



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

**ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΑΝΑΓΩΓΗΣ ΤΟΥ CO₂ ΜΕΣΩ
ΟΜΟΓΕΝΟΥΣ ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΙΚΗΣ
ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗΣ**

ΣΑΡΑΝΤΟΥ ΑΝΤΩΝΙΑ - ΓΕΩΡΓΙΑ

M.Sc. ΧΗΜΙΚΟΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2024

Αφιερώνεται στους δικούς μου ανθρώπους

που με κάνουν και χαμογελώ

ΓΙΑ ΤΗΝ ΚΡΙΣΗ ΤΗΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ ΤΗΣ ΥΠΟΨΗΦΙΑΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΟΣ κ. ΑΝΤΩΝΙΑΣ ΓΕΩΡΓΙΑΣ ΣΑΡΑΝΤΟΥ

ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΠΟΝΟΜΗ ΤΟΥ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΟΥ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΤΟΥ ΤΜΗΜΑΤΟΣ

ΧΗΜΕΙΑΣ ΤΟΥ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Η επταμελής εξεταστική επιτροπή όπως ορίστηκε σύμφωνα με την απόφαση της Γ.Σ.Ε.Σ. του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων (Συνεδρίαση υπ. αριθμ 1121/14-06-2024) για την κρίση της Διδακτορικής Διατριβής της κ. Αντωνίας -Γεωργίας Σαράντου του Αποστόλου, συνήλθε σε συνεδρίαση στην αίθουσα Χ2-097 του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων στις 1 Ιουλίου 2024 και ώρα 12:00 όπου παρακολούθησε τη δημόσια υποστήριξη της Διδακτορικής Διατριβής της υποψήφιας διδάκτορος κ. Αντωνίας Σαράντου με τίτλο:

‘Μελέτη της αναγωγής του CO₂ μέσω ομογενούς οξειδοαναγωγικής φωτοκατάλυσης’

Παρόντα με φυσική παρουσία ήταν τα τέσσερα (4) μέλη της εξεταστικής επιτροπής (κ.κ. Καθηγητές Α. Τσίπης, Σ. Χατζηκακού, Γ. Μαλανδρίνος και Ε. Μάνος) ενώ οι κ.κ. Καθηγητές Κ. Μήλιος, Θ. Σταματάτος και Δ. Τζέλη συμμετείχαν με τηλεδιάσκεψη.

Πριν την έναρξη της συνεδρίας ο Πρόεδρος της επιτροπής κ. Αθανάσιος Τσίπης, Καθηγητής ενημέρωσε τα μέλη για τη διαδικασία με βάση τις κείμενες διατάξεις. Η **κ. Αντωνία-Γεωργία Σαράντου** ανέπτυξε για περίπου 45 λεπτά τα κυριότερα αποτελέσματα της διατριβής της, απάντησε σε ερωτήσεις του ακροατηρίου και στη συνέχεια σε ερωτήματα της εξεταστικής επιτροπής.

Στη συνέχεια αποχώρησε η **κ. Αντωνία-Γεωργία Σαράντου** μαζί με το ακροατήριο, ενώ η επταμελής εξεταστική επιτροπή μετά από σύσκεψη και λεπτομερή συζήτηση έκρινε ότι η διατριβή είναι πρωτότυπη και συμβάλλει στην εξέλιξη της επιστήμης και έτσι αποφάσισε ομόφωνα να προτείνει στη Γ.Σ.Ε.Σ. του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων την αναγόρευση της **κ. Αντωνίας-Γεωργίας Σαράντου** σε διδάκτορα του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων και την απονομή του διδακτορικού διπλώματος με βαθμό **ΑΡΙΣΤΑ” (Δέκα – 10)**.

Ιωάννινα, 1 Ιουλίου 2024

Η Εξεταστική Επιτροπή

1. Αθανάσιος Τσίπης, Καθηγητής

Digitally signed by
ATHANASIOS TSIPIIS

Date: 2024.07.02

12:06:25 +03'00'

2. Σωτήριος Χατζηκακού, Καθηγητής

SOTIRIOS HADJIKAKOU SOTIRIOS HADJIKAKOU
02.07.2024 12:51

3. Κωνσταντίνος Μήλιος, Καθηγητής

Konstantino s Milios

Digitally signed by Konstantinos
Milios Date: 2024.07.03

09:37:51 +03'00'

4. Γεράσιμος Μαλανδρίνος, Καθηγητής

ΓΕΡΑΣΙΜΟΣ
ΜΑΛΑΝΔΡΙΝΟΣ

Digitally signed by
ΓΕΡΑΣΙΜΟΣ

ΜΑΛΑΝΔΡΙΝΟΣ

Date: 2024.07.03

10:31:30 +03'00'

5. Εμμανουήλ Μάνος, Καθηγητής

EMMANOUIL MANOS EMMANOUIL MANOS
03.07.2024 09:36

6. Θεοχάρης Σταματάτος, Καθηγητής

THEOCHARIS STAMATATOS
03/07/2024 09:32

7. Δήμητρα Τζέλη, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια

Digitally signed by Dimitra Tzeli
Date: 2024.07.03 09:49:02
+03'00'

Dimitra Tzeli

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

	ΠΡΟΛΟΓΟΣ	i
	ΠΕΡΙΛΗΨΗ	ii
	SUMMARY	iv
1	ΓΕΝΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	
1.1	Εισαγωγή	1
1.2	Δραστηριότητες που αυξάνουν τη συγκέντρωση του CO ₂ στην ατμόσφαιρα	3
1.2.1	Καύση ορυκτών καυσίμων	3
1.3	Τρόποι δέσμευσης του CO ₂	4
1.3.1	Διεργασίες κατά την προκαύση	5
1.3.1.1	Τεχνολογία Rectisol	5
1.3.1.2	Εκλεκτικές μεμβράνες CO ₂	6
1.3.1.2. α	Ανόργανες μεμβράνες	7
1.3.1.2.β	Οργανικές (πολυμερικές) μεμβράνες	8
1.3.1.3	Κρυογονικός διαχωρισμός	10
1.3.2	Διεργασίες κατά την καύση	11
1.3.3	Διεργασίες μετά την καύση	11
1.4	Μέθοδοι μετατροπής του CO ₂ σε CO, CH ₃ OH και HCOOH	12
1.4.1	Μέθοδοι μετατροπής του CO ₂ σε CO	13
1.4.2	Μέθοδοι μετατροπής του CO ₂ σε HCOOH	19
1.4.3	Μέθοδοι μετατροπής του CO ₂ σε CH ₃ OH	24
1.5	Φωτοκαταλυτική μετατροπή του CO ₂ σε CO	25
1.6	Ηλεκτροχημική μετατροπή του CO ₂ σε CO	28
1.6.1	Μέθοδος ηλεκτρόλυσης στερεού οξειδίου	29
1.6.2	Ηλεκτρόλυση τηγμένων ανθρακικών	30
1.6.3	Ηλεκτρόλυση σε χαμηλές θερμοκρασίες	32

1.7	Ηλεκτροχημική/φωτοχημική αναγωγή του CO ₂ που καταλύεται από σύμπλοκα μεταβατικών μετάλλων	34
1.8	Βασικές αρχές της υπολογιστικής κβαντικής χημείας	57
1.8.1	Βασικές αρχές και ορολογία των μεθόδων συναρτησιακής πυκνότητας (μέθοδοι DFT)	59
1.9	Εφαρμογές των υπολογιστικών πρωτοκόλλων της DFT	62
1.9.1	Πρόβλεψη των ενεργειών ενεργοποίησης και των μονοπατιών μιας αντίδρασης	63
1.9.2	Πληθυσμιακή ανάλυση. Ατομικά φορτία, τάξεις δεσμών	65
1.9.2.1	Πληθυσμιακή ανάλυση κατά Mulliken	66
1.9.2.2	Πληθυσμιακή ανάλυση φυσικών τροχιακών	66
1.9.2.3	Χρονο-εξαρτώμενοι υπολογισμοί DFT (TD-DFT)	68
1.10	Θεωρία συναρτησιακής πυκνότητας DFT (Density Functional Theory)	71
1.10.1	Οι κοινές συναρτησιακές από το 1964 έως σήμερα	77
1.10.2	Σύνολα βάσης	82
1.10.3	Πληθυσμιακή ανάλυση φυσικών τροχιακών δεσμών NBO	89
1.10.4	Ανάλυση κατάτμησης του φορτίου (Charge Decomposition Analysis,CDA)	90
1.11	Σκοπός και στόχοι	92
2	ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	93
2.1	Υπολογιστικές λεπτομέρειες	94
3	ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	96
3.1	ΜΕΛΕΤΗ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΥ ΚΥΚΛΟΥ ΑΝΑΓΩΓΗΣ ΤΟΥ CO₂ σε CO ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΟΚΤΑΕΔΡΙΚΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ Re(I)	97
3.1.1	Ανάλυση αποτελεσμάτων φωτοκαταλυτικού κύκλου χρησιμοποιώντας οκταεδρικά σύμπλοκα ρηνίου Re(I)	98
3.1.2	Φωτοφυσικές ιδιότητες	100
3.1.3	Δυναμικό αναγωγής διεγερμένης κατάστασης	101
3.1.4	Στάδια A1 και A2: Φωτοφυσική κατάλυση του [(en)(CO) ₃ ReCl]	103
3.1.5	Στάδιο B1: Εισαγωγή του CO ₂	105
3.1.6	Στάδιο αντίδρασης C	108

3.1.7	Στάδια αντίδρασης B1' και B1'': Δέσμευση του CO ₂	109
3.1.8	Στάδιο αντίδρασης B2	115
3.1.9	Στάδιο αντίδρασης B2': Εισαγωγή του CO ₂	117
3.1.10	Στάδιο αντίδρασης B2'': Δέσμευση του CO ₂	120
3.2	ΜΕΛΕΤΗ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΥ ΚΥΚΛΟΥ ΑΝΑΓΩΓΗΣ ΤΟΥ CO₂ σε CO ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΟΚΤΑΕΔΡΙΚΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΤΩΝ Ru(II) ΚΑΙ Os(II)	123
3.2.1	Ανάλυση αποτελεσμάτων καταλυτικού κύκλου χρησιμοποιώντας οκταεδρικά σύμπλοκα ρουθηνίου Ru (II) και οσμίου Os (II)	124
3.2.2	Αρχικό στάδιο της αντίδρασης	125
3.2.3	Φωτοφυσικές ιδιότητες	128
3.2.4	Δυναμικό οξειδοαναγωγής διεγερμένης κατάστασης	136
3.2.5	Καταλυτικός κύκλος	139
3.2.5.1	Μηχανισμός σχηματισμού συμπλόκου TEOA	139
3.2.5.1.1	Στάδιο σχηματισμού συμπλόκου TEOA	140
3.2.5.1.2	Στάδιο απελευθέρωσης του CO	148
3.2.5.2	Μηχανισμός συμπλόκου η^1 -CO ₂	150
3.3	ΜΕΛΕΤΗ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΥ ΚΥΚΛΟΥ ΑΝΑΓΩΓΗΣ ΤΟΥ CO₂ σε CO ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΕΠΙΠΕΔΩΝ ΤΕΤΡΑΓΩΝΙΚΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΛΕΥΚΟΧΡΥΣΟΥ	157
3.3.1	Ανάλυση καταλυτικού κύκλου χρησιμοποιώντας επίπεδα τετραγωνικά σύμπλοκα πλατίνας Pt (II)	158
3.3.2	Στάδιο αναγωγικής απόσβεσης	159
3.3.3	Φωτοφυσικές ιδιότητες/ Προσομοιωμένα φάσματα απορρόφησης	170
3.3.4	Δυναμικό οξειδοαναγωγής-Ηλεκτροχημεία διεγερμένης κατάστασης	191
3.3.5	Στάδιο καταλυτικού κύκλου	197
3.3.5.1	Το σύμπλοκο η^1 -CO ₂	197
3.3.5.2	Ενεργειακό προφίλ αντιδράσεων	205
4	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	214
5	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	221
	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	241

6	ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ	242

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διατριβή εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Ανόργανης Χημείας του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων κατά το χρονικό διάστημα 2020-2024 υπό την επίβλεψη του καθηγητή κ. Τσίπη Αθανάσιου. Μέλη της τριμελούς επιτροπής ορίστηκαν ο καθηγητής κ. Μήλιος Κωνσταντίνος και ο καθηγητής κ. Χατζηκακού Σωτήρης.

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω από καρδιάς τον επιβλέποντα καθηγητή μου, για τη διαρκή και συνεχή επιστημονική καθοδήγηση και στήριξη χωρίς την οποία δε θα ήταν δυνατή η ολοκλήρωση της διατριβής αυτής. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή κ. Μήλιο Κωνσταντίνο και τον καθηγητή κ. Χατζηκακού Σωτήρη για τις εύστοχες παρατηρήσεις τους κατά την εκπόνηση της διατριβής.

Τέλος, ευχαριστώ την οικογένειά μου για την ηθική υποστήριξη που μου προσέφερε σε όλη τη διάρκεια αυτού του τετραετούς ταξιδιού, κατά την εκπόνησης της διδακτορικής μου διατριβής.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ο μηχανισμός της αντίδρασης, για την φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO₂ σε CO που καταλύεται από τα οκταεδρικά σύμπλοκα [(en)(CO)₃X(Cl)] (όπου en = αιθυλενοδιαμίνη, X = Re(I), Ru(II), Os(II)) και τα επίπεδα τετραγωνικά σύμπλοκα Pt(II) με γενικό τύπο [Pt(5-R-dpb)X] (dpb = 1,3-δι(2-πυριδυλο)βενζολικό ανιόν, R = H, *N,N*-διμεθυλανιλίνη, θειοφαίνιο, διαζαβορινίνη, X = Cl-, Br-, I-, SCN-, CO₂CF₃), παρουσία τριαιθανολαμίνης R₃N (R = CH₂CH₂OH), (TEOA) σε διαλύτες DCM και DMF, μελετήθηκε σε βάθος με τη χρήση της υπολογιστικής μεθόδου DFT. Υπολογίστηκε η γεωμετρία όλων των ενδιάμεσων (Intermediates) και των μεταβατικών καταστάσεων (Transition States), τα ενεργειακά προφίλ και τα θερμοδυναμικά δεδομένα των καταλυτικών κύκλων, διάφορων πιθανών μονοπατιών της αντίδρασης αναγωγής του CO₂ σε CO με τα υπό μελέτη καταλυτικά συστήματα.

Η διαδικασία αναγωγής του CO₂ σε CO θεωρείται ότι εξελίσσεται σε δύο κύρια στάδια, το πρώτο του φωτοκαταλυτικού/αναγωγικού σταδίου και το δεύτερο του κύριου καταλυτικού κύκλου. Τα διάφορα μονοπάτια των αντιδράσεων που μελετήθηκαν, ξεκινούν με τα ενεργά ενδιάμεσα 17e⁻, [(en)M(CO)₃]⁺ (όπου M = Re, Ru, Os), [(en)Re(CO)₃]⁻, [(en)Re(CO)₂Cl]⁻ και [Pt(5-R-dpb)][·] (όπου dpb = 1,3-δι(2-πυριδυλο)βενζολικό ανιόν, R = H, *N,N*-διμεθυλανιλίνη, θειοφαίνιο, διαζαβορινίνη) που παράγονται από την τριπλή διεγερμένη κατάσταση, T₁ κατά την αναγωγική παρεμπόδιση της από την TEOA, η οποία δρα ως θυσιαζόμενος δότης ηλεκτρονίων ή τη φωτοδιάσπαση ενός υποκαταστάτη CO.

Το πρώτο στάδιο του κύριου καταλυτικού κύκλου που ερευνήθηκε περιλαμβάνει είτε την απευθείας δέσμευση του CO₂ πάνω στο μεταλλικό κέντρο είτε τον σχηματισμό της ανιονικής ρίζας TEOA- (R₂NCH₂CH₂O⁻). Στην τελευταία περίπτωση ένα μόριο CO₂ δεσμεύεται (εισέρχεται) στο δεσμό M-OCH₂CH₂NR₂ σχηματίζοντας έτσι σταθερά ενδιάμεσα. Στη συνέχεια ακολουθούν διαδοχικές πρωτονιώσεις (το TEOA δρα και ως δότης πρωτονίων), οι οποίες οδηγούν στην απελευθέρωση ενός ενδιάμεσου "ελεύθερου" από μέταλλο [R₂NCH₂CH₂OC(O)(OH)], το οποίο

ξεκινά έναν νέο και τελικό καταλυτικό κύκλο, που οδηγεί στο σχηματισμό CO ενώ παράλληλα αναγεννάτε η TEOA.

Στη δεύτερη πιθανή πορεία, το $17e^-$, καταλυτικά ενεργό ενδιάμεσο, $[(en)M(CO)_3]^+$ δεσμεύει ένα μόριο CO_2 , σχηματίζοντας το ενδιάμεσο $[(en)M(CO)_3(\eta^1-CO_2)]^{*+}$ (σύμπλοκο η^1-CO_2). Κατόπιν διαδοχικών πρωτονιώσεων και αναγωγών $2H^+/2e^-$, λαμβάνεται το προϊόν CO μαζί με την αναγέννηση του καταλυτικά ενεργού ενδιαμέσου $[(en)M(CO)_3]^+$. Η φύση του διαλύτη που χρησιμοποιήσαμε (DCM, DMF) δεν επηρεάζει σημαντικά τους υπό μελέτη μηχανισμούς αντίδρασης.

Κατά τη φωτοκαταλυτική αναγωγή του $CO_2 \rightarrow CO$ η οποία καταλύεται από τα επίπεδα τετραγωνικά σύμπλοκα $[Pt(5-R-dpb)X]$ (όπου $X = Cl^-, Br^-, I^-, SCN^-, CO_2CF_3$), το CO_2 δεσμεύεται απευθείας πάνω στο μεταλλικό κέντρο Pt(II) του ενεργού καταλυτικού ενδιαμέσου $[Pt(5-R-dpb)]^+$. Σε αντίθεση με τα οκταεδρικά σύμπλοκα του Re(I), Ru(II) και Os(II), κατά την καταλυτική αναγωγή του CO_2 σε CO με αυτά τα σύμπλοκα του Pt(II), δε γίνεται δέσμευση της TEOA στο μεταλλικό κέντρο, δεδομένου ότι το CO_2 δεσμεύεται απευθείας από το ενεργό ενδιάμεσο $[Pt(5-R-dpb)]^+$.

Τα προσομοιωμένα φάσματα απορρόφησης, των υπό εξέταση συμπλόκων, παρουσιάζουν ταινίες απορρόφησης μεταξύ 180 και 460 nm στην περιοχή του υπεριώδους-ορατού, UV-Vis. Η αναγωγική απόσβεση της κατάστασης T_1 των υπό μελέτη συμπλόκων αναμένεται να είναι ευνοϊκή, δεδομένου ότι τα υπολογιζόμενα δυναμικά οξειδοαναγωγής της διεγερμένης κατάστασης για την αντίδραση με τον θυσιαζόμενο δότη ηλεκτρονίων είναι θετικά. Τα δυναμικά οξειδοαναγωγής δείχνουν ότι η αναγωγική απόσβεση της διεγερμένης κατάστασης T_1 , είναι σημαντική για τη συνολική διαδικασία της φωτοκαταλυτικής αναγωγής, καθώς θα μπορούσε να ρυθμιστεί με κατάλληλες αλλαγές των pincer ligands $N^{\wedge}C^{\wedge}N$.

Η φύση του δεσμού M- CO_2 είναι ιδιαιτέρως πολύπλοκη και ο χαρακτήρας του είναι μια συνισταμένη ομοιοπολικών, υπερσυζυγιακών και ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων. Οι τελευταίες φαίνεται ότι είναι απωστικές ενώ παράλληλα έχουμε και ύπαρξη δεσμών H, που τις

αντισταθμίζουν ως ένα βαθμό. Ο κύριος καταλυτικός κύκλος, που είναι το δεύτερο στάδιο, εκτιμάται ότι είναι μια ευνοϊκή εξώθερμη διεργασία.

SUMMARY

The reaction mechanism for the photocatalytic reduction of CO₂ to CO catalyzed by the octahedral complexes [(en)(CO)₃X(Cl)] (en = ethylenediamine, X = Re(I), Ru(II), Os(II)) and the planar square complexes Pt(II) with the general formula [Pt(5-R-dpb)X] (dpb = 1,3-di(2-pyridyl)benzoyl anion, R = H, *N,N*-dimethylaniline, thiophene, diazaborinine, X = Cl⁻, Br⁻, -I⁻, -SCN⁻, -CO₂CF₃), in the presence of triethanolamine R₃N (R = CH₂CH₂OH), (TEOA) in DCM and/or DMF solvent, were studied in depth using the computational DFT method. The geometry of all intermediates and transition states, the energy profiles and thermodynamic data of the catalytic cycles of several possible pathways of the CO₂ to CO reduction reaction with the catalytic systems under study were calculated.

The CO₂ to CO reduction process is considered to proceed in two main steps, the first of the photocatalytic/reduction step and the second of the main catalytic cycle. The different reaction pathways studied start with the active intermediates 17e⁻, [(en)M(CO)₃]⁺ (where M = Re, Ru, Os), [(en)Re(CO)₃]⁻, [(en)Re(CO)₂Cl]⁻ and [Pt(5-R-dpb)]⁻ (where dpb = 1,3-di(2-pyridyl)benzoyl anion, R = H, *N,N*-dimethylaniline, thiophene, diazaborinine) produced by the triple excited state, T₁ upon reduction inhibition by TEOA, which acts as a sacrificial electron donor or photodissociation of a CO ligand.

The first step of the main catalytic cycle investigated involves either the direct binding of CO₂ onto the metal centre or the formation of the anionic radical TEOA⁻ (R₂NCH₂CH₂O⁻). In the latter case a CO₂ molecule binds (enters) the M-OCH₂CH₂NR₂ bond thus forming stable intermediates. This is followed by successive protonations (TEOA also acts as a proton donor), which lead to the release of a metal "free" intermediate [R₂NCH₂CH₂OC(O)(OH)], which initiates a new and final catalytic cycle, leading to the formation of CO while TEOA is regenerated.

In the second possible pathway, $17e^-$, a catalytically active intermediate, $[(en)M(CO)_3]^+$ binds a CO_2 molecule, forming the intermediate $[(en)M(CO)_3(\eta^1-CO_2)]^+$ (η^1-CO_2 complex). Following successive protonations and reductions of $2H^+/2e^-$, the CO product is obtained together with the regeneration of the catalytically active intermediate $[(en)M(CO)_3]^+$. The nature of the solvent used (DCM, DMF) does not significantly affect the reaction mechanisms under study.

During the photocatalytic reduction of $CO_2 \rightarrow CO$ catalyzed by the planar square complexes $[Pt(5-R-dpb)X]$ (where $X = -Cl^-, -Br^-, -I^-, -SCN^-, -CO_2CF_3$), CO_2 is directly captured onto the Pt(II) metal center of the active catalytic intermediate $[Pt(5-R-dpb)]^+$. In contrast to the octahedral complexes of Re(I), Ru(II) and Os(II), during the catalytic reduction of CO_2 to CO with these Pt(II) complexes, there is no binding of TEOA to the metal centre, since CO_2 is directly bound on the active intermediate $[Pt(5-R-dpb)]^+$.

The simulated absorption spectra, of the investigated complexes, exhibit strong bands, between 180 and 460 nm in the ultraviolet-visible, UV-Vis, region. The T_1 state reduction inhibition of the studied complexes is expected to be favorable, since the calculated redox potentials of the excited state for the reaction with the sacrificial electron donor are positive. The redox potentials reveal that the excited-state reduction inhibition T_1 , is important for the overall photocatalytic reduction process, as it could be tuned by appropriate changes in the N^+C^+N pincer ligand.

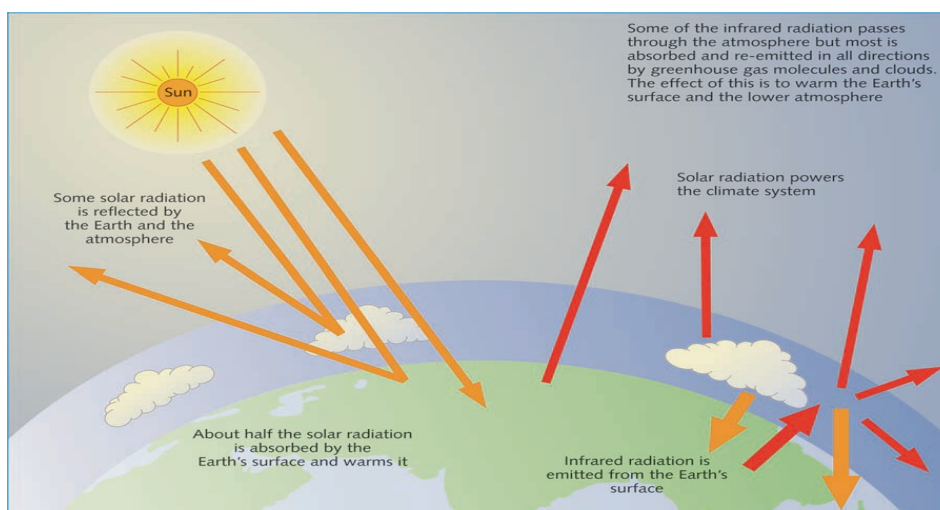
The nature of the $M-CO_2$ bond is particularly complex and its character is a composite of covalent, hyperconjugated and electrostatic interactions. The latter appear to be repulsive while at the same time we have the existence of H-bonds, which compensate them to a certain extent. The main catalytic cycle, which is the second stage, is estimated to be a favourable exergonic process.

1. ΓΕΝΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.1. Εισαγωγή

Ο ήλιος του ηλιακού μας συστήματος εκπέμπει ηλιακή ακτινοβολία προς τον πλανήτη γη, όπου ένα μέρος της απορροφάται από το σύστημα Γη-ατμόσφαιρα και το υπόλοιπο διαφεύγει στο διάστημα. Πιο συγκεκριμένα, σε ποσοστό 70% η ηλιακή ακτινοβολία απορροφάται, σε ποσοστό περίπου 50% από τους ωκεανούς, ενώ το υπόλοιπο 20% απορροφάται κυρίως από την ατμόσφαιρα και λιγότερο από τα νέφη. Σε ποσοστό 30% η ηλιακή ακτινοβολία ανακλάται προς το διάστημα κυρίως από την ατμόσφαιρα και σε μικρότερο ποσοστό από τα νέφη και την επιφάνεια της γης.

Εξαιτίας του φαινομένου της απορρόφησης της ηλιακής ακτινοβολίας, η γη θερμαίνεται και είναι ένας φιλόξενος τόπος για τη δημιουργία και την ανάπτυξη ζωής. Η θερμότητα αυτή με τη μορφή θερμικής ακτινοβολίας εκπέμπεται από τη γη, η οποία λειτουργεί ποια ως πηγή. Η ατμόσφαιρα με τη σειρά της εξαιτίας των σωματιδίων που φέρει χαρακτηρίζεται από μεγάλη αδιαφάνεια στα μεγάλα μήκη κύματος και έτσι απορροφά τη θερμική ακτινοβολία σε ποσοστό περίπου 70%. Στη συνέχεια επανεκπέμπει τη θερμική ακτινοβολία με μεγάλα μήκη κύματος και μέρος αυτής επιστρέφει και πάλι στην επιφάνεια της γης, προκαλώντας περισσότερη αύξηση της θερμοκρασίας στην επιφάνειά της. Το φαινόμενο αυτό χαρακτηρίζεται ως φαινόμενο του θερμοκηπίου και εξαιτίας του η επιφάνεια της γης έχει μέση θερμοκρασία περίπου 15 °C.¹



Εικόνα 1. Σχηματική αναπαράσταση του φαινομένου του θερμοκηπίου.

Σοβαρός κίνδυνος και απειλή για τη ζωή μπορεί να θεωρηθεί η αύξηση των αερίων του θερμοκηπίου, καθώς αυτή έχει ως αποτέλεσμα η ατμόσφαιρα να γίνεται όλο και λιγότερο

διαπερατή στη θερμική ακτινοβολία που εκπέμπει η γη. Το γεγονός αυτό σημαίνει ότι όλο και περισσότερη θερμική ακτινοβολία θα επιστρέφει πίσω στη γη καθώς δεν θα υπάρχει διέξοδος μέσω της ατμόσφαιρας και η θερμοκρασία στην επιφάνειά της ολοένα και θα αυξάνεται. Το κλίμα εξαιτίας της συνεχόμενης αύξησης της θερμοκρασίας αλλάζει διαρκώς, όλο και πιο βίαια καιρικά φαινόμενα παρατηρούνται ενώ δεκάδες είδη κινδυνεύουν με εξαφάνιση.²

Η πρώτη οικουμενική και νομικά δεσμευτική παγκόσμια συμφωνία για το κλίμα κυρώθηκε στις 5 Οκτωβρίου του 2016 από την Ευρωπαϊκή Ένωση και υπογράφηκε στις 22 Απριλίου του 2016, γνωστή ως Συμφωνία του Παρισιού για την κλιματική αλλαγή. Η Συμφωνία του Παρισιού έχει ως απώτερο στόχο την μακροπρόθεσμη σταθεροποίηση της θερμοκρασίας σε παγκόσμιο επίπεδο σε επίπεδα κάτω των 2 βαθμών Κελσίου ($^{\circ}\text{C}$) σε σχέση με τα προβιομηχανικά επίπεδα για να μειωθούν οι κίνδυνοι και οι επιπτώσεις της κλιματικής αλλαγής. Το Ευρωπαϊκό συμβούλιο όρισε ως δεσμευτικό στόχο την μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου σε ποσοστό τουλάχιστον 55% έως το 2030 συγκριτικά με τα επίπεδα του 1990, ενώ πιο μακροχρόνια οι χώρες της ΕΕ συμφώνησαν πως η ΕΕ θα γίνει η πρώτη κλιματικά ουδέτερη οικονομία και κοινωνία έως το 2050. Η συμφωνία λοιπόν του Παρισιού είναι ένα παγκόσμιο σχέδιο δράσης για τον περιορισμό του φαινομένου του θερμοκηπίου και της υπερθέρμανσης του πλανήτη, ενώ παράλληλα αποτελεί μέρος της σύμβασης των Ηνωμένων Εθνών για την κλιματική αλλαγή (UNFCCC).³

Το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα αέρια του θερμοκηπίου που συμβάλλει στην ενίσχυση του φαινομένου αυτού στον πλανήτη μας. Τα κυριότερα αέρια του θερμοκηπίου είναι τα εξής: το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), οι υδρατμοί (H_2O), το μεθάνιο (CH_4), το όζον (O_3) το διοξείδιο του αζώτου (N_2O) και οι χλωροφθοράνθρακες (CFC). Από τα αέρια αυτά του θερμοκηπίου, ιδιαίτερα οι υδρατμοί και το διοξείδιο του άνθρακα παίζουν καθοριστικό ρόλο στη ρύθμιση της θερμοκρασίας της επιφάνειας της γης και της ατμόσφαιράς της. Στην περίπτωση που τα αέρια του θερμοκηπίου δεν υπήρχαν στην ατμόσφαιρα της γης, τότε η μέση θερμοκρασία που θα επικρατούσε στην επιφάνειά της θα άγγιζε τους -19°C και η γη θα ήταν ένας παγωμένος, άψυχος και αφιλόξενος για τη ζωή πλανήτης, αντί των 15°C που επικρατεί σήμερα.⁴

1.2. Δραστηριότητες που αυξάνουν τη συγκέντρωση του CO₂ στην ατμόσφαιρα

Το πρόβλημα της παγκόσμιας υπερθέρμανσης χρονολογείται πολύ πριν τη βιομηχανική επανάσταση. Μεταξύ των πολλών ανθρώπινων δραστηριοτήτων που παράγουν αέρια του θερμοκηπίου, η καύση για παραγωγή ενέργειας αντιπροσωπεύει μακράν τη μεγαλύτερη πηγή εκπομπών. Η ενέργεια αντιπροσωπεύει πάνω από το 80% της συνολικής εκπομπής αερίων του θερμοκηπίου που οφείλονται σε ανθρωπογενή δραστηριότητα. Εκπομπές προκύπτουν από την παραγωγή, τον μετασχηματισμό, τον χειρισμό και την κατανάλωση όλων των ειδών ενεργειακών εμπορευμάτων. Μικρότερο ποσοστό στην ανθρωπογενή δραστηριότητα, εκπομπής αερίων του θερμοκηπίου, κατέχουν η γεωργία, η κτηνοτροφία καθώς και κάποιες βιομηχανικές διεργασίες που δεν σχετίζονται με την ενέργεια και παράγουν εκτός από το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂), μεθάνιο (CH₄), οξείδια του αζώτου (N₂O) και φθοριούχα αέρια.⁵ Το CO₂, αν και δεν αποτελεί πρωτογενές αέριο του θερμοκηπίου, εντούτοις έχει σημαντική συμβολή στην υπερθέρμανση του πλανήτη. Το 2012 οι παγκόσμιες εκπομπές σε CO₂, οι οποίες προέρχονται κυρίως από την καύση ορυκτών καυσίμων έφτασαν συνολικά τους 34.5 δισεκατομμύρια τόνους.⁶

1.2.1. Καύση ορυκτών καυσίμων

Η καύση ορυκτών καυσίμων είναι η κυριότερη πηγή έκλυσης διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) στην ατμόσφαιρα από την ανθρωπογενή δραστηριότητα. Στον ανθρώπινο παράγοντα και πιο συγκεκριμένα στην καύση για παραγωγή ενέργειας οφείλεται το 80% της συγκέντρωσης των αερίων του θερμοκηπίου στην ατμόσφαιρα. Ο ενεργειακός τομέας σε έναν μεγάλο βαθμό στηρίζεται στην άμεση καύση καυσίμων, διαδικασία που οδηγεί με τη σειρά της σε μεγάλες εκπομπές CO₂. Το CO₂ χαρακτηρίζεται ως υποπροϊόν καύσης και προκύπτει από την οξείδωση του άνθρακα στα καύσιμα (σε συνθήκες τέλει καύσης, όλη η ποσότητα του άνθρακα μετατρέπεται εξ' ολοκλήρου σε CO₂).

Η σταθερά αυξανόμενη συγκέντρωση του CO₂ στην ατμόσφαιρα αποτελεί πλέον ένα υπαρκτό πρόβλημα. Οι εκπομπές CO₂ από τη μαζική κατανάλωση ορυκτών καυσίμων ευθύνονται σε μεγάλο βαθμό για την παγκόσμια κλιματική αλλαγή: αύξηση της συγκέντρωσης CO₂ στην ατμόσφαιρα προκαλεί υπερθέρμανση του πλανήτη καθώς επίσης και οξίνιση των ωκεανών από την πρόσληψη ατμοσφαιρικού CO₂.⁷

Η παγκόσμια οικονομική σταθερότητα και ανάπτυξη απαιτεί ενέργεια. Η συνολική προμήθεια πρωτογενούς ενέργειας σε παγκόσμιο επίπεδο διπλασιάστηκε μεταξύ του 1971 και 2004, βασιζόμενη κυρίως στα ορυκτά καύσιμα. Παρά την ανάπτυξη της πυρηνικής και υδροηλεκτρικής ενέργειας, ενέργειες οι οποίες είναι φιλικές προς το περιβάλλον που δεν παράγουν αέρια υπεύθυνα για την ενίσχυση του φαινομένου του θερμοκηπίου, εν τούτοις τα ορυκτά καύσιμα έχουν εδραιώσει τη θέση τους και έχουν διατηρήσει τα μερίδιά τους στον παγκόσμιο ενεργειακό εφοδιασμό στη διάρκεια των τελευταίων 35 ετών. Το κάρβουνο αντιπροσωπεύει το 40% των παγκόσμιων εκπομπών CO₂, εξαιτίας της μεγάλης περιεκτικότητάς του σε άνθρακα ανά μονάδα ενέργειας που απελευθερώνεται.⁵

1.3 Τρόποι δέσμευσης του CO₂

Οι αυξανόμενες ανάγκες του ανθρώπου για ενέργεια, οδηγούν στο δυσοίωνα συμπέρασμα ότι οι εκπομπές σε CO₂ δεν θα μείνουν στάσιμες, αλλά θα αυξηθούν ακόμη περισσότερο. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η επιστημονική κοινότητα να επικεντρώνεται στο πως η αφθονία του CO₂ θα χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή υλικών με εμπορικό ενδιαφέρον. Μόλις το 1% της συνολικής αφθονίας του CO₂ χρησιμοποιείται σήμερα για χημική σύνθεση, γεγονός που αποδίδεται κυρίως στη χημική του αδράνεια (έχει εξαιρετικά οξειδωμένη φύση) αλλά και στο γεγονός ότι η δέσμευση και η αποθήκευση του CO₂ είναι μια ακριβή διαδικασία.⁸

Το φιλτράρισμα του διοξειδίου του άνθρακα CO₂ από τις καπνοδόχους των εργοστασίων χαλυβουργίας, διυλιστηρίων, παραγωγής λιγνίτη και άλλων μονάδων της βαριάς βιομηχανίας αν και είναι απαραίτητο, είναι αρκετά δαπανηρό για να ενταχθεί στην παραγωγική τους διαδικασία.⁵ Παρακάτω θα παρουσιαστούν ορισμένες τεχνολογίες δέσμευσης του διοξειδίου του άνθρακα CO₂.

1.3.1. Διεργασίες κατά την προκαύση

Οι τεχνολογίες προκαύσης χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες:

- A) Τη φυσική απορρόφηση του διοξειδίου του άνθρακα CO₂ στηριζόμενη στη διαδικασία Rectisol
- B) Τις μεμβράνες με ικανότητα εκλεκτικής δέσμευσης του διοξειδίου του άνθρακα CO₂
- Γ) Τη δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα CO₂ σε χαμηλές θερμοκρασίες ⁹

1.3.1.1 Τεχνολογία Rectisol

Μια από τις πιο υποσχόμενες στρατηγικές για τη δέσμευση CO₂ από σταθμούς ηλεκτροπαραγωγής που βασίζονται σε ορυκτά καύσιμα είναι η δέσμευσή του πριν από την καύση, όπου τα ορυκτά καύσιμα μετασχηματίζονται σε αέριο σύνθεσης που περιλαμβάνει κυρίως υδρογόνο και μονοξείδιο του άνθρακα (CO). Η κοινή επιλογή/τεχνολογία για την παραγωγή του αέριο σύνθεσης είναι το IGCC (integrated gasification combined cycle), το οποίο βασίζεται στην αεριοποίηση του άνθρακα σε υψηλές πιέσεις και θερμοκρασίες με οξυγόνο και ατμό ως παράγοντες αεριοποίησης. Το αέριο σύνθεσης (CO, CO₂ και H₂) μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή ενέργειας μέσω του συνδυασμένου κύκλου ή για την σύνθεση μιας σειράς χημικών ουσιών, όπως οι αντιδράσεις Fischer-Tropsch και η αμμωνία.¹⁰

Η δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα CO₂ στηριζόμενη σε τεχνολογία διαλύτη και η απομάκρυνση του υδρόθειου (H₂S) μπορεί να επιτευχθεί από τη χρήση διάφορων διαλυτών (τεχνολογία Rectisol, Selexol, Purisol κα.). Στις βιομηχανίες παραγωγής ρεύματος με πρώτη ύλη το λιγνίτη, οι πιο κοινές τεχνολογίες είναι αυτή του Selexol και του Rectisol (διαλύτης μεθανόλης). Ο όρος Rectisol αποτελεί την εμπορική ονομασία μιας διεργασίας για την απομάκρυνση όξινων αερίων με χρήση μεθανόλης όπως το υδρόθειο (H₂S) και το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) από τα

αέρια τροφοδοσίας. Το αέριο τροφοδοσίας που είναι πλούσιο σε CO_2 έρχεται σε επαφή με ένα απορροφητικό μέσο, το οποίο στην περίπτωση της Rectisol είναι υγρός διαλύτης και πιο συγκεκριμένα η μεθανόλη που παρουσιάζει εκλεκτική απορροφητικότητα. Η διαλυτότητα του διοξειδίου του άνθρακα CO_2 στην μεθανόλη μπορεί να αυξηθεί αν μεταβληθούν δύο παράγοντες, να αυξηθεί η πίεση ή να μειωθεί η θερμοκρασία. Η μεθανόλη στέλνεται σε ξεχωριστή μονάδα, όπου επικρατούν συνθήκες για τον διαχωρισμό του δεσμευμένου CO_2 . Στην συνέχεια η μεθανόλη συμπληρώνεται με νέα ποσότητα για να αντικαταστήσει τη χαμένη ποσότητα και στέλνεται πάλι πίσω για νέα απορρόφηση CO_2 , κλείνοντας έτσι τον κύκλο.¹¹

Απομακρύνοντας αυτά τα αέρια, το μίγμα που διοχετεύεται για την διαδικασία της καύσης είναι αποδοτικότερο συγκριτικά με πριν. Η διεργασία Rectisol χρησιμοποιείται πολύ συχνά στην περίπτωση που υπάρχει αέριο σύνθεσης (μίγμα υδρογόνου και μονοξειδίου του άνθρακα σε διάφορες αναλογίες) το οποίο παράγεται από την αεριοποίηση βαρέων υδρογονανθράκων. Η μεθανόλη ως διαλύτης έχει την ικανότητα να απομακρύνει σε ικανοποιητικό βαθμό τα ίχνη ρύπων όπως ο υδράργυρος, η αμμωνία και το υδροκυάνιο τα οποία βρίσκονται στο αέριο σύνθεσης. Το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) διαχωρίζεται κατά την αναγέννηση του διαλύτη μεθανόλης.

Η διεργασία της Rectisol χωρίζεται σε τέσσερα στάδια:

- i. Καθαρισμός του αερίου σύνθεσης με απορρόφηση CO_2 και H_2S
- ii. Ανάκτηση μονοξειδίου του άνθρακα (CO) και υδρογόνου (H_2) από τη στήλη μεθανόλης
- iii. Ανάκτηση καθαρού διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) από τη στήλη μεθανόλης
- iv. Αναγέννηση της μεθανόλης¹²

Η τεχνολογία Rectisol παρουσιάζει αρκετά πλεονεκτήματα όταν συγκρίνεται με άλλους ανταγωνιστικούς διαλύτες. Μερικά από τα πλεονεκτήματά της είναι: η μεγάλη ικανότητα απορρόφησης, η μεγαλύτερη θερμική αντοχή και χημική σταθερότητα, ότι δεν αφρίζει, ότι παρουσιάζει ελάχιστη διάβρωση και χαμηλή απώλεια αερίου υδρογόνου από το σύστημα. Παρ' όλα τα προτερήματά της εμφανίζει και κάποια μειονεκτήματα όπως: η υψηλότερη απαίτηση ενέργειας, η χαμηλότερη εκλεκτικότητα ανάμεσα στο H_2S και το CO_2 , οι θερμοκρασίες λειτουργίας υπό το μηδέν και οι υψηλότερες απώλειες διαλύτη.¹³

1.3.1.2 Εκλεκτικές μεμβράνες CO₂

Οι επιλεκτικές πολυμερείς μεμβράνες αποτελούνται από υλικά ειδικά κατασκευασμένα με απώτερο σκοπό τη διέλευση συγκεκριμένων μορίων μέσα από αυτές, στηριζόμενες στον μηχανισμό της διάχυσης διαλύματος. Η εκλεκτικότητα που εμφανίζουν εξαρτώνται άμεσα από το υλικό κατασκευής τους, τη ροή των αερίων που βρίσκονται εκατέρωθεν της μεμβράνης και την διαφορά πίεσης που επικρατεί στις δύο μεριές. Το διεισδυτικό αέριο διαλύεται στο πολυμερές στην πλευρά τροφοδοσίας, έπειτα διαχέεται κατά μήκος της μεμβράνης και στη συνέχεια εκροφάται στο διήθημα. Οι μεμβράνες για το διοξείδιο του άνθρακα προτιμάται να χρησιμοποιούνται σε σχετικά υψηλές μερικές πιέσεις καθώς για τη δημιουργία δυναμικού ικανού να ωθήσει τη μεταφορά του διοξειδίου του άνθρακα απαιτείται η μερική πίεση από την άλλη μεριά της μεμβράνης να είναι όσο το δυνατόν χαμηλότερη.¹⁴

Οι μεμβράνες ανάλογα με το υλικό κατασκευής τους μπορούν να χωριστούν σε ανόργανες (άνθρακας, ζεόλιθος, κεραμικές κα.) ή οργανικές (πυκνά πολυμερή).

1.3.1.2.α Ανόργανες μεμβράνες

Οι ανόργανες μικροπορώδεις μεμβράνες έχουν αποκτήσει σημαντικό ερευνητικό ενδιαφέρον τόσο σε πειραματική κλίμακα όσο και στην εφαρμογή τους σε βιομηχανικό επίπεδο. Οι πορώδεις ανόργανες μεμβράνες μπορούν να γίνουν εκλεκτικές ως προς το CO₂ είτε με επιφανειακή διάχυση είτε με τριχοειδή συμπίκνωση. Στην τριχοειδή συμπίκνωση, οι χαμηλές πιέσεις ατμών προκαλούν μερική συμπίκνωση του αερίου μέσα στους πόρους, με αποτέλεσμα την ταχύτερη διάχυση.¹⁵

Η μεμβράνη του ζεόλιθου θεωρείται πολλά υποσχόμενη υποψήφια για το διαχωρισμό του CO₂ από το αέριο σύνθεσης, το φυσικό αέριο και το βιοαέριο εξαιτίας της θερμικής και χημικής σταθερότητας που εμφανίζει. Οι ζεολιθικές μεμβράνες αποτελούνται από κρυσταλλικά μικροπορώδη υλικά και ανάλογα με τον τύπο της ζεολιθικής μεμβράνης μπορούν αντίστοιχα να χρησιμοποιηθούν για τον διαχωρισμό διαφόρων αερίων σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών. Εμφανίζουν μεγαλύτερη σταθερότητα συγκριτικά με τις άλλες ανόργανες μεμβράνες εξαιτίας του

γεγονότος πως οι μεμβράνες ζεόλιθου είναι κρυσταλλικές και όχι άμορφα υλικά, όμως έχει παρατηρηθεί να εμφανίζουν μικρότερες τιμές εκλεκτικότητας και διαπερατότητας.¹⁶

Ο διαχωρισμός του CO₂ βασίζεται στην προτίμηση προσρόφησης και διάχυση του CO₂, η οποία εμποδίζει την διείσδυση άλλων αερίων. Ωστόσο, έρευνες σε συνθήκες αερίου σύνθεσης έχουν δείξει πως παρουσία μονοξειδίου του άνθρακα (CO) και υδρόθειου (H₂S) μειώνεται η διαπερατότητα του διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) και η CO₂/H₂ εκλεκτικότητα λόγω της ανταγωνιστικής προσρόφησης στην επιφάνεια της μεμβράνης. Μεγάλο τους μειονέκτημα είναι η δυσκολία που συναντάται στην δημιουργία μεγάλης επιφάνειας μεμβρανών δίχως την ύπαρξη ατελειών.¹⁷

Οι μεμβράνες του διοξειδίου του πυριτίου (SiO₂) ή αλλιώς κεραμικές μεμβράνες, οι οποίες εκπροσωπούνται κυρίως από τις μικροπορώδεις μεμβράνες πυριτίας, μόνο σε ορισμένες περιπτώσεις είναι πιο εκλεκτικές στο διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) όπου μπορεί κατά προτίμηση να προσροφάτε στα τοιχώματα των πόρων πυριτίου και να εμποδίζει τη διείσδυση άλλων αερίων. Για να επιτευχθεί το γεγονός αυτό, εξετάζεται η τροποποίηση των δικτύων των πόρων του πυριτίου με λειτουργικές ομάδες αμίνης η οποία θεωρείται μια αποτελεσματική μέθοδος για τη βελτίωση της εκλεκτικότητας του διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) συγκριτικά με μια καθαρή πυριτική μεμβράνη¹⁵

Οι μεμβράνες άνθρακα είναι μικροπορώδεις μεμβράνες οι οποίες έχουν μελετηθεί για τον διαχωρισμό πολλών ζευγών αερίων όπου τα αέρια παρουσιάζουν μεγάλη διαφορά στο μέγεθός τους. Έχουν διερευνηθεί και εκτενώς για τον διαχωρισμό του διοξειδίου του άνθρακα (CO₂). Οι πορώδεις μεμβράνες άνθρακα που παρουσιάζουν μηχανισμό μοριακού κοσκίνου μπορούν να εφαρμοστούν για το διαχωρισμό του CO₂ από το άζωτο (N₂) ή το μεθάνιο (CH₄). Οι μεμβράνες άνθρακα παρουσιάζουν καλύτερη εκλεκτικότητα στον διαχωρισμό των ζευγών αερίων CO₂/CH₄ και CO₂/N₂ συγκριτικά με τις πολυμερικές μεμβράνες.¹⁸

Στα θετικά χαρακτηριστικά των μεμβρανών άνθρακα μπορούμε να εντάξουμε τις καλές τιμές εκλεκτικότητας και διαπέρασης αλλά και τη θερμική αντοχή που παρουσιάζουν μεταξύ 500-900 °C. Στον αντίποδα στα αρνητικά χαρακτηριστικά ανήκει η ευθραυστότητά η οποία οδηγεί στη δυσκολία κατασκευής μεγάλων διατάξεων μεμβρανών για βιομηχανική χρήση. Επίσης η έλλειψη

σταθερότητας σε ισχυρώς οξειδωτικά περιβάλλοντα αποτελεί ένα ακόμα μειονέκτημα αυτών των μεμβρανών.¹⁴

1.3.1.2.β Οργανικές (πολυμερικές) μεμβράνες

Οι πολυμερικές μεμβράνες εξαιτίας της φθηνής τους κατασκευής αποτελούν τις μοναδικές εμπορευματοποιημένες μεμβράνες κυρίως για το διαχωρισμό του βιοαερίου. Πολυμερικές μεμβράνες μπορούν να κατασκευαστούν από μια ποικιλία υλικών όπως πολυϊμίδιο (PI), πολυαμίδιο (PA), οξική κυτταρίνη (CA), πολυσουλφόνη (PSf) κ. ά.^{19,20}

Για την αναβάθμιση του βιοαερίου επιλέγονται κυρίως μεμβράνες που έχουν κατασκευαστεί από πολυϊμίδια και οξική κυτταρίνη. Πιο συγκεκριμένα η πρώτη πολυμερική μεμβράνη που κατασκευάστηκε με σκοπό να εμπορευματοποιηθεί για το διαχωρισμό του βιοαερίου ήταν από οξική κυτταρίνη. Η πολυμερική μεμβράνη οξικής κυτταρίνης συγκαταλέγεται στις οικονομικές μεμβράνες καθώς δημιουργείται από κυτταρίνη, ένα υλικό που βρίσκεται σε αφθονία στη φύση και είναι και οικονομικό. Στον αντίποδα εξαιτίας της παρουσίας της λειτουργικής ομάδας του υδροξυλίου –OH είναι εύκολο η πολυμερική αυτή μεμβράνη να πλαστικοποιηθεί ($P_{\text{πλαστικοποίησης}} = 8$ bar), και να διαλύει το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2).^{19,20}

Από την άλλη μεριά οι πολυϊμιδικές πολυμερικές μεμβράνες είναι λιγότερο επιρρεπείς σε πλαστικοποίηση ($P_{\text{πλαστικοποίησης}} = 17$ bar) συγκριτικά με την πολυμερική μεμβράνη από οξική κυτταρίνη. Το πολυϊμίδιο χαρακτηρίζεται για την υψηλή εκλεκτικότητα και διαπερατότητά του ενώ ταυτόχρονα παρουσιάζει μηχανική και θερμική σταθερότητα σε πιο ακραία περιβάλλοντα εργασίας. Το υψηλό κόστος όμως κατασκευής είναι αυτό που δίνει πλεονέκτημα στις πολυμερικές μεμβράνες οξικής κυτταρίνης έναντι των πολυϊμιδικών πολυμερικών μεμβρανών.²¹

Συγκριτικά με τις ανόργανες μεμβράνες οι πολυμερικές μεμβράνες είναι οικονομικότερες από κατασκευαστική άποψη και είναι ευκολότερη η ενσωμάτωσή τους σε διατάξεις μεμβρανών με μεγάλη ειδική επιφάνεια, αποτελώντας μια δοκιμασμένη και επιτυχημένη τεχνολογία για τον διαχωρισμό αέριων μιγμάτων. Το κύριο μειονέκτημά τους είναι η θερμική αστάθεια που

παρουσιάζουν σε υψηλές θερμοκρασίες καθώς είναι θερμικά σταθερές μόνο σε θερμοκρασίες μικρότερες των 100 °C. Ένα ακόμη μειονέκτημα των πολυμερικών μεμβρανών είναι ο παράγοντας της πλαστικοποίησης των μεμβρανών παρουσία συγκεκριμένων αερίων όπως H_2S και CO_2 σε υψηλές πιέσεις. Παρ' όλα αυτά οι πολυμερικές μεμβράνες αποτελούν τις μοναδικές μεμβράνες που βρίσκουν εφαρμογή σε βιομηχανική κλίμακα.²²

Από την άλλη μεριά, οι ανόργανες μεμβράνες καλύπτουν το κενό που αφήνουν οι πολυμερικές μεμβράνες σε υψηλές θερμοκρασίες για το διαχωρισμό αέριων μιγμάτων. Οι ανόργανες μεμβράνες εμφανίζουν μεγάλη ανθεκτικότητα και σταθερότητα σε ακραία περιβάλλοντα από άποψη θερμοκρασίας και διάβρωσης, συνθήκες στις οποίες δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν οι πολυμερικές μεμβράνες.²³

Συνοψίζοντας και συγκρίνοντας τη διεργασία Rectisol με τις πολυμερικές μεμβράνες για το διαχωρισμό αέριων μιγμάτων και πιο συγκεκριμένα του διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) αντιλαμβανόμαστε πως οι πολυμερικές μεμβράνες αν και φτιάχνονται από οικονομικότερα υλικά και ενσωματώνονται ευκολότερα σε ήδη υπάρχουσες πηγές διοξειδίου του άνθρακα, έχοντας μικρότερα λειτουργικά κόστη δεν μπορούν να ανταγωνιστούν τη διεργασία Rectisol. Αυτό συμβαίνει γιατί οι εκπομπές εργοστασίων κυμαίνονται σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες όπου οι πολυμερικές μεμβράνες είναι ασταθείς και έτσι απαιτείται η εγκατάσταση συστημάτων ψύξης, όπου το κόστος αυξάνεται κατά πολύ.

1.3.1.3 Κρυογονικός διαχωρισμός

Η κρυογονική είναι μια μέθοδος η οποία βρίσκει εφαρμογή στο διαχωρισμό αέριων μιγμάτων. Το αέριο σύνθεσης αρχικά μετατρέπεται από αέρια σε υγρή μορφή μέσω των διαδικασιών της συμπίεσης, της ψύξης και της εκτόνωσης. Έπειτα το υγρό αυτό διαβιβάζεται σε μια αποστακτική στήλη και ανάλογα με τα σημεία βρασμού του κάθε συστατικού δημιουργούνται και τα αντίστοιχα κλάσματα. Με αυτό τον τρόπο ανακτάται διοξείδιο του άνθρακα CO_2 μεγάλης καθαρότητας σε υψηλές πιέσεις όπου μπορεί να χρησιμοποιηθεί ή να αποθηκευτεί ανάλογα με τις απαιτήσεις της εκάστοτε βιομηχανίας.²⁴

Πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναι η έλλειψη για διαχωρισμό δευτερευουσών ουσιών καθώς και η ευκολία της μεθόδου αυτής να εφαρμοστεί σε μεγάλη κλίμακα. Το μεγαλύτερο όμως μειονέκτημά της είναι ότι αποτελεί μια δαπανηρή διαδικασία καθώς απαιτούνται τεράστια ποσά ενέργειας για να επιτευχθεί η ψύξη και συμπίεση μειώνοντας τη συγκέντρωση και την πίεση της τροφοδοσίας. Ο διαχωρισμός του διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) με την κρυογονική στις προκαύσης διεργασίες είναι ασύμφορος εξαιτίας των χαμηλών πιέσεων.²⁴

1.3.2 Διεργασίες κατά την καύση

Οι δύο κύριες τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται για τη δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) κατά την καύση, είναι η oxy-fuel (οξυγονούχα-καύση) και η carbonation-calcination (ανθρακοποίηση-ασβεστοποίηση). Στην τεχνολογία oxy-fuel η καύση καθαρού οξυγόνου είναι η επιλογή για τη δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα (CO_2). Οι συνθήκες καύσης είναι βελτιστοποιημένες ώστε να είναι παρόμοιες με εκείνες σε μια παραδοσιακή διαδικασία καύσης αέρα, έτσι ώστε η νέα τεχνολογία να μπορεί εύκολα να μεταφερθεί σε συμβατικούς φούρνους. Για να επιτευχθούν επίπεδα θερμοκρασίας παρόμοια με αυτά της συμβατικής καύσης, μέρος των καυσαερίων ανακυκλώνεται. Το καυσαέριο με υψηλή συγκέντρωση CO_2 που εκκρίνεται από την ουρά του λέβητα καθαρίζεται από ένα σύστημα καθαρισμού καυσαερίων (FGCD) και στη συνέχεια εισέρχεται στη μονάδα συμπίεσης και καθαρισμού (CPU) για να ληφθεί υγρό CO_2 υψηλής καθαρότητας για μεταφορά, χρήση και αποθήκευση.²⁵

Η ανθρακοποίηση χρησιμοποιεί την αντίδραση ενανθράκωσης μεταξύ του οξειδίου του ασβεστίου (CaO) και του διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) για την παραγωγή ασβεστόλιθου (ανθρακικό ασβέστιο, CaCO_3). Το ανθρακικό ασβέστιο στη συνέχεια εισάγεται σε έναν calcination αντιδραστήρα, όπου πραγματοποιείται η αντίθετη διεργασία. Calcination yields αποδίδουν αναγεννημένη άσβεστο και ένα ρεύμα αερίου εμπλουτισμένο σε διοξείδιο του άνθρακα (CO_2). Τα κύρια πλεονεκτήματα αυτής της διεργασίας είναι ο χαμηλός κόστους ασβεστόλιθος που χρησιμοποιείται και η δραστηκότητά του στο διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) και στο διοξείδιο του

θείου (SO_2). Επίσης δεν απαιτείται αποθείωση πριν την ανθρακοποίηση. Ωστόσο οι υψηλές θερμοκρασίες που χρησιμοποιούνται για τις αντιδράσεις της ανθρακοποίησης ($650\text{ }^\circ\text{C}$) και της ασβεστοποίησης ($900\text{ }^\circ\text{C}$) αλλά και η φθορά του υλικού αποτελούν σημαντικά οικονομικά μειονεκτήματα. Το βήμα της ανθράκωσης πραγματοποιείται συνήθως παρουσία καυσαερίων στην μετά καύση διεργασία δέσμευσης του διοξειδίου του άνθρακα (CO_2).²⁶

1.3.3 Διεργασίες μετά την καύση

Η δέσμευση μετά την καύση είναι χρήσιμη για το διαχωρισμό του διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) από τα καυσαέρια που δημιουργούνται από την καύση ορυκτών καυσίμων. Τα καυσαέρια που είναι ένα μείγμα διοξειδίου του άνθρακα (CO_2), αζώτου και ορισμένων οξυγονωμένων ενώσεων (SO_2 , NO_2 και O_2) υποβάλλονται σε επεξεργασία πρώτα για την απομάκρυνση των σωματιδίων και των οξειδίων του αζώτου και του θείου.²⁷

Γενικά, έρχονται σε επαφή με έναν υγρό διαλύτη το οποίο κυρίως είναι ένα υδατικό διάλυμα αμίνης. Η αμίνη απορροφά επιλεκτικά το CO_2 , δεσμεύοντας περισσότερο από το 85% του CO_2 , επιτρέποντας την απελευθέρωση αζώτου και οξυγόνου στην ατμόσφαιρα. Μια πλούσια σε CO_2 αμίνη αναγεννάται αφαιρώντας το CO_2 από το υγρό με ατμό, επιτρέποντας στην αμίνη που έμεινε να ανακυκλωθεί στον απορροφητή ενώ παράγεται και ένα συμπυκνωμένο ρεύμα διοξειδίου του άνθρακα CO_2 . Το CO_2 συμπιέζεται και ψύχεται σε υγρή μορφή.²⁷

1.4 Μέθοδοι μετατροπής του CO_2 σε CO , ή CH_3OH ή HCOOH

Οι αυξανόμενες ανάγκες του ανθρώπου για ενέργεια, οδηγούν στο δυσοίωνα συμπέρασμα ότι οι εκπομπές σε CO_2 δεν θα μείνουν στάσιμες, αλλά θα αυξηθούν ακόμη περισσότερο. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η επιστημονική κοινότητα να επικεντρώνεται στο πως η αφθονία του CO_2 θα χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή υλικών με εμπορικό ενδιαφέρον. Μόλις το 1% της συνολικής αφθονίας του CO_2 χρησιμοποιείται επί του παρόντος για χημική σύνθεση, γεγονός που αποδίδεται κυρίως στη χημική του αδράνεια (έχει εξαιρετικά οξειδωμένη φύση) αλλά και στο γεγονός ότι η δέσμευση και η αποθήκευση του CO_2 είναι μια ακριβή διαδικασία.⁸

Η χρήση βιομάζας και όχι ορυκτών καυσίμων ερευνάται ενεργά και αντικαθίσταται εν μέρει.²⁸ Λαμβάνοντας υπόψιν την αναπόφευκτη εξάντληση των ορυκτών καυσίμων, μία λύση σε

αυτό το σημαντικό πρόβλημα αποτελεί η ανακύκλωση του CO_2 και η μετατροπή του σε αξιοποιήσιμα καύσιμα προϊόντα, όπως είναι το CO , η CH_3OH και το HCOOH .²⁹⁻³² Μελέτες που έχουν γίνει πάνω σε αυτό το ζήτημα, έχουν δείξει την φωτοχημική και ηλεκτροχημική αναγωγή του CO_2 σε CO , σε CH_3OH , αλλά και σε HCOOH , χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια μετάλλων μετάπτωσης, μεταλλικά σύμπλοκα, ημιαγωγούς καθώς και ορισμένα οργανικά μόρια.³³⁻³⁶

Μεγάλο πλήθος ερευνών έχει επικεντρωθεί στον τρόπο δέσμευσης του CO_2 από τις εκπομπές των εργοστασίων άνθρακα, το οποίο αντιπροσωπεύει το 76% όλων των παγκόσμιων εκπομπών.³⁷ Οι πρόσφατες εξελίξεις στο σχεδιασμό καταλυτών σε συνδυασμό με το μειωμένο κόστος της καθαρής ενέργειας έχουν καταστήσει τη χρήση CO_2 πιο ελκυστική ως πρώτη ύλη για την παραγωγή χημικών προϊόντων. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχει συγκεντρωθεί για τη μετατροπή CO_2 σε CO ως βήμα της διαδικασίας παραγωγής πετροχημικών προϊόντων.³⁸

Σήμερα, κυριαρχούν δύο προσεγγίσεις για την αναγωγή του CO_2 , είτε μέσω ετερογενούς είτε μέσω ομογενούς κατάλυσης. Και οι δύο προσεγγίσεις μπορούν να επιτευχθούν είτε ηλεκτροκαταλυτικά είτε φωτοκαταλυτικά. Η ετερογενής ηλεκτροκαταλυτική αναγωγή του CO_2 πραγματοποιείται με τη χρήση ηλεκτρόλυσης με νανοδομημένα υλικά³⁹, ενώ η ετερογενής φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO_2 χρησιμοποιεί κυρίως διάφορους τύπους ημιαγωγών ως φωτοκαταλύτες⁴⁰. Από την άλλη πλευρά, η ομογενής ηλεκτροχημική/φωτοχημική αναγωγή του CO_2 βασίζεται κυρίως σε σύμπλοκα μετάλλων μετάπτωσης²⁸. Μέχρι στιγμής έχουν μελετηθεί ως καταλύτες σύμπλοκα πολλών μετάλλων, όπως από την πρώτη σειρά των στοιχείων μετάπτωσης τα Mn, Fe, Co, Ni και Cu, από τη δεύτερη σειρά τα Ru, Rh, Pd, καθώς και από την τρίτη σειρά τα W, Re, Os, Ir.²⁸

Η έρευνα σχετικά με τη φωτοχημική αναγωγή του CO_2 με χρήση ημιαγωγών ή ετερογενών συστημάτων έχει γνωρίσει σημαντική πρόοδο. Καθώς το CO_2 είναι σταθερότερο από άλλους οργανικούς ρύπους, υπάρχει περίπτωση αυτά τα συστήματα να αποσυνθέτουν και προσμείξεις που περιέχουν άνθρακα και βρίσκονται στην επιφάνεια των ημιαγωγών, οδηγώντας με αυτόν τον τρόπο σε υπερεκτίμηση της πραγματικής καταλυτικής δραστηριότητας.

1.4.1 Μέθοδοι μετατροπής του CO₂ σε CO

Από το 1970 και μετά, στη βιβλιογραφία έχει εμφανιστεί ένας μεγάλος αριθμός εργασιών σχετικά με την ηλεκτροχημική/φωτοχημική αναγωγή του CO₂ με τη χρήση άζα μακροκυκλικών και πολυπυριδινικών συμπλόκων⁴¹. Στην ίδια κατεύθυνση, τα σύμπλοκα των μεταβατικών μετάλλων Fe, Co και Ni που βρίσκονται σε αφθονία στην γη συνδεδεμένα με υποκαταστάτες παρόμοιους με πορφυρίνη έχουν προσελκύσει μεγάλο ενδιαφέρον. Έτσι, για παράδειγμα, ένα μακροκυκλικό σύμπλοκο Co τύπου αμινοπυριδυλίου που μοιάζει με πορφυρίνη βρέθηκε να είναι ιδιαίτερα εκλεκτικό (98%) για την παραγωγή CO^{42,43}. Οι τετραφαινυλοπορφυρίνες Fe έχουν αποδειχθεί πολύ δραστικές για τη μετατροπή του CO₂ σε CO⁴¹. Οι υδατοδιαλυτές πορφυρίνες Fe έδειξαν πολύ υψηλή δραστικότητα (κοντά στο 100%) για την παραγωγή CO από CO₂ κατά την ηλεκτρόλυση υπό χαμηλό υπερδυναμικό⁴⁴. Τα σύμπλοκα φθαλοκυανίνης ενός άλλου μετάλλου της πρώτης σειράς, της ομάδας VIII που αφθονεί στη γη, δηλαδή του Ni, αποδείχθηκαν πολύ αποτελεσματικά για την παραγωγή CO, με ποσοστό σχεδόν 100%, όπως και τα παρόμοια σύμπλοκα του Co.⁴⁵

Επιπλέον, άλλα άζα σύμπλοκα μακροκυκλικά και πολυπυριδίνης παρουσιάζουν μεγάλες δυνατότητες μετατροπής του CO₂. Οι Lioret-Fillol et al., σε μια πειραματική/θεωρητική εργασία, μελέτησαν εκτενώς τον μηχανισμό της αναγωγής του CO₂ χρησιμοποιώντας έναν πολύ υποσχόμενο καταλύτη αμινοπυριδίνης Co⁴⁶. Τα σύμπλοκα τετραπυριδίνης Fe και Co αποδείχθηκαν ιδιαίτερα αποτελεσματικά και εκλεκτικά για τη φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO₂.⁴⁷ Σύμπλοκα Ni και Co με υποκαταστάτη τον άζα-κορωνοειδή αιθέρα cyclam έχουν μελετηθεί εκτενώς για τη μετατροπή του CO₂.⁴¹ Σε μια πρωτοποριακή μελέτη, οι Tinnemans et al. χρησιμοποίησαν Ni καθώς και Co cyclams για τη φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO₂.⁴⁸ Από τότε, έχουν εμφανιστεί πολυάριθμες μελέτες σχετικά με τα σύμπλοκα cyclam.

Ένα απλό Ni cyclam σύμπλοκο παρουσίασε υψηλή καταλυτική δράση κατά την αναγωγή του CO₂ και αυτό αποδόθηκε στη σταθεροποίηση του συμπλόκου λόγω της παρουσίας ενός δακτυλίου cyclam, καθώς και σε ένα όξινο πρωτόνιο N-H⁴⁹⁻⁵¹. Τέλος, μελέτες έδειξαν ότι σύμπλοκα του Mn με υποκαταστάτες πλούσιους σε ηλεκτρόνια, όπως η διπυριδίνη, είναι αποτελεσματικοί κατά την αναγωγή του CO₂.⁵²

Μία μελέτη σχετικά με τη φωτοχημική μετατροπή του επισημασμένου με ^{13}C , $^{13}\text{CO}_2$, σε καταλύτη Cu(I)TiO_2 έδειξε ότι παράγεται πολύ μεγάλη ποσότητα του προϊόντος ^{12}CO και μικρότερη του ^{13}C επισημαίνοντας ότι είναι μια καλή πηγή παραγωγής CO . Έτσι συμπέραναν ότι η κύρια πηγή του CO ήταν από τα υπολείμματα άνθρακα της επιφάνειας του καταλύτη και πολύ λιγότερη από το αρχικό αντιδρών ^{53} Η φωτοχημική αναγωγή του CO_2 είναι δύσκολη, λόγω της απαίτησης μεγάλου αριθμού αντιδράσεων μεταφοράς ενός φωτονίου και ενός ηλεκτρονίου. Αυτές οι αντιδράσεις φωτοκατάλυσης συνήθως χρειάζονται έναν καταλύτη, έναν φωτοευαισθητοποιητή και έναν αναγωγικό παράγοντα με χαμηλό δυναμικό οξείδωσης, ο οποίος αντικαθιστά την οξείδωση του νερού και πρέπει να μπορεί να ενισχύσει την παραγωγή φυσικών καυσίμων. Η φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO_2 περιορίζεται επίσης και από την απαίτηση να γίνεται διμοριακή μεταφορά e^- , η οποία ελέγχεται από φαινόμενα διάχυσης και εξαρτάται από τη συγκέντρωση.⁵³

Η αναγωγή του CO_2 προς CO έχει μελετηθεί εκτεταμένα με τη χρήση διαφόρων καταλυτών με υποκαταστάτες φωσφίνης. Μία μέθοδο αποτελεί η αναγωγή ενός αζεοτροπικού μίγματος $\text{HCOOH}/\text{Et}_3\text{N}$ χρησιμοποιώντας καταλύτες με βάση το Ru και με υποκαταστάτες τριφαινυλοφωσφίνης. Η καταλυτική δράση υπολογίζεται σε TOF ίση με 2700 h^{-1} στα πρώτα 20 min και φτάνει σε TON 890 στις 2 h.⁵⁴

Άλλη μέθοδος περιλαμβάνει αναγωγή μιγμάτων φορμικού οξέος/αμίνης με καταλύτη το σύμπλοκο $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4]$, όπου στους 120°C , το CO ανιχνεύθηκε με GC (190 – 440 ppm) και υψηλή καταλυτική δράση TOF 18.000 h^{-1} .⁵⁵ Σημαντική μέθοδο αποτελεί και εδώ η αναγωγή του CO_2 παρουσία του νερού για την αποτελεσματική παραγωγή του CO ως κύριο προϊόν. Έχει γίνει μεγάλος αριθμός μελετών και εδώ με συνδυασμό φωτοκαταλυτών και φωτοευαισθητοποιητών:

- (i) Μία μελέτη έχει γίνει με τη χρήση 0.5 %w/w φωτοκαταλύτη $\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ και ως πηγή εκπομπής μια λάμπα Xe με ισχύ ίση με $2.4 \text{ mW}/\text{cm}^2$ και εύρος μήκους κύματος 250-400 nm, παράγοντας ως κύρια προϊόντα το CO αλλά και το CH_4 . Πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου αποτελεί ο συνεργιστικός συνδυασμός της εναπόθεσης του Cu και της μεγάλης επιφάνειας του SiO_2 , ο οποίος βελτιώνει την φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO_2 .⁵⁶

- (ii) Η παραγωγή του CO ως κύριο προϊόν αλλά και των παραπροϊόντων HCOOH και H₂, γίνεται επίσης με συνδυασμό του φωτοκαταλύτη Ag/Ala₄Ti₄O₁₅ (A=Ca, Ba και Ser), και ως πηγή εκπομπής λάμπα H με ισχύ ίση με 400 W. Γενικά οι φωτοκαταλύτες του συμπλόκου ALa₄Ti₄O₁₅ (A = Ca, Sr, και Ba) με συν-καταλύτη Ag και με δυναμικό μεταξύ 3.79 – 3.85 eV και στρώσεις περοβσκίτη μπορούν να καταλύσουν την αναγωγή του CO₂ προς σχηματισμό CO και HCOOH, μέσω παραγωγής φυσαλίδων αερίου CO₂ στο υδατικό εναιώρημα του φωτοκαταλύτη, χωρίς την ανάγκη να υπάρχει κάποιο αναγωγικό αντιδραστήριο. Μελέτες που έγιναν έδειξαν ότι το σύμπλοκο BaLa₄Ti₄O₁₅ με συν-καταλύτη σωματίδια Ag με μέγεθος μικρότερο από 10 nm, ήταν ο πιο ενεργός φωτοκαταλύτης. Επίσης, η σύνθεση του Ag με χημική αναγωγή σε υγρή φάση ήταν πιο ευνοϊκή για τη φόρτωσή του στην επιφάνεια του υλικού. Η μοριακή αναλογία της παραγωγής O₂ έδειξε ότι το νερό χρησιμοποιήθηκε ως αναγωγικός παράγοντας, προσφέροντας ένα ζεύγος e⁻ για την αναγωγή του CO₂.⁵⁷
- (iii) Άλλη μέθοδος για την παραγωγή CO χρησιμοποιεί ως φωτοκαταλύτη νανοσωματίδια οξειδίου του τιτανίου TiO₂ με διάφορα ποσοστά κράματος ιωδίου (5, 10, 15 %w/w) (I-TiO₂) τα οποία ανταποκρίνονται φωτοκαταλυτικά στο ορατό φως και έχουν συντεθεί με υδροθερμική μέθοδο ενώ ως πηγή εκπομπής χρησιμοποιείται μια λάμπα Xe με ισχύ 450W. Η μελέτη έγινε σε μήκος κύματος λ > 400 nm αλλά και στο υπεριώδες φως και σε θερμοκρασία 375° C και 400° C. Η αύξηση της θερμοκρασίας, αύξησε την καταλυτική δράση του TiO₂ ενώ η φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO₂ στο ορατό φως ήταν περισσότερο αποδοτική από ό,τι στο υπεριώδες, λόγω της μεγαλύτερης απορρόφησης του TiO₂ σε αυτή την περιοχή, με αποτέλεσμα να γίνεται πιο εύκολα ο διαχωρισμός του φορτίου.⁵⁸
- (iv) Άλλη μέθοδο για την παραγωγή CO περιλαμβάνει ως φωτοκαταλύτη κοίλες σφαίρες από νανοϋλικά γραφενίου G που είναι στοιβαγμένα σε εναλλασσόμενα νανόφυλλα τιτανίου Ti_{0.91}O₂, χρησιμοποιώντας μια τεχνική ακτινοβολίας μικροκυμάτων για την ταυτόχρονη αφαίρεσή τους ενώ ανάγουν το οξείδιο του γραφενίου σε γραφένιο. Η

παρουσία των νανοϋλικών G επιτρέπει τη γρήγορη μεταφορά των e^- που παράγονται κατά τη φωτοκατάλυση από τα φύλλα του $Ti_{0.91}O_2$ στο G και βελτιώνει την αποτελεσματικότητα της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης. Ως πηγή εκπομπής χρησιμοποιήθηκε λάμπα Xe με ισχύ 300W.⁵⁹

- (v) Άλλη μέθοδο χαμηλού κόστους, για την παραγωγή CO αλλά και CH_4 χρησιμοποιεί ως φωτοκαταλύτη λεπτά φύλλα Pt- TiO_2 από νανοϋλικό, και ως πηγή λάμπα Xe ισχύος 400 W. Ο καταλύτης μπορεί να παραχθεί σε βιομηχανική κλίμακα για εμπορική παραγωγή των προϊόντων και μπορεί να παράγει επιλεκτικά CH_4 με υψηλή απόδοση.⁶⁰
- (vi) Σε άλλη μέθοδο χρησιμοποιήθηκαν ως φωτοκαταλύτης υλικά με βάση το ZnO και ως πηγή σωλήνας φθορισμού ισχύος 8W (μέσος όρος έντασης 7 mW cm^{-2}). Τα κύρια προϊόντα αυτής της μεθόδου είναι τα CO, CH_4 , CH_3OH και H_2 . Η μεσοπορώδης δομή του ZnO ευνοεί περισσότερο την παραγωγή CO και H_2 , αλλά οι καταλύτες με Cu μπορούν να ενισχύσουν την παραγωγή υδρογονανθράκων και κυρίως της CH_3OH .⁶¹
- (vii) Άλλη μέθοδος για την παραγωγή CO, CH_4 και H_2 χρησιμοποιεί ως φωτοκαλύτη Pt/Cu/ TiO_2 και ως πηγή εκπομπής λάμπα Xe ισχύος 200W. Τυπικά, 4.0 mL H_2O φορτώθηκαν σε έναν αντιδραστήρα και η πίεση του CO_2 ρυθμίστηκε στα 0.2 MPa. Η φωτοκαταλυτική αντίδραση διεξήχθη τυπικά στους 323 K για 4 h. Η προσθήκη του συν-καταλύτη Pt μείωσε την επιλεκτική φωτοαναγωγή του CO_2 . Ωστόσο, φορτώνοντας Cu σε TiO_2 αυξήθηκε η επιλεκτική φωτοαναγωγή του CO_2 από 60 σε 80%.⁶²
- (viii) Η παραγωγή CO και CH_4 από CO_2 πραγματοποιήθηκε επίσης με χρήση του πλασμονικού φωτοκαταλύτη Au/Pt/ TiO_2 και ως πηγή εκπομπής λάμπα Xe ισχύος 500W. Ο πλασμονικός φωτοκαταλύτης Au/Pt/ TiO_2 παρέχει έναν πιο αποτελεσματικό τρόπο συλλογής της ηλιακής ενέργειας, καταναλώνοντας ένα φωτόνιο υψηλής ενέργειας στο ηλιακό φάσμα (στην περιοχή του UV) το οποίο χρησιμοποιείται για τη δημιουργία φορέων e^- .⁶³

- (ix) Για την παραγωγή προϊόντων CO, CH₄ και H₂ χρησιμοποιήθηκε επίσης ως φωτοκαταλύτης 0.5 %w/w Pt/NaNbO₃ και ως πηγή εκπομπής λάμπα Xe ισχύος 300W και μήκος κύματος λ> 300 nm και σε θερμοκρασίες 400° C και 600° C. Οι κυβικές-ορθορομβικές συνδέσεις της επιφάνειας της μικτής φάσης του NaNbO₃ ενίσχυσαν το διαχωρισμό του φορτίου, βελτιώνοντας την απόδοση της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης.⁶⁴
- (x) Άλλη μέθοδος για την παραγωγή προϊόντων CO και CH₄ χρησιμοποιεί ως φωτοκαταλύτη σωματίδια Ag/AgIO₃ με συν-καταλύτη Ag και ως πηγή εκπομπής λάμπα Xe ισχύος 500W. Κατά τη μετατροπή του CO₂ σε CO και CH₄ χρησιμοποιώντας υδρατμούς, τα σωματίδια Ag/AgIO₃ παρουσίασαν υψηλή και σταθερή δραστηριότητα λόγω του φαινομένου συντονισμού της πλασματικής επιφάνειας των σωματιδίων Ag.⁶⁵
- (xi) Για την παραγωγή προϊόντων CO, CH₃OH και CH₄ χρησιμοποιείται επίσης ο συνθετικός φωτοκαταλύτης SnO_{2-x}/gC₃N₄ και ως πηγή εκπομπής η λάμπα Xe ισχύος 500W. Κατά τη διάρκεια της αντίδρασης, η πίεση του CO₂ διατηρήθηκε στα 0.3 MPa και η θερμοκρασία της φωτοαντίδρασης διατηρήθηκε στους 80° C. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η εισαγωγή SnO_{2-x} στο gC₃N₄ αύξησε την επιφάνειά του και ενίσχυσε την απόδοση της απορρόφησης του φωτός. Η βελτίωση της φωτοκαταλυτικής απόδοσης, αποδόθηκε στην αυξημένη απορρόφηση του φωτός και αύξησε το ρυθμό διαχωρισμό των ζευγών ηλεκτρονίων από τις οπές.⁶⁶
- (xii) Τα προϊόντα CO και CH₄ παράγονται επίσης χρησιμοποιώντας έναν πλασματικό φωτοκαταλύτη που αποτελείται από Ag που υποστηρίζεται σε σωματίδια Ag₂SO₃ (Ag/Ag₂SO₃) και κατασκευάζεται με μια μέθοδο ιοντοανταλλαγής στερεάς κατάστασης και επακόλουθη αναγωγή με ένυδρη υδραζίνη. Ως πηγή εκπομπής χρησιμοποιήθηκε λάμπα Xe ισχύος 500W. Ο πλασματικός φωτοκαταλύτης Ag/Ag₂SO₃ διατήρησε την υψηλή καταλυτική δραστηριότητα του CO₂ μετά από 10 επαναληπτικούς καταλυτικούς κύκλους με υψηλή αποτελεσματικότητα κάτω από την

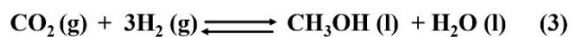
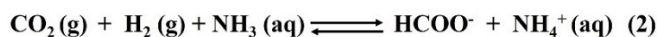
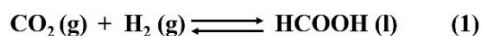
ακτινοβολία του ορατού φωτός.⁶⁷ Η ακτινοβολία ορατού φωτός (>400 nm) του καταλύτη Ag/Ag₂SO₃ παρουσία CO₂ και υδρατμών οδήγησε στον σχηματισμό CH₄ και CO με κβαντική απόδοση 0.126 %, και επιστρεφόμενη ενέργεια ίση με 0.156 %. Ένας προτεινόμενος μηχανισμός περιγράφει ότι η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των καταλυτών ξεκινά με μετατροπή της ενέργειας από τα προσπίπτοντα φωτόνια σε εντοπισμένες επιφανειακές ταλαντώσεις συντονισμού πλασμονίου νανοσωματιδίων Ag. Αυτή η ενέργεια μεταφέρεται στο Ag₂SO₃ με άμεση μεταφορά ηλεκτρονίων ή/και μεταφορά συντονισμένης ενέργειας, προκαλώντας τον διαχωρισμό των φωτοπαραγόμενων ζευγών ηλεκτρονίων/οπών.

1.4.2 Μέθοδοι μετατροπής του CO₂ σε HCOOH

Επιτυχής φωτοηλεκτροχημική αναγωγή του CO₂ με 70% επιλεκτικότητα να παραχθεί HCOOH, έχει επιτευχθεί χρησιμοποιώντας το σύστημα-Z.^{68,69} Αυτό το σύστημα αποτελείται από InP τύπου p, το οποίο έχει τροποποιηθεί από μια φωτοκάθοδο με ηλεκτροπολυμερισμένους και ομοιοπολικά συνδεδεμένους καταλύτες ρουθηνίου (Ru) και μία φωτοάνοδο που αποτελείται από τον καταλύτη TiO₂. Η εκτιμώμενη διαφορά δυναμικού μεταξύ ανόδου και καθόδου βρέθηκε ίση με -0.5 V.⁶⁹

Η αναγωγή του CO₂ προς HCOOH, μέσω της σύζευξης δύο e⁻ έχει επιτευχθεί επίσης χρησιμοποιώντας ένα τεχνητό σύστημα-Z, χρησιμοποιώντας ως καταλύτη Ag/TaON μαζί με ένα διπυρηνικό σύμπλοκο Ru σε ένα δοχείο, χωρίς την πραγματοποίηση οξειδωτικών και αναγωγικών ημιαντιδράσεων (Εξισώσεις 1 – 3)⁷⁰⁻⁷² Παρόλο που το HCOOH δεν αποτελεί ιδανικό μέσο αποθήκευσης του H₂ λόγω της μικρής περιεκτικότητάς του σε H₂ (γύρω στο 4.4%), είναι καλό μέσο αποθήκευσης και μεταφοράς υγρού H₂.⁷³ Επίσης, το HCOOH μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο⁷³ ή ως υπόστρωμα για περαιτέρω αναγωγή σε οργανικό καύσιμο. Από την άλλη, η CH₃OH έχει μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε υδρογόνο (12.6%) και μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν υλικό

αποθήκευσης H₂. Επίσης είναι βιώσιμο καύσιμο και μπορεί να χρησιμοποιηθεί απευθείας σε κυψελίδες καυσίμων, να καεί μόνη της, ή να αναμειχθεί με βενζίνη⁷⁴⁻⁷⁶



Η φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO₂ προς HCOOH έχει μελετηθεί εκτεταμένα με τη χρήση διαφόρων καταλυτών:

Καταλύτες με υποκαταστάτες φωσφίνης

Σε αυτή τη μέθοδο πραγματοποιήθηκε ομογενής καταλυτική αναγωγή του CO₂ προς HCOOH χρησιμοποιώντας σύμπλοκα Ru, Rh, Ir κ. ά. υποκατεστημένα με τριφαινυλοφωσφίνη (PPh₃). Αυτά τα σύμπλοκα χρησιμοποιούνται ευρέως σε οργανικούς διαλύτες για την αναγωγή του CO₂.⁷⁷ Η απόδοση του καταλύτη μπορεί να επηρεαστεί σημαντικά από τη φύση του διαλύτη, καθώς συμβάλλει στη σταθεροποίησή του, ή επηρεάζει τη διαφορά εντροπίας μεταξύ αντιδρώντων και προϊόντων στο διάλυμα. Μια μελέτη έδειξε ότι η αντίδραση αναγωγής είχε καλύτερη απόδοση σε πολικούς διαλύτες (π.χ. DMSO και CH₃OH), χρησιμοποιώντας το σύμπλοκο Wilkinson.⁷⁸

Μεγάλη απόδοση της αντίδρασης επιτεύχθηκε επίσης σε σύστημα διαλυτών Et₃N και CH₃OH, χρησιμοποιώντας ως καταλύτες τα σύμπλοκα RuH₂(PMe₃)₄ ή RuCl₂(PMe₃)₄.⁷⁹ Ένα άλλο σύστημα καταλυτών που έχει χρησιμοποιηθεί, περιλαμβάνει τον καταλύτη RuCl(OAc)(PMe₃)₄ και διαφορετικά συστήματα αμινών και αλκοολών ως διαλύτες, με διάλυμα υπερκριτικού CO₂.⁷⁷ Σε αυτό το σύστημα, το υπερκριτικό CO₂ μπορεί να δράσει και ως αντιδρών και ως διαλύτης προκαλώντας καλύτερη μεταφορά της μάζας και της θερμότητας καθώς και υψηλή διαλυτότητα του H₂.⁷⁷

Ένα άλλο αποτελεσματικό σύστημα παραγωγής HCOOH από CO₂ με γρήγορο ρυθμό περιλαμβάνει τον προκαταλύτη [Rh(NBD)(PMe₂Ph)₃]BF₄ (NBD= νορβορναδιένιο) ο οποίος μετατρέπεται σε [H₂Rh(PMe₂Ph)₃(OH₂)]BF₄ με προσθήκη H₂ σε υγρό THF (4% H₂O). Η αναγωγή του CO₂ στο νερό ευνοείται θερμοδυναμικά συγκριτικά με την αντίστοιχη αντίδραση στην αέρια φάση.⁸⁰⁻⁸²

Άλλο επιτυχές σύστημα αποτελεί η αναγωγή του CO₂ σε μείγματα διαλυτών αμίνης-νερού, χρησιμοποιώντας υδατοδιαλυτά σύμπλοκα ροδίου-φωσφίνης όπως RhCl(tppts)₃, (όπου tppts = τρις (3-σουλφονατοφαινυλ)φωσφίνη)⁸³ [RuCl₂(tppms)₂]⁸⁴

Επίσης, υδατικά εναιωρήματα CaCO₃ υδρογονώθηκαν και αυτά με μείγματα αερίων CO₂/H₂. Από την άλλη, ένας άλλος μηχανισμός περιλαμβάνει αντιδράσεις με καταλύτες Ir και Ru οι οποίοι ενσωματώνουν το PTA που είναι υδατοδιαλυτό.⁸⁵⁻⁸⁷ Η αναγωγή του CO₂ πραγματοποιήθηκε επίσης και με το μηχανισμό που χρησιμοποιεί το σύμπλοκο [RuCl₂(C₆H₆)]₂, το οποίο δρα ως πρόδρομος καταλύτης για την αναγωγή σε υδατικό διάλυμα NaHCO₃, με υποκαταστάτη το 1,2-δισ-(διφαινυλοφωσφίνο) μεθάνιο (dppm).⁸⁸ Αποτελεσματικός συνδυασμός ήταν επίσης και η χρήση του καταλύτη Co(BF₄)₂·6 H₂O με υποκαταστάτη φωσφίνη.^{89,90}

Επίσης, χρησιμοποιήθηκε ένας θερμικά σταθερός και πιο ενεργός καταλύτης σιδήρου, ο Fe(II) φθοροτρις[2-(διφαινυλφωσφίνο)φαινυλ]φωσφίνο]-τετραφθοροβορικό, ο οποίος παρήγαγε HCOOH με καταλυτική δράση TON πάνω από 7.500 στους 100 °C υπό πίεση 6 MPa για το H₂). Άλλος μηχανισμός είναι η χρήση ενός συμπλόκου Co, του Co(dmpe)₂H (όπου dmpe = 1,2-δισ (διμεθυλφωσφίνο)-αιθάνιο) για την αναγωγή του CO₂ σε διαλύτη THF.⁹¹

Παρουσία της βάσης Verkade, η οποία είναι πολύ ισχυρή βάση, σε θερμοκρασία δωματίου, επιτυγχάνεται υψηλό TOF των 3.400 και 74.000 h⁻¹ κάτω από πίεση 1 και 20 atm για CO₂/H₂ (1:1) αντίστοιχα. Επιτυχής παραγωγή καθαρού HCOOH έχει επίσης επιτευχθεί με συνδυασμό καταλύτη ρουθενίου [Ru(cod)(CH₂C(CH₃)CH₂)₂]/PBu₄ppms (όπου cod = 1,5 – κυκλοοκταδιένιο) και υγρών μητρικών ιόντων IL ως στατική φάση σε διάφορες αντιδράσεις με TOF 627h⁻¹ στους 50 °C με πίεση 10 MPa για H₂/CO₂ (1/1). Αντίθετα, με προσθήκη EMIMCl (1-αιθυλ-3-μεθυλιμιδαζολιο χλωρίδιο), το TOF αυξήθηκε σε 1.090 h⁻¹. Ο Hicks και οι συνεργάτες του συνέθεσαν αρκετά μεσοπορώδη υβριδικά οργανικά-ανόργανα σύμπλοκα πυριτίου με Ir, όπως π.χ. το Ir-PN/SBA-15 το οποίο περιέχει έναν διδοντικό υποκαταστάτη ιμινοφωσφίνης και μπορεί να καταλύσει ετερογενώς την αναγωγή του CO₂ σε HCOOH σε ήπιες συνθήκες (60 °C, 4 MPa για H₂/CO₂ (1/1)), ο καταλύτης παρείχε TON 2.800 μετά από 20 ώρες. Άλλος μηχανισμός χρησιμοποιεί τον καταλύτη [RuCl₂(PTA)₄] σε όξινες συνθήκες.⁹²

Σε υδατικό διάλυμα ($\text{pH} = 2.7$) παράγεται HCOOH 0.2 M στους 60°C σε πίεση 20 MPa για H_2/CO_2 (3/1) που αντιστοιχεί σε αριθμό TON 74. Σε διαλύτη DMSO και πίεση μικρότερη από 10 MPa για H_2/CO_2 (1/1), ο καταλύτης Ru-φωσφίνη παρείχει HCOOH 1.9M στους 60°C μετά από 120 h, επιτυγχάνοντας καταλυτική δράση TON 749 μετά από 4 επαναληπτικούς κύκλους. Αυτός ο καταλύτης είναι πολύ σταθερός και μπορεί να ανακυκλωθεί και να επαναχρησιμοποιηθεί πολλές φορές χωρίς να μειωθεί η δράση του.

Καταλύτες με υποκαταστάτες Pincer

Έναν αποτελεσματικό μηχανισμό αποτελεί η χρήση συμπλόκου τριωδριδίου Ir(III) , $\text{IrH}_3(\text{P}_1)$, (όπου $\text{P}_1 = 2,6$ -δισ (δισοπροπυλοφωσφινομεθυλο) πυριδίνη, για την αναγωγή του CO_2 σε βασικό υδατικό διάλυμα όπου προέκυψε υψηλή απόδοση σε υψηλή θερμοκρασία και πίεση. Η χρήση του THF είναι απαραίτητη καθώς το σύμπλοκο έχει χαμηλή διαλυτότητα στο νερό. Το σύμπλοκο $\text{IrH}_3(\text{P}_1)$ παρουσίασε καταλυτική δράση TOF 150.000 h^{-1} στους 200°C και καταλυτική δράση TON 3.500.000 στους 120°C σε διάστημα 48 h και πίεση 8 MPa για H_2/CO_2 (1/1) σε $\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$ (5/1).^{93,94}

Άλλος μηχανισμός περιλαμβάνει έναν υδατοδιαλυτό καταλύτη Ir, ο οποίος είναι σταθερός στον αέρα, τον $\text{IrH}_3(\text{P}_2)$ (όπου $\text{P}_2 =$ (δισοπροπυλοφωσιναιθυλ) αμίνη,) ο οποίος περιέχει μια ομάδα N–H στη δευτερογενή σφαίρα ένταξης.⁹⁵ Αυτός ο δότης δεσμών υδρογόνου κατά την αντίδραση με το CO_2 , διευκολύνει το σχηματισμό του σταθερού συμπλόκου $\text{Ir(OCHO)-H}_2(\text{P}_2)$, που ήταν αποτελεσματικό για τη αναγωγή CO_2 με μέγιστη TON 348.000 και TOF έως 18.780 h^{-1} .⁹⁵ Αυτός ο μηχανισμός ενοείται θερμοδυναμικά.

Αποτελεσματικός υποκαταστάτης είναι επίσης και το σύμπλοκο σιδήρου $[\text{FeH}_2(\text{CO})(\text{P}_3)]$ (όπου $\text{P}_3 = 2,6$ -δισ (δι-τερτ-βουτυλφωσφινομεθυλ)πυριδίνη), παρουσία του οποίου το CO_2 υδρογονώνεται με καταλυτική δράση TON ίσο με 780 και TOF ίσο με 160 h^{-1} στους 80°C και χαμηλή πίεση (0.6-1.0 MPa) σε σύστημα διαλυτών $\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$ (10/1).⁹⁶

Αποτελεσματικός καταλύτης είναι επίσης και το σύμπλοκο $\text{IrH(P}_9)(\text{MeCN})$, παρουσία του οποίου παράγεται HCOOH με υψηλή απόδοση. Αποδοτικές καταλυτικές οδούς περιλαμβάνουν επίσης η εισαγωγή CO_2 σε σύμπλοκα διωδριδίων ιριδίου (III) με πέντε υποκαταστάτες και τετραϋποκατεστημένα σύμπλοκα μονοϋδριδίων ιριδίου (I).⁹⁷

Υπολογισμοί DFT έδειξαν ότι στην περίπτωση του τετραϋποκατεστημένου συμπλόκου, ο μηχανισμός περιγράφει την ένταξη του CO₂ στη μεταβατική κατάσταση που έχει τη μορφή τετραέδρου, όπου σπάει ο δεσμός Ir-H και ταυτόχρονα σχηματίζονται οι δεσμοί άνθρακα-Ir και Ir-οξυγόνου. Μία άλλη μέθοδο περιλαμβάνει ένα σύστημα εναλλαγής θερμοκρασίας, στο οποίο χρησιμοποιούνται σύμπλοκα Ru⁹⁸, ως διαλύτης το DMF και ως βάση το DBU στους 120 °C και σε πίεση 4 MPa H₂/CO₂ (3/1). Το σύμπλοκο RuH(Cl)(CO)(P₃) έδωσε καταλυτική δράση TOF μεγαλύτερο από 1.100.000 h⁻¹.⁹⁸

Καταλύτες με υποκαταστάτες *N*-ετεροκυκλικά καρβένια

Οι χηλικοί υποκαταστάτες – NCH, οι οποίοι είναι δότες e⁻, μπορούν να δώσουν υψηλή σταθερότητα στα μεταλλικά σύμπλοκα και να ενισχύσουν την καταλυτική τους δράση. Η παρουσία σουλφονικών ή υδροξυ-υποκαταστατών στις ανθρακικές πλευρικές αλυσίδες βελτιώνει την υδατοδιαλυτότητα των συμπλόκων και αυξάνει την καταλυτική τους απόδοση για παραγωγή HCOOH όπως έδειξαν μελέτες σε υδατοδιαλυτά σύμπλοκα Ru και Ir χρησιμοποιώντας ως υποκαταστάτη δις-NHC (*N*-ετεροκυκλικά καρβένια) στους 200 °C και σε πίεση 6 MPa για H₂/CO₂ (1/1) σε διάστημα 75 ωρών.

