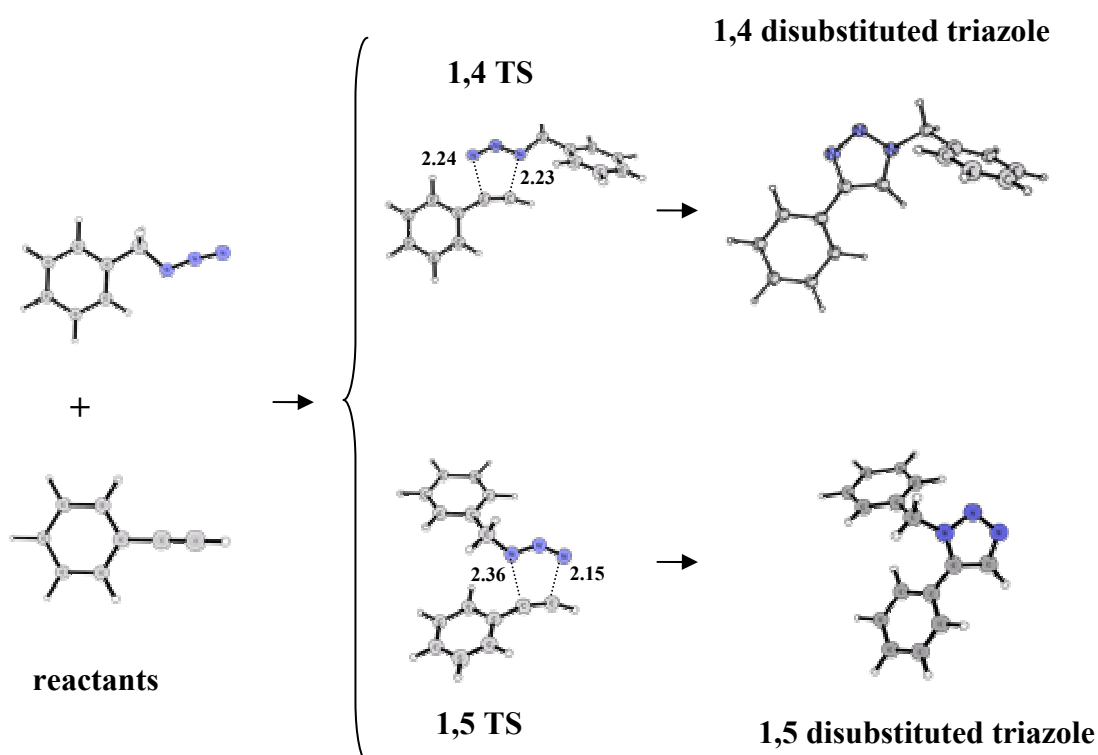


Figure 2. Optimized Structures of the Four Complexes Obtained from the Interaction Between Cp*RuCl-based Catalyst and Benzyl Azide and Phenylacetylene Reactants.

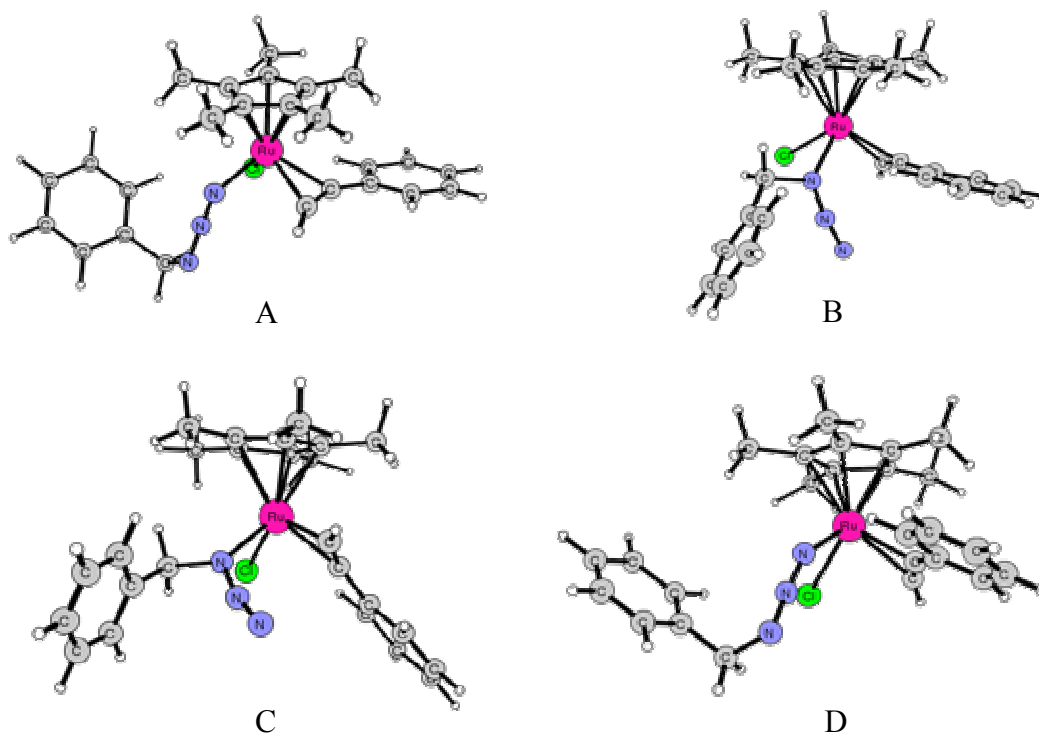


Table 1. Computed Energies in Gas Phase and Toluene for A, B, C and D Stereoisomers (Hartree Units) and *In Vacuo* Relative Energies (kcal/mol) Respect to The Most Stable Complex, D.

Stereoisomer	Energy (a.u.)		ΔE (kcal/mol)
	Gas phase	Toluene	Gas phase
A	-1688.177146	-1242.380093	0.68
B	-1688.176748	-1242.378926	0.93
C	-1688.176418	-1242.379539	1.14
D	-1688.178238	-1242.381804	0

Figure 3. Pathways for the Synthesis of (a) 1,4- and (b) 1,5- Triazoles from Stereoisomer B. Gas Phase and CPCM Energies (in brackets) are Reported.

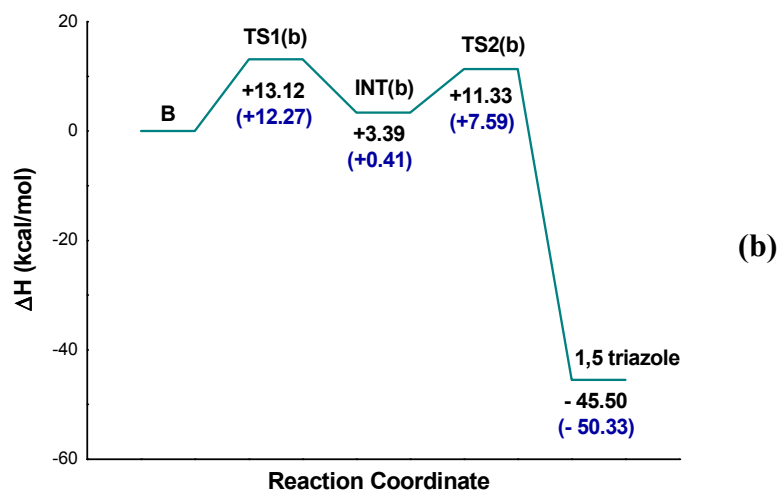
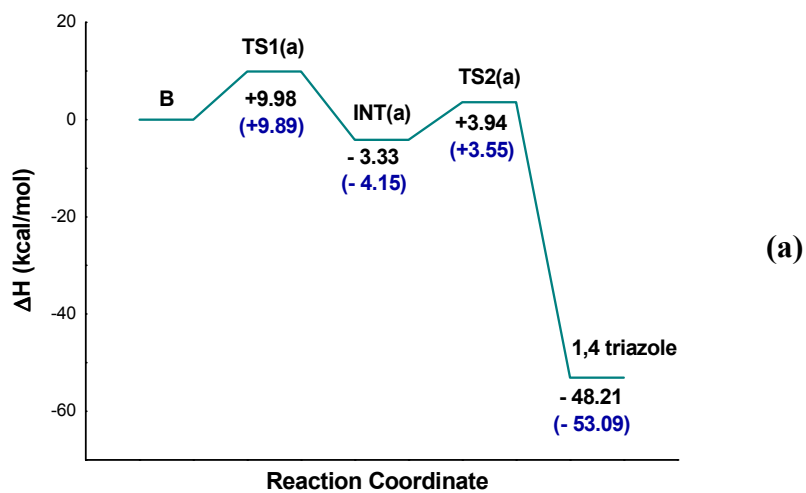
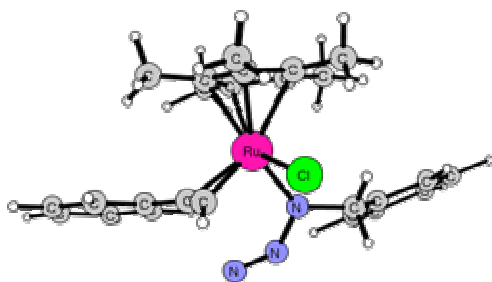