Καταλύτες Κυκλοπενταδιενυλίου με και χωρίς ligands δότες/δέκτες πρωτονίου.

Τα σύμπλοκα με υποκαταστάτες *N,N*- ή *N*, χηλικούς υποκαταστάτες δεν έχουν μελετηθεί αρκετά στην αντίδραση αναγωγής του CO₂. Μελέτες που έγιναν με το σύμπλοκο [Cr^{*}Rh(bpy)Cl]Cl σε υδατικό διάλυμα HCOOH έδειξαν ότι το σύμπλοκο μπορεί να καταλύσει την αναγωγή του CO₂ στο νερό.⁹⁹ Όσον αφορά το σύμπλοκο [Cr^{*}Ir(4DHBP)Cl]Cl (όπου 4DHBP = 4,4'-διυδροξυ-2,2'-διπυριδίνη), το TOF της αντίδρασης είναι μεγαλύτερο από αυτόν του μη υποκατεστημένου αναλόγου [Cr^{*}Ir(bpy)Cl]Cl (4.7 h⁻¹) υπό τις ίδιες συνθήκες (80 °C, πίεση 1 MPa, για CO₂/H₂ 1:1). Χρησιμοποιώντας το σύμπλοκο [Cr^{*}Ir-(4DHBP)Cl]Cl στους 120° C και πίεση 6 MPa, η καταλυτική δράση TOF είναι ίσο με 42.000 h⁻¹ και η καταλυτική δράση TON ίση με 190.000. Παρουσία υδατικού διαλύματος NaHCO₃ 1 M, ο καταλύτης αυτός μετατρέπει το CO₂ σε HCOOH σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (25 °C) και πίεση (0.1 MPa) με καταλυτική δράση TOF 7 h⁻¹. Άλλος καταλύτης που παράγει αποτελεσματικό HCOOH σε υδατικό διάλυμα KHCO₃

2.0 M (pH=8.8) με καταλυτική δράση TOF 6.8 h^{-1} και TON 100 (20 h) στους 30°C και πίεση (0.1 MPa)¹⁰⁰ είναι το αποπρωτονιωμένο σύμπλοκο $[\text{Cr}^*\text{Ir}(\text{N}_1^-\text{H}^+)(\text{OH}_2)]$ επειδή οι τιμές pKa της καρβοξυλικής και της αμινικής ομάδας είναι 4.0 και 9.5 αντίστοιχα. Η καταλυτική δράση του αυξάνεται σε 22.1 h^{-1} στους 60°C .

Σημαντική μέθοδο για τη μετατροπή του CO_2 σε HCOOH είναι επίσης η φωτοκαταλυτική αναγωγή του σε υδατικό περιβάλλον, όπου το H_2O λειτουργεί ως το αναγωγικό μέσο. Έχουν γίνει πολλές μελέτες πάνω σε αυτή τη μέθοδο, με χρήση και συνδυασμό διαφόρων καταλυτών και φωτοευαισθητοποιητών. Το HCOOH μπορεί να παραχθεί αποτελεσματικά χρησιμοποιώντας ως φωτοκαταλύτη το σύμπλοκο LiNbO_3 και ως πηγή εκπομπής λάμπα Hg με ισχύ 64.2 mW/cm^2 ή και φυσικό φως. Συγκεκριμένα, 0.126 cm^2 κονιοποιημένου LiNbO_3 στα οποία στερεώθηκε το CO_2 , ακτινοβολήθηκαν με 64.2 mW/cm^2 φως από μια λυχνία υδραργύρου με 10 ml νερού υπό 30% CO_2 /αέρα. Το LiNbO_3 με κράμα MgO μετέτρεψε την ενέργεια με απόδοση 0.72% η οποία ήταν χαμηλότερη από εκείνη της καταλυτικής αντίδρασης του LiNbO_3 σε αέρια-στερεά φάση (2.2%) παράγοντας HCOOH .¹⁰¹ Το LiNbO_3 κρατήθηκε σε μια πλάκα πάνω από το νερό για να δώσει μια καταλυτική αντίδραση αερίου-στερεού. Η υπολογισμένη απόδοση του καταλύτη υπολογίστηκε ότι είναι περίπου 2%, αν συγκριθεί με τον καταλύτη TiO_2 (0.17%) στις ίδιες συνθήκες.

1.4.3 Μέθοδοι μετατροπής του CO_2 σε CH_3OH

Ομοίως, έχουν πραγματοποιηθεί εκτεταμένες μελέτες για τη μετατροπή του CO_2 σε CH_3OH , η οποία, όπως ήδη έχει αναφερθεί, επίσης χρησιμοποιείται ως φυσικό καύσιμο. Μία μέθοδος που χρησιμοποιεί ως υπόστρωμα ανθρακικό διμεθυλεστέρα, και ως καταλύτη το σύμπλοκο $[\text{Ru}(\text{P}_{10})(\text{H})(\text{CO})]$, στους 110°C και σε πίεση κάτω από 50 atm για H_2 δίνει υψηλή καταλυτική δράση TON ίσο με 4.400 για χρόνο αντίδρασης 14 ώρες. Από την άλλη, χρησιμοποιώντας ως υπόστρωμα φορμικό μεθυλεστέρα, παράχθηκε CH_3OH με αριθμό TON ίσο με 4.700. Η αναγωγή των καρβαμικών παραγώγων με τον καταλύτη Ru έδωσε τις αντίστοιχες αμίνες και τη CH_3OH . Ένας άλλος μηχανισμός αναγωγής για αυτό το υπόστρωμα περιγράφει την πρωτονίωση/αποπρωτονίωση του βενζολικού δακτυλίου, η οποία είναι σημαντική για τη μεταφορά του υδρογόνου και την αναγωγή

του ανθρακικού ιόντος δημιουργώντας ενδιάμεσα προϊόντα φορμαλδεΰδης για τη διευκόλυνση της παραγωγής CH_3OH .¹⁰² Τα παράγωγα ουρίας υδρογονώθηκαν επίσης παρουσία του καταλύτη Ru σε αμίνες και CH_3OH . Αναγωγή της 1,3-διμεθυλουρίας σε πίεση 1.36 MPa για H_2 στους 110 °C με 2 mol % καταλύτη Ru, παράγει CH_3OH μετά από 72h με απόδοση 93%. Επίσης έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορα αλκυλο- και αρυλο- παράγωγα ουρίας με καλές αποδόσεις. Επίσης και οι τετρα-υποκατεστημένες ουρίες μπορούν επίσης να αναχθούν σε CH_3OH με μέτρια απόδοση.¹⁰²

Μια καταλυτική μετατροπή του HCOOH σε CH_3OH είναι η ακόλουθη. Το HCOOH μπορεί να μετατραπεί σε CH_3OH , H_2O και CO παρουσία του συμπλόκου Ir σε υδατικό διάλυμα στους 80° C. Βελτιστοποίηση των συνθηκών αυτής της μεθόδου [(χαμηλή συγκέντρωση καταλύτη (12.5 mM), χαμηλή θερμοκρασία (60 °C), χαμηλό pH διαλύματος (0.4) και υψηλή συγκέντρωση HCOOH (12 M)], οδήγησε σε υψηλότερη απόδοση παραγωγής CH_3OH κατά 12% που αντιστοιχεί σε TON ίσο με 70. Περαιτέρω βελτιστοποίηση της μεθόδου έδειξε ότι η χρήση καταλυτών Ru και συγκεκριμένα το $[\text{Ru}(\text{cod})(\text{μεθυλαλλύλιο})_2]$ υποκατεστημένο με $(\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3)$ και MSA (μεθανοσουλφονικό οξύ), σε διάλυμα THF στους 150° C αυξάνει σημαντικά την απόδοση παραγωγής της CH_3OH .¹⁰³ Ένας προτεινόμενος μηχανισμός δείχνει ότι η CH_3OH σχηματίζεται με μεταφορά του H_2 από την αναγωγή του φορμικού οξέος αλλά όχι από την αναγωγή του CO_2 . Η μεταφορά του H από το δεσμό Ru-H στο φορμικό υποκαταστάτη σχηματίζει μια ενδιάμεση ακετάλη, η οποία αφυδατώνεται σε φορμαλδεΰδη και ανάγεται σε CH_3OH .

Απευθείας μετατροπή του CO_2 σε CH_3OH μπορεί να γίνει επιτυχώς με τη χρήση συμπλόκου του καταλύτη Ru υποκατεστημένο με τριφωσφίνη $[\text{Ru}(\text{triphos})(\text{TMM})]$ (όπου TMM= τριμεθυλενομεθάνιο).¹⁰⁴ Η αντίδραση του συμπλόκου του Ru με ένα ισοδύναμο δις(τριφθορομεθάνιο)-σουλφονιμιδίου (HNTf_2) οδήγησε στην παραγωγή CH_3OH με καταλυτική δράση TON 603 σε θερμοκρασία δωματίου και πίεση 20/60 bar.

Ακόμη μία μέθοδος για τη μετατροπή του CO_2 σε CH_3OH περιγράφει την αναγωγή του CO_2 σε υδατικό διάλυμα και αποτελεί τροποποίηση της μεθόδου του Hummer.¹⁰⁵ Ως φωτοκαταλύτης χρησιμοποιείται το οξείδιο του γραφενίου (GOs), και ως πηγή εκπομπής μια εμπορική λάμπα αλογόνου ισχύος 300W. Μεταξύ όλων των GOs, το GO-3 παρουσίασε την υψηλότερη απόδοση ως

φωτοκαταλύτης για την αναγωγή του CO₂ στο ορατό φως και ο ρυθμός μετατροπής του CO₂ στη CH₃OH στο τροποποιημένο GO (GO-3) ήταν -172 mmol g⁻¹h⁻¹, που είναι 6 φορές μεγαλύτερος από αυτόν του καθαρού TiO₂.

1.5 Φωτοκαταλυτική μετατροπή του CO₂ σε CO

Η αναγωγή του CO₂ παρουσία νερού μέσω της φωτοσύνθεσης παράγει υδρογονάνθρακες και οξυγόνο, το οποίο μετατρέπει την ηλιακή σε χημική ενέργεια. Γενικά, η φωτοκαταλυτική μετατροπή του CO₂ παρουσία ενός διεγερμένου καταλύτη που λειτουργεί ως ημιαγωγός, περιλαμβάνει τρία κύρια στάδια: (i) τα μόρια του CO₂ δεσμεύονται στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη^{106,107} (ii) τα e⁻ που παράγονται από τη φωτοκατάλυση αντιδρούν με τα προσροφημένα είδη και τα πρωτόνια (H⁺) του CO₂ για να παραχθούν προϊόντα όπως το μονοξείδιο του άνθρακα (CO), το μεθάνιο (CH₄), η μεθανόλη (CH₃OH) και το φορμικό οξύ (HCOOH). Από αυτά τα προϊόντα, το CO είναι από τα πιο χρήσιμα καθώς μπορεί να συνδυαστεί ευρέως με το H₂ και να παρέχει συνθετικό αέριο για χρήση σε πολλές χημικές διεργασίες (π.χ. στη σύνθεση μεθανόλης^{108,109} και στη βιομηχανική διαδικασία Fischer-Tropsch που παράγει διάφορα χημικά και συνθετικά καύσιμα^{110,111}). (iii) γίνεται εκρόφιση των προϊόντων από την επιφάνεια του φωτοκαταλύτη. Το δυναμικό οξειδοαναγωγής του H/H₂ (-0.41 V έναντι κανονικού ηλεκτροδίου υδρογόνου, NHE, σε pH=7) είναι πιο θετικό από αυτό του CO₂/CO (-0.52 V έναντι NHE σε pH = 7), για αυτό και προτιμάται περισσότερο η παραγωγή του H₂ από H⁺ για τη φωτοκαταλυτική μετατροπή του CO₂ σε CO, όπου το H₂O δρα ως δότης ηλεκτρονίων.¹¹²⁻¹¹⁴

Επίσης, λόγω της υψηλής θερμοδυναμικής σταθερότητας του γραμμικού μορίου του CO₂, είναι πολύ σημαντική η σταθεροποίηση και η ενεργοποίηση του CO₂ για τη φωτοκαταλυτική αναγωγή του από το H₂O.^{40,115} Το H₂O γενικά αποτελεί σημαντικό αναγωγικό παράγοντα, το οποίο είναι άφθονο διαθέσιμο, μη τοξικό και αρκετά αποτελεσματικό σε σύγκριση με άλλους παράγοντες όπως είναι το H₂, το S²⁻, το SO₃²⁻ και οι αμίνες. Ωστόσο, ο ρυθμός της φωτοκαταλυτικής μετατροπής του CO₂ σε CO χρησιμοποιώντας το H₂O ως δότη e⁻^{57,116,117} είναι χαμηλότερος από 0.15%.

Η φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO₂ είναι μια διαδικασία που πρέπει να ρυθμίζεται τόσο θερμοδυναμικά όσο και κινητικά. Το μόριο του CO₂ είναι επίπεδο γραμμικό και έχει μεγάλη ενέργεια δεσμού, η οποία είναι ίση με 750 kJ mol⁻¹. Για την αναγωγή του CO₂ απαιτείται η απορρόφηση της κατάλληλης ποσότητας φωτός ώστε να σπάσει ο διπλός δεσμός άνθρακα-οξυγόνου (C=O), έτσι ώστε να σχηματιστεί ο απλός δεσμός C-H του υδρογονανθρακικού προϊόντος. Οι αντιδράσεις οξείδωσης και αναγωγής του συστήματος CO₂ και νερού είναι δύσκολες αντιδράσεις και απαιτούν μεγάλη ποσότητα ενέργειας από το περιβάλλον, συγκριτικά με την αντίδραση διάσπασης του νερού που μερικές φορές είναι ο λόγος γιατί η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα είναι χαμηλή. Όταν χρησιμοποιούνται ημιαγωγοί ως καταλύτες στις αντιδράσεις φωτοκατάλυσης, αντιμετωπίζονται ορισμένα προβλήματα στα επίπεδα της ενέργειας τα οποία επηρεάζουν την απορρόφηση των φωτονίων και επομένως τη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα. Η θερμοδυναμική στην φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO₂ εξαρτάται από συγκεκριμένους παράγοντες όπως είναι η θερμοκρασία, το φως που πέφτει στον φωτοκαταλύτη και τα CB και VB του ημιαγωγού.

Η δραστηριότητα του καταλύτη για τη φωτοκαταλυτική μετατροπή του CO₂ μπορεί να βελτιωθεί με την αύξηση της προσρόφησης του CO₂ στην επιφάνεια του καταλύτη, το διαχωρισμό του ηλεκτρικού φορτίου και την εκρόφιση του προϊόντος. Καθώς το CO₂ δρα ως οξύ κατά Lewis και συνδέεται εύκολα με τις βάσεις κατά Lewis¹¹⁸, πολλές μελέτες έχουν εστιάσει στη βελτίωση της προσρόφησης του CO₂ με τροποποίηση της επιφάνειας του καταλύτη χρησιμοποιώντας διάφορους προσροφητικούς παράγοντες του CO₂, όπως είναι το NaOH¹¹⁹, οι αμινομάδες,¹²⁰ και οι αλκαλικές γαίες¹²¹, για την αύξηση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας και εκλεκτικότητας για τη μετατροπή του CO₂ σε CO με διαλύτη το H₂O.

Για παράδειγμα, τροποποίηση της επιφάνειας του φωτοκαταλύτη με μέταλλα αλκαλικών γαιών (π.χ. Ca, Sr και Ba) μπορούν να ενισχύσουν τη μετατροπή του CO₂ και την αποδοτική παραγωγή του CO.¹²² Επίσης, η χρήση του συμπλόκου Ag@Cr/Ga₂O₃ οδηγεί στη φωτοκαταλυτική μετατροπή του CO₂ από το H₂O με παραγωγή CO με επιλεκτικότητα μέχρι και 95% και μεγάλο ρυθμό σχηματισμού (>835 μmol h⁻¹). Σημαντική παράμετρο αποτελεί επίσης και η επιλογή του

καταλύτη κάθε φορά, καθώς αυτό καθορίζει το ποιο ή ποια προϊόντα θα σχηματιστούν. Χρησιμοποιώντας ως καταλύτη σύμπλοκα Cu, παράγονται επιλεκτικά υδρογονάνθρακες,¹²³ ενώ οι καταλύτες από Pt ευνοούν την επιλεκτική παραγωγή του CO,^{124,125} ενώ σε υγρά συστήματα σχηματίζονται επίσης συχνά και τα προϊόντα HCOOH και CH₃OH. Τα πιο μελετημένα υλικά για την φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO₂ είναι επίσης τα οξείδια των μετάλλων, και κυρίως τα TiO₂,¹²⁶⁻¹²⁸ MgO,^{129,130} Ga₂O₃,¹³¹ Bi₂MoO₆,¹³² In₂O₃,¹³³ και Ta₂O₅.¹³⁴

Συχνά, αυτά τα υλικά βρίσκονται στην επιφάνεια του καταλύτη και συνδυάζονται με μέταλλα όπως τα Pt, Cu, Cr, Ru και Pd. Η χρήση συμπλόκων των μετάλλων Ag, Fe, Co και Ni,^{135,136} έχουν την ικανότητα να μειώνουν το φορτίο της αντίδρασης. Αυτό συμβαίνει επειδή το μέταλλο δεσμεύει τα e⁻ παγιδεύοντάς τα στην επιφάνεια του καταλύτη, σταθεροποιώντας με αυτόν τον τρόπο το φορτίο και βελτιώνοντας με αυτόν τον τρόπο τις ιδιότητες του φωτοκαταλύτη.^{137,138}

Επίσης, έχουν μελετηθεί εκτενώς και συνδυασμοί φωτοκαταλυτών όπως οι CdSe/Pt/TiO₂,¹³⁹ CeO₂/Bi₂MoO₆,¹⁴⁰ Ag/MgO/TiO₂,¹⁴¹ και CeOx-S/ZnIn₂S₄. Ενδιαφέρον παρουσιάζει επίσης και ως καταλύτης ο g-C₃N₄ λόγω των πλεονεκτημάτων που παρουσιάζει: δεν είναι τοξικός, είναι αρκετά σταθερός, έχει καλή απορρόφηση στο ορατό φάσμα, και ένα χαμηλό δυναμικό 2.7 eV.¹⁴²

Επιτυχής φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO₂ σε CO έχει γίνει επίσης και με την χρήση ημιαγώγιμου καταλύτη, όπως είναι το TiO₂ και ο CdS.¹⁴³ Επιλεκτική αναγωγή του CO₂ σε CO με αρκετά υψηλή κβαντική απόδοση έχει επιτευχθεί χρησιμοποιώντας τον καταλύτη *fac*-Re(bpy)(CO)₃Cl.^{144,145}

Άλλοι αποτελεσματικοί φωτοκαταλύτες που χρησιμοποιούνται είναι το TiO₂ με υποκαταστάτες όπως το γραφένιο, το g-C₃N₄ και τα οξείδια μεταπτώτικων μετάλλων, οι οποίοι είναι οικονομικοί, παράγουν CO με υψηλή απόδοση και είναι ανθεκτικοί στη διάβρωση.

Ένας άλλος αποτελεσματικός καταλύτης που έχει χρησιμοποιηθεί για την αναγωγή του CO₂ από το ορατό φως παρουσία CH₃CN, είναι το σύμπλοκο τετραπυριδίνης Cu(II) [Cu(qpy)]²⁺ ο οποίος χρησιμοποιείται μαζί με τον φωτοευαισθητοποιητή [Ru(bpy)₃]²⁺ και το αναγωγικό BIH/TEOA. Παρουσία H₂O (1-4% v/v), η φωτοκαταλυτική αντίδραση ενισχύεται σημαντικά και οδηγεί στην παραγωγή CO με επιλεκτικότητα 97% και καταλυτική δράση TON >12.400.¹⁴⁶ Ο

φωτοευαισθητοποιητής εμφανίζει μια ζώνη απορρόφησης στα 400-500nm,²⁸ ενώ η διάρκεια ζωής του στην διεγερμένη κατάσταση είναι 1.10μs σε διαλύτη ακετονιτριλίου.¹⁴⁷

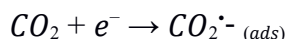
1.6 Ηλεκτροχημική μετατροπή του CO₂ σε CO

Η ηλεκτροχημική μετατροπή του CO₂ σε CO όπως κάθε ηλεκτροχημική αντίδραση περιλαμβάνει τρία βασικά στάδια τα οποία είναι τα εξής:

- i. Την προσρόφηση του διοξειδίου του άνθρακα CO₂ στην επιφάνεια του εκάστοτε καταλύτη
- ii. Την μεταφορά ηλεκτρονίων (e⁻) και πρωτονίων (H⁺) για την μετατροπή σε προϊόντα
- iii. Τέλος την εκρόφιση των τελικών προϊόντων

Τα μόρια του διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) μπορούν να ακολουθήσουν κάθε φορά μια διαφορετική πορεία (με διαφορετικούς μηχανισμούς) και να ληφθεί ένα διαφορετικό προϊόν. Το ποιος μηχανισμός θα ακολουθηθεί είναι συνάρτηση του είδους του καταλύτη, του pH του ηλεκτρολύτη, της θερμοκρασίας αλλά και του δυναμικού που εφαρμόζεται.¹⁴⁸

Το πρώτο βήμα που ακολουθείται συνήθως στα περισσότερα μέταλλα είναι και το πιο σημαντικό καθώς η ενέργεια ενεργοποίησης είναι υψηλή και περιέχει τον σχηματισμό της ρίζας CO₂⁻ σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:

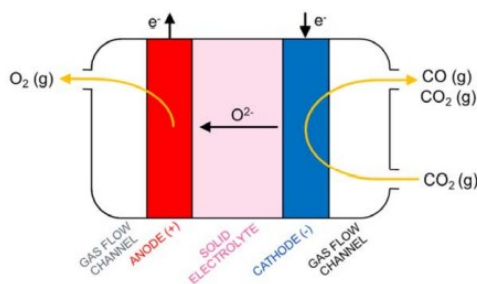


Η ρίζα CO₂⁻ που προκύπτει είναι ασταθής και για το λόγο αυτό συμβάλλει σημαντικά στην υπέρταση των μετάλλων.¹⁴⁸

1.6.1 Μέθοδος ηλεκτρόλυσης στερεού οξειδίου

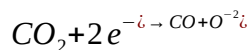
Στις κυψελίδες ηλεκτρόλυσης στερεών οξειδίων (solid oxide electrolysis cells, SOECs), ο ηλεκτρολύτης είναι στερεό κεραμικό υλικό. Σε θερμοκρασίες άνω των 600 °C, ο στερεός κεραμικός ηλεκτρολύτης άγει ιόντα του οξειδίου, αλλά παραμένει αδιαπέραστος ως προς το αέριο οξυγόνο και δεν επιτρέπει τη μετακίνηση ηλεκτρονίων. Καθώς αυξάνεται εκθετικά η αγωγιμότητα του κεραμικού ηλεκτρολύτη ως προς τα ιόντα οξειδίου, οι θερμοκρασίες λειτουργίας των κυψελίδων καταλήγουν να κυμαίνονται μεταξύ 700 °C και 900 °C. Χαρακτηριστικά παραδείγματα τέτοιων

υλικών είναι οι σταθεροποιημένες ζirkόνιες όπως οι σταθεροποιημένες με ύττρια ζirkόνιες (yttria-stabilized zirconia, YSZ), είτε στερεά μίγματα Y_2O_3 και ZrO_2 , όπως επίσης σταθεροποιημένες με σκάνδιο ζirkόνιες (ScSZ). Άλλα σχετικά παραδείγματα υλικών είναι κράματα γαδολινίου με οξειδία του δημητρίου (gadolinia-doped ceria, GDC) και κράματα σαμαρίου με οξειδία του δημητρίου (samaria-doped ceria, SDC). Στην **Εικόνα 2** που ακολουθεί αναπαρίσταται η γενική διάταξη μιας κυψελίδας ηλεκτρόλυσης στερεού οξειδίου.¹⁴⁹

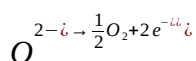


Εικόνα 2. Τυπική διάταξη κυψελίδας ηλεκτρόλυσης στερεού οξειδίου.

Το CO_2 διοχετεύεται στην πλευρά της καθόδου μέσω αγωγών που βοηθούν στην κατανομή του αερίου κατά μήκος όλου του ηλεκτροδίου. Στην πορώδη κάθοδο, που αναφέρεται και ως το ηλεκτρόδιο καυσίμου) το CO_2 ανάγεται προς CO σύμφωνα με την αντίδραση:¹⁴⁹



Τα ηλεκτρόνια που απαιτούνται για την αντίδραση προμηθεύονται από εξωτερική ηλεκτρική πηγή. Τα ιόντα οξυγόνου που σχηματίζονται διαχέονται μέσω του ηλεκτρολύτη (σε αντίθεση με το μοριακό οξυγόνο που δε μπορεί να εισέλθει) και κατευθύνονται προς την άνοδο (αναφερόμενη και ως ηλεκτρόδιο οξυγόνου), όπου υφίστανται οξείδωση προς μοριακό οξυγόνο σύμφωνα με την αντίδραση:¹⁴⁹



Το μοριακό οξυγόνο απελευθερώνεται από την κυψελίδα μέσω αγωγών. Εδώ αξίζει να σημειωθεί πως όσο προμηθεύεται καθαρό CO_2 (ή μίγμα CO_2 και CO) στην κυψελίδα, το σχηματιζόμενο προϊόν θα είναι απαλλαγμένο από H_2 και H_2O , ένα λειτουργικό χαρακτηριστικό της μεθόδου που φαινομενικά είναι δευτερεύον αλλά αποτελεί πλεονέκτημα έναντι άλλων αναπτυσσόμενων μεθόδων ηλεκτρόλυσης CO_2 .¹⁴⁹

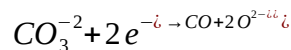
Τα ηλεκτρόδια κυψελίδων ηλεκτρόλυσης στερεού οξειδίου κατασκευάζονται από υλικά όπως μίγματα μεταλλικού νικελίου και CGO ή YSZ, όπου το Ni δρα ως καταλύτης και αγωγός ηλεκτρονίων ενώ ο κεραμικός ηλεκτρολύτης επιτρέπει τη διέλευση και μεταφορά ιόντων από την κάθοδο προς την άνοδο. Η χρήση μεταλλικού νικελίου συνεπάγεται όμως ορισμένα προβλήματα, όπως η αυξημένη ευαισθησία ως προς τη δηλητηρίαση από θείο, η τάση σχηματισμού κοκ και η αστάθεια σε συνθήκες επαναλαμβανόμενων κύκλων οξειδοαναγωγής, οπότε αναπτύχθηκαν άλλοι συνδυασμοί υλικών κατάλληλοι για την υπέρβαση των συγκεκριμένων αδυναμιών όπως οι περοβσκίτες λανθανιδίων και μεταβατικών μετάλλων. Τέτοια παραδείγματα είναι μίγματα λανθανίου με οξείδια μαγγανίου (LaMnO_3 , LSM), όπως επίσης μίγματα στροντίου με λανθάνιο και οξείδια σιδήρου ή κοβαλτίου (Sr-doped La(Fe,Co)O_3 , LSCF).¹⁴⁹

Τα τελευταία χρόνια διερευνάται η δυνατότητα μετασχηματισμού των κυψελίδων ηλεκτρόλυσης στερεού οξειδίου (SOEC) σε ανάλογες διατάξεις κατάλληλες για την ηλεκτροχημική οξείδωση αέριων υδρογονανθράκων όπως το μεθάνιο, οπότε προέκυψαν οι κυψελίδες ηλεκτρόλυσης καυσίμων σε στερεό οξύδιο (SOFCs).

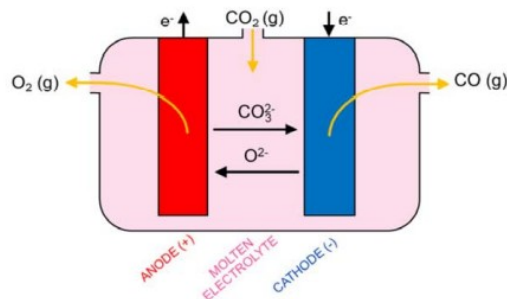
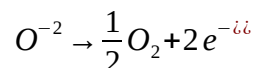
1.6.2 Ηλεκτρόλυση τηγμένων ανθρακικών

Στις κυψελίδες ηλεκτρόλυσης τηγμένων ανθρακικών (molten carbonate electrolysis, MCECs), ο ηλεκτρολύτης είναι τηγμένα ανθρακικά άλατα. Η αρχή λειτουργίας των συγκεκριμένων κυψελίδων βασίστηκε εξ ολοκλήρου στην αντίστοιχη των MCFCs, ωστόσο διαπιστώθηκε σύντομα πως τόσο τα ηλεκτρόδια Ni όσο και οι εύτηκτοι ηλεκτρολύτες- μίγματα Li, Na και K που χρησιμοποιούνται στα MCFCs δε μπορούν ν' αξιοποιηθούν στα MCECs.¹⁴⁹

Σε θερμοκρασίες τυπικές των κυψελίδων ηλεκτρόλυσης στερεού οξειδίου (500 °C– 800 °C) το Ni των ηλεκτροδίων και τ' αλκάλια του ηλεκτρολύτη σχημάτισαν σχεδόν άμεσα κοκ, με αποτέλεσμα να απενεργοποιηθεί η κάθοδος. Τα εν λόγω προβλήματα αντιμετωπίστηκαν με χρήση ηλεκτρολύτη αποτελούμενου από μίγμα Li_2O και Li_2CO_3 , ενώ η κάθοδος κατασκευάστηκε από τιτάνιο και η άνοδος από γραφίτη.¹⁵⁰ Σε αυτό το σύστημα, τα ανθρακικά ιόντα ανάγονται στην κάθοδο προς CO και ιόντα οξυγόνου σύμφωνα με την αντίδραση:¹⁴⁹

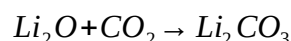


Παράλληλα, τα ιόντα οξυγόνου οξειδώνονται προς στοιχειακό οξυγόνο:¹⁴⁹



Εικόνα 3. Τυπική διάταξη κυψελίδας ηλεκτρόλυσης τηγμένων ανθρακικών.

Το Li_2CO_3 μετατρέπεται ηλεκτροχημικά σε Li_2O στην κάθοδο, αυξάνοντας έτσι τον λόγο $\text{Li}_2\text{O}/\text{Li}_2\text{CO}_3$ στο τήγμα. Όσο αυξάνεται το περιεχόμενο του ηλεκτρολύτη σε οξείδια, καινούριο CO_2 μπορεί να ενσωματωθεί στο μίγμα του ηλεκτρολύτη:¹⁴⁹



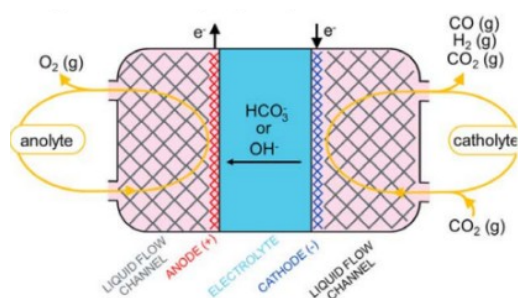
Ένα βασικό πλεονέκτημα των MCECs είναι πως το παρεχόμενο CO_2 δεν αναμιγνύεται με τα προϊόντα CO και O_2 , οπότε είναι εφικτή η απομόνωση των αερίων χωρίς προσμίξεις. Επίσης, η μέθοδος δεν επηρεάζεται σημαντικά από το περιεχόμενο του παρεχόμενου αερίου σε SO_2 .¹⁴⁹

1.6.3 Ηλεκτρόλυση σε χαμηλές θερμοκρασίες

Στις κυψελίδες ηλεκτρόλυσης σε χαμηλές θερμοκρασίες, η αναγωγή του CO_2 πραγματοποιείται σε υδατικά διαλύματα. Οι ηλεκτρολύτες μπορούν να είναι μεμβράνες με διαπερατότητα επιλεκτική ως προς τα ιόντα (πχ Nafion και Sustainion), υδατικά διαλύματα αλάτων (όπως KHCO_3) ή συνδυασμοί των δύο προαναφερθέντων.¹⁴⁹

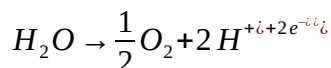
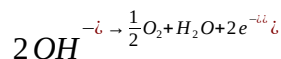
Τα αρχικά σχέδια προέβλεπαν διατάξεις ανάλογες των κυψελίδων μεμβρανών πολυμερών και ηλεκτρολύτη (polymer electrolyte membrane fuel cells, PEMFCs), οι οποίες θα μπορούσαν να λειτουργούν σε όξινες συνθήκες. Εντούτοις, οι όξινες συνθήκες ελάττωναν σημαντικά την

επιλεκτικότητα των υλικών καθόδου ως προς την αναγωγή CO₂, με αποτέλεσμα να ευνοείται η ανταγωνιστικά εξελισσόμενη αντίδραση σχηματισμού υδρογόνου και να μειώνεται η απόδοση παραγωγής CO.¹⁴⁹ Ως εκ τούτου, οι περισσότερες σύγχρονες κυψελίδες ηλεκτρόλυσης σε χαμηλές θερμοκρασίες λειτουργούν σε αλκαλικές συνθήκες ή, έστω, σε ουδέτερο pH. Ακόμα και στην περίπτωση του ουδέτερου pH, αναμένεται πως οι συνθήκες στην περιοχή της καθόδου θα είναι ισχυρώς αλκαλικές.¹⁴⁹

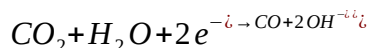


Εικόνα 4. Τυπική διάταξη κυψελίδας ηλεκτρόλυσης σε χαμηλές θερμοκρασίες

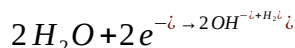
Στην άνοδο μιας τυπικής κυψελίδας ηλεκτρόλυσης σε χαμηλές θερμοκρασίες λαμβάνουν χώρα οι εξής αντιδράσεις:



Στην κάθοδο, το CO₂ μετατρέπεται ηλεκτροχημικά σε CO:

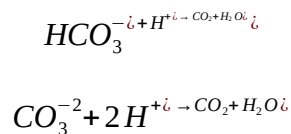


Σε αντίθεση με τα συστήματα ηλεκτρόλυσης σε υψηλές θερμοκρασίες, η εξασφάλιση της εκλεκτικής πραγματοποίησης για την παραπάνω αντίδραση αποτελεί σημαντικό ζήτημα στα συστήματα υδατικού ηλεκτρολύτη. Γενικά, η ηλεκτροχημική παραγωγή CO συνοδεύεται από σχηματισμό μοριακού υδρογόνου σύμφωνα με την αντίδραση:¹⁴⁹



Μάλιστα, ένα μέρος του CO₂ μπορεί να μετατραπεί στην κάθοδο σε όξινα ανθρακικά ή ανθρακικά ιόντα, τα οποία διαχέονται ακολούθως μέσω της ημιπερατής μεμβράνης και

κατευθύνονται προς την άνοδο. Σε αυτήν την περίπτωση, ο ηλεκτροχημικός σχηματισμός O_2 συνοδεύεται από παραγωγή CO_2 στην άνοδο σύμφωνα με τις αντιδράσεις:¹⁴⁹



Στις κυψελίδες ηλεκτρόλυσης σε χαμηλές θερμοκρασίες, το διοξείδιο του ιριδίου (IrO_2) χρησιμοποιείται συχνά ως υλικό κατασκευής της ανόδου καθώς το υψηλό του κόστος αντισταθμίζεται από την ανθεκτικότητά του στις αντίστοιχες ηλεκτροχημικές συνθήκες¹⁴⁹, στα δε υλικά κατασκευής της καθόδου περιλαμβάνονται τα επίσης ακριβά Ag και Au , τα οποία όμως προτιμώνται για την ηλεκτροχημική ανθεκτικότητα και την επιλεκτική τους καταλυτική δράση ως προς την επιθυμητή αντίδραση. Τα καλύτερα αποτελέσματα έχουν ληφθεί κατά τη χρήση νανοσωλήνων άνθρακα εμπλουτισμένων με νανοσωματίδια αργύρου και τεμαχίων Teflon εμπλουτισμένων επίσης με νανοσωματίδια Ag .¹⁵¹

Η ηλεκτρόλυση σε χαμηλές θερμοκρασίες χαρακτηρίζεται από χαμηλή απόδοση συγκριτικά με τις άλλες δύο μεθόδους, οπότε δημιουργούνται εύλογες απορίες σχετικά με τη βιωσιμότητα της εφαρμογής της σε βιομηχανική κλίμακα. Ωστόσο, πλεονεκτεί σημαντικά έναντι των άλλων δύο μεθόδων στο ότι επιτρέπει την απευθείας ηλεκτροχημική σύνθεση ενώσεων όπως μεθανικό (μυρμηγκικό) οξύ, αιθανόλη και αιθυλένιο, καθώς επιτυγχάνει συνθήκες ηλεκτροχημικής οξειδοαναγωγής που καθίστανται απαγορευτικές κατά την ηλεκτρόλυση στερεού οξειδίου ή τηγμένων ανθρακικών –με προεξάρχον στοιχείο των δύο τελευταίων τις πολύ υψηλότερες θερμοκρασίες.¹⁴⁹

1.7 Ηλεκτροχημική/φωτοχημική αναγωγή του CO_2 που καταλύεται από σύμπλοκα μεταβατικών μετάλλων

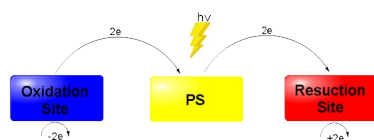
Οι ανθρωπογενείς πηγές όπως για παράδειγμα η καύση των ορυκτών καυσίμων, ευθύνονται κυρίως για την αύξηση των επιπέδων του CO_2 στον πλανήτη μας, το οποίο με τη σειρά του ενισχύει το φαινόμενο του θερμοκηπίου.¹⁵² Πολλές μελέτες έχουν αφιερωθεί στον τρόπο με τον οποίο θα αντιμετωπίσουν το πρόβλημα αυτό ενώ, παράλληλα, υπάρχουν συνεχείς προσπάθειες και μελέτες

όχι μόνο για να δεσμεύσουν το CO₂ αλλά παράλληλα και να το μετατρέψουν καταλυτικά σε καλά χημικά όπως σε CO, HCOOH και CH₃OH, με τη χρήση σύμπλοκων μεταβατικών μετάλλων τα οποία θα δρουν ως φωτοευαισθητοποιητές και ταυτόχρονα θα ανάγουν το CO₂.⁸ Μια πρόσφατη μελέτη των Audisio et al. έδειξε ότι το CO, που παράγεται μέσω μιας πολύ γρήγορης φωτοκαταλυτικής μετατροπής του CO₂ σε CO (σε χρόνο <10 λεπτά), θα μπορούσε να αξιοποιηθεί για την παραγωγή ραδιοφαρμάκων.¹⁵³

Με αυτόν τον τρόπο είναι δυνατόν αφενός μεν να δεσμεύεται το εκλυόμενο προς την ατμόσφαιρα CO₂ αφετέρου δε να δίνει προϊόντα τα οποία θα μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην βιομηχανία για οργανικές συνθέσεις με πολύ χαμηλό κόστος. Ο στόχος επομένως είναι διπλός, μείωση των εκπομπών του CO₂ το οποίο είναι κατά κύριο λόγο το αέριο που ευθύνεται για το φαινόμενο του θερμοκηπίου και παράλληλα έμμεση σύνθεση άλλων χρήσιμων οργανικών ενώσεων από αυτό.

Μεταξύ διαφόρων στρατηγικών για την επίτευξη του στόχου αυτού, η μεγαλύτερη και πιο ελκυστική πρόκληση είναι η αποτελεσματική μετατροπή του CO₂ σε χρήσιμες ενώσεις με τη χρήση του ηλιακού φωτός ως πηγή ενέργειας.¹⁵⁴ Ένας μεγάλος αριθμός μελετών επικεντρώθηκε στην φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO₂, η οποία βασίστηκε σε ένα σύστημα το οποίο αποτελείται από έναν φωτοευαισθητοποιητή (PS) και δύο καταλυτικές θέσεις (μια θέση οξείδωσης και μια θέση αναγωγής).^{7,155–161}

Ένας καλός φωτοευαισθητοποιητής PS για τη αναγωγή του CO₂ θα πρέπει να έχει τις ακόλουθες φωτοφυσικές και ηλεκτροχημικές ιδιότητες: 1) Να απορροφά κατά προτίμηση στο ορατό χρησιμοποιώντας το ηλιακό φως. 2) Να έχει μεγάλη διάρκεια ζωής στην διεγερμένη κατάσταση, λόγω της απαίτησης για μια αποτελεσματική αναγωγική απόσβεσης. 3) Να έχει ισχυρή ισχύ οξείδωσης στη διεγερμένη κατάσταση, για να δεσμεύει το ηλεκτρόνιο από το αναγωγικό. 4) Υψηλή σταθερότητα του OER που παράγεται μετά τη μεταφορά ηλεκτρονίων.¹⁶⁰



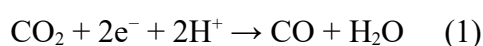
Σχήμα 1. Σχηματική απεικόνιση φωτοκαταλυτικής αναγωγής του CO₂ από ένα σύστημα που περιλαμβάνει ένα PS και δύο καταλυτικές θέσεις.

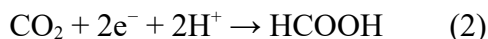
Στην θέση οξείδωσης ο δότης παρέχει ηλεκτρόνιο e⁻ στον φωτοευαισθητοποιητή (PS) μετά τη διέγερσή του στην τριπλή διεγερμένη κατάσταση (³MLCT), ο οποίος στην συνέχεια υφίσταται αναγωγική απόσβεση από τη θέση αναγωγής και τελικά το ηλεκτρόνιο e⁻ μεταφέρεται στο CO₂. Σε πολλές περιπτώσεις ωστόσο, ο PS δεν δρα μόνο ως φωτοευαισθητοποιητής αλλά και ως αναγωγική θέση.¹⁶²

Σύμφωνα με μια ανασκόπηση του Ishitani,¹⁶⁰ ο φωτοευαισθητοποιητής θα πρέπει να μεσολαβεί στην μεταφορά ηλεκτρονίων από το αναγωγικό σώμα στον καταλύτη κατά την φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO₂. Οι περισσότερες περιπτώσεις φωτοκαταλυτικής αναγωγής του CO₂ πραγματοποιήθηκαν μέσω αναγωγικής ή οξειδωτικής απόσβεσης. Κατά την αναγωγική απόσβεση ο διεγερμένος PS ανάγεται από το αναγωγικό σώμα για να δώσει το OER species, ενώ κατά την οξειδωτική απόσβεση ο διεγερμένος PS οξειδώνεται από τον καταλύτη, μεταφέροντας ηλεκτρόνιο σε αυτόν.¹⁶³ Τα δυναμικά αναγωγής των καταλυτών *fac*-Re(bpy)(CO)₃Cl: $E_{\text{red}} = -1.35\text{V}$,¹⁶⁴ *cis*-[Ru(bpy)₂(CO)₂]²⁺: $E_{\text{red}} = -1.03\text{V}$ ¹⁶⁵ έναντι SCE είναι τόσο αρνητικά σε διάλυμα MeCN, με αποτέλεσμα ο διεγερμένος PS να μην μπορεί να δώσει ένα ηλεκτρόνιο στον καταλύτη κατά την διάρκεια της ζωής του, σε αντίθεση με το OER του PS που έχει ισχυρότερη αναγωγική ισχύ.

Μέχρι σήμερα, τα πιο ευρέως μελετημένα σύμπλοκα είναι του Ru και Re. Πιθανώς, το ενδιαφέρον για τα σύμπλοκα αυτά οφείλεται στις εμπνευσμένες πρωτοποριακές εργασίες των Lehn et al.,^{144,145,166} οι οποίοι μελέτησαν την ηλεκτρο/φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO₂ χρησιμοποιώντας σύμπλοκα Re (I) και Ru (II). Από τότε, πολλά άλλα σύμπλοκα Re(I) και Ru(II) έχουν μελετηθεί για την ηλεκτρο/φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO₂.^{7,159,167}

Η αναγωγή του CO₂ σε CO ή HCOOH πραγματοποιείται μέσω των ακόλουθων χημικών εξισώσεων:





Τα δυναμικά αναγωγής των παραπάνω αναγωγών $2\text{e}^-/2\text{H}^+$ είναι -0.52 και -0.61 V vs. SHE¹⁶⁷ και το e^- παρέχεται είτε από τα ηλεκτρόδια στην περίπτωση της ηλεκτροκατάλυσης είτε από έναν "θυσιαζόμενο δότη", π.χ. TEOA στην περίπτωση της φωτοκατάλυσης. Στα σύμπλοκα Re (I) και Ru (II) έχει παρατηρηθεί, ο προτεινόμενος μηχανισμός περιλαμβάνει, σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις, το σχηματισμό ενός ακόρεστου, πολύ δραστικού, 17e^- ενδιάμεσου⁷. Έτσι, για παράδειγμα, κατά την αναγωγή του CO_2 με τη χρήση *cis*-[Ru(bpy)₂(CO)X]ⁿ⁺, προκύπτει ένα μίγμα CO/HCOO⁻¹⁶⁸.

Μια πολύ καλή ανασκόπηση για την αναγωγή του CO_2 που καταλύεται από polypyridyl σύμπλοκα μεταβατικών μετάλλων δημοσιεύτηκε πρόσφατα από την ομάδα Fontecave,¹⁵⁹ στην οποία παρουσιάστηκαν και αναλύθηκαν λεπτομερώς οι προτεινόμενοι καταλυτικοί κύκλοι για την αναγωγή του CO_2 από το [Re(bpy)(CO)₃(X)] σύμπλοκο που ερευνήθηκε τόσο πειραματικά όσο και υπολογιστικά. Μέχρι σήμερα, η πλειοψηφία των ερευνών για την ηλεκτρο/φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO_2 , χρησιμοποιεί τα 4d και 5d πολυπυριδυλικά σύμπλοκα μεταβατικών μετάλλων ως καταλύτες. Γενικά οι μηχανιστικές μελέτες έδειξαν ότι, η αρχική αναγωγή 2e^- του καταλύτη [Re(bpy)(CO)₃(X)] παρέχει το ανιονικό 17e^- [Re(bpy)CO₃]⁻ σύμπλοκο το οποίο δεσμεύει το CO_2 σχηματίζοντας το ενδιάμεσο [Re(bpy)(CO)₃(CO₂)]⁻, το οποίο κατά την πρωτονίωση αποδίδει το ενδιάμεσο [Re(bpy)(CO)₃(CO₂H)]. Αυτό με την σειρά του κατά τη δεύτερη πρωτονίωση υφίσταται μια επιπλέον αναγωγή e^- και μετατρέπεται στο [Re(bpy)(CO)₄]⁻. Ωστόσο παραμένει ακόμη ένα ερώτημα σχετικά με την απελευθέρωση του προϊόντος CO από το σύμπλοκο [Re(bpy)(CO)₄]⁻.¹⁵⁹

Πιο πρόσφατα ο Ishitani και οι συνεργάτες του,⁷ παρουσίασαν μια εξαιρετική συζήτηση για όλους τους μηχανισμούς αντιδράσεων που προτάθηκαν για την φωτοχημική αναγωγή του CO_2 που καταλύεται από σύμπλοκα Re(I) και Ru(II). Οι συγγραφείς δήλωσαν ότι, κανένας από τους πολυάριθμους μηχανισμούς που προτάθηκαν δεν υπήρξε καθολικός.

Ο Ishitani et al¹⁶⁹, χρησιμοποιώντας διάφορες φασματοσκοπικές τεχνικές, απέδειξαν την ύπαρξη του *fac*-[Re^I(bpy)(CO)₃(OCH₂CH₂NR₂)] που σχηματίζεται κατά τον συντονισμό του ανιόντος TEOA⁻ με το μεταλλικό κέντρο του 17e^- *fac*-[Re^I(bpy)(CO)₃]⁺ ενδιάμεσου. Ακόμη απέδειξαν επίσης την ύπαρξη του *fac*-[Re^I(bpy)(CO)₃(O(CO)OCH₂CH₂NR₂)] ενδιάμεσου που

παράγεται κατά την εισαγωγή του CO₂ στο δεσμό Re-O του *fac*-[Re^I(bpy)(CO)₃(OCH₂CH₂NR₂)] ενδιάμεσου. Ένα παρόμοιο προϊόν εισαγωγής CO₂ έχει παρατηρηθεί επίσης για το σύμπλοκο [Ru(dmb)₂(CO)₂]²⁺ σε διάλυμα DFM-TEOA.¹⁷⁰ Η αναγωγή του CO₂ σε CO κατά τον συντονισμό του ανιόντος TEOA⁻ και η επακόλουθη εισαγωγή CO₂ έχει επίσης εξεταστεί για σύμπλοκα Re (I) με τη βοήθεια υπολογισμών DFT.¹⁶²

Η ομάδα του Cramer, ανέφερε μηχανιστικές λεπτομέρειες για την εξαρτώμενη από πρωτόνια ηλεκτροκαταλυτική αναγωγή του CO₂ → CO από το *fac*-Re(bpy)(CO)₃Cl χρησιμοποιώντας βασικές αρχές κβαντικής χημείας.¹⁵⁵ Επιπλέον η ομάδα του Cramer σύγκρινε τον πλήρη ηλεκτροκαταλυτικό κύκλο της αναγωγής του CO₂ → CO που καταλύεται από τους καταλύτες *fac*-Re(bpy)(CO)₃Cl και το *fac*-Mn(bpy)(CO)₃Cl.¹⁵⁶ Οι καταλύτες αυτοί έχουν όχι μόνο την καταλυτική ικανότητα αλλά και την ικανότητα να δρουν ως PS επειδή η διεγερμένη τους κατάσταση έχει αρκετά μεγάλη διάρκεια ζωής με αποτέλεσμα να αντιδρά με το αναγωγικό σώμα.¹⁶⁰

Η αναγωγή του CO₂ → CO η οποία προκαλείται με την επίδραση του φωτός σε διάλυμα ακετονιτριλίου/νερού/τριαιθανολαμίνης παρουσία του συστήματος [Ru(2,2'-bipyridine)₃]²⁺/Co²⁺ αναφέρθηκε για πρώτη φορά από τους Lehn και Ziessel.¹⁶⁶

Σε επόμενες δημοσιεύσεις η ομάδα του Lehn,^{144,145} παρουσίασε ότι οι πιο εκλεκτικοί καταλύτες για τον αναγωγικό σχηματισμό του CO από CO₂ είναι τα οκταεδρικά σύμπλοκα του Re^(I) με γενικό τύπο [Re(bpy)(CO)₃X] (όπου X=Cl, Br). Ο προτεινόμενος καταλυτικός κύκλος για την φωτοαναγωγή του CO₂, που καταλύεται από σύμπλοκα με γενικό τύπο [Re(bpy)(CO)₃X] περιλαμβάνει τη διέγερση του στην ³MLCT κατάσταση και την αναγωγή του καταλύτη Re^(I). Στην συνέχεια χρησιμοποιείται τριαιθανολαμίνη (TEOA) ως δότη ηλεκτρονίων, αποδίδοντας ένα ηλεκτρόνιο e⁻ στο ανηγμένο σύμπλοκο του Re(I) (OER-species) το οποίο χάνει τον υποκαταστάτη X⁻ σχηματίζοντας ένα ασταθές σύμπλοκο 17 e⁻. Στην συνέχεια το 17 e⁻ σύμπλοκο Re(I) μπορεί να δεσμεύσει το CO₂ μέσω συντονισμού του μεταλλικού κέντρου του ρηνίου Re, σχηματίζοντας το ενδιάμεσο [Re(bpy)(CO)₃(CO₂)] το οποίο με διαδοχικές πρωτονιώσεις αποδίδει το σύμπλοκο [Re(bpy)(CO)₄].^{144,145,166} Ωστόσο, ο μηχανισμός μετατροπής του CO₂ → CO δεν είναι πλήρως

κατανοητός και υπάρχουν ακόμη ορισμένα σημεία τα οποία είναι υπό συζήτηση και χρειάζονται να διευκρινιστούν.

Ο μηχανισμός αναγωγής του $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}$ υπό την επίδραση του φωτός στο σύστημα TEOA/DMF/[ReBr(CO)₃(bpy)] διερευνήθηκε από τον Kutal και τους συνεργάτες του.^{171,172} Η αναγωγική απόσβεση του φωτοδιεγερμένου [ReBr(CO)₃(bpy)] συμπλόκου από την TEOA παρέχει το αναγμένο είδος [Re⁰Br(CO)₃(bpy⁻)] το οποίο μπορεί να θεωρηθεί ότι το κέντρο του Re⁰ είναι συνδεδεμένο με την ανιονική ρίζα της 2,2'-διπυριδίνης. Η κατιονική ρίζα της TEOA⁺ που δημιουργείται μπορεί γρήγορα να αφαιρέσει ένα άτομο υδρογόνου από ένα άλλο μόριο TEOA και να οδηγήσει στην παραγωγή μιας ισχυρής αναγωγικής ρίζας, TEOA[•]. Στην συνέχεια το 19 e⁻ σύμπλοκο Re ενεργοποιεί το CO₂ για να αναχθεί προς CO, αλλά η σύνθεση, η δομή ή επακόλουθη αντιδραστικότητα οποιουδήποτε ενδιάμεσου που σχηματίζεται παραμένει ακόμη άγνωστη.

Αν και αρκετές μελέτες¹⁷³⁻¹⁸⁰ δείχνουν την ύπαρξη του δραστικού 17e⁻ το επόμενο στάδιο που περιλαμβάνει τη δέσμευση του CO₂ από το καταλυτικό σύστημα είναι ασαφές. Ο Kubiak και οι συνεργάτες του¹⁷³⁻¹⁷⁷ διερεύνησαν την καταλυτική δράση των Re(bpy)(CO)₃X συμπλόκων (bpy = 4,4'-δικαρβοξυλ-2,2'-διπυριδίνη, 2,2'-διπυριδίνη, 4,4'-διμεθυλ-2,2'-διπυριδίνη, 4,4'-δι-τρι-βουτυλ-2,2'-διπυριδίνη και 4,4'-διμεθοξυ-2,2'-διπυριδίνη) και διαπίστωσαν ότι το Re(bipy-*t*Bu)(CO)₃Cl εμφάνισε την μεγαλύτερη καταλυτική δράση για την αναγωγή του CO₂ → CO.

Εκτελώντας υπολογισμούς DFT, παρουσίασαν ότι η γεωμετρία του διπλά αναγμένου είδους [Re(bipy-*t*Bu)(CO)₃(CO)₂] συγκλίνει μόνο όταν περιέχεται ένα κατιόν (H, Li, Na, K). Με βάση αυτές τις μελέτες οι συγγραφείς πρότειναν έναν καταλυτικό κύκλο ο οποίος περιλαμβάνει την αναγωγή 2e⁻ του [Re(bpy-R)(CO)₃X] (όπου R=H, Me, *t*-Bu, X= αλογόνο, OTf) συμπλόκου κατά την απομάκρυνση ενός X υποκαταστάτη αποδίδοντας το ανιονικό είδος [Re(bpy-R)(CO)₃]⁻. Αρκετά από τα ανιόντα [Re(bpy-R)(CO)₃]⁻ απομονώθηκαν και χαρακτηρίστηκαν πλήρως.¹⁷⁶

Στην συνέχεια ένα μόριο CO₂ συντονίζεται με το μεταλλικό κέντρο Re δίνοντας ένα καρβοξυλικό ενδιάμεσο [Re(bpy-R)(CO)₃(CO₂)]⁻, το οποίο μετά την πρωτονίωση σχηματίζει ένα καρβοξυλικό (carboxylate) [Re(bpy-R)(CO)₃(CO₂H)] σύμπλοκο. Περαιτέρω πρωτονίωση του συμπλόκου [Re(bpy-R)(CO)₃(CO₂H)] απελευθερώνει ένα μόριο νερού και παράγει ένα κατιονικό

τετρακαρβονύλιο. Απελευθέρωση του CO από το σύμπλοκο $[\text{Re}(\text{bpy}-\text{R})(\text{CO})_4]^+$ καταλύεται με μεταφορά ηλεκτρονίου.

Ο Ishitani και οι συνεργάτες του,¹⁷⁸ πρότειναν μια διαφορετική διαδρομή αποκαλύπτοντας τον κρίσιμο ρόλο της TEOA στην δέσμευση του CO₂ από τον καταλύτη του Re(I). Οι συγγραφείς πρότειναν ένα καταλυτικό κύκλο για την φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO₂ που καταλύεται από το σύμπλοκο $[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3(\text{NCS})]$. Ο κύκλος αυτός περιλαμβάνει τη διέγερση του συμπλόκου $[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3(\text{NCS})]$ από τη θεμελιώδη κατάσταση S₀ στην τριπλά διεγερμένη ³MLCT, η οποία στη συνέχεια υφίσταται αναγωγική απόσβεση από την TEOA, δίνοντας το δραστικό σύμπλοκο 19 e⁻ OER (one electron reduced) $[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3(\text{NCS})]^-$. Στην συνέχεια αποσπάται ο υποκαταστάτης SCN⁻ από το δραστικό OER δίνοντας ένα ασταθές 17 e⁻ ενδιάμεσο το οποίο αντιδρά με το CO₂ και δίνει ένα σύμπλοκο (CO₂-adducts). Επιπλέον παροχή ηλεκτρονίων στο OER έχει ως αποτέλεσμα την απελευθέρωση CO, του συμπλόκου $[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3]^+$ και την αναγέννηση του καταλύτη.

Αργότερα η ομάδα του Ishitani¹⁷⁹ πραγματοποίησε μετρήσεις φασματοχημικής και κυκλικής βολταμετρίας μετά την προσθήκη TEOA σε διάλυμα *fac*- $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{CH}_3\text{CN}]\text{PF}_6$ το οποίο ήταν διαλυμένο σε καθαρό DMF, παρέχοντας στοιχεία για την ύπαρξη του ενδιάμεσου *fac*- $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{bpy})(\text{CO})_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NR}_2)]$ (όπου R=CH₂CH₂OH) στο διάλυμα. Το ενδιάμεσο Re (I) με το CO₂ που παρεμβάλλεται μεταξύ του μεταλλικού κέντρου και του ανιονικού υποκαταστάτη TEOA απομονώθηκε και χαρακτηρίστηκε πλήρως.

Η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των μεταβατικών μετάλλων, με βάση τους καταλύτες που χρησιμοποιούνται για την αναγωγή του CO₂ → CO εξαρτώνται από την δομή των συμπλόκων. Έχουν γίνει ήδη προσπάθειες για την αντιμετώπιση αυτού του ζητήματος. Για παράδειγμα ο Kurz και οι συνεργάτες του,¹⁸⁰ μελέτησαν τη δράση των συμπλόκων $[(\text{diamine})(\text{CO})_3\text{ReX}]$ σε σχέση με την ικανότητά τους να δρουν ως φωτοκαταλύτες για την αναγωγή του CO₂ → CO.

Προτείνεται η συνδυασμένη λειτουργία δύο μηχανισμών, οι οποίοι έχουν κοινό χαρακτηριστικό το πολύ δραστικό, *cis*- $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})]^0$ ενδιάμεσο. Η εκλεκτικότητα του προϊόντος εξαρτάται από τον τρόπο δράσης του ενδιάμεσου αυτού, προς το CO₂ ή το H⁺.⁷ Ο λεγόμενος *μηχανισμός του συμπλόκου η^I-CO₂* περιλαμβάνει τη δέσμευση του CO₂ από του ενδιάμεσου *cis*-

$[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})]^0$, σχηματίζοντας το $\text{cis}-[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})(\eta^1\text{-CO}_2)]$ adduct, το οποίο, κατόπιν πρωτονίωσης, αποδίδει το επιθυμητό προϊόν CO. Από την άλλη πλευρά, στο λεγόμενο *μηχανισμό υδριδίων*, ο οποίος λειτουργεί ταυτόχρονα με τον *μηχανισμό του συμπλόκου $\eta^1\text{-CO}_2$* , το ενδιάμεσο $\text{cis}-[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})]^0$ δεσμεύει H^+ , σχηματίζοντας ένα ενδιάμεσο υδριδίου, το οποίο μετά από αναγωγή και εισαγωγή CO_2 στο δεσμό Ru-H, δίνει HCOO^- . Ωστόσο, πρέπει να σημειωθεί ότι το ακόρεστο $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})]^0$ ενδιάμεσο δεν έχει ακόμη ανιχνευθεί.⁷ Κατά συνέπεια, έχουν προταθεί δύο άλλοι μηχανισμοί για την αναγωγή του CO_2 .¹⁴⁵

Με βάση τόσο πειραματικές^{164,165} όσο και θεωρητικές μελέτες¹⁷⁷, υπάρχει ακόμη ένας προτεινόμενος μηχανισμός για την αναγωγή του CO_2 με τη χρήση συμπλόκων μετάλλων μετάπτωσης, ο οποίος θεωρείται ότι λειτουργεί μέσω διμερισμού του πολύ δραστικού ενδιάμεσου. Έτσι, ο Muckerman και οι συνεργάτες του¹⁷⁷ σε μια διακεκριμένη θεωρητική μελέτη, απέκλεισαν έναν άμεσο συντονισμό του μεταλλικού κέντρου Re. Αντ' αυτού πρότειναν ότι ο καταλυτικός κύκλος θα προχωρήσει μέσα από το σχηματισμό ενός διμερούς ενδιάμεσου Re. Χρησιμοποιώντας υπολογισμούς ηλεκτρονικής δομής DFT, έδειξαν ότι το CO_2 παρεμβάλλεται μεταξύ δύο $[\text{Re}(\text{dmb})(\text{CO})_3]^+$ (dmb= 4,4'-διμεθυλο-διπυριδίνη) ενδιάμεσων προϊόντων, γεφυρώνοντάς τα μεταλλικά τους κέντρα. Σε αυτό το διμερές ενδιάμεσο το CO_2 δρα ως γεφυρωτικός υποκαταστάτης μεταξύ των δύο μεταλλικών κέντρων Re, ωστόσο όμως ο σχηματισμός αυτού του καρβοξυλικού διμερούς είναι εντροπικά δυσμενής. Μέσω μιας δεύτερης προσθήκης CO_2 σε αυτό το διμερές είδος, και μέσω μιας μεταβατικής κατάστασης παράγεται CO. Στα σύμπλοκα αυτά, το ένα μεταλλικό κέντρο είναι ομοιοπολικά συνδεδεμένο με τον άνθρακα και το άλλο με το οξυγόνο.¹⁸¹

Ο Tanaka και οι συνεργάτες του¹⁸² ήταν οι πρώτοι που αναφέρθηκαν στην ηλεκτροχημική αναγωγή του CO_2 σε CO και HCOOH , χρησιμοποιώντας ένα ηλεκτρόδιο εργασίας Hg σε διάλυμα νερού/DMF, η οποία καταλύεται από το σύμπλοκο $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})_2](\text{PF}_6)_2$. Ο προτεινόμενος μηχανισμός, περιλαμβάνει τον σχηματισμό ενός ακόρεστου ενδιάμεσου το οποίο μετά την αναγωγή δέχεται επίθεση από CO_2 για να σχηματίσει το ενδιάμεσο $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})(\eta^1\text{-CO}_2)]$ ($\eta^1\text{-CO}_2$ προσθήκης). Ο σχηματισμός του προϊόντος προσθήκης $\eta^1\text{-CO}_2$ πιστεύεται ότι προκύπτει και κατά την ηλεκτροκαταλυτική αναγωγή του CO_2 από τους καταλύτες $\text{cis}-[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})\text{Cl}]^+$. Στην

συνέχεια το προϊόν προσθήκης $\eta^1\text{-CO}_2$ μετά την αναγωγή χάνει τον υποκαταστάτη χλωρίου σχηματίζοντας το ακόρεστο ενδιάμεσο το οποίο με τη σειρά του δέχεται επίθεση από το CO_2 .¹⁸³ Η επιλεκτικότητα του προϊόντος εξαρτάται από το pH: έτσι η κατάλυση σε νερό/DMF (9:1 v/v) σε pH = 6 έδωσε CO με συνοδευόμενη παραγωγή H_2 ενώ η κατάλυση σε pH = 9 έδωσε και CO και μυρμηκικό με H_2 . Η επιλεκτικότητα παραγωγής του προϊόντος διευκρινίστηκε χρησιμοποιώντας μια ισορροπία οξέος-βάσης μεταξύ των CO_2 -adducts συμπλόκων, $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})(\text{CO}_2)]^0$, $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})(\text{COOH})]^+$ και $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})_2]^{2+}$.¹⁸³

Το 1990 ο Ishida και οι συνεργάτες του,¹⁶⁵ για την φωτοχημική αναγωγή του CO_2 χρησιμοποίησαν ένα σύστημα σε DMF/ H_2O το οποίο αποτελούνταν από το *trans*(Cl)- $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$ ως καταλύτη, το $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ως φωτοευσθητοποιητή και το BNAH ως δότη ηλεκτρονίων. Αποδείχτηκε όμως ότι η ενυδάτωση του DMF παρήγαγε οξικό, το οποίο προκαλούσε σημαντικό πρόβλημα στον ποσοτικό προσδιορισμό του HCOOH .¹⁸⁴ Για να αντιμετωπίσουν το πρόβλημα αυτό το 2014, ο Kuramochi και οι συνεργάτες του,¹⁸⁵ χρησιμοποίησαν DMA (*N,N*-dimethylacetamide) αντί DMF, του οποίου η αφυδάτωση δεν παρήγαγε μυρμηκικό αλλά οξικό οξύ. Αν και η φωτοκατάλυση εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το σύστημα του διαλύτη, η αντίδραση προχώρησε σε DMA/ H_2O ομοίως όπως σε DMF/ H_2O . Για αναγωγή 2 e^- του CO_2 σε CO ή HCOOH ο ηλεκτρονικός κύκλος πρέπει να γυρίσει δύο φορές σε αντίθεση με τον καταλυτικό κύκλο που γυρίζει μία φορά. Η πηγή ηλεκτρονίων σε αυτήν την περίπτωση θεωρείται η ίδια η αντίδραση και όχι ένα ηλεκτρόδιο εργασίας. Έτσι σε υψηλή συγκέντρωση καταλύτη $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$, ο αναγμένος καταλύτης σχηματίζει ένα διμερές, το οποίο επιλεκτικά παράγει HCOO^- .

Μέχρι τώρα, πολλά σύμπλοκα μεταβατικών μετάλλων όπως το Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, Ru, Rh, Pd, W, Re, Os, Ir έχουν αναφερθεί ως ηλεκτροχημικοί καταλύτες για την αναγωγή του CO_2 . Πιο συγκεκριμένα τα σύμπλοκα των Mn, Fe, Co, Ni, Ru, Re και Ir χρησιμοποιούνται ως καταλύτες για την φωτοχημική αναγωγή του CO_2 . Από τους πιο αντιπροσωπευτικούς και αποτελεσματικούς καταλύτες για την αναγωγή του CO_2 θεωρούνται τα σύμπλοκα Ni(II) cyclam (cyclam: 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane), Ru(II) polypyridyl carbonyl και $\text{Re}^{(I)}$ bipyridyl tricarbonyl. Τα προϊόντα

της αναγωγή του CO₂ για τα σύμπλοκα του ρουθηνίου ήταν το CO και HCOOH ενώ για το νικέλιο και τα σύμπλοκα του ρηνίου ήταν επιλεκτικά μόνο το CO.²⁸

Πιο πρόσφατα σύμπλοκα του Mg(II) και του Fe(II) άρχισαν να προσελκύουν την προσοχή των ερευνητών. Πλεονέκτημα των μετάλλων αυτών θεωρήθηκε ότι ήταν άφθονα και εύκολα διαθέσιμα, ωστόσο το μειονέκτημά τους ήταν ότι είναι λιγότερο ανθεκτικά και αποτελεσματικά σε σύγκριση με άλλα μεταβατικά μέταλλα όπως το Ru(II) και το Re(I).²⁸

Ανάμεσα στα μονοπύρηνα σύμπλοκα των μεταβατικών μετάλλων που έχουν αναπτυχθεί μέχρι στιγμής για την ήλεκτρο- και φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO₂, είναι τα πολυπυρίδυλο σύμπλοκα μεταβατικών μετάλλων (όπως τα *cis*-[Ru(bpy)₂(CO)₂]²⁺ (bpy: 2,2'-bipyridine), *trans*(Cl)-[Ru(bpy)(CO)₂Cl₂] και τα παράγωγά τους²⁸). Τα σύμπλοκα αυτά αποτελούν την κατηγορία των μοριακών καταλυτών, και χρησιμοποιήθηκαν για την αναγωγή του CO₂.¹⁶²

Σύμφωνα με τον Ishida,²⁸ η παρουσία του διπυρίδυλο υποκαταστάτη στα σύμπλοκα είναι σημαντική καθώς λειτουργούν ως δεξαμενές ηλεκτρονίων. Ακόμη ανέφερε ότι οι πιο αποτελεσματικοί καταλύτες για την αναγωγή του CO₂ φέρουν καρβονυλικούς υποκαταστάτες (CO) από τους οποίους αντλούν ηλεκτρόνια. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να μειώνεται το δυναμικό αναγωγής των μεταλλικών συμπλόκων καθώς επίσης και το υπερδυναμικό για την αναγωγή του CO₂.

Υπάρχουν δύο τύποι διίμινο καρβονυλικών συμπλόκων του Ru^(III), οι οποίοι χρησιμοποιούνται για την αναγωγή του CO₂: ο *cis*-[Ru(N[^]N)₂(CO)₂]²⁺^{168,185} και οι *cis,trans*-Ru(N[^]N)(CO)₂Cl₂.^{186,187} Ο πολυμερισμός των συμπλόκων Ru προχωρά μέσω διάστασης είτε της bpy είτε του αζονικού Cl⁻ υποκαταστάτη από το ενδιάμεσο OER (One Electron Reduced), αποδίδοντας [Ru(N[^]N)(CO)₂] κατά τη διάρκεια των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων.¹⁶⁰

Ηλεκτρόλυση CO₂ σε κορεσμένο διάλυμα H₂O/DMF (1:1) με καταλύτη *cis*-[Ru(bpy)₂(CO)₂]²⁺ διεξήχθη σε -1.50V vs SCE σε μια δεξαμενή Hg ως ηλεκτρόδιο εργασίας. Καθώς προχωρούσε η αντίδραση, υπολογίστηκε ότι η ταχύτητα για την παραγωγή CO επιβραδύνθηκε ενώ για την παραγωγή HCOOH έγινε πιο γρήγορη. Αυτό ερμηνεύτηκε ως αποτέλεσμα της μείωσης της συγκέντρωσης πρωτονίων στο διάλυμα της αντίδρασης εξαιτίας της κατανάλωσής πρωτονίων κατά

τη διάρκεια της αναγωγής. Στην πραγματικότητα όμως, μετά την έκθεση σε $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{NaOH}$ βρέθηκε ότι οι ταχύτητες αναγωγής του CO_2 παρέμειναν αμετάβλητες κατά τη διάρκεια των αντιδράσεων. Το HCOOH παραγόταν επιλεκτικά όταν φαινόλη με υψηλό pK_a (περίπου 9.95) χρησιμοποιούνταν ως πηγή πρωτονίων. Αυτά τα αποτελέσματα φανέρωσαν ότι υπήρχε μια οξεοβασική ισορροπία μεταξύ δύο ενδιάμεσων προϊόντων στα οποία το ένα είναι για παραγωγή CO (σε πρωτικές συνθήκες) και το άλλο για HCOOH (σε λιγότερο πρωτικές συνθήκες).²⁸

Σύμφωνα με τον μηχανισμό (M-CO_2 adduct) που προτάθηκε από τον Ishida, το $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})_2]^{2+}$ ανάγεται απελευθερώνοντας ένα μόριο CO και το ακόρεστο $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})]$ ενδιάμεσο, το οποίο κατόπιν δεσμεύει ένα μόριο CO_2 πάνω στο μεταλλικό του κέντρο. Ωστόσο, η ηλεκτρονική δομή του συναρμοσμένου CO_2 παραμένει άγνωστη. Στην συνέχεια το adduct του CO_2 σύμπλοκο πρωτονιώνεται δίνοντας το καρβοξυλικό σύμπλοκο $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})_2(\text{C}(\text{O})\text{OH})]^+$, το οποίο με εκ νέου πρωτονίωση παρέχει το αρχικό $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})_2]^{2+}$ ενώ παράλληλα απελευθερώνει και ένα μόριο νερού. Από την άλλη πλευρά με αναγωγή του καρβοξυλικό σύμπλοκο παράγει HCOOH και το ακόρεστο $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})]$ ενδιάμεσο.²⁸

Κατόπιν, ο Ishida στον υδριδικό μηχανισμό, ανέφερε ότι το σύμπλοκο $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})\text{H}]^+$ ανάγεται και αντιδρά με το CO_2 δίνοντας το $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})(\text{OC}(\text{O})\text{H})]^+$. Το CO_2 πιστεύεται ότι εισέρχεται στο δεσμό υδριδίου Ru-H , ενώ με αναγωγή του τελευταίου παράγεται HCOO^- και το ακόρεστο $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})]$ ενδιάμεσο. Με πρωτονίωση του τελευταίου οδηγούμαστε στο αρχικό $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})\text{H}]^+$ σύμπλοκο κλείνοντας έτσι τον καταλυτικό κύκλο. Μελέτες κινητικής και DFT^{188} έδειξαν ότι το CO_2 απομακρύνει τον υποκαταστάτη υδριδίου αντί να τον εισάγει στον δεσμό Ru-H . Ωστόσο δεν υπάρχουν πολλές έρευνες παραγωγής HCOO^- από καρβοξυλικά σύμπλοκα οξέος, ενώ ο μηχανισμός τους δεν είναι πλήρως κατανοητός σε μοριακό επίπεδο. Ο υδριδικός μηχανισμός είναι δύσκολο να αποσαφηνίσει την παραγωγή CO . Επομένως από αυτούς τους δύο μηχανισμούς τα πειραματικά αποτελέσματα της καταλυτικής αναγωγής του CO_2 φανερώνουν ότι σε πρωτικές συνθήκες παράγεται CO ενώ σε λιγότερο πρωτικές HCOOH .

Ακόμη ο Ishida και οι συνεργάτες του,¹⁸⁹ μελέτησαν την επίδραση του υποκαταστάτη L σχετικά με την φωτοκαταλυτική δράση για τη μετατροπή του CO_2 , σε μια σειρά συμπλόκων *trans*-

(Cl)-[Ru(L)(CO)₂Cl₂], αποκαλύπτοντας τη μεγάλη σημασία του δυναμικού αναγωγής, E_p . Η τιμή του δυναμικού αναγωγής, E_p διαμορφώνεται από την ιδιοτιμή του χαμηλότερου μη κατειλημμένου μοριακού τροχιακού (LUMO), η οποία με την σειρά της εξαρτάται από τη φύση του υποκαταστάτη L.

Το 2016 ο Hadadzadeh και οι συνεργάτες του,¹⁹⁰ προχώρησαν στην διερεύνηση ενός λεπτομερούς μηχανισμού στις φάσεις αερίου και σε διάλυμα ακετονιτριλίου για την ηλεκτροκαταλυτική αναγωγή του CO₂ σε CO από έναν πολύ δραστικό polypyridyl σύμπλοκο Ru^(III), [Ru(dmbpy)(tptz)(Cl)](PF₆) (όπου dmbpy = 4,4'-διμέθυλ-2,2'-διπυριδίνη, and tptz = 2,4,6-tris(2-πυριδυλ)-1,3,5-τριαζίνη) χρησιμοποιώντας DFT υπολογισμούς. Η ηλεκτροκαταλυτική δραστηριότητα του ηλεκτροκαταλύτη Ru^(III) διερευνήθηκε για την αναγωγή του CO₂ σε CO στο ακετονιτρίλιο με κυκλική βολταμετρία κάτω από διαφορετικές συνθήκες όπως σε μεταβολής της θερμοκρασίας, της συγκέντρωσης CO₂, της συγκέντρωσης καταλύτη και του ρυθμού σάρωσης.

Οι υπολογισμοί DFT χρησιμοποιήθηκαν για να προτείνουν έναν βιώσιμο μηχανισμό για τον ηλεκτροκαταλυτικό κύκλο. Αυτοί οι υπολογισμοί DFT αποκαλύπτουν ότι ο ηλεκτροκαταλυτικός μηχανισμός περιλαμβάνει επτά βήματα. Τα δύο πρώτα βήματα είναι διαδοχικές αναγωγές ενός ηλεκτρονίου του υποκαταστάτη tptz⁻ και tptz²⁻ αποδίδοντας τα [Ru^{II}(dmbpy)(tptz⁻)(Cl)] και [Ru^{II}(dmbpy)(tptz²⁻)(Cl)]⁻ ενδιάμεσα. Στην συνέχεια πραγματοποιείται αντικατάσταση του Cl⁻ από διαλυμένο CO₂ σχηματίζοντας το (Ru^{II}(η¹-CO₂²⁻)) σύμπλοκο. Στο βήμα αυτό μέσα από τους DFT υπολογισμούς φάνηκε η μεταφορά 2 e⁻ από τα τροχιακά του tptz στον υποκαταστάτη CO₂ δίνοντας το [Ru^{II}(dmbpy)(tptz)(CO₂²⁻)]. Ο συντονισμός του διαλυμένου CO₂ έχει ως αποτέλεσμα μια αύξηση στα μήκη του δεσμού άνθρακα-οξυγόνου (C–O), ενώ η γεωμετρία του μορίου CO₂ αλλάζει από γραμμικό σχήμα σε λυγισμένο ή σχήμα V.¹⁹⁰

Μια τρίτη αναγωγή έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή [Ru^{II}(dmbpy)(tptz)(CO₂)], ενώ μια τέταρτη αναγωγή δίνει το [Ru^{II}(dmbpy⁻)(tptz)(CO₂)]²⁻. Το επόμενο βήμα περιλαμβάνει μια μεταφορά οξειδίου από το συναρμοσμένο CO₂ σε ένα ελεύθερο διαλυμένο CO₂ για να δώσει CO₃²⁻ και Ru^{II}-CO ενδιάμεσο. Παρατηρούμε ότι αυτός ο ηλεκτροκαταλυτικός κύκλος χρειάζεται 2 μόρια CO₂ σε αντίθεση με πληθώρα ερευνών που καταναλώνουν ένα μόριο CO₂. Τέλος αυτός ο

ηλεκτροκαταλυτικός κύκλος ξεκινάει ξανά έπειτα από μια ταχεία απώλεια CO από το $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{dmbpy})(\text{tptz})(\text{CO})]$ παράγοντας το $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{dmbpy})(\text{tptz})(\text{CH}_3\text{CN})]$. Έτσι η ηλεκτροχημική αναγωγή του CO_2 σε CO ως καύσιμο είναι μια σημαντική συμβολή στην παγκόσμια ζήτηση για καύσιμα, ανακύκλωση άνθρακα και μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου.¹⁹⁰

Σε μια εξαιρετική ανασκόπηση⁷ αναφέρθηκε ότι τα σύμπλοκα $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})\text{X}]^{n+}$, $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})\text{X}]^{n+}$ και $\text{trans (Cl)-Ru(bpy)(CO)}_2\text{Cl}_2$ καθώς και τα παράγωγά τους χρησιμοποιούνται για την αναγωγή του CO_2 σε CO ή/και μυρμηκικό οξύ σε αντίθεση με τα σύμπλοκα ρηνίου που δίνουν αποκλειστικά CO.

Μια έρευνα αναφέρει την φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO_2 σε CO από φωτοκαταλύτες, οι οποίοι περιλάμβαναν το σύμπλοκο $[\text{Ru}(\text{δίιμινο})_3]^{2+}$ ως φωτοευαισθητοποιητή και το $\text{fac-}[\text{Re}(\text{δίιμινο})(\text{CO})_3\{\text{OC}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_4\text{NR}_2\}]$ ως καταλύτη χρησιμοποιώντας το BIH ως θυσιαζόμενο δότη ηλεκτρονίων σε διάλυμα DMSO-TEOA. Ο καταλύτης αυτός έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως για την επιλεκτική παραγωγή CO από CO_2 .^{70,191} Εκτός από την καταλυτική του ικανότητα ο καταλύτης αυτός, έχει την ικανότητα να δρα και ως PS επειδή η διεγερμένη του κατάσταση έχει αρκετά μεγάλη διάρκεια ζωής και αντιδρά με το αναγωγικό BIH.¹⁶⁰

Ο Damas και οι συνεργάτες του,¹⁹² χρησιμοποιώντας μέθοδο DFT μελέτησαν την ηλεκτροχημική και καταλυτική δραστηριότητα του συμπλόκου $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})_2]^{2+}$ για την αναγωγή του CO_2 σε διάλυμα ακετονιτριλίου. Βρέθηκε ότι η απελευθέρωση είτε του υποκαταστάτη CO είτε του bpy σε ακετονιτρίλιο είναι ενεργειακά ευνοϊκή. Το υπολογιζόμενο δυναμικό οξειδοαναγωγής ήταν -0.69 V έναντι του SHE παρόμοιο με το πειραματικό (περίπου -0.7 V έναντι SHE) για το πρώτο βήμα αναγωγής. Ήταν γνωστό ότι κατά την απελευθέρωση του bpy συνέβαινε πολυμερισμός. Ωστόσο, αυτή είναι μια διαδικασία που μπορεί να λάβει χώρα σε πιο αρνητικά δυναμικά και παρεμποδίζεται εάν τα σύμπλοκα Ru είναι συνδεδεμένα στις επιφάνειες ημιαγωγών. Ως εκ τούτου, η απελευθέρωση CO είναι πιο πιθανό να συμβεί σε ένα υβριδικό σύστημα. Ο προτεινόμενος καταλυτικός κύκλος είναι ο ακόλουθος: αρχικά το $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})_2]^{2+}$ μετατρέπεται σε $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})]^0$ το οποίο είναι ενεργειακά ευνοϊκό, με αναγωγή $2e^-$ και ταυτόχρονη απελευθέρωση ενός μορίου CO. Έπειτα το $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})]^0$ πρωτονιώνεται σχηματίζοντας το

πραγματικά καταλυτικό ενεργό σύμπλοκο μετάλλου-υδριδίου $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})\text{H}]^+$. Στην συνέχεια το καταλυτικό ενεργό είδος $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})\text{H}]^+$ ενσωματώνει το CO_2 μέσω μιας ηλεκτρονιόφιλης προσθήκης σχηματίζοντας το ενδιάμεσο $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})(\text{OCHO})]^+$, με το σχηματισμό του δεσμού Ru-O. Ο δεσμός αυτός ευνοείται ενεργειακά και η παραγωγή μυρμηκικού οξέος είναι πιο πιθανή από ότι του CO.

Κατόπιν το μυρμηκικό ιον πρωτονιώνεται και απελευθερώνεται στο διάλυμα ως HCOOH . Τέλος ο υποκαταστάτης CO επανασυνδέεται στο σύμπλοκο $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})]^{2+}$ για την ανάκτηση του αρχικού συμπλόκου $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})_2]^{2+}$. Για την αναγωγή του CO_2 σε CO και όχι σε HCOOH , απαιτούνταν η σταθεροποίηση του ενδιαμέσου $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})(\text{COOH})]^+$ με κόστος 52.03 kcal/mol σε αντίθεση με το κόστος 32.91 kcal/mol για την παραγωγή του HCOOH . Παρατηρούμε επομένως ευνοείται ενεργειακά περισσότερο η παραγωγή του HCOOH .

Ένας πολύ αποτελεσματικός καταλύτης για την ηλεκτροχημική αναγωγή του CO_2 είναι το *trans*(Cl)- $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$ σύμπλοκο καθώς διαθέτει bpy, CO υποκαταστάτες από τους οποίους αντλεί ηλεκτρόνια.¹⁹³ Η καταλυτική του δραστηριότητα και η εκλεκτικότητα του προϊόντος είναι παρόμοιες με εκείνες του *cis*- $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})_2]^{2+}$ συμπλόκου. Αναγωγή του συμπλόκου αυτού οδηγεί σε απομάκρυνση του Cl^- υποκαταστάτη και την δημιουργία ενός διμερούς συμπλόκου Ru, το οποίο είναι επίσης αποτελεσματικός ηλεκτροκαταλύτης. Έχει βρεθεί ότι απουσία CO_2 προκαλείται πολυμερισμός. Ωστόσο ο μηχανισμός της καταλυτικής δράσης παραμένει άγνωστος αν και θεωρείται παρόμοιος με του *cis*-P συμπλόκου.²⁸

Από την άλλη πλευρά ο Machan και οι συνεργάτες του, στην προσπάθεια τους να αποφύγουν τον πολυμερισμός αντικατέστησαν τους υποκαταστάτες bpy με πιο ογκώδεις ομάδες χρησιμοποιώντας τελικά τον καταλύτη *trans*(Cl)- $[\text{Ru}(\text{6-Mesbpy})(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα το σύμπλοκο να μην πολυμερίζεται λόγω στερεοχημικής παρεμπόδισης. Με την αναγωγή του συμπλόκου αυτού απελευθερώνεται ένα μόριο Cl^- ενώ παράλληλα λαμβάνεται και το *trans*-(Cl)- $[\text{Ru}(\text{6-Mesbpy})(\text{CO})_2\text{Cl}]$ ενδιάμεσο, το οποίο ωστόσο δεν είναι ικανό να δεσμεύσει το CO_2 αλλά δεσμεύει το H_2 , δίνοντας έτσι ένα σύμπλοκο υδριδίου. Στην συνέχεια το σύμπλοκο ανάγεται και αντιδρά με το CO_2 δίνοντας ένα μυρμηκικό ενδιάμεσο. Το σύμπλοκο αυτό με εκ νέου

αναγωγή μετατρέπεται σε καρβοξυλικό οξύ και με πρωτονίωση σε καρβονυλικό σύμπλοκο όπου με αφυδάτωση παρέχει το επιθυμητό CO ενώ παράλληλα λαμβάνεται και το *trans*-(Cl)-[Ru(6Mesbpy)(CO)₂Cl] ενδιάμεσο. Ωστόσο ο ακριβής μηχανισμός μετατροπής του μυρμηκικού συμπλόκου σε καρβονυλικό σύμπλοκο δεν είναι γνωστός και απαιτούνται περαιτέρω έρευνες.²⁸

Ο ρόλος του καταλύτη κατά την φωτοκαταλυτική αναγωγή εμφανίζει μεγάλη ποικιλία, ξεκινάει από την πρόσληψη ηλεκτρονίων από το διεγερμένο PS* (ή PS⁻), την αποθήκευση πολλών ηλεκτρονίων και επεκτείνεται μέχρι την ενεργοποίηση του CO₂ με την δημιουργία ενός απλού ή πολλαπλού δεσμού. Ένας καλός καταλύτης πρέπει να εμφανίζει χαμηλή ικανότητα ενόλυν H₂, καθώς έχει βρεθεί ότι η ενόλυν H₂, ανταγωνίζεται την αναγωγή του CO₂.¹⁶⁰

Ο Bian και οι συνεργάτες του,¹⁹⁴ χρησιμοποιώντας διμερή σύμπλοκα Ru(II)/Re(I) [Ru(dmb)₂(CH₂CH₂)Re(CO)₃Cl] και [Ru(dmb)₂(CH=CH)Re(CO)₃Cl] (όπου dmb = 4,4' - διμέθυλο - 2,2 - διπυριδίνη, μπόρεσαν να ανάγουν φωτοκαταλυτικά το CO₂ σε CO. Ήθελαν να διερευνήσουν πως ο διαφορετικός γεφυρωτικός υποκαταστάτης επιδρά στις φασματοσκοπικές τους ιδιότητες και τη φωτοκαταλυτική τους δραστηριότητα. Η μέθοδος DFT χρησιμοποιήθηκε για τη μοντελοποίηση της ηλεκτρονικής μετάβασης στη θεμελιώδη κατάσταση S₀ καθώς και των ηλεκτροχημικών ιδιοτήτων και των δύο καταλυτών. Και για τα δύο σύμπλοκα το τμήμα [Ru(dmb)₃]²⁺ χρησιμοποιήθηκε ως φωτοευαίσθητοποιητής που απορροφά στην ορατή περιοχή ενώ το τμήμα [Re(dmb)(CO)₃Cl] χρησιμοποιήθηκε ως καταλύτης για την αναγωγή του CO₂ και δεν απορροφά στην ορατή περιοχή. Το κορεσμένο διμερές σύμπλοκο είχε μεγαλύτερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα κατά την αναγωγή του CO₂ σε CO, σε σχέση με το ακόρεστο, παρόλο που στο δεύτερο η απορρόφηση επεκτάθηκε σε μεγαλύτερα μήκη κύματος, εξαιτίας της παρουσίας συζευγμένου δεσμού. Οι ερευνητές βρήκαν ότι η συζευγμένη γέφυρα έχει ως αποτέλεσμα: α) ένα πιο θετικό δυναμικό αναγωγής, β) μπορεί να σπαταλήσει την απορροφούμενη ενέργεια ακτινοβολίας, γ) να παίζει κρίσιμο ρόλο στις φωτοκαταλυτικές ιδιότητες και δ) να επηρεάσει την αποτελεσματικότητα της ενδομοριακής μεταφοράς ηλεκτρονίων στον καταλύτη ακτινοβολίας.

Στην πρώτη περίπτωση, βρέθηκε το TON ήταν 100 μετά από 9 h ακτινοβολήσης σε σύγκριση με την δεύτερη όπου είχε TON 50 στις ίδιες συνθήκες. Οι δύο φωτοκαταλύτες

μοιράζονται τις ίδιες δομές που αναμένονται για σύζευξης του γεφυρωτικού υποκαταστάτη. Έτσι η ισχυρή αλληλεπίδραση μεταξύ του φωτοευαισθητοποιητή και του καταλυτικού κέντρου στον μοριακό φωτοκαταλύτη ελαττώνει τη φωτοκαταλυτική ενεργοποίηση για την αναγωγή του CO₂. Για την εκλεκτική διέγερση του τμήματος του Ru(II), τα διαλύματα ακτινοβολήθηκαν σε $\lambda \geq 500$ nm χρησιμοποιώντας μια λάμπα Xe, σε μια συσκευή περιστροφικής ακτινοβολήσης, που περιείχε K₂CrO₄ (30% w, d=1cm) ως φίλτρο διαλύματος. Αρχικά το διμερές σύμπλοκο ακτινοβολείται από ορατό φως, το οποίο δεν απορροφάτε από το κέντρο του Re(I) και ανάγεται από το θυσιαζόμενο δότη ηλεκτρονίων ενώ το τμήμα του Ru(II) σχηματίζει ένα OER species. Έπειτα γίνεται ενδομοριακή μεταφορά ηλεκτρονίου από το OER Ru(II) στο τμήμα Re(I), εξαιτίας της διαφοράς ελεύθερης ενέργειας των μεταλλικών τμημάτων, το οποίο ακολούθως χάνει τον υποκαταστάτη Cl⁻ και αντιδρά με το CO₂ καθώς βρίσκεται με ένα επιπλέον ηλεκτρόνιο στο μεταλλικό του κέντρο Re(I). Τέλος ακολουθώντας τις προβλεπόμενες διαδικασίες απομονώνεται το CO από το συντονισμένο με CO₂ τμήμα του Re(I), ωστόσο χρειάζονται περαιτέρω μελέτες για την αποσαφήνιση των μηχανιστικών λεπτομερειών και τη βελτίωση της καταλυτικής απόδοσης.¹⁹⁴

Ένας άλλος προτεινόμενος μηχανισμός, ο οποίος βασίζεται τόσο σε πειραματικές¹⁷⁹ όσο και σε θεωρητικές¹⁷⁷ μελέτες, περιλαμβάνει το σχηματισμό ενός διμερούς συμπλόκου Re(I) π.χ. [Re(dmb)(CO)₃]₂(OCO). Σε αυτό το διμερές σύμπλοκο Re(I), από το οποίο απελευθερώνεται CO, το μόριο CO₂ δρα ως γέφυρα ανάμεσα στα δύο μεταλλικά κέντρα. Αξίζει να σημειωθεί ωστόσο, ότι στη θεωρητική μελέτη¹⁷⁷ ο σχηματισμός του διμερούς Re(I) είναι εντροπικά δυσμενής, ενώ στο πείραμα¹⁷⁹ φάνηκε ότι αυτή η διαδικασία είναι σχετικά αργή. Παρόλα αυτά, ο μηχανισμός αναγωγής του CO₂ σε CO από το Re^(I) παραμένει αδιευκρίνιστος, ειδικά το σημείο της προσθήκης του CO₂ στο μεταλλικό κέντρο.¹⁹⁵

Τα σύμπλοκα ρουθηνίου στην φωτοχημική αναγωγή του CO₂ παράγουν επιλεκτικά CO, γεγονός που αποδεικνύει ότι ο διμερισμός του καταλύτη σχετίζεται με την παραγωγή HCOO⁻.²⁸

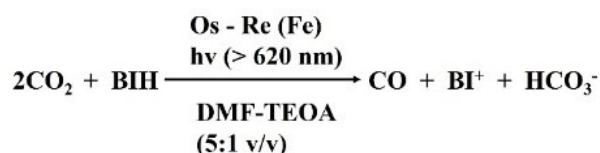
Τα σύμπλοκα Ru (II) tris-diimine, [Ru(N[^]N)₃]²⁺ (όπου N[^]N= υποκαταστάτης διμίνης), αποτελούν τους πιο συχνά χρησιμοποιούμενους φωτοευαισθητοποιητές PS οξειδοαναγωγής καθώς

απορροφούν ισχυρά στο ορατό φως, λόγω της μεταφοράς φορτίου από το μέταλλο στον υποκαταστάτη από την απλή ($^1\text{MLCT}$) στην χαμηλότερη τριπλή διεγερμένη κατάσταση ($^3\text{MLCT}$), μέσω διασυστημικής διασταύρωσης (Intersystem Crossing) και έχουν σχετικά μεγάλη διάρκεια ζωής από αρκετά εκατοντάδες ns έως ms.^{160,196–198} Ωστόσο το $[\text{Ru}(\text{N}^{\wedge}\text{N})_3]^{2+}$ ως φωτοευαισθητοποιητής έχει το μειονέκτημα της μειωμένης απορρόφησης στην ορατή περιοχή. Σε αντίθεση με τα σύμπλοκα Re, τα σύμπλοκα Ru απορροφούν δύσκολα στο ορατό φως.¹⁹⁵ Έχει βρεθεί ότι οι φωτοευαισθητοποιητές του Ru (II) μπορούν να απορροφήσουν σε μήκη κύματος $\lambda_{\text{abs}} < 550\text{nm}$.¹⁹⁹

Τα σύμπλοκα Os (II) έχουν μελετηθεί πολύ λιγότερο είτε ως φωτοευαισθητοποιητές^{196,199} είτε ως καταλύτες^{200,201} κατά τη μετατροπή του CO_2 . Σύμπλοκα του τύπου $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{N}^{\wedge}\text{N})_3]^{n+}$ ^{199,202} απορροφούν σε μεγαλύτερα μήκη κύματος ορατού φωτός ($\sim 700\text{ nm}$) από τα αντίστοιχα σύμπλοκα Ru(II). Αυτό συμβαίνει εξαιτίας της ισχυρότερης spin απαγορευμένης μετάβασης, του συμπλόκου Os σε σύγκριση με αυτή του Ru, από την απλή στην τριπλή διεγερμένη κατάσταση ($^3\text{MLCT}$) περίπου $500 - 700\text{ nm}$, η οποία προκαλείται λόγω του μεγαλύτερου ατομικού βάρους. Το φάσμα Uv-Vis έδειξε ότι δεν υπάρχει ισχυρή αλληλεπίδραση μεταξύ των μεταλλικών κέντρων Os και Ru στην βασική κατάσταση. Ωστόσο τα μειονεκτήματα των συμπλόκων αυτών είναι ότι έχουν μεγαλύτερο αρνητικό δυναμικό αναγωγής στις διεγερμένες καταστάσεις τους και επίσης έχουν μικρότερη διάρκεια ζωής κατά την μετάβαση από την S_1 στην T_1 σε σύγκριση με τα αντίστοιχα σύμπλοκα του Ru.¹⁶⁰ Έτσι απαιτείται ένα ισχυρό αναγωγικό όπως το BIH (βενζιμιδαζόλη) για την φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO_2 , χρησιμοποιώντας σύμπλοκα Os(II) ως PS.