Figure 4. Optimized Structures of Transition States and Intermediates for Paths (a) and (b) from Stereoisomer B, given in **Figure 3**. Reported N-C Distances are given in Ångstrom.

Stereoisomer B

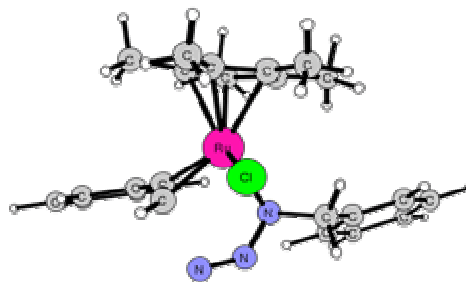
TS1(a)



$$N_{\text{term}}-C_{\text{int}} = 2.28$$

$$N_{\text{int}}-C_{\text{term}} = 2.93$$

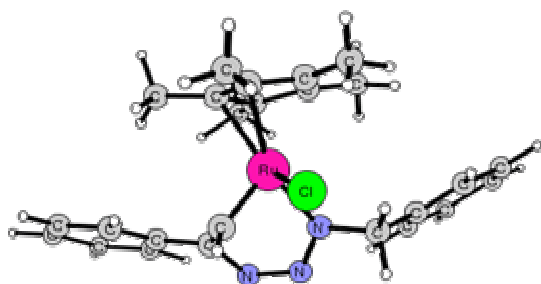
TS1(b)



$$N_{\text{term}}-C_{\text{term}} = 2.07$$

$$N_{\text{int}}-C_{\text{int}} = 2.90$$

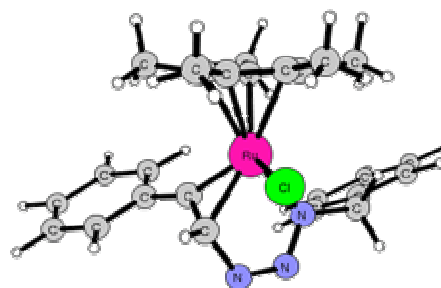
INT(a)



$$N_{\text{term}}-C_{\text{int}} = 1.40$$

$$N_{\text{int}}-C_{\text{term}} = 2.70$$

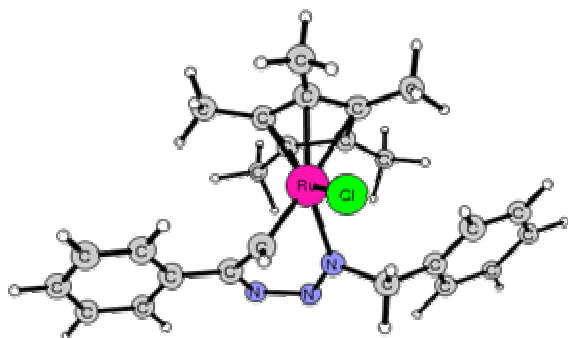
INT(b)