Η φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO_2 μέσω συμπλόκων του Os έχει δοκιμαστεί με τη σύνθεση ενός φωτοκαταλύτη που βασίζεται στο κόκκινο φως και αποτελείται από ένα σύμπλοκο Os(II) τρις-διμίνης το οποίο λειτουργεί ως φωτοευαισθητοποιητής και από ένα σύμπλοκο Re(I) το οποίο λειτουργεί ως καταλύτης.¹⁹⁹ Η συγκεκριμένη μελέτη ανέφερε ότι η ακτινοβολία των φωτοκαταλυτών παρουσία του αναγωγικού BIH με χρήση φωτός σε $\lambda > 620\text{ nm}$ προκάλεσε εκλεκτική αναγωγή του CO_2 σε CO. Οι υποκαταστάτες φωσφίνης στον καταλύτη Re επηρέασαν τις φωτοκαταλυτικές του ικανότητες και ο φωτοκαταλύτης με υποκαταστάτη $\text{P}(\text{p-Cl-C}_6\text{H}_4)_3$

παρουσίασε καλύτερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα ($\Phi_{\text{CO}} = 0.12$, $\text{TON}_{\text{CO}} = 1138$, $\text{TOF}_{\text{CO}} = 3.3 \text{ min}^{-1}$) από ότι ο υποκαταστάτης $\text{P}(\text{p-F-C}_6\text{H}_4)_3$. Ο μηχανισμός της αντίδρασης ήταν ο ακόλουθος: (1) απορρόφηση του φωτός από το μόριο του Os, (2) μεταφορά e^- από τη BIH στο διεγερμένο μόριο του Os, (3) ενδομοριακή μεταφορά ηλεκτρονίων από το άτομο του Os στο άτομο του Re και (4) αναγωγή του CO_2 παρουσία Re σχηματίζοντας CO και HCO_3^- .



Άλλα σύμπλοκα του Os που έχουν μελετηθεί ως καταλύτες για τη φωτοκαταλυτική μετατροπή του CO_2 είναι τα $[\text{Os}(\text{CO})(\text{di-R-bpy})(\text{L})\text{Cl}_2]$ (όπου $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{tBu}$, ή $\text{CO}_2\text{-i-Pr}$ και ο L μπορεί να είναι CO, PrCN ή Cl). Τα προϊόντα που παράγονται είναι το $\text{CO}/\text{CO}_3^{2-}$ με μέγιστη απόδοση 60% και το HCOO^- με απόδοση 48%.²⁰⁰ Σύμπλοκα με υποκαταστάτη πυριδίνη, όπως είναι το *trans*-(Cl)- $[\text{Os}(\text{diimine})(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$, έχουν φωτοφυσικές και οξειδοαναγωγικές ιδιότητες, και τα καθιστούν κατάλληλα για χρήση ως φωτοευαισθητοποιητές και καταλύτες στην αναγωγή του CO_2 με αρκετά καλή απόδοση. Αυτό συμβαίνει γιατί η υποκατάσταση από μια ομάδα που δίνει ηλεκτρόνια, σχηματίζει ως κύριο προϊόν το CO ενώ η υποκατάσταση από μια ομάδα που δέχεται e^- σχηματίζει ως κύριο προϊόν το HCOO^- όπως συμβαίνει και παρουσία του συμπλόκου του Ru $[\text{Ru}(\text{diimine})(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$. Ωστόσο, δεν έχει γίνει γνωστός ο μηχανισμός αυτής της μετατροπής και απαιτείται περαιτέρω έρευνα.²⁰⁰

Ένα άλλο σύμπλοκο του Os που έχει μελετηθεί ως καταλύτης είναι το $[\text{Os}(\text{CO})(\text{bpy})_2\text{H}]^+$, παρουσία του οποίου παράγονται ως κύρια προϊόντα το $\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$ με μέγιστη απόδοση 90%²⁰¹ και το HCOOH με μέγιστη απόδοση 25%. Αυτό το σύμπλοκο καταλύει την ηλεκτροχημική αναγωγή του CO_2 προς αυτά τα προϊόντα, μέσω μεταφοράς e^- από το σύμπλοκο και ισοτοπικής επισήμανσης.

Το Os μπορεί να απορροφήσει σε όλο το εύρος του μήκος κύματος του ορατού φωτός λόγω των μεταπτώσεων από την $S_0 \rightarrow T_1$, όπως αυτό αποδείχτηκε από υπολογισμούς TD-DFT. Η διέγερση του Os σε οποιοδήποτε μήκος κύματος της ορατής περιοχής, επιτρέπει τη χαμηλότερη τριπλή διεγερμένη μεταφορά φορτίου από το μέταλλο στον υποκαταστάτη, με τη διάρκεια ζωής του

να είναι σχετικά μεγάλη $\tau_{em} = 40 \text{ ns}$.¹⁹⁶ Χρησιμοποιώντας έναν συνδυασμό Os με καταλύτη Ru(II), το CO₂ ανάγεται φωτοκαταλυτικά σε HCOOH μέσω ακτινοβολίας με φως 725 nm και TON 81, ενώ ακτινοβολία με φως σε $\lambda_{ex} > 770 \text{ nm}$ είχε ως αποτέλεσμα επίσης το CO₂ να αναχθεί φωτοκαταλυτικά παράγοντας και πάλι HCOOH. Τα αποτελέσματα αυτά έδειξαν ξεκάθαρα ότι το Os μπορεί να δράσει ως πανχρωματικός φωτοευαισθητοποιητής οξειδοαναγωγής.¹⁹⁶

Μία ομάδα επιστημόνων από το Τόκιο ανέπτυξε ένα νέο σύμπλοκο οσμίου το οποίο απορροφά επιτυχώς στο φάσμα του ορατού φωτός και μπορεί να λειτουργήσει ως πανχρωματικός (απορροφάει σε όλο το φάσμα του ορατού φωτός, μέχρι 800 nm) οξειδοαναγωγικός φωτοευαισθητοποιητής για την αναγωγή του CO₂.¹⁹⁶ Αυτή η ομάδα συνδύασε αυτό το σύμπλοκο με έναν καταλύτη Ru(II) (Ru(CO)), όπου επιτεύχθηκε επιτυχώς η αναγωγή του CO₂ σε HCOOH με καλή απόδοση. Τα δύο βασικά χαρακτηριστικά αυτής της διαδικασίας είναι η παρουσία ενός φωτοευαισθητοποιητή οξειδοαναγωγής που μπορεί να απορροφήσει ορατό φως και να ξεκινήσει η μεταφορά e⁻ και ενός καταλύτη που λειτουργεί ως δέκτης των e⁻ από τον φωτοευαισθητοποιητή οξειδοαναγωγής, και να ενεργοποιήσει το CO₂. Ωστόσο, το μειονέκτημα που παρουσιάζουν αυτού του είδους οι φωτοευαισθητοποιητές είναι η μικρή διάρκεια ζωής της διεγερμένης τους κατάστασης. Παρόλα αυτά, το συγκεκριμένο σύμπλοκο του Os παρουσίασε μια σχετικά μεγάλη διάρκεια ζωής της διεγερμένης του κατάστασης, ίση με 40 ns, η οποία είναι επαρκής για τη διαδικασία της μεταφοράς e⁻ που απαιτούνται για την αναγωγή του CO₂. Αυτή η μελέτη μπορεί βέβαια να χρησιμοποιηθεί περαιτέρω για τη χρήση του πανχρωματικού φωτοευαισθητοποιητή Os για τη διεξαγωγή άλλων διαφόρων χρήσιμων φωτοχημικών αντιδράσεων όπως είναι η έκλυση H₂ από το νερό καθώς και οι οργανικές αντιδράσεις φωτοοξειδοαναγωγής.

Αν και μέχρι σήμερα έχουν μελετηθεί πολλά σύμπλοκα μετάλλων μετάπτωσης για την ηλεκτρο/φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO₂, εν τούτοις τα σύμπλοκα με μεταλλικό κέντρο Pt έχουν προσελκύσει πολύ λίγο το ενδιαφέρον των ερευνητών. Η συντριπτική πλειονότητα των μελετών για την αναγωγή του CO₂ με τη συμμετοχή συμπλόκων με μεταλλικό κέντρο Pt έχει αφιερωθεί στην ετερογενή κατάλυση. Για παράδειγμα ο Zhang και οι συνεργάτες του,²⁰³ ασχολήθηκαν με την φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO₂ σε CH₄, υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας, με

διαλύτη νερό πάνω σε καταλύτη TiO_2 με Pt (Pt/TiO_2). Χρησιμοποίησαν υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας, κάτω από ήπιες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, ένα ετερογενές σύστημα αερίου-στερεού για την εκλεκτική αναγωγή του CO_2 -SCR (Selective Catalytic Reduction) σε CH_4 με υδρατμούς νερού πάνω στον φωτοκαταλύτη νανοδομής Pt/TiO_2 . Η καταλυτική δραστηριότητα αυξήθηκε με αύξηση του χρόνου ακτινοβολήσης UV, με αύξηση της θερμοκρασίας της αντίδρασης καθώς και με αύξηση της μοριακής αναλογίας $\text{H}_2\text{O/CO}_2$. Η κατάλληλη περιεκτικότητα σε μέταλλο Pt βελτιώνει την φωτοκαταλυτική δραστηριότητα και οι νανοσωλήνες Pt/TiO_2 ήταν περισσότερο δραστηριοί από τους καταλύτες νανοσωματιδίων Pt/TiO_2 . Αν και η απόδοση του CH_4 δεν ήταν αρκετά υψηλή για να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο επί του παρόντος, ο καταλύτης Pt/TiO_2 ωστόσο κρίθηκε εφικτός και ελκυστικός για περαιτέρω διερεύνηση για την φωτοαναγωγή του CO_2 .

Αρκετές άλλες μελέτες έχουν επίσης εμφανιστεί στη βιβλιογραφία^{60,204-209} σχετικά με τον ετερογενή μετασχηματισμό του CO_2 . Τέλος, ένας τεράστιος όγκος εργασιών έχει αφιερωθεί στην πανταχού παρούσα φωτοκαταλυτική διάσπαση νερού για την παραγωγή H_2 με τη χρήση νανοσωματιδίων Pt.^{210,211}

Το 2013 ο Katsumata και οι συνεργάτες του²⁰⁴ προχώρησαν σε μια φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO_2 σε CO χρησιμοποιώντας ευγενή μέταλλα (Pt, Pd, Au) πάνω σε ένα στρώμα Zn-Cr με διπλά υδροξείδια (Zn-Cr LDH) υπό την επίδραση UV ακτινοβολίας. Οι μελέτες έδειξαν ότι τα ευγενή μέταλλα ενίσχυαν τις αναγωγικές αντιδράσεις πολλαπλών ηλεκτρονίων.

Ο Xie και οι συνεργάτες του²⁰⁵ κατάφεραν να αποδείξουν για πρώτη φορά την εκλεκτική φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO_2 με H_2O σε CH_4 , με μια απλή προσθήκη MgO , ενός απλού οξειδίου, πάνω σε TiO_2 παρουσία ενός συν-καταλύτη Pt. Η διεπαφή μεταξύ του TiO_2 , του Pt και του MgO έπαιξαν κρίσιμο ρόλο στην φωτοκαταλυτική αντίδραση. Το MgO ενισχύει κυρίως την πυκνότητα του CO_2 στην επιφάνεια του καταλύτη και αποσταθεροποιεί μόρια CO_2 , τα οποία στην συνέχεια ανάγονται από τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια στα κοντινά νανοσωματίδια Pt από το TiO_2 .

Το 2017 ο Xiong και οι συνεργάτες του,²⁰⁶ πραγματοποίησαν μια εκλεκτική φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO₂ σε CH₄, χρησιμοποιώντας διαλύτη νερό, πάνω σε νανοκρυστάλλους Pt-Cu₂O TiO₂. Η φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO₂ πραγματοποιήθηκε υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας σε ένα σύστημα εσωτερικής κυκλοφορίας συμπεριλαμβανομένου ενός γυάλινου αντιδραστήρα Pyrex, με ένα παράθυρο χαλαζία στην κορυφή και μια λάμπα Xe 300W, τοποθετημένη πάνω από τον αντιδραστήρα. Τα νανοσωματίδια του Pt και του Cu₂O (NPs) εναποτέθηκαν στην επιφάνεια των νανοκρυστάλλων TiO₂. Το Pt έτεινε να προάγει την παραγωγή του CH₄ και του H₂ ενώ κατέστειλε το σχηματισμό CO. Ωστόσο, το Cu₂O κατέστειλε την παραγωγή H₂ και εμφάνισε χαμηλότερη επιλεκτικότητα σε CH₄ από αυτή του Pt. Όταν όμως το Pt και το Cu₂O συναποτέθηκαν σε κρυστάλλους TiO₂, η παραγωγή του H₂ και του CO αναστάλθηκαν και το CO₂ μετατράπηκε επιλεκτικά σε CH₄ σε ποσοστό 96.6%.

Το 2020 η Κοϊί και οι συνεργάτες της,²⁰⁷ πραγματοποίησαν φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO₂ χρησιμοποιώντας ως φωτοκαταλύτη Pt/C₃N₄. Η φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO₂ πραγματοποιήθηκε σε παρτίδες ανοξειδωτού χάλυβα ως φωτοαντιδραστήρα, έχοντας ένα παράθυρο χαλαζία στην κορυφή του αντιδραστήρα²⁰⁸. Λάμπα UV 8W Hg ($\lambda = 254$ nm) χρησιμοποιήθηκε ως πηγή φωτός και τοποθετήθηκε στην κορυφή του παράθυρου χαλαζία. Η προσρόφηση του CO₂ στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη με βάση το C₃N₄ αποτέλεσε το πρώτο βήμα στον μηχανισμό της αντίδρασης. Το C₃N₄ δρα ως σύστημα συλλογής ορατού φωτός και ως καταλύτης ενώ το σύμπλοκο Pt παρέχει τις ενεργές θέσεις πρόσδεσης του CO₂. Τα κυριότερα προϊόντα της αντίδρασης που ανιχνεύτηκαν ήταν CH₄, H₂ και το CO. Υψηλότερες αποδόσεις επιτεύχθηκαν παρουσία 3%wt. Pt/p-C₃N₄.

Η ηλεκτροχημική αναγωγή του CO₂ απαιτεί υψηλή ενέργεια, καθώς το δυναμικό αναγωγής του CO₂ είναι αρκετά υψηλό (1.95 V συγκριτικά με το κανονικό ηλεκτρόδιο υδρογόνου-NHE, σε διαλύτη *N, N*-διμεθυλοφορμαμίδιο). Ωστόσο, χρησιμοποιώντας καταλύτες μετάλλων μετάπτωσης, αυτό μπορεί να μειωθεί.²⁰¹ Υπάρχουν μελέτες (Ceballos et al.), που έχουν παρουσιάσει την ομοιογενή ηλεκτροκαταλυτική αναγωγή του CO₂ σε HCOO⁻ χρησιμοποιώντας το [Pt(dmpc)₂](PF₆)₂

σύμπλοκο.²¹² Χρησιμοποιώντας σύμπλοκα με υποκαταστάτη διφωσφίνη, γίνεται παραγωγή φορμικού άλατος με απόδοση 90% μέσω του μηχανισμού ETH.

Επίσης, έχουν χρησιμοποιηθεί νανοσωματίδια πλατίνας (Pt NPs) για την αναγωγή του CO₂. Αυτή η διαδικασία ωστόσο εξαρτάται σε πολύ μεγάλο βαθμό από τη μορφολογία, τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά και το μέγεθος των Pt NPs.²⁰⁹ Το μέγεθος των Pt NPs επηρεάζει τη θέση πρόσδεσης της επιφάνειας του καταλύτη, γεγονός το οποίο μπορεί να μεταβάλλει τις ενέργειες δέσμευσης και μεταφοράς φορτίου, για αυτό και πρέπει να μελετάται εις βάθος. Μία μελέτη που έγινε πάνω σε αυτό, πρότεινε τη βελτιστοποίηση της διασποράς των νανοσωματιδίων Pt (Pt NPs) προκειμένου να μειωθεί η ποσότητα των συν-καταλυτών των ευγενών μετάλλων που χρησιμοποιούνται στη φωτοκαλυτική αντίδραση του CO₂. Συγκεκριμένα, νανοσωματίδια NPs με χαμηλή περιεκτικότητα σε Pt φορτώθηκε σε μια διπλή επιφάνεια διπλού υδροξειδίου (exLDH), για την παρασκευή ενός καταλύτη φορτισμένου με υψηλή διασπορά Pt. Το πείραμα φωτοαναγωγής του CO₂ των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε υπό υπεριώδη ακτινοβολία ελαφριάς ακτινοβολίας. Το CO είναι το κύριο προϊόν για όλους τους καταλύτες και μια μικρή ποσότητα CH₄ σχηματίζεται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Το πείραμα διεξήχθη σε κανονική πίεση και θερμοκρασία για 3 ώρες, χωρίς άλλη είσοδο ενέργειας εκτός από την πηγή φωτός. Από τα αποτελέσματα και τον χαρακτηρισμό, το 0.1-Pt/ex-LDH παρουσιάζει την υψηλότερη φωτοκαταλυτική δράση για φωτοκαταλυτική αναγωγή CO₂ σε CO. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι 0.1% διασπορά του Pt στο exLDH παρουσίασε την υψηλότερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα με ρυθμό έκλυσης CO ίσο με 2.64 μmolg⁻¹h⁻¹, το οποίο είναι περίπου 8.52 και 2.20 φορές υψηλότερο συγκριτικά με διασπορά 1% Pt στην επιφάνεια καθαρού υδροξειδίου LDH ακόμη και από 0.1% διασπορά Pt σε LDH και αυτό γιατί η χαμηλή περιεκτικότητα σε Pt αποδίδει υψηλή διασπορά των Pt NPs. Τα νανοσωματίδια με υψηλή διασπορά Pt μπορούν να παρέχουν πολύ περισσότερες ενεργές θέσεις καθώς και θέσεις παγίδευσης των e⁻ σε σύγκριση με τα άμεσα φορτωμένα Pt NPs. Αυτή η υψηλή φωτοκαταλυτική δραστηριότητα της επιφάνειας ex-LDH φορτωμένης με 0.1% Pt ex-LDH προέρχεται από το ενισχυμένο φορτίο και τον αποτελεσματικό διαχωρισμό του φορτίου από τα νανοσωματίδια.

Από όσο γνωρίζουμε μέχρι σήμερα, δεν έχουν πραγματοποιηθεί ούτε πειραματικές ούτε θεωρητικές μελέτες για τη φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO₂ σε CO με τη χρήση επίπεδων τετραγωνικών συμπλόκων Pt(II) ως καταλύτες. Κατά συνέπεια, ξεκινήσαμε να εξετάζουμε, μέσω υπολογισμών ηλεκτρονικής δομής, τη φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO₂ σε CO χρησιμοποιώντας επίπεδα τετραγωνικά κυκλομεταλλικά σύμπλοκα Pt(II) που φέρουν N⁺C⁻N-συντονισμένους διπυριδυλοβενζολικούς υποκαταστάτες του γενικού τύπου [Pt(5-R-dpb)Cl] (όπου dpb= 1,3-δι(2-πυριδυλο)βενζόλιο ανιόν, R= H, *N,N*-διμεθυλανιλίνη, θειοφαίνιο, βόριο-διπυρρομεθένιο).

Τα συστήματα που θα μελετηθούν στην παρούσα διατριβή θα είναι οκταεδρικά σύμπλοκα με μέταλλα μετάπτωσης όπως το ρήνιο (Re), το ρουθηνίου (Ru), το όσμιο (Os) αλλά και τετραγωνικά σύμπλοκα με μεταλλικό κέντρο λευκοχρύσου (Pt), τα οποία ανήκουν στην δεύτερη και στην τρίτη σειρά των μεταβατικών μετάλλων. Τα σύμπλοκα αυτά πρέπει να εμφανίζουν μεγάλες τιμές ζωής, τ (lifetimes) στην πρώτη διεγερμένη τριπλή τους κατάσταση, T₁, επιτρέποντας την αναγωγική απόσβεση του φωσφορισμού των ενώσεων αυτών από την T₁ έτσι ώστε να μπορούν να αναχθούν λαμβάνοντας e⁻ από μια αμίνη που στην περίπτωσή μας θα είναι η TEOA (τριαιθανολαμίνη, sacrificial anode). Τα σύμπλοκα των μεταβατικών μετάλλων της δεύτερης και τρίτης σειράς του d τομέα εμφανίζουν συνήθως ισχυρή σύζευξη τροχιάς – σπιν καθιστώντας έτσι επιτρεπτή την σπιν απαγορευμένη, μετάβαση S₁ – T₁ μέσω διασυστημικής διασταύρωσης (ISC, Intersystem Crossing).

Ο κύριος στόχος που επιδιώξαμε ήταν να εξετάσουμε τις μηχανιστικές λεπτομέρειες της φωτοκαταλυτικής μετατροπής του CO₂ σε CO από τα οκταεδρικά σύμπλοκα [(en)(CO)₃ReCl] (en= αιθυλενοδιαμίνη), [(en)(CO)₃X(Cl)] (όπου en = αιθυλενοδιαμίνη, X = Ru, Os) τα οποία επιλέχθηκαν ως πρότυπα χρησιμοποιώντας μεθόδους DFT. Να επεκτείνουμε την προηγούμενη μοριακή μοντελοποίηση, μηχανιστική διερεύνηση της φωτοκαταλυτικής μετατροπής του CO₂ σε CO από σύμπλοκα Re(I)¹⁶² ώστε να καλυφθούν και τα ανάλογα σύμπλοκα Ru(II) και Os(II). Οι προσπάθειες μας επικεντρώθηκαν στην αποσαφήνιση του μηχανισμού του σταδίου της αντίδρασης που σχετίζεται με τη δέσμευση του CO₂ και την απελευθέρωση του CO, στην αναγωγή του CO₂ σε CO η οποία καταλύεται από σύμπλοκα Re^(I), Ru^(II), Os^(II) σε διάλυμα DCM και /ή DMF με χρήση

TEOA. Μελετήσαμε επίσης την επίδραση του διαλύτη στους μηχανισμούς μετατροπής του CO₂ σε CO από τα σύμπλοκα [(en)M(CO)₃Cl] (όπου M = Ru, Os) κατά τη διεξαγωγή των υπολογισμών μας στον μη πολικό διαλύτη DCM καθώς και στον πολικό διαλύτη DMF.

Όσο αφορά τα επίπεδα τετραγωνικά σύμπλοκα με γενικό τύπο [Pt(5-R-dpb)X] (dpb = 1,3-δι(2-πυρίδυλο)βενζολικό ανιόν, R = H, *N,N*-διμεθυλανιλίνη, θειοφαίνιο, διαζαβορινίνη, X = Cl⁻, Br⁻, I⁻, SCN⁻, CO₂CF₃) που εξετάσαμε, οι στόχοι ήταν οι ακόλουθοι: (1) η μελέτη των φωτοφυσικών ιδιοτήτων των συμπλόκων αυτών προκειμένου να διερευνηθεί κατά πόσον θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν τόσο ως φωτοευαισθητοποιητές όσο και ως καταλύτες, (2) η διερεύνηση του μηχανισμού της καταλυτικής δράσης και (3) να διερευνηθεί πώς η φύση του υποκατεστημένου διπυριδυλικού υποκαταστάτη N[^]C[^]N επηρεάζει τόσο τις φωτοφυσικές ιδιότητες όσο και τον μηχανισμό δράσης των υπό μελέτη συμπλόκων Pt(II).

1.8. Βασικές αρχές της υπολογιστικής κβαντικής χημείας

Ο κλάδος της Χημείας που ασχολείται με τον τρόπο εφαρμογής των θεωρητικών αρχών της κβαντομηχανικής σε διάφορα χημικά συστήματα αποτελεί την Κβαντική Χημεία. Η ανάπτυξη και εφαρμογή κβαντοχημικών υπολογιστικών μεθόδων αποτελεί το αντικείμενο της υπολογιστικής κβαντικής χημείας. Ο ρόλος της υπολογιστικής κβαντικής χημείας στην προώθηση της έρευνας σε μια πληθώρα επιστημονικών κλάδων, όπως πχ της συνθετικής οργανικής, οργανομεταλλικής και ανόργανης χημείας, της μοριακής βιολογίας, της μοριακής ηλεκτρονικής, της ραδιοαστρονομίας, της αστροχημείας, της νανοχημείας, της πυρηνικής φυσικής και της φυσικής στερεής κατάστασης είναι σήμερα αδιαμφισβήτητα ανεκτίμητος. Μέχρι σήμερα έχουν αναπτυχθεί διάφορες μέθοδοι και υπολογιστικές τεχνικές, το μεγαλύτερο μέρος των οποίων βασίζεται στις αρχές της κβαντομηχανικής και στοχεύουν στην επίλυση της θεμελιώδους εξίσωσης της κβαντομηχανικής, της περίφημης εξίσωσης Schrödinger.

$$H\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r})$$

Οι υπολογιστικές μέθοδοι μοριακών κβαντοχημικών υπολογισμών μπορούν να καταταγούν σε τρεις κατηγορίες:

1. *ημιεμπειρικές μέθοδοι κβαντοχημικών υπολογισμών*
2. *ab initio μέθοδοι κβαντοχημικών υπολογισμών*
3. *DFT μέθοδοι κβαντοχημικών υπολογισμών*

Ημιεμπειρικές μέθοδοι κβαντοχημικών υπολογισμών

Σ' αυτήν την κατηγορία κβαντοχημικών υπολογισμών παραμετροποιούνται ορισμένα ολοκληρώματα, οπότε μ' αυτόν τον τρόπο πετυχαίνετε απλοποίηση των υπολογισμών. Από τις πιο γνωστές ημιεμπειρικές μεθόδους είναι η PPP που πήρε το όνομά της από τους Pariser, Parr και Pople και χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη π - ηλεκτρονιακών συστημάτων. Η οικογένεια NDO (Neglect of Differential Overlap), που αποτελεί επέκταση της μεθόδου PPP και περιλαμβάνει τις μεθόδους CNDO (Complete Neglect of Differential Overlap), INDO (Intermediate Neglect of

Differential Overlap), MINDO (Modified INDO), NDDO (Neglect of Diatomic Differential Overlap) και η LEDO (Limited expansion of Diatomic Overlap). Τέλος αξίζει να αναφέρουμε τις μεθόδους PCILO και EHMO που κυρίως χρησιμοποιείται για την κατανόηση πολλών προβλημάτων ιδιαίτερα στην οργανική χημεία, ενώ έχουν αναπτυχθεί και πολλές άλλες.

***Ab initio* μέθοδοι κβαντοχημικών υπολογισμών**

Οι *ab initio* κβαντοχημικοί υπολογισμοί στηρίζονται στις βασικές αρχές της κβαντομηχανικής και επικεντρώνονται στην επίλυση της εξίσωσης του Schrödinger αποκλείοντας όμως τη χρησιμοποίηση εμπειρικών δεδομένων. Οι *ab initio* υπολογισμοί δεν παρέχουν ακριβείς λύσεις της εξίσωσης Schrödinger, αλλά στο πλαίσιο μιας μεθόδου διαταραχών ή μεταβολών δε χρησιμοποιούν καμία προσέγγιση, ενώ όλα τα ολοκληρώματα υπολογίζονται με ακρίβεια 8 δεκαδικών ψηφίων. Το βασικό μειονέκτημα των *ab initio* κβαντοχημικών υπολογισμών είναι η πολυπλοκότητά τους. Απαιτούν πολύ χρόνο και τεράστια υπολογιστική ισχύ με αποτέλεσμα το κόστος τους να είναι μεγάλο σε σχέση με τις άλλες μεθόδους και να μην μπορούν να εφαρμοστούν από έναν απλό πειραματικό χημικό, παρά μόνο από κάποιον εξειδικευμένο κβαντικό χημικό.

DFT μέθοδοι κβαντοχημικών υπολογισμών

Οι κβαντοχημικοί υπολογισμοί DFT στηρίζονται στη θεωρία της συναρτησιακής πυκνότητας (Density Functional Theory, DFT) η οποία αναπτύχθηκε από τους Walter Kohn και Pierre Hohenberg. Οι Kohn και Hohenberg διατύπωσαν το 1964 ένα θεώρημα σύμφωνα με το οποίο είναι αρκετό να γνωρίζουμε την ηλεκτρονιακή πυκνότητα της βασικής κατάστασης ενός κβαντικού συστήματος για να υπολογίσουμε όλες τις παρατηρήσιμες ιδιότητές του. Ένα χρόνο αργότερα οι Kohn και Sham παρήγαγαν ένα σύστημα εξισώσεων, γνωστών ως εξισώσεις Kohn-Sham, η λύση των οποίων μας δίνει την κυματοσυνάρτηση και την ενέργεια των κβαντικών συστημάτων. Οι

υπολογισμοί DFT είναι πολύ ευκολότεροι, λιγότερο χρονοβόροι και με μικρότερες απαιτήσεις σε υπολογιστική ισχύ απ' ό,τι οι *ab initio* υπολογισμοί.

Επειδή στην παρούσα διατριβή οι υπολογιστικές μέθοδοι μοριακών κβαντοχημικών υπολογισμών που εφαρμόστηκαν βασίζονται στη θεωρία της συναρτησιακής πυκνότητας, θα περιγραφούν στη συνέχεια, με συντομία, οι βασικές αρχές της θεωρία της συναρτησιακής πυκνότητας (Density Functional Theory, DFT).

1.8.1. Βασικές αρχές και ορολογία των μεθόδων συναρτησιακής πυκνότητας (μέθοδοι DFT)

Εξαιτίας των υπολογιστικών προβλημάτων που συνοδεύουν τις εφαρμογές των *ab initio* μεθόδων μοριακών τροχιακών στη μελέτη της δομής και της χημικής δραστηρότητας των ενώσεων συναρμογής και των οργανομεταλλικών ενώσεων οι περισσότερες θεωρητικές μελέτες στο πεδίο της Ανόργανης Χημείας εφαρμόζουν τις μεθόδους του συναρτησιακού πυκνότητας ή μεθόδους DFT (Density Functional Theory) ²¹³⁻²¹⁵ Η DFT βασίζεται στο γεγονός ότι όλες οι μοριακές ηλεκτρονιακές ιδιότητες μπορούν να υπολογιστούν αρκεί να γνωρίζουμε την ηλεκτρονιακή πυκνότητα $\rho(\mathbf{r})$ του μορίου. Έτσι, οι μοριακές ιδιότητες είναι συναρτησιακά της $\rho(\mathbf{r})$ αφού η ηλεκτρονιακή πυκνότητα αυτή καθ' αυτή είναι συνάρτηση των χωρικών συντεταγμένων $\mathbf{r}$. Στα πλαίσια της DFT η ηλεκτρονιακή ενέργεια ενός συστήματος N ηλεκτρονίων θα δίνεται από τη σχέση:

$$E_{\text{DFT}} = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu} + \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} J_{\mu\nu\lambda\sigma} + E_X(\rho) + E_C(\rho) + V_{\text{nuc}}$$

όπου $E_X(\rho)$ και $E_C(\rho)$ είναι δύο εμπειρικά παραγόμενες συναρτήσεις που αντικαθιστούν τη μήτρα ανταλλαγής και αναφέρονται ως συναρτησιακά ανταλλαγής (exchange) και συσχέτισης (correlation) αντίστοιχα. Το σημείο εκκίνησης βασίζεται σε μια διεργασία SCF κατά την οποία προσδιορίζονται ταυτόχρονα το φορτίο και οι πυκνότητες spin της βασικής κατάστασης λύνοντας τις εξισώσεις Kohn-Sham ενός σωματιδίου.²¹⁶ Η DFT παρέχει μια σταθερή βάση για την ανάπτυξη

υπολογιστικών στρατηγικών που θα μας δώσουν πληροφορίες για τη δομή, την ενέργεια και τις ιδιότητες των μορίων σε πολύ μικρότερο κόστος από ότι οι *ab initio* τεχνικές. Μια πολύ ενδιαφέρουσα δημοσίευση από τους Koch και Holthauen²¹³ με τίτλο «Chemist's Guide to Density Functional Theory» αναφέρεται αναλυτικά στις δυνατότητες της DFT για την περιγραφή μιας ποικιλίας μοριακών ιδιοτήτων και αποτελεί έναν χρήσιμο οδηγό για το μη ειδικό το πώς θα εκτελέσει τους ανάλογους υπολογισμούς. Επίσης μια άλλη πρόσφατη δημοσίευση από τους Geerlings και τους συνεργάτες του ²¹⁷ αναφέρεται λεπτομερώς στην εννοιολογική DFT. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον για τον Ανόργανο χημικό παρουσιάζει το άρθρο επισκόπησης των Cramer και Truhlar ²¹⁸ που περιγράφει λεπτομερώς τις εφαρμογές της DFT στη Χημεία των στοιχείων μετάπτωσης. Παρά τις απλές της αρχές η DFT δίνει πολύ καλά αποτελέσματα στις περισσότερες περιπτώσεις.

Οι κυματοσυναρτήσεις που υπολογίζονται με την DFT αναφέρονται ως τροχιακά Kohn-Sham (KS orbitals) και διαφέρουν από τα τροχιακά SCF ως προς τα συναρτησιακά ανταλλαγής (XC functionals). Αν γνωρίζαμε την ακριβή μορφή των συναρτησιακών XC η μέθοδος DFT θα μας έδινε την ακριβή ενέργεια του συστήματος. Σήμερα διατίθεται ένας μεγάλος αριθμός προσεγγιστικών συναρτησιακών οι οποίες μπορούν να ταξινομηθούν στις παρακάτω κατηγορίες:

- Συναρτησιακά που βασίζονται στην προσέγγιση τοπικής πυκνότητας (Local Density Approximation, LDA). ²¹⁹ Στα συναρτησιακά αυτά η ενέργεια εξαρτάται μόνον από την πυκνότητα φορτίου $\rho(\mathbf{r})$. Μερικά παραδείγματα αποτελούν τα συναρτησιακά: BP86, SLYP, BLYP, PW91, PBE, PBELYP, *mPWPW*, *mPWLYP*.
- Συναρτησιακά που βασίζονται στην προσέγγιση γενικευμένης κλίσης (Generalized Gradient Approximation, GGA).²²⁰⁻²²² Τα συναρτησιακά αυτά χρησιμοποιούν όχι μόνο την πυκνότητα φορτίου $\rho(\mathbf{r})$ αλλά και την κλίση της $\nabla\rho(\mathbf{r})$.
- Συναρτησιακά meta-GGA. Για τα συναρτησιακά αυτά η ενέργεια εξαρτάται και από τη Λαπλασιανή (Laplacian) της πυκνότητας $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ και/ή από την τροχιακή κινητική ενέργεια. Μερικά παραδείγματα είναι: BB95, TPSS.

- Υβρίδια συναρτησιακά, τα οποία συνδυάζουν συναρτησιακά GGA με μια παραμετροποιημένη αναλογία της ενέργειας ανταλλαγής που υπολογίζεται με υπολογισμούς HF.²²³⁻²²⁶ Μερικά παραδείγματα είναι: B3PW91, B3LYP, B1LYP, PBE), MPWiK, HSE.
- Μακρινής περιοχής διορθωμένα διπλά-υβριδισμένα συναρτησιακά πυκνότητας (Long-range Double-hybrid density functionals) και συναρτησιακά με διορθώσεις διασποράς (Dispersion Corrected Double-hybrid density functionals, DFT-D). Μερικά παραδείγματα είναι: M06-L, B97D, wB97XD, CAM-B3LYP.

Η επιλογή του συναρτησιακού για συγκεκριμένο υπολογισμό αποτελεί το μόνο περιορισμό της DFT. Προς το παρόν δεν υπάρχει κανένας συστηματικός τρόπος επιλογής του συναρτησιακού και τα πλέον χρησιμοποιούμενα συναρτησιακά στη βιβλιογραφία προέκυψαν από την προσεκτική σύγκριση των αποτελεσμάτων με τα διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι χρειάζεται ιδιαίτερη προσοχή στην επιλογή του συναρτησιακού όταν θέλουμε να υπολογίσουμε καταστάσεις spin στη Χημεία των στοιχείων μετάπτωσης.

Στον παρακάτω **Πίνακα 1**, γίνεται μια γρήγορη αναφορά στις συναρτησιακές που περιέχονται στο υπολογιστικό πακέτο Gaussian09.

Πίνακας 1. Μια γρήγορη αναφορά στα συναρτησιακά που περιέχονται στο υπολογιστικό πακέτο Gaussian09.

ΣΥΝΔΥΑΖΟΜΕΝΕΣ ΣΥΝΑΡΤΗΣΙΑΚΕΣ		ΜΟΝΕΣ ΣΥΝΑΡΤΗΣΙΑΚΕΣ			
Ανταλλαγής	Συσχέτισης		Μόνο ανταλλαγής	Καθαρές	Υβριδικές
S	VWN		HFS	VSXC	B3LYP
XA	VWN5		XAlpha	HCTH	B3P86
B	LYP		HFB	HCTH93	B3PW91
PW91	PL			HCTH147	B1B95
mPW	P86			HCTH407	mPW1PW91
G96	PW91			tHCTH	mPW1LYP
PBE	B95			M06L	mPW1PBE

O	PBE			B97D	mPW3PBE
TPSS	TPSS				B98
BRx	KCIS				B971
PKZB	BRC				B972
wPBEh	PKZB				PBE1PBE
PBEh	VP86				B1LYP
	V5LYP				O3LYP
					BHandH
Μακρινής περιοχής					BHandHLYP
διορθωμένα					BMK
LC-					M06
					M06HF
					M062X
					tHCTHhyb
					HSEh1PBE
					HSE2PBE
					HSEhPBE
					PBEh1PBE
					wB97XD
					wB97
					wB97X
					TPSSh
					X3LYP
					LC-wPBE
					CAM-B3LYP

1.9. Εφαρμογές των υπολογιστικών πρωτόκολλων της DFT

Τα υπολογιστικά πρωτόκολλα της DFT μπορούν να εφαρμοστούν με επιτυχία:

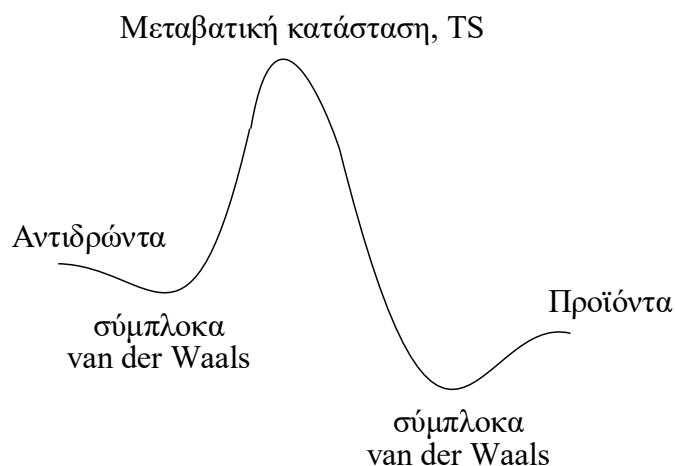
- στον υπολογισμό της γεωμετρικής δομής των μορίων (geometry optimization)
- στον υπολογισμό της ενέργειας των μορίων (single-point energy calculation)
- στην πρόβλεψη των ενεργειών ενεργοποίησης (activation barriers) και των μονοπατιών μιας αντίδρασης (reaction paths)
- στον υπολογισμό των κυματοσυναρτήσεων που περιγράφουν την κατάσταση ενός συστήματος και την πλήρη περιγραφή των μοριακών τροχιακών.
- στον υπολογισμό των ατομικών φορτίων, των διπολικών και πολυπολικών ροπών, του ηλεκτροστατικού δυναμικού και των πολωσιμοτήτων και υπερπολωσιμοτήτων των μορίων κ.λπ.
- στον υπολογισμό των συχνοτήτων δόνησης και των εντάσεων των φασμάτων IR και Raman.
- στον υπολογισμό των φασμάτων NMR των μορίων
- στον υπολογισμό των δυναμικών ιοντισμού και της ηλεκτροσυγγένειας των ατόμων και μορίων.
- στους χρόνο-εξαρτώμενους υπολογισμούς. Υπολογισμός των φασμάτων απορρόφησης και εκπομπής.
- Στους υπολογισμούς ιδιοτήτων των μορίων σε διάλυμα.

Από τους παραπάνω υπολογισμούς θα αναφερθούμε λεπτομερέστερα στους υπολογισμούς των ενεργειών ενεργοποίησης και των μονοπατιών μιας αντίδρασης, στους υπολογισμούς των ατομικών φορτίων (πληθυσμιακή ανάλυση) και στους χρόνο-εξαρτώμενους υπολογισμούς, αφού οι υπολογισμοί αυτοί σχετίζονται άμεσα με το αντικείμενο της διατριβής αυτής.

1.9.1. Πρόβλεψη των ενεργειών ενεργοποίησης και των μονοπατιών μιας αντίδρασης.

Μια ενδιαφέρουσα εφαρμογή των κβαντοχημικών υπολογιστικών μεθόδων αφορά στην πρόβλεψη των ενεργειών ενεργοποίησης των χημικών αντιδράσεων, αφού τα ενεργειακά αυτά φράγματα παίζουν σημαντικό ρόλο στον προσδιορισμό των ταχυτήτων των αντιδράσεων. Τα

ουσιώδη χαρακτηριστικά του μηχανισμού μιας χημικής αντίδρασης περιέχονται στα μονοπάτια ελάχιστης ενέργειας (minimum energy paths)-τα μονοπάτια της πιο απότομης καταγωγής (steepest descent) που συνδέει τα αντιδρώντα με τα προϊόντα μέσω της μεταβατικής κατάστασης (Transition State, TS). Ένα μονοπάτι ελάχιστης ενέργειας που αναφέρεται επίσης και ως εσωτερική συντεταγμένη αντίδρασης (Intrinsic Reaction Coordinate, IRC) δίνεται στο **Σχήμα 2**.



Σχήμα 2: Υποθετική συντεταγμένη αντίδρασης.

Η συντεταγμένη αντίδρασης παριστάνει μια σύνθετη μεταβολή όλων των γεωμετρικών παραμέτρων (μήκη δεσμών, γωνίες) καθώς εξελίσσεται η αντίδραση. Έτσι υπάρχει ένας αριθμός δομών στην πορεία της αντίδρασης των οποίων η ενέργεια είναι καθοριστική στον προσδιορισμό του μηχανισμού της αντίδρασης. Για την απλή αντίδραση ενός σταδίου θα υπάρχουν πέντε τέτοιες δομές όπως φαίνεται στο **Σχήμα 2**.

1. τα αντιδρώντα
2. το πρόδρομο σύμπλοκο van der Waals που σχηματίζεται από την αλληλεπίδραση των αντιδρώντων
3. η μεταβατική κατάσταση
4. το πρόδρομο σύμπλοκο van der Waals που σχηματίζεται από την αλληλεπίδραση των προϊόντων
5. τα προϊόντα

Τα αντιδρώντα και τα προϊόντα αντιστοιχούν σε ενεργειακά ελάχιστα, ενώ οι μεταβατικές καταστάσεις που συνδέουν τα προϊόντα με τα αντιδρώντα αντιστοιχούν σε στάσιμα σημεία αλλαγής πρώτης τάξης (first order saddle points) στην επιφάνεια δυναμικής ενέργειας (Potential Energy Surface, PES). Έτσι ο εντοπισμός των στάσιμων σημείων (stationary points) στην PES αποτελεί ένα πολύ ενδιαφέρον και προκλητικό πρόβλημα της Υπολογιστικής Χημείας.

Η τοπολογία της PES μας δίνει το πόσο ψηλά βρίσκεται ενεργειακά η TS και το αν η πορεία της αντίδρασης ευνοείται θερμοδυναμικά. Η τοπολογία της PES αναφέρεται ως το ενεργειακό προφίλ της αντίδρασης. Μερικές πρακτικές μέθοδοι εξερεύνησης της PES μιας αντίδρασης δόθηκαν από τον Schlegel. [67] Γενικά, ο εντοπισμός των μεταβατικών καταστάσεων είναι πολύ πιο δύσκολος από τον εντοπισμό των τοπικών ελαχίστων στην PES της αντίδρασης. Όμως, κατά την τελευταία δεκαετία έχουν αναπτυχθεί αρκετοί έξυπνοι αλγόριθμοι για τον εντοπισμό των μεταβατικών καταστάσεων. Σε έναν τέτοιο αλγόριθμο βασίζεται η τεχνική quasi-Newton. Μια πολύ πιο χρήσιμη τεχνική εντοπισμού των μεταβατικών καταστάσεων αποτελεί η μέθοδος QST (Quadratic Synchronous Transit, QST2, QST3). Στη μέθοδο QST2 ζητείται να δοθούν οι δομές των αντιδρώντων και των προϊόντων, ενώ στη μέθοδο QST3 ζητείται επιπλέον να δοθεί και η δομή μιας πιθανής TS. Οι μεταβατικές καταστάσεις μπορούν επίσης να ληφθούν ακολουθώντας το μονοπάτι της αντίδρασης από τα αντιδρώντα προς την TS. Η τεχνική αυτή είναι γνωστή ως eigenvalue-following (EF) επειδή ο χρήστης καθορίζει ποια δόνηση θα οδηγεί σε αντίδραση παρέχοντας επαρκή κινητική ενέργεια. Ένας άλλος τρόπος για να βρούμε μια πραγματική TS βασίζεται στη σάρωση (Scan) της PES με μια σειρά υπολογισμών σε ένα πλέγμα σημείων της PES. Το saddle point μπορεί να βρεθεί στη συνέχεια με κατάλληλες μαθηματικές τεχνικές. Εφόσον εντοπιστεί η TS είναι χρήσιμο να θεωρήσουμε το ακριβές μονοπάτι που οδηγεί προς τα αντιδρώντα και προς τα προϊόντα με τη μέθοδο IRC.

1.9.2. Πληθυσμιακή ανάλυση. Ατομικά φορτία, τάξεις δεσμών

Μια από τις περισσότερο χρησιμοποιούμενες έννοιες στη Χημεία αποτελούν τα ατομικά φορτία, τα οποία έχουν το εξής νόημα: όταν δύο άτομα A και B (1) αλληλεπιδρούν για να

σχηματίζουν χημικό δεσμό (2) το ατομικό φορτίο στο άτομο A αντιστοιχεί στην ηλεκτρονιακή πυκνότητα που κερδίζει ή χάνει το άτομο αυτό από το σχηματισμό του χημικού δεσμού, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα,



Η εύρεση των ατομικών φορτίων γίνεται με την πληθυσμιακή ανάλυση (population analysis). Μέχρι σήμερα έχουν αναπτυχθεί διάφορες μέθοδοι πληθυσμιακής ανάλυσης από τις οποίες ξεχωρίζουν η πληθυσμιακή ανάλυση κατά Mulliken και η πληθυσμιακή ανάλυση φυσικών τροχιακών (Natural Population Analysis, NPA).

1.9.2.1. Πληθυσμιακή ανάλυση κατά Mulliken

Αποτελεί την παλαιότερη τεχνική πληθυσμιακής ανάλυσης που αναπτύχθηκε από τον Mulliken.²²⁷⁻²²⁹ Στη μέθοδο αυτή ο ολικός αριθμός ηλεκτρονίων N ενός μορίου που περιγράφεται από την κυματοσυνάρτηση $\varphi_i(\mathbf{r})$ δίνεται από τη σχέση,

$$N = n_i \sum_{i=1}^{\text{OCC}} \langle i|i \rangle = \sum_{A,B} \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} \sum_{i=1}^{\text{OCC}} n_i c_{\mu i} c_{\nu i} \langle \mu|\nu \rangle$$

Τα διαγώνια στοιχεία $P_{\mu\mu}S_{\mu\mu}$ εκφράζουν το καθαρό πληθυσμό κατά Mulliken που αποκτούν οι συναρτήσεις βάσης στο μόριο. Ο χοντρικός πληθυσμός κατά Mulliken Q_{μ} για όλες τις συναρτήσεις βάσης προκύπτει από το διαμοιρασμό του κάθε ολικού πληθυσμού αλληλεπικάλυψης ($P_{\mu\nu}S_{\mu\nu} + P_{\nu\mu}S_{\nu\mu}$) σε αυτήν τη συνάρτηση βάσης.

$$Q_{\mu} = P_{\mu\mu} S_{\mu\mu} + \sum_{\nu \neq \mu} \frac{1}{2} (P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} + P_{\nu\mu} S_{\nu\mu})$$

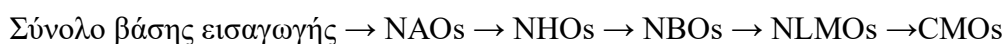
Το καθαρό ατομικό φορτίο Mulliken του ατόμου A προκύπτει από το άθροισμα του χοντρικού πληθυσμού για όλες τις συναρτήσεις βάσης που κεντρώνονται στο άτομο αυτό και την αφαίρεση του από το αντίστοιχο φορτίο Z_A του ατόμου:

$$Q_A^{\text{Mulliken}} = Z_A - \sum_{\mu \in A} Q_{\mu}$$

1.9.2.2. Πληθυσμιακή ανάλυση φυσικών τροχιακών

Η μέθοδος των φυσικών τροχιακών δεσμού δημιουργήθηκε με σκοπό να δώσει μια καλύτερη ερμηνεία της ηλεκτρονιακής δομής του μορίου που μελετάται με βάση τις δομές Lewis. Οι δομές Lewis μπορούν να χρησιμοποιηθούν και για την ερμηνεία του χημικού δεσμού και για το λόγο αυτό η μέθοδος των φυσικών τροχιακών δεσμού (Natural Bond Orbital, NBO) χρησιμοποιείται για την ερμηνεία του Χημικού Δεσμού. Πρώτος εισήγαγε την έννοια των φυσικών τροχιακών ο Löwdin το 1955 προσπαθώντας μέσω αυτών να περιγράψει ένα μοναδικό σύνολο ορθοκανονικών συναρτήσεων ενός ηλεκτρονίου οι οποίες είναι εγγενείς στην κυματοσυνάρτηση N -ηλεκτρονίων $\psi(1,2,\dots,N)$. Με μαθηματικούς όρους οι συναρτήσεις αυτές μπορούν να θεωρηθούν ότι είναι τα ιδιοτροχιακά της ψ και άρα τα καλύτερα δυνατά για να περιγράψουν την ηλεκτρονιακή πυκνότητά της.

Η πληθυσμιακή ανάλυση των φυσικών τροχιακών αναπτύχθηκε και χρησιμοποιήθηκε από τον Weinhold και τους συνεργάτες του ^{230,231} και αποτελεί ένα ενδιαμέσο σε μία αλληλουχία μετασχηματισμών, που ξεκινάει από ένα σύνολο βάσης ατομικών τροχιακών, τα οποία μετασχηματίζονται σε διάφορα εντοπισμένα σύνολα βάσης, όπως τα φυσικά ατομικά τροχιακά (Natural Atomic Orbitals) τα οποία με τη σειρά τους μετασχηματίζονται σε φυσικά υβριδισμένα τροχιακά (Natural Hybrid Orbitals), σε φυσικά τροχιακά δεσμού (Natural Bond Orbitals) και τελικά σε φυσικά ημι-εντοπισμένα μοριακά τροχιακά (NLMOs). Τα τελευταία μπορούν να μετασχηματιστούν σε φυσικά μη-εντοπισμένα τροχιακά (Natural Orbitals) ή σε κανονικά μοριακά τροχιακά (Molecular Orbitals). Παρακάτω δίνεται σχηματικά η πορεία των μετασχηματισμών αυτών:



Όλα αυτά τα εντοπισμένα φυσικά σύνολα είναι πλήρη και ορθοκανονικά και περιγράφουν με μεγάλη ακρίβεια κάθε ιδιότητα της κυματοσυνάρτησης ψ .

Πιο ρεαλιστικά ατομικά φορτία προκύπτουν από σχήματα πληθυσμιακής ανάλυσης που, βασίζονται στην ηλεκτρονιακή πυκνότητα. Σε αυτήν την κατηγορία ανήκουν οι μέθοδοι που αναπτύχθηκαν από τον Bader ²³² (μέθοδος AIM), τον Hirshfeld, ²³³ τον Polizer και τους συνεργάτες ^{234–236}, τον Van Alsenoy και τους συνεργάτες ²³⁷ και μέθοδος παραμόρφωσης πυκνότητας Vorodoi (VDD) που αναπτύχθηκε πρόσφατα ²³⁸.

1.9.2.3. Χρονο-εξαρτώμενοι υπολογισμοί DFT (TD-DFT)

Η θεωρία της χρονο-εξαρτώμενης γραμμικής απόκρισης (Time-dependent Linear Response Theory, LR-TDDFT) αποτελεί πανίσχυρο εργαλείο για τον υπολογισμό των ηλεκτρονικών μεταπτώσεων (ηλεκτρονικά φάσματα) και των δυναμικών πολωσιμοτήτων και υπερπολωσιμοτήτων.

Ο υπολογισμός των ηλεκτρονικών φασμάτων είναι αρκετά δύσκολος. Το πρόβλημα προκύπτει από το γεγονός ότι για τον υπολογισμό της πυκνότητας και της ενέργειας με τους *ab initio* υπολογισμούς ελαχιστοποιείται η ενέργεια ως προς την πυκνότητα. Όταν λοιπόν εκτελείται ένας τέτοιος υπολογισμός της ενέργειας και της πυκνότητας μιας διεγερμένης κατάστασης θα πρέπει να υπάρχει κάτι στους υπολογισμούς που να μην επιτρέπει την μετάπτωση της διεγερμένης κατάστασης στη βασική κατάσταση. Ένας ρεαλιστικός κβαντοχημικός χειρισμός των ηλεκτρονικών μεταπτώσεων στα άτομα και μόρια απαιτεί την κατάλληλη εισαγωγή των στατικών και δυναμικών φαινομένων στην ενέργεια ανταλλαγής. Αυτό απαιτεί την εκτέλεση εκτεταμένων υπολογισμών αλληλεπίδρασης διαμορφώσεων πολλαπλής αναφοράς (multi-reference CI, MR-CI) ή υπολογισμών πλήρους δρώντος χώρου (Complete Active Space, CAS) σε συνδυασμό με

υπολογισμούς PT2 (CAS-PT2) ώστε να επιτευχθεί ακρίβεια της τάξης των 0.1 eV στις ενέργειες διέγερσης.

Για τη μελέτη των ηλεκτρονικών φασμάτων των ενώσεων συναρμογής των στοιχείων μετάπτωσης μπορούμε να εφαρμόσουμε τέσσερεις τύπους κβαντοχημικών υπολογισμών:

1. τους παραλλακτικούς SCF, CI και MCSCF.
2. τους υπολογισμούς TD-DFT.²³⁹⁻²⁴¹
3. τους υπολογισμούς συζευγμένων πλειάδων CCSD, EOM-CCSD.²⁴²⁻²⁴⁶
4. τους υπολογισμούς διαταραχών δεύτερης τάξης απλής κατάστασης (Single State, SS), ή πολλαπλών καταστάσεων (Multistate, MS), όπως είναι οι μέθοδοι SS-CASPT2 και MS-CASPT2.²⁴⁷⁻²⁴⁹

Όλες οι παραπάνω μέθοδοι είναι ενσωματωμένες στα περισσότερα από τα διαθέσιμα πακέτα κβαντοχημικών υπολογισμών.

Η βασική ποσότητα στην LR-TDDFT είναι η συνάρτηση απόκρισης πυκνότητας-πυκνότητας

$$\chi(r, \mathbf{t}, \{r', t'\}) = \frac{\delta \rho(r, t)}{\delta v_{ext}(r', t')} \Big|_{v_0} \hat{c}$$

η οποία συνδέει την απόκριση πρώτης τάξης της πυκνότητας στην εφαρμοζόμενη διαταραχή,

$$\delta(r, t) = \int d^3 r' dt' \chi(r, \mathbf{t}, \{r', t'\}) \delta v(r', t') \hat{c}$$

Η φυσική συνάρτηση απόκρισης σχετίζεται με την μη-αλληλεπιδρώσα συνάρτηση απόκρισης KS με βάση τη σχέση τύπου Dyson:

$$\chi^{-1}(r, \{r', \omega\}) = \chi_s^{-1}(r, \{r', \omega\}) - \frac{1}{|r_1 - r_2|} - f_{xc}(r_1, r_2, \omega) \hat{c}$$

Η δυναμική διπολική πολωσιμότητα είναι οι συναρτήσεις απόκρισης που σχετίζουν το εξωτερικό πεδίο με τη μεταβολή του μοριακού διπόλου:

$$\delta \mu_x(\omega) = \alpha_{xz}(\omega) \varepsilon_z(\omega)$$

$$\alpha_{xz}(\omega) = - \sum_{ij, kl} \chi_{ij} \chi_{ij, kl}(\omega) z_{kl} \text{ και } \chi_{ij} = \langle \psi_i | \hat{x} | \psi_j \rangle$$

Σύμφωνα με τη σχέση του αθροίσματος-επι-καταστάσεων (Sum-Over-States, SOS):

$$\bar{\alpha}(\omega) = \sum_I \frac{f_I}{\omega_I^2 - \omega^2}$$

$$\omega_1 = E_1 - E_0$$

$$f_I = \frac{2}{3} \omega_I (|\langle \Psi_0 | \hat{x} | \Psi_I \rangle|^2 + |\langle \Psi_0 | \hat{y} | \Psi_I \rangle|^2 + |\langle \Psi_0 | \hat{z} | \Psi_I \rangle|^2)$$

Ως εκ τούτου οι πόλοι της πολωσιμότητας (που είναι ίδιοι όπως για $\chi(\omega)$) καθορίζουν τις ενέργειες των διεγέρσεων του συστήματος.

Οι εξισώσεις της TDDFT είναι στην πράξη οι εξισώσεις Casida. Γράφοντας τη δυναμική πολωσιμότητα στη βάση KS προκύπτει η παρακάτω σχέση:

$$\begin{bmatrix} A(\omega) & B(\omega) \\ B^\dagger(\omega) & A^\dagger(\omega) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \vec{X}_I \\ \vec{Y}_I \end{bmatrix} = \omega_I \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \vec{X}_I \\ \vec{Y}_I \end{bmatrix}$$

με

$$A_{i\alpha\sigma, jb\tau}(\omega) = \delta_{\sigma\tau} \delta_{ij} \delta_{ab} (\varepsilon_{\alpha\sigma} - \varepsilon_{i\sigma}) + (ia|f_H + f_{xc}^{\sigma\tau}(\omega)|jb)$$

$$B_{i\alpha\sigma, jb\tau}(\omega) = (ia|f_H + f_{xc}^{\sigma\tau}(\omega)|jb)$$

$$f_{xc}^{\sigma\tau}(r_1, r_2; \omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega a(t_1 - t_2)} \frac{\delta^2 A_{xc}[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow]}{\delta \rho_\sigma(r_1, t_1) \delta \rho_\tau(r_2, t_2)} \delta(t_1 - t_2)$$

Στην αδιαβατική προσέγγιση ο πυρήνας (kernel) της TDDFT είναι ανεξάρτητος του χρόνου και ως εκ τούτου ο αριθμός των λύσεων των εξισώσεων casida είναι ίσος με τις διαστάσεις των μητρών. Χρησιμοποιώντας ένα κλάσμα της ακριβούς ανταλλαγής στα συναρτησιακά οδηγεί στη σχέση:

$$\begin{bmatrix} A(\omega) & B(\omega) \\ B^\dagger(\omega) & A^\dagger(\omega) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \vec{X}_I \\ \vec{Y}_I \end{bmatrix} = \omega_I \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \vec{X}_I \\ \vec{Y}_I \end{bmatrix}$$

όπου τώρα,

$$A_{i\alpha\sigma, jb\tau}(\omega) = \delta_{\sigma\tau} \delta_{ij} \delta_{ab} (\varepsilon_{\alpha\sigma} - \varepsilon_{i\sigma}) + (ia|f_H + f_{xc}^{\sigma\tau}(\omega)|jb) - c_x \delta_{\sigma,\tau} [(ib|f_H|ba) + (ia|f_x^{\sigma\sigma}|bj)]$$

$$B_{i\alpha\sigma, jb\tau}(\omega) = (ia|f_H + f_{xc}^{\sigma\tau}(\omega)|jb) - c_x \delta_{\sigma,\tau} [(ib|f_H|ba) + (ia|f_x^{\sigma\sigma}|bj)]$$

Ο συντελεστής c_x είναι αυτός που ρυθμίζει την ακριβή ανταλλαγή στο kernel της TD-DFT.

1.10. Θεωρία συναρτησιακής πυκνότητας DFT (Density Functional Theory)

Η Θεωρία συναρτησιακής πυκνότητας (Density Functional Theory) γνωστή με το ακρώνυμο DFT αποτελεί σήμερα το πιο δημοφιλές εργαλείο υπολογισμών ηλεκτρονιακής δομής των ιδιοτήτων των βασικών καταστάσεων μεγάλης ποικιλίας χημικών συστημάτων, όπως ατόμων, μορίων, clusters και στερεών²⁵⁰. Προτού αναφερθούν οι λόγοι για τη δημοτικότητα και τα οφέλη της DFT είναι σκόπιμο να οριστεί καταρχήν η έννοια της λέξης συναρτησιακή (Functional) και να αναπτυχθούν τα θεωρήματα στα οποία βασίζεται η DFT.

Στα μαθηματικά μια συνάρτηση $f(x)$ αποτελεί έναν κανόνα που συνδέει έναν αριθμό με κάθε τιμή της μεταβλητής x για την οποία ορίζεται η συνάρτηση. Κατά ανάλογο τρόπο μια συναρτησιακή $F(f)$ αποτελεί έναν κανόνα που συνδέει έναν αριθμό με κάθε συνάρτηση f .

Στα 1964 οι Pierre Hohenberg και Walter Kohn έδειξαν ότι η εξίσωση Schrödinger που είναι μια εξίσωση της κυματοσυνάρτησης N-ηλεκτρονίων, που περιέχει 3N μεταβλητές, τις συντεταγμένες των ηλεκτρονίων στο χώρο, ή ακόμη και τέσσερις όταν λαμβάνεται υπόψη και το σπιν των ηλεκτρονίων μπορεί να δοθεί και με τη μορφή μιας εξίσωσης της ηλεκτρονιακής πυκνότητας που περιέχει μόνο τρεις μεταβλητές.²⁵¹ Με άλλα λόγια η DFT προσπαθεί να υπολογίσει την E_0 και άλλες μοριακές ιδιότητες από την ηλεκτρονιακή πυκνότητα ρ_0 της βασικής κατάστασης, χωρίς να είναι απαραίτητο να υπολογίσει τη μοριακή κυματοσυνάρτηση.

Ένα βήμα παραπέρα για την εφαρμογή της DFT σε πραγματικά συστήματα έγινε στα 1965 από τους Kohn και Sham με τη διατύπωση των φερώνυμων εξισώσεων²⁵² (εξισώσεις KS) που προέκυψαν από το θεώρημα των Hohenberg-Kohn.

Οι εξισώσεις KS ανασχεδιάζουν το πρόβλημα της εξίσωσης Schrödinger των αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων κινούμενων σε εξωτερικό ιονικό δυναμικό (ion potential) σε πρόβλημα μη αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων κινούμενων σε «δρών» δυναμικό (effective potential). Οι συνεισφορές στην ολική ενέργεια διαιρούνται σε δύο κύρια μέρη. Το πρώτο μέρος που υπολογίζεται εύκολα περιέχει τις κινητικές ενέργειες, τις δυναμικές ενέργειες και τις κλασσικές ενέργειες Coulomb των μη αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων. Το δεύτερο μέρος είναι αυτό που παρουσιάζει δυσκολίες στους υπολογισμούς και συνίσταται από τις υπόλοιπες ενέργειες. Οι ενέργειες αυτές ενσωματώνουν κβαντικά φαινόμενα πολλών σωμάτων. Το μέρος αυτό της εξίσωσης KS ονομάζεται συναρτησιακή ανταλλαγής-ενέργειας συσχέτισης (exchange correlation energy).

$$E_0 = \int \rho(r) v(r) dr + \bar{T}_s[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{xc}[\rho]$$

Η συναρτησιακή ανταλλαγής-ενέργειας συσχέτισης διαχωρίζεται συνήθως σε δύο μέρη τη συναρτησιακή ανταλλαγής (exchange functional) και τη συναρτησιακή ενέργειας συσχέτισης (correlation functional). Η συναρτησιακή ανταλλαγής προκύπτει από την αρχή της αντισυμμετρίας, ενώ η συναρτησιακή ενέργειας συσχέτισης περιλαμβάνει την ενέργεια συσχέτισης Coulomb, η οποία συνδέεται με τις διηλεκτρονικές απώσεις, τον όρο της κινητικής συσχέτισης και μιας αυτο-

αλληλεπιδρώσας συσχέτισης (self-interaction correlation, SIC). Η SIC προκύπτει από το γεγονός ότι ένα μέρος της ηλεκτρονιακής πυκνότητας ρ συγκεκριμένου ηλεκτρονίου αλληλεπιδρά λαθεμένα με την ηλεκτρονιακή πυκνότητα του ίδιου ηλεκτρονίου δια μέσου του χώρου. Είναι γνωστό ότι ένα ηλεκτρόνιο δεν μπορεί να αλληλεπιδράσει με τον εαυτό του.

Το δεύτερο μέρος της εξίσωσης KS είναι το μόνο άγνωστο μέρος της εξίσωσης. Αν γνωρίζαμε την ακριβή συναρτησιακή ανταλλαγή – συσχέτισης όλες οι ιδιότητες ενός συστήματος θα μπορούσαν να υπολογιστούν με ακρίβεια κατά το ίδιο τρόπο με τον οποίο υπολογίζονται οι ιδιότητες του μοριακού υδρογόνου με βάση την εξίσωση Schrödinger. Η συναρτησιακή αυτή είναι γνωστή ως «μαντική» συναρτησιακή (Divine Functional).

Το πρώτο βήμα για τη «μαντική» συναρτησιακή ήταν η προσέγγιση τοπικής πυκνότητας (Local Density Approximation) με το ακρώνυμο LDA, όπου μόνο το ηλεκτρόνιο σε ένα σημείο του συστήματος χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της συνεισφοράς αυτού του σημείου στην ολική ενέργεια ανταλλαγή-συσχέτισης του συστήματος. Οι Hohenberg και Kohn έδειξαν ότι, όταν η πυκνότητα μεταβάλλεται αργά ως προς τη θέση στο χώρο, η ενέργεια ανταλλαγή-συσχέτισης δίνεται από τη σχέση:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho) dr$$

όπου $dr = dx dy dz$ και ε_{xc} είναι η ενέργεια ανταλλαγή συν την ενέργεια συσχέτισης για ηλεκτρόνιο σε jellium. Το jellium είναι ένα υποθετικό, ηλεκτρικά ουδέτερο, απείρου όγκου σύστημα που αποτελείται από άπειρο αριθμό αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων, τα οποία κινούνται σε χώρο με ομοιόμορφα κατανομημένα θετικά φορτία. Ο αριθμός των ηλεκτρονίων ανά μονάδα όγκου έχει μια μη μηδενική σταθερή τιμή. Αυτό σημαίνει ότι η LDA υποθέτει ένα ομοιογενές αέριο ηλεκτρονίων, ωστόσο όμως εφαρμόζεται επιτυχώς και για ανομοιογενή συστήματα. Γι' αυτόν το λόγο η LDA χρησιμοποιείται εκτεταμένα ακόμη και σήμερα.

Η γενίκευση της LDA που επιτρέπει διαφορετικά χωρικά τροχιακά για ηλεκτρόνια με αντίθετο spin είναι γνωστή ως προσέγγιση τοπικής πυκνότητας spin (Local Spin Density Approximation) και φέρει το ακρώνυμο LSDA²⁵². Η LSDA δίνει καλύτερα αποτελέσματα από την

LDA για μόρια ανοιχτής στιβάδας και για μοριακές γεωμετρίες κοντά στο σημείο διάστασης αφού χειρίζεται ξεχωριστά την ηλεκτρονιακή πυκνότητα των α σπιν $\rho^a(\mathbf{r})$ και την ηλεκτρονιακή πυκνότητα των β σπιν $\rho^b(\mathbf{r})$. Έτσι η συναρτησιακή ανταλλαγής-συσχέτισης γράφεται με τη μορφή:

$$E_{xc}^{LSDA} = E_{xc}[\rho^a, \rho^b]$$

Η LSDA κάνει την υπόθεση όπως και η LDA ότι η $\rho(\mathbf{r})$ είναι μια συνάρτηση της θέσης που μεταβάλλεται αργά. Παρά το γεγονός ότι αυτό δεν είναι σωστό η LSDA δουλεύει παραδόξως καλά για τον υπολογισμό μοριακών γεωμετριών, δονητικών συχνοτήτων και διπολικών ροπών ακόμη και για ενώσεις συναρμογής των μεταβατικών μετάλλων. Όμως οι ενέργειες ατομοποίησης που υπολογίζονται με την LSDA δεν είναι πολύ ακριβείς. Για πιο ακριβή αποτελέσματα χρειάζονται συναρτησιακές πέραν της LSDA.

Οι προσπάθειες για τον προσδιορισμό του γιατί η LDA και η LSDA δουλεύουν αρκετά καλά οδήγησαν σε μια βελτιωμένη προσεγγιστική συναρτησιακή, τη συναρτησιακή που ονομάστηκε προσέγγιση γενικευμένης κλίσης (Generalized Gradient Approximation) με το ακρώνυμο GGA. Οι συναρτησιακές LDA και LSDA βασίζονται στο μοντέλο του ομοιογενούς αερίου ηλεκτρονίων που είναι κατάλληλο για ένα σύστημα, όπου η πυκνότητα μεταβάλλεται αργά ως προς τη θέση. Η ολοκληρούμενη ποσότητα E_{xc}^{LDA} είναι μια συναρτησιακή μόνον της πυκνότητας και ολοκληρούμενη ποσότητα της E_{xc}^{LSDA} είναι συνάρτηση των $\rho^a(\mathbf{r})$ και $\rho^b(\mathbf{r})$. Συναρτήσεις που είναι πέραν των LDA και LSDA ικανών να δώσουν ακριβέστερα αποτελέσματα απαιτούν τη διόρθωση της LSDA για τη μεταβολή της ηλεκτρονιακής πυκνότητας ως προς τη θέση. Οι συναρτησιακές GGA το κάνουν αυτό με την εισαγωγή της κλίσης των $\rho^a(\mathbf{r})$ και $\rho^b(\mathbf{r})$ στην ολοκληρούμενη ποσότητα. Αυτό σημαίνει ότι η f είναι κάποια συνάρτηση των πυκνοτήτων σπιν και των κλίσεων τους, όπως φαίνεται στην παρακάτω εξίσωση:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho^a, \rho^b] = \int f(\rho^a(r), \rho^b(r), \nabla \rho^a(r), \nabla \rho^b(r)) dr$$

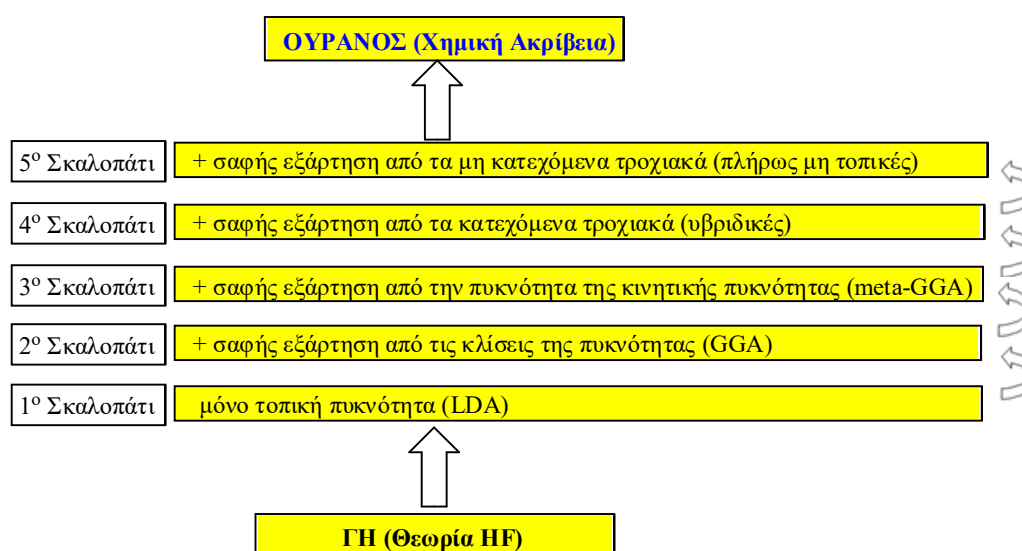
Οι διορθωμένης κλίσης συναρτησιακές ονομάζονται συχνά και «μη τοπικές» συναρτησιακές επειδή εισάγονται κάποια μη τοπικά φαινόμενα κατά τον προσδιορισμό της

συνεισφοράς των σημείων στην ολική ενέργεια ανταλλαγής-συσχέτισης. Η ολική ενέργεια ανταλλαγής-συσχέτισης στις GGA διαχωρίζεται σε μέρη ανταλλαγής και συσχέτισης τα οποία μοντελοποιούνται ξεχωριστά. Οι διορθωμένης κλίσης συναρτησιακές παρέχουν βελτιωμένη ακρίβεια για μοριακά συστήματα, αλλά χρειάζονται παραπέρα βήματα ώστε να δημιουργήσουμε τις «μαντικές» συναρτησιακές.

Το 1993 ο Becke ²⁵³ πρότεινε ένα μείγμα συναρτησιακών GGA με ακριβή συναρτησιακή ανταλλαγής προκύπτοντας έτσι μια υβριδική συναρτησιακή. Η ακριβής συναρτησιακή ανταλλαγής συμβολίζεται μερικές φορές ως E_x^{HF} επειδή χρησιμοποιεί έναν ορισμό Hartree Fock για την E_x . Μετά από την πρόταση του Becke προτάθηκαν πολλές υβριδικές συναρτησιακές. Μερικές από αυτές δημιουργούνται από πρώτες αρχές, ενώ μερικές άλλες βασίζονται σε προηγούμενες υβριδικές συναρτησιακές και αποτελούν μάλλον βελτιωμένες υβριδικές συναρτησιακές.

Οι υβριδικές συναρτησιακές δεν δίνουν μόνον καλές γεωμετρικές δομές, δονητικές συχνότητες και διπολικές ροπές, αλλά και ακριβείς ενέργειες ατομοποίησης. Ως εκ τούτου οι περισσότεροι από τους υπολογισμούς DFT που γίνονται σήμερα χρησιμοποιούν υβριδικές συναρτησιακές για τον υπολογισμό της ενέργειας ανταλλαγής-συσχέτισης. Σήμερα υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός υβριδικών συναρτησιακών. Αυτό αποτελεί καλό σημάδι για τη χρησιμότητα της DFT, όμως υπάρχει σοβαρή ένδειξη ότι καμιά από τις υβριδικές συναρτησιακές δεν είναι κατάλληλη για όλα τα συστήματα. Ένα άλλο πρόβλημα που προκύπτει από προηγούμενες παρατηρήσεις είναι ότι αυξανόμενης της πολυπλοκότητας των συστημάτων που ερευνώνται με την DFT το ζήτημα της επιλογής της σωστής συναρτησιακής καθίσταται πολύ δύσκολο. Πράγματι ο καλύτερος τρόπος για να εκτιμήσουμε κάθε νέα συναρτησιακή στην DFT είναι να εκτελέσουμε συστηματικές συγκρίσεις των αποτελεσμάτων που υπολογίζονται με διάφορες συναρτησιακές με τα καλύτερα θεωρητικά και πειραματικά αποτελέσματα. Αν και οι υβριδικές συναρτησιακές δίνουν γενικά ακριβή αποτελέσματα χρειάζονται παραπέρα βελτιώσεις της ακρίβειας των υπολογισμών DFT καθώς επίσης και την ανάπτυξη ακόμη καλύτερων συναρτησιακών. Οι δύο κύριες στρατηγικές που ακολουθούνται στην ανάπτυξη βελτιωμένων συναρτησιακών είναι η «σκάλα του Ιακώβ» (jacob's ladder) και οι υβριδικές συναρτησιακές.

Τον Ιούνιο του 2000 στο συμπόσιο DFT2000 στο Menton της Γαλλίας ο John Perdiew παρουσίασε το όραμά του για πέντε γενεές συναρτησιακών με τη μορφή της σκάλας του Ιακώβ ²⁵⁴. Το σχήμα της σκάλας του Ιακώβ είναι η παραδοσιακή στρατηγική στην κοινότητα των φυσικών και είναι μια επέκταση της στρατηγικής που οδηγεί στις GGA. Σύμφωνα με τη Βίβλο ο Ιακώβ είδε σε ένα όνειρο μια σκάλα που κατέβαινε από τον Ουρανό στη γη και άγγελοι να σκαρφαλώνουν και να κατεβαίνουν τη σκάλα. Στο όραμα του Perdew οι άγγελοι είναι οι χρήστες της DFT που ανεβαίνουν τη σκάλα για να κερδίσουν μεγαλύτερη ακρίβεια αλλά και που χρειάζεται να είναι σε θέση να κατεβούν τη σκάλα ανάλογα με τις ανάγκες τους. Η σκάλα στο σχήμα του Perdew (**Σχήμα 3**) έχει πέντε σκαλοπάτια τα οποία οδηγούν στις «μαντικές» συναρτησιακές, τον Ουρανό που είναι ο τελικός στόχος στην ανάπτυξη των συναρτησιακών.



Σχήμα 3: Το σχήμα της σκάλας του Ιακώβ που παρουσιάστηκε σε συνέδριο από τον John Perdew το 2000.

Το πρώτο σκαλοπάτι αποτελεί η LDA που χρησιμοποιεί μόνον την ηλεκτρονιακή πυκνότητα. Το δεύτερο σκαλοπάτι αποτελεί η GGA που λαμβάνει υπόψη και την κλίση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας. Το τρίτο σκαλοπάτι περιέχει τις meta-GGA συναρτησιακές, όπου εισάγεται και η πυκνότητα κινητικής ενέργειας. Το τέταρτο σκαλοπάτι προσεγγίζει τις «μαντικές» συναρτησιακές με τη χρησιμοποίηση της ακριβούς ανταλλαγής. Αυτό πετυχαίνεται με την

προσθήκη της πλήρους εξάρτησής της από τα κατεχόμενα τροχιακά. Το πέμπτο και τελικό σκαλοπάτι διατηρεί όλες τις προηγούμενες εξαρτήσεις και προσθέτει και την εξάρτηση από τα κενά τροχιακά καθιστώντας έτσι τη συναρτησιακή ολοκληρωτικά μη τοπική.

Το σχήμα της σκάλας του Ιακώβ υιοθετήθηκε από τους φυσικούς. Στην κοινότητα όμως των χημικών η κύρια στρατηγική είναι ο εξευγενισμός της χρήσης των υβριδικών συναρτησιακών. Η φιλοσοφία της στρατηγικής αυτής είναι η ανάπτυξη νέων υβριδικών συναρτησιακών και η εκτίμησή τους ώστε να έχουμε καλύτερη προσέγγιση των «μαντικών» συναρτησιακών ανταλλαγής-συσχέτισης. Είναι βέβαιο ότι το μείγμα συναρτησιακών ακριβούς ανταλλαγής και GGA συνήθως καθορίζεται από το ταίριασμα ορισμένων ιδιοτήτων των μορίων.

1.10.1. Οι κοινές συναρτησιακές από το 1964 έως σήμερα

Στους Πίνακες 2, 3 και 4 δίνονται οι συναρτησιακές που προτάθηκαν από το 1964 μέχρι το 1989 (Πίνακας 2), από το 1990 μέχρι το 1999 (Πίνακας 3) και από το 2000 μέχρι σήμερα (Πίνακας 4).

Πίνακας 2: Οι πιο κοινές συναρτησιακές από το 1964 έως το 1989.

Ακρόνυμο	Έτος	Συγγραφείς	Σχόλια
BR89	1989	Becke and Roussel	xc, meta-GGA
LYP	1988	Lee, Yang and Par	c, GGA
B88	1988	Axel Becke	x, GGA
P86	1986	John Perdew	c, GGA
PW86	1986	Perdew and Yang	x, GGA
LM83	1983	Langreth and Mehl	c, GGA (first)
PZ81	1981	Perdew and Zunger	xc, SIC
Xalpha	1974	Slater	x, local
LDA	1965	many	xc, local

Η πρώτη συναρτησιακή ήταν η LDA που αναπτύχθηκε το 1965. Το 1974 ο Slater για να βελτιώσει την LDA εισήγαγε τη μέθοδο Xalpha^{255,256}. Η Xalpha είναι μια τοπική συναρτησιακή στην οποία η συνεισφορά της ενέργειας συσχέτισης λαμβάνεται ίση με το μηδέν. Μερικά χρόνια αργότερα, το 1981 οι Perdiew και Zunger²⁵⁷ ανέπτυξαν μια συναρτησιακή που ονομάστηκε PZ81 στην οποία έλαβαν υπόψη τους και τη διόρθωση αυτο-αλληλεπίδρασης. Ωστόσο το μεγαλύτερο βήμα έγινε το 1983 με την ανάπτυξη της συναρτησιακής LM83 από τους Langreth και Mehl²⁵⁸. Η LM83 θεωρείται ότι είναι η πρώτη συναρτησιακή GGA για την ενέργεια συσχέτισης. Η πρώτη συναρτησιακή GGA για την ενέργεια ανταλλαγής είναι η PW86 που αναπτύχθηκε το 1986 από τους Perdiew και Wang²⁵⁹ μαζί με την P86 που αποτελεί τη GGA για την ενέργεια συσχέτισης²⁶⁰. Οι δύο αυτές συναρτησιακές χρησιμοποιήθηκαν σε μια μεγάλη ποικιλία συστημάτων, αλλά εγκαταλείφθηκαν μερικά χρόνια αργότερα όταν αναπτύχθηκαν νέες πιο ακριβείς συναρτησιακές.

Τον Ιανουάριο του 1988 οι Lee, Yang και Parr²⁶¹ εισήγαγαν τη συναρτησιακή συσχέτισης που φέρει το ακρόνυμο LYP από τα αρχικά των ονομάτων τους. Επαναδιατύπωσαν τη σχέση των Colle και Salvetti για την ενέργεια συσχέτισης στην οποία η πυκνότητα της ενέργειας συσχέτισης εκφράζεται με όρους της ηλεκτρονικής πυκνότητας και της Λαπλασιανής της μήτρας πυκνοτήτων δεύτερης τάξης HF, ώστε να συμπεριλάβει την πυκνότητα και την τοπική πυκνότητα κινητικής ενέργειας. Μετά την εισαγωγή της κλίσης της τοπικής πυκνότητας κινητικής ενέργειας, προέκυψε η συναρτησιακή LYP. Η LYP αποτελεί μια από τις πιο κοινές συναρτησιακές της ενέργειας συσχέτισης και χρησιμοποιείται σε πολλές υβριδικές συναρτησιακές, όπως είναι οι BLYP,^{262,263} και B3LYP,²⁶⁴ που δίνουν πολύ ακριβή αποτελέσματα.

Τον Σεπτέμβριο του 1988, ο Becke²⁶² εισήγαγε μια συναρτησιακή ενέργειας ανταλλαγής με σωστή ασυμπτωτική συμπεριφορά. Ονόμασε τη συναρτησιακή αυτή B88. Η B88 περιέχει μια μόνο παράμετρο και σε εκείνη την περίοδο του χρόνου έδωσε σημαντικά ακριβή αποτελέσματα για μια ποικιλία ατομικών συστημάτων ξεπερνώντας προηγούμενες συναρτησιακές που περιείχαν δυο ή περισσότερες παραμέτρους. Τον επόμενο χρόνο οι Becke και Rousel²⁶⁵ παρουσίασαν μια νέα συναρτησιακή ανταλλαγής meta-GGA, την οποία ονόμασαν BR89. Η συναρτησιακή ανταλλαγής BR89 θεωρείται ως μία από τις πρώτες συναρτησιακές meta-GGA.

Το 1991 οι Perdiew και Wang ²⁶⁶⁻²⁶⁸ εισήγαγαν την meta-GGA συναρτησιακή που ονομάστηκε PW91. Το 1993 ο Becke ²⁶⁴ πρότεινε τη μίξη της GGA με ακριβείς συναρτησιακές ανταλλαγής που οδήγησε στην υβριδική συναρτησιακή B3P. Η B3P είναι μια υβριδική συναρτησιακή που αναμειγνύει την ακριβή ανταλλαγή Hartree-Fock με τις συναρτησιακές VWN80c ²⁶⁹, B88x²⁶² και P91C ²⁶⁷.

$$E_{xc}^{B3P} = E_x(LDA) + E_c(VWN80c) + a_0 E_x(HF) - a_0 E_x(LDA) + a_x E_x(B88_x) + a_c E_c(P91_c)$$

Πίνακας 3: Οι πιο κοινές συναρτησιακές από το 1990 έως το 1999.

Ακρόνυμο	Έτος	Συγγραφείς	Σχόλια
PBE0	1999	Adamo and Barone	xc, Hybrid
PKZB	1999	Perdew, Kurth, Zupan and Blaha	meta-GGA
VSXC	1998	Van Voorhis and Scuseria	xc, meta-GGA
mPW1PW91	1998	Adamo and Barone	Hybrid
HCTH-93	1998	Hamprecht, Cohen, Tozer and Handy	xc, GGA
K2-BVWN	1998	Sherif Kafafi	xc, Hybrid
B97	1997	Axel Becke	xc
PBE	1996	Perdew, Burke and Ernzerhof	xc, GGA
B3LYP	1994	Gaussian Inc.	xc, Hybrid
½ & ½	1993	Becke	Original Hybrid
PW91	1991	Perdew and Wang	Xc

Αν και θεωρείται ως η πρώτη υβριδική συναρτησιακή η αρχέτυπη υβριδική συναρτησιακή είναι ½ & ½ ή B93xc19 που εισήγαγε ο Becke νωρίτερα.

$$E_{xc}^{B93} = \frac{1}{2} E_x(HF) + \frac{1}{2} E_{xc}(LDA)$$

Το 1994 η Gaussian Inc.²⁷⁰ εισήγαγε μια παραλλαγή της συναρτησιακής B3P την B3LYP.²⁶⁴ Η νέα αυτή υβριδική συναρτησιακή τριών παραμέτρων αναμειγνύει τη συναρτησιακή ανταλλαγής B88 με τη συναρτησιακή συσχέτισης LYP ²⁶¹ με ακριβή ανταλλαγή.

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1-a_0) E_x(LDA) + a_0 E_x(HF) + a_x E_x(B88) + a_c E_c(LYP) + (1-a_c) E_c(VWN)$$

όπου VWN21 είναι η συναρτησιακή συσχέτισης που εισήγαγαν οι Vosko, Wilk and Nusair και α_0 , α_x και α_c οι τρεις παράμετροι. Οι τρεις παράμετροι που δίνουν τα καλύτερα αποτελέσματα έχουν τις τιμές 0.20 , 0.73 και 0.81 αντίστοιχα. Η B3LYP είναι η περισσότερο χρησιμοποιούμενη μέχρι σήμερα συναρτησιακή αφού δίνει αποτελέσματα υψηλής ακριβείας για πολλές ιδιότητες ποικίλων συστημάτων.

Το 1996 οι Perdew, Burke and Ernzerhof προσπάθησαν να βελτιώσουν τη συναρτησιακή PW91 ²⁶⁶⁻²⁶⁸ με την εισαγωγή μιας συναρτησιακής συσχέτισης GGA και την ονόμασαν συναρτησιακή PBE από τα αρχικά των ονομάτων τους. ²⁷¹ Η PBE είναι μια απλή παραγωγή της PW91 στην οποία όλες οι παράμετροι είναι θεμελιώδεις σταθερές.

Το 1997 ο Becke ανέπτυξε την αρχική συναρτησιακή ανταλλαγή και τις συναρτησιακές συσχέτισης παράλληλου και αντιπαράλληλου σπιν σε εκθετικές σειρές που περιέχουν την πυκνότητα και την πρώτη παράγωγό τους. Συμπεριέλαβε ένα κλάσμα της ακριβούς τροχιακής ανταλλαγή και βελτιστοποίησε τις παραμέτρους κατά τρόπο μη αυτοσυνεπή χρησιμοποιώντας μόνο ενεργειακά δεδομένα. Η νέα συναρτησιακή ανταλλαγή συσχέτισης είναι γνωστή ως B97 ²⁷²⁻²⁷⁴ και περιέχει δέκα παραμέτρους

Οι Hamprecht, Cohen, Tozer and Handy βασιζόμενοι στη συναρτησιακή B97 εισήγαγαν ένα χρόνο αργότερα μια νέα συναρτησιακή ανταλλαγή συσχέτισης που ονομάσανε HCTH. ²⁷⁵

Στις αρχές του 1998 ο Kafafi πρότεινε την υβριδική συναρτησιακή K2-BVWN²⁷⁶ η οποία έδωσε ενδιαφέροντα αποτελέσματα. Την ίδια περίοδο οι Adamo και Barone πρότειναν την υβριδική συναρτησιακή mPW91PW91²⁷⁷ η οποία βελτίωσε τη συμπεριφορά μακρινών αποστάσεων, ενώ οι Van Voorhis και Scuseria εισήγαγαν τη meta-GGA συναρτησιακή VSXC.²⁷⁸ Η VSXC έδωσε πολύ καλά αποτελέσματα συγκρίσιμα με αυτά άλλων συναρτησιακών της εποχής εκείνης είχε όμως το μειονέκτημα των πολλών παραμέτρων (συνολικά 21) που περιείχε.

$$E_{xc}^{VSXC} = \sum_{\sigma} \int \rho_{\sigma} e_{x,\sigma}^{LDA} f(x_{\sigma}, z_{\sigma}) dr + \int f(x_{\sigma}, z_{\sigma}) D_{\sigma} e_c^{LDA} dr$$

όπου $f(x_{\sigma}, z_{\sigma})$ είναι μια μη τοπική συνάρτηση που περιέχει πέντε παραμέτρους και οι αδιάστατες μεταβλητές x, z και D_{σ} αποτελούν ένα αδιάστατο παράγοντα.

Το 1999 οι Adamo και Barone πρότειναν την υβριδική συναρτησιακή PBE0²⁷⁹ η οποία δεν περιέχει παραμέτρους. Η απουσία παραμέτρων στην PBE0 την κατέστησαν ευρύτατα διαδεδομένη στην Κβαντική Χημεία. Η PBE0 εφαρμόζεται επίσης με επιτυχία σε TD-DFT υπολογισμούς.

Πίνακας 4: Οι πιο κοινές συναρτησιακές από το 2000 έως σήμερα.

Ακρόνυμο	Έτος	Συγγραφείς	Σχόλια
M05-2X	2005	Zhao Schultz Truhlar	Hybrid meta
BMK	2004	Boese and Martin	xc, kinetic
X3LYP	2004	Xin Xu, Goddard, Muller, Zhang	Hybrid
mPBE	2002	Adamo and Barone	xc
OPTX	2001	Handy and Cohen	x
HCTH-402	2001	Boese and Handy	xc, GGA
HCTH-147	2000	Doltsinis, Handy and Sprik	xc, GGA
PCS00	2000	Proynov, Chermette and Salahub	xc, meta-GGA
B00	2000	Axel Becke	xc, meta-GGA

Κατά το έτος 2000 προτάθηκαν πολλές νέες συναρτησιακές. Μία από αυτές ήταν η B00²⁸⁰ που προτάθηκε από τον Becke και είναι μια meta-GGA συναρτησιακή ανταλλαγής συσχέτισης. Μία άλλη καλά υποσχόμενη συναρτησιακή ήταν η PCS00²⁸¹ που δημιουργήθηκε από τους Proynov, Chermette και Salahub και περιείχε στη συσχέτιση την πυκνότητα κινητικής ενέργειας και τη Λαπλασιανή της ηλεκτρονιακής πυκνότητας ως μη τοπικές μεταβλητές. Το μέρος αυτό της συναρτησιακής συνδυάστηκε με τη μη τοπική συναρτησιακή του Becke. Τέλος οι Doltsinis, Handy and Sprik εισήγαγαν μια βελτιωμένη συναρτησιακή HCTH που ονομάσανε HCTH-147²⁸² λόγω της παραμετροποίησής της ως προς 147 συστήματα.

Το 2001 οι Handy και Cohen πρότειναν μια συναρτησιακή δύο παραμέτρων που ονόμασαν OPTX²⁸³. Οι συναρτησιακές OPTX συνδυάστηκαν στη συνέχεια με διάφορες συναρτησιακές συσχέτισης όπως π.χ. LYP, P86 και P91 για να δώσουν τις συναρτησιακές OLYP^{283,284}, OP86^{283,284} και OP91^{283,284} αντίστοιχα.

Ένα χρόνο αργότερα οι Adamo και Barone πρότειναν μια τροποποίηση της συναρτησιακής ανταλλαγής PBE και τη δημιουργία της συναρτησιακής mPBE²⁸⁵, η οποία θεωρήθηκε την εποχή εκείνη ως η καλύτερη συναρτησιακή.

Το 2003 οι Tao, Perdew, Staroverov και Scuseria εισήγαγαν τη συναρτησιακή TPSS^{286,287} που είναι κατάλληλη για υπολογισμό ιδιοτήτων μορίων, στερεών και επιφανειών. Μερικούς μήνες μετά οι Tao, Perdew, Staroverov και Scuseria εισήγαγαν μια υβριδική παραλλαγή της TPSS μιας παραμέτρου που ονόμασαν TPPSh.²⁸⁸

$$E_{xc}^{TPSSh} = aE_x^{exact} + (1 - a)E_x^{TPSS} + E_c^{TPSS}$$

Η βέλτιστη τιμή της παραμέτρου είναι $a = 0.10$. Το γεγονός ότι η TPPSh παραμένει ομοιόμορφα ακριβής για μεγάλη ποικιλία συστημάτων πρέπει να θεωρηθεί ως μια από τις καλύτερες συναρτησιακές στη μοντέρνα υπολογιστική και κβαντική χημεία.

Στο τέλος του 2004 ο Xin Xu και οι συνεργάτες του εισήγαγαν μια τροποποιημένη συναρτησιακή B3LYP την X3LYP.²⁸⁹

$$E_{xc}^{X3LYP} = a_0 E_x^{Exact} + (1 - a_0) E_x^{Slater} + a_x \Delta E_x^{extended} + a_c E_c^{VWN} + (1 - a_c) E_c^{LYP}$$

όπου a_0 , a_x , a_c είναι παράμετροι και $E_x^{extended}$ είναι η εκτεταμένη συναρτησιακή ανταλλαγή που περιέχει δύο νέες παραμέτρους τις a_{x1} και a_{x2} .

Κατά το τέλος του 2005 παρουσιάστηκαν δύο νέες συναρτησιακές.^{290,291} Η πρώτη ονομάστηκε M05 και σχεδιάστηκε για πολύ γενικούς σκοπούς. Η M05 λειτουργεί πολύ καλά για την κινητική, τη θερμοχημεία και τις μη ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις των ενώσεων τόσο των στοιχείων των κύριων ομάδων του Πίνακα Περιοδικότητας όσο και αυτών των στοιχείων μεταπτώσεως. Η δεύτερη παρουσιάστηκε από τους Yan Zhao, Nathan Schultz και Donald Truhlar είναι μια meta υβριδική συναρτησιακή ανταλλαγή συσχέτισης και ονομάστηκε M05-2X. Σε αντίθεση με την αρχική M05 η M05-2X είναι συναρτησιακή με υψηλή μη τοπικότητα και με διπλάσια ποσότητα μη τοπικής ανταλλαγής (2X) που παραμετροποιήθηκε μόνο για αμέταλλα. Η μοντέρνα αυτή συναρτησιακή λειτουργεί ακόμη καλύτερα για την κινητική, τη θερμοχημεία και τις μη ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις.

Τέλος, θα αναφέρουμε μερικές ακόμη συναρτησιακές που χρησιμοποιήθηκαν κατά καιρούς και χρησιμοποιούνται ακόμη και σήμερα ²⁹²⁻²⁹⁶. Αυτές είναι η B1B95, η mPW1PBE, η HSEh1PBE, η HSE1PBE, η O3LYP, η M062X, η BHandHLYP, η LC-wPBE, CAM-B3LYP, wB97XD, η P2BLYP και μια σειρά άλλων διορθωμένων μακρινής περιοχής (Long-range corrected) κατάλληλων για τη μελέτη μη ομοιοπολικών αλληλεπιδράσεων (πχ B3LYP-D3, LC-wPBE, TPSS-D3, revPBE-D3, B2PLYP, κ.ά.). Όλες αυτές οι συναρτησιακές περιέχονται στο υπολογιστικό πακέτο Gaussian09.²⁹⁷

1.10.2. Σύνολα βάσης

Σ' έναν υπολογισμό είτε αυτός είναι ab initio είτε είναι στο επίπεδο της DFT ο ερευνητής δεν έχει να επιλέξει μόνον την πιο κατάλληλη συναρτησιακή αλλά και το απαιτούμενο σύνολο βάσης (basis set). Το 1951 οι Hall και Roothaan εισήγαγαν μία νέα θεωρία την LCAO-SCF-MO, σύμφωνα με την οποία το κάθε τροχιακό SCF μπορεί να εκφραστεί ως γραμμικός συνδυασμός κάποιων τροχιακών συναρτήσεων βάσης. Με αυτόν τον τρόπο μια κυματοσυνάρτηση ενός πολύπλοκου συστήματος ηλεκτρονίων μπορεί να γραφεί και ως γραμμικός συνδυασμός ενός συνόλου μονοηλεκτρονιακών συναρτήσεων. Το σύνολο αυτό είναι προκαθορισμένο και ονομάζεται σύνολο βάσης. Οι συναρτήσεις βάσης μοιάζουν με τα ατομικά τροχιακά, αλλά ως σύνολο βάσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί οποιοδήποτε άλλο σύνολο συναρτήσεων.

Γενικότερα οι συναρτήσεις βάσης που χρησιμοποιούνται στους κβαντοχημικούς υπολογισμούς είναι δύο τύπων:

1 Τα τροχιακά τύπου Slater (STO)

2 Τα τροχιακά τύπου Gauss (GTO)

Τα τροχιακά τύπου Slater αποτελούν εκθετικές συναρτήσεις που για ένα άτομο α θα είναι της μορφής:

$$S(\zeta, r) = N_n r_{\alpha}^{n-1} \exp(-\zeta r) \cdot Y_l^m(\theta_{\alpha} \phi_{\alpha})$$

όπου N_n είναι η σταθερά κανονικοποίησης, $Y_l^m(\theta, \varphi)$ είναι οι σφαιρικές αρμονικές και ζ ο τροχιακός εκθέτης που η τιμή του καθορίζει την έκταση του τροχιακού στο χώρο. Τα τροχιακά τύπου Slater προκύπτουν από ένα δυναμικό της μορφής :

$$V(r) = \frac{\zeta n}{r} + \frac{n(n-1) - l(l+1)}{2r^2}$$

Ο ζ μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ως παράμετρος μεταβολών για τον προσδιορισμό της βέλτιστης τιμής των συντελεστών. Για $l = n-1$ το δυναμικό αυτό είναι ανάλογο του r^{-1} , οπότε τα τροχιακά είναι ίδια με τα ατομικά τροχιακά των υδρογονοειδών ατόμων. Τα τροχιακά τύπου Slater παρέχουν σωστή περιγραφή της συμπεριφοράς της κυματοσυνάρτησης τόσο κοντά όσο και μακριά από το χώρο του πυρήνα και αποτελούν τις καλύτερες συναρτήσεις βάσης για κβαντοχημικούς υπολογισμούς σε ατομικό επίπεδο. Όμως, δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε μοριακούς υπολογισμούς γιατί ο υπολογισμός είναι αρκετά χρονοβόρος και τα αποτελέσματα όχι και τόσο καλά.

Τα τροχιακά τύπου Gauss είναι και αυτά εκθετικές συναρτήσεις που διαφέρουν από τα τροχιακά τύπου Slater μόνο ως προς τον τροχιακό εκθέτη.

$$G(\zeta, r) = N_n r_{\alpha}^{n-1} \exp(-\zeta r^2) \cdot Y_l^m(\theta, \phi)$$

όπου N_n είναι η και πάλι η σταθερά κανονικοποίησης, $Y_l^m(\theta, \varphi)$ είναι οι σφαιρικές αρμονικές και ζ ο τροχιακός εκθέτης. Τα τροχιακά αυτά στους κβαντοχημικούς υπολογισμούς χρησιμοποιούνται με την καρτεσιανή τους μορφή:

$$G(\zeta, r) = N_n x^i y^j z^k \exp(-\zeta r^2)$$

όπου i, j και k είναι μη αρνητικοί ακέραιοι αριθμοί. Όταν $i + j + k = 0$ το τροχιακό είναι s τύπου. Όταν $i + j + k = 1$ είναι p τύπου και όταν $i + j + k = 2$ το GTO είναι d τύπου. Τα τροχιακά τύπου Gauss προκύπτουν από ένα δυναμικό της μορφής:

$$V(r) = 2\zeta^2 r^2 + \frac{n(n-1) - l(l+1)}{2r^2}$$

Τέτοιες συναρτήσεις είναι εύκολα ολοκληρώσιμες, γι' αυτό και αποτελούν τις κατά κύριο λόγο χρησιμοποιούμενες συναρτήσεις στους μοριακούς κβαντικούς υπολογισμούς.

Τα τροχιακά τύπου Gauss δεν παρέχουν σωστή περιγραφή της συμπεριφοράς της κυματοσυνάρτησης ούτε κοντά στον πυρήνα ούτε μακριά από αυτόν. Λόγω όμως των υπολογιστικών τους πλεονεκτημάτων αντικαθιστούν τα τροχιακά τύπου Slater στους κβαντοχημικούς υπολογισμούς. Για την περιγραφή μιας συνάρτησης STO χρησιμοποιούνται συνήθως περισσότερα από ένα τροχιακά τύπου Gauss. Όσο περισσότερα τροχιακά τύπου Gauss αντικαθιστούν ένα τροχιακό τύπου Slater τόσο το καλύτερο.

Σύνολα ελάχιστης βάσης (Minimal Basis Sets)

Τα σύνολα ελάχιστης βάσης ή απλού ζήτα όπως αλλιώς ονομάζονται αποτελούν τα πιο απλά σύνολα βάσης. Σε αυτά κάθε κατεχόμενο από ηλεκτρόνια τροχιακό των ατόμων που απαρτίζουν το μόριο εκφράζεται με μία μόνο συνάρτηση βάσης. Τα σύνολα ελάχιστης βάσης μπορεί να περιέχουν STO ή GTO συναρτήσεις. Όταν έχουν STO κάθε συνάρτηση βάσης εκπροσωπείται από ένα STO. Όταν είναι GTO τότε απαιτούνται περισσότερα GTO για κάθε συνάρτηση βάσης, οπότε η συνάρτηση βάσης θα εκφράζεται ως γραμμικό άθροισμα ενός αριθμού GTO. Τα σύνολα ελάχιστης βάσης ονομάζονται και σύνολα απλού ζήτα γιατί για κάθε μία από τις συναρτήσεις βάσης πρόκειται να βελτιστοποιηθεί μόνο μια παράμετρος ζ . Τα σύνολα ελάχιστης βάσης δε δίνουν ακριβή αποτελέσματα, αλλά χρησιμοποιούνται περισσότερο για ποιοτικούς υπολογισμούς σε μεγάλα συστήματα.

Σύνολα βάσης διπλού ζήτα (Double Zeta Basis Sets)

Στα σύνολα βάσης διπλού ζήτα κάθε κατεχόμενο ατομικό τροχιακό εκφράζεται με δύο συναρτήσεις βάσης που είναι συνήθως STO. Η ονομασία DZ που χρησιμοποιείται για να περιγράψει τέτοια σύνολα βάσης οφείλεται στο γεγονός ότι για κάθε συνάρτηση βάσης πρόκειται να βελτιστοποιηθούν δύο παράμετροι ζ_1 και ζ_2 . Τα σύνολα βάσης διπλού ζήτα παρέχουν

ικανοποιητική ακρίβεια στους μοριακούς κβαντικούς υπολογισμούς. Η ακρίβεια αυτή μπορεί να αυξηθεί ακόμα περισσότερο αν στα σύνολα βάσης προστεθούν συναρτήσεις πόλωσης.

Οι συναρτήσεις πόλωσης είναι τροχιακά με κβαντικό αριθμό l μεγαλύτερο από αυτόν των τροχιακών που περιγράφουν τη βασική κατάσταση του ατόμου. Τα τροχιακά αυτά στο ουδέτερο άτομο δεν περιέχουν ηλεκτρόνια. Οι συναρτήσεις πόλωσης χρησιμοποιούνται για την ακριβή περιγραφή της ηλεκτρονιακής πυκνότητας των μορίων, λόγω της χαμηλότερης συμμετρίας τους με τα άτομα και για περιγραφή της ανταπόκρισης της ηλεκτρονιακής πυκνότητας στην επίδραση κάποιου εξωτερικού πεδίου.

Εκτεταμένα σύνολα βάσης (Extended Basis Sets)

Σαν εκτεταμένα σύνολα βάσης θεωρούνται όλα τα σύνολα βάσης στα οποία το κάθε κατεχόμενο ατομικό τροχιακό εκφράζεται με περισσότερες από δύο συναρτήσεις βάσης. Όσο αυξάνεται ο αριθμός των συναρτήσεων βάσης η ολική ενέργεια SCF ελαττώνεται και η περιγραφή των ατομικών και των μοριακών τροχιακών είναι όλο και καλύτερη. Εάν το εκτεταμένο σύνολο βάσης είναι απείρων διαστάσεων, που είναι οριακή περίπτωση, τα ατομικά και μοριακά τροχιακά περιγράφονται επακριβώς και η ενέργεια SCF έχει την ελάχιστη τιμή που είναι γνωστή ως όριο Hartree – Fock.

Σύνολα βάσης ανάπτυξης STO με GTO

Όπως προαναφέρθηκε, η χρησιμοποίηση συναρτήσεων βάσης STO καθιστά τους κβαντικούς υπολογισμούς δύσκολους αν όχι αδύνατους. Γι' αυτόν το λόγο οι συναρτήσεις STO έχουν αντικατασταθεί με GTO, οπότε η κάθε συνάρτηση βάσης STO αντικαθίσταται με γραμμικό συνδυασμό GTO και έτσι δημιουργούνται τα σύνολα βάσης ανάπτυξης STO με GTO που συμβολίζονται ως STO-NG. Στα σύνολα βάσης STO-NG ξεκινάμε με τη βελτιστοποίηση των εκθετών με ατομικούς υπολογισμούς SCF χρησιμοποιώντας σύνολα ελάχιστης βάσης. Στη συνέχεια προσομοιάζουμε το κάθε STO με γραμμικό συνδυασμό GTO. Αυτό μπορούμε να το πετύχουμε με τη βοήθεια της θεωρίας των ελάχιστων τετραγώνων. Το κάθε STO εκπροσωπείται από

συγκεκριμένο γραμμικό συνδυασμό GTO. Τα s STO εκφράζονται με γραμμικό συνδυασμό s GTO, τα p STO με p GTO κοκ.

Σύνολα βάσης διαχωρισμένης στοιβάδας σθένους (Split Valence Basis Set)

Στη Χημεία τα ηλεκτρόνια της στοιβάδας σθένους είναι αυτά τα οποία λαμβάνουν κυρίως μέρος στη δημιουργία του χημικού δεσμού. Μπορούμε να δώσουμε μεγαλύτερη ευκαμψία σε ένα σύνολο βάσης STO-NG αν διακρίνουμε τα τροχιακά της στοιβάδας σθένους σε εσωτερικά και εξωτερικά τροχιακά και τους επιτρέψουμε να μεταβάλλονται ανεξάρτητα. Αυτά τα σύνολα βάσης ονομάζονται σύνολα βάσης «διαχωρισμένης» στοιβάδας σθένους ή σύνολα βάσης SV. Ο γενικός τύπος γι' αυτά τα σύνολα βάσης είναι ο STO $l-mnG$, όπου l , m και n μας δίνουν τον αριθμό των GTO που προσομοιάζουν τα τροχιακά. Μπορούμε επίσης να προσθέσουμε και συναρτήσεις πόλωσης που συμβολίζονται με έναν αστερίσκο * αν πρόκειται για προσθήκη d συναρτήσεων σε βαρύ άτομο ή με δύο αστερίσκους ** αν πρόκειται για προσθήκη p συναρτήσεων πόλωσης σε ελαφρύ άτομο.

Επιπροσθέτως για να περιγράψουμε ηλεκτρονιακές πυκνότητες που εκτείνονται σε μεγάλες αποστάσεις, όπως ανιόντα και ενώσεις με μονήρη ζεύγη ηλεκτρονίων, μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε συναρτήσεις διάχυσης. Το χαρακτηριστικό αυτών των συναρτήσεων διάχυσης είναι η πολύ χαμηλή τιμή του εκθέτη ζ . Αυτά τα σύνολα βάσης εμπεριέχονται στα σύγχρονα πακέτα λογισμικού για ηλεκτρονικούς υπολογιστές όπως το Gaussian 03 και το Gaussian 09.

Δρώντα Πυρηνικά Δυναμικά (Effective Core Potential)

Τα στοιχεία τα οποία βρίσκονται στην τρίτη και σε υψηλότερες σειρές του περιοδικού πίνακα, όπως για παράδειγμα οι ακτινίδες και οι λανθανίδες, έχουν πολύ μεγάλο αριθμό ηλεκτρονίων. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα τη δυσκολία περιγραφής τους από τα υπάρχοντα σύνολα βάσης, καθώς και την αύξηση στο χρόνο και στην υπολογιστική ισχύ για την ολοκλήρωση των κβαντικών υπολογισμών. Ο Hellman πρότεινε, δίνοντας λύση στο παραπάνω πρόβλημα, την

αντικατάσταση των συναρτήσεων βάσης των εσωτερικών ηλεκτρονίων με έναν όρο δυναμικού στη χαμιλτωνιανή, το οποίο ονομάστηκε δρών πυρηνικό δυναμικό (Effective Core Potential, ECP) ή αλλιώς ψευδοδυναμικό (pseudopotential). Η γενική μορφή του είναι η εξής:

$$U_{ECP}(r) = \sum_i \alpha_i r^{n_i} e^{-\alpha_i r^2}$$

όπου α_i , n_i και α_i εξαρτώνται από τη στροφορμή (s -, p -, d -, κτλ).

Η διαφορά του δρώντος πυρηνικού δυναμικού από τις ημιεμπειρικές μεθόδους είναι ότι σε αυτές δε λαμβάνονται καθόλου υπόψη τα εσωτερικά ηλεκτρόνια, ενώ στο ECP λαμβάνονται ως δυναμικό. Με τον τρόπο αυτό και τα εσωτερικά ηλεκτρόνια λαμβάνονται λοιπόν υπόψη και ο χρόνος του θεωρητικού υπολογισμού μειώνεται κατά πολύ. Η ενέργεια η οποία προκύπτει από έναν τέτοιο υπολογισμό, στον οποίο χρησιμοποιείται σύνολο βάσης ECP, ονομάζεται ενέργεια στιβάδας σθένους. Σημαντικό μειονέκτημα αποτελεί το γεγονός ότι ορισμένες μοριακές ιδιότητες οι οποίες εξαρτώνται από την ηλεκτρονιακή πυκνότητα κοντά στον πυρήνα, δεν μπορούν να υπολογιστούν με ακρίβεια όταν χρησιμοποιείται ένα σύνολο βάσης ECP. Ανάλογα με τον αριθμό των ηλεκτρονίων που θα περιέχει το δυναμικό του πυρήνα τα σύνολα βάσης ECP χωρίζονται σε δύο κατηγορίες.

1. Στα Relativistic Large Core ECP (RLC-ECP) τα οποία περιέχουν όλα τα ηλεκτρόνια, εκτός από αυτά τα οποία ανήκουν στην εξωτερική στιβάδα.
2. Στα Relativistic Small Core ECP (RSC-ECP) τα οποία δεν περιέχουν και την αμέσως προηγούμενη από τη στιβάδα σθένους.

Είναι προφανές ότι τα ECP που ανήκουν στην πρώτη κατηγορία δίνουν γρηγορότερα αποτελέσματα, καθώς περιέχουν περισσότερα ηλεκτρόνια, ενώ αυτά της δεύτερης κατηγορίας είναι σαφώς πιο ακριβή. Δύο από τα πιο διαδεδομένα σύνολα βάσης ECP είναι το LANL2DZ (Los Alamos National Laboratory Double Z) και το SDD (Stuttgart Dresden).

Σύνολα βάσης συμπυκνωμένων GTO (Contracted Gaussian Basis Set)

Τα σύνολα βάσης αυτού του τύπου είναι γραμμικοί συνδυασμοί GTO με συγκεκριμένους συντελεστές που είναι σταθεροί και παραμένουν σταθεροί και κατά τη διάρκεια του υπολογισμού. Η χρησιμοποίηση αυτών των συμπυκνωμένων GTO που συμβολίζονται ως CGTO απλοποιεί σημαντικά τον υπολογισμό και έτσι μειώνεται και ο χρόνος που χρειάζεται ο υπολογισμός.

Ο συνδυασμός των συνόλων βάσης συντελεί στο να προσεγγιστεί καλύτερα η κυματοσυνάρτησή του. Η επιλογή λοιπόν του κατάλληλου συνόλου βάσης είναι το κυριότερο στοιχείο ενός κβαντοχημικού υπολογισμού. Τα κριτήρια για την επιλογή του κατάλληλου συνόλου βάσης είναι τα εξής:

- ✓ Όσο μεγαλύτερο είναι το σύνολο βάσης τόσο πιο ακριβές είναι το αποτέλεσμα δηλαδή τα τροχιακά προσεγγίζονται με μεγαλύτερη ακρίβεια.
- ✓ Το σύνολο βάσης όμως δεν πρέπει να είναι πολύ μεγάλο ώστε να μειωθεί ο αριθμός των ολοκληρωμάτων που πρέπει να υπολογισθούν και κατά συνέπεια να μειωθεί και ο χρόνος και το κόστος του υπολογισμού.
- ✓ Οι συναρτήσεις βάσεις πρέπει να οδηγούν και σε ολοκληρώματα που λύνονται εύκολα για τον ίδιο λόγο που αναφέρθηκε πιο πάνω.
- ✓ Οι συναρτήσεις που αποτελούν το σύνολο βάσης θα πρέπει να έχουν σωστή συμπεριφορά και κοντά και μακριά από τους πυρήνες.
- ✓ Τέλος όσο πιο χαμηλή είναι η τιμή της συνολικής ενέργειας τόσο καλύτερα. Η τιμή της συνολικής ενέργειας ελαττώνεται όταν έχουμε καλύτερη εκπροσώπηση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας των εσωτερικών στοιβάδων.

1.10.3. Πληθυσμιακή ανάλυση φυσικών τροχιακών δεσμού NBO

Η πληθυσμιακή ανάλυση των φυσικών τροχιακών δεσμού (Natural Bond Orbital, NBO) δημιουργήθηκε με σκοπό να δώσει μια καλύτερη ερμηνεία της ηλεκτρονιακής δομής του μορίου που μελετάται με βάση τις δομές Lewis. Οι δομές Lewis μπορούν να χρησιμοποιηθούν και για την ερμηνεία του χημικού δεσμού, για το λόγο αυτό η μέθοδος NBO χρησιμοποιείται και για την

ερμηνεία του Χημικού Δεσμού. Πρώτος εισήγαγε την έννοια των φυσικών τροχιακών ο Löwdin το 1955 προσπαθώντας μέσω αυτών να περιγράψει ένα μοναδικό σύνολο ορθοκανονικών συναρτήσεων ενός ηλεκτρονίου, οι οποίες είναι εγγενείς στην κυματοσυνάρτηση N -ηλεκτρονίων $\psi(1,2,\dots,N)$. Με μαθηματικούς όρους οι συναρτήσεις αυτές μπορούν να θεωρηθούν ότι είναι τα ιδιοτροχιακά της ψ και άρα τα καλύτερα δυνατά για να περιγράψουν την ηλεκτρονιακή πυκνότητά της.

Η πληθυσμιακή ανάλυση των φυσικών τροχιακών (Natural Population Analysis) δημιουργήθηκε και χρησιμοποιήθηκε από τον Weinhold και τους συνεργάτες του^{298,299} και αποτελεί ένα ενδιάμεσο σε μία αλληλουχία μετασχηματισμών, που ξεκινάει από ένα σύνολο βάσης ατομικών τροχιακών, τα οποία μετασχηματίζονται σε διάφορα εντοπισμένα σύνολα βάσης, όπως τα φυσικά ατομικά τροχιακά (Natural Atomic Orbitals) τα οποία με τη σειρά τους μετασχηματίζονται σε φυσικά υβριδισμένα τροχιακά (Natural Hybrid Orbitals), σε φυσικά τροχιακά δεσμού (Natural Bond Orbitals) και τελικά σε φυσικά ημι-εντοπισμένα μοριακά τροχιακά (NLMOs). Τα τελευταία μπορούν να μετασχηματιστούν σε φυσικά μη-εντοπισμένα τροχιακά (Natural Orbitals) ή σε κανονικά μοριακά τροχιακά (Molecular Orbitals). Παρακάτω δίνεται σχηματικά η πορεία των μετασχηματισμών.



Όλα αυτά τα εντοπισμένα φυσικά σύνολα είναι πλήρη και ορθοκανονικά και περιγράφουν με μεγάλη ακρίβεια κάθε ιδιότητα της κυματοσυνάρτησης ψ .

1.10.4. Ανάλυση κατάτμησης του φορτίου (Charge Decomposition Analysis, CDA)

Η μέθοδος ανάλυσης κατάτμησης φορτίου, CDA είναι μια μέθοδος πληθυσμιακής ανάλυσης που βασίζεται στη θεωρία μοριακών τροχιακών. Η μέθοδος αυτή αναπτύχθηκε³⁰⁰ έχοντας ως στόχο την ανάλυση του χημικού δεσμού που σχηματίζεται μεταξύ ενός δότη και ενός δέκτη ηλεκτρονίων. Η CDA μπορεί να θεωρηθεί ως μια ποσοτική έκφραση του μοντέλου Dewar-Chatt-Duncanson (DCD)³⁰¹ σύμφωνα με το οποίο ο δεσμός μετάλλου - ligand είναι συνεργιστικός που

κυρίως προκύπτει από ένα συνδυασμό μεταφοράς ηλεκτρονικής πυκνότητας από το ligand προς το μέταλλο και το ανάποδο δηλαδή επαναφορά ηλεκτρονικής πυκνότητας από το μέταλλο προς το ligand. Με άλλα λόγια λαμβάνεται υπόψη ότι σε ένα δεσμό μετάλλου - ligand, M-L το μέταλλο και το ligand δρουν ως οξύ και βάση κατά Lewis αντίστοιχα.

Η CDA εφαρμόστηκε κυρίως στη μελέτη των συμπλόκων ενώσεων των μεταβατικών μετάλλων δεδομένου ότι είναι η πολυπληθέστερη κατηγορία ενώσεων που διαθέτουν δεσμούς δότη-δέκτη e (δεσμοί συναρμογής, M-L). Σύμφωνα με τη βασική θεώρηση της CDA, η κυματοσυνάρτηση μιας σύμπλοκης ένωσης L_nTM-X εκφράζεται ως γραμμικός συνδυασμός των μοριακών τροχιακών των δυο θραυσμάτων κλειστής στοιβάδας (closed shell) L_nTM και X μεταξύ των οποίων σχηματίζεται δεσμός δότη/δέκτη e . Η αλληλεπίδραση $L_nTM \cdots X$ θεωρείται ότι προκύπτει από (α) αλληλεπικάλυψη κατεχόμενων MO του X με τα μη κατεχόμενα MO του L_nTM (μεταφορά ηλεκτρονικής πυκνότητας $X \rightarrow L_nTM$, d), (β) αλληλεπικάλυψη μη κατεχόμενων MO του X με κατεχόμενα MO του L_nTM (επαναφορά ηλεκτρονικής πυκνότητας $X \leftarrow TML_n$, b), (γ) αλληλεπικάλυψη κατεχόμενων MO του X με κατεχόμενα MO του L_nTM (απωστικός όρος πόλωσης $X \leftrightarrow TML_n$, r) και (δ) αλληλεπικάλυψη μη κατεχόμενων MO του X με μη κατεχόμενα MO του L_nTM (όρος ηρεμίας, Δ). Ο όρος Δ θεωρείται ότι δε συνεισφέρει στην ηλεκτρονιακή δομή του συμπλόκου και έχει βρεθεί ότι μπορεί να μας δώσει μια ένδειξη για το αν ο δεσμός $X-TML_n$ αντιστοιχεί σε αλληλεπίδραση δότη/δέκτη e . Έτσι, όταν η τιμή του Δ αποκλίνει κατά πολύ από το 0 τότε ο δεσμός $X-TML_n$ θεωρείται ότι είναι ομοιοπολικός δεσμός που σχηματίζεται μεταξύ δυο θραυσμάτων ανοικτής στοιβάδας (open shell). Αντίθετα, όταν το Δ είναι 0 ή κοντά στο 0 τότε ο δεσμός $X-TML_n$ θεωρείται ότι αντιστοιχεί σε μια αλληλεπίδραση οξέος-βάσεως κατά Lewis ή με άλλα λόγια αλληλεπίδραση δότη/δέκτη e .

Εφόσον η μεταφορά και η επαναφορά ηλεκτρονικής πυκνότητας υπολογίζεται για κάθε MO χωριστά είναι δυνατό να υπολογισθεί η συνεισφορά της σ μεταφοράς $X \rightarrow TML_n$ και της π επαναφοράς $X \leftarrow TML_n$ στην συνολική μεταφορά φορτίου που λαμβάνει χώρα μεταξύ των δυο θραυσμάτων X και TML_n . Η CDA μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε συνδυασμό είτε με τη θεωρία HF, είτε με τη μέθοδο πληθυσμιακής ανάλυσης NBO είτε τέλος και με υπολογισμούς DFT οι οποίοι

γίνονται με τροχιακά Kohn-Sham. Οι υπολογισμοί CDA δεν είναι ευαίσθητοι σε σχέση με είδος του συνόλου βάσης αν και έχει βρεθεί ότι για μεγάλα σύνολα βάσης παρουσιάζει κάποια εξάρτηση.

1.11. Σκοπός και στόχοι

Ο σκοπός της παρούσας μελέτης είναι η διερεύνηση του μηχανισμού αναγωγής του CO_2 σε CO με καταλύτες σύμπλοκα του Re(I), Ru(II), Os(II) και Pt(II). Συγκεκριμένα, οι στόχοι που τέθηκαν είναι οι ακόλουθοι:

- A. Η εύρεση του προφίλ των καταλυτικών αντιδράσεων
- B. Η μελέτη των φωτοφυσικών ιδιοτήτων των υπό μελέτη συμπλόκων

Γ. Η μελέτη του τρόπου δέσμευσης/ενεργοποίησης του CO₂ από τα υπό μελέτη σύμπλοκα.

2. ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1. Υπολογιστικές Λεπτομέρειες

Οι γεωμετρίες όλων των ειδών έχουν βελτιστοποιηθεί πλήρως, χωρίς περιορισμούς συμμετρίας, χρησιμοποιώντας το υβριδικό συναρτισιακό του 1997 των Perdew, Burke και Ernzerhof^{279,302–306} όπως υλοποιήθηκε στο πρόγραμμα Gaussian09³⁰⁷ και στο πρόγραμμα Gaussian16W³⁰⁸. Το εν λόγω συναρτισιακό χρησιμοποιεί συσχέτιση ανταλλαγής 25% και 75%

συσχέτιση στάθμισης και συμβολίζεται ως PBE0. Για τις βελτιστοποιήσεις γεωμετριών χρησιμοποιήθηκε το σύνολο βάσης Def2-TZVP για όλα τα άτομα. Αλληλεπιδράσεις διασποράς υπολογίστηκαν με τη χρήση της έκδοσης D3 της διασποράς του Grimme με Becke-Johnson απόσβεση.³⁰⁹

Η μέθοδος που χρησιμοποιείται στους υπολογισμούς DFT για τους καταλυτικούς κύκλους με σύμπλοκα Re(II), Ru(II) και Os(II) θα έχει τη συντομογραφία PBE0/Def2-TZVP. Το υπολογιστικό πρωτόκολλο που χρησιμοποιήθηκε στον καταλυτικό κύκλο με καταλύτη πλατίνα Pt(II) θα συμβολίζεται εφεξής ως PBE0-GD3BJ/Def2-TZVP. Όλες οι σταθερές δομές έχουν αναγνωριστεί ως ενεργειακά ελάχιστα (minima) με αριθμό φανταστικών συχνοτήτων $N_{\text{Imag}} = 0$. Είναι καλά τεκμηριωμένο ότι η DFT παρέχει ένα "εικονικό χημικό εργαστήριο" και είναι σε θέση να υπολογίσει ακόμα και ιδιότητες που είναι δύσκολο ή αδύνατο να μετρηθούν πειραματικά.

Αναλυτικά, οι συχνότητες υπολογίστηκαν στο ίδιο επίπεδο με τη θεωρία και η φύση των σταθερών σημείων προσδιορίστηκε σε κάθε περίπτωση σύμφωνα με τον αριθμό των αρνητικών ιδιοτιμών του Hessian. Η ελεύθερη ενέργεια Gibbs υπολογίστηκε στους 298.15 K και σε πίεση 1 atm. Οι επιδράσεις του διαλύτη υπολογίστηκαν μέσω του Μοντέλου Πολώσιμου Συνεχούς (PCM, Polarizable Continuum Model) χρησιμοποιώντας την παραλλαγή φορμαλισμού ολοκληρωτικής εξίσωσης (IEF-PCM, integral equation formalism variant), η οποία είναι η προεπιλεγμένη μέθοδος (self-consistent reaction field, SCRF) των G09 και G16W.³¹⁰ Ως διαλύτης χρησιμοποιήθηκε το DCM και ο πιο πολικός διαλύτης DMF. Πραγματοποιήθηκε πληθυσμιακή ανάλυση NBO (Natural Bond Orbital) χρησιμοποιώντας την μεθοδολογία Weinhold.^{298,311} Πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί με τη χρονοεξαρτώμενη θεωρία συναρτησιακής πυκνότητας (TD-DFT)³¹²⁻³¹⁴ για τις γεωμετρίες ισορροπίας της βασικής κατάστασης S_0 σε διαλύτη DCM ή και DMF, χρησιμοποιώντας δύο υπολογιστικά πρωτόκολλα, συγκεκριμένα το PBE0/Def2-TZVP για όλους τους καταλυτικούς κύκλους που μελετήσαμε και το CAM-B3LYP/Def2-TZVP για τον καταλυτικό κύκλο της πλατίνας Pt(II) σε διαλύτη DCM, λαμβάνοντας υπόψη τις πρώτες 30 διεγερμένες καταστάσεις.

Τόσο το PBE0 όσο και το CAM-B3LYP είναι από τα πιο δημοφιλή συναρτησιακά για τον υπολογισμό φασμάτων απορρόφησης³¹⁵. Επίσης, το σύνολο βάσεων def2-TZVP έχει

χρησιμοποιηθεί με επιτυχία για τον υπολογισμό των φασμάτων απορρόφησης των επίπεδων τετραγωνικών συμπλόκων Pt(II).³¹⁶

Επιπλέον στον καταλυτικό κύκλο της πλατίνας Pt(II) χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος Atoms in Molecules (AIM) του Bader²²⁴, η μέθοδος Reduced Gradient Density (RDG)³¹⁷ και η μέθοδος Charge Decomposition Analysis (CDA),³⁰⁰ όπου υλοποιήθηκαν στο λογισμικό Multiwfn, έκδοση 3.8³¹⁸ Τέλος, χρησιμοποιήθηκαν τα φυσικά τροχιακά μετάβασης (Natural Transition Orbitals, NTO), τα οποία προσφέρουν μια πολύ απλουστευμένη περιγραφή των ηλεκτρονικών μεταβάσεων.³¹⁹

3. ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

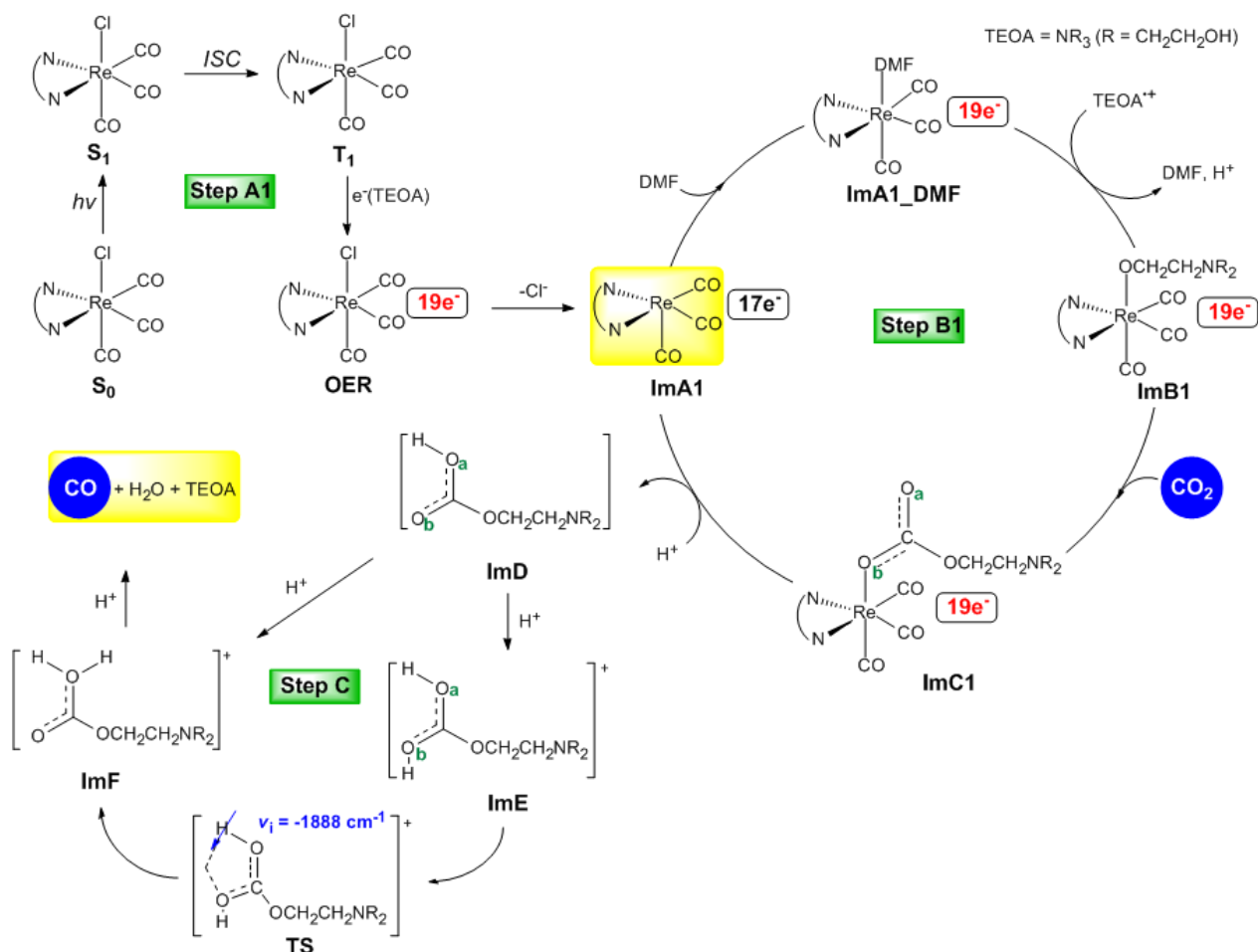
3.1 ΜΕΛΕΤΗ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΥ ΚΥΚΛΟΥ ΑΝΑΓΩΓΗΣ ΤΟΥ CO₂ ΣΕ CO ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΟΚΤΑΕΔΡΙΚΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΤΟΥ Re(I)

3.1.1 Ανάλυση αποτελεσμάτων φωτοκαταλυτικού κύκλου χρησιμοποιώντας οκταεδρικά σύμπλοκα ρηνίου Re(I)

Ο φωτοκαταλυτικός μετασχηματισμός του CO₂ → CO, που καταλύεται από τον επιλεγμένο καταλύτη [(en)(CO)₃ReCl] **1** προχωράει σε 3 κύρια στάδια αντίδρασης: i) Το στάδιο A₁ αντιστοιχεί στην φωτοδιέγερση του καταλύτη [(en)(CO)₃ReCl] **1** συνοδευόμενη από την αναγωγή ενός

ηλεκτρονίου της τριπλής διεγερμένης κατάστασης T_1 από την TEOA. Η TEOA είναι ο λεγόμενος "μαγικός" θυσιαζόμενος δότης ηλεκτρονίων,¹⁷⁹ αποδίδοντας το πολύ δραστικό συντονισμένο ακόρεστο, $17 e^-$ ενδιάμεσο το οποίο είναι καταλυτικά ενεργό είδος και εκκινεί το στάδιο B_1 ii) Το στάδιο B_1 περιλαμβάνει την αλληλεπίδραση της οξειδωμένης $TEOA^+$, που διαμορφώνεται ως $[R_2NCH_2CH_2OH]^+$ ($R=CH_2CH_2OH$), με το μεταλλικό κέντρο Re αποδίδοντας το ενδιάμεσο $[(en)(CO)_3ReOCH_2CH_2NR_2]$ **ImB₁** ικανό να δεσμεύσει το CO_2 εισάγοντας το στον δεσμό $Re-O$. Το στάδιο B_1 έχει ερευνηθεί διεξοδικά τόσο πειραματικά όσο και θεωρητικά από την ομάδα του Ishitani ¹⁷⁹ χρησιμοποιώντας το *fac*- $[Re^I(bpy)(CO)_3(CH_3CN)]PF_6$ ως καταλύτη. iii) Το στάδιο C ξεκινάει με το ενδιάμεσο $[R_2NCH_2CH_2C(O)OH]^+$ **ImD** που απελευθερώνεται κατά την πρωτονίωση του ενδιάμεσου $[(en)(CO)_3ReO(O)COCH_2CH_2NR_2]$ **ImC₁**, το οποίο κατά την πρωτονίωση απελευθερώνει το επιθυμητό προϊόν CO , H_2O ενώ παράλληλα αναγεννάτε η TEOA. Το στάδιο C παρουσιάζει τον κρίσιμο ρόλο της TEOA στην φωτοκαταλυτική αναγωγή του $CO_2 \rightarrow CO$, διευκρινίζοντας έτσι τα "μαγικά" χαρακτηριστικά του θυσιαζόμενου δότη ηλεκτρονίων TEOA.¹⁷⁹

Τα στάδια της αντίδρασης για την φωτοκαταλυτική αναγωγή του $CO_2 \rightarrow CO$ που καταλύεται από τον καταλύτη $[(en)(CO)_3ReCl]$ **1**, υπολογίστηκαν στο επίπεδο wB97XD/Def2-TZVP σε διάλυμα DMF και απεικονίζονται σχηματικά στην **Εικόνα 5**.



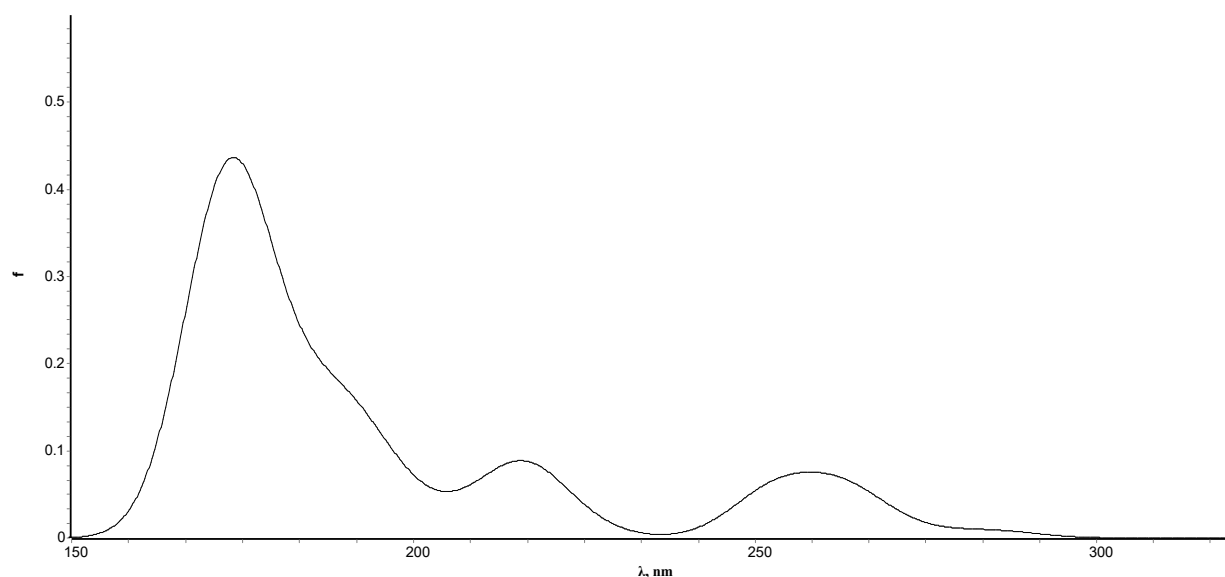
Εικόνα 5. Ο μηχανισμός της αντίδρασης για την φωτοκαταλυτική αναγωγή του $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}$ που καταλύεται από τον καταλύτη $[(\text{en})(\text{CO})_3\text{ReCl}]$ **1**, ξεκινώντας από το ενδιάμεσο $[(\text{en})\text{Re}(\text{CO})_3]$ **ImA1** το οποίο προέκυψε μετά από αναγωγή ενός e^- της κατάστασης της T_1 από την TEOA υπολογίστηκε στο επίπεδο wB97XD/Def2-TZVP σε DMF.

Τα εναλλακτικά στάδια της αντίδρασης B1' και B1'' ξεκινούν με τον συντονισμό του CO_2 πάνω στο μεταλλικό κέντρο Re των ενδιάμεσων $[(\text{en})\text{Re}(\text{CO})_3]$ **ImA1** και/ή $[(\text{en})\text{Re}(\text{CO})_3]^-$ **ImA1'** (το είδος **ImA1** έχει χάσει ένα ηλεκτρόνιο) αποδίδοντας τα ενδιάμεσα $[(\text{en})(\text{CO})_3\text{Re}(\text{CO}_2)]$ και/ή $[(\text{en})(\text{CO})_3\text{Re}(\text{CO}_2)]^-$, τα οποία μετά από διαδοχικές πρωτονιώσεις αποδίδουν τα τετρακαρβόνυλο σύμπλοκα $[\text{Re}(\text{en})(\text{CO})_4]^{2+}$ και $[\text{Re}(\text{en})(\text{CO})_4]^+$ αντίστοιχα.

Επίσης διερευνήσαμε εναλλακτικά μονοπάτια της αντίδρασης, τα οποία ξεκινούν με ένα ενδιάμεσο $[(\text{en})(\text{CO})_2\text{ReCl}]^-$ **ImA2**, το οποίο προέκυψε μετά τη διάσπαση ενός ισημερινού υποκαταστάτη CO από την τριπλή διεγερμένη κατάσταση T_1 (στάδιο A2), το οποίο θα μελετηθεί παρακάτω.

3.1.2 Φωτοφυσικές ιδιότητες

Κατά το βήμα Α πραγματοποιήθηκε η φωτοδιέγερση του καταλύτη. Δεδομένου ότι η διέγερση του αρχικού φωτοκαταλύτη είναι αναγκαία προϋπόθεση για να ληφθεί ο «πραγματικός καταλύτης» $17e^-$, $[(en)Re(CO)_3]$ **ImA1** και να πραγματοποιηθεί η έναρξη της φωτοκαταλυτικής αναγωγής του $CO_2 \rightarrow CO$, μελετήσαμε τις φωτοφυσικές ιδιότητες μέσω της χρονοεξαρτώμενης DFT μεθόδου (TD-DFT) υπολογίζοντας την ηλεκτρονιακή τους δομή. Στην **Εικόνα 6** απεικονίζεται το φάσμα απορρόφησης UV-Vis του συμπλόκου, που υπολογίστηκε σε διαλύτη DMF με το υπολογιστικό πρωτόκολλο TDDFT/PBE0/Def2-TZVP/PCM.

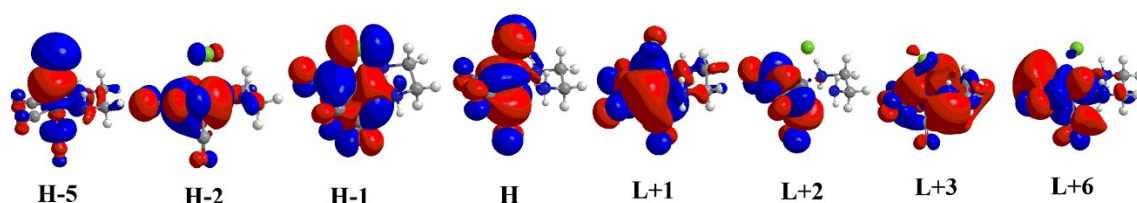


Εικόνα 6. Φάσμα απορρόφησης του συμπλόκου $[(en)(CO)_3ReCl]$ **1**, σε διαλύτη DMF στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVP.

Στον **Πίνακα 5** δίνονται οι ηλεκτρονικές μεταβάσεις που σχετίζονται με το φάσμα απορρόφησης του φωτοκαταλύτη $[(en)(CO)_3ReCl]$ **1**. Η μελέτη της **Εικόνας 6** και του **Πίνακα 5** αποκαλύπτει ότι το σύμπλοκο $[(en)(CO)_3ReCl]$ **1** σε διαλύτη DMF απορροφάει στην υπεριώδη (UV) και όχι στην ορατή περιοχή.

Το φάσμα απορρόφησης του φωτοκαταλύτη **1**, σε διαλύτη DMF, εμφανίζει μία ισχυρή ζώνη με κορυφή περίπου στα 180 nm και δύο πιο ασθενείς περίπου στα 220 και 260 nm. Η κύρια ζώνη προκύπτει κυρίως από μια ηλεκτρονική διέγερση στα 177 nm, η οποία με βάση τα MO (H-5, L) που εμπλέκονται στην αντίστοιχη ηλεκτρονική διέγερση (**Εικόνα 7**), θα μπορούσε να αποδοθεί ως

LMCT καθώς γίνεται μεταφορά φορτίου από τον υποκαταστάτη στο μέταλλο. Η ζώνη στα 217 nm παρουσιάζει μια πολύπλοκη φύση και θα μπορούσε να αντιστοιχεί στην μεταφορά φορτίου από το μέταλλο στον υποκαταστάτη/ από έναν υποκαταστάτη σε έναν άλλο υποκαταστάτη (MLCT/LL'CT). Τέλος η ζώνη στα 263 nm γίνεται με μεταφορά φορτίου από το ένα d τροχιακό στο άλλο d τροχιακό του ίδιου μετάλλου Re (MC).



Εικόνα 7. Τρισδιάστατες απεικονίσεις (3D) των MO που εμπλέκονται στις πιο σημαντικές ηλεκτρονικές μεταβάσεις στο φάσμα απορρόφησης του φωτοκαταλύτη **1**.

Πίνακας 5. Κύριες ηλεκτρονικές μεταβάσεις απλής-απλής στο φάσμα απορρόφησης, για το σύμπλοκο $[(en)(CO)_3ReCl]$, **1** που υπολογίζονται σε διαλύτη DMF στο επίπεδο θεωρίας PBE0-GD3BJ/Def2-TZVP.

Διέγερση (% σύσταση)	E (eV)	λ (nm)	f
H-5 $\rightarrow$ L (83%), H-5 $\rightarrow$ L+1 (4%), H-2 $\rightarrow$ L+7 (3%)	7.00	177	0.004
H $\rightarrow$ L+2 (30%), H-1 $\rightarrow$ L+3 (25%), H-1 $\rightarrow$ L+6 (16%)	5.71	217	0.054
H-1 $\rightarrow$ L+1 (51%), H-2 $\rightarrow$ L+1 (15%), H $\rightarrow$ L (15%)	4.72	263	0.051

3.1.3 Δυναμικό αναγωγής διεγερμένης κατάστασης

Λαμβάνοντας υπόψη ότι ο σχηματισμός του «πραγματικού καταλύτη», $17e^-$ έπεται της αναγωγικής απόσβεσης της πρώτης τριπλής διεγερμένης κατάστασης, T_1 του προκαταλύτη, ξεκινήσαμε να υπολογίσουμε το δυναμικό οξειδοαναγωγής για αυτήν τη διεγερμένη κατάσταση. Το δυναμικό οξειδοαναγωγής της διεγερμένης κατάστασης T_1 υπολογίστηκε με τη χρήση της διαδικασίας που ακολούθησε ο Hansen και οι συνεργάτες του.³²⁰ Αρχικά, υπολογίσαμε το δυναμικό αναγωγής της βασικής κατάστασης, E_{red}^0 με βάση τον κύκλο Born - Haber που φαίνεται στο **Σχήμα 4**. Στη συνέχεια, υπολογίσαμε το δυναμικό αναγωγής της διεγερμένης κατάστασης, E_{red}^{0*} σύμφωνα με το διάγραμμα Latimer που απεικονίζεται επίσης στο **Σχήμα 4**.

Το απόλυτο δυναμικό αναγωγής της θεμελιώδους κατάστασης, E_{red}^0 υπολογίζεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$E_{red}^0 = - \Delta G_{(soln., redox)}^{\circ} / ZF \quad (1)$$

όπου F είναι η σταθερά Faraday (23.061 kcal/volt gram eq) και Z είναι μονάδα για τη διεργασία οξειδοαναγωγής ενός ηλεκτρονίου. Το $\Delta G_{(soln., redox)}^{\circ}$ προκύπτει από την ακόλουθη εξίσωση:

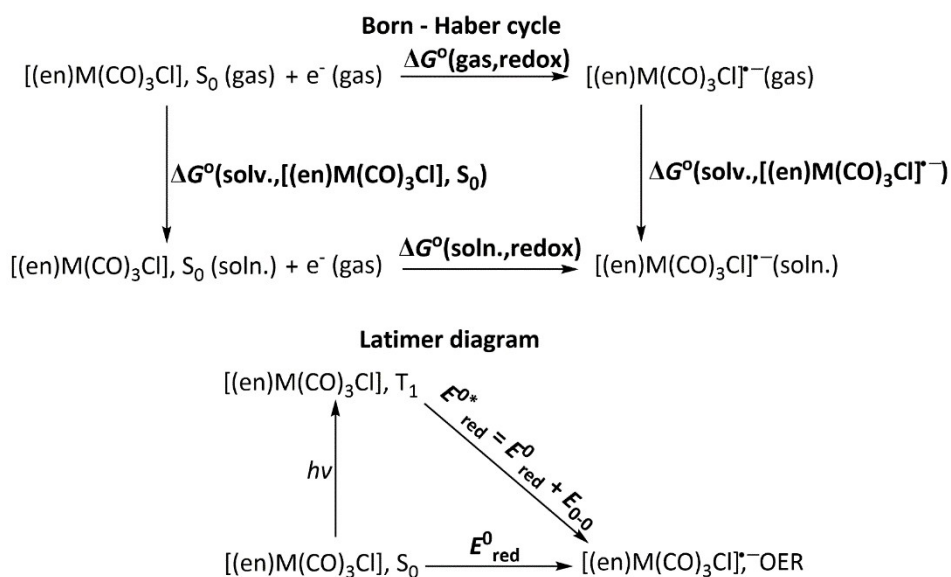
$$\Delta G_{(soln., redox)}^{\circ} = \Delta G_{(gas, redox)}^{\circ} + \Delta G_{(solv., [(en)Re(CO)_3Cl]^{\bullet-})}^{\circ} - \Delta G_{(solv., [(en)Re(CO)_3Cl], S_0)}^{\circ} \quad (2)$$

Τα $\Delta G_{(gas, redox)}^{\circ}$, $\Delta G_{(solv., [(en)Re(CO)_3Cl]^{\bullet-})}^{\circ}$ και $\Delta G_{(solv., [(en)Re(CO)_3Cl], S_0)}^{\circ}$ της εξίσωσης (2) προέκυψαν από τα ακόλουθα:

$$\Delta G_{(gas, redox)}^{\circ} = (G_{OER, gas}^{\circ} - G_{S_0, gas}^{\circ}) \times 627.509 \quad (3)$$

$$\Delta G_{(solv., [(en)Re(CO)_3Cl]^{\bullet-})}^{\circ} = (G_{OER, (soln)}^{\circ} - G_{OER, gas}^{\circ}) \times 627.509 \quad (4)$$

$$\Delta G_{(solv., [(en)Re(CO)_3Cl], S_0)}^{\circ} = (G_{S_0, (soln)}^{\circ} - G_{S_0, gas}^{\circ}) \times 627.509 \quad (5)$$



Σχήμα 4. Ο κύκλος Born – Haber χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό του δυναμικού αναγωγής της βασικής κατάστασης, E_{red}^0 (πάνω) και το διάγραμμα Latimer που χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό του δυναμικού αναγωγής διεγερμένης κατάστασης T_1 , E_{red}^{0*} (κάτω).

Ο υπολογισμός της ελεύθερης ενέργειας Gibbs που εμφανίζεται στο **Σχήμα 4** δίνεται και στους **Πίνακες 6** και **7** μαζί με την ενέργεια μετάβασης E_{0-0} για την κατάσταση T_1 σε διαλύτη DMF. Το E_{0-0} λαμβάνεται από την διαφορά των συνολικών ηλεκτρονικών ενεργειών του φωτοκαταλύτη

[(en)(CO)₃ReCl], **1** της διορθωμένης ενέργειας μηδενικού σημείου για τις καταστάσεις S₀ και T₁ για τον διαλύτη DMF. Δηλαδή υπολογίζεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$E_{0-0} = G_{T1}^{\circ} - G_{S0}^{\circ} (\text{kcal/mol}) \quad (6)$$

$$E_{0-0} (\text{eV}) = 0.04336 E_{0-0}^{\text{red}} \quad (7)$$

Το υπολογισμένο απόλυτο δυναμικό αναγωγής της διεγερμένης κατάστασης T₁, η E_{red}^{0*} είναι 4.8 V σε διαλύτη DMF. Λαμβάνοντας υπόψη ότι το δυναμικό NHE είναι -4.36 V,³²¹ η E_{red}^{0*} έναντι του NHE (Normal Hydrogen Electrode) για το σύμπλοκο **1** σε διαλύτη DMF είναι 0.4.

Πίνακας 6. Ελεύθερη ενέργεια Gibbs, *G* (in au), στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVP, για τις ενώσεις του κύκλου Born – Haber που χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό του δυναμικού οξειδοαναγωγής.

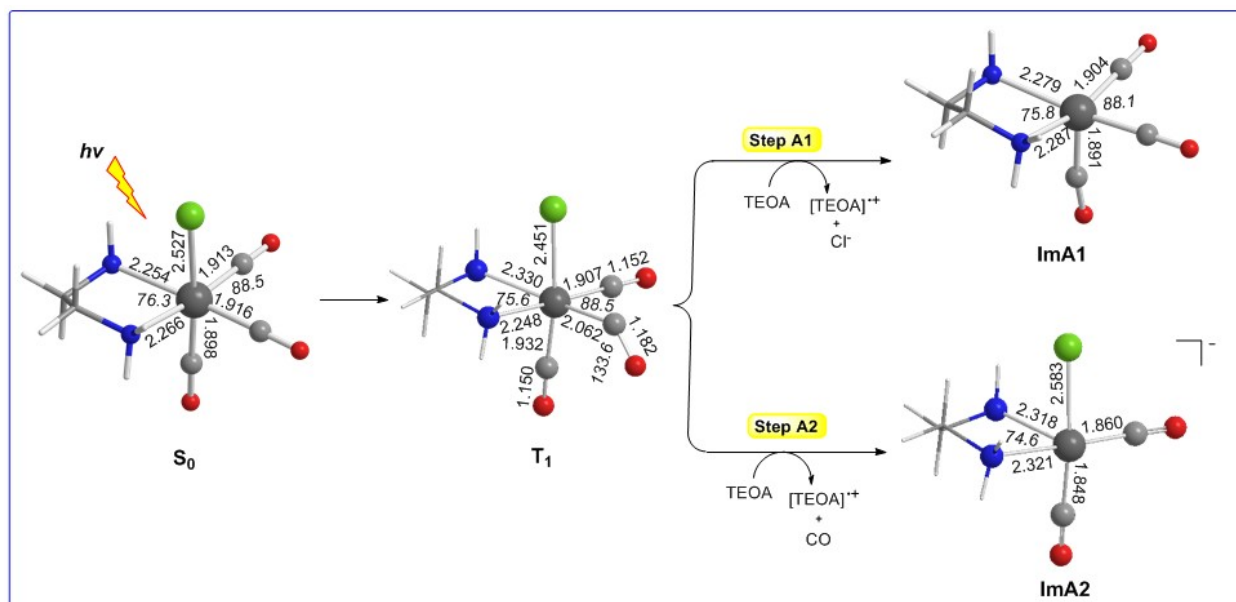
Ένωση	<i>G</i> (au)
[(en)Re(CO) ₃ Cl], S ₀ , Gas	-1068.622514
[(en)Re(CO) ₃ Cl], S ₀ , DMF	-1068.647920
[(en)Re(CO) ₃ Cl] ^{••} , OER, Gas	-1068.623933
[(en)Re(CO) ₃ Cl] ^{••} , OER, DMF	-1068.713506

Πίνακας 7. Ενεργειακές παράμετροι σχετικοί με τον κύκλο Born – Haber και το δυναμικό οξειδοαναγωγής, σε επίπεδο PBE0/Def2-TZVP.

Ενεργειακή Παράμετρος	Ενέργεια
Δ <i>G</i> ^o (gas,redox) (kcal/mol)	-0.890
Δ <i>G</i> ^o (solv.,[(en)Re(CO) ₃ Cl] ^{••}) (kcal/mol)	-56.21
Δ <i>G</i> ^o (solv.,[(en)Re(CO) ₃ Cl], S ₀) (kcal/mol)	-15.94
Δ <i>G</i> ^o (soln.,redox) (kcal/mol)	-41.16
<i>E</i> _{red} ⁰ (V)	1.8
<i>E</i> ₀₋₀ (eV)	3.0
<i>E</i> _{red} ^{0*} (V)	4.8
<i>E</i> _{red} ^{0*} vs NHE (V)	0.4

3.1.4 Στάδια A1 και A2: Φωτοφυσική κατάλυση του συμπλόκου [(en)(CO)₃ReCl]

Κατά το στάδιο A του καταλυτικού κύκλου, πραγματοποιείται η φωτοδιέγερση του καταλύτη **1**, η οποία είναι απαραίτητη προϋπόθεση για την αναγωγή του $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}$. Μελετήσαμε τις φωτοφυσικές ιδιότητες μέσω της χρονοεξαρτώμενης μεθόδου DFT (TDDFT), υπολογίζοντας την ηλεκτρονιακή τους δομή. Στην **Εικόνα 8** απεικονίζονται οι γεωμετρικές ισορροπίες του συμπλόκου $[(\text{en})(\text{CO})_3\text{ReCl}]$ **1**, στην βασική S_0 και στην διεγερμένη κατάσταση T_1 μαζί με τα καταλυτικά ενδιάμεσα $[(\text{en})\text{Re}(\text{CO})_3]$ **ImA1** και $[(\text{en})(\text{CO})_2\text{ReCl}]$ **ImA2**, τα οποία σχηματίζονται από τα φωτοφυσικά στάδια A1 και A2 αντίστοιχα. Οι υπολογισμοί προέβλεψαν ότι το *fac*- $[(\text{en})(\text{CO})_2\text{ReCl}]$ ισομερές είναι πιο σταθερό από ότι το *mer*- $[(\text{en})(\text{CO})_2\text{ReCl}]$ ισομερές και στις δύο καταστάσεις S_0 και T_1 κατά 24.1 και 6.8 kcal/mol αντίστοιχα.

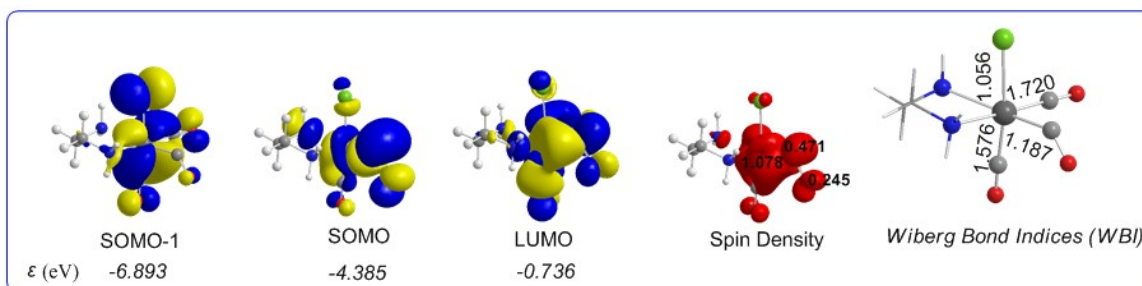


Εικόνα 8. Γεωμετρικές ισορροπίες του συμπλόκου **1** στην βασική S_0 και στην τριπλή διεγερμένη κατάσταση T_1 μαζί με τα καταλυτικά ενεργά ενδιάμεσα $[(\text{en})(\text{CO})_3\text{Re}]$, **ImA1** και $[(\text{en})(\text{CO})_2\text{ReCl}]$, **ImA2** που σχηματίζονται από τα φωτοφυσικά στάδια A1 και A2 αντίστοιχα, υπολογισμένα στο θεωρητικό επίπεδο wB97XD/Def2-TZVP σε διάλυμα DMF.

Φαίνεται ότι η μεταφορά ενός ηλεκτρονίου από την TEOA στην κατάσταση T_1 μπορεί να οδηγήσει στη διάσπαση είτε του δεσμού Re-Cl είτε του δεσμού Re-CO σχηματίζοντας ένα αναγμένο 19e⁻ transient species OER, αποδίδοντας στην συνέχεια τα πολύ δραστικά 17e⁻ ενδιάμεσα $[(\text{en})\text{Re}(\text{CO})_3]$, **ImA1** και $[(\text{en})(\text{CO})_2\text{ReCl}]$, **ImA2** αντίστοιχα.

Αξίζει να σημειωθεί ότι στην T_1 κατάσταση, ένα από τα ισημερινά CO σχηματίζει ασθενέστερο δεσμό Re-CO (μήκος δεσμού Re-CO, 2.062 Å) σε σύγκριση με τους δεσμούς Re-CO των άλλων δύο υποκαταστατών CO, τα οποία βρίσκονται στην ισημερινή και αξονική θέση συντονισμού, με μήκη δεσμού 1.907 και 1.932 Å, αντίστοιχα. Είναι ενδιαφέρον ότι η γωνία του δεσμού Re-C-O του ασθενώς συνδεδεμένου υποκαταστάτη CO είναι 133.6 Å.

Στο **Σχήμα 5** απεικονίζονται οι τρισδιάστατες γραφικές παραστάσεις (3D) των μετωπικών μοριακών τροχιακών (Frontier Molecular Orbitals, FDOs, ισοεπιφάνεια 0.01 au), η κατανομή της πυκνότητας spin της κατάστασης T_1 , (ισοεπιφάνειες spin 0.005 au) μαζί με τους εκτιμώμενους δείκτες Wiberg (*WBOs* Wiberg Bond Indices), για τους δεσμούς Re-Cl και Re-CO στην κατάσταση T_1 (η τελευταία απεικόνιση στα δεξιά του **Σχήματος 5**).

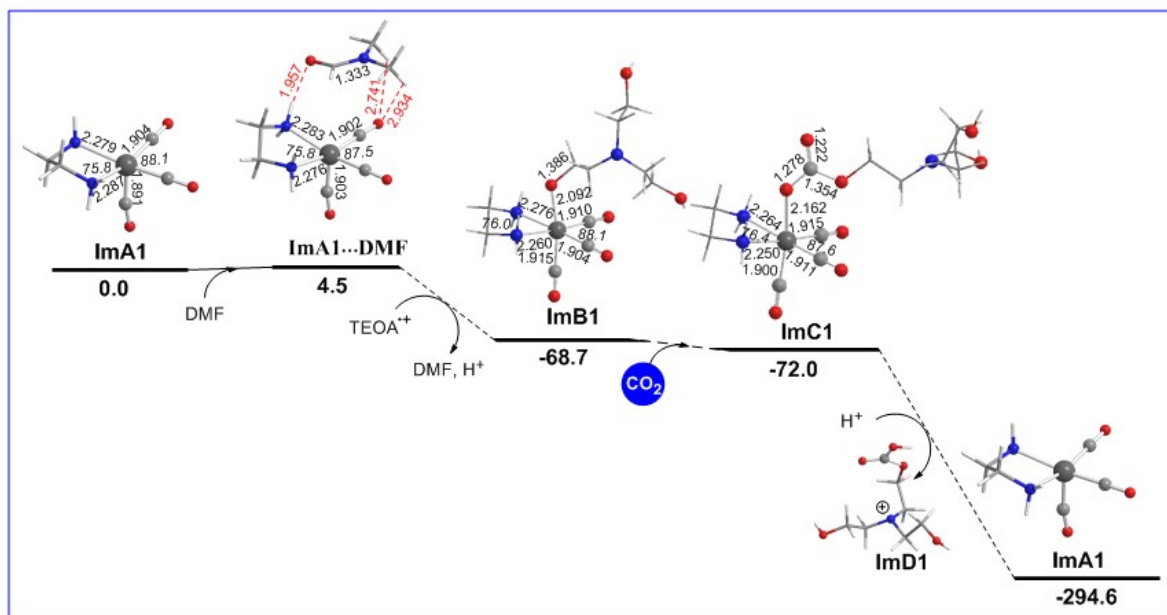


Σχήμα 5. Τρισδιάστατες γραφικές παραστάσεις (3D) των μετωπικών μοριακών τροχιακών (FMOs), η κατανομή πυκνότητας spin και οι δείκτες Wiberg (*WBOs*) της κατάστασης T_1 , υπολογισμένες στο επίπεδο θεωρίας wB97XD/Def2-TZVP.

Όπως φαίνεται το απλό κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (SOMO) της κατάστασης T_1 , εντοπίζεται κυρίως στον ασθενώς συνδεδεμένο υποκαταστάτη CO. Το SOMO αποτελείται από 19.1% Re spd, 45.2% C sp υβριδισμένα τροχιακά και 18.9% O p τροχιακά. Το χαμηλότερο μη κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (LUMO) αποτελείται από 25.8% Re spd και 24.0% C sp υβριδισμένα τροχιακά. Η πυκνότητα spin κατανέμεται στην περιοχή του δεσμού Re-CO, 1.078 |e| στο Re και 0.716 στον υποκαταστάτη CO. Η εκτιμώμενη τιμή *WBI* (Re-CO) δείχνει την τάξη των δεσμών, που είναι 1.187 για τον ασθενέστερο συνδεδεμένο υποκαταστάτη CO και 1.720 και 1.576 για τον συντονισμένο υποκαταστάτη CO, στην ισημερινή και αξονική θέση αντίστοιχα.

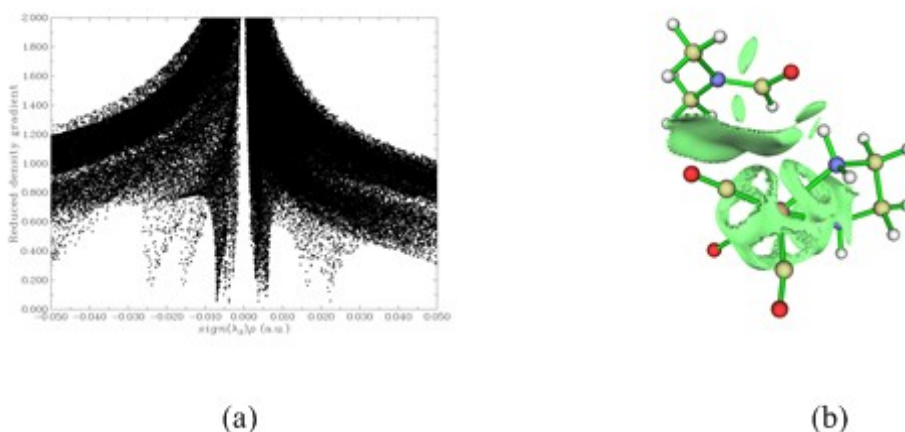
3.1.5 Στάδιο B1: Εισαγωγή του CO₂

Οι γεωμετρίες και τα ενεργειακά προφίλ της αντίδρασης που υπολογίστηκαν για το στάδιο B1 παρουσιάζονται στην **Εικόνα 9**.



Εικόνα 9. Γεωμετρία και ελεύθερη ενέργεια, ΔG (σε kcal/mol), προφίλ της αντίδρασης για το στάδιο B της αναγωγής του CO₂ → CO που καταλύεται από τον καταλύτη **1**, υπολογισμένο στο επίπεδο θεωρίας wB97XD/Def2-TZVP σε διάλυμα DMF. Το άθροισμα των G_{ImA1} + G_{DMF} σε άπειρη απόσταση θεωρήθηκε ότι είναι 0.00.

Αρχικά ένα μόριο DMF αλληλεπιδρά με ένα πολύ δραστικό 17 e⁻ ενδιάμεσο [(en)Re(CO)₃] **ImA1**, με την εκτιμώμενη ενέργεια αλληλεπίδρασης (IE) να είναι -7.4 kcal/mol σχηματίζοντας μια χαλαρή σύνδεση μέσω μιας ελαφρά ενδόθερμης διαδικασίας (ΔG = 4.5 kcal/mol). Οι αλληλεπιδράσεις στο **ImA1...DMF** αντιστοιχούν σε μη ομοιοπολική αλληλεπίδραση όπως φαίνεται στο **Σχήμα 6**.



Σχήμα 6. Διαγράμματα διασποράς του RDG vs sign $(\lambda_2)\rho(r)$ συσχετίσεων. (α) μαζί με τις τρισδιάστατες γραφικές παραστάσεις (3D) RDG (ισοεπιφάνεια = 0.70 a.u) για το ενδιάμεσο **ImA1**...**DMF** που υπολογίζεται στο επίπεδο θεωρίας wB97XD/Def2-TZVP.

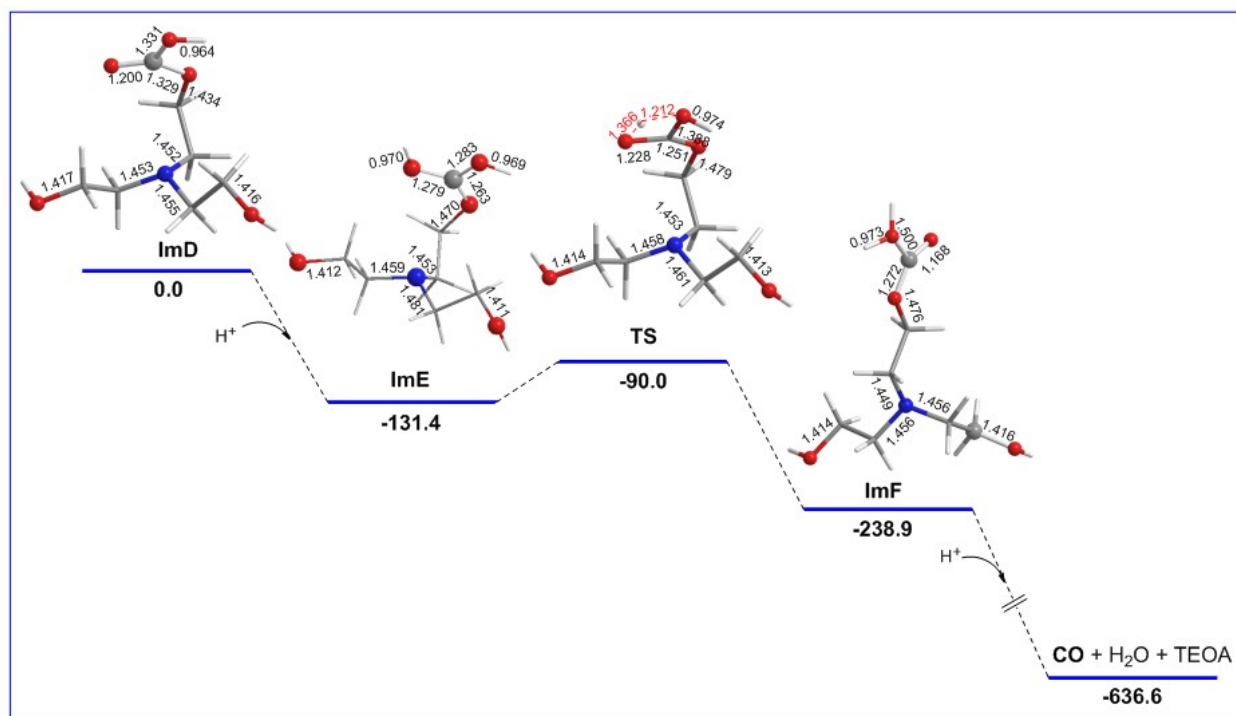
Στη συνέχεια το DMF αντικαθίσταται από τον υποκαταστάτη $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NR}_2$ αποδίδοντας το ενδιάμεσο $[(\text{en})(\text{CO})_3\text{ReOCH}_2\text{CH}_2\text{NR}_2]$ **ImB1'**, σύμφωνα με τις πειραματικές παρατηρήσεις της ομάδας του Ishitani¹⁷⁹. Κατά την προσθήκη TEOA στο διάλυμα του συμπλόκου *fac*- $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{bpy})(\text{CO})_3(\text{DMF})]^+$ (**Im_DMF**) λαμβάνεται ένα 1:2 θερμοδυναμικά ισοδύναμο μίγμα του **Im_DMF** με το *fac*- $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{bpy})(\text{CO})_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NR}_2)]$ ($\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) ενδιάμεσο (**ImB**). Η ισορροπία μεταξύ των ενδιάμεσων **ImB_DMF** και **ImB** επαληθεύτηκε περαιτέρω με φασματοσκοπία IR.⁷ Η αντίδραση αντικατάστασης είναι μια εξώθερμη διαδικασία ($\Delta G = -68.7 \text{ kcal/mol}$).

Η πληθυσμιακή ανάλυση NBO αποκάλυψε ότι ο υποκαταστάτης $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NR}_2$ συντονίζεται με το μεταλλικό κέντρο Re του καταλυτικού είδους $[(\text{en})\text{Re}(\text{CO})_3]$, **ImA1**, σχηματίζοντας έναν σχετικά ασθενή δεσμό Re-O, με εκτιμώμενο δείκτη $WBI(\text{Re-O})$ στο 0.550. Να σημειωθεί ότι τόσο το μεταλλικό κέντρο Re όσο και το άτομο δότης O του συναρμοσμένου υποκαταστάτη $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NR}_2$, αποκτούν αρνητικά φυσικά ατομικά φορτία με τιμές -0.592 και -0.779 |e| αντίστοιχα. Ο δεσμός $\sigma(\text{Re-O})$ NBO σχηματίζεται από την αλληλεπίδραση των υβριδικών τροχιακών $\text{sp}^{2.69}\text{d}^{2.88}$ (40.8% p και 43.7% d- χαρακτήρας) του Re με το $\text{sp}^{1.82}$ υβριδικό τροχιακό (64.5% p-χαρακτήρας) του ατόμου δότη O και περιγράφεται ως $\sigma(\text{Re-O}) = 0.395 h_{\text{Re}} + 0.919 h_{\text{O}}$. Η κατοχή ή το $\sigma(\text{Re-O})$ NBO είναι 1.939 |e|.

Στην συνέχεια ένα μόριο CO_2 εισέρχεται στον δεσμό $\text{Re-OCH}_2\text{CH}_2\text{NR}_2$ μετασχηματίζοντας το $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NR}_2$ σε $\text{OC(O)OCH}_2\text{CH}_2\text{NR}_2$ υποκαταστάτη αποδίδοντας το ενδιάμεσο $[(\text{en})(\text{CO})_3\text{ReOC(O)OCH}_2\text{CH}_2\text{NR}_2]$ **ImC1**. Η διαδικασία εισαγωγής του CO_2 είναι μια ελαφρώς εξώθερμη αντίδραση ($\Delta G = -3.3 \text{ kcal/mol}$) (**Εικόνα 9**). Το **ImC1** θα μπορούσε να υποβληθεί σε πρωτονίωση των ατόμων O του συναρμοσμένου υποκαταστάτη $\text{OC(O)OCH}_2\text{CH}_2\text{NR}_2$, σημειώνοντας ως O_a και O_b τις πρωτονιωμένες θέσεις (**Εικόνα 5**). Τα φυσικά ατομικά φορτία στα άτομα O_a και O_b είναι -0.759 και $-0.708 |e|$ αντίστοιχα. Η πρωτονίωση είτε του O_a είτε του O_b του συναρμοσμένου υποκαταστάτη $[\text{R}_2\text{N-CH}_2\text{CH}_2\text{O-C(O)O}]$ οδηγεί σε διάσπαση του δεσμού Re-O , σχηματίζοντας το ενδιάμεσο **ImD1** διαμορφωμένο ως $[\text{R}_2\text{N-CH}_2\text{CH}_2\text{O-C(O)OH}]^+$ ενώ παράλληλα αναγεννάτε το $17e^-$ καταλυτικό είδος $[(\text{en})\text{Re}(\text{CO})_3]$ **ImA1**, κλείνοντας έτσι τον καταλυτικό κύκλο. Η πρωτονίωση που συνοδεύεται από διάσπαση του υποκαταστάτη αντιστοιχεί σε μια ισχυρή εξώθερμη διαδικασία ($\Delta G = -222.6 \text{ kcal/mol}$).

3.1.6 Στάδιο αντίδρασης C

Το στάδιο C ξεκινάει με το ενδιάμεσο **ImD**, το οποίο με πρωτονίωση παρέχει το επιθυμητό προϊόν CO . Οι γεωμετρίες και τα ενεργειακά προφίλ της αντίδρασης που υπολογίστηκαν για το στάδιο C φαίνονται στην **Εικόνα 10**. Όπως και στην περίπτωση του $[(\text{en})(\text{CO})_3\text{ReOC(O)OCH}_2\text{CH}_2\text{NR}_2]$ **ImC1** (βλέπε παραπάνω) έτσι και δω, υπάρχουν δύο πιθανές θέσεις πρωτονίωσης του **ImD** (σημειώνονται ως a και b στην **Εικόνα 5**).



Εικόνα 10. Γεωμετρία και ελεύθερη ενέργεια, ΔG (σε kcal/mol), προφίλ αντίδρασης για το στάδιο C της αναγωγής του $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}$ που καταλύεται από τον καταλύτη **1** και υπολογίστηκε στο επίπεδο wB97XD/Def2-TZVP σε διάλυμα DMF.

Το φυσικό ατομικό φορτίο για τα άτομα O_a και O_b του $[\text{OC}(\text{OH})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NR}_2]$ **ImD** είναι -0.668 και -0.659 |e| αντίστοιχα. Έτσι, η πρωτονίωση στη θέση O_a είναι η πιο ευνοϊκή σχηματίζοντας το **ImF** το οποίο μετά από περαιτέρω πρωτονίωση και αναγωγή ενός ηλεκτρονίου παρέχει το επιθυμητό προϊόν CO ενώ παράλληλα αναγεννάτε η TEOA. Ο μετασχηματισμός του **ImD** $\rightarrow$ **ImF** είναι μια ισχυρά εξώθερμη αντίδραση ($\Delta G = -107.5$ kcal/mol). Το **ImF** μπορεί επίσης να ληφθεί και με πρωτονίωση της θέσης O_b του **ImD** σχηματίζεται η μεταβατική κατάσταση **TS** ($\nu_i = -1888 \text{ cm}^{-1}$) ξεπερνώντας το φράγμα ενεργοποίησης των 41.1 kcal/mol (**Εικόνα 5**). Τα κανονικά διανύσματα συντεταγμένων (βέλη) των τρόπων δόνησης που αντιστοιχούν στην φανταστική συχνότητα του **TS**, δείχνουν ότι οι κυρίαρχες κινήσεις αντανakλούν τις δομικές αλλαγές που οδηγούν στο σχηματισμό του **ImF**.

Το σχετικά υψηλό φράγμα ενεργοποίησης υποδεικνύει ότι ο μετασχηματισμός **ImD** $\rightarrow$ **TS** $\rightarrow$ **ImF** δεν είναι η ευνοϊκότερη διαδρομή. Αξίζει να σημειωθεί ότι το στάδιο της αντίδρασης C,

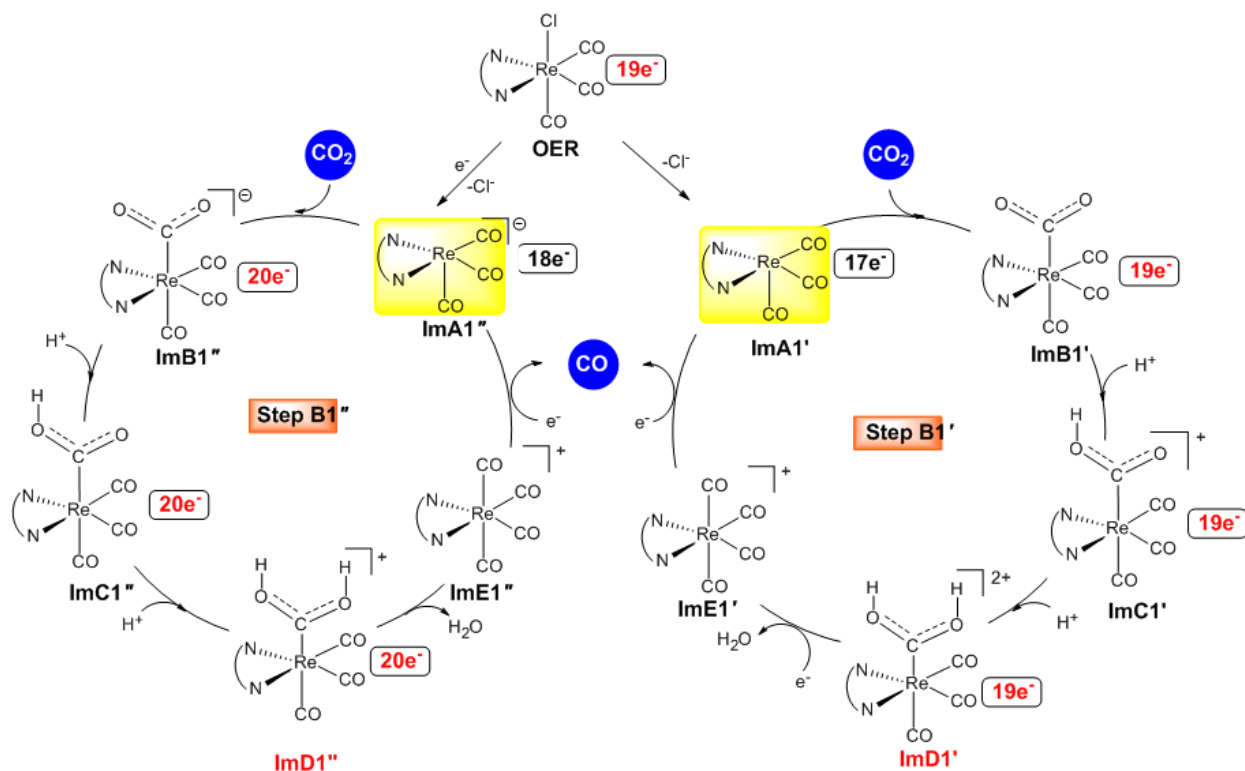
είναι το βασικό στάδιο το οποίο φανερώνει τον κρίσιμο ρόλο της ΤΕΟΑ, ως θυσιαζόμενος δότης e^- κατά τη φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO_2 σε CO που καταλύεται από σύμπλοκα Re(I) .

3.1.7 Στάδια αντίδρασης B1' και B1'' : Δέσμευση του CO_2

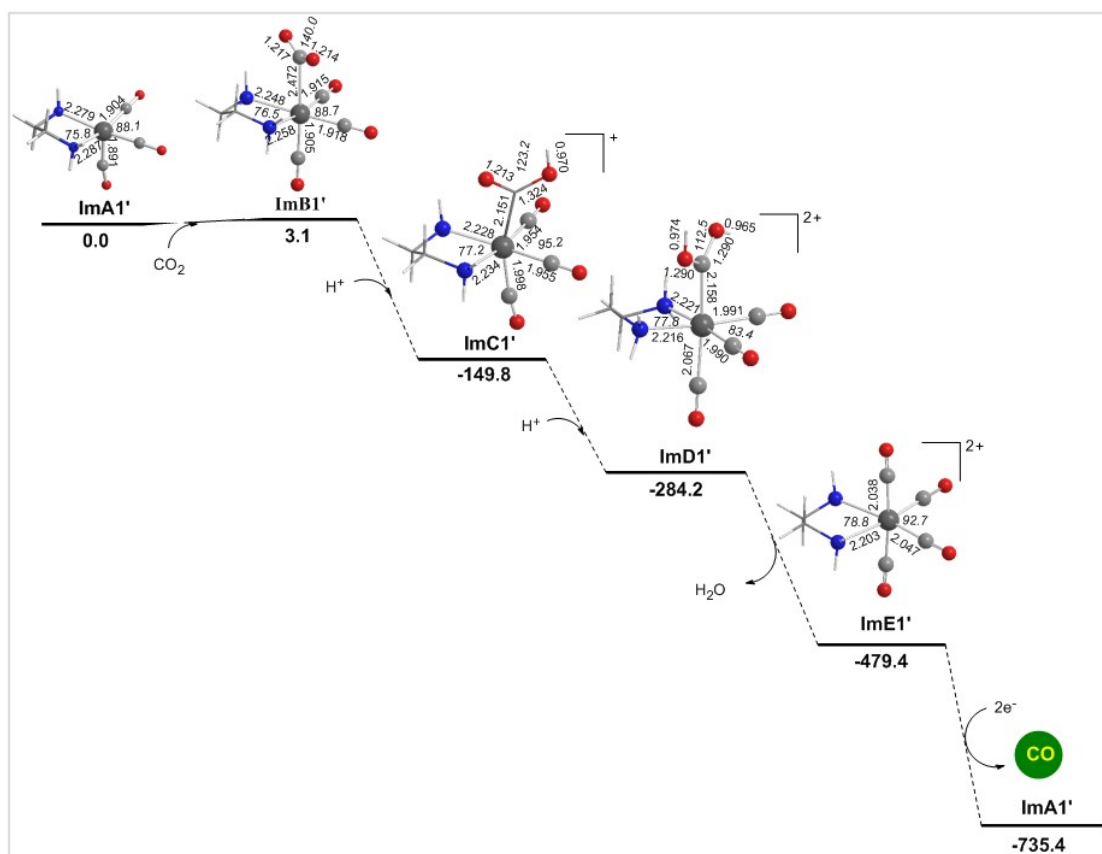
Εναλλακτικά μονοπάτια της αντίδρασης (στάδια B1' και B1'') περιλαμβάνουν την άμεση δέσμευση του CO_2 από το ενεργό καταλυτικό ενδιάμεσο $[(\text{en})\text{Re}(\text{CO})_3]$ **ImA1'** (στάδιο B1') ή από το αναγμένο κατά ένα ηλεκτρόνιο ενδιάμεσο $[(\text{en})\text{Re}(\text{CO})_3]^-$ **ImA1''** (στάδιο B1''), αποδίδοντας τα $[(\text{en})\text{Re}(\text{CO})_3(\text{CO}_2)]$ και $[(\text{en})\text{Re}(\text{CO})_3(\text{CO}_2)]^-$ ενδιάμεσα, τα οποία αντίστοιχα έχουν διερευνηθεί με την μέθοδο DFT.

Οι προτεινόμενοι καταλυτικοί κύκλοι για τα στάδια B1' και B1'' φαίνονται στην **Εικόνα 11**.

Η γεωμετρία και τα ενεργειακά προφίλ της αντίδρασης που υπολογίστηκαν για τα στάδια B1' και B1'' δίνονται στις **Εικόνες 12** και **13** αντίστοιχα.



Εικόνα 11. Προτεινόμενοι καταλυτικοί κύκλοι για τα στάδια B1' και B1'' , οι οποίοι υπολογίστηκαν στο επίπεδο wB97XD/Def2-TZVP σε διάλυμα DMF .



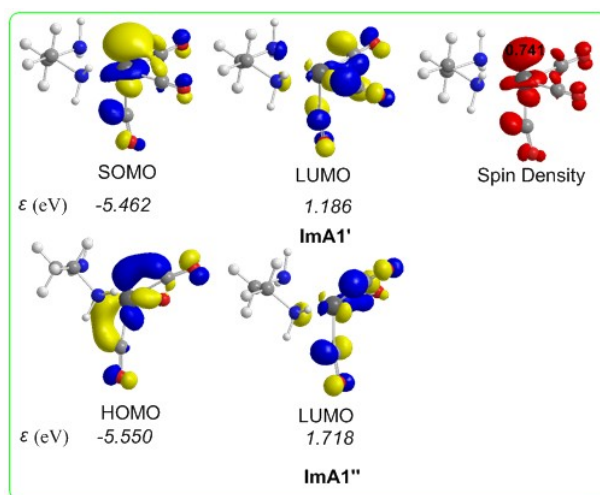
Εικόνα 12. Γεωμετρία και ελεύθερη ενέργεια, ΔG (σε kcal/mol), προφίλ αντίδρασης για το στάδιο B1' της αναγωγής του CO₂ → CO που καταλύεται από τον καταλύτη **1** και υπολογίστηκε στο επίπεδο wB97XD/Def2-TZVP σε διάλυμα DMF.

Μετά τη διέγερση της θεμελιώδους κατάστασης S₀ του συμπλόκου **1** στην τριπλή διεγερμένη κατάσταση T₁, η τελευταία θα μπορούσε να υποστεί αναγωγές ενός και δύο ηλεκτρονίων από την TEOA συνοδευόμενη από τη διάσπαση του αξονικού υποκαταστάτη Cl⁻ αποδίδοντας το καταλυτικά ενεργό 17e⁻ ενδιάμεσο [(en)Re(CO)₃] **ImA1'** και το ανιονικό ενδιάμεσο 18e⁻ [(en)Re(CO)₃]⁻ **ImA1''**, τα οποία αποτελούν τα αρχικά σύμπλοκα για να ξεκινήσουν τα στάδια της αντίδρασης B1' και B1'' αντίστοιχα (**Εικόνα 11**).

Σύμφωνα με την πληθυσμιακή ανάλυση NBO, τα μεταλλικά κέντρα Re των ενδιάμεσων **ImA1'** και **ImA1''** αποκτούν αρνητικό φυσικό ατομικό φορτίο -0.752 και -1.174 |e| αντιστοίχως. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα μεταλλικά κέντρα Re των ενδιάμεσων **ImA1'** και **ImA1''** είναι πυρηνόφιλα κέντρα και επομένως δεν μπορούν να προσληφθούν από πυρηνόφιλο.

Από αυτήν την άποψη, ο άμεσος συντονισμός του CO₂ (δέσμευση του CO₂) στο μεταλλικό κέντρο Re των ενδιάμεσων **ImA1'** και **ImA1''** φαίνεται να είναι εξαιρετικά απίθανος σύμφωνα με τις πειραματικές παρατηρήσεις που αναφέρθηκαν από την ομάδα Ishitani¹⁷⁹ καθώς δεν παρατηρείται καμία αντίδραση όταν προστίθεται CO₂ σε ένα διάλυμα του συμπλόκου *fac*-[Re^I(bpy)(CO)₃(DMF)]⁺, ενώ από την άλλη πλευρά παρατηρήθηκε δέσμευση του CO₂ όταν διοχετεύσαμε CO₂ σε ένα ισορροπημένο μίγμα *fac*-[Re^I(bpy)(CO)₃(DMF)]⁺ / *fac*-[Re^I(bpy)(CO)₃(OCH₂CH₂NR₂)] (bpy = 2,2' διπυριδίνη) συμπλόκων, σε διάλυμα χρησιμοποιώντας ¹H και ¹³C φασματοσκοπία NMR αποδίδοντας το σύμπλοκο *fac*-[Re^I(bpy)(CO)₃{R₂N-CH₂CH₂O-COO}], το οποίο απομονώθηκε και χαρακτηρίστηκε πλήρως.

Στο **Σχήμα 7** απεικονίζονται οι τρισδιάστατες γραφικές παραστάσεις (3D) των μετωπικών μοριακών τροχιακών (FMOs) και η κατανομή πυκνότητας spin των καταλυτικών ενδιάμεσων **ImA1'** και **ImA1''**.



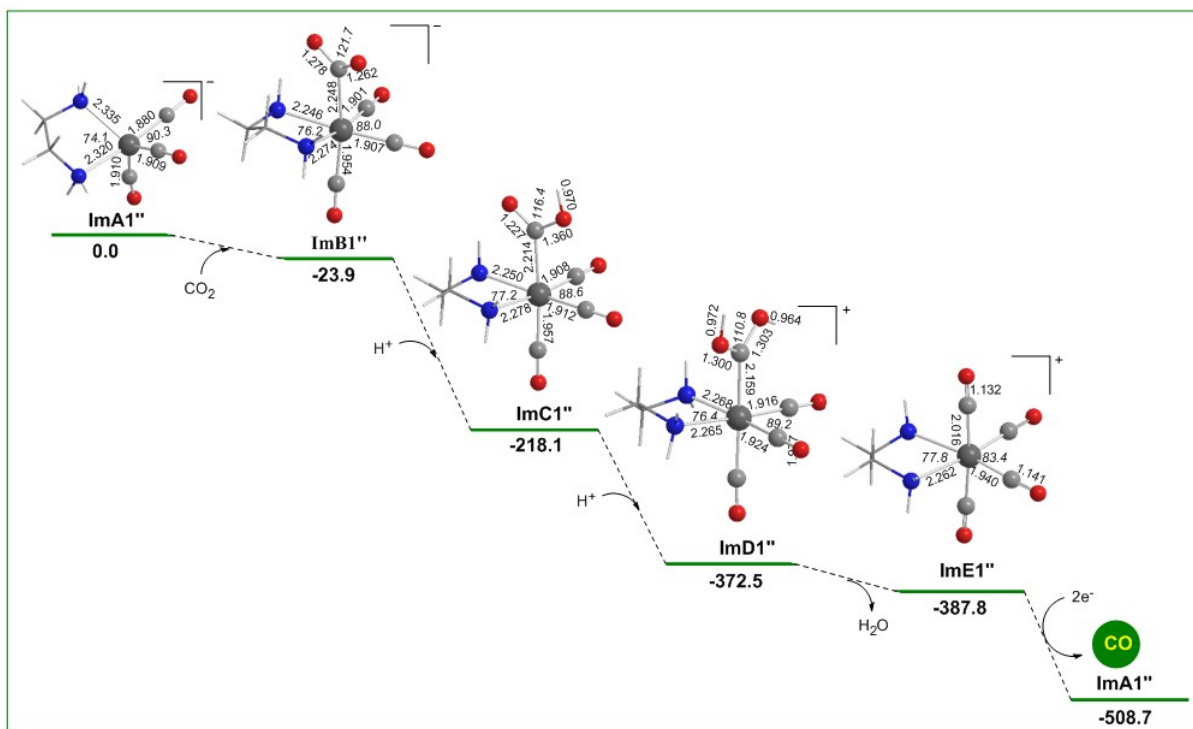
Σχήμα 7. Τρισδιάστατες γραφικές παραστάσεις (3D) των μετωπικών μοριακών τροχιακών (FMOs) και η κατανομή πυκνότητας spin των καταλυτικών ενδιάμεσων [(en)Re(CO)₃] **ImA1'** και [(en)Re(CO)₃] **ImA1''** υπολογισμένη στο επίπεδο wB97XD/Def2-TZVP σε διάλυμα DMF.