$$N_{\text{term}}-C_{\text{term}} = 1.48$$

$$N_{\text{int}}-C_{\text{int}} = 2.85$$

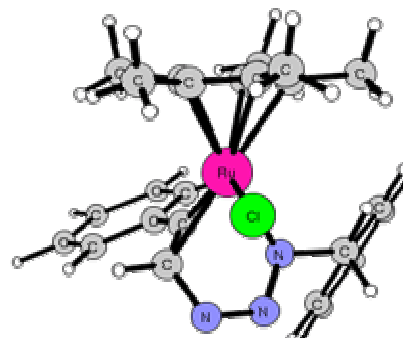
TS2(a)



$$N_{\text{term}}-C_{\text{int}} = 1.38$$

$$N_{\text{int}}-C_{\text{term}} = 2.12$$

TS2(b)



$$N_{\text{term}}-C_{\text{term}} = 1.44$$

$$N_{\text{int}}-C_{\text{int}} = 2.26$$

Figure 5. Pathways for the Synthesis of (a) 1,4- and (b) 1,5- Triazoles from Stereoisomer C. Gas Phase and CPCM Energies (in brackets) are Reported.

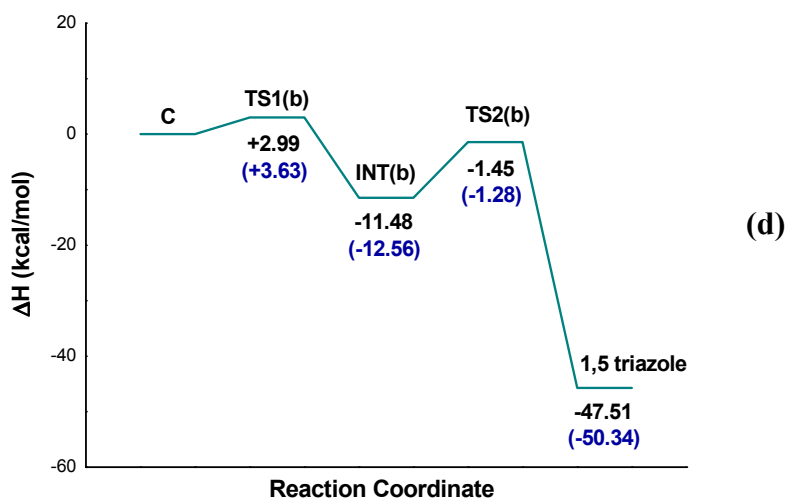
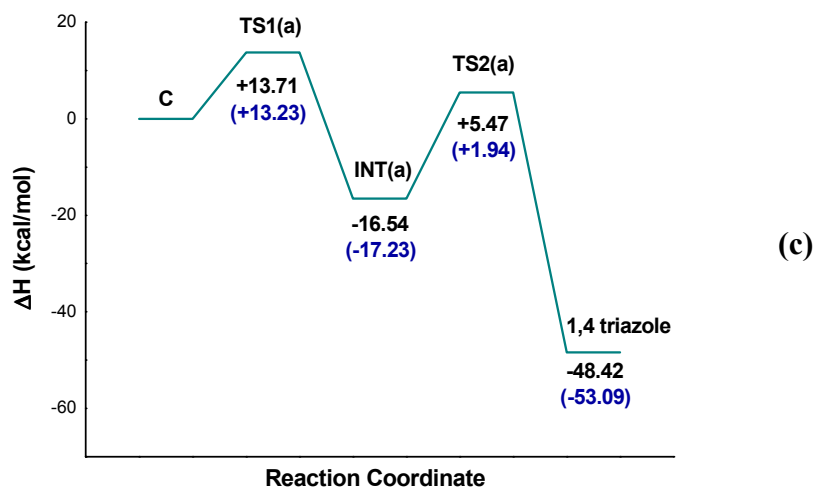
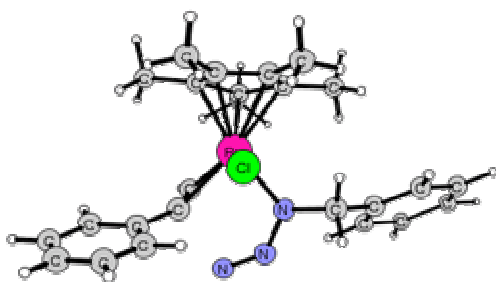


Figure 6. Optimized Structures of Transition States and Intermediates for Paths (d) and (e) from Stereoisomer C, given in **Figure 5**. Reported N-C Distances are given in Ångstrom.

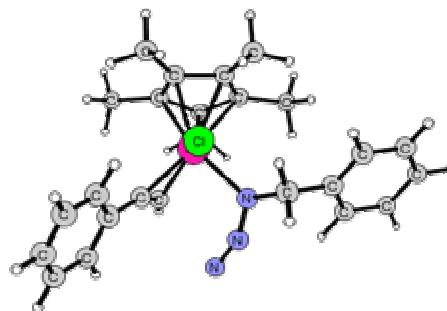
Stereoisomer C

TS1(a)



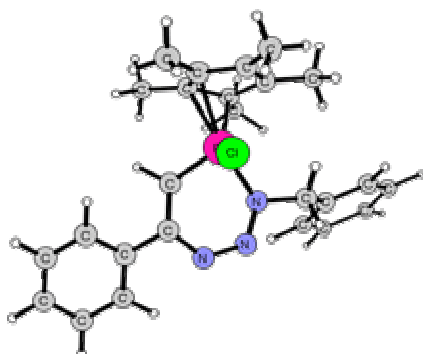
$$N_{\text{term}}-C_{\text{int}} = 2.05$$
$$N_{\text{int}}-C_{\text{term}} = 2.90$$

TS1(b)



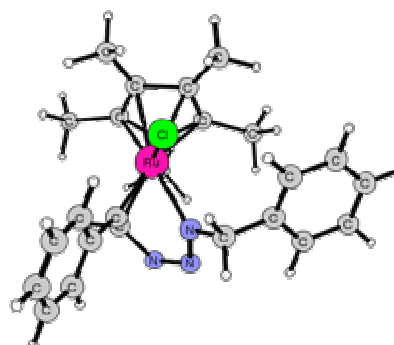
$$N_{\text{term}}-C_{\text{term}} = 2.66$$
$$N_{\text{int}}-C_{\text{int}} = 3.17$$

INT(a)



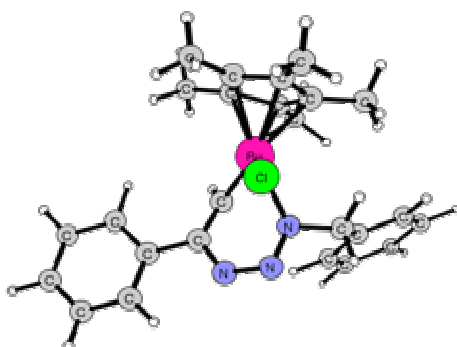
$$N_{\text{term}}-C_{\text{int}} = 1.37$$
$$N_{\text{int}}-C_{\text{term}} = 2.71$$

INT(b)



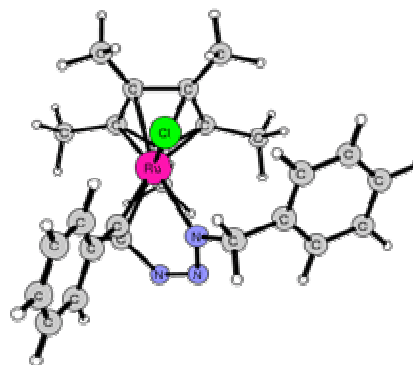
$$N_{\text{term}}-C_{\text{term}} = 1.46$$
$$N_{\text{int}}-C_{\text{int}} = 2.85$$

TS2(a)



$$N_{\text{term}}-C_{\text{int}} = 1.42$$
$$N_{\text{int}}-C_{\text{term}} = 2.19$$

TS2(b)



$$N_{\text{term}}-C_{\text{term}} = 1.47$$
$$N_{\text{int}}-C_{\text{int}} = 2.13$$

Ringraziamenti

Sono molte le persone che desidero ringraziare e che in modi diversi mi hanno sostenuto durante tutto il percorso triennale che ha consentito la realizzazione di questa tesi.