Η δέσμευση του CO₂ από το [(en)Re(CO)₃] **ImA1'** στο στάδιο της αντίδρασης B1', αποδίδοντας το [(en)Re(CO)₃(CO₂)] **ImB1'** (**Εικόνα 13**) είναι μια ελαφρώς ενδόθερμη διαδικασία (ΔG=3.1 kcal/mol), ενώ εκτιμάται ότι η ενέργεια αλληλεπίδρασης είναι 7.0 kcal mol⁻¹. Σύμφωνα με την πληθυσμιακή ανάλυση NBO, ένα μόριο CO₂ συνδέεται χαλαρά με το μεταλλικό κέντρο Re του

καταλυτικού ενδιάμεσου **ImA1'**, με τον δεσμό Re-CO₂ και έχει τιμή $WBI(Re-CO_2)$ μόλις 0.348. Να σημειωθεί ότι το μεταλλικό κέντρο Re αποκτά αρνητικό φυσικό ατομικό φορτίο -0.808 |e| και το άτομο C του συναρμοσμένου CO₂ έχει θετικό φυσικό ατομικό φορτίο 0.755 |e|. Ο πλευρικός προσανατολισμός του μορίου CO₂ στο ενδιάμεσο [(en)Re(CO)₃(CO₂)] **ImB1'** υποδεικνύει ότι οι μη ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις (διπόλου-διπόλου και ηλεκτροστατικές) κυριαρχούν στον συντονισμό του CO₂ με το καταλυτικά ενεργό ενδιάμεσο **ImA1'**.

Οι ασθενείς ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις αντικατοπτρίζονται στον δεσμό $\sigma(Re-CO_2)$ NBO, ο οποίος κατασκευάζεται από την αλληλεπίδραση του $sp^{3.52}d^{2.74}$ υβριδικού τροχιακού (48.4% p και 37.7% d- χαρακτήρας) του Re με το υβριδικό τροχιακό $sp^{2.30}$ (69.6% p-χαρακτήρας) του ατόμου δότη άνθρακα του υποκαταστάτη CO₂ και περιγράφεται ως $\sigma(Re-CO_2) = 0.605 h_{Re} + 0.797 h_C$. Η κατοχή ή ο $\sigma(Re-CO_2)$ NBO είναι 0.947 |e|.

Ακολουθούν διαδοχικές πρωτονιώσεις του συναρμοσμένου CO₂ αποδίδοντας τα ενδιάμεσα [(en)Re(CO)₃(O)C(OH)]⁺ **ImC1'** και [(en)Re(CO)₃(OH)C(OH)]²⁺ **ImD1'** τα οποία είναι εξώθερμες διαδικασίες και οι εκτιμώμενες τιμές ΔG είναι -152.9 και -134.6 kcal/mol αντίστοιχα. Το **ImD1'** απελευθερώνει H₂O δίνοντας το δικατιονικό σύμπλοκο [Re(en)(CO)₄]²⁺ **ImE1'**, το οποίο κατά την αναγωγή 2e⁻ απελευθερώνει το επιθυμητό προϊόν CO ενώ παράλληλα αναγεννάτε το καταλυτικά ενεργό ενδιάμεσο **ImA1'**.



Εικόνα 13. Γεωμετρία και ελεύθερη ενέργεια, ΔG (σε kcal/mol), προφίλ αντίδρασης για το στάδιο B1'' της αναγωγής του $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}$ που καταλύεται από τον καταλύτη **1** και υπολογίστηκε στο επίπεδο wB97XD/Def2-TZVP σε διάλυμα DMF.

Στο στάδιο της αντίδρασης B1'' (**Εικόνα 13**) η δέσμευση του CO_2 από το $[(\text{en})\text{Re}(\text{CO})_3]^-$ **ImA1''** δίνοντας το $[(\text{en})\text{Re}(\text{CO})_3(\text{CO}_2)]^-$ **ImB1''** είναι μια εξώθερμη διαδικασία ($\Delta G = -23.9$ kcal/mol), ενδεικτική για τις ισχυρότερες μη ομοιοπολικές και ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ **ImA1''** και CO_2 (με ενέργεια αλληλεπίδρασης 23.9 kcal/mol). Η πληθυσμιακή ανάλυση NBO αποκάλυψε ότι ένα μόριο CO_2 συντονίζεται με το μεταλλικό κέντρο Re του καταλυτικά ενεργού ενδιάμεσου **ImA1''**, σχηματίζοντας έναν ισχυρό σχεδόν απλό δεσμό Re- CO_2 με δείκτη WBI (Re- CO_2) 0.755. Το μεταλλικό κέντρο Re αποκτά αρνητικό φυσικό ατομικό φορτίο -1.016 |e| και το άτομο C του συναρμοσμένου CO_2 αποκτά θετικό φυσικό ατομικό φορτίο 0.631 |e|.

Το ομοιοπολικό στοιχείο του δεσμού Re – CO_2 παρουσιάζεται από το δεσμό $\sigma(\text{Re} - \text{CO}_2)$ NBO και το οποίο κατασκευάστηκε από την αλληλεπίδραση του $\text{sp}^{2.83}\text{d}^{2.52}$ υβριδικού τροχιακού (44.5% p και 39.7% d- χαρακτήρας) του Re με το υβριδικό τροχιακό $\text{sp}^{1.62}$ (61.8% p-χαρακτήρας) του ατόμου δότη άνθρακα του υποκαταστάτη CO_2 και περιγράφεται ως $\sigma(\text{Re} - \text{C}) = 0.614 h_{\text{Re}} + 0.789 h_{\text{C}}$. Η κατοχή ή ο $\sigma(\text{Re} - \text{C})$ NBO είναι 0.947 |e|.

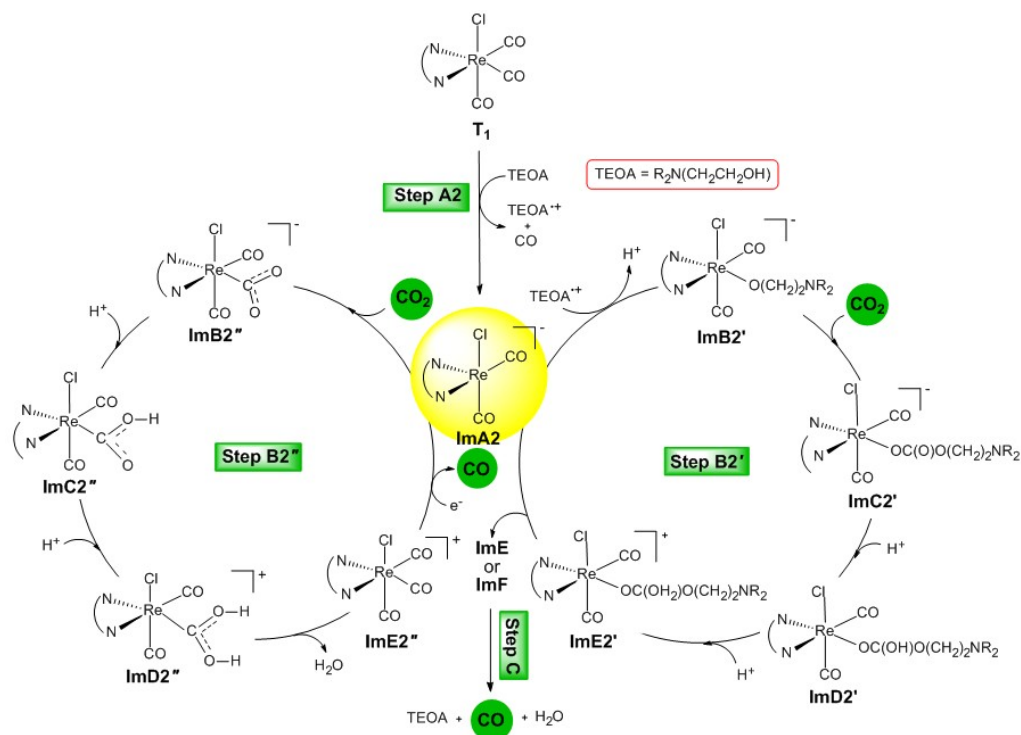
Ακολουθούν διαδοχικές πρωτονιώσεις του συναρμοσμένου CO₂ που αποδίδουν [(en)Re(CO)₃(O)C(OH)] **ImC1''** και [(en)Re(CO)₃(OH)C(OH)]⁺ **ImD1''** και είναι εξώθερμες διαδικασίες με εκτιμώμενη τιμή ΔG= -194.2 και -154.4 kcal/mol αντίστοιχα. Το **ImD1''** απελευθερώνει H₂O, μέσω εξώθερμης διαδικασίας (ΔG = -15.3 kcal/mol), δίνοντας το κατιονικό σύμπλοκο [Re(en)(CO)₄]²⁺ **ImE''**, το οποίο κατά την αναγωγή 2e⁻ απελευθερώνει το επιθυμητό προϊόν CO ενώ παράλληλα αναγεννάτε το καταλυτικά ενεργό ενδιάμεσο **ImA1''**.

Συνοψίζοντας τα στάδια αντίδρασης B1' και B1'' ευνοούνται λιγότερο από το στάδιο αντίδρασης B1 εξαιτίας της μεγαλύτερης κατανάλωσης ενέργειας που απαιτείται για την απελευθέρωση του επιθυμητού προϊόντος CO από το κατιονικό σύμπλοκο [Re(en)(CO)₄]⁺ με την αναγωγή 2e⁻. Επιπλέον η εισαγωγή του CO₂ είναι πιο εφικτή από ότι η δέσμευση του CO₂ απεικονίζοντας έτσι τον κρίσιμο ρόλο του θυσιαζόμενου δότη ηλεκτρονίων TEOA, στην φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO₂ → CO η οποία καταλύεται από το σύμπλοκο **1**.

3.1.8 Στάδιο αντίδρασης B2

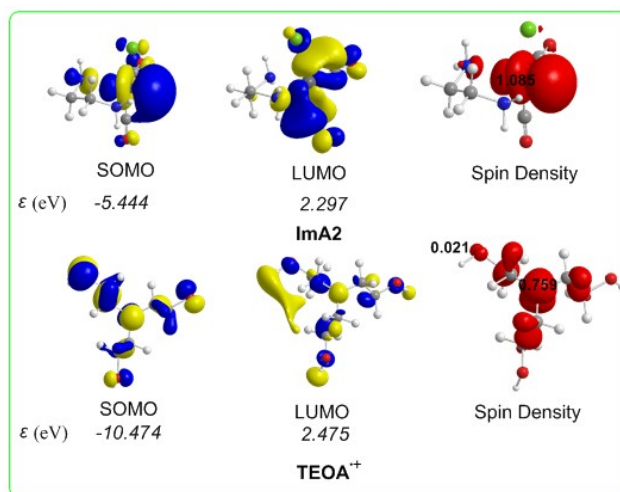
Το στάδιο της αντίδρασης B2 ξεκινάει με το ενδιάμεσο [(en)(CO)₂ReCl]⁻, **ImA2** το οποίο προέκυψε μετά από απομάκρυνση ενός από τους ισημερινούς υποκαταστάτες CO της τριπλής διεγερμένης κατάστασης T₁ (βήμα A2). Αξίζει να σημειωθεί ότι ο Jean-Marie Lehn και οι συνεργάτες του¹⁴⁴ έδειξαν, σε ένα σύνολο πειραμάτων που έκαναν τα οποία αφορούσαν την ανταλλαγή καρβονυλικού υποκαταστάτη στο *fac*-[Re(bpy)(CO)₃Cl], ότι η αναγωγική απόσβεση της διεγερμένης κατάστασης του συμπλόκου [Re(bpy)(CO)₃Cl] από τριτοταγείς αμίνες δίνει το ασταθές ενδιάμεσο [Re(bpy)(CO)₂Cl] κατά την απομάκρυνση ενός υποκαταστάτη CO.

Δύο πιθανοί καταλυτικοί κύκλοι που ακολουθούν τα στάδια αντίδρασης B2' και B2'' έχουν διερευνηθεί διεξοδικά. Τα στάδια της αντίδρασης για τη φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO₂ → CO που καταλύονται από το ενδιάμεσο [(en)(CO)₂ReCl]⁻, **ImA2** απεικονίζονται σχηματικά στην **Εικόνα 14**.



Εικόνα 14. Προτεινόμενοι καταλυτικοί κύκλοι για τα στάδια B2' και B2'' που υπολογίστηκαν στο επίπεδο wB97XD/Def2-TZVP σε διάλυμα DMF.

Το **Σχήμα 8** παρουσιάζει τις τρισδιάστατες γραφικές παραστάσεις (3D) των μετωπικών μοριακών τροχιακών (FMOs) και την κατανομή πυκνότητας σπιν των ενδιάμεσων **ImA2** και **TEOA^{•+}**.



Σχήμα 8. Τρισδιάστατες γραφικές παραστάσεις των μετωπικών μοριακών τροχιακών (FMOs) και κατανομή πυκνότητας σπιν των ενδιάμεσων **ImA2** και **TEOA^{•+}** υπολογισμένα στο επίπεδο θεωρίας wB97XD/Def2-TZVP.

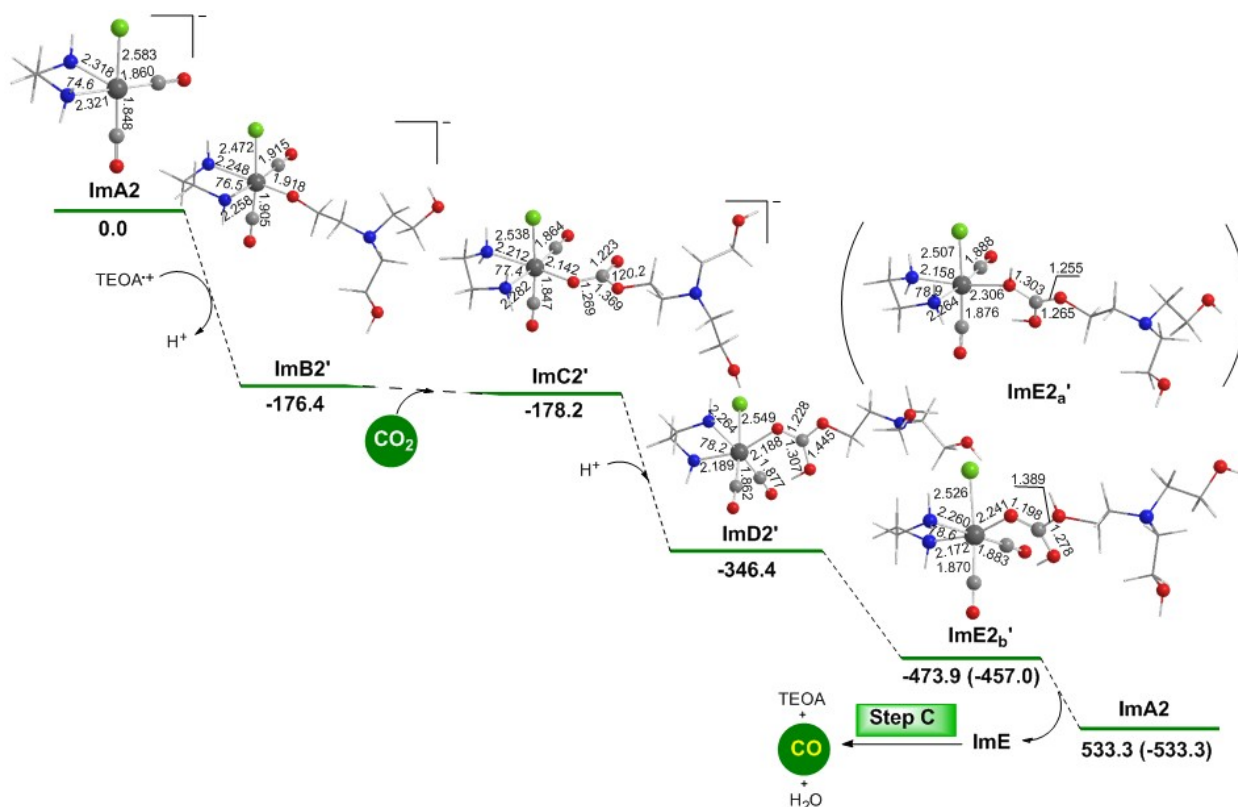
Το SOMO του $[(en)(CO)_2ReCl]^-$ **ImA2** αποτελείται κυρίως από 84.8 % Re $sp_zd_{z^2}$ υβριδισμένα τροχιακά, ενώ το LUMO αποτελείται από 72.0 % Re pd υβριδισμένα τροχιακά και 8.3 % 2p ατομικά τροχιακά του ατόμου του άνθρακα C του υποκαταστάτη CO σε trans θέση προς τον υποκαταστάτη χλωρίου. Η πυκνότητα σπιν είναι 1.085 |e| και εντοπίζεται στο κεντρικό μέταλλο Re. Σύμφωνα με την πληθυσμιακή ανάλυση NBO, το μεταλλικό κέντρο Re αποκτά αρνητικό φυσικό ατομικό φορτίο $-0.552 |e|$.

Το SOMO της **TEOA**^{•+} εντοπίζεται κυρίως σε μία από τις αλκυλομάδες CH_2CH_2OH (50.0 %) και κυρίως στο άτομο του O (32.5 %) και στο άτομο του αζώτου N (16.5 %) της TEOA. Τόσο η φύση των μετωπικών μοριακών τροχιακών (FMOs) όσο και το αρνητικό φυσικό ατομικό φορτίο του μεταλλικού κέντρου Re δεν μπορούσαν να υποστηρίξουν τις ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις με τον υποκαταστάτη CO_2 . Έτσι η δέσμευση CO_2 από το $[(en)(CO)_2ReCl]^-$ **ImA2** μπορεί να υποστηριχθεί κυρίως από μη ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις. Πράγματι, η ενέργεια αλληλεπίδρασης για τη συσχέτιση **ImA2**... CO_2 είναι μόλις 4.0 kcal/mol που υπολογίζεται σύμφωνα με το υπολογιστικό πρωτόκολλο wB97XD/Def2-TZVP/PCM.

Ωστόσο, η φύση των μετωπικών μοριακών τροχιακών (FMOs) των **ImA2** και **TEOA**^{•+} επιτρέπει αλληλεπιδράσεις μεταξύ $SOMO_{ImA2} - SOMO_{TEOA}^{\bullet+}$ που οδήγησαν στο ομοιοπολικό στοιχείο του δεσμού ImA2 – TEOA κατά το σχηματισμό ενός δεσμού $\sigma(Re - OCH_2CH_2NR_2)$ NBO.

3.1.9 Στάδιο αντίδρασης B2': Εισαγωγή του CO_2

Οι γεωμετρίες και τα ενεργειακά προφίλ που υπολογίστηκαν για το στάδιο B2' φαίνονται στην **Εικόνα 15**.

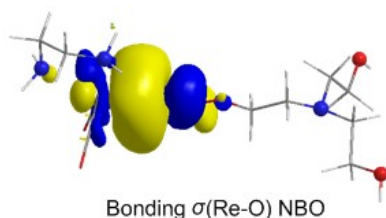


Εικόνα 15. Γεωμετρία και ελεύθερη ενέργεια, ΔG (σε kcal/mol), προφίλ αντίδρασης για το στάδιο B2' της αναγωγής του $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}$ που καταλύεται από το ενεργό καταλυτικό ενδιάμεσο $[(\text{en})(\text{CO})_2\text{ReCl}]^-$, **ImA2** και υπολογίστηκε στο επίπεδο wB97XD/Def2-TZVP σε διάλυμα DMF.

Μελέτη της **Εικόνας 15** δείχνει ότι η ρίζα $\text{R}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}^\bullet$ συντονίζεται στο μεταλλικό κέντρο Re του καταλυτικά ενεργού ενδιαμέσου $[(\text{en})(\text{CO})_2\text{ReCl}]^-$ **ImA2** που διαθέτει μια κενή θέση συντονισμού, αποδίδοντας το $[(\text{en})(\text{CO})_2\text{ReCl}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NR}_2)]^-$ **ImB2'**. Η αλληλεπίδραση του $\text{R}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}^\bullet$ με το **ImA2** είναι μια εξώθερμη αντίδραση ($\Delta G = -176.4$ kcal/mol). Η πληθυσμιακή ανάλυση NBO του $[(\text{en})(\text{CO})_2\text{ReCl}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NR}_2)]^-$ **ImB2'** αποκάλυψε ότι το ενδιάμεσο $\text{R}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}^\bullet$ συντονίζεται στο κέντρο του μετάλλου Re του **ImA2** σχηματίζοντας έναν δεσμό $\text{Re}-\text{OCCH}_2\text{CH}_2\text{NR}_2$ με δείκτη $WBI(\text{Re}-\text{O})$ 0.604. Το ομοιοπολικό στοιχείο του δεσμού $\text{Re}-\text{O}$ περιγράφεται από τον δεσμό $\sigma(\text{Re}-\text{O})$ NBO, με κατοχή 1.929 |e|. Το $\sigma(\text{Re}-\text{O})$ NBO προκύπτει από την αλληλεπίδραση των υβριδισμένων τροχιακών $\text{sp}^{2.89}\text{d}^{4.15}$ (35.8% p και 51.4% d-χαρακτήρας) του Re με ένα υβριδισμένο τροχιακό $\text{sp}^{2.16}$ (68.3 % p-χαρακτήρας) του δότη O του υποκαταστάτη $\text{R}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}^\bullet$ και περιγράφεται ως $\sigma(\text{Re}-\text{O}) = 0.399 h_{\text{Re}} + 0.917 h_{\text{O}}$.

Το άτομο O του συναρμοσμένου υποκαταστάτη $R_2N-CH_2CH_2O$ αποκτά αρνητικό φυσικό ατομικό φορτίο $-0.759 |e|$ ενδεικτικό ενός ανιονικού υποκαταστάτη $R_2N-CH_2CH_2O^-$. Το μεταλλικό κέντρο του Re στο $[(en)(CO)_2ReCl(OCH_2CH_2NR_2)]^-$ **ImB2'** αποκτά επίσης αρνητικό φυσικό ατομικό φορτίο $-0.249 |e|$.

Η εισαγωγή ενός μορίου CO_2 στο δεσμό $Re-OCH_2CH_2NR_2$ μετατρέπει τον υποκαταστάτη $OCH_2CH_2NR_2$ σε $OC(O)OCH_2CH_2NR_2$ δίνοντας το $[(en)(CO)_2ReCl(OC(O)OCH_2CH_2NR_2)]^-$ **ImC2'**. Η διαδικασία εισαγωγής είναι ελαφρώς εξώθερμη ($\Delta G = -1.8$ kcal/mol). Ο δεσμός συντονισμού $Re-OC(O)OCH_2CH_2NR_2$ είναι ένας σχετικά ασθενής δοτικός δεσμός $Re - O$ με $WBI(Re - O)$ 0.485 που περιγράφεται από το δεσμό $\sigma(Re-O)$ NBO όπως φαίνεται στο **Σχήμα 9** με πληρότητα 1.934 $|e|$.



Σχήμα 9. Τρισδιάστατη γραφική παράσταση του δεσμού $\sigma(Re-O)$ NBO του **ImC2'** που υπολογίζεται στο επίπεδο θεωρίας wB97XD/Def2-TZVP.

Ο δεσμός $\sigma(Re-O)$ NBO κατασκευάζεται από την αλληλεπίδραση των υβριδισμένων τροχιακών $sp^{3.00}d^{3.39}$ (40.5% p και 45.7% d χαρακτήρας) του Re με ένα υβριδισμένο τροχιακό $sp^{1.73}$ (63.3% p-χαρακτήρας) του O άτομο δότη του υποκαταστάτη $R_2N-CH_2CH_2OC(O)O$ και περιγράφεται ως $\sigma(Re - O) = 0.364 h_{Re} + 0.931 h_O$.

Τα ανθρακικά οξυγόνα του συναρμοσμένου υποκαταστάτη $R_2N - CH_2CH_2OC(O)O$ που αποκτούν αρνητικά φυσικά ατομικά φορτία -0.744 , -0.666 και $-0.526 |e|$ είναι ευαίσθητα σε πρωτονίωση και ιδιαίτερα τα καρβοξυλικά οξυγόνα που παράγουν τα μονο-**ImD2'** και δι-πρωτονωμένα **ImE2a'** ή **ImE2b'** ενδιάμεσα. Τα **ImE2a'** και **ImE2b'** διαφέρουν στις θέσεις πρωτονίωσης του συναρμοσμένου υποκαταστάτη $R_2N - CH_2CH_2OC(O)O$. Οι διαδοχικές πρωτονιώσεις είναι ισχυρά εξώθερμες και οι εκτιμώμενες τιμές ΔG είναι -168.2 kcal/mol και -127.5 (-110.6) kcal/mol. Τα δύο ενδιάμεσα **ImE2a'** και **ImE2b'** είναι ασταθή transient species

που απελευθερώνουν απευθείας τα κατιονικά διπρωτονιωμένα $[R_2NCH_2CH_2OC(OH)_2]$, **ImE**, ενδιάμεσα και αναγεννούν το καταλυτικά ενεργό ενδιάμεσο $[(en)(CO)_2ReCl]^-$ **ImA2**. Το $[R_2NCH_2CH_2OC(OH)_2]$ **ImE** στην συνέχεια συμμετέχει στο στάδιο αντίδρασης C (Εικόνα 5) παρέχοντας το επιθυμητό προϊόν CO.

3.1.10 Στάδιο αντίδρασης B2'': Δέσμευση του CO₂

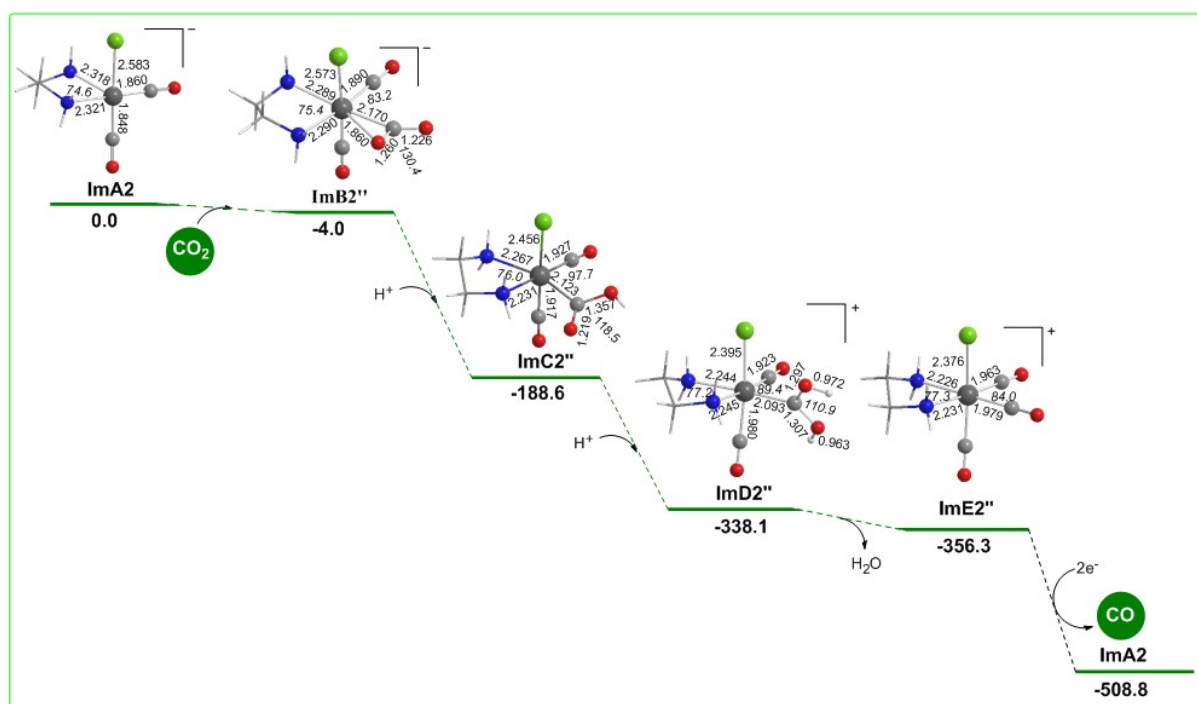
Οι γεωμετρίες και τα ενεργειακά προφίλ που υπολογίστηκαν για το στάδιο B2'' φαίνονται στην Εικόνα 16. Η δέσμευση του CO₂ από το $[(en)Re(CO)_2Cl]^-$ **ImA2** στο στάδιο της αντίδρασης B2'' αποδίδοντας το $[(en)Re(CO)_2Cl(CO_2)]^-$ **ImB2''** είναι μία ελαφρώς εξώθερμη διαδικασία (-4.0 kcal/mol) και επιτυγχάνεται με την πυρηνόφιλη προσβολή του ηλεκτρονιόφιλου ατόμου άνθρακα του CO₂, καθώς το μεταλλικό κέντρο Re αποκτά αρνητικό φυσικό ατομικό φορτίο -0.507 |e| και το άτομο C του συναρμοσμένου CO₂ ένα θετικό φυσικό ατομικό φορτίο 0.737 |e|.

Η πληθυσμιακή ανάλυση NBO του $[(en)Re(CO)_2Cl(CO_2)]^-$ **ImB2''** αποκάλυψε ότι το μόριο CO₂ συντονίζεται στο μεταλλικό κέντρο Re του καταλυτικού είδους $[(en)Re(CO)_2Cl]^-$ **ImA2**, σχηματίζοντας έναν δεσμό Re – CO₂ με δείκτη *WBI* (Re – CO₂) 0.634. Το ομοιοπολικό στοιχείο του δεσμού Re–CO₂ περιγράφεται από τους δεσμούς $\sigma^a(Re - CO_2)$ και $\sigma^b(Re - CO_2)$ NBO. Το $\sigma^a(Re - CO_2)$ NBO, με κατοχή 0.920 |e|, προκύπτει από την αλληλεπίδραση $sp^{2.47} d^{2.27}$ υβριδισμένων τροχιακών (42.9 % p και 39.4 % d-χαρακτήρας) του Re με ένα υβριδισμένο τροχιακό $sp^{1.79}$ (64.1 % p-χαρακτήρας) του ατόμου δότη άνθρακα του υποκαταστάτη CO₂ και περιγράφεται ως $\sigma(Re - CO_2) = 0.610 h_{Re} + 0.792 h_C$.

Το $\sigma^b(Re - CO_2)$ NBO, με κατοχή 0.767 |e|, προκύπτει από την αλληλεπίδραση των υβριδισμένων τροχιακών $sp^{4.25} d^{3.94}$ (46.2 % p και 42.8 % d-χαρακτήρας) του Re με ένα υβριδισμένο τροχιακό $sp^{1.96}$ (66.2 % p-χαρακτήρας) του ατόμου δότη άνθρακα του υποκαταστάτη CO₂ και περιγράφεται ως $\sigma^b(Re - CO_2) = 0.679 h_{Re} + 0.735 h_C$. Τα άτομα O του συναρμοσμένου υποκαταστάτη C(O)O που αποκτούν αρνητικά φυσικά ατομικά φορτία -0.646 και -0.746 |e| είναι ευαίσθητα σε πρωτονίωση. Η πρώτη και η δεύτερη πρωτονίωση μετασχηματίζουν τον συντονισμένο υποκαταστάτη C(O)O σε C(O)OH και C(OH)OH, αποδίδοντας τα ενδιάμεσα

$[(\text{en})\text{Re}(\text{CO})_2\text{Cl}(\text{O})\text{C}(\text{OH})]$ **ImC2''** και $[(\text{en})\text{Re}(\text{CO})_2\text{Cl}(\text{OH})\text{C}(\text{OH})]^+$ **ImD2''** αντίστοιχα, τα οποία είναι ισχυρά εξώθερμες αντιδράσεις, με τις εκτιμώμενες τιμές ΔG να είναι -184.6 και -149.5 kcal/mol.

Το $[(\text{en})\text{Re}(\text{CO})_2\text{Cl}(\text{OH})\text{C}(\text{OH})]^+$ **ImD2''** είναι ένα πολύ δραστικό ενδιάμεσο που αποσυντίθεται απευθείας για να δώσει H_2O και το **ImE2''**, διαμορφωμένο ως σύμπλοκο του $[\text{Re}(\text{en})(\text{CO})_3\text{Cl}]^+$ το οποίο με αναγωγή $2e^-$ απελευθερώνει το επιθυμητό προϊόν CO και αναγεννά το αρχικό σύμπλοκο $[(\text{en})\text{Re}(\text{CO})_2\text{Cl}]^-$ **ImA2**. Τα δύο ηλεκτρόνια παρέχονται από τον θυσιαζόμενο δότη ηλεκτρονίων TEOA. Να σημειωθεί ότι ο προτεινόμενος καταλυτικός κύκλος για το στάδιο B2'' είναι ακριβώς ο ίδιος με έναν πιθανό καταλυτικό κύκλο για τη φωτοκαταλυτική αναγωγή του $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}$ ο οποίος καταλύεται από το καταλυτικό ενδιάμεσο $[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_2\text{Cl}]$ που δημιουργείται από την απώλεια ενός CO υποκαταστάτη από την αναγμένη μορφή του συμπλόκου $[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}]$ που προτάθηκε από τον Lehn και τους συνεργάτες του.¹⁴⁵



Εικόνα 16. Γεωμετρία και ελεύθερη ενέργεια, ΔG (σε kcal/mol), προφίλ αντίδρασης για το στάδιο B2'' της αναγωγής του $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}$ που καταλύεται από το ενεργό καταλυτικό ενδιάμεσο $[(\text{en})(\text{CO})_2\text{ReCl}]^-$, **ImA2** και υπολογίστηκε στο επίπεδο wB97XD/Def2-TZVP σε διάλυμα DMF.

Συνοπτικά, τα ενεργειακά προφίλ για τα στάδια της αντίδρασης B2' και B2'' υποδηλώνουν ότι και τα δύο μονοπάτια θα προχωρούσαν παράλληλα, αλλά το στάδιο εισαγωγής του CO₂ θα πρέπει να είναι πιο ευνοϊκό από το στάδιο δέσμευσης CO₂, δεδομένου ότι στο τελευταίο η δέσμευση του CO₂ από το καταλυτικό ενδιάμεσο [(en)(CO)₂ReCl]⁻ **ImA2** είναι δύσκολη και η απελευθέρωση CO από το κατιονικό ενδιάμεσο [(en)Re(CO)₃Cl]⁺, **ImE2''** θα πρέπει να υπόκειται σε αναγωγή 2e⁻, γεγονός που απαιτεί μεγαλύτερη κατανάλωση ενέργειας.

**3.2 ΜΕΛΕΤΗ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΥ
ΚΥΚΛΟΥ ΑΝΑΓΩΓΗΣ ΤΟΥ CO₂ ΣΕ CO ΜΕ
ΧΡΗΣΗ ΟΚΤΑΕΔΡΙΚΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ
ΤΟΥ Ru(II) ΚΑΙ Os(II)**

3.2.1 Ανάλυση αποτελεσμάτων καταλυτικού κύκλου χρησιμοποιώντας οκταεδρικά σύμπλοκα Ru(II) και Os(II)

Λαμβάνοντας υπόψη την έλλειψη θεωρητικών μελετών φωτοκαταλυτικής μετατροπής του CO₂ σε CO από σύμπλοκα Ru ή Os, επιχειρήσαμε μια θεωρητική μελέτη, μέσω υπολογισμών ηλεκτρονικής δομής DFT/TDDFT, προκειμένου να οριοθετήσουμε τις μηχανιστικές λεπτομέρειες της φωτοκαταλυτικής μετατροπής του CO₂ σε CO με απλά οκταεδρικά σύμπλοκα Ru(II) και Os(II) του γενικού τύπου [(en)M(CO)₃Cl] **1** και **2** (όπου en = αιθυλενοδιαμίνη, M = Ru, Os) παρουσία τριαιθανολαμίνης (TEOA), R₃N (R = -CH₂CH₂OH). Επιπλέον, μελετήσαμε την επίδραση του διαλύτη στους μηχανισμούς αντίδρασης, κατά τη διεξαγωγή των υπολογισμών μας στον μη πολικό διαλύτη DCM καθώς και στον πολικό διαλύτη DMF.

Οι δύο υπό διερεύνηση πιθανοί μηχανισμοί που μελετήσαμε, είναι οι ακόλουθοι: α) Η αναγωγή του CO₂ σε CO, σύμφωνα με τις πειραματικές μελέτες του Ishitani και των συνεργατών του,¹⁷⁹ σε ανάλογα σύμπλοκα του Re(I), όπου η TEOA θεωρείται ότι δρα, όχι μόνο ως «θυσιαζόμενος δότης ηλεκτρονίων», αλλά και ως υποκαταστάτης, ο οποίος συντονίζεται με το μεταλλικό κέντρο M (M = Ru, Os) του πολύ δραστικού 17e⁻ ενδιάμεσου, ικανού να δεσμεύσει στην συνέχεια το CO₂ και β) ένας πιο συμβατικός μηχανισμός όπου το 17e⁻ ενδιάμεσο, μετά από αναγωγή, δεσμεύει απευθείας το CO₂, για να σχηματίσει το [(en)M(CO)₃(η¹-CO₂)] ενδιάμεσο (η¹-CO₂ προϊόν προσθήκης).⁷ Και οι δύο πιθανές διαδρομές που μελετήθηκαν, ξεκινούν με το «πραγματικό» 17e⁻, καταλυτικά ενεργό ενδιάμεσο, [(en)M(CO)₃]⁺, **ImA** το οποίο παράγεται μετά την αναγωγική απόσβεση που υφίσταται η πρώτη τριπλή διεγερμένη κατάσταση, T₁ από την TEOA, η οποία δρα ως θυσιαζόμενος δότης ηλεκτρονίων.

Στην πρώτη πιθανή διαδρομή, αρχικά η ανιονική TEOA⁻ συνδέεται με το μεταλλικό κέντρο του καταλυτικά ενεργού ενδιάμεσου [(en)M(CO)₃]⁺, **ImA** και στην συνέχεια ένα μόριο CO₂ εισέρχεται στον δεσμό M-OCH₂CH₂NR₂. Το τελευταίο μετά από διαδοχικές πρωτονιώσεις απελευθερώνει το ενδιάμεσο [R₂NCH₂CH₂OC(O)(OH)] **ImD**, το οποίο ξεκινά έναν νέο και τελικό καταλυτικό κύκλο, σχηματίζοντας το επιθυμητό CO και H₂O ενώ αναγεννάται και η TEOA.

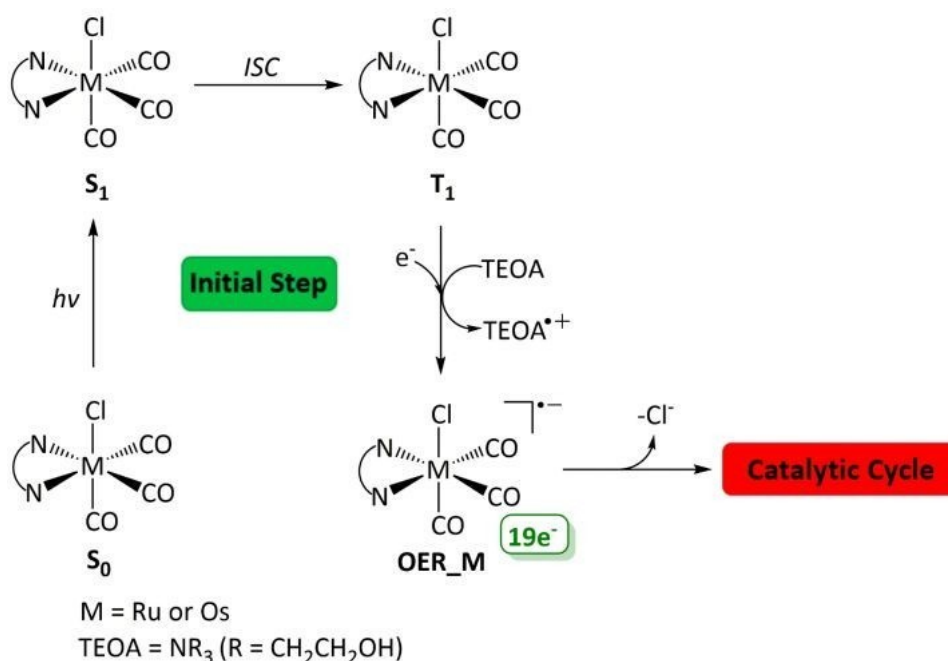
Στη δεύτερη πιθανή διαδρομή, το «πραγματικό» 17e⁻, καταλυτικά ενεργό ενδιάμεσο, [(en)M(CO)₃]⁺, **ImA** δεσμεύει ένα μόριο CO₂, σχηματίζοντας ένα σύμπλοκο η¹-CO₂. Με δύο διαδοχικές πρωτονιώσεις και αναγωγές (2H⁺/2e⁻) με χρήση TEOA, λαμβάνεται το επιθυμητό προϊόν CO ενώ παράλληλα αναγεννάται το καταλυτικά ενεργό ενδιάμεσο [(en)M(CO)₃]⁺, **ImA**.

Η φύση του δότη πρωτονίων επηρεάζει το προφίλ αντίδρασης και των δύο μηχανισμών. Και οι δύο πιθανές διαδρομές βρέθηκαν να είναι ισχυρά εξώθερμες διαδικασίες με τη δεύτερη να ευνοείται ελαφρώς κινητικά έναντι της πρώτης. Η πρώτη διαδρομή καλείται να ξεπεράσει ένα φράγμα ενεργοποίησης περίπου 38 kcal/mol ενώ στη δεύτερη το φράγμα ενεργοποίησης ήταν 47 kcal/mol. Τέλος, δεδομένου ότι η φωτοδιέγερση και η αναγωγική απόσβεση της T₁ κατάστασης είναι κοινές και στις δύο διαδρομές, εξετάσαμε εκτεταμένα τις φωτοφυσικές ιδιότητες των συμπλόκων [(en)M(CO)₃Cl] καθώς και την ηλεκτροχημεία, το δυναμικό αναγωγής $E_{red}^{0*\ddot{O}}$ της διεγερμένης κατάστασης T₁. Τα σύμπλοκα [(en)M(CO)₃Cl] απορροφούν κυρίως στην περιοχή της υπεριώδους ακτινοβολίας και όχι στην ορατή περιοχή ενώ το απόλυτο δυναμικό $E_{red}^{0*\ddot{O}}$ κυμαίνεται μεταξύ 6.4 – 0.9 eV.

Ας ξεκινήσουμε, ωστόσο, με την υπολογιστική μελέτη του αρχικού σταδίου της αντίδρασης, το οποίο είναι κοινό και στους δύο πιθανούς μηχανισμούς αντίδρασης που εξετάζονται. Πιο συγκεκριμένα το αρχικό στάδιο της αντίδρασης περιλαμβάνει την φωτοδιέγερση και στην συνέχεια την αναγωγική απόσβεση του αρχικού φωτοκαταλύτη (ή προκαταλύτη).

3.2.2 Αρχικό στάδιο της αντίδρασης

Το αρχικό στάδιο της φωτοκαταλυτικής αναγωγής του CO₂ σε CO από σύμπλοκα με γενικό τύπο [(en)M(CO)₃Cl] **1** και **2** (όπου en = αιθυλενοδιαμίνη, M: Ru, Os), απεικονίζεται παρακάτω στην **Εικόνα 17**.



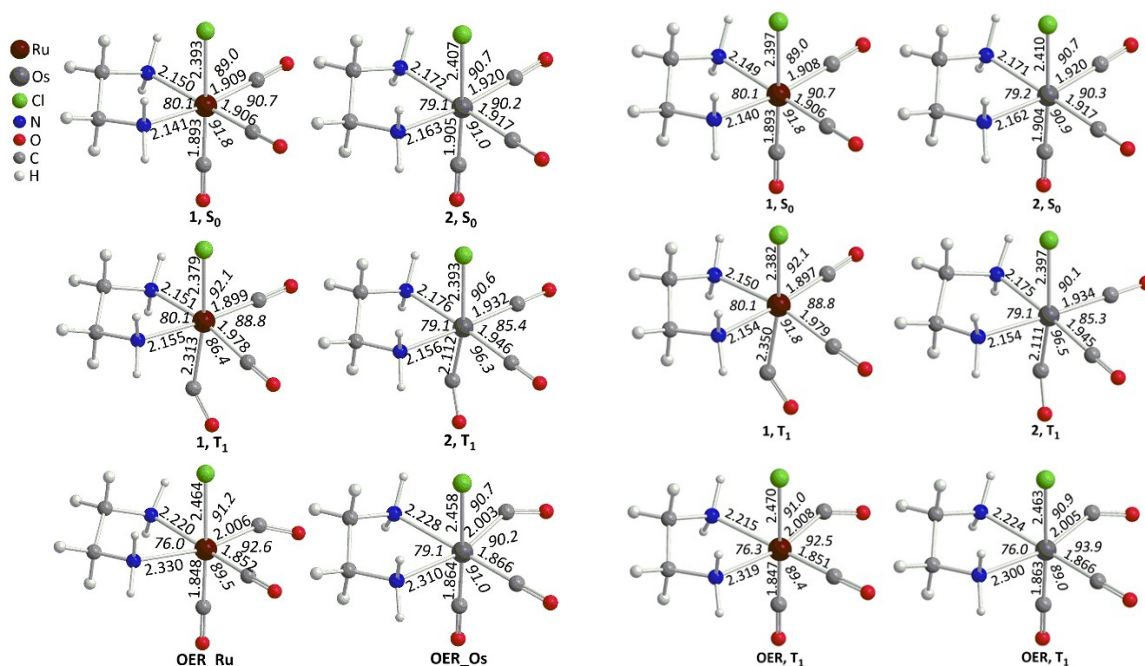
Εικόνα 17. Αρχικό στάδιο της φωτοκαταλυτικής αναγωγής του CO₂ σε CO από τα σύμπλοκα [(en)M(CO)₃Cl] **1** και **2**.

Στο αρχικό στάδιο, τα σύμπλοκα [(en)M(CO)₃Cl] **1** και **2**, υπό την επίδραση ηλιακής ακτινοβολίας, διεγείρονται από την θεμελιώδη κατάσταση S₀ στην πρώτη διεγερμένη τους κατάσταση, την S₁. Κατόπιν λόγω του γεγονότος ότι το μέταλλο Ru ή Os ανήκει στην δεύτερη ή τρίτη σειρά των στοιχείων μετάπτωσης, είναι δυνατή η σπιν απαγορευμένη μετάβαση από την S₁ στην T₁. Στην συνέχεια μέσω διασυστημικής διασταύρωσης (ISC, Intersystem Crossing) μεταβαίνουν από την S₁ στην πρώτη τριπλή διεγερμένη κατάστασή τους, την T₁. Τέλος, τα σύμπλοκα [(en)M(CO)₃Cl] στην T₁ κατάσταση, ανάγονται προσλαμβάνουν ένα e⁻ από την TEOA, αποτρέποντας την μεταφορά ηλεκτρονίου προς τα πίσω, σχηματίζοντας το 19 e⁻ σύμπλοκο [(en)M(CO)₃Cl]⁻ (OER, One Electron Reduced), **OER_M**. Φαίνεται ότι η μεταφορά ενός ηλεκτρονίου από την TEOA στην κατάσταση T₁ του συμπλόκου **1** και **2**, προάγει τη διάσπαση του δεσμού M-Cl, από το αναγμένο 19e⁻ transient species **OER_M**, το οποίο αποδίδει το πολύ δραστικό

17e⁻ ενδιάμεσο [(en)M(CO)₃], **ImA_M**. Η TEOA (R₃N, R= CH₂CH₂OH, τριαιθανολαμίνη) αποτελεί τον λεγόμενο "μαγικό" θυσιαζόμενο δότη ηλεκτρονίων.¹⁷⁹

Οι βελτιστοποιημένες γεωμετρίες όλων των συμπλόκων σε διαλύτη DCM, που εμπλέκονται στο αρχικό στάδιο της αναγωγής του CO₂ σε CO από τα σύμπλοκα [(en)Ru(CO)₃Cl], **1** και [(en)Os(CO)₃Cl], **2** απεικονίζονται αριστερά στην **Εικόνα 18** ενώ αυτά σε διαλύτη DMF δίνονται στο δεξιό μέρος της **Εικόνας 18**. Η μελέτη της **Εικόνας 18** αποκαλύπτει ότι οι δομικές παράμετροι (μήκη δεσμών και γωνίες) των συμπλόκων **1** και **2** στην βασική τους κατάσταση S₀ δεν επηρεάζονται και πρακτικά παραμένουν ίδιες είτε στον μη πολικό διαλύτη DCM είτε στον πολικό διαλύτη DMF. Το ίδιο ισχύει επίσης για τα σύμπλοκα **1** και **2** στην T₁ κατάστασή τους.

Κατά τη διέγερση από την S₀ στην T₁ κατάσταση, παρατηρείται ότι η πιο εντυπωσιακή δομική αλλαγή είναι για τον αξονικό υποκαταστάτη CO. Παρατηρείται ότι ο δεσμός Ru-CO επιμηκύνεται σημαντικά κατά 0.2 – 0.4 Å ενώ η γωνία δεσμού <Ru-C-O απομακρύνεται από τη γραμμικότητα (των 180°) έως και 47°. Επίσης, παρατηρείται και μια μικρή μεταβολή των δεσμών Ru-CO των ισημερινών υποκαταστατών CO στην περιοχή 0.01 – 0.07 Å ενώ η αλλαγή των γωνιών δεσμών <CO_{ax}-Ru-CO_{ax} και <CO_{ax}-Ru-CO_{eq} είναι στην περιοχή 1.9 – 5.4°.



Εικόνα 18. Βελτιστοποιημένες γεωμετρίες των **1** και **2** στις καταστάσεις S_0 και T_1 καθώς και τα αντίστοιχα ενδιάμεσα **OER** τόσο σε διαλύτη DCM (αριστερό μέρος της εικόνας) όσο και σε διαλύτη DMF (δεξιό μέρος της εικόνας) στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVP.

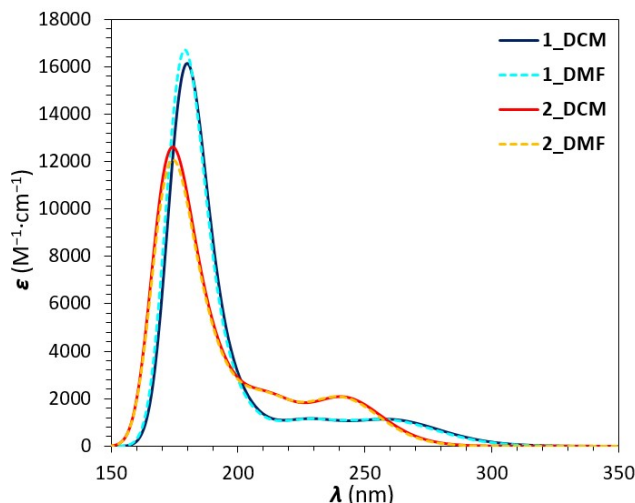
Οι υπόλοιπες δομικές παράμετροι γύρω από τη σφαίρα συντονισμού παρουσιάζουν μόνο μικρές αλλαγές.

Από την άλλη πλευρά, η βελτιστοποιημένη γεωμετρία των ενδιαμέσων $[(en)M(CO)_3Cl]^-$ **OER_M** στους δύο διαλύτες, DCM και DMF παραμένει πρακτικά αναλλοίωτη. Ωστόσο, οι δομικές παράμετροι στη σφαίρα συντονισμού των ενδιαμέσων **OER_M** έχουν αλλάξει σημαντικά σε σύγκριση με αυτές που βρέθηκαν για τις αντίστοιχες καταστάσεις S_0 και T_1 . Κατά συνέπεια, ο δεσμός Ru-Cl στο **OER_M** είναι πιο επιμήκης σε σύγκριση με τον αντίστοιχο δεσμό στις καταστάσεις S_0 και T_1 . Το ίδιο ισχύει και για τους δύο δεσμούς Ru-N που σχηματίζονται μεταξύ του μεταλλικού κέντρου και του υποκαταστάτη en. Επίσης, ένας ισημερινός δεσμός Ru-CO_{eq} στο $[(en)M(CO)_3Cl]^-$ **OER_M** επιμηκώνεται σε σύγκριση με τις καταστάσεις S_0 και T_1 . Αυτός ο ισημερινός υποκαταστάτης CO_{eq} βρέθηκε επίσης να είναι σημαντικά λυγισμένος σε σύγκριση με τις καταστάσεις S_0 και T_1 .

Ο άλλος ισημερινός δεσμός M-CO_{eq} στο **OER_M** συρρικνώνεται διατηρώντας τη γραμμικότητα. Τέλος, ο αξονικός δεσμός M-CO_{ax} στο **OER_M** είναι παρόμοιος με αυτόν της κατάστασης S_0 ενώ και οι δύο διαφέρουν σημαντικά σε σύγκριση με αυτόν στην κατάσταση T_1 . Οι γωνίες δεσμού γύρω από τη σφαίρα συντονισμού στο **OER_M** είναι παρόμοιες με αυτές που βρέθηκαν για την κατάσταση S_0 παρά για την κατάσταση T_1 .

3.2.3 Φωτοφυσικές ιδιότητες

Δεδομένου ότι η διέγερση του αρχικού φωτοκαταλύτη/προκαταλύτη, με την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας, είναι απαραίτητη προϋπόθεση για να ληφθεί ο «πραγματικός» καταλύτης 17e, ξεκινήσαμε να υπολογίσουμε τα αντίστοιχα φάσματα απορρόφησης. Στην **Εικόνα 19** απεικονίζονται σχηματικά τα προσομοιωμένα φάσματα απορρόφησης των συμπλόκων $[(en)M(CO)_3Cl]$ **1** και **2** και στους δύο διαλύτες DCM και DMF.

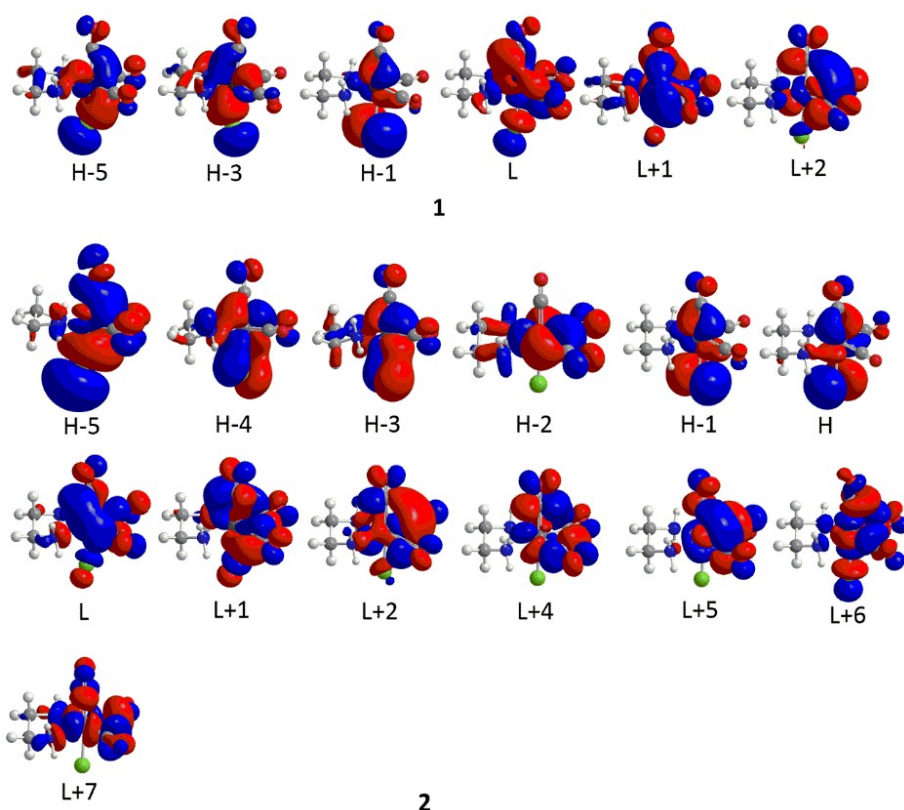


Εικόνα 19. Φάσματα απορρόφησης των συμπλόκων $[(en)Ru(CO)_3Cl]$ **1** και $[(en)Os(CO)_3Cl]$ **2** σε διαλύτες DCM και DMF στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVP.

Στον **Πίνακα 8** δίνονται οι ηλεκτρονικές μεταβάσεις που σχετίζονται με τα αντίστοιχα προσομοιωμένα φάσματα απορρόφησης των φωτοκαταλυτών $[(en)Ru(CO)_3Cl]$ **1** και $[(en)Os(CO)_3Cl]$ **2**. Η μελέτη της **Εικόνας 19** και του **Πίνακα 8** αποκαλύπτει ότι τα δύο σύμπλοκα είτε σε διαλύτη DCM είτε σε διαλύτη DMF απορροφούν στην υπεριώδης (UV) και όχι στην ορατή περιοχή. Κατά την αντικατάσταση του μη πολικού διαλύτη DCM με τον πολικό διαλύτη DMF, πρακτικά δεν παρατηρήσαμε καμία επίδραση στα φάσματα απορρόφησης τα οποία παρέμειναν αναλλοίωτα.

Τα προσομοιωμένα φάσματα απορρόφησης του φωτοκαταλύτη $[(en)Ru(CO)_3Cl]$ **1**, είτε σε διαλύτη DCM είτε σε διαλύτη DMF, παρουσιάζουν τις ζώνες απορρόφησης οι οποίες εκτείνονται από 150 - 300 nm. Μία ισχυρή ζώνη με κορυφή περίπου στα 180 nm και μια ασθενής και πιο ευρεία περίπου στα 250 nm. Η ζώνη προκύπτει κυρίως από μια κύρια ηλεκτρονική διέγερση στα 179 nm σε διαλύτη DCM και στα 178 nm σε διαλύτη DMF, η οποία με βάση τα MO (H-5, H-3, L) που εμπλέκονται στην αντίστοιχη ηλεκτρονική διέγερση (**Εικόνα 20**), θα μπορούσε να αποδοθεί ως MLCT/MC/IL (όπου MC: γίνεται μεταφορά φορτίου από το ένα d τροχιακό στο άλλο d τροχιακό του ίδιου μετάλλου M και MLCT/IL: το ηλεκτρόνιο εντοπίζεται στο μέταλλο με τον υποκαταστάτη και στην συνέχεια το ηλεκτρόνιο εντοπίζεται στον ίδιο υποκαταστάτη). Το ίδιο ισχύει επίσης και για την μικρότερη και πιο ευρεία ζώνη με κορυφή περίπου στα 250 nm.

Τα προσομοιωμένα φάσματα απορρόφησης του συμπλόκου $[(en)Os(CO)_3Cl]$ **2** σε διαλύτη DCM και DMF παρουσιάζουν μια ισχυρή ζώνη σε υψηλή ενέργεια, η οποία κορυφώνεται περίπου στα 170 nm και μια ασθενέστερη ζώνη σε χαμηλότερη ενέργεια, περίπου στα 240 nm. Επιπλέον, υπάρχει μια ζώνη γύρω στα 215 nm. Με βάση τα σχήματα των MO που εμπλέκονται στις ηλεκτρονικές διεγέρσεις (**Εικόνα 20**), οι ζώνες αποδίδονται ως MLCT/MC/IL (όπου MC: γίνεται μεταφορά φορτίου από το ένα d τροχιακό στο άλλο d τροχιακό του ίδιου μετάλλου M και MLCT/IL: το ηλεκτρόνιο εντοπίζεται στο μέταλλο με τον υποκαταστάτη και στην συνέχεια το ηλεκτρόνιο εντοπίζεται στον ίδιο υποκαταστάτη).

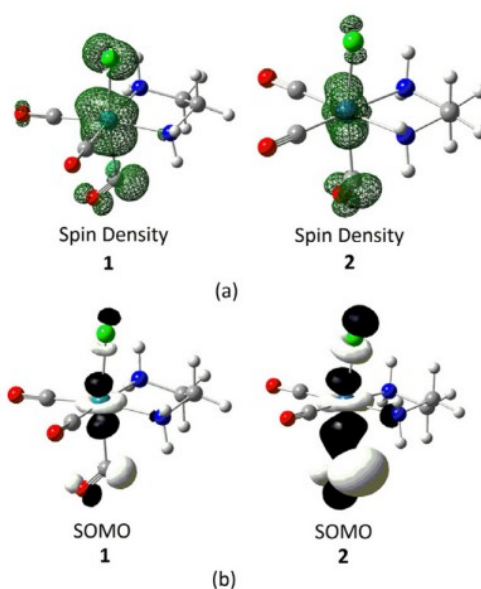


Εικόνα 20. Τρισδιάστατες απεικονίσεις των MO που εμπλέκονται στις πιο σημαντικές ηλεκτρονικές μεταβάσεις στα προσομοιωμένα φάσματα απορρόφησης του φωτοκαταλύτη $[(en)Ru(CO)_3Cl]$ **1** και $[(en)Os(CO)_3Cl]$ **2**.

Πίνακας 8. Κύριες ηλεκτρονικές μεταπτώσεις των προσομοιωμένων φασμάτων απορρόφησης, για τα σύμπλοκα [(en)Ru(CO)₃Cl] **1** και [(en)Os(CO)₃Cl] **2**, σε διαλύτες DCM και DMF στο επίπεδο θεωρίας PBE0-GD3BJ/Def2-TZVP.

Διέγερση (% σύσταση)	<i>E</i> (eV)	<i>λ</i> (nm)	<i>f</i>
1_DCM			
H-5→L (32%), H-3→L (23%), H-3→L+2 (11%)	6.92	179	0.354
H-1→L+1 (70%)	4.83	257	0.015
1_DMF			
H-5→L (43%), H-3→L (15%)	6.96	178	0.373
H-1→L+1 (73%)	4.86	255	0.014
2_DCM			
H-3→L+2 (30%), H-2→L+7 (13%), H-4→L+2 (12%)	7.32	169	0.060
H-2→L+6 (48%), H-5→L+1 (15%)	7.25	171	0.081
H-2→L+4 (25%), H-2→L+6 (25%), H-2→L+5 (10%)	7.16	173	0.074
H→L+7 (20%), H-1→L+7 (19%)	6.94	179	0.110
H-1→L+2 (57%), H→L+2 (18%)	5.83	213	0.014
H-2→L (36%), H-2→L+1 (36%)	5.79	214	0.020
H-1→L+1 (53%), H→L (30%)	5.13	242	0.043
2_DMF			
H-3→L+2 (36%), H-4→L+2 (15%)	7.33	169	0.057
H-2→L+6 (43%), H-5→L (12%),	7.26	171	0.067
H-2→L+6 (33%), H-2→L+4 (23%)	7.17	173	0.064
H→L+7 (20%), H-1→L+7 (17%)	6.97	178	0.113
H-2→L+1 (57%), H-2→L (14%),	5.79	214	0.020
H-1→L+1 (54%), H→L (22%)	5.16	240	0.042

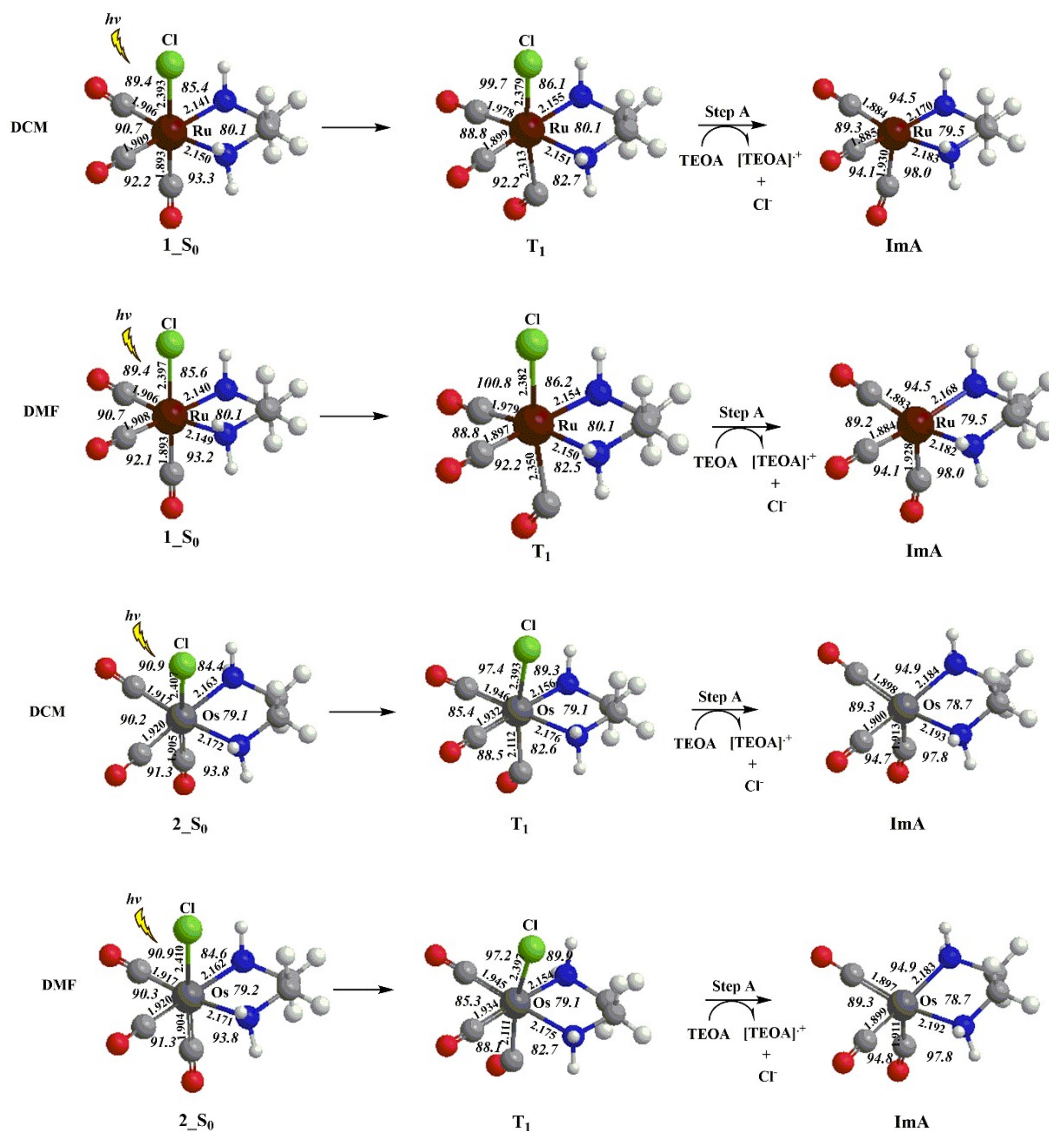
Δεδομένου ότι οι διεγερμένες καταστάσεις T_1 των υπό μελέτη συμπλόκων [(en)Ru(CO)₃Cl] **1** και [(en)Os(CO)₃Cl] **2** είναι κομβικής σημασίας για το αρχικό στάδιο, ξεκινήσαμε να εξερευνούμε τις ιδιότητές τους με περισσότερες λεπτομέρειες. Στην **Εικόνα 21** απεικονίζονται η πυκνότητα σπιν μαζί με τα SOMOs για την διεγερμένη κατάσταση T_1 των συμπλόκων [(en)Ru(CO)₃Cl] **1** και [(en)Os(CO)₃Cl] **2**.



Εικόνα 21. (α) Ισοεπιφάνειες πυκνότητας σπιν (0.005 au) της κατάστασης T_1 των συμπλόκων **1** και **2** και (β) τρισδιάστατα διαγράμματα των σχετικών μοριακών τροχιακών SOMOs στο επίπεδο θεωρίας PBE0-GD3BJ/Def2-TZVP.

Η μελέτη της **Εικόνας 21** αποκαλύπτει ότι η πυκνότητα σπιν στην κατάσταση T_1 των **1** και **2** συσσωρεύεται κυρίως στο μεταλλικό κέντρο M και σε μικρότερο βαθμό στους αζονικούς χλώρο- και καρβόνυλο- υποκαταστάτες. Η κατανομή της πυκνότητας σπιν της κατάστασης T_1 μοιάζει με τα τρισδιάστατα σχήματα των SOMOs του **1** και του **2**.

Στην **Εικόνα 22** απεικονίζονται οι γεωμετρίες ισορροπίας του συμπλόκου **1** και **2**, στην βασική S_0 και στην διεγερμένη κατάσταση T_1 μαζί με το καταλυτικό ενδιάμεσο $[(en)M(CO)_3]^{*+}$, **ImA_M**.



Εικόνα 22. Γεωμετρίες ισορροπίας των συμπλόκων $[(\text{en})(\text{CO})_3\text{RuCl}]$ **1** και $[(\text{en})(\text{CO})_3\text{OsCl}]$ **2**, στη βασική κατάσταση S_0 και στην διεγερμένη κατάσταση T_1 μαζί με το καταλυτικά ενεργό ενδιάμεσο $[(\text{en})\text{M}(\text{CO})_3]$, **ImA_M** που σχηματίζεται από το αρχικό στάδιο, υπολογισμένο στο θεωρητικό επίπεδο PBE0/Def2-TZVP σε διάλυμα DCM (επάνω) και σε διάλυμα DMF (κάτω).

Για το σύμπλοκο **1** αξίζει να σημειωθεί ότι στην κατάσταση T_1 , το μήκος του δεσμού του αζονικού υποκαταστάτη Cl με το μεταλλικό κέντρο Ru στο $[(\text{en})\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}]$ είναι ασθενής 2.379 Å (σε DCM) και 2.382 Å (σε DMF). Η γωνία του δεσμού C-Ru-Cl και του Cl-Ru-N στο $[(\text{en})\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}]$ είναι 99.7° και 86.1° (σε DCM) και 100.8° και 86.2° (σε DMF), αντίστοιχα.

Για το σύμπλοκο **2** αξίζει να σημειωθεί ότι στην κατάσταση T_1 , το μήκος του δεσμού του αζονικού υποκαταστάτη Cl με το μεταλλικό κέντρο Os είναι ασθενής 2.393 Å (σε DCM) και 2.397

Å (σε DMF). Η γωνία του δεσμού C-Os-Cl και του Cl-Os-N είναι 97.4° και 89.3° (σε DCM) και 97.2° και 89.9 ° (σε DMF), αντίστοιχα.

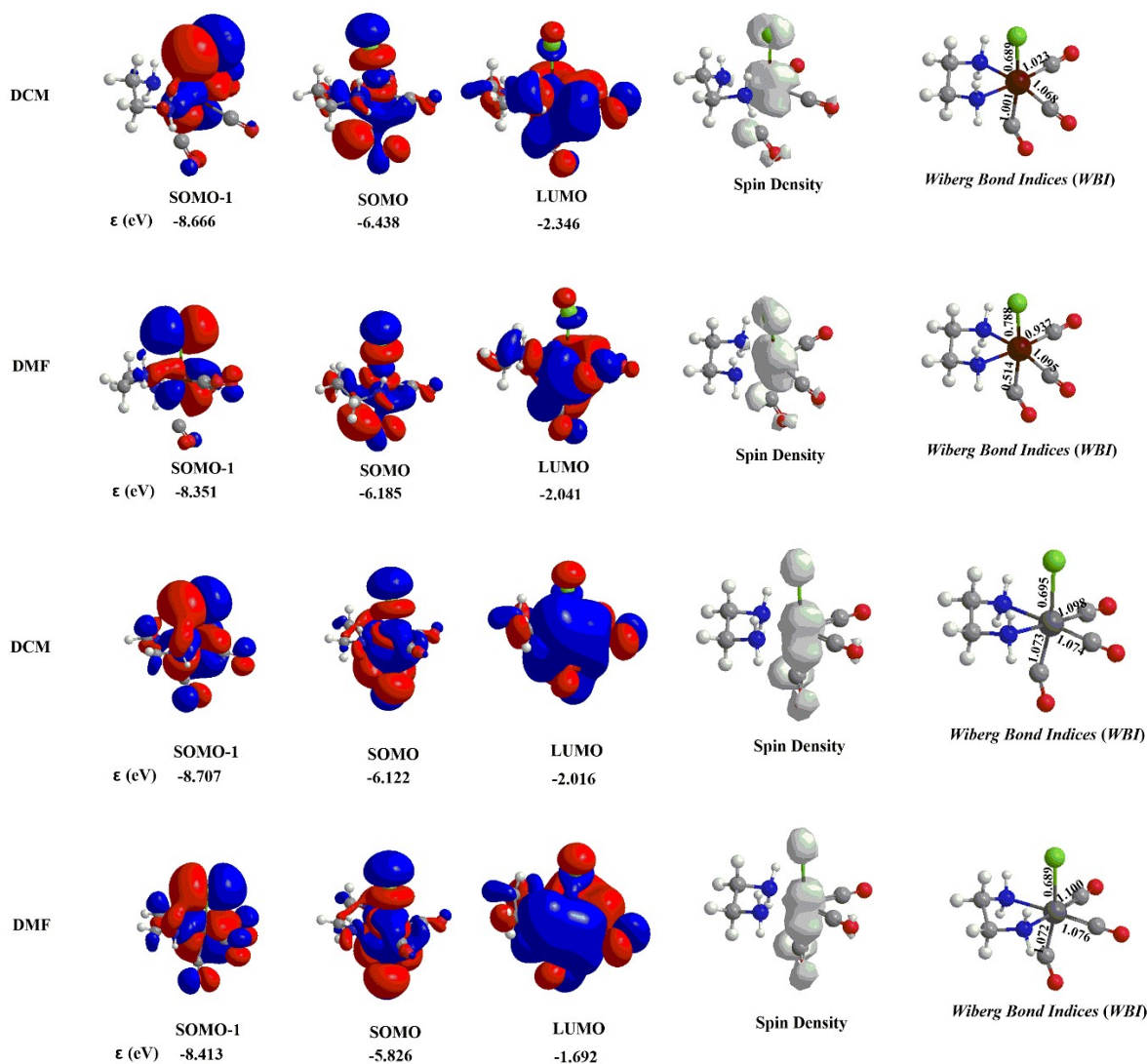
Στο **Σχήμα 10** παρουσιάζονται οι τρισδιάστατες γραφικές παραστάσεις (3D) των μετωπικών μοριακών τροχιακών (Frontier Molecular Orbitals, FDOs, ισοεπιφάνεια 0.01 au), η κατανομή της πυκνότητας σπιν της κατάστασης T_1 (ισοεπιφάνεια 0.005 au), μαζί με τους εκτιμώμενους δείκτες Wiberg (*WBOs* Wiberg Bond Indices), για τους δεσμούς Ru-Cl και Ru-CO στην κατάσταση T_1 (η τελευταία απεικόνιση στα δεξιά του **Σχήματος 10**).

Όπως φαίνεται στα σύμπλοκα [(en)Ru(CO)₃Cl] **1** και [(en)Os(CO)₃Cl] **2** το απλό κατειλημμένο τροχιακό (SOMO) της κατάστασης T_1 , εντοπίζεται κυρίως στο μεταλλικό κέντρο M και στον αξονικό C του CO. Το χαμηλότερο μη κατειλημμένο μοριακό τροχιακό LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) της κατάστασης T_1 , εντοπίζεται κυρίως στο μεταλλικό κέντρο M και στον ισημερινό C του CO.

Σε διαλύτη DCM, το SOMO αποτελείται από 39.4% Ru spd και 21.9% C_{αξον} spd υβριδισμένα τροχιακά. Το χαμηλότερο μη κατειλημμένο μοριακό τροχιακό LUMO αποτελείται από 40.1% Ru spd και 25.4% C_{ισημ} spd υβριδισμένα τροχιακά. Η εκτιμώμενη τιμή *WBI* παρουσιάζει την τάξη των δεσμών, η οποία είναι ένας δεσμός 0.689 για το αξονικό Cl, 1.001 για το αξονικό υποκαταστάτη CO και 1.023, 1.068 για τα CO που εντοπίζονται στις αντίστοιχες ισημερινές θέσεις. Σε διαλύτη DMF, το SOMO αποτελείται από 40.6% Ru pd και 20.5% C_{αξον} spd υβριδισμένα τροχιακά. Το χαμηλότερο μη κατειλημμένο μοριακό τροχιακό LUMO αποτελείται από 38.9% Ru spd και 26.3% C_{ισημ} spd υβριδισμένα τροχιακά. Η εκτιμώμενη τιμή *WBI* παρουσιάζει την τάξη των δεσμών, η οποία είναι ένας δεσμός 0.788 για το αξονικό Cl, ένας ασθενής δεσμός 0.514 για το αξονικό υποκαταστάτη CO και 0.937, 1.095 για τα CO που εντοπίζονται στις αντίστοιχες ισημερινές θέσεις.

Για το σύμπλοκο **2** σε διαλύτη DCM, το SOMO αποτελείται από 37.9% C_{αξον} spd και 24.2% Os spd υβριδισμένα τροχιακά. Το LUMO αποτελείται από 36.1% C_{ισημ} spd και 16.1% Os pdf υβριδισμένα τροχιακά. Η εκτιμώμενη *WBI* παρουσιάζει την τάξη των δεσμών, η οποία είναι ένας ασθενής δεσμός 0.695 για το αξονικό Cl, 1.073 για το αξονικό υποκαταστάτη CO και 1.074, 1.098

για τα CO που εντοπίζονται στις αντίστοιχες ισημερινές θέσεις. Σε διαλύτη DMF, το SOMO αποτελείται από 38.0% $C_{αξον}$ spd και 24.1% Os spd p υβριδισμένα τροχιακά. Το LUMO αποτελείται από 36.3% $C_{ισημ}$ spd και 15.3% Os pdf υβριδισμένα τροχιακά. Η εκτιμώμενη τιμή *WBI* παρουσιάζει την τάξη των δεσμών, η οποία είναι ένας ασθενής δεσμός 0.689 για το αξονικό Cl, 1.072 για το αξονικό υποκαταστάτη CO και 1.076, 1.100 για τα CO που εντοπίζονται στις αντίστοιχες ισημερινές θέσεις.



Σχήμα 10. Τρισδιάστατες γραφικές απεικονίσεις (3D) των μετωπικών μοριακών τροχιακών (FMOs), η κατανομή πυκνότητας σπιν και οι δείκτες δεσμού Wiberg (*WBI*) της κατάστασης T_1 του συμπλόκου **1** και **2**, υπολογισμένα στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVP σε διαλύτη DCM και DMF.

3.2.4 Δυναμικό οξειδοαναγωγής διεγερμένης κατάστασης

Λαμβάνοντας υπόψη ότι ο σχηματισμός του καταλυτικά ενεργού ενδιάμεσου, $17e^-$ έπεται της αναγωγικής απόσβεσης της πρώτης τριπλής διεγερμένης κατάστασης, T_1 του προκαταλύτη, ξεκινήσαμε να υπολογίσουμε το δυναμικό οξειδοαναγωγής για αυτήν τη διεγερμένη κατάσταση. Τα δυναμικά οξειδοαναγωγής της διεγερμένης κατάστασης T_1 υπολογίστηκαν με τη χρήση της διαδικασίας που ακολούθησε ο Hansen και οι συνεργάτες του.³²⁰ Αρχικά, υπολογίσαμε τα δυναμικά αναγωγής της βασικής κατάστασης, E_{red}^0 με βάση τον κύκλο Born - Haber που φαίνεται στο **Σχήμα 9**. Στη συνέχεια, υπολογίσαμε το δυναμικό αναγωγής της διεγερμένης κατάστασης, E_{red}^{0*} σύμφωνα με το διάγραμμα Latimer που απεικονίζεται επίσης στο **Σχήμα 11**.

Το τυπικό απόλυτο δυναμικό αναγωγής της θεμελιώδους κατάστασης, E_{red}^0 υπολογίζεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$E_{red}^0 = -\Delta G^\circ_{(soln. redox)}/ZF \quad (1)$$

όπου F είναι η σταθερά Faraday (23.061 kcal/volt gram eq) και Z είναι μονάδα για τη διεργασία οξειδοαναγωγής ενός ηλεκτρονίου. Το $\Delta G^\circ_{(soln., redox)}$ προκύπτει από την ακόλουθη εξίσωση:

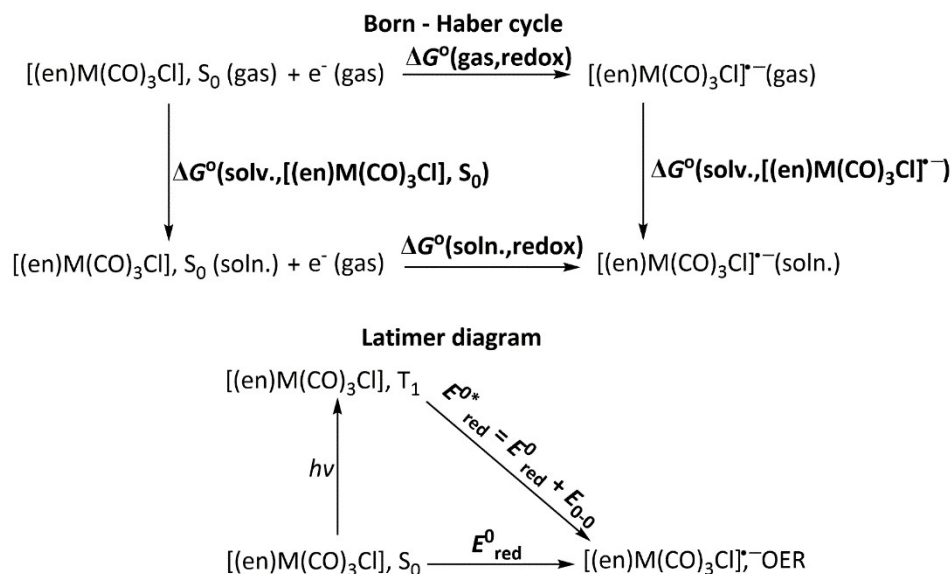
$$\Delta G^\circ_{(soln., redox)} = \Delta G^\circ_{(gas, redox)} + \Delta G^\circ_{(solv., [(en)M(CO)3Cl] \bullet -)} - \Delta G^\circ_{(solv., [(en)M(CO)3Cl], S0)} \quad (2)$$

Τα $\Delta G^\circ_{(gas, redox)}$, $\Delta G^\circ_{(solv., [(en)M(CO)3Cl] \bullet -)}$ και $\Delta G^\circ_{(solv., [(en)M(CO)3Cl], S0)}$ της εξίσωσης (2) προέκυψαν από τα ακόλουθα:

$$\Delta G^\circ_{(gas, redox)} = (G^\circ_{OER, gas} - G^\circ_{S0, gas}) \times 627.509 \quad (3)$$

$$\Delta G^\circ_{(solv., [(en)M(CO)3Cl] \bullet -)} = (G^\circ_{OER, (soln)} - G^\circ_{OER, gas}) \times 627.509 \quad (4)$$

$$\Delta G^\circ_{(solv., [(en)M(CO)3Cl], S0)} = (G^\circ_{S0, (soln)} - G^\circ_{S0, gas}) \times 627.509 \quad (5)$$



Σχήμα 11. Ο κύκλος Born –Haber χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό των δυναμικών αναγωγής της βασικής κατάστασης, E_{red}^0 (πάνω) και το διάγραμμα Latimer που χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό των δυναμικών αναγωγής διεγερμένης κατάστασης T_1 , E_{red}^{0*} (κάτω).

Ο υπολογισμός της ελεύθερης ενέργειας Gibbs που εμφανίζεται στο **Σχήμα 11** δίνεται στους **Πίνακες 9** και **10** μαζί με την ενέργεια μετάβασης E_{0-0} για την κατάσταση T_1 και την E_{0-0} σε διαλύτες DCM και DMF. Το E_{0-0} λαμβάνεται από την διαφορά των συνολικών ηλεκτρονικών ενεργειών των φωτοκαταλυτών **1** και **2** της διορθωμένης ενέργεια μηδενικού σημείου για τις καταστάσεις S_0 και T_1 ξεχωριστά για τους δύο διαλύτες DCM και DMF. Δηλαδή υπολογίζεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$E_{0-0} = G_{T_1}^0 - G_{S_0}^0 (\text{kcal/mol}) \quad (6)$$

$$E_{0-0} (\text{eV}) = 0.04336 E_{0-0}^{\text{cal}} \quad (7)$$

Τα υπολογισμένα απόλυτα δυναμικά αναγωγής της διεγερμένης κατάστασης T_1 , η E_{red}^{0*} είναι 6.4 και 6.3 V για τον καταλύτη **1** σε διαλύτη DCM και DMF αντίστοιχα, ενώ για τον καταλύτη **2** είναι 6.4 και 0.9 V σε διαλύτη DCM και DMF αντίστοιχα. Λαμβάνοντας υπόψη ότι το δυναμικό SHE είναι -4.281 V,³²¹ η E_{red}^{0*} vs SHE για τον καταλύτη **1** σε διαλύτη DCM και DMF είναι 2.1 και 2.0 Volt αντίστοιχα, ενώ για το σύμπλοκο **2** σε διαλύτη DCM και DMF είναι 2.1 και -3.4 V.

Πίνακας 9. Ελεύθερη ενέργεια Gibbs, G (in au) υπολογισμένη στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVP για τις ενώσεις του κύκλου Born – Haber που χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό των δυναμικών οξειδοαναγωγής.

Ένωση	G (au)
$[(en)Ru(CO)_3Cl]$, S_0 Gas	-1084.966129
$[(en)Ru(CO)_3Cl]$, S_0 DCM	-1085.154581
$[(en)Ru(CO)_3Cl]$, S_0 DMF	-1085.154581
$[(en)Ru(CO)_3Cl]^{\cdot-}$, OER Gas	-1085.154581
$[(en)Ru(CO)_3Cl]^{\cdot-}$, OER DCM	-1085.173077
$[(en)Ru(CO)_3Cl]^{\cdot-}$, OER DMF	-1085.175623
$[(en)Os(CO)_3Cl]$, S_0 Gas	-1080.779082
$[(en)Os(CO)_3Cl]$, S_0 DCM	-1080.956135
$[(en)Os(CO)_3Cl]$, S_0 DMF	-1080.868122
$[(en)Os(CO)_3Cl]^{\cdot-}$, OER Gas	-1080.956135
$[(en)Os(CO)_3Cl]^{\cdot-}$, OER DCM	-1080.976766
$[(en)Os(CO)_3Cl]^{\cdot-}$, OER DMF	-1080.979599

Πίνακας 10. Ενεργειακές παράμετροι σχετικοί με τον κύκλο Born – Haber και τα δυναμικά οξειδοαναγωγής που υπολογίζονται σε επίπεδο PBE0/Def2-TZVP.

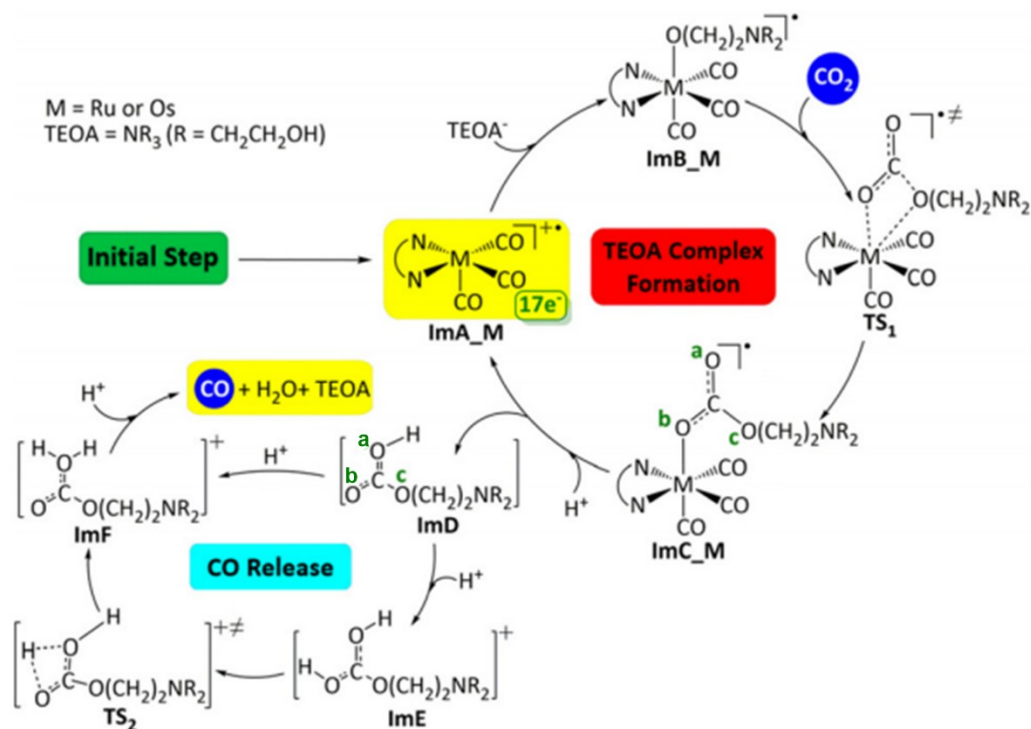
Παράμετρος	1		2	
	DCM	DMF	DCM	DMF
$\Delta G^\circ(\text{gas,redox})$ (kcal/mol)	-118.255	-118.255	-111.102	-55.8734
$\Delta G^\circ(\text{soln.},[(en)M(CO)_3Cl]^{\cdot-})$ (kcal/mol)	-11.6064	-13.204	-12.9461	-14.7239
$\Delta G^\circ(\text{soln.},[(en)M(CO)_3Cl], S_0)$ (kcal/mol)	-50.2371	-55.394	-50.8358	-125.826
$\Delta G^\circ(\text{soln.,redox})$ (kcal/mol)	-79.6246	-76.0654	-73.2127	55.22895
E_{red}^0 (V)	3.5	3.3	3.2	-2.4
E_{0-0} (eV)	3	3	3.3	3.3
E_{red}^{0*} (V)	6.4	6.3	6.4	0.9
E_{red}^{0*} vs SHE (V)	2.1	2.0	2.1	-3.4

3.2.5 Καταλυτικός Κύκλος

Μετά την διεργασία της φωτοδιέγερσης και της αναγωγικής απόσβεσης στο αρχικό στάδιο της φωτοκαταλυτικής αναγωγής του CO₂ σε CO, ακολουθεί ο «πραγματικός» καταλυτικό κύκλο, ο οποίος ξεκινάει με το 17e⁻ ενδιάμεσο [(en)M(CO)₃]⁺, **ImA**. Εξετάσαμε δύο πιθανούς μηχανισμούς για αυτόν τον καταλυτικό κύκλο. Ο πρώτος πιθανός μηχανισμός βασίζεται στην ιδέα του σχηματισμού ενός συμπλόκου μεταξύ του 17e⁻ ενδιάμεσου, [(en)M(CO)₃]⁺ **ImA** και της TEOA, που δρα ως υποκαταστάτης. Στο εξής θα ονομάζουμε τον πρώτο πιθανό μηχανισμό που μελετήσαμε, ως *μηχανισμός σχηματισμού συμπλόκου TEOA*. Ο δεύτερος υπό διερεύνηση πιθανός μηχανισμός, βασίζεται στην άμεση δέσμευση του CO₂ πάνω στο καταλυτικά ενεργό 17e⁻ ενδιάμεσο που στο εξής θα τον ονομάζουμε *μηχανισμός του συμπλόκου η¹-CO₂*.

3.2.5.1 Μηχανισμός σχηματισμού συμπλόκου TEOA

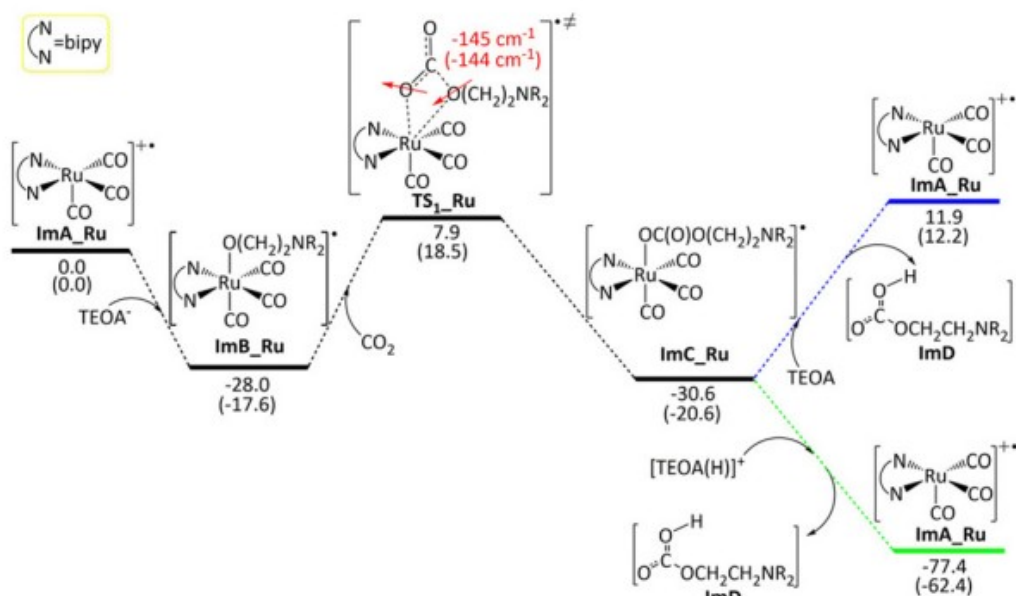
Αυτός ο προτεινόμενος μηχανισμός βασίζεται στον σχηματισμό ενός συμπλόκου, που προέκυψε μετά από αλληλεπίδραση της TEOA με το πολύ δραστικό 17e⁻ ενδιάμεσο, [(en)M(CO)₃]⁺ **ImA** το οποίο λαμβάνεται από το [(en)M(CO)₃Cl]⁻ **OER_M**. Αυτή η ιδέα θεωρείται^{179,322} σημαντική για αναγωγή του CO₂ σε χαμηλές συγκεντρώσεις όπως π.χ. στον αέρα και την αξιοποίησή του από αραιές πηγές CO₂. Ωστόσο, η απόκτηση CO μέσω αυτού του μηχανισμού παραμένει ακόμη αδιευκρίνιστη. Χρησιμοποιήσαμε υπολογισμούς ηλεκτρονικής δομής DFT για να μελετήσουμε σε μεγαλύτερο βάθος την έννοια του *μηχανισμού σχηματισμού συμπλόκου TEOA* εφαρμόζοντάς τον για τους υπό εξέταση καταλύτες Ru(II) και Os(II). Ο προτεινόμενος καταλυτικός κύκλος απεικονίζεται στην **Εικόνα 23** και περιλαμβάνει δύο στάδια: α) το στάδιο σχηματισμού του συμπλόκου TEOA και β) το στάδιο απελευθέρωσης το επιθυμητού προϊόντος CO.



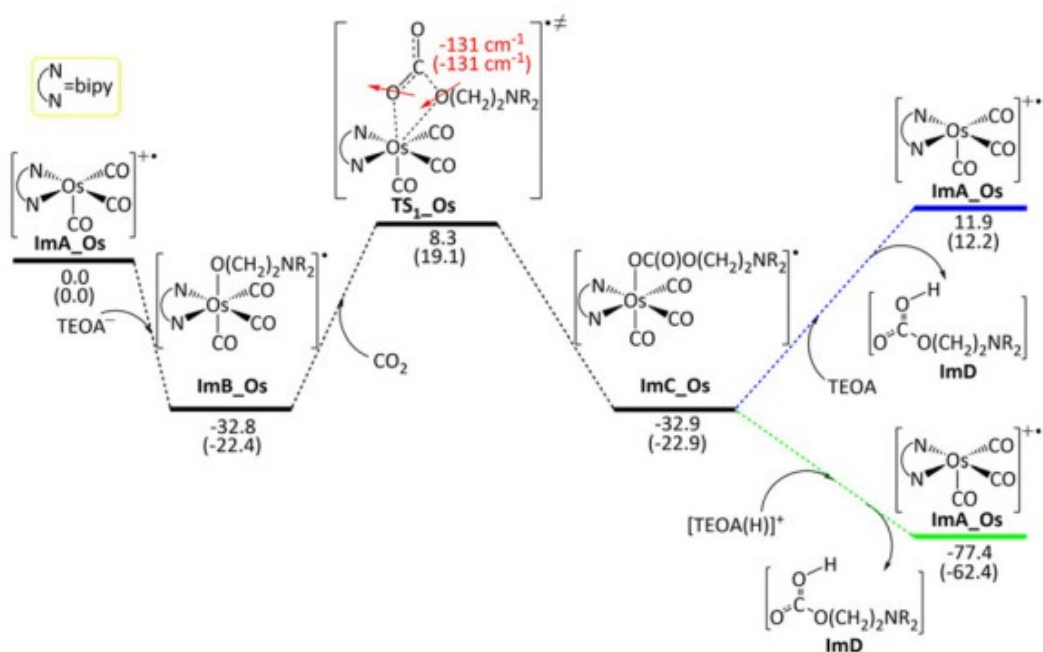
Εικόνα 23. Προτεινόμενος *μηχανισμός σχηματισμός συμπλόκου TEOA* για την αναγωγή του CO₂ σε CO από τους καταλύτες **1** και **2**.

3.2.5.1.1 Στάδιο σχηματισμού συμπλόκου TEOA

Το στάδιο *σχηματισμού συμπλόκου TEOA* ξεκινάει με το πολύ δραστικό 17e⁻ ενδιάμεσο, [(en)M(CO)₃]⁺ **ImA_M**, το οποίο λαμβάνεται από το [(en)M(CO)₃Cl]⁻ **OER_M** και θεωρείται ότι είναι ο «πραγματικός» καταλύτης. Το δραστικό **OER** χάνει τον αξονικό υποκαταστάτη Cl⁻. Ακολούθως, η TEOA, μετά από αποπρωτονίωση, μετατρέπεται στην ανιονική ρίζα TEOA⁻, συντονίζεται με το μεταλλικό κέντρο του **ImA_M**, σχηματίζοντας το ενδιάμεσο [(en)(CO)₃M(OCH₂CH₂NR₂)], **ImB_M**. Στην συνέχεια ένα μόριο CO₂ δεσμεύεται μέσω μιας αντίδρασης εισαγωγής και εισέρχεται στον δεσμό M-O του ενδιαμέσου **ImB_M** δίνοντας το [(en)(CO)₃MO(O)COCH₂CH₂NR₂)] ενδιάμεσο, **ImC_M**, το οποίο είναι εξαιρετικής σημασίας.¹⁷⁹ Η πρωτονίωση του **ImC_M**, το διασπά προς σχηματισμό του [R₂NCH₂CH₂OC(O)OH]⁺, **ImD_M** ενώ παράλληλα αναγεννάτε ο «πραγματικός» καταλύτης, [(en)M(CO)₃]⁺ **ImA_M**. Τα ενεργειακά προφίλ, ΔG που υπολογίστηκαν για τον μηχανισμό σχηματισμού συμπλόκου TEOA δίνονται στις **Εικόνες 24** και **25** για τα σύμπλοκα **1** και **2** αντίστοιχα, σε διαλύτη DCM και DMF.



Εικόνα 24. Ελεύθερη ενέργεια, ΔG (σε kcal/mol), προφίλ αντίδρασης για τον κύκλο του συμπλόκου TEOA για το σύμπλοκο $[(\text{en})\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}]$ **1** σε διαλύτη DCM και DMF (οι αριθμοί στις παρενθέσεις) υπολογισμένο στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVP.



Εικόνα 25. Ελεύθερη ενέργεια, ΔG (σε kcal/mol), προφίλ αντίδρασης για τον κύκλο του συμπλόκου TEOA για το σύμπλοκο $[(\text{en})\text{Os}(\text{CO})_3\text{Cl}]$ **2** σε διαλύτες DCM και DMF (οι αριθμοί στις παρενθέσεις) υπολογισμένα στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVP.

Αξίζει να σημειωθεί ότι, στα μηχανιστικά προφίλ που απεικονίζονται στις **Εικόνες 24** και **25**, πιστεύεται ότι ο «μαγικός» θυσιαζόμενος δότης ηλεκτρονίων TEOA, ενεργεί και ως δότης πρωτονίων. Η μελέτη των **Εικόνων 24** και **25** αποκαλύπτει ότι το στάδιο *σχηματισμού συμπλόκου TEOA* αναμένεται να είναι ενδόθερμο στην περίπτωση που η TEOA είναι πηγή δοτών πρωτονίων. Αρχικά, συντονίζεται ο ανιονικός υποκαταστάτης $\text{TEOA}^- [\text{R}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}]^-$, πάνω στο μεταλλικό κέντρο είτε του **ImA_Ru** είτε του **ImA_Os** μέσω μιας εξώθερμης διαδικασίας τόσο σε διαλύτη DCM όσο και σε διαλύτη DMF.

Ο σχηματισμός του ενδιάμεσου $[(\text{en})\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NR}_2)]$ **ImB_Ru** εκτιμάται ότι είναι μια εξώθερμη διαδικασία με ΔG , -28.0 kcal/mol και -17.6 kcal/mol σε διαλύτη DCM και DMF αντίστοιχα. Κατά το στάδιο αυτό του συμπλόκου Ru, η εκτιμώμενη ενέργεια αλληλεπίδρασης (*IE*, interaction energy) είναι -39.5 kcal/mol σε διαλύτη DCM και -29.2 kcal/mol σε διαλύτη DMF.

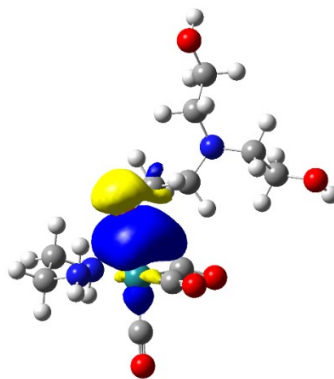
Η διαδικασία αυτή είναι ελαφρώς ευνοϊκότερη για το σύμπλοκο Os(II), **2** σε σύγκριση με το σύμπλοκο Ru(II), **1**. Επιπλέον, ο συντονισμός του TEOA^- με τα μεταλλικά κέντρα είναι σαφώς ευνοϊκότερος σε διαλύτη DCM παρά σε διαλύτη DMF. Στη συνέχεια, η εισαγωγή του CO_2 στον δεσμό M–O του ενδιάμεσου $[(\text{en})\text{M}(\text{CO})_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NR}_2)]$ **ImB_M** προχωρά μέσω μιας μεταβατικής κατάστασης, **TS1_M**, που οδηγεί στο ενδιάμεσο $[(\text{en})\text{M}(\text{CO})_3(\text{CO})_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NR}_2)]$ **ImC_M** (**Εικόνες 24** και **25**). Το υπολογισμένο ενεργειακό φράγμα για το σχηματισμό του **ImC_M** από το **ImB_M** εκτιμάται ότι κυμαίνεται μεταξύ 36 – 42 kcal mol⁻¹ στο επίπεδο θεωρίας PBE0/Def2-TZVP. Πρέπει να σημειωθεί ότι, η διαδικασία αυτή είναι ελαφρώς ευνοϊκότερη για το σύμπλοκο Ru(II), **1** παρά για το σύμπλοκο Os(II), **2**, δεδομένου ότι το ενεργειακό φράγμα για το πρώτο είναι χαμηλότερο από ό,τι για το δεύτερο.

Τέλος, κατά την πρωτονίωση του $[(\text{en})\text{M}(\text{CO})_3(\text{CO})_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NR}_2)]$ **ImC_M**, χρησιμοποιώντας την TEOA ως πηγή πρωτονίου, απομονώθηκαν τα ενδιάμεσα **ImD** και το **ImA_M** μέσω μιας ενδόθερμης διαδικασίας. Λαμβάνοντας υπόψη ότι για παρόμοια σύμπλοκα Re(I) το πρωτόνιο που λαμβάνεται από την αποπρωτονιωμένη μορφή της TEOA θα πρέπει παγιδευτεί από ένα άλλο μόριο TEOA¹⁶⁹, ξεκινήσαμε να διερευνήσουμε αυτή την δυνατότητα και

για τα υπό μελέτη σύμπλοκα Ru(II) και Os(II). Η μελέτη των **Εικόνων 24** και **25** αποκαλύπτει ότι η πρωτονίωση με TEOA(H)⁺, ως πηγή πρωτονίων, είναι εξώθερμη σε αντίθεση με την διαδικασία όπου η TEOA χρησιμοποιείται ως πηγή πρωτονίων.

Η πληθυσμιακή ανάλυση NBO αποκάλυψε ότι ο υποκαταστάτης R₂NCH₂CH₂O⁻ (R = CH₂CH₂OH) συντονίζεται με το μεταλλικό κέντρο Ru του καταλυτικού ενδιάμεσου [(en)Ru(CO)₃]⁺, **ImA_Ru**, σχηματίζοντας έναν σχετικά ασθενή δεσμό Ru-O στο ενδιάμεσο [(en)Ru(CO)₃(OCH₂CH₂NR₂)]·**ImB_Ru**, ο οποίος αντανακλάται στο σχετικά μικρό δείκτη Wiberg. Οι δείκτες Wiberg (WBI) που ελήφθησαν από την πληθυσμιακή ανάλυση NBO του **ImB_Ru**, είναι ίσοι με 0.582 και 0.581 σε διαλύτες DCM και DMF αντίστοιχα.

Επιπλέον, η πληθυσμιακή ανάλυση NBO αποκάλυψε ότι και στους δύο διαλύτες DCM και DMF τόσο το μεταλλικό κέντρο Ru όσο και το άτομο δότης O του υποκαταστάτη R₂NCH₂CH₂O⁻ αποκτούν αρνητικά φυσικά ατομικά φορτία ίσα με -0.850 και -0.707 |e| αντίστοιχα, με αποτέλεσμα μια απωστική ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση. Από την άλλη πλευρά, και στους δύο διαλύτες DCM και DMF, το ομοιοπολικό στοιχείο του δεσμού συντονισμού Ru-O προκύπτει από έναν δεσμό σ (Ru-O) NBO, που σχηματίζεται κατά την αλληλεπίδραση των υβριδικών τροχιακών sp^{4.90}d^{4.24} (48.3% p και 41.7% d χαρακτήρας) του Ru με το sp^{2.60} υβριδικό τροχιακό (72.2% p χαρακτήρας) του ατόμου δότη οξυγόνου του υποκαταστάτη R₂NCH₂CH₂O⁻ και περιγράφεται ως σ(Ru-O) = 0.429h_{Ru} + 0.903h_O. Η κατοχή ή το σ(Ru-O) NBO είναι 0.958 |e|. Το σ(Ru-O) NBO απεικονίζεται σχηματικά στο **Σχήμα 12**.



Σχήμα 12. Τρισδιάστατη επιφάνεια (3D) του δεσμού σ(Ru-O) NBO του [(en)Ru(CO)₃(OCH₂CH₂NR₂)]·**ImB_Ru**.

Στην συνέχεια ένα μόριο CO_2 εισέρχεται στον δεσμό Ru-O του ενδιάμεσου $[(\text{en})\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NR}_2)]$ **ImB_Ru**, μετατρέποντας το $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NR}_2$ σε $\text{OC(O)OCH}_2\text{CH}_2\text{NR}_2$, σχηματίζοντας έτσι το ενδιάμεσο $[\text{CO}_2\text{-adduct}]$, $[(\text{en})\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{OC(O)OCH}_2\text{CH}_2\text{NR}_2)]$ **ImC_Ru**, μέσω μιας εξώθερμης διαδικασίας με $\Delta G = -31 \text{ kcal/mol}$ σε διαλύτη DCM και $\Delta G = -21 \text{ kcal/mol}$ σε διαλύτη DMF (**Εικόνα 24**). Ο σχηματισμός του **ImC_Ru** πραγματοποιείται μέσω της μεταβατικής κατάστασης **TS₁_Ru**, η οποία παρουσιάζει ένα σχετικά χαμηλό ενεργειακό φράγμα ενεργοποίησης που υπολογίζεται ότι είναι 8 και 19 kcal/mol σε διαλύτη DCM και DMF αντίστοιχα. Ακολουθώς το $[(\text{en})\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{OC(O)OCH}_2\text{CH}_2\text{NR}_2)]$ **ImC_Ru** θα μπορούσε να υποβληθεί σε πρωτονίωση των τριών ατόμων οξυγόνου του συναρμοσμένου υποκαταστάτη $\text{OC(O)OCH}_2\text{CH}_2\text{NR}_2$, σημειώνοντας ως O_a , O_b και O_c τις πιθανές θέσεις πρωτονίωσης (**Εικόνα 23**).

Τα φυσικά ατομικά φορτία για τα άτομα O_a και O_b είναι -0.719 και -0.649 σε διαλύτη DCM και -0.724 και -0.648 αντίστοιχα σε διαλύτη DMF. Η πρωτονίωση είτε του O_a είτε του O_b του συναρμοσμένου υποκαταστάτη $\text{R}_2\text{N-CH}_2\text{CH}_2\text{O-C(O)O}$ οδηγεί σε διάσπαση του δεσμού Ru-O , αποδίδοντας το ενδιάμεσο **ImD** διαμορφωμένο ως $[\text{R}_2\text{N-CH}_2\text{CH}_2\text{O-C(O)OH}]$, ενώ παράλληλα αναγεννάτε το αρχικό $17e^-$ καταλυτικά ενεργό ενδιάμεσο $[(\text{en})\text{Ru}(\text{CO})_3]^{+}$ **ImA_Ru**, κλείνοντας έτσι τον καταλυτικό κύκλο (**Εικόνα 23**).

Η τρίτη πιθανή θέση πρωτονίωσης, δηλαδή η O_c αποκτά φυσικό ατομικό φορτίο μόλις -0.519, και επομένως είναι λιγότερο επιρρεπής σε πρωτονίωση σε σύγκριση με τις άλλες δύο πιθανές θέσεις πρωτονίωσης, O_a και O_b του $[(\text{en})\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{OC(O)OCH}_2\text{CH}_2\text{NR}_2)]$ **ImC_Ru**. Ωστόσο, η πρωτονίωση της τρίτης πιθανής θέσης, O_c οδήγησε σε άμεση διάσπαση αποδίδοντας πίσω το αρχικό $[(\text{en})\text{Ru}(\text{CO})_3]^{+}$ **ImA_Ru**, το CO_2 και την TEOA.

Η πρωτονίωση του $[(\text{en})\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{OC(O)OCH}_2\text{CH}_2\text{NR}_2)]$ **ImC_Ru**, με δότη πρωτονίων την TEOA, στις θέσεις O_a και O_b , που οδηγεί στη διάσπαση του δεσμού Ru-O για την παραγωγή των $[(\text{en})\text{Ru}(\text{CO})_3]^{+}$ **ImA_Ru** και $[\text{R}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC(O)OH}]$ **ImD**, εκτιμάται ότι είναι μια ελαφρώς ενδόθερμη διαδικασία με ΔG περίπου 12 kcal/mol σε διαλύτη DCM και DMF αντίστοιχα (**Εικόνα 24**). Αντίθετα, εάν η TEOA(H)^+ είναι ο δότης πρωτονίων, η διεργασία αυτή είναι εξώθερμη με ΔG -77 και -62 kcal/mol σε διαλύτη DCM και DMF αντίστοιχα.

Το υπολογισμένο ενεργειακό προφίλ αντίδρασης για τον φωτοκαταλύτη [(en)Os(CO)₃Cl] **2** είναι αρκετά παρόμοιο με αυτό που υπολογίστηκε για τον φωτοκαταλύτη [(en)Ru(CO)₃Cl] **1** (Εικόνα 25). Η ανιονική ρίζα TEOA⁻ [R₂NCH₂CH₂O]⁻ (R=CH₂CH₂OH) αλληλεπιδρά με το μεταλλικό κέντρο Os του εξαιρετικά δραστικού 17e⁻ ενδιάμεσου [(en)Os(CO)₃]⁺ **ImA_Os**, δίνοντας την ουδέτερη ρίζα [(en)Os(CO)₃(OCH₂CH₂NR₂)], **ImB_Os**. Η εκτιμώμενη ενέργεια αλληλεπίδρασης (*IE*) του υποκαταστάτη TEOA⁻ με το μεταλλικό κέντρο Os του **ImB_Os** είναι ίση με -44.6 kcal/mol σε διαλύτη DCM και -34.3 kcal/mol σε διαλύτη DMF.

Η TEOA⁻ αλληλεπιδρά πιο έντονα με το Os παρά με το μεταλλικό κέντρο Ru του **ImA_M**. Η μετατροπή του [(en)Os(CO)₃]⁺ **ImA_Os** στο ενδιάμεσο [(en)Os(CO)₃(OCH₂CH₂NR₂)] **ImB_Os** είναι ελαφρώς πιο εξώθερμη ($\Delta G = -33$ kcal/mol σε διαλύτη DCM ενώ είναι -22 kcal/mol σε διαλύτη DMF) σε σύγκριση με τα αντίστοιχα ενδιάμεσα σύμπλοκα Ru.

Η πληθυσμιακή ανάλυση NBO αποκάλυψε ότι ο υποκαταστάτης TEOA⁻ συντονίζεται με το μεταλλικό κέντρο Os του καταλυτικού ενδιάμεσου [(en)Os(CO)₃]⁺ **ImA_Os**, σχηματίζοντας έναν σχετικά ασθενή δεσμό Os-O στο ενδιάμεσο **ImB_Os**. Ο εκτιμώμενος δείκτης WBI για τον δεσμό Os-O είναι 0.528 σε διαλύτη DCM και 0.529 σε διαλύτη DMF. Σε διαλύτη DCM τόσο το μεταλλικό κέντρο Os όσο και το άτομο δότης O του συναρμοσμένου υποκαταστάτη TEOA⁻ (OCH₂CH₂NR₂) αποκτούν αρνητικά φυσικά ατομικά φορτία -0.397 και -0.761 |e| αντίστοιχα. Στον διαλύτη DMF, τα αντίστοιχα φορτία είναι -0.400 και -0.757 |e| αντίστοιχα. Η ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση μεταξύ του υποκαταστάτη TEOA⁻ με το μεταλλικό κέντρο Os του [(en)Os(CO)₃(OCH₂CH₂NR₂)] **ImB_Os** είναι λιγότερο ευνοϊκή, παρόμοια με εκείνη που βρέθηκε για το αντίστοιχο ενδιάμεσο προϊόν Ru, [(en)Ru(CO)₃(OCH₂CH₂NR₂)] **ImB_Ru**.

Στην συνέχεια ένα μόριο CO₂ εισέρχεται στον δεσμό Os-OCH₂CH₂NR₂ (Os-TEOA) (R=CH₂CH₂OH), μετατρέποντας το OCH₂CH₂NR₂ σε OC(O)OCH₂CH₂NR₂, σχηματίζοντας το ενδιάμεσο [CO₂-adduct], [(en)Os(CO)₃(OC(O)OCH₂CH₂NR₂)] **ImC_Os**. Ο σχηματισμός του **ImC_Os**, δηλαδή η εισαγωγή του CO₂ στον δεσμό Os-O(TEOA) έχει υπολογιστεί ότι είναι μια ελαφρώς πιο εξώθερμη διαδικασία σε σύγκριση με την αντίστοιχη του Ru (Εικόνες 24 και 25). Ακολούθως το [(en)Os(CO)₃(OC(O)OCH₂CH₂NR₂)] **ImC_Os** υποβάλλεται σε πρωτονίωση των

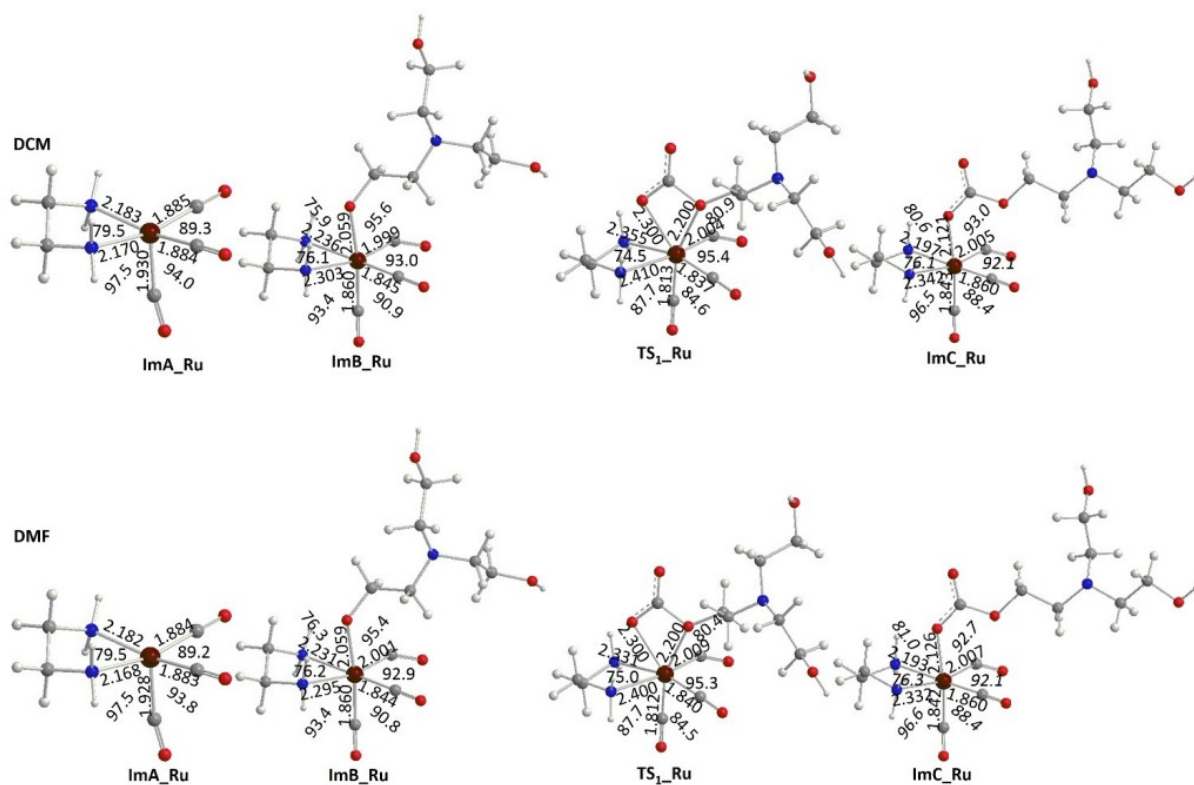
ατόμων οξυγόνου του συναρμοσμένου υποκαταστάτη $\text{OC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NR}_2$, είτε στην θέση O_a είτε στην θέση O_b που οδηγεί τελικά στην διάσπαση του δεσμού $\text{Os}-\text{O}$ και στον σχηματισμό των ενδιαμέσων $[(\text{en})\text{Os}(\text{CO})_3]^+ \text{ImA\_Os}$ και $[\text{R}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{OH}] \text{ImD}$ (Εικόνες 23 και 25). Οι θέσεις πρωτονίωσης O_a και O_b αποκτούν φυσικά ατομικά φορτία -0.712 και -0.728 |e| σε διαλύτη DCM και -0.728 και -0.697 |e| αντίστοιχα σε διαλύτη DMF.

Η πρωτονίωση του $[(\text{en})\text{Os}(\text{CO})_3(\text{OC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NR}_2)] \text{ImC\_Os}$, με χρήση TEOA, συνοδευόμενη από τη διάσπαση του δεσμού $\text{Os}-\text{O}$, είναι ελαφρώς ενδόθερμη, παρόμοια με εκείνη που βρέθηκε για την πρωτονίωση του αντίστοιχου ενδιαμέσου Ru, ImC_Ru . Αντίθετα, η πρωτονίωση με $\text{TEOA}(\text{H})^+$ είναι εξώθερμη όπως και για το αντίστοιχο Ru.

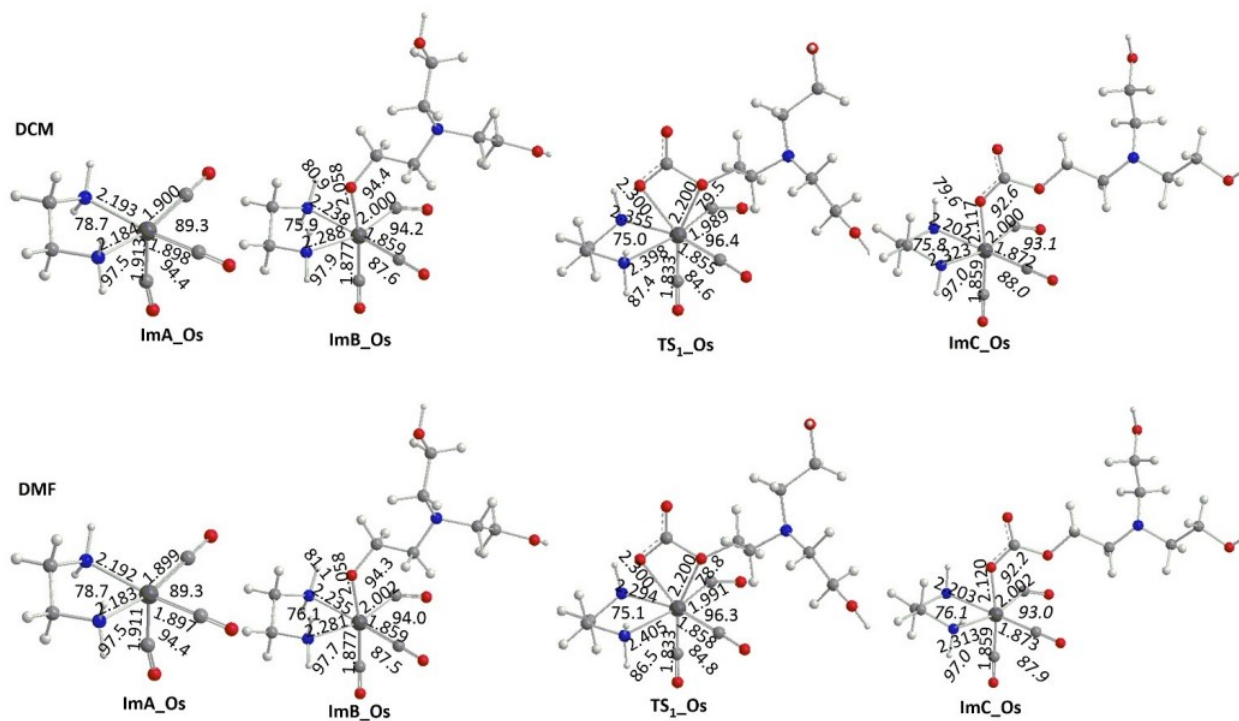
Αξίζει να σημειωθεί ότι, όπως στην περίπτωση του συμπλόκου $[(\text{en})\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}] \text{1}$, έτσι και εδώ υπάρχει μια τρίτη θέση πρωτονίωσης στο O_c (Εικόνες 23) η οποία είναι λιγότερο πιθανή, ωστόσο, λόγω του χαμηλού αρνητικού φυσικού φορτίου που υπολογίστηκε για το O_c , είναι ίσο με -0.516 και -0.508 |e| σε διαλύτη DCM και DMF αντίστοιχα. Ωστόσο, η πρωτονίωση της τρίτης πιθανής θέσης, O_c αποδίδει πίσω $[(\text{en})\text{Os}(\text{CO})_3]^+ \text{ImA\_Os}$, CO_2 και την TEOA παρόμοια με την αντίστοιχη διαδικασία που παρατηρήθηκε και στο φωτοκαταλύτη $[(\text{en})\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}] \text{1}$ (βλέπε παραπάνω).

Η πρωτονίωση του $[(\text{en})\text{Os}(\text{CO})_3(\text{OC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NR}_2)] \text{ImC\_Os}$, με δότη πρωτονίων την TEOA, στις θέσεις O_a και O_b , που οδηγεί στη διάσπαση του δεσμού $\text{Os}-\text{O}$ για την παραγωγή των $[(\text{en})\text{Os}(\text{CO})_3]^+ \text{ImA\_Os}$ και $[\text{R}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{C}(\text{O})\text{OH}] \text{ImD}$, εκτιμάται ότι είναι μια ελαφρώς ενδόθερμη διαδικασία με ΔG περίπου 12 kcal/mol σε διαλύτη DCM και DMF αντίστοιχα (Εικόνα 25). Αντίθετα, εάν η $\text{TEOA}(\text{H})^+$ είναι ο δότης πρωτονίων, η διεργασία αυτή είναι εξώθερμη με ΔG -77 και -62 kcal/mol σε διαλύτη DCM και DMF αντίστοιχα.

Τέλος οι βελτιστοποιημένες γεωμετρίες-δομικές παράμετροι (μήκη δεσμών και γωνίες) όλων των ενδιαμέσων που εμπλέκονται στον καταλυτικό κύκλο για τον *μηχανισμό σχηματισμού συμπλόκου TEOA* (Εικόνα 23) υπολογίστηκαν και δίνονται στις Εικόνες 26 και 27.



Εικόνα 26. Επιλεγμένες δομικές παράμετροι των διαφόρων ενδιάμεσων που εμπλέκονται στο μηχανισμό σχηματισμού συμπλόκου *TEOA* για τον φωτοκαταλύτη [(en)Ru(CO)₃Cl] **1**.



Εικόνα 27. Επιλεγμένες δομικές παράμετροι των διαφόρων ενδιάμεσων που εμπλέκονται στο μηχανισμό σχηματισμού συμπλόκου *TEOA* για τον φωτοκαταλύτη [(en)Os(CO)₃Cl] **2**.

3.2.5.1.2 Στάδιο απελευθέρωσης του CO

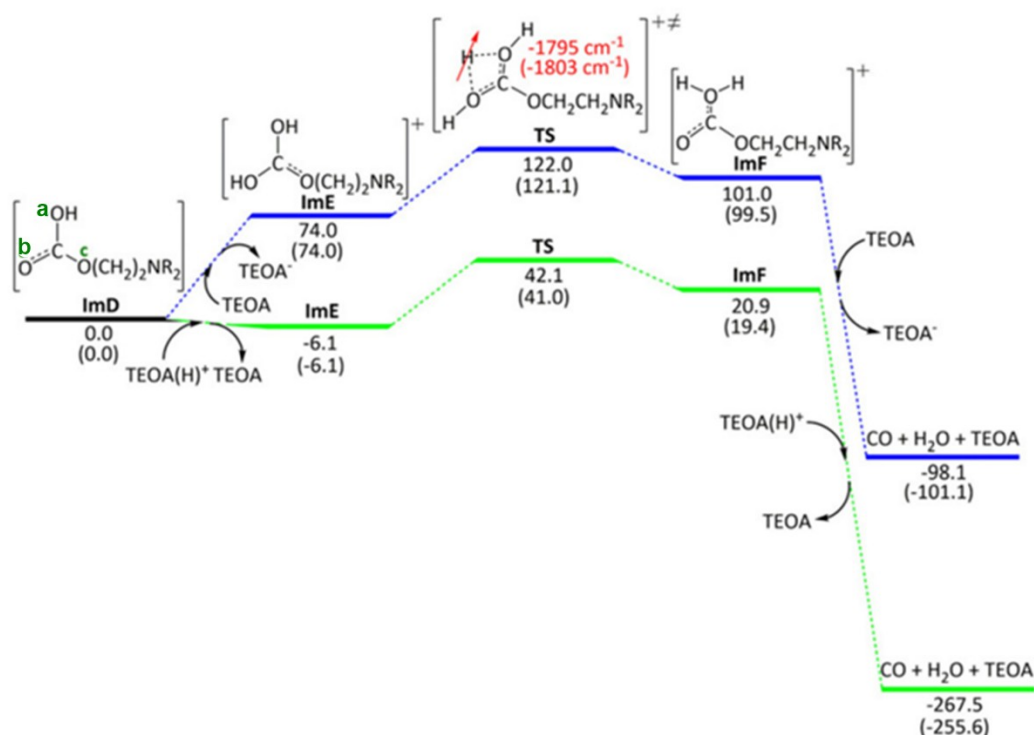
Το δεύτερο στάδιο του **μηχανισμού σχηματισμού συμπλόκου TEOA**, ξεκινά με το ενδιάμεσο $[R_2NCH_2CH_2OC(O)OH]^+$, **ImD** το οποίο είναι ένα από τα προϊόντα πρωτονίωσης του $[(en)M(CO)_3(OC(O)OCH_2CH_2NR_2)]^-$ **ImC_M** κατά το προηγούμενο στάδιο **μηχανισμού σχηματισμού συμπλόκου TEOA** (Εικόνα 23). Το ενεργειακό προφίλ που υπολογίστηκε για το στάδιο απελευθέρωσης του CO απεικονίζεται στην Εικόνα 28.

Όσο αφορά το στάδιο σχηματισμού συμπλόκου TEOA (βλέπε παραπάνω), εξετάσαμε δύο πιθανούς μηχανισμούς αντίδρασης: έναν όπου η TEOA δρα ως πηγή πρωτονίων και έναν άλλο, όπου η πρωτονιωμένη TEOA, η $TEOA(H)^+$ είναι η πηγή πρωτονίων. Υπάρχουν τρεις πιθανές θέσεις πρωτονίωσης στο ενδιάμεσο $[R_2NCH_2CH_2OC(O)OH]$ **ImD** που συμβολίζονται ως O_a , O_b και O_c (Εικόνα 28). Τα φυσικά ατομικά φορτία των ατόμων O_a , O_b και O_c του ενδιαμέσου **ImD** σε διαλύτη DCM είναι -0.680 , -0.644 και $-0.476|e|$ αντίστοιχα, ενώ σε διαλύτη DMF είναι -0.679 , -0.648 και $-0.477|e|$ αντίστοιχα.

Έτσι, με βάση τα φυσικά ατομικά φορτία, η πρωτονίωση της θέσης O_a είναι ελαφρώς πιο ευνοϊκή ακολουθούμενη από την O_b και O_c . Η πρωτονίωση στην θέση O_a αποδίδει απευθείας ένα πρωτονιωμένο παράγωγο του $[R_2NCH_2CH_2OC(O)OH]$ **ImD** δηλαδή το ενδιάμεσο $[R_2NCH_2CH_2OC(O)OH_2]^+$ **ImF**. Το τελευταίο θα μπορούσε επίσης να σχηματιστεί, και μέσω μιας μεταβατικής κατάστασης **TS**, κατά την πρωτονίωση στην δεύτερη πιο πιθανή θέση του **ImD**, δηλαδή την O_b (Εικόνα 28). Η βελτιστοποιημένη γεωμετρία του **TS** παρουσιάζει φανταστικές συχνότητες στα $\nu_i = -1795$ και -1803 cm^{-1} σε διαλύτη DCM και DMF αντίστοιχα. Αυτές οι φανταστικές συχνότητες αντιστοιχούν στην κίνηση του ατόμου H από ένα οξυγόνο **ImE** στο γειτονικό άτομο οξυγόνου και οδηγεί στο σχηματισμό του **ImF** (Εικόνα 28). Τα κανονικά διανύσματα συντεταγμένων (βέλη) των τρόπων δόνησης που αντιστοιχούν στην φανταστική συχνότητα του **TS**, δείχνουν ότι οι κυρίαρχες κινήσεις αντανakλούν τις δομικές αλλαγές που οδηγούν στο σχηματισμό του **ImF**. Τέλος, η πρωτονίωση του **ImF** στη θέση O_c (η πρωτονίωση στη θέση O_c δεν οδηγεί σε σχηματισμό προϊόντων) αποδίδει CO και H_2O ενώ αναγεννάται και η TEOA.

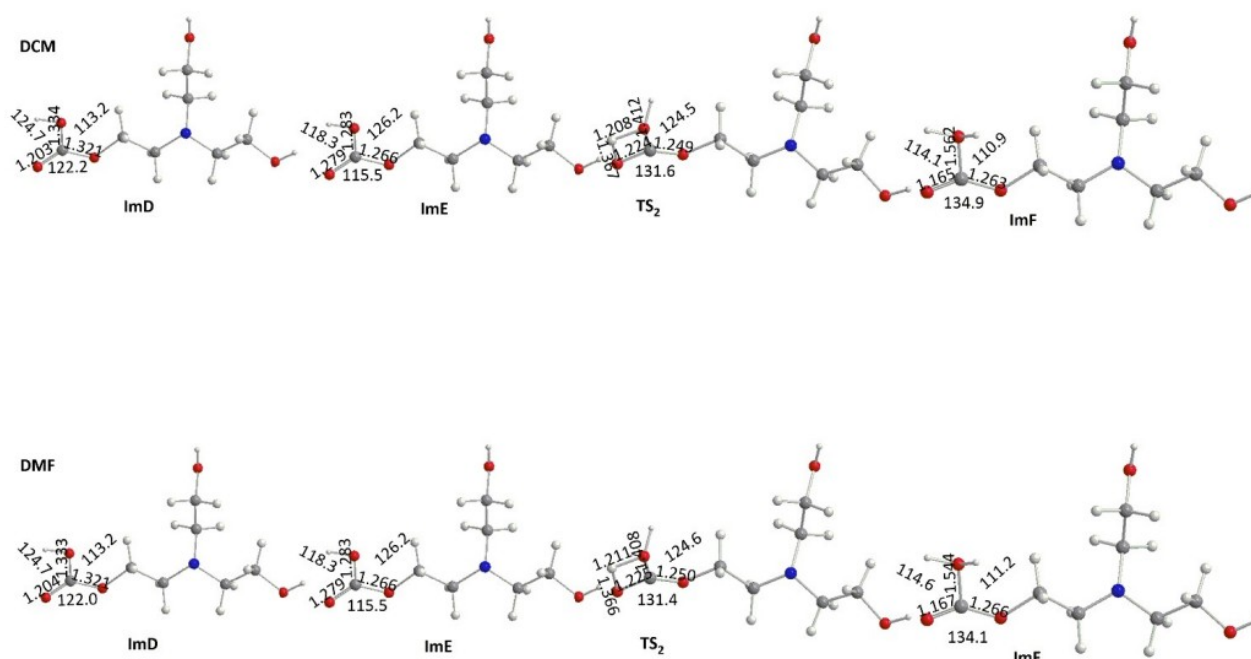
Αξίζει να σημειωθεί ότι, η πιο εύκολη οδός για τον σχηματισμό προϊόντων στο στάδιο του **μηχανισμού σχηματισμού συμπλόκου TEOA** αναμένεται να προχωρήσει μέσω πρωτονίωσης του ενδιάμεσου **ImD** στη θέση O_a, με την TEOA(H)⁺ ως πηγή πρωτονίων, καθώς σε αυτή την περίπτωση ο άμεσος σχηματισμός του [R₂NCH₂CH₂OC(O)OH₂]⁺ **ImF** παρουσιάζει ένα σχετικά χαμηλό ενεργειακό φράγμα γύρω στα 20 kcal/mol και στους δύο διαλύτες. Όλα τα άλλα μονοπάτια που εξετάστηκαν, δηλαδή η πρωτονίωση του ενδιάμεσου **ImD** είτε στη θέση O_a, με δότη πρωτονίου TEOA είτε στη θέση O_b, με δότη πρωτονίου TEOA/TEOA(H)⁺, παρουσιάζουν πολύ υψηλά ενεργειακά εμπόδια καθιστώντας τα έτσι δυσμενή.

Το στάδιο σχηματισμού του συμπλόκου TEOA που αποδίδει CO, H₂O και αναγεννά την TEOA υπολογίζεται ότι είναι ισχυρά εξώθερμη διαδικασία για όλες τις διαδρομές που εξετάστηκαν με ΔG που κυμαίνονται από -98 έως -268 kcal/mol. Οι βελτιστοποιημένες γεωμετρίες όλων των ενδιάμεσων που εμπλέκονται στον καταλυτικό κύκλο του σταδίου απελευθέρωσης CO (**Εικόνα 28**) δίνονται στην **Εικόνα 29**.



Εικόνα 28. Ελεύθερη ενέργεια, ΔG (σε kcal/mol), προφίλ αντίδρασης για το στάδιο απελευθέρωσης του CO σε DCM και DMF (αριθμοί σε παρένθεση), με TEOA και TEOA(H)⁺ ως

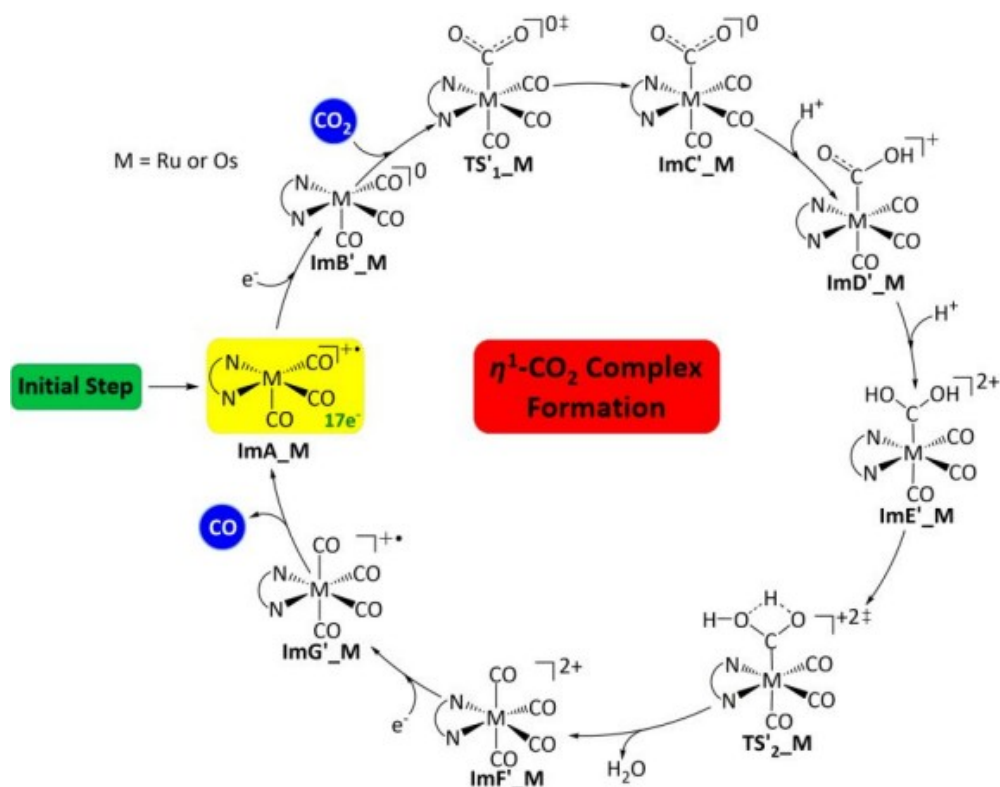
δότες πρωτονίων (μπλε και πράσινη γραμμή αντίστοιχα) που υπολογίζονται στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVP.



Εικόνα 29. Βελτιστοποιημένες γεωμετρίες και επιλεγμένες δομικές παράμετροι (μήκη δεσμών και γωνίες) των ενδιάμεσων προϊόντων στο στάδιο απελευθέρωσης CO.

3.2.5.2 Μηχανισμός συμπλόκου $\eta^1\text{-CO}_2$

Στην συνέχεια παρουσιάζεται, ένας δεύτερος πιο πιθανός, υπό μελέτη μηχανισμός, που προτείνεται για την ηλεκτρο/φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO_2 και βασίζεται στην άμεση δέσμευση του CO_2 από το $17e^-$ καταλυτικά ενεργό ενδιάμεσο $[(en)M(\text{CO})_3]^{++}$ **ImA_M**, από τα υπό μελέτη σύμπλοκα Ru(II)/Os(II). Ο μηχανισμός αυτός είναι ο πιο δημοφιλής και διαδεδομένος στους ανθρώπους που εργάζονται σε αυτόν τον τομέα. Ο προτεινόμενος καταλυτικός κύκλος, που περιλαμβάνει το **σχηματισμό του συμπλόκου $\eta^1\text{-CO}_2$** , απεικονίζεται σχηματικά στην **Εικόνα 30**.



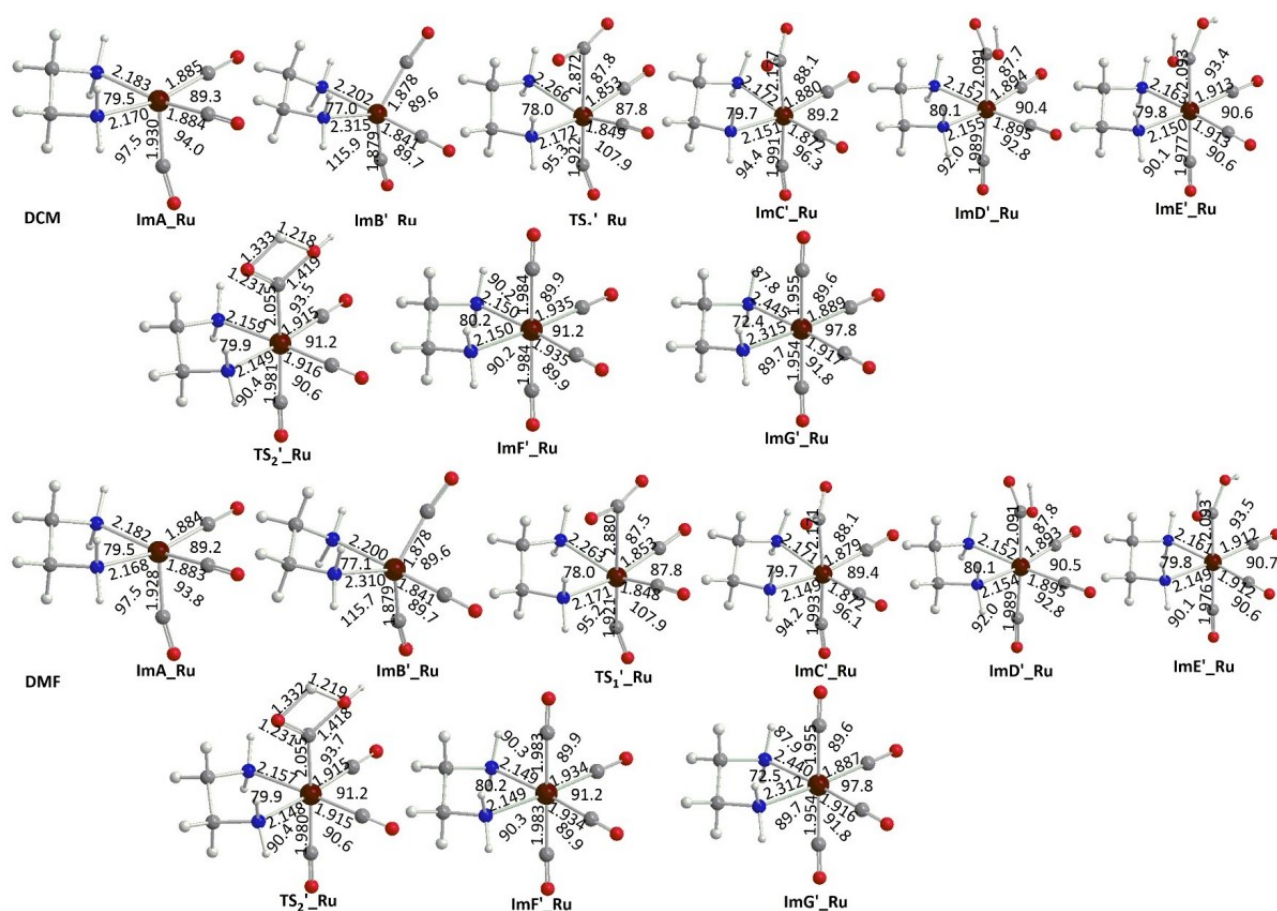
Εικόνα 30. Ο προτεινόμενος μηχανισμός σχηματισμού του συμπλόκου $\eta^1\text{-CO}_2$ για τη μετατροπή του CO_2 σε CO για τους καταλύτες $[(\text{en})\text{M}(\text{CO})_3\text{Cl}]$ **1** και **2**.

Κατά τον μηχανισμό συμπλόκου $\eta^1\text{-CO}_2$, το καταλυτικά ενεργό ενδιάμεσο $17e^-$, $[(\text{en})\text{M}(\text{CO})_3]^+ \text{ImA\_M}$ ανάγεται προσλαμβάνοντας ένα e^- από την TEOA για να αποδώσει το ενδιάμεσο $[(\text{en})\text{M}(\text{CO})_3] \text{ImB'_M}$. Το στάδιο αυτό έχει προταθεί επίσης ότι λαμβάνει χώρα και κατά τη φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO_2 σε CO από το σύμπλοκο $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$ σύμφωνα με τον Kuramochi και τους συνεργάτες του.¹⁸⁷

Στη συνέχεια, ένα μόριο CO_2 δεσμεύεται από το δραστικό ενδιάμεσο $[\text{enM}(\text{CO})_3]^0 \text{ImB'_M}$ πάνω στο μεταλλικό κέντρο M, σχηματίζοντας το σύμπλοκο $\eta^1\text{-CO}_2$, $[\text{enM}(\text{CO})_3\text{CO}_2] \text{ImC'_M}$ το οποίο θεωρείται το βασικό ενδιάμεσο. Το στάδιο δέσμευσης/ενεργοποίησης του CO_2 πραγματοποιείται μέσω της μεταβατικής κατάστασης TS1'_M . Ο σχηματισμός του ImC'_M ακολουθείται από δύο διαδοχικές πρωτονιώσεις με την TEOA να δρα ως πηγή πρωτονίων (H^+), αποδίδοντας στη συνέχεια τα ενδιάμεσα $[\text{enM}(\text{CO})_3\text{C}(\text{O})\text{OH}]^+ \text{ImD'_M}$ και $[\text{enM}(\text{CO})_3\text{C}(\text{OH})\text{OH}]^{2+} \text{ImE'_M}$ (Εικόνα 30). Το τελευταίο ενδιάμεσο, ImE'_M χάνει ένα μόριο νερού, παράγοντας το τετρακαρβόνυλο ενδιάμεσο, $[\text{enM}(\text{CO})_4]^{2+} \text{ImF'_M}$. Η διαδικασία αυτή

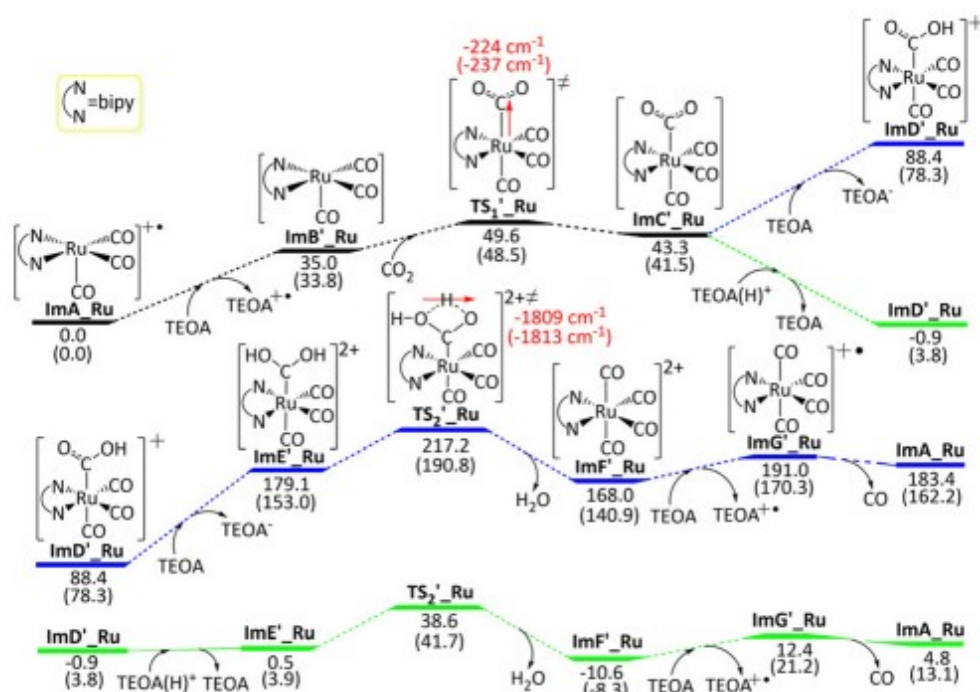
εξελίσσεται μέσω της μεταβατικής κατάστασης, **TS₂'_M**. Τέλος, το **ImF'_M** λαμβάνει ένα e⁻ από την ΤΕΟΑ σχηματίζοντας το αναγμένο ενδιάμεσο $[\text{enM}(\text{CO})_4]^+$ **ImG'_M** το οποίο στη συνέχεια αποδίδει το επιθυμητό προϊόν CO ενώ παράλληλα αναγεννάτε το αρχικό καταλυτικό ενδιάμεσο $[\text{enM}(\text{CO})_3]^+$ **ImA_M**, κλείνοντας έτσι τον καταλυτικό κύκλο.

Οι βελτιστοποιημένες γεωμετρίες όλων των ενδιάμεσων που συμμετέχουν στους καταλυτικούς κύκλους Ru και Os που απεικονίζονται στην **Εικόνα 30**, μαζί με τις επιλεγμένες δομικές παραμέτρους (μήκη δεσμών και γωνίες) δίνονται στις **Εικόνες 31** και **32** σε διαλύτη DCM και DMF.

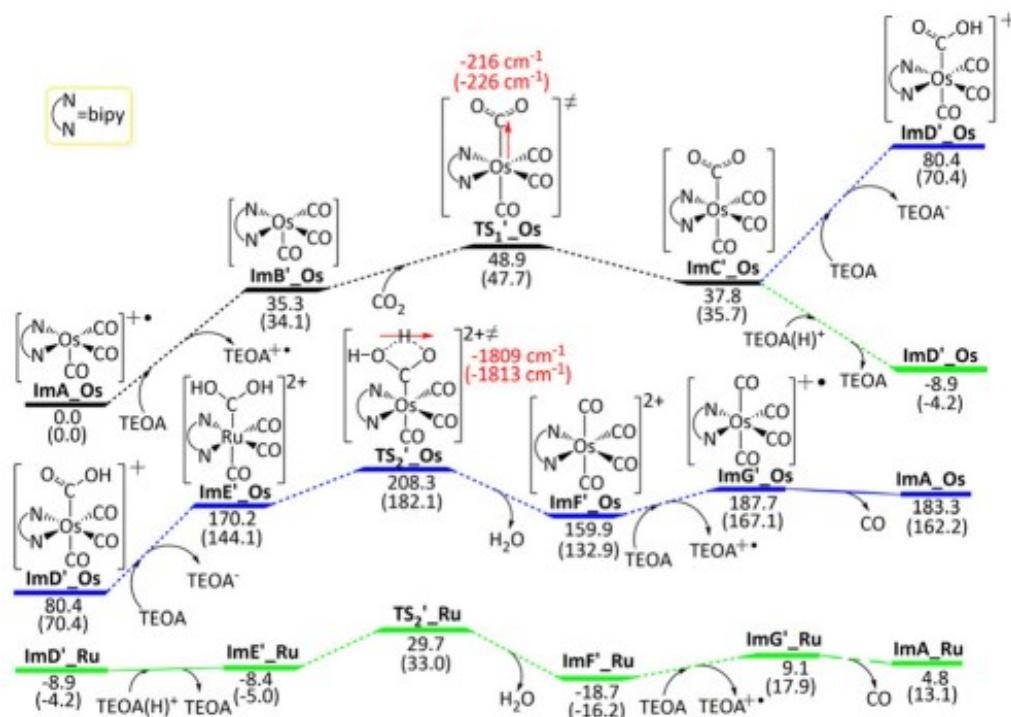


Εικόνα 31. Βελτιστοποιημένες γεωμετρίες και επιλεγμένες δομικές παράμετροι των διαφόρων ενδιάμεσων που εμπλέκονται στον καταλυτικό κύκλο σχηματισμού συμπλόκου $\eta^1\text{-CO}_2$ για τη αναγωγή του CO_2 σε CO του καταλύτη **1**.

γραμμές, **Εικόνες 33** και **34**) για να δώσει το $[(en)M(CO)_3C(OH)_2]^{2+}$ **ImE'_M** καθώς και ο σχηματισμός των τετρακαρβονυλικών ενδιάμεσων, $[(en)M(CO)_4]^{2+}$ **ImF'_M** και $[(en)M(CO)_3C(OH)_2]^+$ **ImG'_M** μέσω της μεταβατικής κατάστασης **TS2'_M**, αναμένεται να είναι εξαιρετικά δυσμενής, παρουσιάζοντας έτσι αρκετά υψηλά ενεργειακά φράγματα. Τέλος, ο σχηματισμός του CO, δίνοντας πίσω το αρχικό ενδιάμεσο $[(en)M(CO)_3]^+$ **ImA_M** είναι μια ενδόθερμη διαδικασία. Σε αντίθεση με το μονοπάτι στο οποίο χρησιμοποιήθηκε η TEOA ως πηγή πρωτονίων, η διαδρομή με TEOA(H)⁺ ως πηγή πρωτονίων (πράσινες γραμμές, **Εικόνες 33** και **34**) αναμένεται να είναι πιο ευνοϊκή.



Εικόνα 33. Ελεύθερη ενέργεια, ΔG (σε kcal/mol), το προφίλ αντίδρασης για τη μετατροπή του CO₂ σε CO του καταλύτη $[(en)Ru(CO)_3Cl]$ **1**, ακολουθώντας τον μηχανισμό συμπλόκου η^1 -CO₂, σε διαλύτη DCM και DMF (αριθμοί σε παρένθεση), χρησιμοποιώντας TEOA ως δότη πρωτονίων (μπλε γραμμές) και TEOA(H)⁺ (πράσινες γραμμές) που υπολογίζεται στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVP.

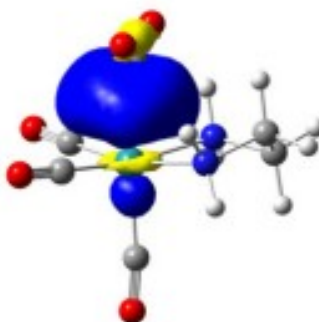


Εικόνα 34. Ελεύθερη ενέργεια, ΔG (σε kcal/mol), το προφίλ αντίδρασης για τη μετατροπή του CO_2 σε CO του καταλύτη $[(\text{en})\text{Os}(\text{CO})_3\text{Cl}]$ **2**, ακολουθώντας τον μηχανισμό συμπλόκου $\eta^1\text{-CO}_2$, σε διαλύτη DCM και DMF (οι αριθμοί μέσα στην παρένθεση), χρησιμοποιώντας TEOA ως δότη πρωτονίων (μπλε γραμμές) και TEOA(H)^+ (πράσινες γραμμές) που υπολογίζεται στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVP.

Συνεπώς, η πρωτονίωση του $[(\text{en})\text{M}(\text{CO})_3\text{OCOH}]^+$ **ImD'_M**, με TEOA(H)^+ είναι σχεδόν χωρίς ενεργειακά φράγματα, ενώ ο σχηματισμός των τετρακαρβονυλικών ενδιάμεσων ο οποίος προχωρά μέσω της μεταβατικής κατάστασης **TS2'_M** παρουσιάζει σχετικά χαμηλά φράγματα ενέργειας ενεργοποίησης. Η πορεία που ακολουθείται με την πρόσληψη TEOA(H)^+ προβλέπεται να είναι ελαφρώς ενδόθερμη διαδικασία.

Δεδομένου ότι το ενδιάμεσο $[\text{enM}(\text{CO})_3\text{CO}_2]$ **ImC'_M** είναι καίριας σημασίας για τη μετατροπή του CO_2 σε CO , ξεκινήσαμε να αναλύουμε σε μεγαλύτερο βάθος τη φύση του δεσμού M-CO_2 μέσω της μεθόδου πληθυσμιακής ανάλυσης, NBO. Έτσι, τα φυσικά φορτία στα άτομα Ru και C του δεσμού Ru-CO_2 στο **ImC'_Ru** είναι -1.307 και 0.794 |e| σε DCM και -1.302 και 0.790 |e| σε διαλύτη DMF. Από την άλλη πλευρά, τα φυσικά φορτία στα άτομα Os και C του δεσμού Os-CO_2

στο **ImC'_Os** είναι -0.817 και 0.685 |e| σε DCM και -0.813 και 0.682 |e| σε διαλύτη DMF. Παρατηρούμε επομένως ότι υπάρχει μια ευνοϊκή ηλεκτροστατική έλξη μεταξύ των ατόμων του δεσμού M-CO₂. Επιπλέον, ο δεσμός M-CO₂ αναμένεται να έχει και ένα μικρό ομοιοπολικό χαρακτήρα, καθώς οι δείκτες WBI είναι 0.660 και 0.671 για τον δεσμό Ru-CO₂ σε διαλύτες DCM και DMF αντίστοιχα, ενώ οι αντίστοιχοι δείκτες WBI για τον δεσμό Os-CO₂ είναι 0.672 και 0.679 αντίστοιχα. Η ομοιοπολική φύση του M-CO₂ αποδεικνύεται επίσης και από την ύπαρξη δεσμού NBO (Σχήμα 13).



Σχήμα 13. Τρισδιάστατη επιφάνεια (3D) του δεσμού $\sigma(\text{Ru}-\text{C})$ NBO του ενδιάμεσου **ImC_Ru**.

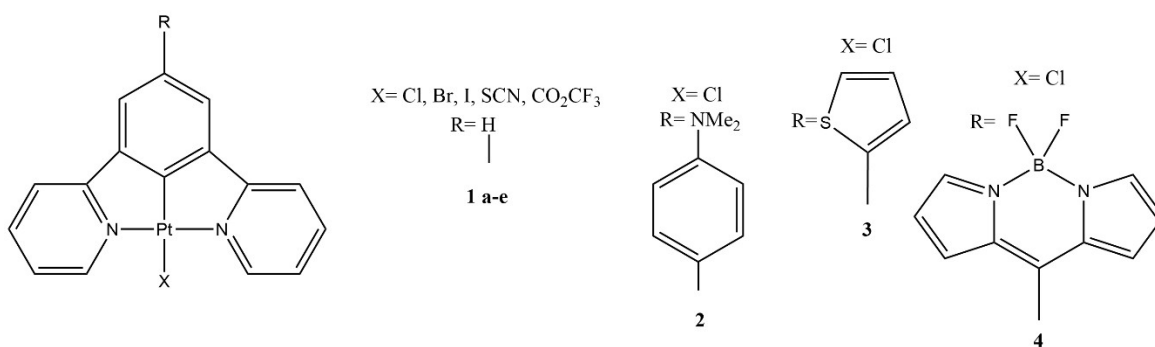
Ο παραπάνω δεσμός NBO σχηματίζεται κατά την αλληλεπίδραση των υβριδικών τροχιακών $\text{sp}^{3.28}\text{d}^{2.70}$ (47.0% p και 38.6% d χαρακτήρας) του Ru με το υβριδικό τροχιακό $\text{sp}^{2.35}$ (70.1% p-χαρακτήρας) του ατόμου άνθρακα του CO₂ και περιγράφεται ως $\sigma(\text{Ru}-\text{O}) = 0.702h_{\text{Ru}} + 0.713h_{\text{C}}$. Η πληρότητα του $\sigma(\text{Ru}-\text{C})$ NBO είναι 1.752 |e|.

**3.3 ΜΕΛΕΤΗ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΥ
ΚΥΚΛΟΥ ΑΝΑΓΩΓΗΣ ΤΟΥ CO₂ ΣΕ CO ΜΕ
ΧΡΗΣΗ ΕΠΙΠΕΔΩΝ ΤΕΤΡΑΓΩΝΙΚΩΝ
ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΤΟΥ Pt(II)**

3.3.1 Ανάλυση καταλυτικού κύκλου χρησιμοποιώντας επίπεδα τετραγωνικά σύμπλοκα πλατίνας Pt(II)

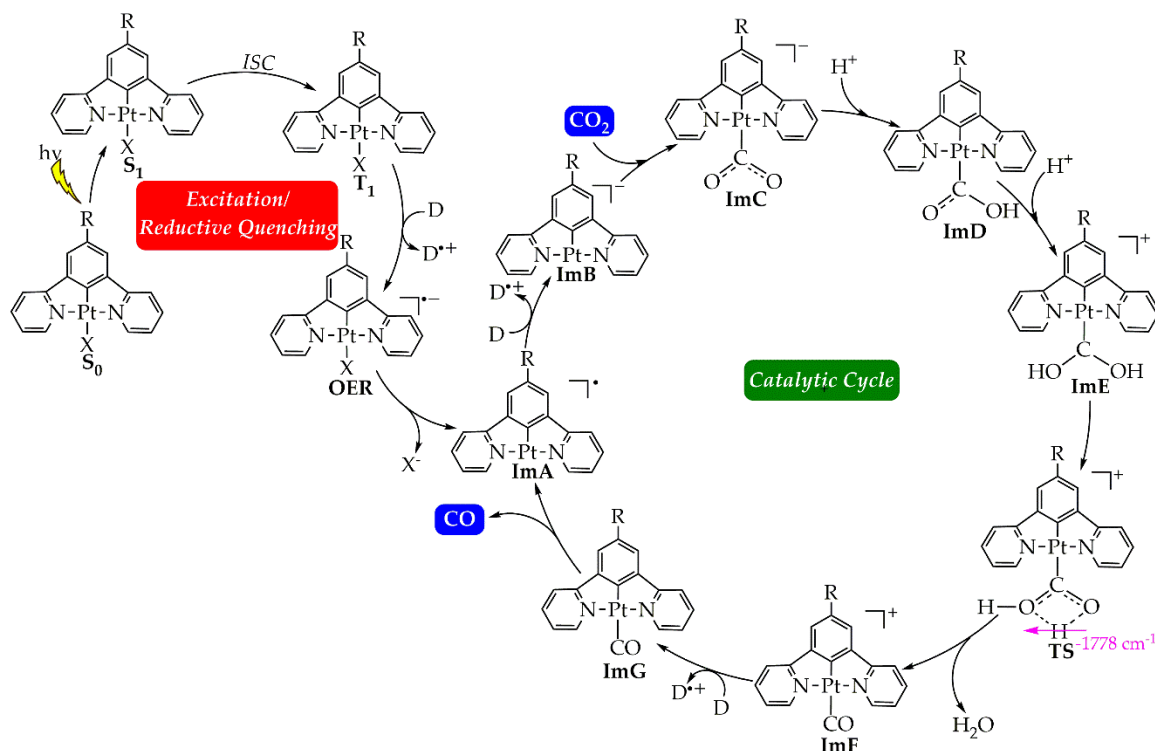
Λαμβάνοντας υπόψη ότι δεν έχουν πραγματοποιηθεί ούτε θεωρητικές ούτε πειραματικές μελέτες για την φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO₂ σε CO με τη χρήση επίπεδων τετραγωνικών συμπλόκων Pt (II) ως καταλύτες, επιχειρήσαμε μια θεωρητική μελέτη, μέσω υπολογισμών ηλεκτρονικής δομής DFT/TDDFT. Στόχος μας ήταν να οριοθετήσουμε τις μηχανιστικές λεπτομέρειες της φωτοκαταλυτικής μετατροπής του CO₂ σε CO χρησιμοποιώντας επίπεδα τετραγωνικά σύμπλοκα του γενικού τύπου [Pt(5-R-dpb)X] (dpb = 1,3-δι(2-πυριδυλο)βενζολικό ανιόν, R = H, *N,N*-διμεθυλανιλίνη, θειοφαίνιο, διαζαβορινίνη, X= Cl, Br, I, SCN, CO₂CF₃) **1a-e - 4**, παρουσία τριαιθανολαμίνης (TEOA), R₃N (R = -CH₂CH₂OH). Η διαδικασία μετατροπής του CO₂ σε CO θεωρείται ότι εξελίσσεται σε δύο κύρια στάδια, πρώτο του φωτοκαταλυτικού / αναγωγικού σταδίου και δεύτερο του κύριου καταλυτικού σταδίου.

Η μοριακή δομή των επίπεδων τετραγωνικών συμπλόκων Pt (II) που χρησιμοποιήθηκαν για τη φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO₂ σε CO απεικονίζεται στο **Σχήμα 14**.



Σχήμα 14. Οι μοριακές δομές των υπό μελέτη συμπλόκων Pt (II).

Η φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO₂ σε CO πραγματοποιείται μέσω δύο σταδίων: (1) το στάδιο της φωτοδιέγερσης/αναγωγικής απόσβεσης και (2) τον πραγματικό καταλυτικό κύκλο. Τα δύο αυτά στάδια απεικονίζονται στην **Εικόνα 35** μαζί με τις μοριακές δομές των ενώσεων που συμμετέχουν στη συνολική διαδικασία. Τα στάδια της αντίδρασης για την φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO₂ σε CO υπολογίστηκαν στο επίπεδο PBE0/ Def2-TZVP σε διάλυμα DCM.



Εικόνα 35. Προτεινόμενος μηχανισμός για τη φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO₂ σε CO από τα σύμπλοκα [Pt(5-R-dpb)X], **1a-e** - **4** Pt(II) και υπολογίστηκε στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVP σε διάλυμα DCM .

3.3.2 Στάδιο αναγωγικής απόσβεσης

Στο πρώτο στάδιο, ο καταλύτης Pt (II), κατά την ακτινοβολήση, διεγείρεται από την S₀ στην πρώτη απλή διεγερμένη κατάσταση, S₁. Κατόπιν λόγω του γεγονότος ότι ο λευκόχρυσος Pt ανήκει στην τρίτη σειρά των στοιχείων μετάπτωσης, είναι δυνατή η σπιν απαγορευμένη μετάβαση από την S₁ στην πρώτη τριπλή διεγερμένη κατάσταση T₁. Μέσω διασυστημικής διασταύρωσης (ISC, Intersystem Crossing) λόγω της σύζευξης τροχιάς σπιν (Spin–Orbit Coupling, SOC), μεταβαίνει από την S₁ στην T₁. Στη συνέχεια, εάν ο χρόνος ζωής τ της κατάστασης T₁ του συμπλόκου είναι αρκετά μεγάλος, ακολουθεί αναγωγική απόσβεση, όπου το σύμπλοκο, κατά την αποδοχή ενός e⁻ από έναν δότη D, π.χ. TEOA ή TEA, δίνει το δραστικό σύμπλοκο 19e⁻ OER (One electron Reduced) (**Εικόνα 35**). Αξίζει να σημειωθεί ότι ο πειραματικά προσδιορισμένος χρόνος ζωής τ της κατάστασης T₁ του συμπλόκου **1a** έχει βρεθεί να είναι 7.2 μs σε διαλύτη CH₂Cl₂ στους 298°C³²³, το

οποίο είναι αρκετά μεγάλο ώστε να επιτραπεί η αναγωγική απόσβεση. Στην συνέχεια το δραστικό σύμπλοκο **OER** χάνει τον αξονικό υποκαταστάτη X^- (όπου $X = -Cl, -Br, -I, -SCN, -CO_2CF_3$) **1a-e** δίνοντας το $17e^-$ ενδιάμεσο **ImA**, το οποίο είναι καταλυτικά ενεργό και εκκινεί το δεύτερο στάδιο, αυτό του καταλυτικού κύκλου.

Οι βελτιστοποιημένες γεωμετρίες των συμπλόκων **1a-e** στις καταστάσεις S_0 και T_1 , καθώς και οι γεωμετρίες των αντίστοιχων **OER**, μαζί με τις επιλεγμένες δομικές παραμέτρους που υπολογίστηκαν στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVP, σε διαλύτη DCM και DMF, παρουσιάζονται στις **Εικόνες 36-40**.

Αξίζει να σημειωθεί ότι στην κατάσταση S_0 του συμπλόκου $[Pt(dpb)Cl]$ ($dpb = 1,3$ -δι(2-πυριδυλο)βενζολικό ανιόν) **1a**, το μήκος δεσμού του Pt-Cl είναι ασθενής 2.436 Å (σε DCM) και 2.442 Å (σε DMF). Το μήκος δεσμού Pt-N επιμηκύνθηκε κατά 0.001 Å σε DMF. Παρατηρούμε ότι οι γωνίες δεσμών γύρω από τη σφαίρα συντονισμού δεν μεταβάλλονται όπως και το μήκος δεσμού του Pt-C παραμένει σταθερό στα 1.903 Å και στους δύο διαλύτες. Κατά τη διέγερση στην T_1 διεγερμένη κατάσταση, παρατηρήθηκαν διαφορές στις δομικές παραμέτρους (**Εικόνα 36**). Αντίστοιχα, οι μεταβολές στα μήκη δεσμών ισορροπίας Pt-Cl και Pt-C συμπίεστηκαν κατά 0.031 Å και 0.029 Å τόσο σε διαλύτη DCM όσο και σε DMF, αντίστοιχα, ενώ οι μεταβολές στα μήκη δεσμών ισορροπίας Pt-N επιμηκύνθηκαν κατά 0.010 Å. Από την άλλη πλευρά, οι γωνίες των δεσμών γύρω από τη σφαίρα συντονισμού μεταβάλλονται ελαφρώς κατά περίπου 1°.

Στη συνέχεια στο σύμπλοκο **1a**, η αναγωγή ενός ηλεκτρονίου της κατάστασης T_1 προκαλεί πιο σημαντικές δομικές αλλαγές. Έτσι, υπάρχουν πιο εμφανείς δομικές διαφορές μεταξύ των βελτιστοποιημένων γεωμετριών της κατάστασης T_1 και του ενδιάμεσου **OER** (**Εικόνα 36**). Η πιο σημαντική δομική αλλαγή παρατηρείται στο μήκος δεσμού ισορροπίας Pt-Cl, ο οποίος επιμηκύνεται κατά 0.060 Å (σε DCM) και 0.056 Å (σε DMF) στο ενδιάμεσο **OER** σε σύγκριση με την αντίστοιχη ένωση της κατάστασης T_1 . Πιο ήπιες αλλαγές παρατηρούμε εάν συγκρίνουμε το ενδιάμεσο **OER** με την ένωση της κατάστασης S_0 . Έτσι, το μήκος δεσμού ισορροπίας Pt-Cl επιμηκύνθηκε κατά 0.029 Å και 0.026 Å, αντίστοιχα στους δύο διαλύτες, ενώ ο δεσμός Pt-C

επιμηκύνθηκε μόλις 0.006 Å. Τέλος, οι γωνίες δεσμών γύρω από τη σφαίρα συντονισμού μεταβάλλονται ελαφρώς κατά περίπου 1°.

Στην κατάσταση S_0 του συμπλόκου [Pt(dpb)Br] (dpb = 1,3-δι(2- πυριδυλο)βενζολικό ανιόν)

1b, το μήκος δεσμού του Pt-Br είναι ασθενής 2.580 Å (σε DCM) και 2.586 Å (σε DMF). Το μήκος δεσμού Pt-N επιμηκύνθηκε κατά 0.001 Å σε DMF. Παρατηρούμε ότι οι γωνίες δεσμών γύρω από τη σφαίρα συντονισμού δεν μεταβάλλονται όπως και το μήκος δεσμού του Pt-C παραμένει σταθερό στα 1.907 Å και στους δύο διαλύτες. Κατά τη διέγερση στην T_1 διεγερμένη κατάσταση, παρατηρήθηκαν διαφορές στις δομικές παραμέτρους (**Εικόνα 37**). Παρατηρήθηκαν μεταβολές στα μήκη δεσμών ισορροπίας Pt-Br και Pt-C, οι οποίοι συμπίεστηκαν κατά 0.038 Å και 0.029 Å σε διαλύτη DCM και 0.036 Å και 0.030 Å σε διαλύτη DMF, αντίστοιχα, ενώ οι μεταβολές στα μήκη δεσμών ισορροπίας Pt-N επιμηκύνθηκαν κατά 0.010 Å. Από την άλλη πλευρά, οι γωνίες των δεσμών γύρω από τη σφαίρα συντονισμού μεταβάλλονται ελαφρώς κατά περίπου 1°.

Στη συνέχεια στο σύμπλοκο **1b**, η αναγωγή ενός ηλεκτρονίου της κατάστασης T_1 προκαλεί πιο σημαντικές δομικές αλλαγές. Έτσι, υπάρχουν πιο εμφανείς δομικές διαφορές μεταξύ των βελτιστοποιημένων γεωμετριών της κατάστασης T_1 και του ενδιάμεσου **OER** (**Εικόνα 37**). Η πιο σημαντική δομική αλλαγή παρατηρείται στο μήκος δεσμού ισορροπίας Pt-Br, ο οποίος επιμηκύνεται κατά 0.066 Å (σε DCM) και 0.061 Å (σε DMF) στο ενδιάμεσο **OER** σε σύγκριση με την αντίστοιχη ένωση της κατάστασης T_1 . Το μήκος δεσμού Pt-C επιμηκύνθηκε κατά 0.035 Å και στους δύο διαλύτες. Πιο ήπιες αλλαγές παρατηρούμε εάν συγκρίνουμε το ενδιάμεσο **OER** με την ένωση της κατάστασης S_0 . Έτσι, το μήκος δεσμού ισορροπίας Pt-Br επιμηκύνθηκε κατά 0.028 Å και 0.025 Å, αντίστοιχα στους δύο διαλύτες, ενώ ο δεσμός Pt-C επιμηκύνθηκε μόλις 0.005 Å. Τέλος, οι γωνίες δεσμών γύρω από τη σφαίρα συντονισμού μεταβάλλονται πολύ λίγο, κάτω από 1°.

Στην κατάσταση S_0 του συμπλόκου [Pt(dpb)I] (dpb = 1,3-δι(2- πυριδυλο)βενζολικό ανιόν)

1c, το μήκος δεσμού του Pt-I είναι ασθενής 2.770 Å (σε DCM) και 2.776 Å (σε DMF). Το μήκος δεσμού Pt-N επιμηκύνθηκε κατά 0.001 Å σε DMF. Παρατηρούμε ότι οι γωνίες δεσμών γύρω από τη σφαίρα συντονισμού δεν μεταβάλλονται όπως και το μήκος δεσμού του Pt-C παραμένει σταθερό

στα 1.912 Å και στους δύο διαλύτες. Κατά τη διέγερση στην T_1 διεγερμένη κατάσταση, παρατηρήθηκαν διαφορές στις δομικές παραμέτρους (**Εικόνα 38**). Παρατηρήθηκαν μεταβολές στα μήκη δεσμών ισορροπίας Pt-I και Pt-C, οι οποίοι συμπίεστηκαν κατά 0.040 Å και 0.027 Å σε διαλύτη DCM και 0.035 Å και 0.028 Å σε διαλύτη DMF, αντίστοιχα, ενώ οι μεταβολές στα μήκη δεσμών ισορροπίας Pt-N επιμηκύνθηκαν κατά 0.010 Å. Από την άλλη πλευρά, οι γωνίες των δεσμών γύρω από τη σφαίρα συντονισμού μεταβάλλονται ελαφρώς κατά περίπου 1°.

Στη συνέχεια στο σύμπλοκο **1c**, η αναγωγή ενός ηλεκτρονίου της κατάστασης T_1 προκαλεί πιο σημαντικές δομικές αλλαγές. Έτσι, υπάρχουν πιο εμφανείς δομικές διαφορές μεταξύ των βελτιστοποιημένων γεωμετριών της κατάστασης T_1 και του ενδιάμεσου **OER** (**Εικόνα 38**). Η πιο σημαντική δομική αλλαγή παρατηρείται στο μήκος δεσμού ισορροπίας Pt-I, ο οποίος επιμηκύνεται κατά 0.064 Å (σε DCM) και 0.053 Å (σε DMF) στο ενδιάμεσο **OER** σε σύγκριση με την αντίστοιχη ένωση της κατάστασης T_1 . Το μήκος δεσμού του Pt-C επιμηκύνθηκε κατά 0.032 Å και στους δύο διαλύτες. Πιο ήπιες αλλαγές παρατηρούμε εάν συγκρίνουμε το ενδιάμεσο **OER** με την ένωση της κατάστασης S_0 . Έτσι, το μήκος δεσμού ισορροπίας Pt-I επιμηκύνθηκε κατά 0.024 Å και 0.018 Å, αντίστοιχα στους δύο διαλύτες, ενώ ο δεσμός Pt-C επιμηκύνθηκε μόλις κατά 0.004 Å. Τέλος, οι γωνίες δεσμών γύρω από τη σφαίρα συντονισμού μεταβάλλονται πολύ λίγο, κάτω από 1°.

Στην κατάσταση S_0 του συμπλόκου [Pt(dpb)SCN] (dpb = 1,3-δι(2-πυριδυλο)βενζολικό ανιόν) **1d**, το μήκος δεσμού του Pt-SCN είναι ασθενής 2.466 Å (σε DCM) και 2.468 Å (σε DMF). Παρατηρούμε ότι οι γωνίες δεσμών γύρω από τη σφαίρα συντονισμού δεν μεταβάλλονται όπως και το μήκος δεσμού του Pt-C παραμένει σταθερό στα 1.918 Å και στους δύο διαλύτες. Κατά τη διέγερση στην T_1 διεγερμένη κατάσταση, παρατηρήθηκαν διαφορές στις δομικές παραμέτρους (**Εικόνα 39**). Παρατηρήθηκαν μεταβολές στα μήκη δεσμών ισορροπίας Pt-SCN και Pt-C, οι οποίοι συμπίεστηκαν κατά 0.033 Å και 0.025 Å σε διαλύτη DCM και 0.027 Å και 0.025 Å σε διαλύτη DMF, αντίστοιχα, ενώ οι μεταβολές στα μήκη δεσμών ισορροπίας Pt-N επιμηκύνθηκαν κατά 0.031 Å. Από την άλλη πλευρά, η γωνία N-Pt-S αυξήθηκε κατά περίπου 7° και στους δύο διαλύτες.

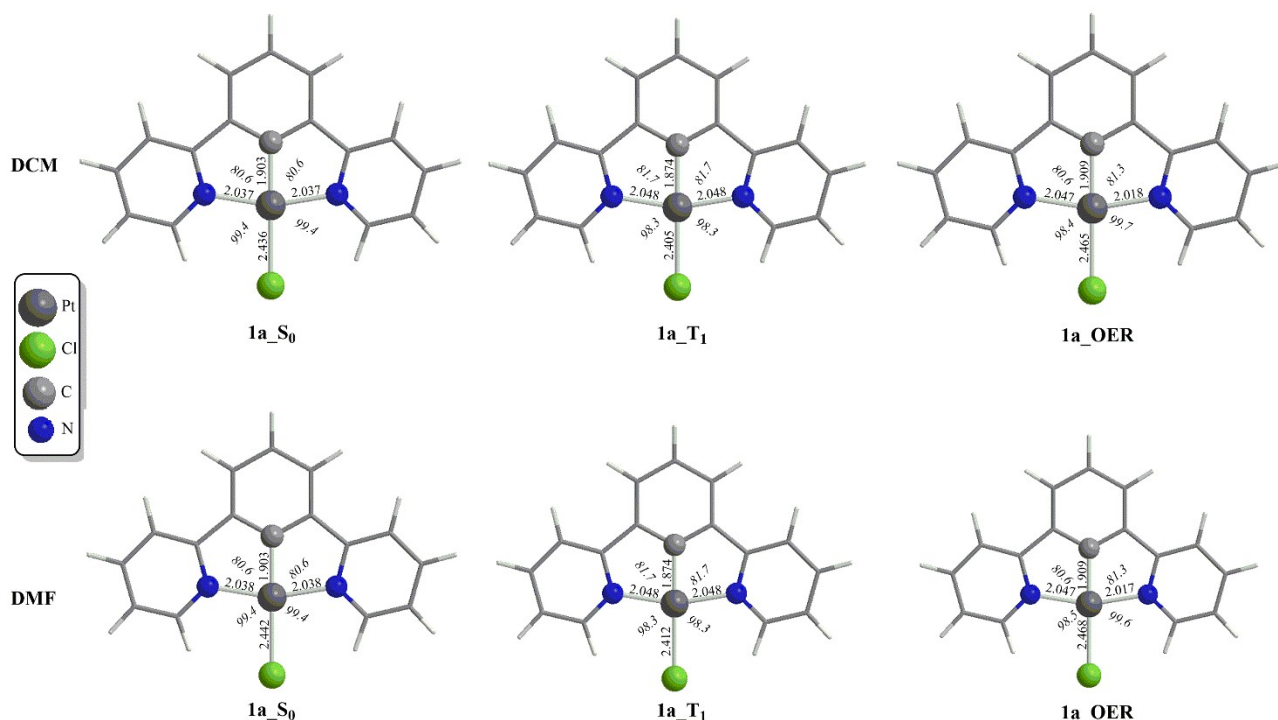
Στη συνέχεια στο σύμπλοκο **1d**, η αναγωγή ενός ηλεκτρονίου της κατάστασης T_1 προκαλεί παρόμοιες δομικές αλλαγές. Έτσι, υπάρχουν δομικές διαφορές μεταξύ των βελτιστοποιημένων

γεωμετριών της κατάστασης T_1 και του ενδιάμεσου **OER** (Εικόνα 39). Οι πιο σημαντικές δομικές αλλαγές παρατηρούνται στο μήκος δεσμού ισορροπίας Pt-SCN, ο οποίος επιμηκύνεται κατά 0.034 Å (σε DCM) και 0.027 Å (σε DMF) καθώς και στο μήκος δεσμού Pt-C όπου επιμηκύνονται και στους δύο διαλύτες κατά 0.030 Å, στο ενδιάμεσο **OER** σε σύγκριση με την αντίστοιχη ένωση της κατάστασης T_1 . Ανεπαίσθητες αλλαγές παρατηρούμε εάν συγκρίνουμε το ενδιάμεσο **OER** με την ένωση της κατάστασης S_0 . Έτσι, το μήκος δεσμού ισορροπίας Pt-SCN επιμηκύνθηκε μόλις κατά 0.001 Å, ενώ ο δεσμός Pt-N επιμηκύνθηκε κατά 0.018 Å. Τέλος, η γωνία N-Pt-S αυξήθηκε κατά περίπου 7° και στους δύο διαλύτες.

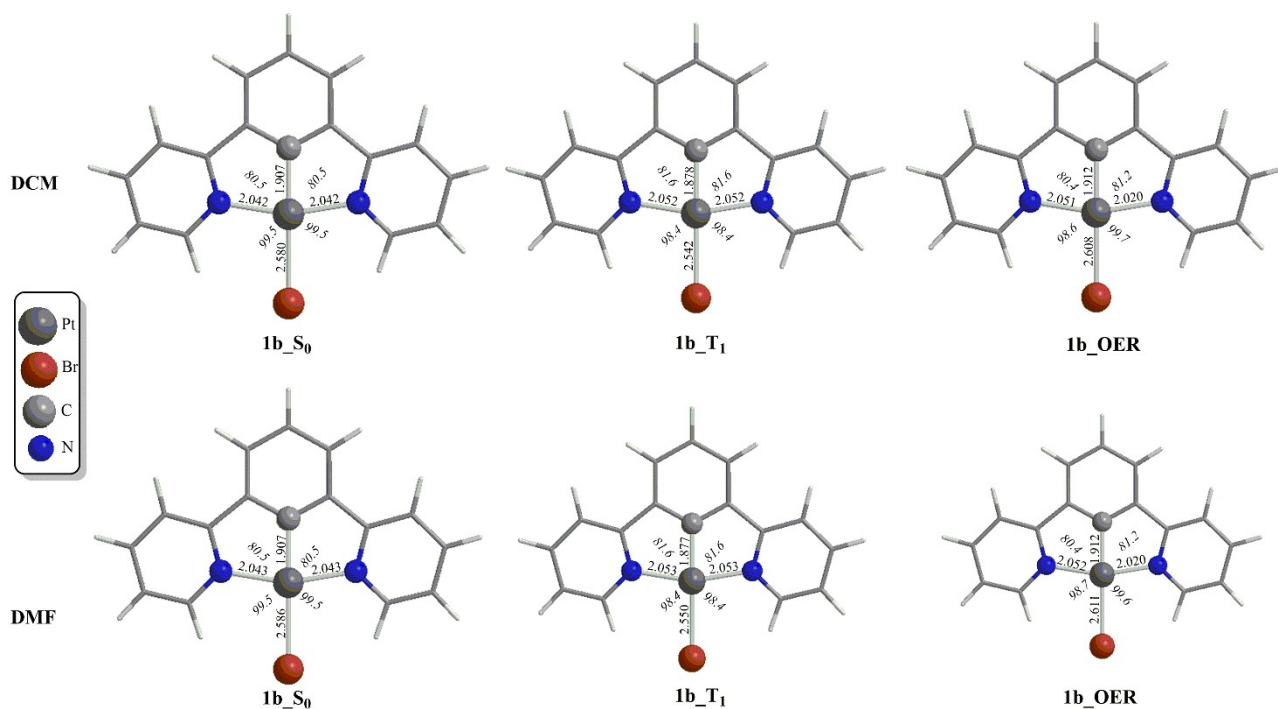
Στην κατάσταση S_0 του συμπλόκου [Pt(dpb)CO₂CF₃] (dpb = 1,3-δι(2-πυρίδυλο)βενζολικό ανιόν) **1e**, το μήκος δεσμού του Pt-CO₂CF₃ είναι ασθενής 2.161 Å (σε DCM) και 2.166 Å (σε DMF). Παρατηρούμε ότι οι γωνίες N-Pt-O και O-Pt-N γύρω από τη σφαίρα συντονισμού μεταβάλλονται κατά 2° ενώ το μήκος δεσμού του Pt-C παραμένει σταθερό στα 1.897 Å και στους δύο διαλύτες. Κατά τη διέγερση στην T_1 διεγερμένη κατάσταση, παρατηρήθηκαν διαφορές στις δομικές παραμέτρους (Εικόνα 40). Παρατηρήθηκαν μεταβολές στα μήκη δεσμών ισορροπίας Pt-CO₂CF₃ και Pt-C, οι οποίοι συμπίεστηκαν κατά 0.010 Å και 0.020 Å σε διαλύτη DCM και 0.009 Å και 0.025 Å σε διαλύτη DMF, αντίστοιχα, ενώ οι μεταβολές στα μήκη δεσμών ισορροπίας Pt-N στο ένα επιμηκύνθηκε κατά 0.021 Å ενώ στο άλλο συμπίεστηκε κατά 0.021 Å σε διαλύτη DCM και 0.023 Å και 0.016 Å σε διαλύτη DMF, αντίστοιχα. Από την άλλη πλευρά, οι γωνίες των δεσμών γύρω από τη σφαίρα συντονισμού μεταβάλλονται ελαφρώς κατά 0.1 – 2.7°.

Στη συνέχεια στο σύμπλοκο **1e**, η αναγωγή ενός ηλεκτρονίου της κατάστασης T_1 προκαλεί πιο σημαντικές δομικές αλλαγές. Έτσι, υπάρχουν πιο εμφανείς δομικές διαφορές μεταξύ των βελτιστοποιημένων γεωμετριών της κατάστασης T_1 και του ενδιάμεσου **OER** (Εικόνα 40). Η πιο σημαντική δομική αλλαγή παρατηρείται στο μήκος δεσμού ισορροπίας Pt-CO₂CF₃, ο οποίος επιμηκύνεται κατά 0.036 Å (σε DCM) και 0.032 Å (σε DMF) στο ενδιάμεσο **OER** σε σύγκριση με την αντίστοιχη ένωση της κατάστασης T_1 . Το μήκος δεσμού του Pt-C επιμηκύνθηκε κατά 0.025 Å και 0.030 Å αντίστοιχα, στους δύο διαλύτες. Πιο ήπιες αλλαγές παρατηρούμε εάν συγκρίνουμε το

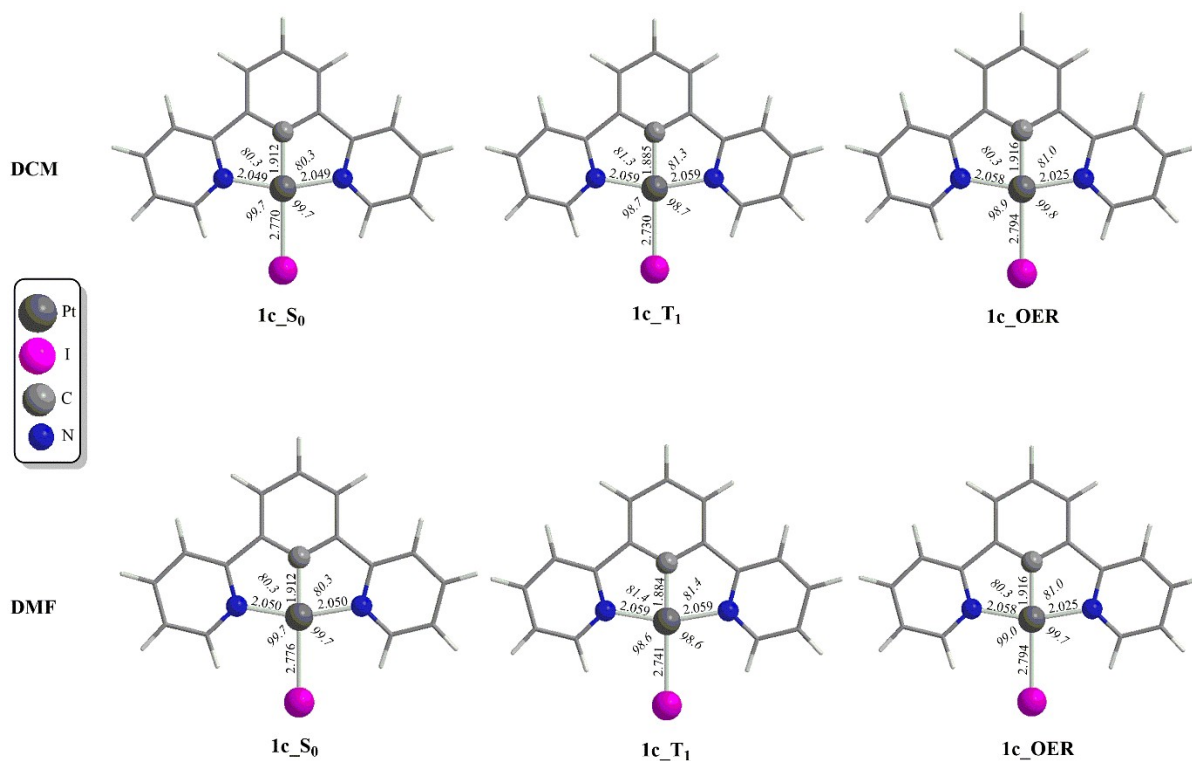
ενδιάμεσο **OER** με την ένωση της κατάστασης S_0 . Έτσι, το μήκος δεσμού ισορροπίας Pt- CO_2CF_3 επιμηκύνθηκε κατά 0.026 Å και 0.023 Å, αντίστοιχα στους δύο διαλύτες, ενώ ο δεσμός Pt-C



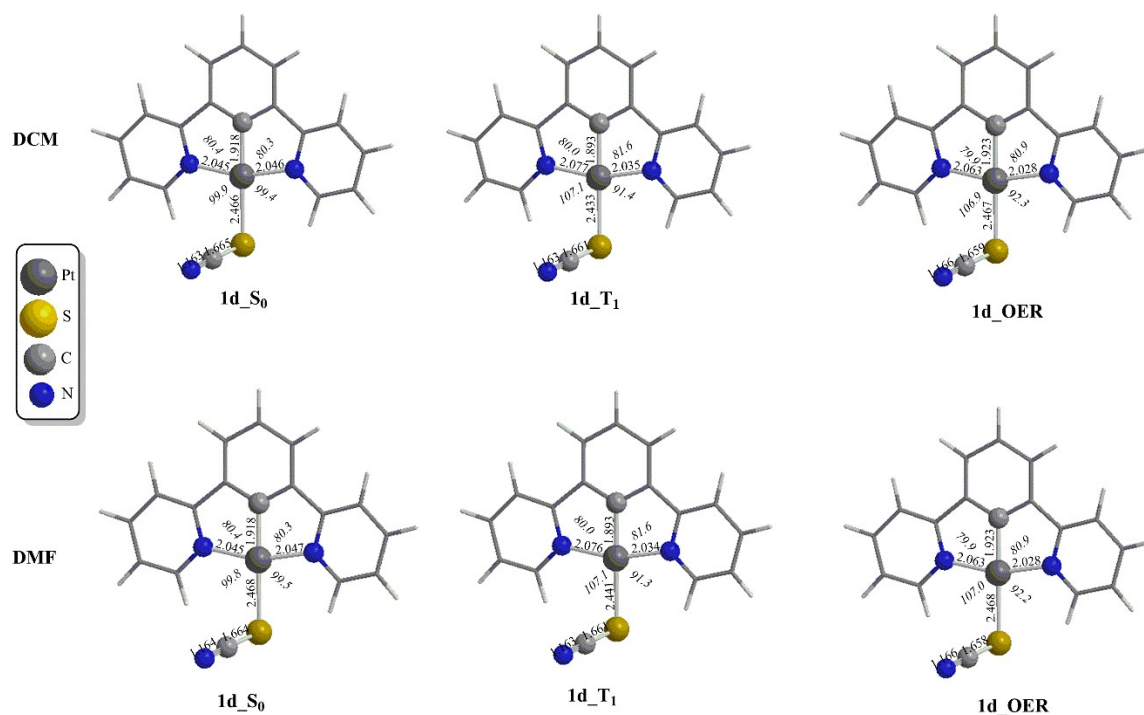
Εικόνα 36. Βελτιστοποιημένες γεωμετρίες του συμπλόκου **1a** στην (α) βασική κατάσταση S_0 , (β) στη διεγερμένη κατάσταση T_1 και (γ) στη μορφή **1_OER** με αναγωγή ενός ηλεκτρονίου $1e^-$, υπολογισμένη στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVP, σε διαλύτη DCM και DMF.