Vorrei ringraziare il prof. Nino Russo per avermi dato l'opportunità di lavorare in questi anni in un campo di ricerca che amo moltissimo ed al quale si dedica ogni giorno con ammirabile entusiasmo.

Un ringraziamento particolare va alla mia *supervisor*, la prof.ssa Marirosa Toscano, senza la quale non sarebbe stato possibile portare a termine questo lavoro. La ringrazio per la comprensione e la pazienza che ha dimostrato tutte le volte che mi sono cimentata in nuovi progetti e per avermi sempre aiutato nell'acquisizione di nuove conoscenze. Desidero inoltre ringraziarla per le parole che mi ha detto nei momenti difficili che ho vissuto e che mi sono state davvero di grande conforto... e per i consigli, che ho sempre apprezzato.

Grazie a Tiziana, per il suo affetto, la sua disponibilità e le nostre chiacchierate tra un calcolo e l'altro.

Grazie a Lia per la sua amicizia, per essere sempre molto premurosa con me e per le sue dimostrazioni di affetto che mi lasciano spesso senza parole.

Grazie a Donatella, con la quale in questi anni ho condiviso gioie e dolori, non solo all'università. La tua simpatia ed i tuoi sorrisi sono sempre una fonte di buon umore.

Grazie a Monica, Sandro e a tutti i miei colleghi per aver creato un ambiente di lavoro piacevole.

Thanks to Fahmi for our discussions about science, I learnt a lot under your supervision, you were a very nice boss and I really enjoyed the time I spent in your group. Thank you also for your great hospitality in Stockholm.

Thanks to all the other special people I met at KTH: Robin, Chen, Polina (and of course the sweet Monica), Freddy, Viviane (I really appreciated your hug when I left), Prakash, Elias, Johanna, Laban, Håkan and so on.

A special thanks to Kathrin, you made the difference for me in Stockholm, your friendship is a precious gift. Your company and our nights at the Opera were really important for me.

Thanks a lot to Emil for our lunch times and funny discussions, I appreciated them very much, you were a great friend with me. I am very grateful to Peter for his friendship, his patience when I did not understand English very well and for always being very nice with me.

Mille grazie a Luisa Lizzeri, per i bei momenti che abbiamo trascorso a Stoccolma (e dintorni!), per il suo aiuto concreto nelle piccole difficoltà quotidiane ed il suo sostegno. Ti sarò sempre grata per i nostri 'giri senza meta', le nostre domeniche a Gamla Stan, i pomeriggi a Skansen e tutti i *muffins* e i 'vaffla' che abbiamo condiviso. Da Ostermalmstorg a Birka, niente sarebbe stato lo stesso senza di te.

Grazie agli altri amici che ho incontrato a Bergshamra e che sono sempre stati straordinari con me: Marco, Ratna, Inge, Manuela, Paola, Carola, Shaokat e tutti gli altri. Non dimenticherò mai i festeggiamenti tra italiani (e non solo!) a Sergels Torg.

Sono infinitamente grata ai miei genitori, per la serenità che mi infondono ogni giorno, il loro insostituibile sostegno ed il loro ottimismo. Grazie a mia sorella Anna Lisa, per il suo affetto e per essere sempre dalla mia parte nei piccoli e grandi problemi quotidiani. Grazie ai miei nonni, che porto sempre dentro di me, e a tutta la mia famiglia...sono davvero fortunata ad essere circondata da persone come voi.

Grazie a Floria, per il suo affetto, la sua gioia ed i festeggiamenti ogni volta che raggiungo un traguardo, piccolo o grande che sia.

Grazie a Giuseppe... per essermi stato vicino in questi anni come nessun altro avrebbe potuto fare e per avermi costantemente sostenuta, in particolare nel periodo che ho trascorso in Svezia. I tuoi due viaggi a Stoccolma sono stati essenziali per me (da Bergshamra al Lappis), grazie per avermi dato molta forza prima di partire e per avermi fatto vivere questa esperienza nel migliore dei modi fin dall'inizio. Le nostre telefonate ed il tempo trascorso a *chattare* sono stati fondamentali per il mio stato d'animo nei momenti di fragilità. Grazie... per tutto quello che abbiamo condiviso e che divideremo.