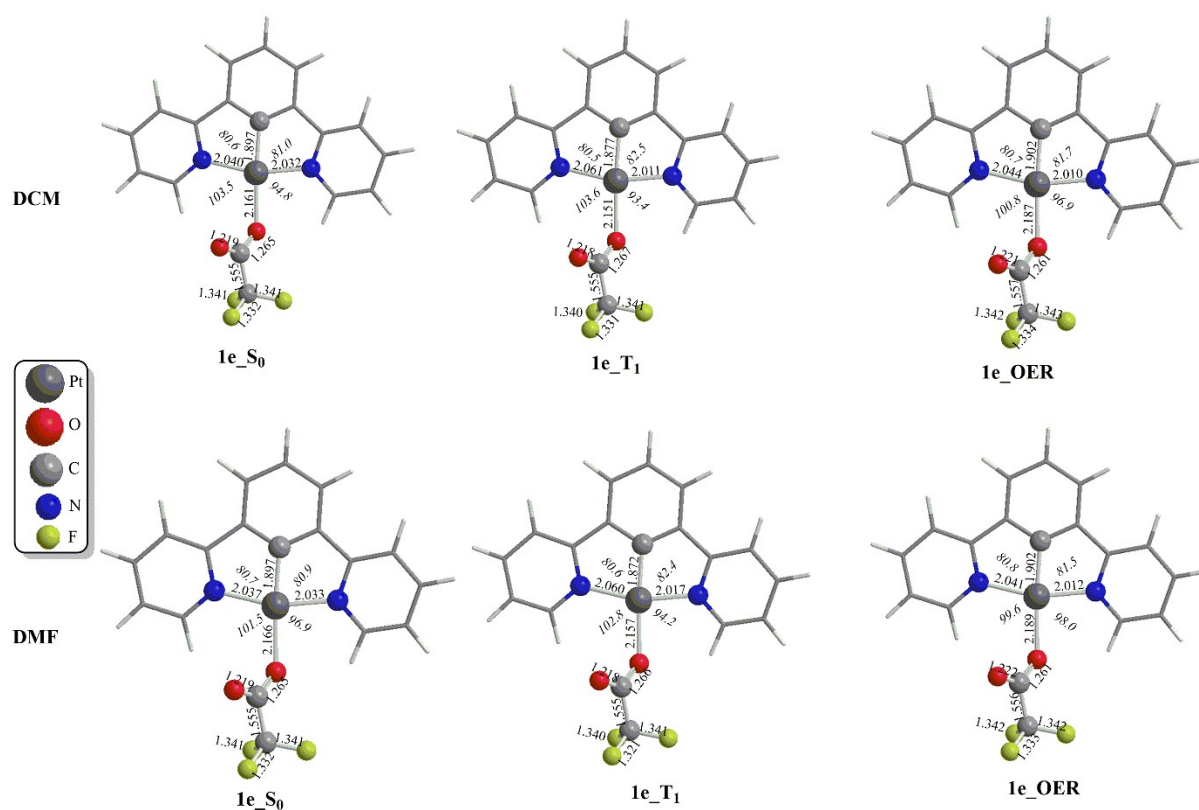
Εικόνα 37. Βελτιστοποιημένες γεωμετρίες του συμπλόκου **1b** στην (α) βασική κατάσταση S_0 , (β) στη διεγερμένη κατάσταση T_1 και (γ) στη μορφή **1_OER** με αναγωγή ενός ηλεκτρονίου $1e^-$, υπολογισμένη στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVP, σε διαλύτη DCM και DMF.



Εικόνα 38. Βελτιστοποιημένες γεωμετρίες του συμπλόκου **1c** στην (α) βασική κατάσταση S_0 , (β) στη διεγερμένη κατάσταση T_1 και (γ) στη μορφή **1_OER** με αναγωγή ενός ηλεκτρονίου $1e^-$, υπολογισμένη στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVP, σε διαλύτη DCM και DMF.



Εικόνα 39. Βελτιστοποιημένες γεωμετρίες του συμπλόκου **1d** στην (α) βασική κατάσταση S_0 , (β) στη διεγερμένη κατάσταση T_1 και (γ) στη μορφή **1_OER** με αναγωγή ενός ηλεκτρονίου $1e^-$, υπολογισμένη στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVP, σε διαλύτη DCM και DMF.



Εικόνα 40. Βελτιστοποιημένες γεωμετρίες του συμπλόκου **1e** στην (α) βασική κατάσταση S_0 , (β) στη διεγερμένη κατάσταση T_1 και (γ) στη μορφή **1_OER** με αναγωγή ενός ηλεκτρονίου $1e^-$, υπολογισμένη στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVP, σε διαλύτη DCM και DMF.

επιμηκύνθηκε μόλις κατά 0.005 Å. Τέλος, οι γωνίες δεσμών γύρω από τη σφαίρα συντονισμού μεταβάλλονται λίγο, περίπου 1°.

Συνοψίζοντας τα παραπάνω, παρατηρούμε ότι οι βελτιστοποιημένες γεωμετρίες των συμπλόκων **1a-e** στις καταστάσεις S_0 και T_1 , καθώς και οι γεωμετρίες των αντίστοιχων **OER**, μαζί με τις επιλεγμένες δομικές παραμέτρους που υπολογίστηκαν στο επίπεδο PBE0 /Def2-TZVP, σε διαλύτη DCM και DMF, δεν παρουσιάζουν μεγάλες αποκλείσεις στον τρόπο που επιμηκύνονται ή συμπιέζονται (**Εικόνες 36 – 40**).

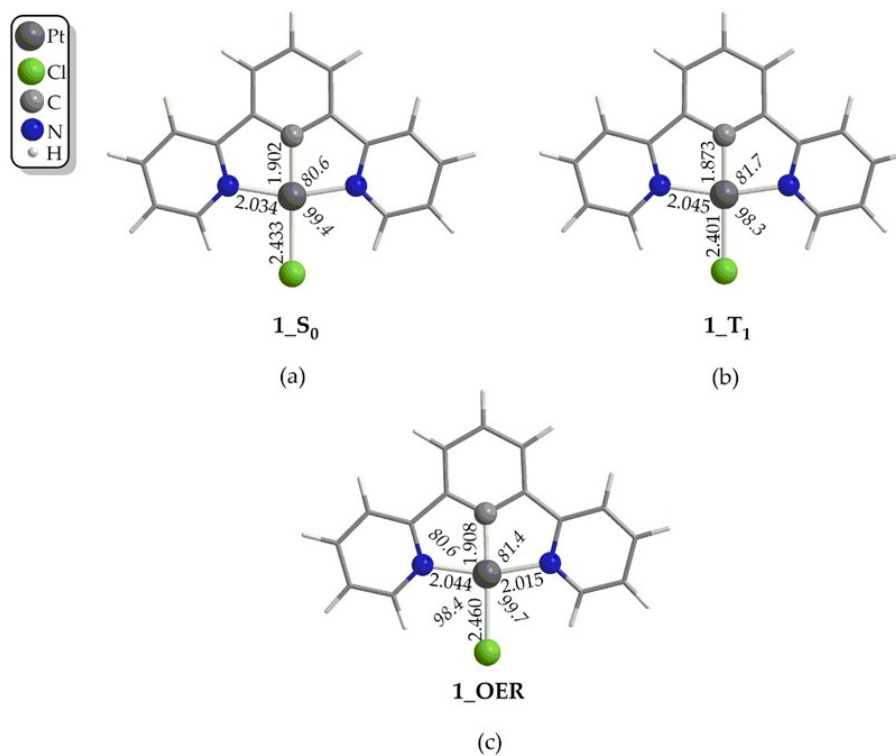
Κατά τη διέγερση στην T_1 διεγερμένη κατάσταση, δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές διαφορές στις δομικές παραμέτρους (**Εικόνες 36-40**). Οι μεταβολές στα μήκη δεσμών ισορροπίας Pt-X και Pt-C κυμαίνονται στα 0.010-0.040 Å και 0.020-0.029 Å, αντίστοιχα, σε διαλύτη DCM και 0.009 – 0.036 Å και 0.025 – 0.030 Å, αντίστοιχα, σε διαλύτη DMF. Οι μεταβολές στα μήκη δεσμών ισορροπίας Pt-N κυμαίνονται στα 0.010 Å και στους δύο διαλύτες. Από την άλλη πλευρά, οι γωνίες των δεσμών γύρω από τη σφαίρα συντονισμού θεωρούνται αμελητέες ή μεταβάλλονται ελαφρώς κατά περίπου 1.5° σε όλες τις περιπτώσεις, **1a-e**. Μεγαλύτερη διαφορά παρατηρήθηκε στο σύμπλοκο **1e**, στην γωνία N-Pt-S, η οποία αυξήθηκε κατά 7°. Στη συνέχεια, η αναγωγή ενός ηλεκτρονίου της κατάστασης T_1 προκαλεί πιο σημαντικές δομικές αλλαγές. Έτσι, υπάρχουν πιο εμφανείς δομικές διαφορές μεταξύ των βελτιστοποιημένων γεωμετριών της κατάστασης T_1 και των ενδιάμεσων **OER** (**Εικόνες 36 - 40**). Η πιο σημαντική δομική αλλαγή παρατηρείται στο μήκος δεσμού ισορροπίας Pt-X, ο οποίος επιμηκύνεται κατά 0.034-0.066 Å σε διαλύτη DCM και 0.027-0.061 Å σε διαλύτη DMF, στα ενδιάμεσα **OER** σε σύγκριση με τις αντίστοιχες ενώσεις της κατάστασης T_1 . Παρόμοια αποτελέσματα θα έχουμε εάν συγκρίνουμε τα ενδιάμεσα **OER** με τις ενώσεις της κατάστασης S_0 . Επίσης, το μήκος δεσμού ισορροπίας Pt-C κυμαίνονται στα 0.005 Å όπως και τα μήκη των δεσμών ισορροπίας Pt-N, οι οποίοι κυμαίνονται στα 0.004 – 0.018 Å.

Οι βελτιστοποιημένες γεωμετρίες των συμπλόκων **1a – 4** στις καταστάσεις S_0 και T_1 , καθώς και οι γεωμετρίες των αντίστοιχων **OER**, μαζί με τις επιλεγμένες δομικές παραμέτρους που υπολογίστηκαν στο επίπεδο PBE0-GD3BJ/Def2-TZVP, σε διαλύτη DCM, παρουσιάζονται στις **Εικόνες 41 – 44**. Οι υπολογισμένες δομικές παράμετροι του **1a** στη βασική κατάσταση S_0

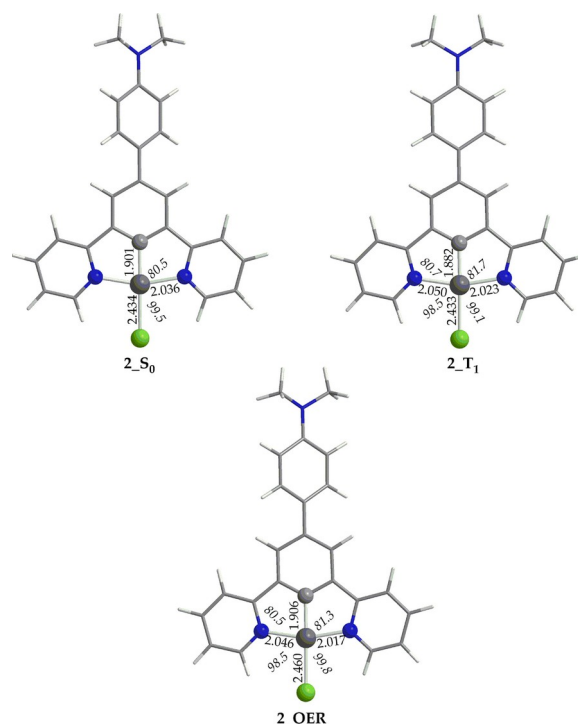
βρίσκονται σε πλήρη συμφωνία με τις αντίστοιχες δομικές παραμέτρους που προέκυψαν από τη δομική ανάλυση ακτίνων X του συμπλόκου αυτού³²⁴. Έτσι, για παράδειγμα, η διαφορά μεταξύ των υπολογισμένων και των παραγόμενων από τις ακτίνες-X τιμών για τα μήκη δεσμού ισορροπίας γύρω από τη σφαίρα συντονισμού κυμαίνεται μόλις μεταξύ 0.001 – 0.016 Å, ενώ οι υπολογισμένες γωνίες δεσμών διαφέρουν μόνο κατά 0.3 – 0.5° από τις αντίστοιχες πειραματικές τιμές των ακτίνων X.

Κατά τη διέγερση στην T_1 διεγερμένη κατάσταση, δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές διαφορές στις δομικές παραμέτρους (**Εικόνες 41b και 42-44**). Αντίστοιχα, οι μεταβολές στα μήκη δεσμών ισορροπίας Pt – Cl και Pt – C κυμαίνονται στα 0.001-0.032 Å και 0.004 – 0.029 Å, αντίστοιχα, ενώ οι μεταβολές στα μήκη δεσμών ισορροπίας Pt-N κυμαίνονται στα 0.000 – 0.015 Å. Από την άλλη πλευρά, οι γωνίες των δεσμών γύρω από τη σφαίρα συντονισμού μεταβάλλονται ελαφρώς κατά περίπου 1° σε όλες τις περιπτώσεις, **1a – 4**.

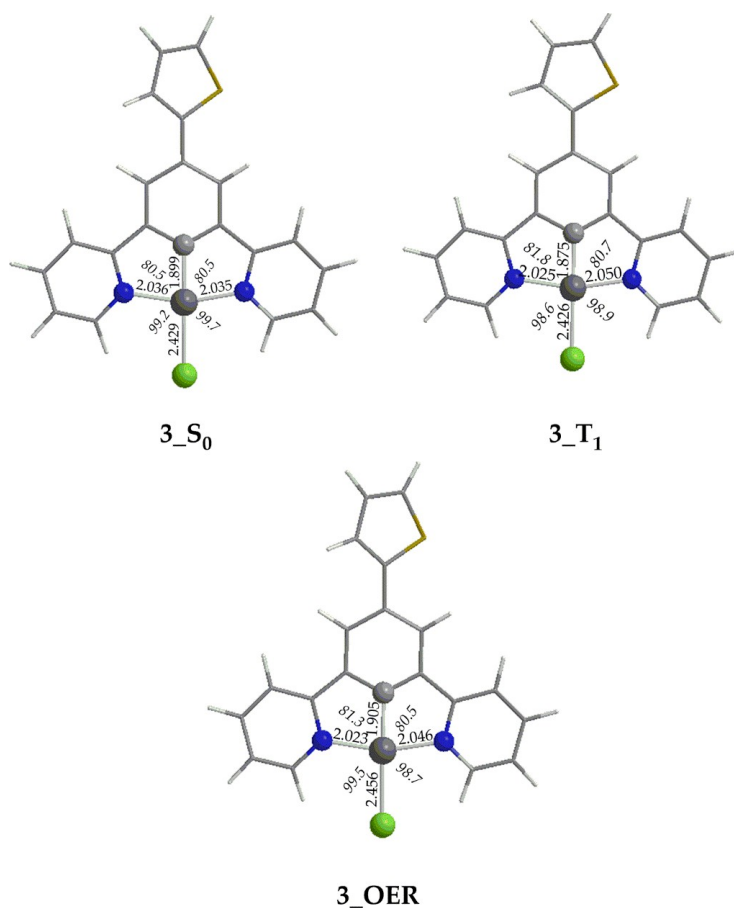
Το ίδιο ισχύει και για το οργανικό πλαίσιο του υποκαταστάτη $N^{\wedge}C^{\wedge}N$ pincer, όπου οι δομικές αλλαγές κατά τη διέγερση $S_0 \rightarrow T_1$ είναι αμελητέες. Στη συνέχεια, η αναγωγή ενός ηλεκτρονίου της κατάστασης T_1 προκαλεί πιο σημαντικές δομικές αλλαγές. Έτσι, υπάρχουν πιο εμφανείς δομικές διαφορές μεταξύ των βελτιστοποιημένων γεωμετριών της κατάστασης T_1 και των ενδιάμεσων **OER** (**Εικόνα 41b και 42-44**). Η πιο σημαντική δομική αλλαγή παρατηρείται στο μήκος δεσμού ισορροπίας Pt – Cl, ο οποίος επιμηκύνεται κατά 0.007 – 0.059 Å στα ενδιάμεσα **OER** σε σύγκριση με τις αντίστοιχες ενώσεις της κατάστασης T_1 . Το ίδιο ισχύει επίσης εάν συγκρίνουμε τα ενδιάμεσα **OER** με τις ενώσεις της κατάστασης S_0 . Επίσης, το μήκος δεσμού ισορροπίας Pt – C κυμαίνονται στα 0.001 – 0.035 Å όπως και τα μήκη των δεσμών ισορροπίας Pt – N, οι οποίοι κυμαίνονται στα 0.001 – 0.030 Å. Τέλος, οι γωνίες δεσμών γύρω από τη σφαίρα συντονισμού δεν μεταβάλλονται σημαντικά κατά την αναγωγή με ένα ηλεκτρόνιο.



Εικόνα 41. Βελτιστοποιημένες γεωμετρίες του **1** στις S_0 , T_1 και **OER** στο επίπεδο PBE0-GD3BJ/Def2-TZVP, σε διαλύτη DCM.

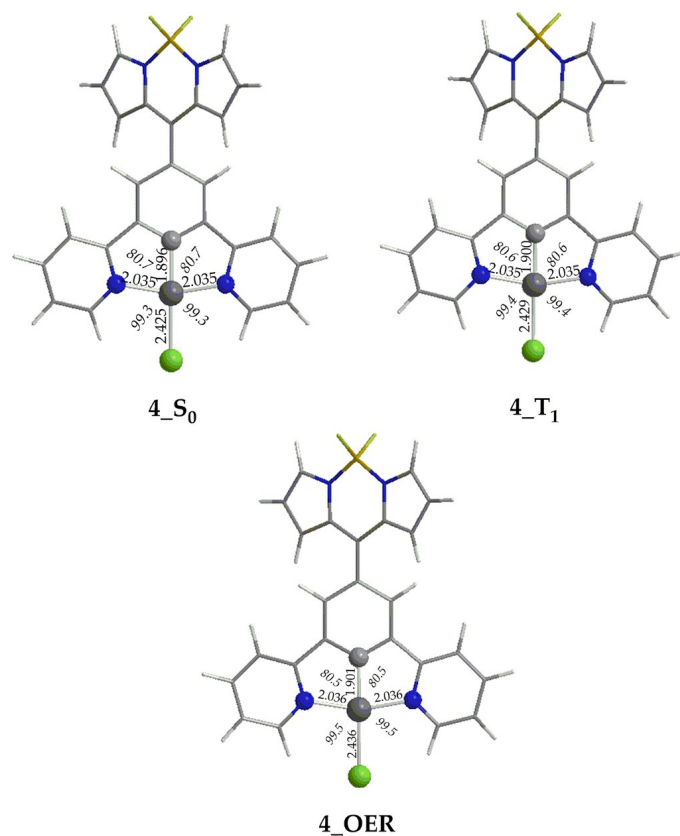


Εικόνα 42. Βελτιστοποιημένες γεωμετρίες του **2** στις S_0 , T_1 και **OER** στο επίπεδο PBE0-GD3BJ/Def2-TZVP, σε διαλύτη DCM.



3_OER

Εικόνα 43. Βελτιστοποιημένες γεωμετρίες του **3** στις S_0 , T_1 και **OER** στο επίπεδο PBE0-GD3BJ/Def2-TZVP, σε διαλύτη DCM.

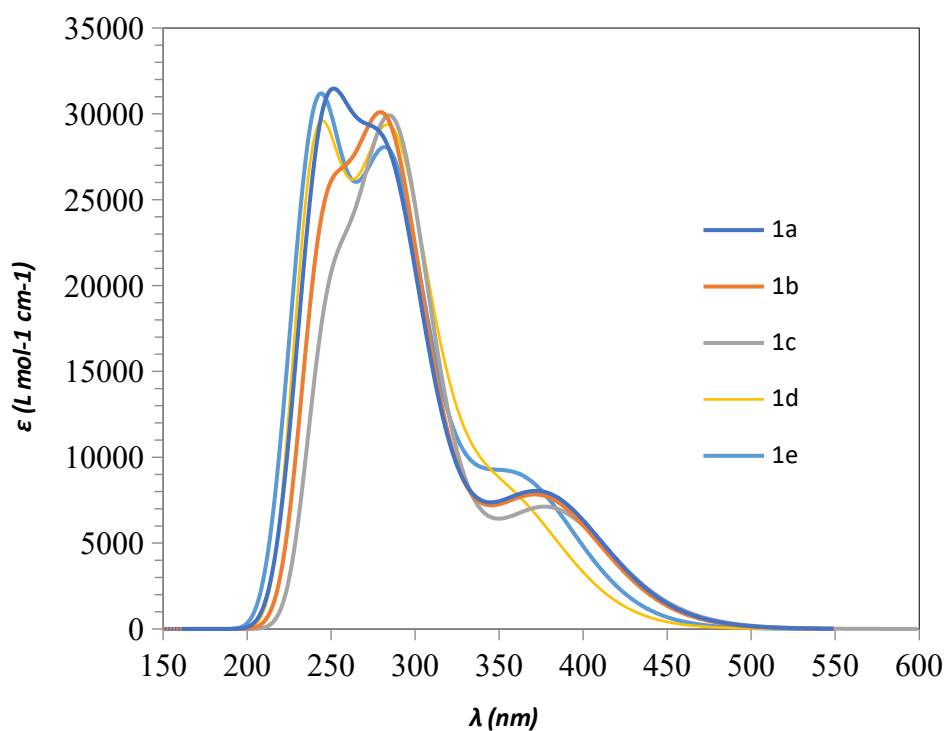


4_OER

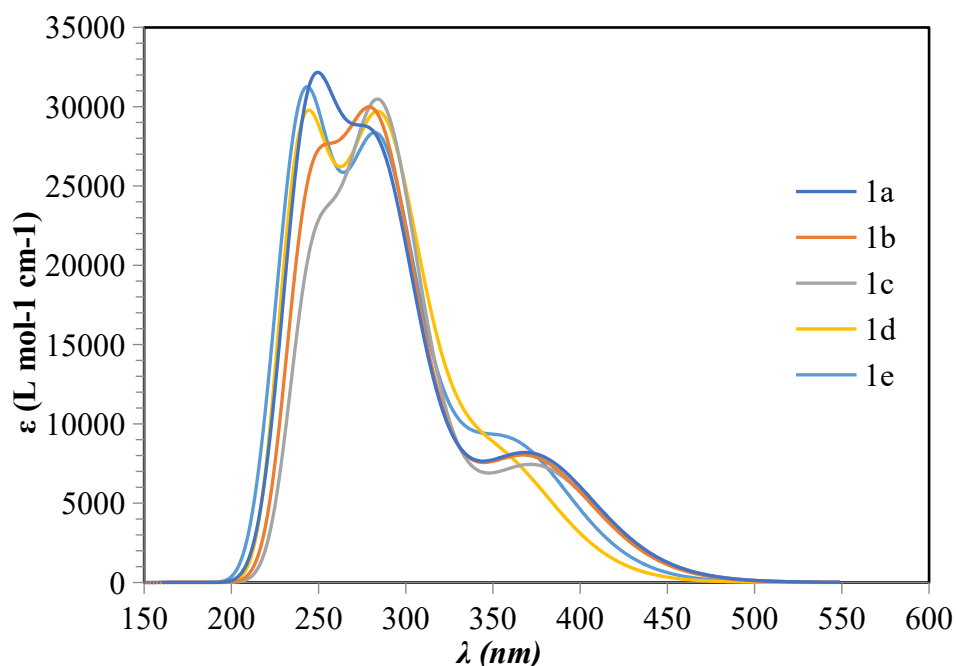
Εικόνα 44. Βελτιστοποιημένες γεωμετρίες του **4** στις S_0 , T_1 και **OER** στο επίπεδο PBE0-GD3BJ/Def2-TZVP, σε διαλύτη DCM.

3.3.3 Φωτοφυσικές ιδιότητες/Προσομοιωμένα φάσματα απορρόφησης

Σε όλους τους καταλυτικούς κύκλους που τρέξαμε, κατά το πρώτο βήμα Α πραγματοποιήθηκε η φωτοδιέγερση του εκάστοτε καταλύτη. Δεδομένου ότι η διέγερση των πρόδρομων συμπλόκων **1a-e** αποτελεί απαραίτητη προϋπόθεση για τη φωτοκαταλυτική μετατροπή του CO₂ σε CO, μελετήσουμε τις φωτοφυσικές ιδιότητες (προσομοιωμένα φάσματα απορρόφησης) σε διαλύτη DCM ή/και DMF μέσω της χρονοεξαρτώμενης μεθόδου TDDFT, υπολογίζοντας την ηλεκτρονιακή τους δομή. Τα φάσματα Uv- Vis των συμπλόκων **1a-e**, υπολογίστηκαν με το υπολογιστικό πρωτόκολλο TDDFT/PBE0/Def2-TZVP και απεικονίζονται στις **Εικόνες 45** και **46**.



Εικόνα 45. Φάσματα απορρόφησης των συμπλόκων **1a-e** σε διαλύτη DCM στο επίπεδο TDDFT/PBE0/Def2-TZVP.



Εικόνα 46. Φάσματα απορρόφησης των συμπλόκων **1a–e** σε διαλύτη DMF στο επίπεδο TDDFT/PBE0/Def2-TZVP.

Στον **Πίνακα 7** δίνονται οι ηλεκτρονικές μεταβάσεις που σχετίζονται με τα αντίστοιχα φάσματα απορρόφησης των φωτοκαταλυτών [Pt(dpb)X] (dpb= 1,3-δι(2-πυριδυλο)βενζολικό ανιόν, X=Cl, Br, I, SCN, CO₂CF₃) **1a–e**. Κατά την αντικατάσταση του μη πολικού διαλύτη DCM με τον πολικό διαλύτη DMF, δεν παρατηρήσαμε κάποια επίδραση στα φάσματα απορρόφησης τα οποία παρέμειναν αναλλοίωτα (**Εικόνες 45 και 46, Πίνακας 11**).

Πίνακας 11. Κύριες ηλεκτρονικές μεταβάσεις απλής-απλής στα προσομοιωμένα φάσματα απορρόφησης, για τα σύμπλοκα [Pt(dpb)X] (dpb= 1,3-δι(2-πυριδυλο)βενζολικό ανιόν, X=Cl, Br, I, SCN, CO₂CF₃) **1a–e**, που υπολογίζονται σε διαλύτες DCM και DMF στο επίπεδο θεωρίας PBE0-GD3BJ/Def2-TZVP.

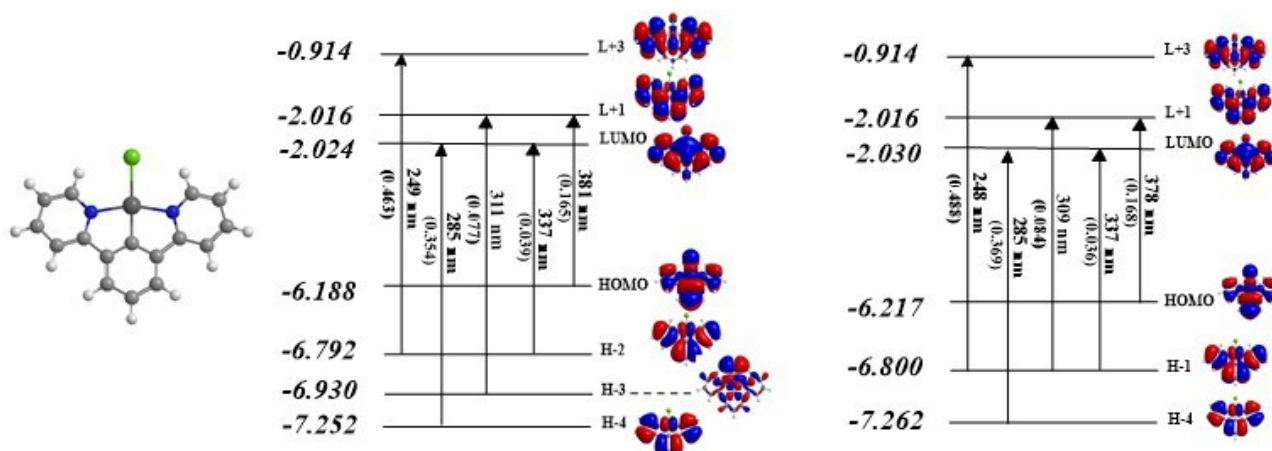
Διέγερση (% σύσταση)	<i>E</i> (eV)	<i>λ</i> (nm)	<i>f</i>
1a_DCM			
H-2→L+3 (81%), H-4→L (5%), H-5→L+1 (4%), H-4→L+3 (4%)	4.97	249	0.463
H-4→L (83%), H→L+2 (6%), H-2→L (3%), H-2→L+3 (2%)	4.30	285	0.354
H-3→L+1 (77%), H-4→L+1 (13%), H-2→L+1 (3%), H→L+3 (3%)	3.98	311	0.077
H-2→L (93%), H-4→L (2%)	3.69	337	0.039
H→L+1 (96%)	3.52	381	0.165
1a_DMF			

H-1→L+3 (79%), H-5→L+1 (6%), H-4→L (4%), H-4→L+3 (4%)	4.99	248	0.488
Πίνακας 7. Συνέχεια.			
H-4→L (81%), H→L+2 (8%), H-1→L (3%), H-1→L+3 (2%)	4.31	285	0.369
H-1→L+1 (79%), H-4→L+1 (14%), H→L+3 (3%)	4.00	309	0.084
H→L+1 (96%)	3.28	378	0.168
1b_DCM			
H-3→L+3 (78%), H-1→L+5 (6%), H-4→L (4%), H-4→L+3 (4%)	4.97	247	0.321
H-4→L (79%), H→L+2 (8%), H-3→L (4%), H-5→L+1 (3%)	4.29	284	0.315
H-3→L+1 (79%), H-4→L+1 (14%), H→L+3 (3%)	4.00	310	0.086
H-3→L (93%), H-4→L (3%)	3.69	337	0.031
H→L+1 (96%)	3.27	380	0.158
1b_DMF			
H-1→L+3 (78%), H-3→L+4 (6%), H-4→L (4%), H-4→L+3 (4%)	4.99	247	0.344
H-4→L (77%), H→L+2 (11%), H-1→L (4%)	4.30	285	0.344
H-1→L+1 (78%), H-4→L+1 (15%), H→L+3 (2%)	4.02	307	0.091
H-1→L (93%), H-4→L (3%)	3.69	337	0.028
H→L+1 (96%)	3.30	376	0.162
1c_DCM			
H-4→L+2 (67%), H-3→L+3 (23%), H-5→L (3%)	4.95	250	0.250
H-5→L (76%), H-4→L+1 (11%), H-3→L (3%), H-3→L+3 (3%)	4.30	287	0.453
H-3→L+1 (67%), H-4→L (14%), H-5→L+1 (10%), H→L+3 (3%)	4.00	310	0.106
H-3→L (93%), H-5→L (3%)	3.68	337	0.019
H-2→L (98%)	3.49	355	0.010
Πίνακας 11 (συνέχεια)			
H→L+1 (95%)	3.24	383	0.139
1c_DMF			
H-3→L+3 (58%), H-4→L+2 (25%), H-5→L (4%), H-5→L+3 (4%)	4.99	248	0.406
H-5→L (61%), H-4→L+1 (27%), H→L+2 (3%), H-3→L (2%)	4.31	286	0.457
H-3→L+1 (73%), H-5→L+1 (13%), H-4→L (6%), H→L+3 (3%)	4.02	307	0.110
H-3→L (93%), H-5→L (3%)	3.69	337	0.018
H-2→L (95%)	3.51	352	0.012
H→L+1 (95%)	3.28	378	0.145
1d_DCM			
H-4→L+2 (71%), H-2→L+4 (14%), H-5→L+4 (7%), H-6→L (5%)	5.11	242	0.004
H-5→L (64%), H→L+2 (22%), H-1→L+2 (4%), H-2→L (3%)	4.28	289	0.325
H-1→L+1 (61%), H-2→L (28%), H-3→L+1 (6%), H→L+1 (2%)	3.71	334	0.066
H→L+1 (87%), H-1→L+1 (8%)	3.40	364	0.116
1d_DMF			
H-2→L+4 (46%), H-5→L+4 (26%), H-6→L+1 (10%), H-6→L (9%)	5.07	242	0.014
H→L+2 (46%), H-5→L (45%), H-2→L (2%)	4.31	289	0.269
H-1→L+1 (71%), H-3→L+1 (17%), H-2→L (5%), H→L+1 (4%)	3.76	330	0.036
H→L+1 (87%), H-1→L+1 (7%), H-2→L (2%)	3.44	360	0.129
1e_DCM			
H-6→L (46%), H-5→L+1 (28%), H-2→L+3 (11%), H-1→L+3 (5%)	5.10	244	0.026
H-4→L+1 (86%), H-3→L (7%)	4.34	284	0.498
H-2→L+1 (56%), H-1→L+1 (21%), H-3→L+1 (14%)	4.01	307	0.087
H→L+1 (94%)	3.37	368	0.163
1e_DMF			
H-5→L (36%), H-6→L (20%), H-2→L+5 (14%), H-2→L+6 (5%)	5.08	243	0.011
H-3→L (57%), H→L+2 (34%), H-1→L (2%)	4.39	284	0.341
H-1→L (62%), H-2→L (29%), H→L+1 (4%), H-3→L (2%)	3.69	337	0.041

H→L+1 (94%), H-1→L (2%)	3.38	367	0.167

Η μελέτη των **Εικόνων 45** και **46** αποκαλύπτει ότι τα προσομοιωμένα φάσματα απορρόφησης στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVP σε διαλύτη DCM και DMF των συμπλόκων **1a-e** παρουσιάζουν ζώνες χαμηλής ενέργειας στα 381, 380, 383, 364 και 368 nm, αντίστοιχα σε διαλύτη DCM και 378, 376, 378, 360 και 367 nm, αντίστοιχα σε διαλύτη DMF. Επιπλέον, τα φάσματα απορρόφησης όλων των συμπλόκων παρουσιάζουν ζώνες υψηλής ενέργειας στην περιοχή των 240 – 300 nm.

Πιο συγκεκριμένα, το προσομοιωμένο φάσμα απορρόφησης UV-Vis του συμπλόκου [Pt(dpb)Cl] (όπου dpb = 1,3-δι(2-πυριδυλο)βενζολικό ανιόν) **1a**, παρουσιάζει τις ζώνες απορρόφησης οι οποίες εκτείνονται από 200-400 nm. Σε διαλύτη DCM κορυφώνεται στα 249, 285, 311, 337 και 381 nm ενώ σε διαλύτη DMF οι αντίστοιχες κορυφές είναι στα 248, 285, 309, 337 και 378 nm (**Σχήμα 15**). Σε διαλύτη DCM, η κορυφή στα 249 nm παρουσιάζει μια πολύπλοκη φύση η οποία περιλαμβάνει τη μεταφορά φορτίου από το μέταλλο στον υποκαταστάτη και από υποκαταστάτη σε άλλον υποκαταστάτη (MLCT/LL'CT). Η ζώνη αυτή έχει την υψηλότερη ένταση στο φάσμα απορρόφησης. Η ίδια αντιστοίχιση ισχύει επίσης και για τις κορυφές 285, 311, 337 και 381 nm. Όμοια σε διαλύτη DMF, οι κορυφές 248, 285, 337 και 378 nm, παρουσιάζουν μια πολύπλοκη φύση οι οποίες περιλαμβάνουν τη μεταφορά φορτίου από το μέταλλο στον υποκαταστάτη και από υποκαταστάτη σε άλλον υποκαταστάτη (MLCT/LL'CT).

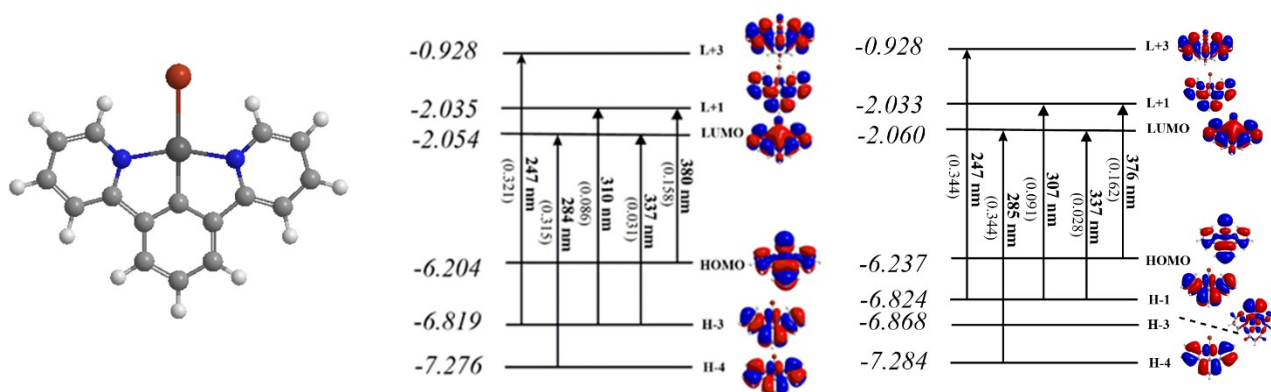


Σχήμα 15. Ηλεκτρονικές μεταπτώσεις του συμπλόκου [Pt(dpb)Cl] (όπου dpb = 1,3-δι(2-πυριδυλο)βενζολικό ανιόν) **1a**, μαζί με τις τρισδιάστατες απεικονίσεις (3D) των MO που

εμπλέκονται στις πιο σημαντικές ηλεκτρονικές μεταβάσεις σε διαλύτη DCM (αριστερό διάγραμμα) και σε διαλύτη DMF (δεξιό διάγραμμα).

Ακόμη η κορυφή 309 nm, παρουσιάζει μια πολύπλοκη φύση η οποία περιλαμβάνει την μεταφορά φορτίου από το μέταλλο στον υποκαταστάτη και στην συνέχεια το ηλεκτρόνιο εντοπίζεται στον ίδιο υποκαταστάτη (MLCT/ILCT).

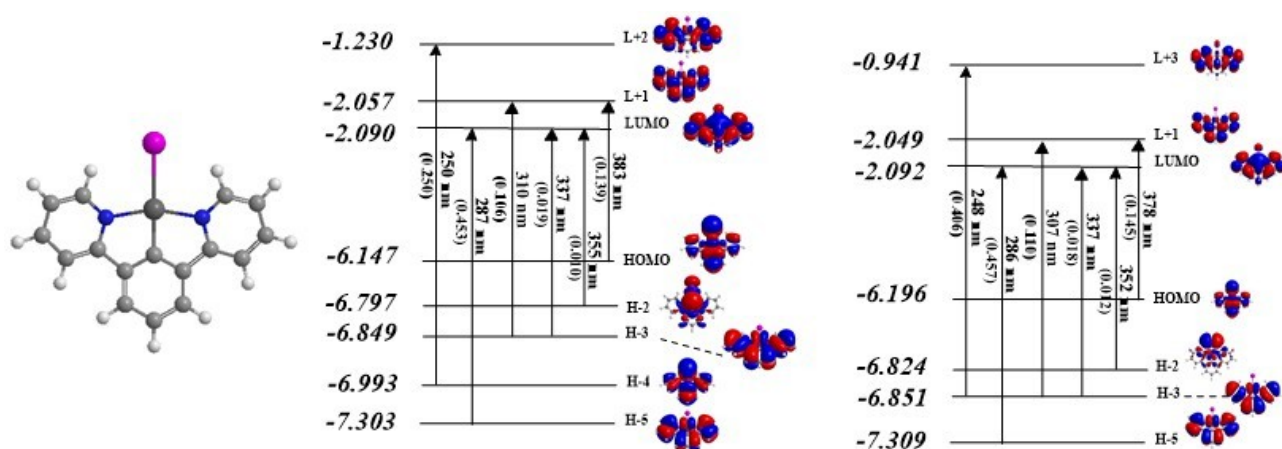
Ομοίως το προσομοιωμένο φάσματα απορρόφησης UV-Vis του συμπλόκου [Pt(dpb)Br] (όπου dpb = 1,3-δι(2-πυριδυλο)βενζολικό ανιόν) **1b**, παρουσιάζει τις ζώνες απορρόφησης οι οποίες εκτείνονται από 200-400 nm. Σε διαλύτη DCM κορυφώνεται στα 247, 284, 310, 337 και 380 nm ενώ σε διαλύτη DMF οι αντίστοιχες κορυφές είναι στα 245, 285, 307, 337 και 376 nm (**Σχήμα 16**). Σε διαλύτη DCM, οι κορυφές στα 247, 284, 337 και 380 nm παρουσιάζουν μια μικτή ανάθεση που περιλαμβάνει τη μεταφορά φορτίου από το μέταλλο στον υποκαταστάτη και από τον υποκαταστάτη σε άλλον υποκαταστάτη (MLCT/LL'CT). Η κορυφή 310 nm, παρουσιάζει μια πολύπλοκη φύση που θα μπορούσε να αντιστοιχεί στην μεταφορά φορτίου από το μέταλλο στον υποκαταστάτη και στην συνέχεια το ηλεκτρόνιο να εντοπίζεται στον ίδιο υποκαταστάτη (MLCT/ILCT). Όμοια σε διαλύτη DMF, η κορυφή στα 245 nm παρουσιάζει μια πολύπλοκη φύση που περιλαμβάνουν τη μεταφορά φορτίου από το μέταλλο στον υποκαταστάτη και από τον υποκαταστάτη σε άλλον υποκαταστάτη (MLCT/LL'CT). Η ίδια αντιστοίχιση ισχύει επίσης και για τις κορυφές 285, 307, 337 και 376 nm.



Σχήμα 16. Ηλεκτρονικές μεταπτώσεις του συμπλόκου [Pt(dpb)Br] (όπου dpb = 1,3-δι(2-πυριδυλο)βενζολικό ανιόν) **1b**, μαζί με τις τρισδιάστατες απεικονίσεις (3D) των MO που

εμπλέκονται στις πιο σημαντικές ηλεκτρονικές μεταβάσεις σε διαλύτη DCM (αριστερό διάγραμμα) και σε διαλύτη DMF (δεξιό διάγραμμα).

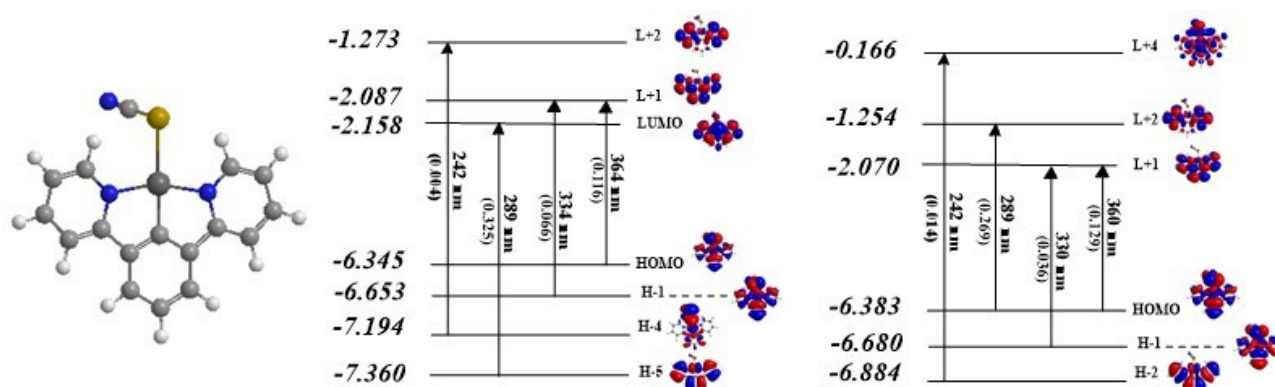
Το προσομοιωμένο φάσμα απορρόφησης UV-Vis του συμπλόκου [Pt(dpb)I] (όπου dpb = 1,3-δι(2-πυριδυλο)βενζολικό ανιόν) **1c**, παρουσιάζει τις ζώνες απορρόφησης οι οποίες εκτείνονται από 200 – 400 nm. Σε διαλύτη DCM κορυφώνεται στα 250, 287, 310, 337, 355 και 383 nm ενώ σε διαλύτη DMF οι αντίστοιχες κορυφές είναι στα 248, 286, 307, 337, 352 και 378 nm (**Σχήμα 17**). Σε διαλύτη DCM, οι κορυφές στα 287, 337, 355 και 383 nm παρουσιάζουν μια πολύπλοκη φύση οι οποίες περιλαμβάνουν τη μεταφορά φορτίου από το μέταλλο στον υποκαταστάτη και από υποκαταστάτη σε άλλον υποκαταστάτη (MLCT/LL'CT). Η κορυφή 310 nm, παρουσιάζει μια πολύπλοκη φύση η οποία αντιστοιχεί στην μεταφορά φορτίου από το μέταλλο στον υποκαταστάτη και στην συνέχεια το ηλεκτρόνιο να εντοπίζεται στον ίδιο υποκαταστάτη (MLCT/ILCT). Τέλος στην κορυφή 250 nm, γίνεται μεταφορά φορτίου από τον υποκαταστάτη σε άλλον υποκαταστάτη (LL'CT). Όμοια για την κορυφή στα 248 nm σε διαλύτη DMF, παρουσιάζει μια πολύπλοκη φύση οι οποίες περιλαμβάνουν τη μεταφορά φορτίου από το μέταλλο στον υποκαταστάτη και από υποκαταστάτη σε άλλον υποκαταστάτη (MLCT/LL'CT). Η ίδια αντιστοίχιση ισχύει επίσης και για τις κορυφές 286, 337, 352 και 378 nm. Η κορυφή στα 307 nm, παρουσιάζει μια πολύπλοκη φύση η οποία αντιστοιχεί στην μεταφορά φορτίου από το μέταλλο στον υποκαταστάτη και στην συνέχεια το ηλεκτρόνιο να εντοπίζεται στον ίδιο υποκαταστάτη (MLCT/ILCT).



Σχήμα 17. Ηλεκτρονικές μεταπτώσεις του συμπλόκου [Pt(dpb)I] (όπου dpb = 1,3-δι(2-πυριδυλο)βενζολικό ανιόν) **1c**, μαζί με τις τρισδιάστατες απεικονίσεις (3D) των MO που

εμπλέκονται στις πιο σημαντικές ηλεκτρονικές μεταβάσεις σε διαλύτη DCM (αριστερό διάγραμμα) και σε διαλύτη DMF (δεξιό διάγραμμα).

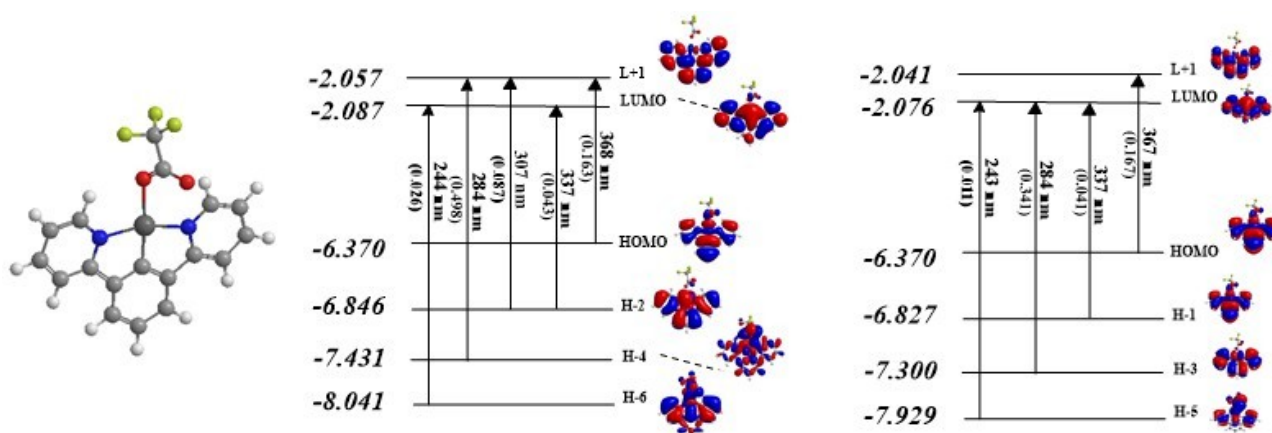
Το προσομοιωμένο φάσμα απορρόφησης UV-Vis του συμπλόκου [Pt(dpb)SCN] (όπου dpb = 1,3-δι(2-πυριδυλο)βενζολικό ανιόν) **1d**, παρουσιάζει τις ζώνες απορρόφησης οι οποίες εκτείνονται από 200-380 nm. Σε διαλύτη DCM κορυφώνεται στα 242, 289, 334 και 364 nm ενώ σε διαλύτη DMF οι αντίστοιχες κορυφές είναι στα 242, 289, 330 και 360 nm (**Σχήμα 18**). Σε διαλύτη DCM, οι κορυφές 289, 334 και 364 nm παρουσιάζουν μια πολύπλοκη φύση οι οποίες περιλαμβάνουν τη μεταφορά φορτίου από το μέταλλο στον υποκαταστάτη και από υποκαταστάτη σε άλλον υποκαταστάτη (MLCT/LL'CT). Στην κορυφή 242 nm, γίνεται μεταφορά φορτίου από το υποκαταστάτη σε άλλον υποκαταστάτη (MLCT/LL'CT). Στην κορυφή 242 nm, γίνεται μεταφορά φορτίου από το υποκαταστάτη σε άλλον υποκαταστάτη (LL'CT). Σε διαλύτη DMF, στην κορυφή 242 nm γίνεται μεταφορά φορτίου από το ένα d τροχιακό στο άλλο d τροχιακό του ίδιου μετάλλου (MC). Οι κορυφές 289, 330 και 360 nm παρουσιάζουν μια πολύπλοκη φύση οι οποίες περιλαμβάνουν τη μεταφορά φορτίου από το μέταλλο στον υποκαταστάτη και από υποκαταστάτη σε άλλον υποκαταστάτη (MLCT/LL'CT).



Σχήμα 18. Ηλεκτρονικές μεταπτώσεις του συμπλόκου [Pt(dpb)SCN] (όπου dpb = 1,3-δι(2-πυριδυλο)βενζολικό ανιόν) **1d**, μαζί με τις τρισδιάστατες απεικονίσεις (3D) των MO που εμπλέκονται στις πιο σημαντικές ηλεκτρονικές μεταβάσεις σε διαλύτη DCM (αριστερό διάγραμμα) και σε διαλύτη DMF (δεξιό διάγραμμα).

Το προσομοιωμένο φάσμα απορρόφησης UV-Vis του συμπλόκου [Pt(dpb)CO₂CF₃] (όπου dpb = 1,3-δι(2-πυριδυλο)βενζολικό ανιόν) **1e**, παρουσιάζει τις ζώνες απορρόφησης οι οποίες εκτείνονται από 200 – 380 nm. Σε διαλύτη DCM κορυφώνεται στα 244, 284, 307, 337 και 368 nm ενώ σε διαλύτη DMF οι αντίστοιχες κορυφές είναι στα 243, 284, 337 και 367 nm (**Σχήμα 19**).

Σε διαλύτη DCM, οι κορυφές 244, 284, 337 και 368 nm παρουσιάζουν μια πολύπλοκη φύση οι οποίες περιλαμβάνουν τη μεταφορά φορτίου από το μέταλλο στον υποκαταστάτη και από υποκαταστάτη σε άλλον υποκαταστάτη (MLCT/LL'CT). Η κορυφή 307 nm, παρουσιάζει μια πολύπλοκη φύση η οποία περιλαμβάνει τη μεταφορά φορτίου από το μέταλλο στον υποκαταστάτη και στην συνέχεια το ηλεκτρόνιο να εντοπίζεται στον ίδιο υποκαταστάτη (MLCT/ILCT). Σε διαλύτη DMF, στην κορυφή 243 nm γίνεται μεταφορά φορτίου από τον υποκαταστάτη σε άλλον υποκαταστάτη (LL'CT). Οι κορυφές 284, 337 και 367 nm παρουσιάζουν μια πολύπλοκη οι οποίες περιλαμβάνουν τη μεταφορά φορτίου από το μέταλλο στον υποκαταστάτη και από υποκαταστάτη σε άλλον υποκαταστάτη (MLCT/LL'CT).



Σχήμα 19. Ηλεκτρονικές μεταπτώσεις του συμπλόκου [Pt(dpb)CO₂CF₃] (όπου dpb = 1,3-δι(2-πυριδυλο)βενζολικό ανιόν) **1e**, μαζί με τις τρισδιάστατες απεικονίσεις (3D) των MO που εμπλέκονται στις πιο σημαντικές ηλεκτρονικές μεταβάσεις σε διαλύτη DCM (αριστερό διάγραμμα) και σε διαλύτη DMF (δεξιό διάγραμμα).

Συνοψίζοντας, παρατηρήσαμε σε όλα τα σύμπλοκα και στους δύο διαλύτες μια ισχυρή ζώνη με κορυφή περίπου στα 250 nm και μια ασθενής και πιο ευρεία κορυφή περίπου στα 365-380 nm. Τα παραπάνω φάσματα απορρόφησης εμφανίζουν ζώνες υψηλής ενέργειας στην υπεριώδη

περιοχή UV (**Εικόνες 45 και 46**). Τα φάσματα των συμπλόκων **1a-e** παρουσιάζουν τέτοιες ζώνες υψηλής ενέργειας γύρω στα 240 και 285 nm. Οι ζώνες αυτές έχουν την υψηλότερη ένταση στα φάσματα απορρόφησής τους.

Στο **Σχήμα 20** παρουσιάζονται οι τρισδιάστατες γραφικές παραστάσεις (3D) των μετωπικών μοριακών τροχιακών (Frontier Molecular Orbitals, FMOs, ισοεπιφάνεια 0.01 au), η κατανομή της πυκνότητας του σπιν της κατάστασης T_1 (ισοεπιφάνειες σπιν 0.005 au), μαζί με τους εκτιμώμενους δείκτες Wiberg (*WBOs* Wiberg Bond Indices), για τους δεσμούς Pt – X, Pt – N και Pt – C στην κατάσταση T_1 (η τελευταία απεικόνιση στα δεξιά του **Σχήματος 20**).

Όπως φαίνεται το SOMO της κατάστασης T_1 του συμπλόκου [Pt(dpb)Cl] (όπου dpb = 1,3-δι(2-πυριδυλο)βενζολικό ανιόν) **1a**, εντοπίζεται τόσο σε διαλύτη DCM όσο και σε διαλύτη DMF κυρίως στους $C_{1,5}$ του φαινυλίου. Σε διαλύτη DCM, το SOMO αποτελείται από 18.5% C_1 p και 18.5% C_5 p υβριδισμένα τροχιακά. Το LUMO αποτελείται από 18.2% C_3 (του φαινυλίου) p υβριδισμένα τροχιακά. Η εκτιμώμενη τιμή *WBI* παρουσιάζει την τάξη των δεσμών, η οποία είναι ένας ασθενής δεσμός 0.516 για το αξονικό Cl, 0.991 για το αξονικό υποκαταστάτη PhH και 0.458, 0.458 για τα N που εντοπίζονται στις αντίστοιχες ισημερινές θέσεις. Σε διαλύτη DMF, το SOMO αποτελείται από 18.5% C_1 p και 18.5% C_5 p υβριδισμένα τροχιακά. Το LUMO αποτελείται από 18.3% C_3 (του φαινυλίου) p υβριδισμένα τροχιακά. Η εκτιμώμενη τιμή *WBI* παρουσιάζει την τάξη των δεσμών, η οποία είναι ένας ασθενής δεσμός 0.507 για το αξονικό Cl, 0.995 για το αξονικό υποκαταστάτη PhH και 0.457, 0.457 για τα N που εντοπίζονται στις αντίστοιχες ισημερινές θέσεις.

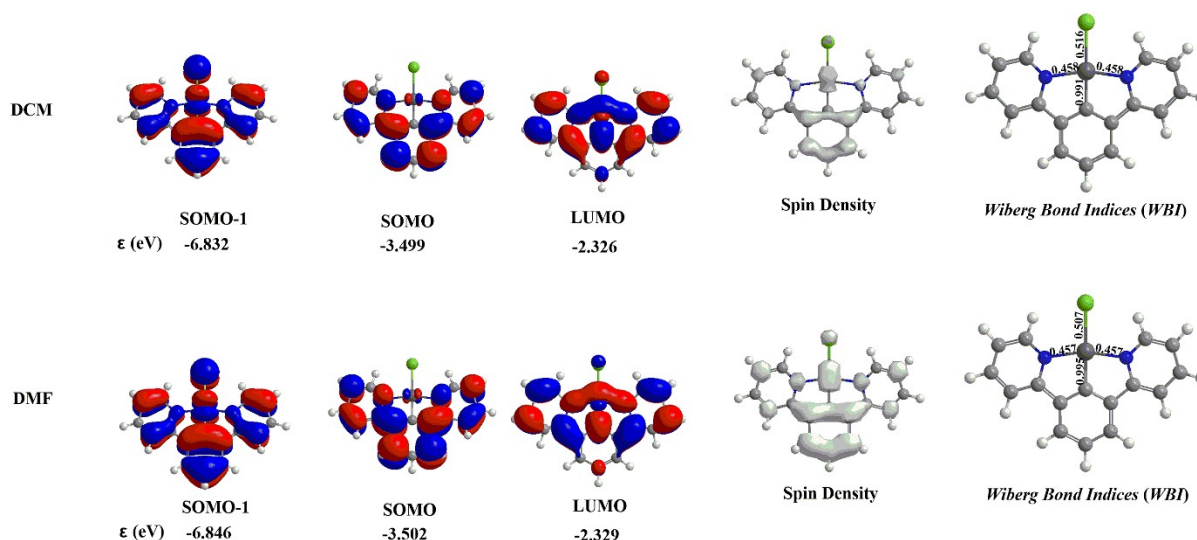
Ακόμη, το SOMO της κατάστασης T_1 του συμπλόκου [Pt(dpb)Br] (όπου dpb = 1,3-δι(2-πυριδυλο)βενζολικό ανιόν) **1b**, εντοπίζεται τόσο σε διαλύτη DCM όσο και σε διαλύτη DMF κυρίως στους άνθρακες $C_{1,5}$ του φαινυλίου. Έτσι σε διαλύτη DCM, το SOMO αποτελείται από 18.4% C_1 p, και 18.4% C_5 p υβριδισμένα τροχιακά. Το LUMO αποτελείται από 18.1% C_3 (του φαινυλίου) p υβριδισμένα τροχιακά. Η εκτιμώμενη τιμή *WBI* παρουσιάζει την τάξη των δεσμών, η οποία είναι ένας ασθενής δεσμός 0.558 για το αξονικό Br, 0.979 για το αξονικό υποκαταστάτη PhH και 0.459, 0.459 για τα N που εντοπίζονται στις αντίστοιχες ισημερινές θέσεις. Σε διαλύτη DMF, το SOMO αποτελείται από 18.5% C_1 p, και 18.5% C_5 p υβριδισμένα τροχιακά. Το LUMO αποτελείται από

18.2% C₃ (του φαινυλίου) p υβριδισμένα τροχιακά. Η εκτιμώμενη τιμή *WBI* παρουσιάζει την τάξη των δεσμών, η οποία είναι ένας ασθενής δεσμός 0.548 για το αξονικό Br, 0.984 για το αξονικό υποκαταστάτη PhH και 0.458, 0.458 για τα N που εντοπίζονται στις αντίστοιχες ισημερινές θέσεις.

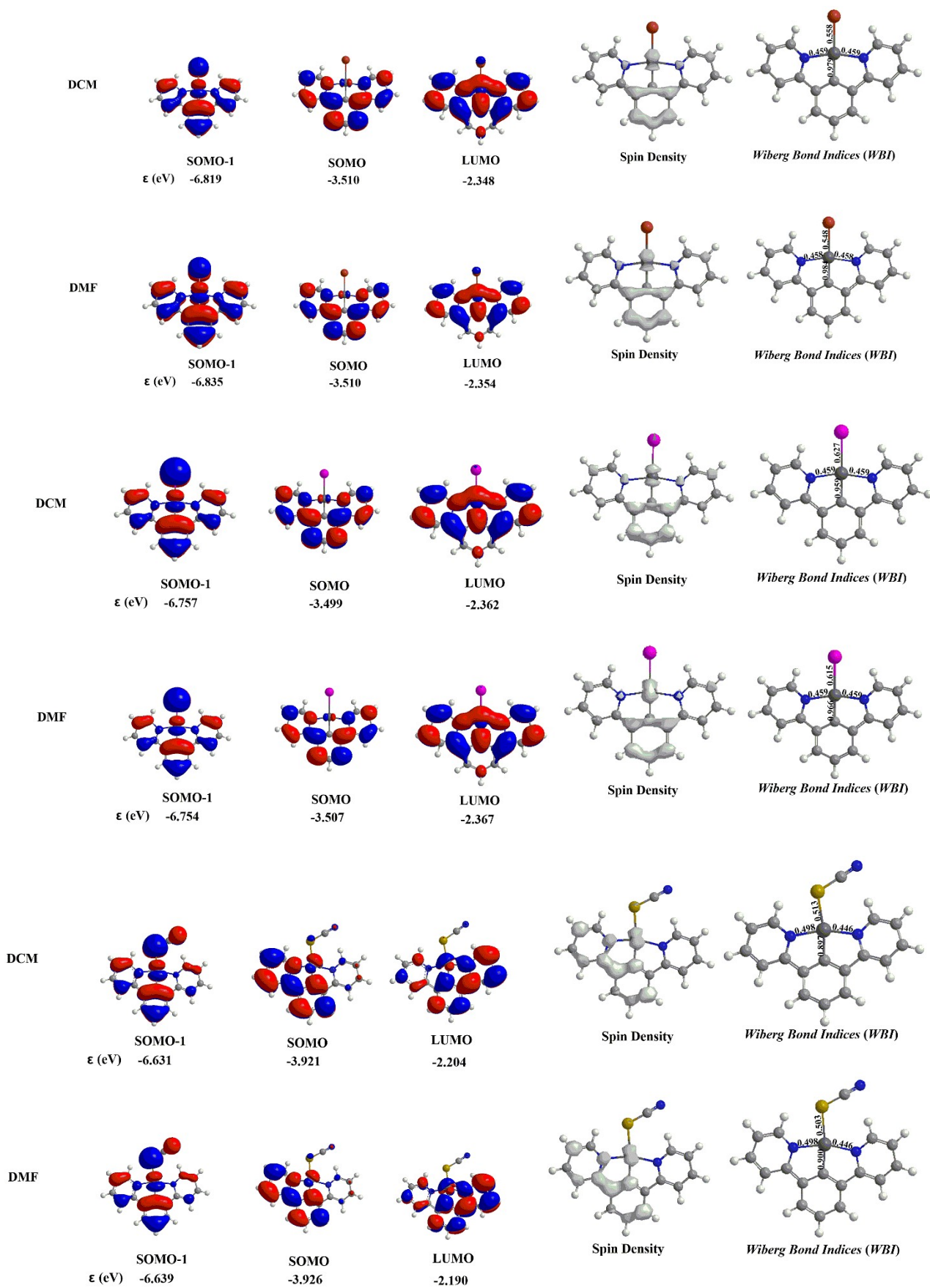
Για το σύμπλοκο [Pt(dpb)I] (όπου dpb = 1,3-δι(2-πυριδυλο)βενζολικό ανιόν) **1c** το SOMO της κατάστασης T₁, εντοπίζεται τόσο σε διαλύτη DCM όσο και σε διαλύτη DMF κυρίως στους άνθρακες C_{1,5} του φαινυλίου. Το SOMO αποτελείται από 18.4% C₁ p, και 18.3% C₅ p υβριδισμένα τροχιακά. Το LUMO αποτελείται από 17.8% C₃ (του φαινυλίου) p υβριδισμένα τροχιακά. Η εκτιμώμενη τιμή *WBI* παρουσιάζει την τάξη των δεσμών, η οποία είναι ένας ασθενής δεσμός 0.627 για το αξονικό I, 0.959 για το αξονικό υποκαταστάτη PhH και 0.459, 0.459 για τα N που εντοπίζονται στις αντίστοιχες ισημερινές θέσεις. Σε διαλύτη DMF, το SOMO αποτελείται από 18.4% C₁ p, και 18.4% C₅ p υβριδισμένα τροχιακά. Το LUMO αποτελείται από 17.9% C₃ (του φαινυλίου) p υβριδισμένα τροχιακά. Η εκτιμώμενη τιμή *WBI* παρουσιάζει την τάξη των δεσμών, η οποία είναι ένας ασθενής δεσμός 0.615 για το αξονικό I, 0.966 για το αξονικό υποκαταστάτη PhH και 0.459, 0.459 για τα N που εντοπίζονται στις αντίστοιχες ισημερινές θέσεις.

Το SOMO της κατάστασης T₁ του συμπλόκου [Pt(dpb)SCN] (όπου dpb = 1,3-δι(2-πυριδυλο)βενζολικό ανιόν) **1d** τόσο σε διαλύτη DCM όσο και σε διαλύτη DMF εντοπίζεται κυρίως στους άνθρακες C_{12,13} των δακτυλίων. Σε διαλύτη DCM, το SOMO αποτελείται από 15.0% C₁₃ p και 14.2% C₁₂ p υβριδισμένα τροχιακά. Το LUMO αποτελείται από 15.8% C₅ pd, 13.5% C₁₇ p και 12.9% N p υβριδισμένα τροχιακά. Η εκτιμώμενη τιμή *WBI* παρουσιάζει την τάξη των δεσμών, η οποία είναι ένας ασθενής δεσμός 0.513 για το αξονικό SCN, 0.897 για το αξονικό υποκαταστάτη PhH και 0.446, 0.498 για τα N που εντοπίζονται στις αντίστοιχες ισημερινές θέσεις. Σε διαλύτη DMF, το SOMO αποτελείται από 15.0% C₁₃ p και 14.1% C₁₂ p υβριδισμένα τροχιακά. Το LUMO αποτελείται από 15.7% C₅ pd, 13.5% C₁₇ p και 12.9% N p υβριδισμένα τροχιακά. Η εκτιμώμενη τιμή *WBI* παρουσιάζει την τάξη των δεσμών, η οποία είναι ένας ασθενής δεσμός 0.503 για το αξονικό SCN, 0.900 για το αξονικό υποκαταστάτη PhH και 0.446, 0.498 για τα N που εντοπίζονται στις αντίστοιχες ισημερινές θέσεις.

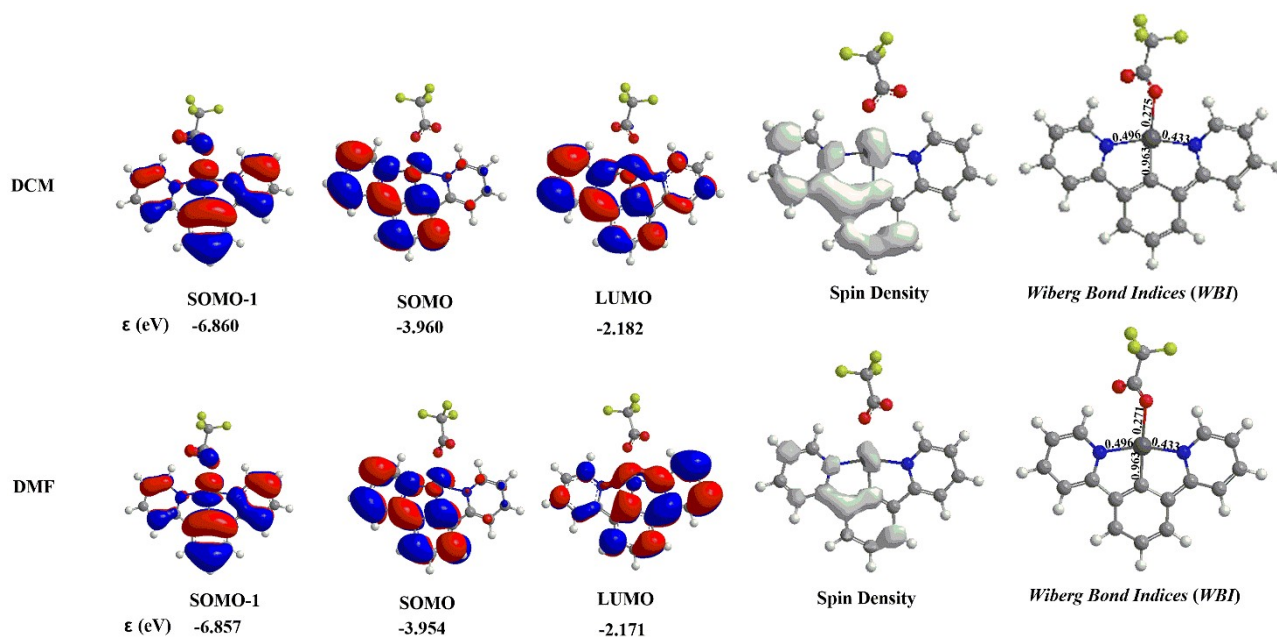
Για το σύμπλοκο $[\text{Pt}(\text{dpb})\text{CO}_2\text{CF}_3]$ (όπου $\text{dpb} = 1,3\text{-δι}(2\text{-πυριδυλο})\text{βενζολικό ανιόν}$) **1e** σε διαλύτη DCM, το SOMO αποτελείται από 14.8% C_{12} p και 14.6% C_{13} p υβριδισμένα τροχιακά. Το LUMO αποτελείται από 15.8% C_5 pd, 13.6% C_{17} p και 13.0% N p υβριδισμένα τροχιακά. Η εκτιμώμενη τιμή *WBI* παρουσιάζει την τάξη των δεσμών, η οποία είναι ένας ασθενής δεσμός 0.275 για το αξονικό - CO_2CF_3 , 0.963 για το αξονικό υποκαταστάτη PhH και 0.433, 0.496 για τα N που εντοπίζονται στις αντίστοιχες ισημερινές θέσεις. Σε διαλύτη DMF, το SOMO αποτελείται από 14.7% C_{12} p και 14.7% C_{13} p υβριδισμένα τροχιακά. Το LUMO αποτελείται από 15.8% C_5 pd, 13.5% C_{17} p και 13.0% N p υβριδισμένα τροχιακά. Η εκτιμώμενη τιμή *WBI* παρουσιάζει την τάξη των δεσμών, η οποία είναι ένας ασθενής δεσμός 0.271 για το αξονικό - CO_2CF_3 , 0.963 για το αξονικό υποκαταστάτη PhH και 0.433, 0.496 για τα N που εντοπίζονται στις αντίστοιχες ισημερινές θέσεις.



Σχήμα 20. Τρισδιάστατες γραφικές απεικονίσεις (3D) των μετωπικών μοριακών τροχιακών (FMOs), η κατανομή πυκνότητας σπιν και οι δείκτες δεσμού Wiberg (*WBI*) της κατάστασης T_1 των συμπλόκων με γενικό τύπο $[\text{Pt}(\text{dpb})\text{X}]$ ($\text{dpb} = 1,3\text{-δι}(2\text{-πυριδυλο})\text{βενζολικό ανιόν}$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{SCN}, \text{CO}_2\text{CF}_3$) **1a-e**, υπολογισμένα στο θεωρητικό επίπεδο PBE0/Def2-TZVP σε διάλυμα DCM και σε διάλυμα DMF.

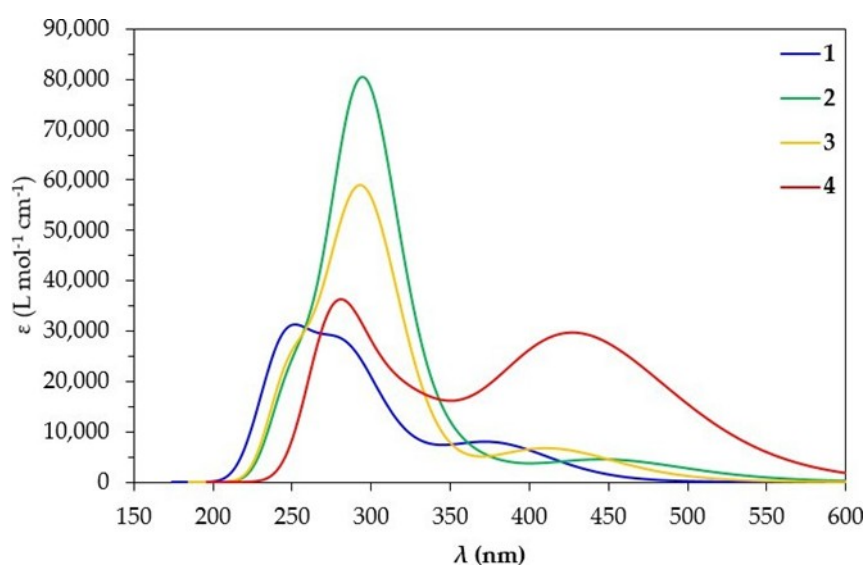


Σχήμα 20. Συνέχεια.

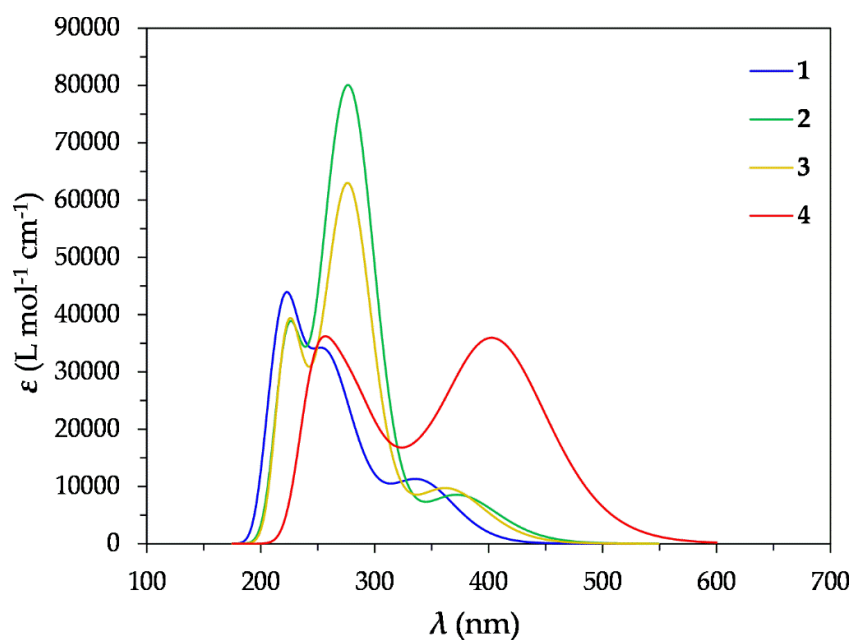


Σχήμα 20. Συνέχεια.

Ακόμη, για τα προσομοιωμένα φάσματα απορρόφησης σε διαλύτη DCM των υπό μελέτη συμπλόκων **1a-4**, χρησιμοποιήσαμε τις δύο πιο δημοφιλείς λειτουργίες (*vide infra*), δηλαδή τα PBE0 και CAM-B3LYP, χρησιμοποιώντας και στις δύο περιπτώσεις το σύνολο βάσεων Def2-TZVP. Τα φάσματα απορρόφησης των **1a-4** που υπολογίστηκαν με τη χρήση του υπολογιστικού πρωτοκόλλου TDDFT/PBE0/Def2-TZVP απεικονίζονται στην **Εικόνα 47**, ενώ εκείνα που προέκυψαν με τη χρήση του υπολογιστικού πρωτοκόλλου TDDFT/CAM-B3LYP/Def2-TZVP δίνονται στην **Εικόνα 48**.



Εικόνα 47. Φάσματα απορρόφησης των συμπλόκων **1a-4** σε διαλύτη DCM στο επίπεδο TDDFT/PBE0/Def2-TZVP.



Εικόνα 48. Φάσματα απορρόφησης των συμπλόκων **1a-4** σε διαλύτη DCM στο επίπεδο TDDFT/CAM-B3LYP/Def2-TZVP.

Το προσομοιωμένο φάσμα απορρόφησης του συμπλόκου **1a** που υπολογίστηκε στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVP σε διαλύτη DCM είναι σε πλήρη συμφωνία με το πειραματικό φάσμα απορρόφησης που προέκυψε από τους Williams et al. για το σύμπλοκο **1a** σε διαλύτη DCM³²³. Έτσι, το φάσμα απορρόφησης του **1a** παρουσιάζει μια ζώνη στα 380 nm, το οποίο έρχεται σε πλήρη ταύτιση με το πειραματικό μέγιστο που βρέθηκε στα 380 nm και στο πειραματικό φάσμα. Από την άλλη πλευρά, το φάσμα απορρόφησης του **1a** στο επίπεδο CAM-B3LYP/Def2-TZVP (**Εικόνα 48**) παρουσιάζει ένα μέγιστο στα 344 nm, χαμηλότερο από το πειραματικό μέγιστο κατά περίπου 36 nm. Τα φάσματα απορρόφησης που ελήφθησαν με τη χρήση και των δύο υπολογιστικών πρωτοκόλλων που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη παρουσιάζουν επίσης

υψηλότερα ενεργειακά μέγιστα στην περιοχή κάτω από τα 300 nm, χαμηλότερα δηλαδή από τα αντίστοιχα μέγιστα που βρέθηκαν στα πειραματικά φάσματα στα 330 nm και κάτω από αυτά.

Πρέπει να σημειωθεί ότι συνολικά, τα προσομοιωμένα φάσματα απορρόφησης των συμπλόκων **1a-4** στο επίπεδο CAM-B3LYP/Def2-TZVP είναι μετατοπισμένα (προς το μπλε, το φάσμα απορρόφησης του συμπλόκου **1a**) κατά 30-40 nm σε σύγκριση με εκείνα που υπολογίστηκαν στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVP σε διαλύτη DCM. Παρακάτω θα αναλύσουμε περαιτέρω τα φάσματα που υπολογίστηκαν στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVP λόγω της καλύτερης συμφωνίας τους με τα πειραματικά δεδομένα.

Η μελέτη της **Εικόνας 47** αποκαλύπτει ότι τα προσομοιωμένα φάσματα απορρόφησης στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVP σε διαλύτη DCM των συμπλόκων **1a**, **2**, **3** και **4** παρουσιάζουν ζώνες χαμηλής ενέργειας στα 380, 460, 420 και 428 nm, αντίστοιχα. Επιπλέον, τα φάσματα απορρόφησης όλων των συμπλόκων παρουσιάζουν ζώνες υψηλής ενέργειας στην περιοχή των 250-300 nm.

Στον **Πίνακα 12** δίνονται οι ηλεκτρονικές μεταβάσεις που σχετίζονται με τα αντίστοιχα προσομοιωμένα φάσματα απορρόφησης των φωτοκαταλυτών με γενικό τύπο [Pt(5-R-dpb)Cl] (dpb = 1,3-δι(2- πυριδυλο)βενζολικό ανιόν, R = H, *N,N*-διμεθυλανιλίνη, θειοφαίνιο, διαζαβορινίνη) **1a-4**.

Στο **Σχήμα 21** παρουσιάζονται οι τρισδιάστατες γραφικές παραστάσεις (3D) των μετωπικών μοριακών τροχιακών (Frontier Molecular Orbitals, FDOs, ισοεπιφάνεια 0.01au), η κατανομή της πυκνότητας σπιν της κατάστασης T_1 (ισοεπιφάνειες σπιν 0.005 au), μαζί με τους εκτιμώμενους δείκτες Wiberg (*WBOs* Wiberg Bond Indices), για τους δεσμούς Pt-Cl, Pt-N και Pt-C στην κατάσταση T_1 (η τελευταία απεικόνιση στα δεξιά του **Σχήματος 21**).

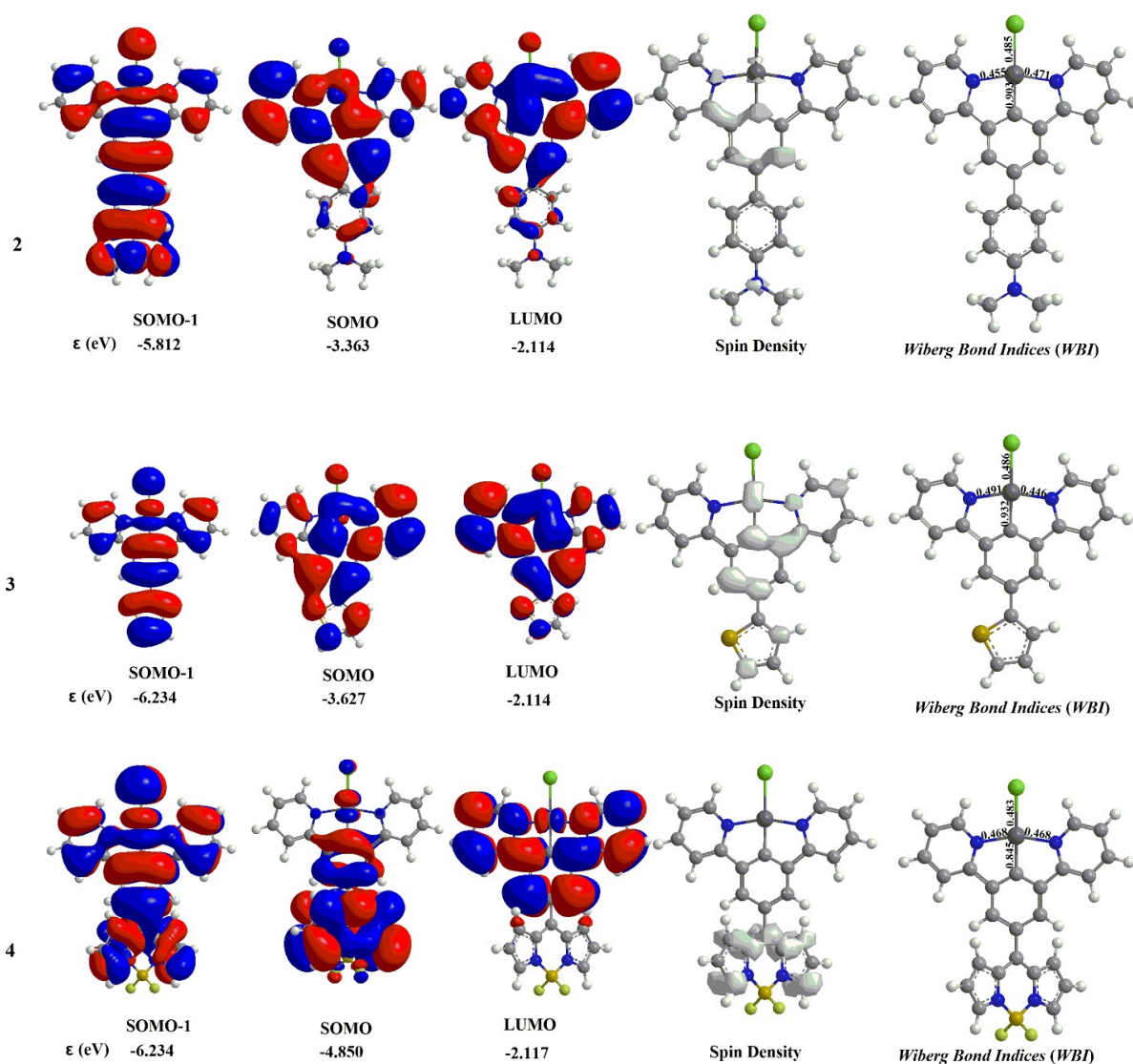
Πίνακας 12. Κύριες ηλεκτρονικές μεταβάσεις απλής-απλής στα προσομοιωμένα φάσματα απορρόφησης, για τα σύμπλοκα [Pt(5-R-dpb)Cl] (dpb = 1,3-δι(2-πυριδυλο)βενζολικό ανιόν, R = H, *N,N*-διμεθυλανιλίνη, θειοφαίνιο, διαζαβορινίνη) **1a-4**, που υπολογίζονται σε διαλύτη DCM στο επίπεδο θεωρίας CAM-B3LYP/Def2-TZVP.

Διέγερση (% σύσταση)	<i>E</i> (eV)	λ (nm)	<i>f</i>
1a_DCM			
H-1→L+3 (48%), H-5→L (27%), H-5→L+2 (4%), H-4→L+1 (4%)	5.54	224	0.750
H→L+2 (61%), H-4→L+1 (23%), H-1→L+1 (4%), H-5→L (3%)	4.90	254	0.297
H-1→L (78%), H-4→L (6%), H→L+1 (4%), H→L+3 (4%)	4.45	276	0.167
H-1→L +1 (79%), H-4→L+1 (9%), H→L (5%)	4.05	308	0.070
H→L (90%), H-1→L+1 (5%)	3.60	344	0.237
2_DCM			
H-2→L+3 (49%), H-7→L (16%), H→L+2 (9%), H-1→L+2 (6%)	5.46	226	0.694
H-5→L+1 (42%), H→L+2 (21%), H-4→L (8%), H-2→L+1 (7%)	4.74	261	0.307
H-1→L (41%), H-5→L+1 (12%), H→L+2 (12%), H→L+5 (12%)	4.34	285	0.206
H-3→L+1 (96%)	3.96	312	0.022
H→L (75%), H-1→L (20%)	3.30	375	0.164
3_DCM			
H-8→L+1 (22%), H-7→L (16%), H-2→L+4 (13%), H-1→L+4 (12%)	5.52	224	0.136
H→L+2 (35%), H-5→L+1 (28%), H-5→L (14%), H-1→L+1 (4%)	4.81	257	0.275
H-1→L (72%), H→L+3 (9%), H→L+4 (4%)	4.44	280	0.740
H-2→L+1 (96%)	3.95	310	0.022
H→L (92%)	3.38	366	0.192
4_DCM			
H-3→L+6 (65%), H-3→L+9 (7%), H-6→L (4%), H-4→L (3%)	4.93	251	0.033
H-2→L+1 (68%), H-1→L+1 (10%), H-5→L+1 (4%), H→L+2 (4%)	4.44	278	0.253
H→L+1 (88%), H-2→L+2 (3%), H-2→L (2%)	3.60	344	0.210
H→L (89%), H-10→L (3%), H-6→L (3%), H→L+2 (2%)	3.19	388	0.418
H-1→L (97%)	2.94	422	0.523

Το SOMO της κατάστασης T_1 του συμπλόκου [Pt(5-R-dpb)Cl] (dpb = 1,3-δι(2-πυριδυλο)βενζολικό ανιόν, R = *N,N*-διμεθυλανιλίνη) **2** σε διαλύτη DCM εντοπίζεται κυρίως στους άνθρακες C_{7,12} των δακτυλίων. Έτσι, το SOMO αποτελείται από 15.2% C₁₂ p και 12.5% C₇ pd

υβριδισμένα τροχιακά. Το LUMO αποτελείται από 15.1% C₁₉ p, 13.3% C₁₇ p και 12.0% N p υβριδισμένα τροχιακά. Η εκτιμώμενη τιμή *WBI* παρουσιάζει την τάξη των δεσμών, η οποία είναι ένας ασθενής δεσμός 0.485 για το αξονικό Cl, 0.903 για το αξονικό υποκαταστάτη Ph-NMe₂ και 0.455, 0.471 για τα N που εντοπίζονται στις αντίστοιχες ισημερινές θέσεις.

Το SOMO της κατάστασης T₁ του συμπλόκου [Pt(5-R-dpb)Cl] (dpb = 1,3-δι(2-πυριδυλο)βενζολικό ανιόν, R = T-θειοφαίνιο) **3** σε διαλύτη DCM εντοπίζεται κυρίως στους άνθρακες C_{5,7} του φαινυλικού δακτυλίου. Έτσι, το SOMO αποτελείται από 17.3% C₇ p και 12.3% C₅ p υβριδισμένα τροχιακά. Το LUMO αποτελείται από 14.1% C₁₀ pd, 12.2% C₃ p και 11.7% C₁₂ p υβριδισμένα τροχιακά. Η εκτιμώμενη τιμή *WBI* παρουσιάζει την τάξη των δεσμών, η οποία είναι ένας ασθενής δεσμός 0.486 για το αξονικό Cl, 0.932 για το αξονικό υποκαταστάτη Ph-thiophene και 0.446, 0.491 για τα N που εντοπίζονται στις αντίστοιχες ισημερινές θέσεις.

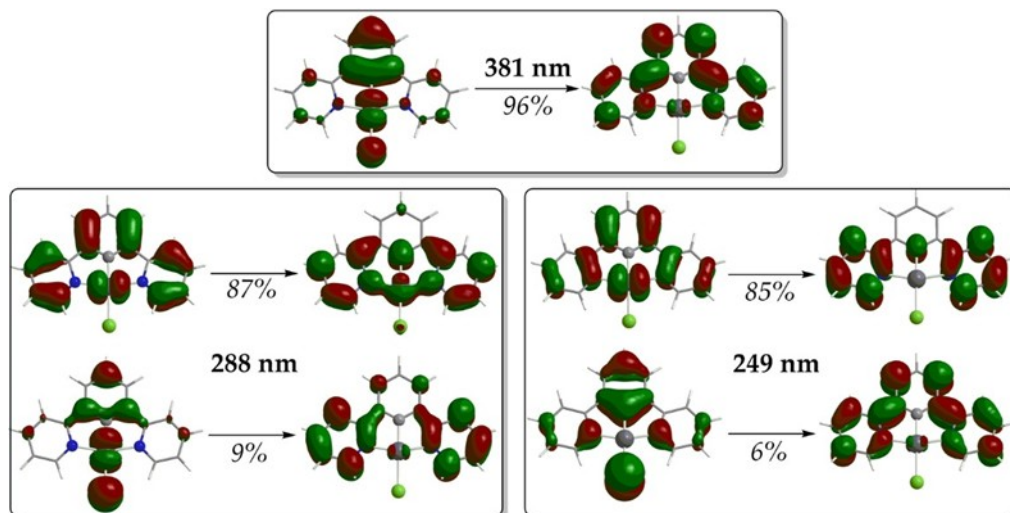


Σχήμα 21. Τρισδιάστατες γραφικές απεικονίσεις (3D) των μετωπικών μοριακών τροχιακών (FMOs), η κατανομή πυκνότητας σπιν και οι δείκτες δεσμού Wiberg (*WBI*) της κατάστασης T_1 του συμπλόκου $[Pt(5-R-dpb)Cl]$ ($dpb = 1,3$ -δι(2-πυριδυλο)βενζολικό ανιόν, $R = N,N$ -διμεθυλανιλίνη, θειοφαίνιο, διαζαβορινίνη) **2 – 4**, υπολογισμένα από το θεωρητικό επίπεδο PBE0/GD3BJ/Def2-TZVP σε διάλυμα DCM.

Το SOMO της κατάστασης T_1 του συμπλόκου $[Pt(5-R-dpb)Cl]$ ($dpb = 1,3$ -δι(2-πυριδυλο)βενζολικό ανιόν, $R =$ διαζαβορινίνη) **4** σε διαλύτη DCM εντοπίζεται κυρίως στους άνθρακες $C_{38,39,42}$ των δακτυλίων.

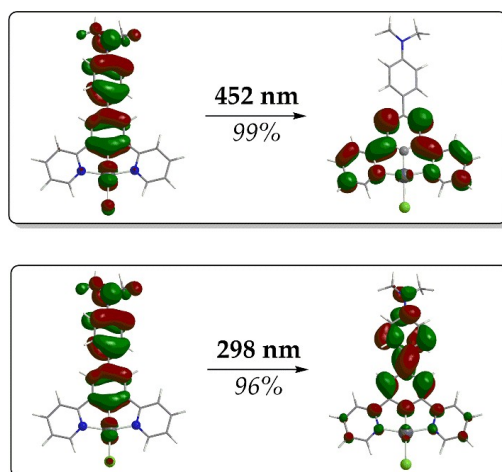
Έτσι, το SOMO αποτελείται από 26.8% C_{42} p, 11.6% C_{38} p και 11.6% C_{39} p υβριδισμένα τροχιακά. Το LUMO αποτελείται από 15.0% C_3 d και 15.0% C_7 p υβριδισμένα τροχιακά. Η εκτιμώμενη τιμή *WBI* παρουσιάζει την τάξη των δεσμών, η οποία είναι ένας ασθενής δεσμός 0.483 για το αξονικό Cl, 0.845 για το αξονικό υποκαταστάτη Ph-διαζαβορινίνη και 0.468 για τα δύο N που εντοπίζονται στις αντίστοιχες ισημερινές θέσεις.

Όσον αφορά τα Natural Transition Orbitals (NTOs), η ζώνη που κορυφώνεται στα 380 nm προκύπτει κυρίως από μια ηλεκτρονική μετάβαση στα 381 nm, η οποία οφείλεται στη διέγερση ηλεκτρονίων μεταξύ του ζεύγους NTOs που απεικονίζεται στην **Εικόνα 49**. Με βάση το σχήμα των NTOs αυτών, η ζώνη παρουσιάζει μια μικτή ανάθεση (MLCT/IL/LL'CT) που περιλαμβάνει μεταφορά φορτίου από μέταλλο σε υποκαταστάτη (MLCT), εντός του υποκαταστάτη (IL) και από υποκαταστάτη σε άλλον υποκαταστάτη (LL'CT). Η ίδια ανάθεση ισχύει και για τις ζώνες χαμηλής ενέργειας στην περιοχή των 420nm.

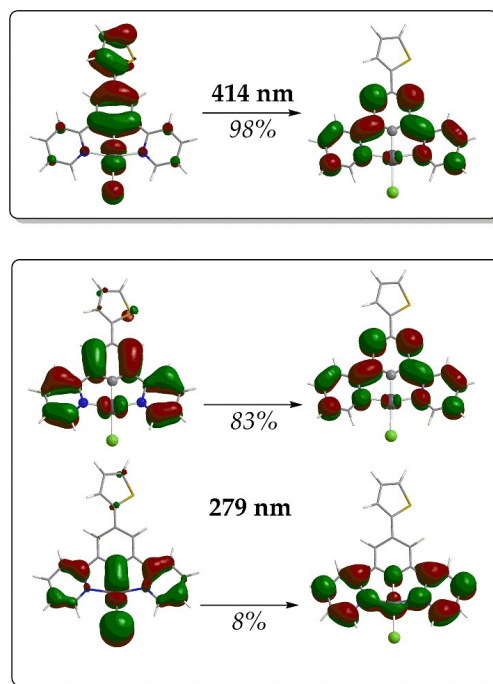


Εικόνα 49. Ζεύγη των τροχιακών NTOs για τις σημαντικότερες ηλεκτρονικές μεταβάσεις του φάσματος απορρόφησης του συμπλόκου **1a** που υπολογίζονται στο επίπεδο TDDFT/PBE0/Def2-TZVP (οπή h^+ στα αριστερά, ηλεκτρόνιο e^- στα δεξιά).

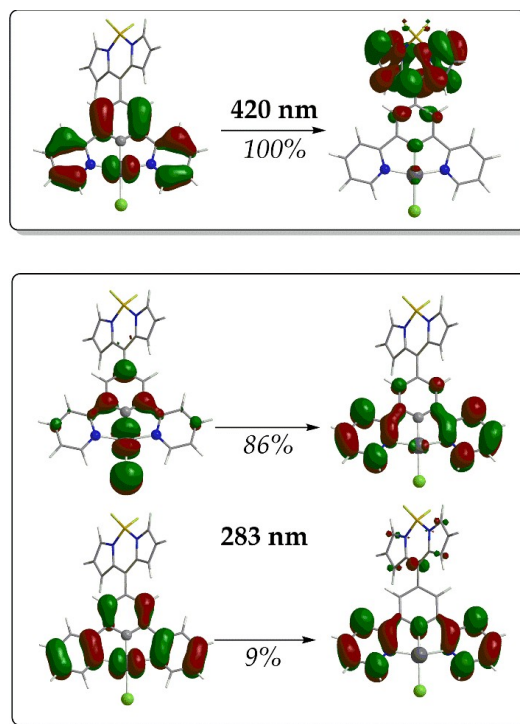
Τα υπολογιζόμενα φάσματα απορρόφησης των συμπλόκων **2** και **3** παρουσιάζουν μια ζώνη γύρω από τα 460 nm. Το σύμπλοκο **2** εμφανίζει μια ζώνη γύρω στα 460 nm ενώ το σύμπλοκο **3** εμφανίζει μια ζώνη γύρω στα 420 nm, που προκύπτει από ηλεκτρονικές μεταβάσεις στα 452 και 414 nm, αντίστοιχα. Με βάση τα σχήματα των ζευγών NTOs (**Εικόνες 50 και 51**) που συμμετέχουν σε αυτές τις ηλεκτρονικές μεταβάσεις, αυτές οι ζώνες χαμηλής ενέργειας αποδίδονται ως μεταφορά φορτίου από το μέταλλο στον υποκαταστάτη και από υποκαταστάτη σε άλλον υποκαταστάτη



Εικόνα 50. Ζεύγη των τροχιακών NTOs για τις σημαντικότερες ηλεκτρονικές μεταβάσεις του φάσματος απορρόφησης του συμπλόκου **2** που υπολογίζονται στο επίπεδο TDDFT/PBE0/Def2-TZVP (οπή h^+ στα αριστερά, ηλεκτρόνιο e^- στα δεξιά).



Εικόνα 51. Ζεύγη των τροχιακών NTOs για τις σημαντικότερες ηλεκτρονικές μεταβάσεις του φάσματος απορρόφησης του συμπλόκου **3** που υπολογίζονται στο επίπεδο TDDFT/PBE0/Def2-TZVP (οπή h^+ στα αριστερά, ηλεκτρόνιο e^- στα δεξιά).



Εικόνα 52. Ζεύγη των τροχιακών NTOs για τις σημαντικότερες ηλεκτρονικές μεταβάσεις του φάσματος απορρόφησης του συμπλόκου **4** που υπολογίζονται στο επίπεδο TDDFT/PBE0/Def2-TZVP (οπή h^+ στα αριστερά, ηλεκτρόνιο e^- στα δεξιά).

MLCT/IL/LL'CT. Εξαιρεση αποτελεί το σύμπλοκο **4**, όπου η ζώνη γύρω στα 428 nm προκύπτει κυρίως από μια ηλεκτρονική μετάβαση στα 420 nm, η οποία αποδίδεται ως μεταφορά φορτίου από το μέταλλο στον υποκαταστάτη και στην συνέχεια το ηλεκτρόνιο να εντοπίζεται στον ίδιο υποκαταστάτη MLCT/IL.

Στη συνέχεια, τα προσομοιωμένα φάσματα απορρόφησης εμφανίζουν ζώνες υψηλής ενέργειας στην υπεριώδη περιοχή UV (**Εικόνα 47**). Το φάσμα του συμπλόκου **1** παρουσιάζει δύο τέτοιες ζώνες υψηλής ενέργειας γύρω στα 250 και 280 nm. Η τελευταία προκύπτει κυρίως από μια ηλεκτρονική μετάβαση στα 288 nm, ενώ η πρώτη οφείλεται κυρίως σε μια ηλεκτρονική μετάβαση στα 249 nm (**Εικόνα 49**). Το σχήμα των NTOs που εμπλέκονται στις μεταπτώσεις αυτές δείχνουν ότι οι ζώνες υψηλής ενέργειας στο υπεριώδες έχουν MLCT/IL/LL'CT χαρακτήρα. Από την άλλη πλευρά, τα φάσματα απορρόφησης των συμπλόκων **2 – 4** παρουσιάζουν μόνο μία διακριτή ζώνη υψηλής ενέργειας στην περιοχή του υπεριώδους UV. Αυτή η ζώνη υψηλής ενέργειας εμφανίζεται γύρω στα 295 nm για τα σύμπλοκα **2** και **3** και γύρω στα 284 nm για το σύμπλοκο **4**. Για τα

σύμπλοκα **2** και **3**, οι ζώνες αυτές έχουν επίσης την υψηλότερη ένταση στα φάσματα απορρόφησης τους. Για το σύμπλοκο **2**, η πιο έντονη ζώνη υψηλής ενέργειας προκύπτει κυρίως από μια ηλεκτρονική μετάβαση στα 298 nm, που περιλαμβάνει σχεδόν αποκλειστικά μια διέγερση μεταξύ ενός ζεύγους NTOs (**Εικόνα 50**). Με βάση το σχήμα των NTOs αυτών, η ζώνη στα 298 nm για το σύμπλοκο **2** αποδίδεται ως MLCT/IL. Αντίθετα, για το σύμπλοκο **3**, η ζώνη υψηλής ενέργειας προκύπτει κυρίως από μια ηλεκτρονική μετάβαση στα 279 nm, η οποία όμως οφείλεται σε διεγέρσεις στις οποίες συμμετέχουν δύο ζεύγη NTOs (**Εικόνα 51**). Η ζώνη γύρω από τα 283 nm για το σύμπλοκο **3** αποδίδεται ως MLCT/IL/LL'CT σύμφωνα με το σχήμα των εμπλεκόμενων NTOs.

3.3.4 Δυναμικά οξειδοαναγωγής – Ηλεκτροχημεία διεγερμένης κατάστασης

Ένα από τα σημαντικότερα στάδια στη φωτοκαταλυτική μετατροπή του CO₂ με τη χρήση καταλυτών που περιέχουν μέταλλα μετάπτωσης είναι η αναγωγική απόσβεση της τριπλής διεγερμένης κατάστασης T₁ κατά τη λήψη ενός e⁻ από έναν θυσιαζόμενο δότη ηλεκτρονίων, π.χ. TEOA. Ξεκινήσαμε με τη μελέτη των δυναμικών αναγωγής της διεγερμένης κατάστασης T₁ με τη χρήση υπολογισμών DFT. Τα δυναμικά οξειδοαναγωγής της βασικής κατάστασης S₀ μπορούν να υπολογιστούν με τη χρήση του κύκλου Born-Haber³²⁰ που απεικονίζονται στο **Σχήμα 20**.

Το απόλυτο δυναμικό αναγωγής της βασικής κατάστασης S₀, E_{red}^0 υπολογίζεται χρησιμοποιώντας την ακόλουθη εξίσωση:

$$E_{red}^0 = -\Delta G^{\circ} (\text{soln. Redox})/ZF \quad (1)$$

όπου F είναι η σταθερά Faraday (23.061 kcal ανά ισοδύναμο γραμμοβόλτο) και Z είναι η μονάδα για τις οξειδοαναγωγικές διεργασίες ενός ηλεκτρονίου. Η $\Delta G^{\circ}(\text{soln., redox})$ προκύπτει από την ακόλουθη εξίσωση:

$$\Delta G^{\circ}_{(\text{soln., redox})} = \Delta G^{\circ}_{(\text{gas, redox})} + \Delta G^{\circ}_{(\text{soln., [Pt(5-R-dpb)Cl]}^{\bullet-})} - \Delta G^{\circ}_{(\text{soln., [Pt(5-R-dpb)Cl], S0})} \quad (2)$$

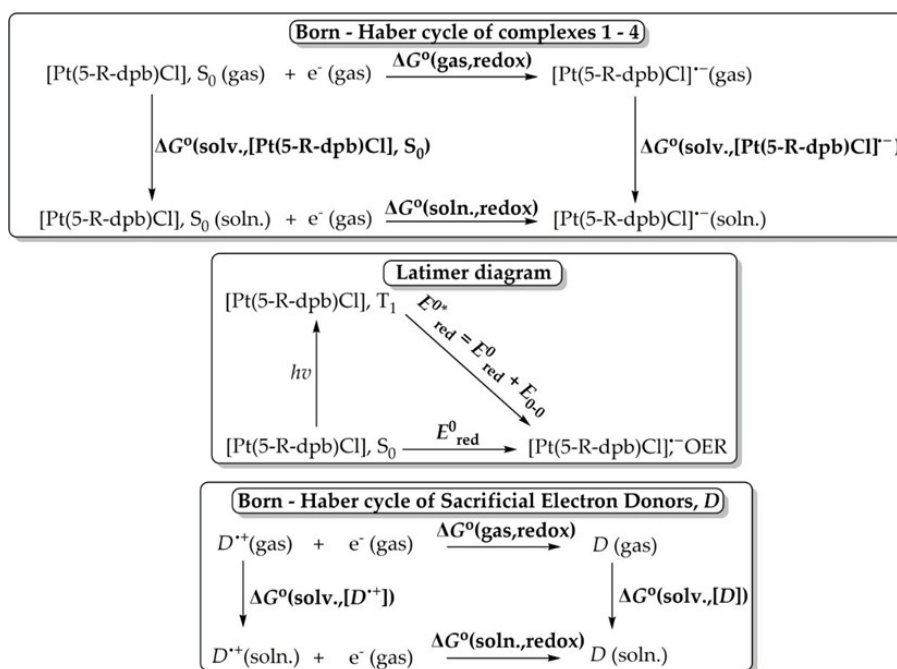
Τα $\Delta G^{\circ}_{(\text{gas, redox})}$, $\Delta G^{\circ}_{(\text{soln., [Pt(5-R-dpb)Cl]}^{\bullet-})}$ και $\Delta G^{\circ}_{(\text{soln., [Pt(5-R-dpb)Cl], S0})}$ της εξίσωσης (2) προέκυψαν

από τα ακόλουθα:

$$\Delta G^{\circ}_{(\text{gas, redox})} = (G^{\circ}_{\text{OER, gas}} - G^{\circ}_{\text{S}_0, \text{gas}}) \times 627.509 \quad (3)$$

$$\Delta G^{\circ}_{(\text{solv., [Pt(5-R-dpb)Cl]}^{\cdot -})} = (G^{\circ}_{\text{OER, (soln)}} - G^{\circ}_{\text{OER, gas}}) \times 627.509 \quad (4)$$

$$\Delta G^{\circ}_{(\text{solv., [Pt(5-R-dpb)Cl], S}_0)} = (G^{\circ}_{\text{S}_0, (\text{soln})} - G^{\circ}_{\text{S}_0, \text{gas}}) \times 627.509 \quad (5)$$



Σχήμα 22. Κύκλος Born-Haber για τον υπολογισμό των δυναμικών αναγωγής της βασικής κατάστασης S_0 , E_{red}^0 (επάνω), διάγραμμα Latimer για τον υπολογισμό των δυναμικών αναγωγής της διεγερμένης κατάστασης T_1 E_{red}^{0*} (μέση) και κύκλος Born – Haber για τον υπολογισμό των δυναμικών αναγωγής του θυσιαζόμενου δότη ηλεκτρονίων D (TEOA ή TEA) (κάτω).

Ο υπολογισμός της ελεύθερης ενέργειας Gibbs που εμφανίζεται στο **Σχήμα 22** δίνεται στους **Πίνακες 13** και **14** μαζί με την ενέργεια μετάβασης E_{0-0} για την κατάσταση T_1 σε διαλύτες DCM και DMF. Το E_{0-0} λαμβάνεται από την διαφορά των συνολικών ηλεκτρονικών ενεργειών του εκάστοτε φωτοκαταλύτη **1a-e** της διορθωμένης ενέργεια μηδενικού σημείου για τις καταστάσεις S_0 και T_1 για τον διαλύτη DCM. Δηλαδή υπολογίζεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$E_{0-0,T1} = G^{\circ}_{T1} - G^{\circ}_{S0} (\text{σε kcal/mol}) \quad (6)$$

$$E_{0-0, T1} (\text{eV}) = 0.04336 E_{0-0, T1}^* \quad (7)$$

Τα υπολογισμένα απόλυτα δυναμικά αναγωγής της διεγερμένης κατάστασης T_1 , η E_{red}^{0*} είναι 5.3 και 5.4 V για τον καταλύτη **1a** σε διαλύτη DCM και DMF αντίστοιχα, για τον καταλύτη **1b** και **1c** είναι 5.3 και 5.5 V σε διαλύτη DCM και DMF και για τους καταλύτες **1d** και **1e** είναι 5.1 και 5.2 V σε διαλύτη DCM και DMF αντίστοιχα. Λαμβάνοντας υπόψη ότι το δυναμικό NHE είναι -4.36 V,³²¹ η E_{red}^{0*} vs NHE για τον καταλύτη **1a** σε διαλύτη DCM και DMF είναι 0.9 και 1.0 Volt αντίστοιχα, για τα σύμπλοκα **1b** και **1c** σε διαλύτη DCM και DMF είναι 0.9 και 1.1 V και για τα σύμπλοκα **1d** και **1e** σε διαλύτη DCM και DMF είναι 0.7 και 0.8V, αντίστοιχα.

Πίνακας 13. Ελεύθερη ενέργεια Gibbs, G (in au) υπολογισμένη στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVP για όλες τις ενώσεις που εμπλέκονται στον κύκλο Born – Haber που χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό των δυναμικών οξειδοαναγωγής.

Species	G (au)
[Pt(dpb)Cl], S_0 Gas	-1304.583401
[Pt(dpb)Cl], S_0 DCM	-1304.601905
[Pt(dpb)Cl], S_0 DMF	-1304.604175
[Pt(dpb)Cl] $\cdot^-$, OER Gas	-1304.624457
[Pt(dpb)Cl] $\cdot^-$, OER DCM	-1304.693255
[Pt(dpb)Cl] $\cdot^-$, OER DMF	-1304.700799
[Pt(dpb)Br], S_0 Gas	-3418.386001
[Pt(dpb)Br], S_0 DCM	-3418.404261
[Pt(dpb)Br], S_0 DMF	-3418.406488
[Pt(dpb)Br] $\cdot^-$, OER Gas	-3418.428846
[Pt(dpb)Br] $\cdot^-$, OER DCM	-3418.496416
[Pt(dpb)Br] $\cdot^-$, OER DMF	-3418.503825
[Pt(dpb)I], S_0 Gas	-1142.249983
[Pt(dpb)I], S_0 DCM	-1142.267965
[Pt(dpb)I], S_0 DMF	-1142.270217
[Pt(dpb)I] $\cdot^-$, OER Gas	-1142.295017
[Pt(dpb)I] $\cdot^-$, OER DCM	-1142.360508
[Pt(dpb)I] $\cdot^-$, OER DMF	-1142.367705
[Pt(dpb)SCN], S_0 Gas	-1335.336971

[Pt(dpb)SCN], S ₀ DCM	-1335.357589
[Pt(dpb)SCN], S ₀ DMF	-1335.360317
[Pt(dpb)SCN] ^{·-} , OER Gas	-1335.387133
[Pt(dpb)SCN] ^{·-} , OER DCM	-1335.452438
[Pt(dpb)SCN] ^{·-} , OER DMF	-1335.460786
[Pt(dpb)CO ₂ CF ₃], S ₀ Gas	-1370.396692
[Pt(dpb)CO ₂ CF ₃], S ₀ DCM	-1370.414968
[Pt(dpb)CO ₂ CF ₃], S ₀ DMF	-1370.418009
[Pt(dpb) CO ₂ CF ₃] ^{·-} , OER Gas	-1370.445317
[Pt(dpb) CO ₂ CF ₃] ^{·-} , OER DCM	-1370.508798
[Pt(dpb) CO ₂ CF ₃] ^{·-} , OER DMF	-1370.515973

Πίνακας 13. Συνέχεια

[Pt(5- <i>N,N</i> -dimethylaniline-dpb)Cl], S ₀ Gas	-1669.228505
[Pt(5- <i>N,N</i> -dimethylaniline-dpb)Cl], S ₀ DCM	-1669.249838
[Pt(5- <i>N,N</i> -dimethylaniline-dpb)Cl] ^{·-} , OER Gas	-1669.268851
[Pt(5- <i>N,N</i> -dimethylaniline-dpb)Cl] ^{·-} , OER DCM	-1669.340235
[Pt(5-thiophene-dpb)Cl], S ₀ Gas	-1856.171319
[Pt(5-thiophene-dpb)Cl], S ₀ DCM	-1856.190014
[Pt(5-thiophene-dpb)Cl] ^{·-} , OER Gas	-1856.217594
[Pt(5-thiophene-dpb)Cl] ^{·-} , OER DCM	-1856.283253
[Pt(5-diazaborinine-dpb)Cl], S ₀ Gas	-1984.245193
[Pt(5-diazaborinine-dpb)Cl], S ₀ DCM	-1984.271268
[Pt(5-diazaborinine-dpb)Cl] ^{·-} , OER Gas	-1984.323856
[Pt(5-diazaborinine-dpb)Cl] ^{·-} , OER DCM	-1984.399234
TEOA, S ₀ Gas	-517.229696
TEOA, S ₀ DCM	-517.306319
TEOA ^{·-} , OER Gas	-517.500521
TEOA ^{·-} , OER DCM	-517.513101
TEA, S ₀ Gas	-291.733909
TEA, S ₀ DCM	-291.801226
TEA ^{·-} , OER Gas	-291.997187
TEA ^{·-} , OER DCM	-291.999289

Πίνακας 14. Παράμετροι σχετικοί με τον κύκλο Born – Haber και τα δυναμικά οξειδοαναγωγής που υπολογίζονται σε επίπεδο PBE0/Def2-TZVP.

Parameter	1a		1b		1c		1d		1e	
	DCM	DMF	DCM	DMF	DCM	DMF	DCM	DMF	DCM	DMF
$\Delta G^{\circ}_{(\text{gas,redox})}$ (kcal/mol)	-25.763	-25.763	-26.886	-26.886	-28.259	-28.259	-31.477	-31.477	-30.513	-30.513
$\Delta G^{\circ}_{(\text{soln.}, [\text{Pt}(\text{dpp})\text{X}]^-)}$ (kcal/mol)	-43.171	-47.905	-42.401	-47.050	-41.096	-45.612	-40.980	-46.218	-39.835	-44.337
$\Delta G^{\circ}_{(\text{soln.}, [\text{Pt}(\text{dpp})\text{X}], \text{S0})}$ (kcal/mol)	-11.611	-13.036	-11.458	-12.856	-11.284	-12.697	-12.940	-14.650	-11.468	-13.377
$\Delta G^{\circ}_{(\text{soln.}, \text{redox})}$ (kcal/mol)	-57.323	-60.632	-57.829	-61.080	-58.071	-61.174	-59.517	-63.045	-58.88	-61.473
E°_{red} (V)	2.5	2.6	2.5	2.7	2.5	2.7	2.6	2.7	2.6	2.7
E_{0-0} (eV)	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.5	2.5	2.5	2.5
E^{0*}_{red} (V)	5.3	5.4	5.3	5.5	5.3	5.5	5.1	5.2	5.1	5.2
E^{0*}_{red} vs NHE (V)	0.9	1.0	0.9	1.1	0.9	1.1	0.7	0.8	0.7	0.8

Στον **Πίνακα 15** παρατίθενται οι τιμές των δυναμικών αναγωγής που υπολογίστηκαν για τα σύμπλοκα **1a-4** και υπολογίστηκαν σε επίπεδο PBE0/def2-TZVP σε διαλύτη DCM. Στον **Πίνακα 15** δίνονται επίσης τα δυναμικά αναγωγής των θυσιαζόμενων δοτών ηλεκτρονίων *D* (=TEOA ή TEA) στο ίδιο επίπεδο θεωρίας.

Πίνακας 15. Δυναμικά αναγωγής (σε Volts) των συμπλόκων **1a-4** σε διαλύτη DCM στην κατάσταση S_0 , E°_{red} , στην κατάσταση T_1 , E^{0*}_{red} , μαζί με τα E°_{red} των TEOA και TEA και οι αντίστοιχες τιμές έναντι SHE που υπολογίστηκαν σε επίπεδο PBE0/Def2-TZVP.

Parameter	1a	2	3	4	TEOA	TEA
$\Delta G^{\circ}_{(\text{gas,redox})}$ (kcal/mol)	-25.763	-25.317	-29.038	-49.362	-170.295	-165.209
$\Delta G^{\circ}_{(\text{soln.}, [\text{Pt}(5\text{-R-dpp})\text{Cl}]^-)}$ (kcal/mol)	-43.171	-44.794	-41.202	-47.300	-7.874	-1.319
$\Delta G^{\circ}_{(\text{soln.}, [\text{Pt}(5\text{-R-dpp})\text{Cl}], \text{S0})}$ (kcal/mol)	-11.611	-13.387	-11.731	-16.362	-47.963	-42.242
$\Delta G^{\circ}_{(\text{soln.}, \text{redox})}$ (kcal/mol)	-57.323	-56.724	-58.509	-80.300	-130.206	-124.286
E°_{red} (V)	2.48	2.46	2.54	3.48	5.63	5.39
E°_{red} vs SHE (V)	-1.80	-1.82	-1.74	-0.80	-1.35	-1.11
E_{0-0} (eV)	2.76	2.08	2.20	1.60		
E^{0*}_{red} (V)	5.24	4.54	4.72	5.05		
E^{0*}_{red} vs SHE (V)	0.96	0.26	0.44	0.77		
$E^{0*}_{\text{redox}}^2$ vs TEOA	-0.39	-1.09	-0.91	-0.58		
$E^{0*}_{\text{redox}}^2$ vs TEA	-0.15	-0.85	-0.67	-0.34		

¹ SHE = Τυποποιημένο ηλεκτρόδιο υδρογόνου. ² Λαμβάνεται ως $E^{0*}_{\text{red}}(\text{complex}) + E^{\circ}_{\text{ox}}(D)$ όπου $E^{\circ}_{\text{ox}}(D) = -E^{\circ}_{\text{red}}(D)$.

Η μελέτη του **Πίνακα 15** αποκαλύπτει ότι η οξειδωτική ισχύς των συμπλόκων Pt(II) στην κατάσταση T_1 ακολουθεί τη σειρά **2** > **1a** > **3** > **4**, δηλαδή το σύμπλοκο **2** αναμένεται να δεχθεί ένα e^- στην κατάσταση T_1 και να αναχθεί πιο εύκολα μεταξύ όλων των υπό μελέτη συμπλόκων. Ακόμη,

η οξειδωτική ισχύς των συμπλόκων Pt(II) στη βασική τους κατάσταση S_0 ακολουθεί την σειρά $4 > 3 > 1a > 2$. Θα μπορούσαμε να βγάλουμε το ίδιο συμπέρασμα με βάση τις τιμές του συνολικού δυναμικού οξειδοαναγωγής E^0 που υπολογίστηκε για την οξειδοαναγωγική αντίδραση των συμπλόκων **1a-4** στην κατάσταση T_1 με διαλύτη TEOA ή TEA, το οποίο είναι ευνοϊκό, αφού είναι θετικό σε όλες τις περιπτώσεις. Η πιο ευνοϊκή αντίδραση οξειδοαναγωγής θα είναι με το σύμπλοκο **2**, ακολουθούμενη από το **1a**, το **3** και το **4**.

3.3.5 Στάδιο καταλυτικού κύκλου

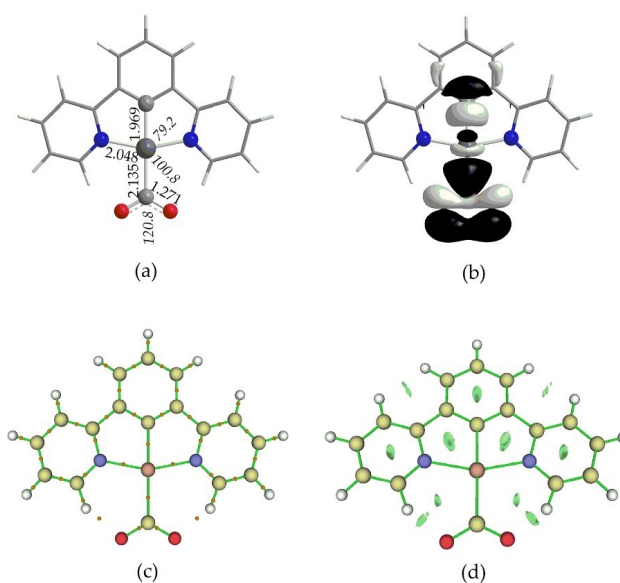
Το αρχικό στάδιο της φωτοδιέγερσης και της αναγωγικής απόσβεσης τελειώνει με το σχηματισμό του ενδιάμεσου **OER**. Φαίνεται ότι η μεταφορά ενός ηλεκτρονίου από την TEOA ή TEA στην κατάσταση T_1 του συμπλόκου $[Pt(5-R-dpb)X]$ (όπου dpb= 1,3-δι(2-πυριδυλο)βενζόλιο ανιόν, R= H, *N,N*-διμεθυλανιλίνη, θειοφαίνιο, διαζαβορινίνη, X = Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , CO_2CF_3) προάγει τη διάσπαση του αξονικού υποκαταστάτη Pt–X, σχηματίζοντας το ανηγμένο μεταβατικό ενδιάμεσο, $19e^-$ **OER**, το οποίο αποδίδει το πολύ δραστικό $17e^-$ ενδιάμεσο $[Pt(5-R-dpb)]^-$ **ImA** και ξεκινά τον πραγματικό καταλυτικό κύκλο (**Εικόνα 35**). Το ενδιάμεσο **ImA** θα μπορούσε να θεωρηθεί ως ο "πραγματικός" καταλύτης, ενώ το αρχικό σύμπλοκο Pt(II) θα μπορούσε να θεωρηθεί ως "προκαταλύτης". Με βάση προηγούμενες μελέτες⁷, το στάδιο του καταλυτικού κύκλου προχωράει με αναγωγή ενός e^- του $[Pt(5-R-dpb)]^-$ **ImA** με τη βοήθεια ενός δότη ηλεκτρονίων D, όπως, για παράδειγμα, η TEOA, δίνοντας το ενδιάμεσο $[Pt(5-R-dpb)]^-$, **ImB**. Πρόκειται για μια ενδόθερμη διαδικασία με ΔG 86.1, 84.6, 84.6 και 74.1 kcal/mol αντίστοιχα, για τα σύμπλοκα **1 – 4**. Ακολουθεί στην συνέχεια, ένα από τα σημαντικότερα στάδια, αυτό της προσθήκης CO_2 πάνω στο μεταλλικό κέντρο του **ImB**. Μετά από δύο διαδοχικές ισχυρά εξώθερμες πρωτονιώσεις του συναρμοσμένου CO_2 (π.χ. με TEOA, η οποία μπορεί επίσης να λειτουργήσει και ως πηγή πρωτονίων⁷), καταλήγουμε, μέσω μιας μεταβατικής κατάστασης **TS**, στο καρβονυλικό ενδιάμεσο $[Pt(5-R-dpb)CO]^+$, **ImF**. Μια εκ νέου αναγωγή ενός e^- του ενδιάμεσου **ImF** δίνει το ενδιάμεσο

[Pt(5-R-dpb)CO], **ImG**, απελευθερώνει το επιθυμητό CO ενώ παράλληλα αναγεννάει και ο "πραγματικός" καταλύτης **ImA**.

3.3.5.1 Το σύμπλοκο η^1 -CO₂

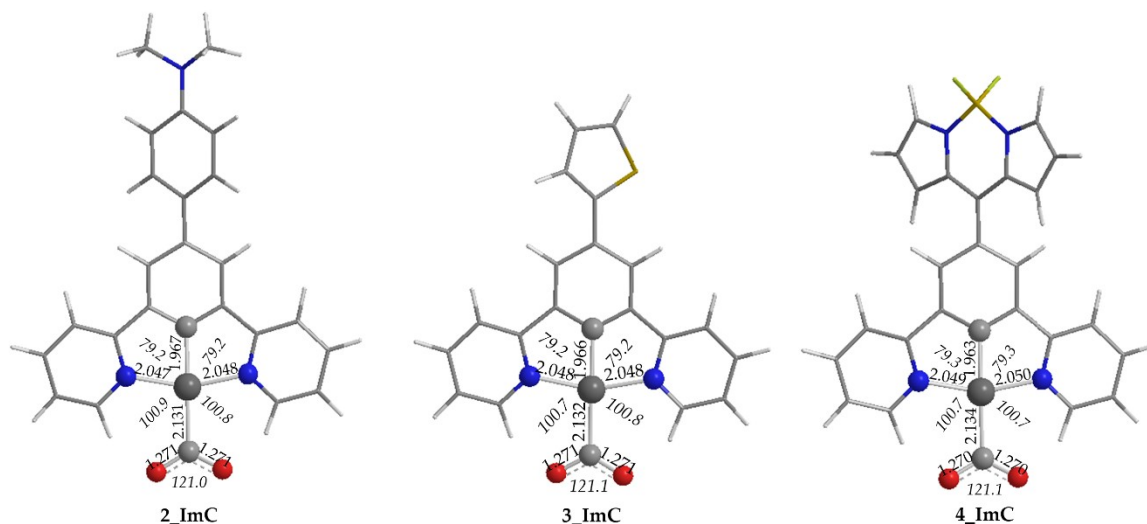
Σε αντίθεση με τους προηγούμενους καταλυτικούς κύκλους που έχουμε τρέξει, παρατηρούμε ότι αυτή τη φορά η δέσμευση του CO₂ γίνεται απευθείας πάνω στο μεταλλικό κέντρο Pt(II), χωρίς να χρειάζεται προηγουμένως να δεσμευτεί η TEOA. Το στάδιο δέσμευσης/ενεργοποίησης του CO₂, μετά τον συντονισμό του με το μεταλλικό κέντρο του καταλύτη Pt(II), θεωρείται υψίστης σημασίας στην ηλεκτρο/φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO₂^{201,325}. Έτσι, ξεκινήσαμε να μελετάμε σε βάθος τις δομικές, δεσμικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες του ενδιάμεσου [Pt(5-R-dpb)CO₂]⁻ (όπου dpb= 1,3-δι(2-πυριδυλο)βενζόλιο ανιόν, R= H, *N,N*-διμεθυλανιλίνη, θειοφαίνιο, διαζαβορινίνη), **ImC**.

Όσο αφορά τις δομικές ιδιότητες η βελτιστοποιημένη γεωμετρία του **1_ImC** που υπολογίστηκε στο επίπεδο PBE0-D3/Def2-TZVP, σε διαλύτη DCM, απεικονίζεται στην **Εικόνα 53**, ενώ οι γεωμετρίες των συμπλόκων **2_ImC**, **3_ImC** και **4_ImC** δίνονται στην **Εικόνα 54**,



αντίστοιχα.

Εικόνα 53. (α) Βελτιστοποιημένη γεωμετρία του συμπλόκου [Pt(dpb)CO₂]⁻ **1_ImC**, (β) τρισδιάστατη επιφανειακή απεικόνιση του HOMO, (γ) BCPs (πορτοκαλί σφαίρες) και (δ) τρισδιάστατη επιφάνεια της συνάρτησης RDG.



Εικόνα 54. Βελτιστοποιημένες γεωμετρίες των συμπλόκων $[\text{Pt}(5\text{-R-dpb})\text{CO}_2]^-$ **2_ImC**, **3_ImC** και **4_ImC** που υπολογίστηκαν στο επίπεδο PBE0-GD3BJ/Def2-TZVP, σε διαλύτη DCM.

Η μελέτη της **Εικόνας 53a** και της **Εικόνας 54** αποκαλύπτει ότι, σε όλα τα σύμπλοκα, το CO_2 συνδέεται απευθείας με το μεταλλικό κέντρο Pt μέσω του ατόμου C με τρόπο η^1 -σύνδεσης. Το σύμπλοκο που σχηματίζεται μέσω του τρόπου σύνδεσης $\eta^1\text{-CO}_2$, $[\text{Pt}(5\text{-R-dpb})\text{CO}_2]^-$ (dpb = 1,3-δι(2-πυριδυλο)βενζολικό ανιόν, R = H, *N,N*-διμεθυλανιλίνη, θειοφαίνιο, διαζαβορινίνη) **ImC** θεωρείται ότι έχει καθοριστική σημασία για την πλειοψηφία των αντιδράσεων μεταφοράς ηλεκτρονίων κατά τη φωτο/ηλεκτροκαταλυτική μετατροπή του CO_2 ^{7,325}. Το μήκος του δεσμού Pt – CO_2 εκτιμάται ότι είναι 2.131 – 2.135 Å, ενδεικτικό της αλληλεπίδρασης δεσμού. Κατά τον συντονισμό στο μεταλλικό κέντρο Pt, παρατηρούμε ότι το μόριο CO_2 ενεργοποιείται και μεταβάλλεται από γραμμικό σε λυγισμένο, με γωνία δεσμού $\angle\text{O-C-O}$ ίση με 120.8° για το **1_ImC**, 121.0° για το **2_ImC** και 121.1° για τα σύμπλοκα **3** και **4**. Οι δεσμοί C-O είναι ίσοι με 1.271 Å, επιμηκυμένοι κατά περίπου 0.110 Å σε σύγκριση με το "ελεύθερο" μόριο CO_2 (1.160 Å).

Η ομοιοπολική φύση του δεσμού Pt- CO_2 παρουσιάζεται στο σχήμα του HOMO που υπολογίστηκε για το **1_ImC** και απεικονίζεται σχηματικά στην **Εικόνα 53**. Το HOMO είναι ένα δεσμικό MO που κατασκευάζεται κυρίως από το συνδυασμό των AO του Pt d_{z^2} με το αντιδεσμικό π^* MO του CO_2 , σύμφωνα με προηγούμενες μελέτες³²⁴. Η ενέργεια διάσπασης D_0 του δεσμού Pt – CO_2 βρέθηκε να είναι -36.8, -36.9, -35.2 και -10.3 kcal/mol για τα σύμπλοκα **1_ImC**, **2_ImC**,

3_ImC και **4_ImC**, αντίστοιχα. Προφανώς, η υποκατάσταση στη θέση 5 του υποκαταστάτη N⁺C⁻N⁻ pincer δεν έχει σημαντική επίδραση στην ενέργεια διάσπασης D_0 του δεσμού (Pt – CO₂).

Εξαίρεση αποτελεί το σύμπλοκο **4**, όπου η εισαγωγή της ομάδας διαζαβορινίνης μειώνει την ενέργεια διάσπασης D_0 του δεσμού (Pt – CO₂) κατά το ένα τρίτο σε σύγκριση με τα υπόλοιπα σύμπλοκα. Παρόλα αυτά, με βάση το μέγεθος της ενέργειας διάσπασης D_0 του δεσμού (Pt – CO₂), η αλληλεπίδραση μεταξύ του συμπλόκου **ImB** και του CO₂ αναμένεται να είναι μια σχετικά ευνοϊκή αλληλεπίδραση.

Για να αναλύσουμε περαιτέρω τον δεσμό Pt-CO₂ του συμπλόκου **ImC**, χρησιμοποιήσαμε τη μέθοδο Atoms in Molecules (AIM). Στην **Εικόνα 53c** απεικονίζονται τα κρίσιμα σημεία δεσμού (BCPs) που βρέθηκαν με τη μέθοδο AIM για το σύμπλοκο **1_ImC** (παρόμοια BCPs ανιχνεύονται επίσης για τα ενδιάμεσα **ImC** που σχηματίζεται από τα σύμπλοκα **2 – 4**). Σύμφωνα με τη θεωρία του Bader^{326,327}, η παρουσία BCP μεταξύ δύο ατόμων υποδηλώνει τον σχηματισμό δεσμού. Μελέτη της **Εικόνας 53c** αποκαλύπτει την ύπαρξη ενός BCP (πορτοκαλί σφαίρα) μεταξύ του μεταλλικού κέντρου Pt και του ατόμου C του συναρμοσμένου CO₂, υποδεικνύοντας έτσι την αλληλεπίδραση του δεσμού Pt-CO₂. Έχει προταθεί^{224,328}, με βάση τις τιμές ορισμένων ιδιοτήτων των BCPs, ότι οι αλληλεπιδράσεις δεσμών θα μπορούσαν να ταξινομηθούν σε τρεις κατηγορίες:

(α) καθαρά κλειστού τύπου αλληλεπιδράσεις (π.χ. ιοντικοί δεσμοί, δεσμοί υδρογόνου και αλληλεπιδράσεις van der Waals) που χαρακτηρίζονται ως $|V_{BCP}|/G_{BCP} < 1$ ($\nabla^2 \rho_{BCP} > 0$ και $H_{BCP} > 0$)

β) καθαρά ανοικτού τύπου αλληλεπιδράσεις (ομοιοπολικές) που χαρακτηρίζονται από $|V_{BCP}|/G_{BCP} > 2$ ($\nabla^2 \rho_{BCP} < 0$ και $H_{BCP} < 0$) και

(γ) ενδιάμεσοι δεσμοί με $1 < |V_{BCP}|/G_{BCP} < 2$ (δηλ. $\nabla^2 \rho_{BCP} > 0$ και $H_{BCP} < 0$)

όπου V_{BCP} είναι η πυκνότητα δυναμικής ενέργειας στο BCP, G_{BCP} είναι η πυκνότητα κινητικής ενέργειας στο BCP, $\nabla^2 \rho_{BCP}$ είναι η Λαπλασιανή (Laplacian) της πυκνότητας ηλεκτρονίων ρ στο BCP και τέλος H_{BCP} είναι η πυκνότητα ενέργειας στο BCP. Κατά συνέπεια, οι υπολογισμένες τιμές αυτών των ιδιοτήτων για το BCP που βρέθηκαν μεταξύ του μεταλλικού κέντρου Pt και του CO₂ στα ενδιάμεσα προϊόντα **1_ImC-4_ImC**, δίνονται στον **Πίνακα 16**.

Πίνακας 16. Τοπολογικές και ενεργειακές ιδιότητες της $\rho(r)$ που υπολογίστηκαν στο (3,-1) κρίσιμο σημείο δεσμού (BCP) που βρίσκεται στο δεσμό Pt-CO₂ των ενδιάμεσων προϊόντων **1_ImC-4_ImC**.

Ένωση	ρ_{BCP}^1	$\nabla\rho_{\text{BCP}}^2$	G_{BCP}^3	V_{BCP}^3	$ V_{\text{BCP}} /G_{\text{BCP}}$	H_{BCP}^3	$G_{\text{BCP}}/\rho_{\text{BCP}}^4$
1_ImC	0.124	0.137	0.089	-0.145	1.629	-0.056	0.718
2_ImC	0.125	0.138	0.090	-0.147	1.633	-0.057	0.720
3_ImC	0.125	0.135	0.090	-0.147	1.633	-0.057	0.720
4_ImC	0.125	0.130	0.088	-0.145	1.648	-0.057	0.704

¹ σε eÅ⁻³.

² σε eÅ⁻⁵.

³ σε kJ·mol⁻¹ (ατομική μονάδα όγκου⁻¹).

⁴ σε kJ·mol⁻¹ e⁻¹. Η παράμετρος βαθμού του δεσμού $H_{\text{BCP}}/\rho_{\text{BCP}}$ αντιπροσωπεύει είτε τον βαθμό ομοιοπολικότητας ($H_{\text{BCP}} < 0$) είτε τον βαθμό μαλακότητας ($H_{\text{BCP}} > 0$) της αλληλεπίδρασης.

Η μελέτη του **Πίνακα 16** αποκαλύπτει ότι οι παράμετροι της μεθόδου AIM που υπολογίστηκαν για το Pt – CO₂ BCP δεν διαφέρουν σημαντικά μεταξύ των ενδιάμεσων **ImC** των συμπλόκων **1 – 4**. Με βάση τις τιμές των παραμέτρων της μεθόδου AIM που δίνονται στον **Πίνακα 16**, μπορούμε να υποθέσουμε ότι η αλληλεπίδραση Pt – CO₂ εμπίπτει στην τρίτη κατηγορία, δηλαδή είναι ενδιάμεσης φύσης καθώς έχουμε σε όλα τα σύμπλοκα **1 – 4**, $1 < |V_{\text{BCP}}| / G_{\text{BCP}} < 2$, $\nabla^2 \rho_{\text{BCP}} > 0$ και $H_{\text{BCP}} < 0$. Προκύπτει από την αλληλεπίδραση ομοιοπολικών, ηλεκτροστατικών, μεταφοράς φορτίου και πιθανώς ασθενών συνιστωσών δυνάμεων διασποράς. Ωστόσο, η τελευταία θα πρέπει να αποκλειστεί για τον δεσμό Pt-CO₂, από την άποψη ότι RDG (Reduced Density Gradient) ορίζεται χρησιμοποιώντας την ακόλουθη εξίσωση³²⁹:

$$\text{RDG}(r) = |\nabla\rho(r)|/2(3\pi^2)^{1/3}\rho(r)^{4/3} \quad (5)$$

όπου $\rho(r)$ είναι η ηλεκτρονική πυκνότητα ρ στο σημείο r . Η τρισδιάστατη αναπαράσταση της ισοεπιφάνειας του RDG, που απεικονίζεται στην **Εικόνα 53d**, αποκαλύπτει την απουσία οποιονδήποτε ασθενών αλληλεπιδράσεων μεταξύ του μεταλλικού κέντρου Pt και του CO₂ (παρατηρήστε ότι η πράσινη ισοεπιφάνεια αντιπροσωπεύει περιοχές ασθενών αλληλεπιδράσεων). Παρόμοιοι χάρτες RDG παρατηρούνται και για τα υπόλοιπα σύμπλοκα **2-4**. Επιπλέον, η

παρατήρηση της **Εικόνας 53c** αποκαλύπτει την ύπαρξη δύο BCPs που βρίσκονται μεταξύ των ατόμων O του CO₂ και των ατόμων H του ligand N⁺C⁻N pincer. Επίσης, η συνάρτηση RDG (**Εικόνα 53d**) αποκαλύπτει μη ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ αυτών των ατόμων. Επομένως, αυτές οι αλληλεπιδράσεις δεσμών H συμβάλλουν περαιτέρω στη συνολική αλληλεπίδραση του CO₂ με το ενδιάμεσο **Im_B**.

Μια άλλη χρήσιμη μέθοδος για την ανάλυση του χημικού δεσμού είναι η μέθοδος NBO, κατά την οποία γίνεται κατανομή/καταμερισμός του ηλεκτρονικού φορτίου σε ένα μόριο. Έτσι, χρησιμοποιήσαμε υπολογισμούς NBO για να αναλύσουμε τον δεσμό Pt – CO₂ και από αυτή την άποψη. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης NBO παρατίθενται στον **Πίνακα 17**.

Η πληθυσμιακή ανάλυση NBO αποκάλυψε ότι ο υποκαταστάτης CO₂ συντονίζεται με το μεταλλικό κέντρο Pt του καταλυτικού ενδιάμεσου [Pt(5-R-dpb)]⁻, **ImB**, σχηματίζοντας έναν δεσμό Pt – C στο ενδιάμεσο [Pt(5-R-dpb)CO₂]⁻ **ImC**, που έχει μικρό ομοιοπολικό χαρακτήρα, καθώς οι δείκτες Wiberg είναι 0.682 για το σύμπλοκο **1_ImC**, 0.683 για το σύμπλοκο **2_ImC**, 0.682 για το σύμπλοκο **3_ImC** και 0.680 για το σύμπλοκο **3_ImC**.

Πίνακας 17. Φυσικά φορτία Q , NBOs BD και ενέργεια σταθεροποίησης υπερσυζυγιακών αλληλεπιδράσεων $\Delta E(2)$ σχετικά με το δεσμό Pt-CO₂ στα σύμπλοκα **1_ImC** – **4_ImC**, υπολογισμένες στο επίπεδο θεωρίας PBE0- GD3BJ/Def2-TZVP σε διάλυμα DCM.

Ένωση	Q_{Pt}	QC^1	$BD[\sigma(Pt-CO_2)]$	$\Delta E(2)$	
				$\sigma(Pt-C_{N^+C^-N}) \rightarrow \sigma^*(Pt-CO_2)$	$\sigma(Pt-CO_2) \rightarrow \sigma^*(Pt-C_{N^+C^-N})$
1_ImC	0.235	0.49 5	$0.558h_{Pt} + 0.830h_C$	58.3	27.8
2_ImC	0.237	0.49 4	$0.540h_{Pt} + 0.842h_C$	58.1	26.4
3_ImC	0.244	0.49 5	$0.538h_{Pt} + 0.843h_C$	58.3	27.2

4_ImC	0.260	0.49 7	$0.535h_{Pt} + 0.845h_C$	56.9	23.6

¹ Αναφερόμενοι στο άτομο άνθρακα του CO₂.

Τα φυσικά ατομικά φορτία που προέκυψαν από την ανάλυση NBO βρέθηκαν να είναι 0.235 – 0.260 για τον Pt και 0.494 – 0.497 για το άτομο C του συναρμοσμένου CO₂. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα μια απωστική ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση μεταξύ του μεταλλικού κέντρου Pt και του CO₂ σύμφωνα με προηγούμενες μελέτες^{325,330}. Η ανάλυση NBO αποκαλύπτει επίσης την ύπαρξη ενός δεσμού BD σ-NBO, το οποίο απεικονίζεται στην **Εικόνα 55a** για το **1_ImC** (παρόμοια BD NBO παρατηρούνται και για τα υπόλοιπα αντίστοιχα ενδιάμεσα προϊόντα, **2_ImC**, **3_ImC** και **4_ImC**).

Οι γραμμικοί συνδυασμοί των BD[σ(Pt-CO₂)] NBOs που βρέθηκαν για τα σύμπλοκα **1_ImC-4_ImC** δίνονται στον **Πίνακα 17**. Έτσι, για παράδειγμα, ο δεσμός σ(Pt-C) NBO του **1_ImC** έχει 1.857 |e| κατοχή, που προκύπτει από την αλληλεπίδραση του υβριδικού τροχιακού sp^{2.23}d^{1.08} του Pt (23.15% s, 51.66% p και 25.03% d χαρακτήρα) με το υβριδικό τροχιακό sp^{1.88} του ατόμου δότη C του CO₂ (34.72% s και 65.25% p χαρακτήρα) και περιγράφεται ως σ(Pt-C) = 0.558h_{Pt} + 0.830h_C. Στην **Εικόνα 55b** απεικονίζονται επίσης τα σχήματα των NBO που συμμετέχουν στις υπερσυνυγισμένες αλληλεπιδράσεις μεταξύ δότη-δέκτη που σχετίζονται με τον δεσμό Pt-CO₂ στο σύμπλοκο **1_ImC**.

Ο δεσμός σ(Pt-C) NBO του **2_ImC** έχει 1.857 |e| κατοχή, που προκύπτει από την αλληλεπίδραση του υβριδικού τροχιακού sp^{2.23}d^{1.08} του Pt (23.15% s, 51.62% p και 25.07% d χαρακτήρα) με το υβριδικό τροχιακό sp^{1.88} του ατόμου δότη C του CO₂ (34.73% s και 65.24% p χαρακτήρα) και περιγράφεται ως σ(Pt-C) = 0.558h_{Pt} + 0.830h_C.

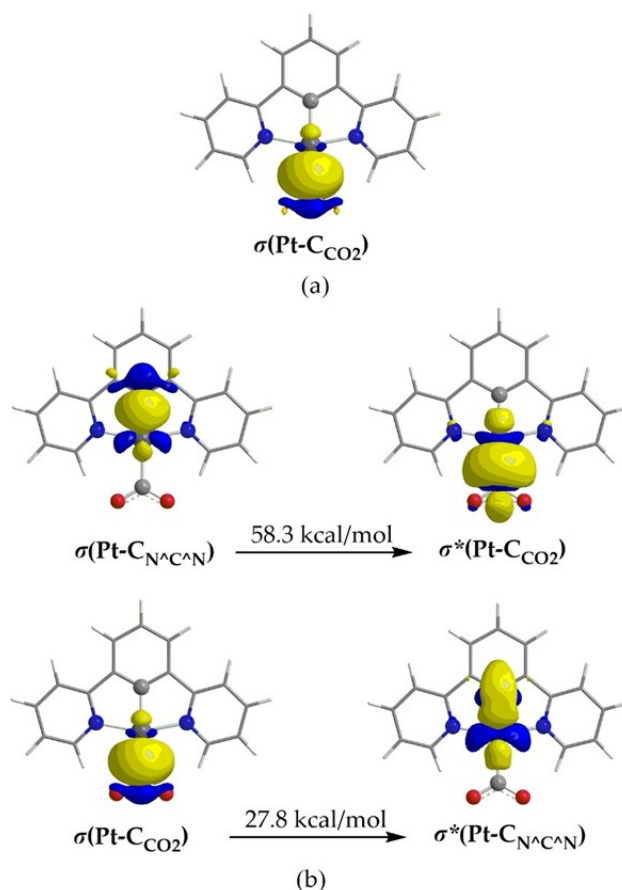
Ο δεσμός σ(Pt-C) NBO του **3_ImC** έχει 1.855 |e| κατοχή, που προκύπτει από την αλληλεπίδραση του υβριδικού τροχιακού sp^{2.25}d^{1.10} του Pt (22.93% s, 51.68% p και 25.23% d χαρακτήρα) με το υβριδικό τροχιακό sp^{1.89} του ατόμου δότη C του CO₂ (34.62% s και 65.35% p χαρακτήρα) και περιγράφεται ως σ(Pt-C) = 0.559h_{Pt} + 0.829h_C.

Ο δεσμός $\sigma(\text{Pt-C})$ NBO του **4_ImC** έχει 1.853 |e| κατοχή, που προκύπτει από την αλληλεπίδραση του υβριδικού τροχιακού $sp^{2.30}d^{1.13}$ του Pt (22.57% s, 51.83% p και 25.44% d χαρακτήρα) με το υβριδικό τροχιακό $sp^{1.91}$ του ατόμου δότη C του CO_2 (34.39% s και 65.58% p χαρακτήρα) και περιγράφεται ως $\sigma(\text{Pt-C}) = 0.560h_{\text{Pt}} + 0.829h_{\text{C}}$.

Σύμφωνα με την ανάλυση NBO^{298} , υπάρχει σταθεροποίηση του συστήματος εξαιτίας των αλληλεπιδράσεων μεταφοράς φορτίου μεταξύ συγκεκριμένου δότη-δέκτη NBOs. Η ενέργεια σταθεροποίησης, $\Delta E(2)$, που προκύπτει από αυτές τις υπερσυζυγιακές (στερεοηλεκτρονικές) αλληλεπιδράσεις δίνεται με την ακόλουθη εξίσωση:

$$\Delta E(2) = \frac{q_i F_{ij}}{(\varepsilon_i - \varepsilon_j)} \quad (6)$$

όπου q_i είναι η κατοχή του δότη NBO, F_{ij} είναι τα εκτός διαγωνίου στοιχεία του πίνακα Fock και ε_i και ε_j είναι η ενέργεια του δότη και του δέκτη NBOs, αντίστοιχα. Οι δύο υπερσυζυγιακές αλληλεπιδράσεις που σχετίζονται με τον δεσμό Pt-CO_2 δίνονται στην **Εικόνα 55b** και περιλαμβάνουν τους $\sigma(\text{Pt-C})$ και $\sigma^*(\text{Pt-C})$ NBOs και σταθεροποιούν το σύστημα συνολικά κατά 86.1 kcal/mol. Η συνολική σταθεροποίηση εξαιτίας των υπερσυζυγιακών αλληλεπιδράσεων για τα σύμπλοκα **2_ImC**, **3_ImC** και **4_ImC** είναι 84.5, 85.5 και 80.5 kcal/mol, αντίστοιχα.

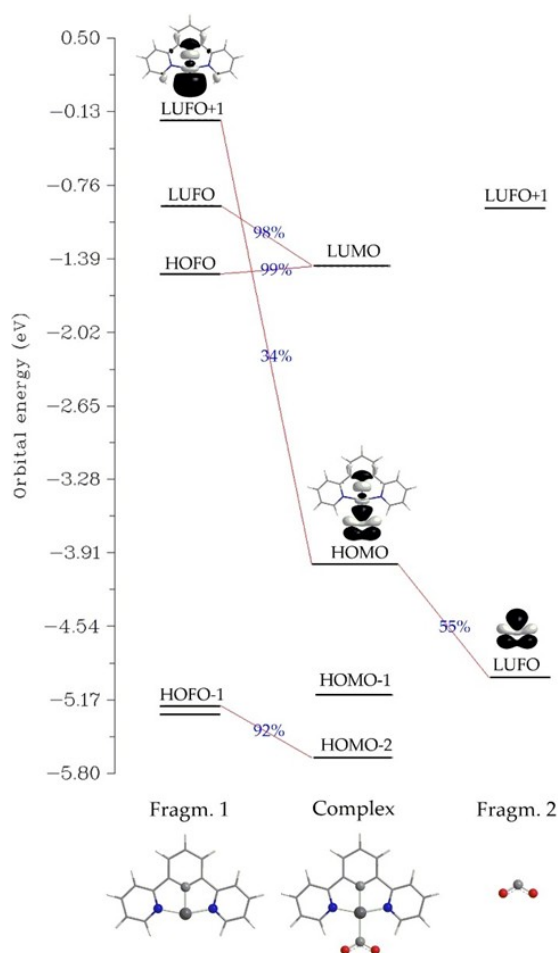


Εικόνα 55. Τρισδιάστατα γραφικές παραστάσεις (3D) ισοεπιφάνειας (α) $\sigma(\text{Pt-C})$ BD NBO και (β) των δοτών και των δεκτών NBO που συμμετέχουν στις υπερσυζυγιακές αλληλεπιδράσεις Pt – C.

Μια άλλη μέθοδος ανάλυσης ενός χημικού δεσμού είναι η ανάλυση αποσύνθεσης φορτίου (CDA, Charge Decomposition Analysis)³⁰⁰. Χρησιμοποιήσαμε την μέθοδο αυτή για να μελετήσουμε την αλληλεπίδραση Pt-CO₂ στο σύμπλοκο **1_ImC** ως αντιπροσωπευτική περίπτωση. Σε αντίθεση με την περίπτωση αλληλεπίδρασης Co-CO₂ στα σύμπλοκα Co, όπου έχει προταθεί η μεταφορά φορτίου^{331,332}, η καθαρή μεταφορά φορτίου από το θραύσμα Pt προς το CO₂ υπολογίζεται ότι είναι οριακή, ανερχόμενη μόνο σε 0.048 |e| (η μεταφορά φορτίου *d* και η επαναφορά φορτίου *b* βρέθηκαν να είναι -0.023 και -0.071 |e|, αντίστοιχα, και έτσι είναι κάπως ισορροπημένες).

Τέλος, ο όρος πόλωσης φορτίου *r* έχει αρνητική τιμή ίση με -0.350, υποδεικνύοντας την απομάκρυνση του ηλεκτρονικού φορτίου από τις επικαλυπτόμενες στις μη επικαλυπτόμενες περιοχές κατά τον σχηματισμό του συμπλόκου **1_ImC**. Το διάγραμμα αλληλεπίδρασης τροχιακών για το σχηματισμό του συμπλόκου **1_ImC** από τα θραύσματα [Pt(dpb)]⁻ (θραύσμα 1) και CO₂ (θραύσμα 2) απεικονίζεται στο ακόλουθο **Σχήμα 23**.

Η μελέτη του **Σχήματος 23** αποκαλύπτει ότι το HOMO του συμπλόκου **1_ImC**, που αντανακλά την ομοιοπολική αλληλεπίδραση του δεσμού Pt-CO₂, αποτελείται από 34% LUFO+1 του θραύσματος 1 και 55% του LUFO του θραύσματος 2. Με άλλα λόγια, το HOMO του συμπλόκου **1_ImC** κατασκευάζεται από την ενδοφασική αλληλεπίδραση, κυρίως του χαρακτήρα Pt d_z², LUFO+1 του θραύσματος [Pt(dpb)]⁻ με ένα π* MO του θραύσματος CO₂.



Σχήμα 23. Διάγραμμα τροχιακών αλληλεπιδράσεων για το σχηματισμό του συμπλόκου **1_ImC** από θραύσματα [Pt(dpb)]⁻ (θραύσμα 1) και CO₂ (θραύσμα 2).

3.3.5.2 Ενεργειακό προφίλ αντιδράσεων

Τα προφίλ ελεύθερης ενέργειας που υπολογίστηκαν για τα σύμπλοκα **1 – 4**, που αντιστοιχούν στο στάδιο του καταλυτικού κύκλου (**Εικόνα 35**), δίνονται στην **Εικόνα 56**. Ο καταλυτικός κύκλος

ξεκινάει με το ενδιάμεσο $[\text{Pt}(5\text{-R-dpb})]^- \text{ImA}$, το οποίο λαμβάνεται από το ενδιάμεσο $[\text{Pt}(5\text{-R-dpb})\text{X}]^- \text{OER}$ μετά την απομάκρυνση του αζονικού υποκαταστάτη X (βλ. παραπάνω). Πειραματικές μελέτες έχουν ήδη προτείνει την απομάκρυνση ενός αλογονιδικού υποκαταστάτη από τα σύμπλοκα Re και Ru που χρησιμοποιούνται στην καταλυτική μετατροπή του CO_2 ⁷. Η μελέτη μας δείχνει ότι αυτό θα πρέπει να ισχύει και για τα σύμπλοκα Pt (II) που εξετάζονται. Ως εκ τούτου, το τελευταίο, κατά την αναγωγή του στη διεγερμένη κατάσταση T_1 , δέχεται ένα ηλεκτρόνιο στο SOMO^{β} τροχιακό που απεικονίζεται στο **Σχήμα 24**. Η τοποθέτηση ενός ηλεκτρονίου σε αυτό το αντιδεσμικό MO αποδυναμώνει τον δεσμό Pt-X, διευκολύνοντας έτσι τη διάσπασή του. Αυτό επιβεβαιώνεται περαιτέρω από το γεγονός ότι το μοναδικό ηλεκτρόνιο του είδους **OER** βρίσκεται στο αντιδεσμικό SOMO (**Σχήμα 24**), αποσταθεροποιώντας τον δεσμό Pt-X και ευνοώντας τη διάσπασή του.

Στη συνέχεια, η μελέτη των ενεργειακών προφίλ αποκαλύπτει ότι η αναγωγή του CO_2 σε CO από το καταλυτικά ενεργό ενδιάμεσο **ImA** είναι μια ισχυρά εξώθερμη αντίδραση. Κατά την αναγωγή, το $[\text{Pt}(5\text{-R-dpb})]^- \text{ImA}$ δίνει το δραστικό ενδιάμεσο $[\text{Pt}(5\text{-R-dpb})]^- \text{ImB}$ μέσω μιας ενδόθερμης διαδικασίας με $\Delta G = 86.1, 84.6, 84.6$ και 74.1 kcal/mol αντίστοιχα για τα σύμπλοκα **1-4**. Στην συνέχεια το $[\text{Pt}(5\text{-R-dpb})]^- \text{ImB}$, δεσμεύει ένα μόριο CO_2 για να δώσει το σύμπλοκο $\eta^1\text{-CO}_2[\text{Pt}(5\text{-R-dpb})\text{CO}_2]^- \text{ImC}$, μέσω μιας ενδόθερμης διαδικασίας με $\Delta G = 26.4, 24.6, 24.6$ και -0.3 kcal/mol αντίστοιχα για τα σύμπλοκα **1-4**. Ακολουθούν δύο διαδοχικές πρωτονιώσεις οι οποίες οδηγούν στο σχηματισμό του εξαιρετικά σταθερού ενδιάμεσου $[\text{Pt}(5\text{-R-dpb})(\text{HO})\text{C}(\text{OH})]^+ \text{ImE}$. Πρόκειται για ισχυρά εξώθερμες διαδικασίες και οι εκτιμώμενες τιμές ΔG είναι -210.1 και -164.1 kcal/mol αντίστοιχα για το σύμπλοκο **1**, -210.2 και -164.7 kcal/mol αντίστοιχα για το σύμπλοκο **2**, -208.0 και -165.6 kcal/mol αντίστοιχα για το σύμπλοκο **3** και -208.2 και -163.5 kcal/mol αντίστοιχα για το σύμπλοκο **4**.

Η πληθυσμιακή ανάλυση NBO στο ενδιάμεσο **1_ImD**, αποκάλυψε ότι ο υποκαταστάτης $\text{-CO}_2\text{H}$ συντονίζεται με το μεταλλικό κέντρο Pt, σχηματίζοντας έναν δεσμό Pt-C, ο οποίος εκτιμάται με WBI (Pt-C) στο 0.658 σε διαλύτη DCM. Οι αντίστοιχες τιμές για τα υπόλοιπα σύμπλοκα **2_ImD-4_ImD** είναι 0.658, 0.670 και 0.656. Στο ενδιάμεσο **1_ImD** τόσο το μεταλλικό κέντρο Pt όσο και

ο C του συναρμοσμένου υποκαταστάτη CO₂H, αποκτούν θετικά φυσικά ατομικά φορτία +0.328 και +0.489 |e| αντίστοιχα. Ο δεσμός σ(Pt–C) NBO σχηματίζεται από την αλληλεπίδραση υβριδισμένων τροχιακών sp^{1.75}d^{0.77} (28.4% p και 49.6% d χαρακτήρας) του Pt με το sp^{1.46} υβριδισμένο τροχιακό (40.7% p-χαρακτήρας) του ατόμου C και περιγράφεται ως $\sigma(\text{Pt-C}) = 0.501h_{\text{Pt}} + 0.868h_{\text{C}}$. Η κατοχή ή το σ(Pt–C) NBO είναι 1.874 |e|.

Στο ενδιάμεσο **2_ImD** τόσο το μεταλλικό κέντρο Pt όσο και ο C του συναρμοσμένου υποκαταστάτη CO₂H, αποκτούν θετικά φυσικά ατομικά φορτία +0.327 και +0.488 |e| αντίστοιχα. Ο δεσμός σ(Pt–C) NBO σχηματίζεται από την αλληλεπίδραση υβριδισμένων τροχιακών sp^{1.73}d^{0.76} (28.7% p και 49.5% d χαρακτήρας) του Pt με το sp^{1.45} υβριδισμένο τροχιακό (59.2% p-χαρακτήρας) του ατόμου C και περιγράφεται ως $\sigma(\text{Pt-C}) = 0.500h_{\text{Pt}} + 0.866h_{\text{C}}$. Η κατοχή ή το σ(Pt–C) NBO είναι 1.874 |e|.

Στο ενδιάμεσο **3_ImD** τόσο το μεταλλικό κέντρο Pt όσο και ο C του συναρμοσμένου υποκαταστάτη CO₂H, αποκτούν θετικά φυσικά ατομικά φορτία +0.308 και +0.473 |e| αντίστοιχα. Ο δεσμός σ(Pt–C) NBO σχηματίζεται από την αλληλεπίδραση υβριδισμένων τροχιακών sp^{1.76}d^{0.76} (28.4% p και 49.9% d χαρακτήρας) του Pt με το sp^{1.43} υβριδισμένο τροχιακό (58.8% p-χαρακτήρας) του ατόμου C και περιγράφεται ως $\sigma(\text{Pt-C}) = 0.506h_{\text{Pt}} + 0.863h_{\text{C}}$. Η κατοχή ή το σ(Pt–C) NBO είναι 1.885 |e|.

Στο ενδιάμεσο **4_ImD** τόσο το μεταλλικό κέντρο Pt όσο και ο C του συναρμοσμένου υποκαταστάτη CO₂H, αποκτούν θετικά φυσικά ατομικά φορτία +0.345 και +0.490 |e| αντίστοιχα. Ο δεσμός σ(Pt–C) NBO σχηματίζεται από την αλληλεπίδραση υβριδισμένων τροχιακών sp^{1.76}d^{0.78} (28.2% p και 49.7% d χαρακτήρας) του Pt με το sp^{1.47} υβριδισμένο τροχιακό (59.5% p-χαρακτήρας) του ατόμου C και περιγράφεται ως $\sigma(\text{Pt-C}) = 0.502h_{\text{Pt}} + 0.865h_{\text{C}}$. Η κατοχή ή το σ(Pt–C) NBO είναι 1.872 |e|.

Στον **Πίνακα 18** που ακολουθεί παρατίθενται τα φυσικά ατομικά φορτία, οι γραμμικοί συνδιασμοί των BD [$\sigma(\text{Pt-C}(\text{OH})_2$)] και η κατοχή για τα σύμπλοκα **1_ImE-4_ImE**.

Πίνακας 18. Φυσικά φορτία Q , γραμμικοί συνδυασμοί BD [$\sigma(\text{Pt-C}(\text{OH})_2$)] και κατοχή στα σύμπλοκα **1_ImE-4_ImE**.

Ένωση	Q_{Pt}	Q_{C}	BD [$\sigma(\text{Pt-C}(\text{OH})_2$)]	κατοχή
1_ImE	0.379	0.537	$0.465 h_{\text{Pt}} + 0.886 h_{\text{C}}$	$1.897 e $
2_ImE	0.378	0.536	$0.464 h_{\text{Pt}} + 0.886 h_{\text{C}}$	$1.898 e $
3_ImE	0.382	0.537	$0.464 h_{\text{Pt}} + 0.886 h_{\text{C}}$	$1.898 e $
4_ImE	0.392	0.537	$0.465 h_{\text{Pt}} + 0.885 h_{\text{C}}$	$1.896 e $

Τα φυσικά ατομικά φορτία που προέκυψαν από την ανάλυση NBO βρέθηκαν να είναι 0.378-0.392 για τον Pt και 0.536-0.537 για το άτομο C του συναρμοσμένου $\text{C}(\text{OH})_2$. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα μια απωστική ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση μεταξύ του μεταλλικού κέντρου Pt και του $\text{C}(\text{OH})_2$. Οι γραμμικοί συνδυασμοί των BD[$\sigma(\text{Pt-CO}_2)$] NBOs που βρέθηκαν για τα σύμπλοκα **1_ImE-4_ImE** δίνονται στον **Πίνακα 18**. Έτσι, για παράδειγμα, ο δεσμός $\sigma(\text{Pt-C})$ NBO του **1_ImE** έχει $1.897 |e|$ κατοχή, που προκύπτει από την αλληλεπίδραση του υβριδικού τροχιακού $\text{sp}^{1.54}\text{d}^{0.65}$ του Pt (31.3% s, 48.2% p και 20.3% d χαρακτήρα) με το υβριδικό τροχιακό $\text{sp}^{1.24}$ του ατόμου δότη C του $\text{C}(\text{OH})_2$ (44.7% s και 55.3% p χαρακτήρα) και περιγράφεται ως $\sigma(\text{Pt-C}) = 0.465h_{\text{Pt}} + 0.886h_{\text{C}}$.

Στη συνέχεια, το **ImE** μετατρέπεται στο καρβονυλικό ενδιάμεσο $[\text{Pt}(5\text{-R-dpb})\text{CO}]^+ \text{ImF}$ μέσω ενός συντονισμένου μηχανισμού και μέσω μιας μεταβατικής κατάστασης, **TS**, ξεπερνώντας το φράγμα ενεργοποίησης των περίπου 38 kcal/mol. Το **ImF** λαμβάνεται με αναγωγή της μεταβατικής κατάστασης **TS** ($\nu_i = -1778, -1777, -1778$ και -1778 cm^{-1} για τα σύμπλοκα **1-4** αντίστοιχα, σε διαλύτη DCM) η οποία είναι μια εξώθερμη διαδικασία και οι εκτιμώμενες τιμές ΔG είναι -59.1, -59.8, -136.8 και -57.8 kcal/mol αντίστοιχα σε διαλύτη DCM.

Στον **Πίνακα 19** που ακολουθεί παρατίθενται τα φυσικά ατομικά φορτία, οι γραμμικοί συνδιασμοί των BD [$\sigma(\text{Pt-CO})$] και η κατοχή για τα σύμπλοκα **1_ImF-4_ImF**.

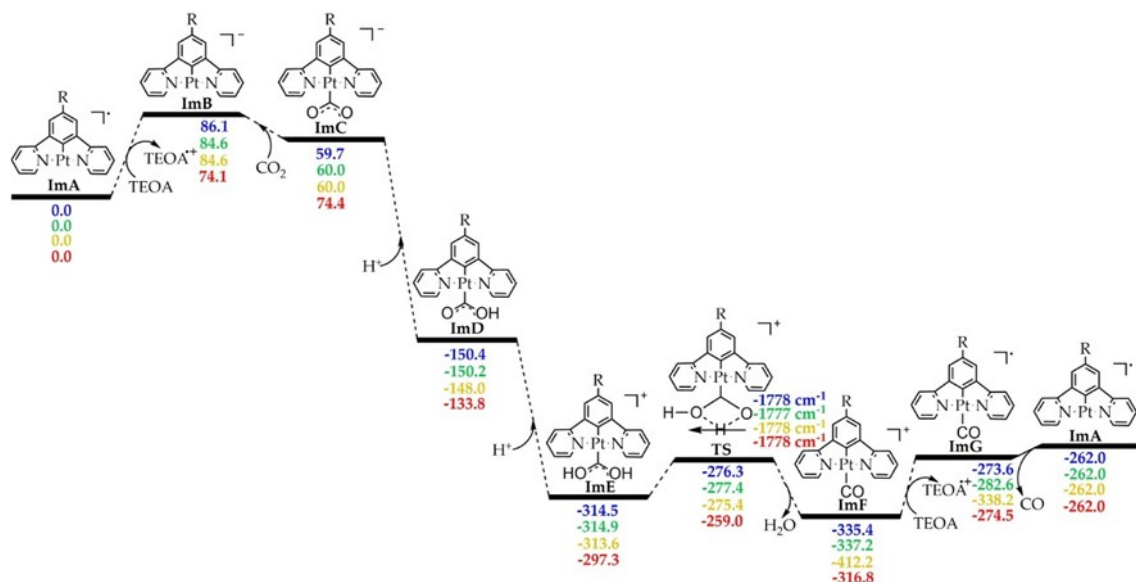
Πίνακας 19. Φυσικά φορτία Q , γραμμικοί συνδυασμοί BD [$\sigma(\text{Pt-C}(\text{OH})_2$] και κατοχή στα σύμπλοκα **1_ImF-4_ImF**.

Ένωση	Q_{Pt}	Q_{C}	BD [$\sigma(\text{Pt-CO})$]	κατοχή
1_ImF	0.401	0.593	$0.459 h_{\text{Pt}} + 0.889 h_{\text{C}}$	$1.925 e $
2_ImF	0.397	0.590	$0.459 h_{\text{Pt}} + 0.888 h_{\text{C}}$	$1.926 e $
3_ImF	0.251	0.521	$0.524 h_{\text{Pt}} + 0.852 h_{\text{C}}$	$0.988 e $
4_ImF	0.410	0.595		

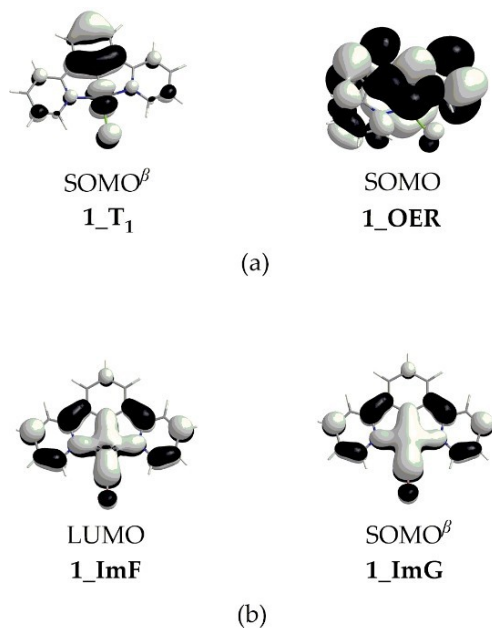
Τα φυσικά ατομικά φορτία που προέκυψαν από την ανάλυση NBO βρέθηκαν να είναι 0.251-0.410 για τον Pt και 0.521-0.595 για το άτομο C του συναρμοσμένου CO. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα μια απωστική ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση μεταξύ του μεταλλικού κέντρου Pt και του C(OH)₂. Οι γραμμικοί συνδυασμοί των BD[$\sigma(\text{Pt-CO})$] NBOs που βρέθηκαν για τα σύμπλοκα **1_ImF-4_ImF** δίνονται στον **Πίνακα 19**. Έτσι, για παράδειγμα, ο δεσμός $\sigma(\text{Pt-C})$ NBO του **1_ImF** έχει $1.925 |e|$ κατοχή, που προκύπτει από την αλληλεπίδραση του υβριδικού τροχιακού $sp^{1.78}d^{0.62}$ του Pt (29.4% s, 52.3% p και 18.1% d χαρακτήρα) με το υβριδικό τροχιακό $sp^{0.58}$ του ατόμου δότη C του CO (63.3% s και 36.6% p χαρακτήρα) και περιγράφεται ως $\sigma(\text{Pt-C}) = 0.459h_{\text{Pt}} + 0.889h_{\text{C}}$.

Τέλος, μετά από μια δεύτερη αναγωγή ηλεκτρονίου, λαμβάνουμε το επιθυμητό προϊόν CO, ενώ παράλληλα αναγεννάτε το καταλυτικά ενεργό ενδιάμεσο $[\text{Pt}(5\text{-R-dpb})]^+ \text{ImA}$.

Στην **Εικόνα 56** φαίνονται αναλυτικά όσα αναφέρθηκαν παραπάνω (το στάδιο του καταλυτικού κύκλου), μαζί με τα ενεργειακά τους δεδομένα για τα σύμπλοκα **1-4** σε διαλύτη DCM στο επίπεδο θεωρίας PBE0-GD3BJ/Def2-TZVP.



Εικόνα 56. Προφίλ ελεύθερης ενέργειας, ΔG (σε kcal/mol), των συμπλόκων 1 – 4 σε DCM που υπολογίστηκαν στο επίπεδο PBE0-GD3BJ/Def2-TZVP (αριθμοί με μπλε χρώμα για το σύμπλοκο 1, με πράσινο για το σύμπλοκο 2, με πορτοκαλί για το σύμπλοκο 3 και με κόκκινο για το σύμπλοκο 4).

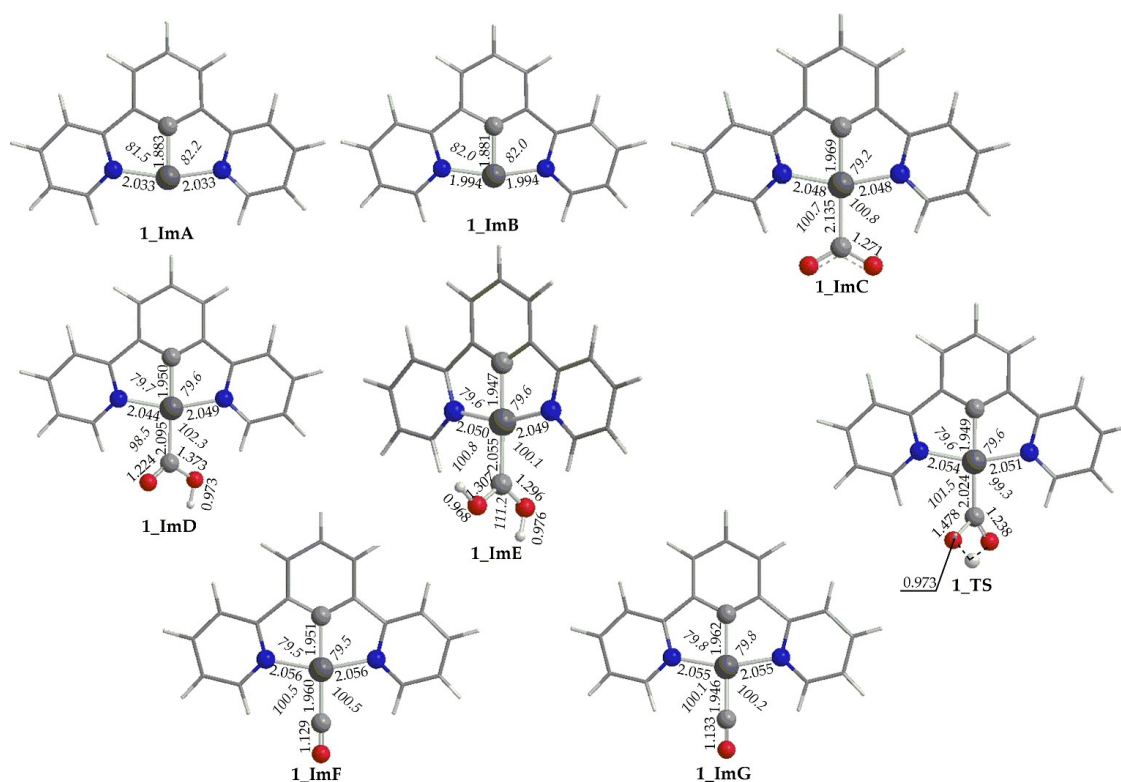


Σχήμα 24. α) τροχιακό SOMO^β του ενδιάμεσου 1_T₁ (αριστερά) και τροχιακό SOMO του 1_OER (δεξιά) και β) τροχιακό LUMO του 1_ImF (αριστερά) και τροχιακό SOMO^β του 1_G (δεξιά).

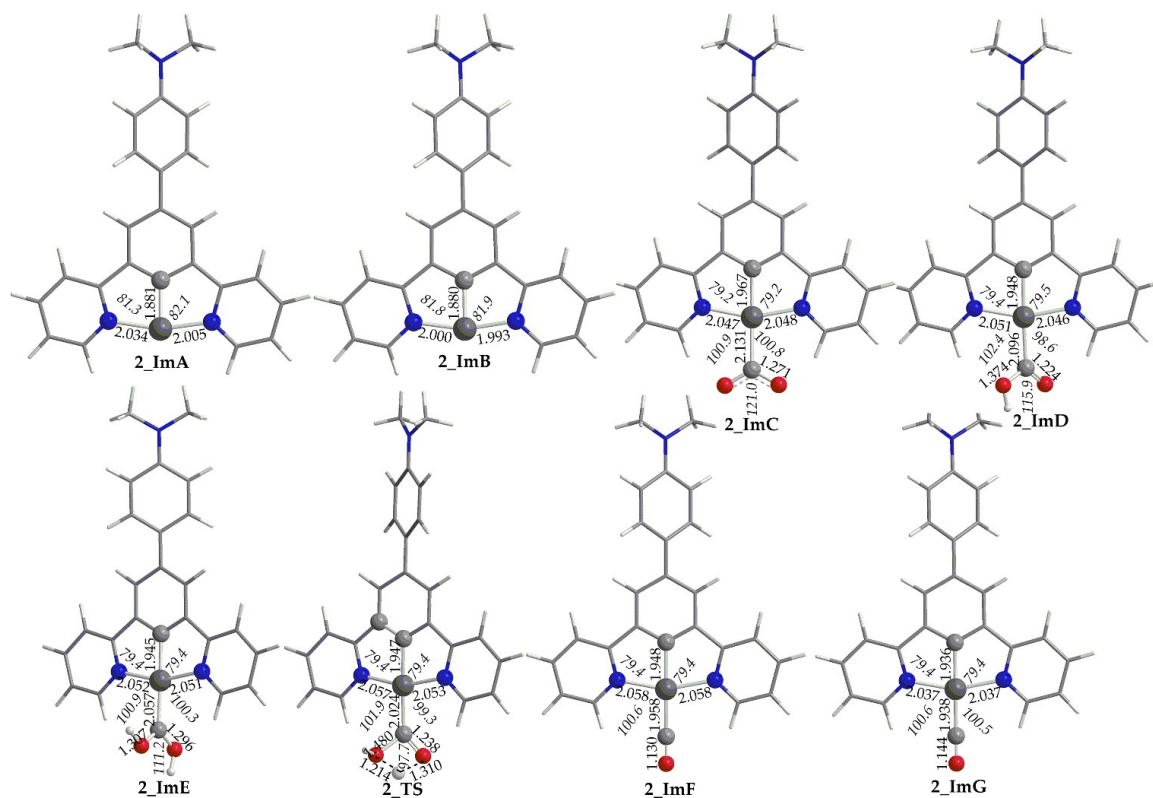
Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η διάσπαση του δεσμού Pt-CO κατά την αναγωγή του ενδιάμεσου $[\text{Pt}(5\text{-R-dpb})\text{CO}]^+ \text{ImF}$ θα πρέπει να είναι ευνοϊκή, δεδομένου ότι δέχεται ένα ηλεκτρόνιο στο αντιδεσμικό του τροχιακό LUMO (Σχήμα 24). Επίσης, το μοναδικό ηλεκτρόνιο στο ενδιάμεσο

$[\text{Pt}(5\text{-R-dpb})\text{CO}] \cdot \text{ImG}$ βρίσκεται στο αντιδεσμικό τροχιακό SOMO^{β} (Σχήμα 24), αποσταθεροποιώντας τον δεσμό Pt-CO. Τα ευρήματα αυτά συμφωνούν με πειραματικές μελέτες που προτείνουν τη διάσπαση του αξονικού CO κατά την αναγωγή διαφόρων συμπλόκων που δρουν ως καταλύτες αναγωγής του CO_2 ⁷.

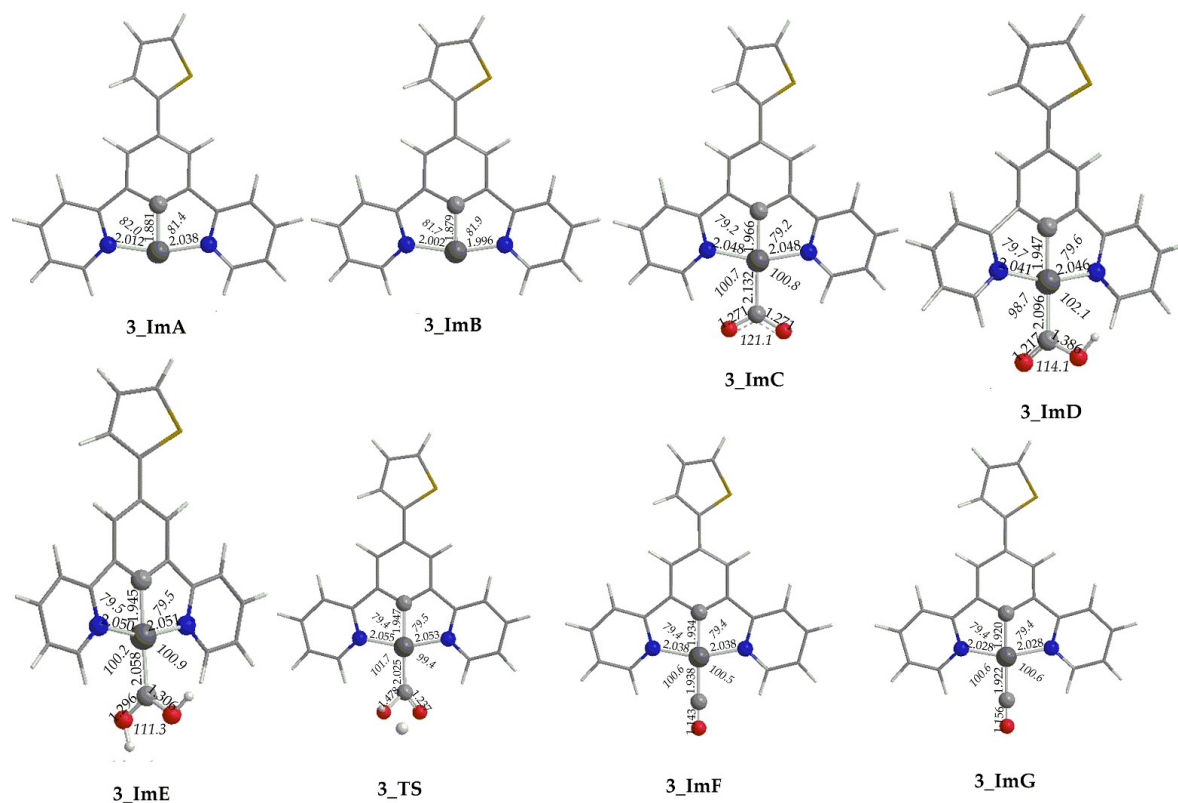
Οι βελτιστοποιημένες γεωμετρίες, μαζί με επιλεγμένες δομικές παραμέτρους, όλων των ενδιάμεσων και της μεταβατικής κατάστασης TS που συμμετέχουν στον καταλυτικό κύκλο για τα σύμπλοκα 1-4 δίνονται στις Εικόνες 57-60. Η μελέτη των εικόνων αυτών αποκαλύπτει ότι η αντικατάσταση ενός ατόμου H του συμπλόκου 1 από έναν υποκαταστάτη R ($\text{R} = N,N$ -διμεθυλανιλίνη, θειοφαίνιο, διαζαβορινίνη) (Σχήμα 14) δεν έχει σημαντική επίδραση στις δομικές παραμέτρους των συμπλόκων $[\text{Pt}(5\text{-R-dpb})\text{Cl}]$ (όπου dpb = 1,3-δι(2- πυριδυλο)βενζολικό ανιόν).



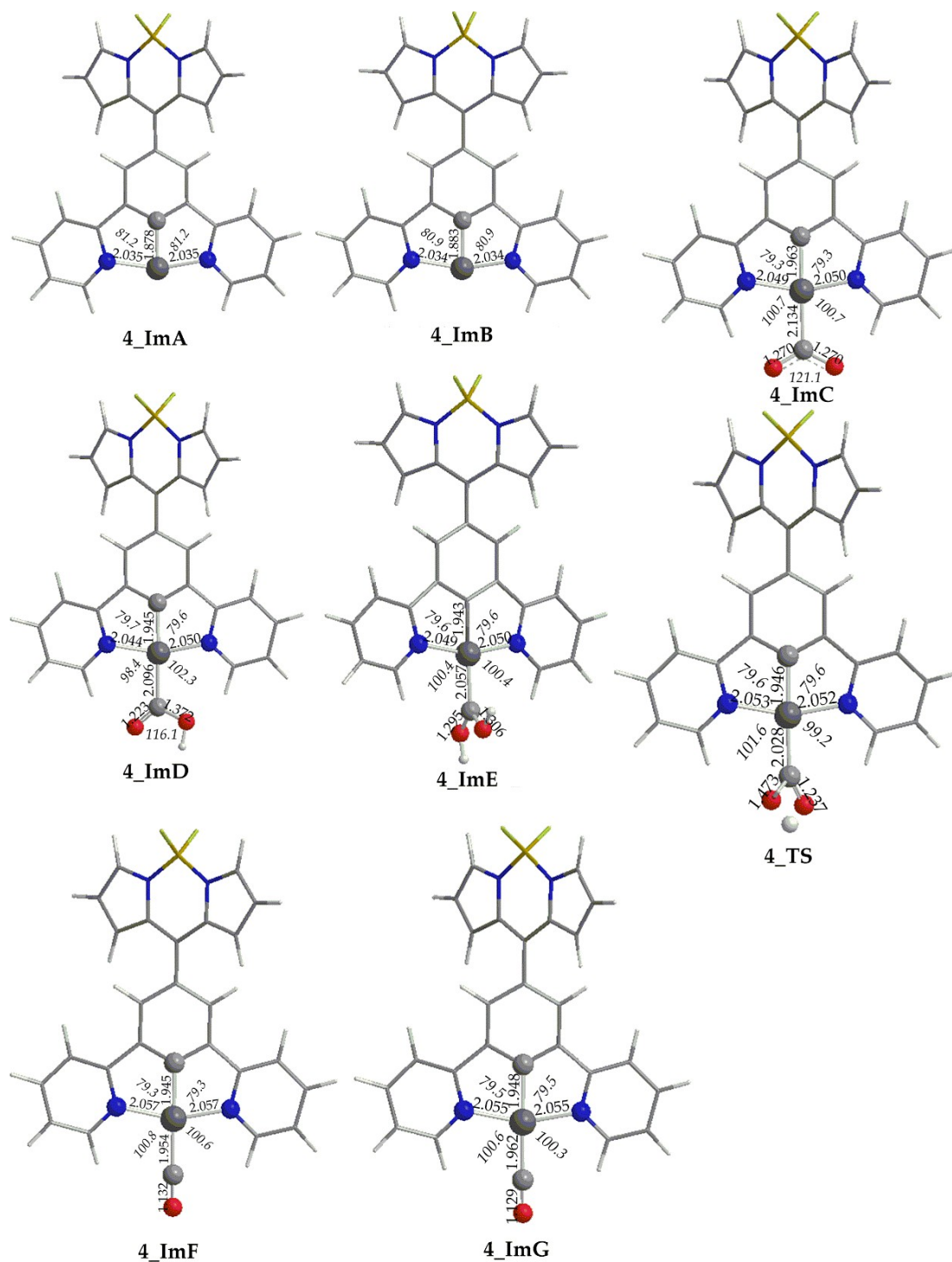
Εικόνα 57. Βελτιστοποιημένες γεωμετρίες όλων των ενδιάμεσων που συμμετέχουν στον καταλυτικό κύκλο της αναγωγής του CO₂ σε CO του συμπλόκου **1** υπολογισμένο στο επίπεδο PBE0-GD3BJ/Def2-TZVP, σε διαλύτη DCM.



Εικόνα 58. Βελτιστοποιημένες γεωμετρίες όλων των ενδιάμεσων που συμμετέχουν στον καταλυτικό κύκλο της αναγωγής του CO₂ σε CO του συμπλόκου **2** υπολογισμένο στο επίπεδο PBE0-GD3BJ/Def2-TZVP, σε διαλύτη DCM.



Εικόνα 59. Βελτιστοποιημένες γεωμετρίες όλων των ενδιάμεσων που συμμετέχουν στον καταλυτικό κύκλο της αναγωγής του CO_2 σε CO του συμπλόκου **3** υπολογισμένο στο επίπεδο PBE0-GD3BJ/Def2-TZVP, σε διαλύτη DCM.



Εικόνα 60. Βελτιστοποιημένες γεωμετρίες όλων των ενδιάμεσων που συμμετέχουν στον καταλυτικό κύκλο της αναγωγής του CO₂ σε CO του συμπλόκου **4** υπολογισμένο στο επίπεδο PBE0-GD3BJ/Def2-TZVP, σε διαλύτη DCM.

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Σύμφωνα με το τρίτο μέρος της διδακτορικής μου διατριβής (Παρουσίαση και ανάλυση αποτελεσμάτων) μελετήθηκε ο καταλυτικός κύκλος των οκταεδρικών συμπλόκων [(en)(CO)₃Re(Cl)], [(en)(CO)₃Ru(Cl)], [(en)(CO)₃Os(Cl)] και των επίπεδων τετραγωνικών συμπλόκων με γενικό τύπο [Pt(5-R-dpb)X] (dpb = 1,3-δι(2- πυριδυλο)βενζολικό ανιόν, R = H, N,N-διμεθυλανιλίνη, θειοφαίνιο, διαζαβορινίνη, X= -Cl⁻, -Br⁻, -I⁻, -SCN⁻, -CO₂CF₃) με χρήση υπολογιστικών μεθόδων ηλεκτρονικής δομής DFT (Gaussian09 και Gaussian16W). Τα πιο σημαντικά συμπεράσματα τα οποία προέκυψαν παρατίθενται παρακάτω:

1. Κατά τη φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO₂ σε CO η οποία καταλύεται από το σύμπλοκο [(en)(CO)₃ReCl], αποκαλύπτεται ο κρίσιμος ρόλος του θυσιαζόμενου δότη ηλεκτρονίων TEOA. Παρά τις ικανότητές της να είναι δότης ηλεκτρονίων και πρωτονίων, η TEOA μπορεί να δεσμεύσει το CO₂ μετά από συντονισμό με το κεντρικό μέταλλο Re του «πραγματικού» καταλυτικού ενδιάμεσου [(en)Re(CO)₃], **ImA1** [Re(en)(CO)₃]⁻ **ImA1'** και/ ή του [(en)Re(CO)₂Cl]⁻ **ImA2** που παράγεται από την κατάσταση T₁ κατά την απλή και διπλή αναγωγική απόσβεση με την TEOA ή μετά τη φωτοδιάσπαση ενός υποκαταστάτη CO.
2. Στον καταλυτικό κύκλο με καταλυτή [(en)(CO)₃ReCl], κατά το στάδιο B, η οξειδωμένη ρίζα R₂NCH₂CH₂O[·] της TEOA σε συντονισμό με το μεταλλικό κέντρο Re του καταλυτικού ενδιάμεσου προάγει την εισαγωγή CO₂ στον δεσμό Re–OCH₂CH₂NR₂ σχηματίζοντας έτσι σταθερά ενδιάμεσα. Τα ενδιάμεσα αυτά στην συνέχεια υφίστανται διαδοχικές πρωτονιώσεις παράγοντας ασταθή ενδιάμεσα τα οποία απελευθερώνουν το επιθυμητό προϊόν CO ενώ παράλληλα αναγεννούν τα καταλυτικά ενεργά ενδιάμεσα. Συγκεκριμένα, στο στάδιο εισαγωγής του CO₂, το CO απελευθερώνεται από ένα ασταθές διπρωτονιωμένο ενδιάμεσο [R₂NCH₂CH₂OC(OH)(OH)]⁺ ενώ παράλληλα αναγεννάτε η TEOA και ο καταλύτης.
3. Το στάδιο εισαγωγής του CO₂ στον δεσμό Re–OCH₂CH₂NR₂ είναι η ευνοϊκότερη πορεία για τη φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO₂ → CO που καταλύεται από το σύμπλοκο [(en)(CO)₃ReCl] παρουσία TEOA. Η TEOA εκδηλώνει τον πολύ σημαντικό της ρόλο ως δότης ηλεκτρονίων και πρωτονίων, δεσμεύοντας CO₂ και απελευθερώνοντας CO. Το στάδιο δέσμωσης του CO₂ που περιλαμβάνουν την άμεση δέσμευση CO₂ πάνω στο καταλυτικό είδος **ImA** είναι λιγότερο

ευνοϊκό επειδή η άμεση δέσμευση CO₂ είναι μια δύσκολη αντίδραση, καθώς η απελευθέρωση του επιθυμητού προϊόντος CO από τα ενδιάμεσα [Re(en)(CO)₄]⁺ και [Re(en)(CO)₂Cl]⁺ που σχηματίζονται κατά τη διαδοχική πρωτονίωση του δεσμευμένου υποκαταστάτη CO₂, αντιστοιχεί σε στάδια που καταναλώνουν ενέργεια. Αυτός είναι και ο λόγος για τον οποίο τα στάδια της δέσμευσης CO₂ είναι ευνοϊκά μονοπάτια κατά την ηλεκτροχημική αναγωγή του CO₂ σε CO με τη μεσολάβηση του καταλύτη [(en)(CO)₃ReCl] σύμφωνα με τον καταλυτικό κύκλο που προτείνεται από τον Lehn και τους συνεργάτες του.¹⁴⁵

4. Πιο συγκεκριμένα, στον καταλυτικό κύκλο με καταλύτη [(en)(CO)₃ReCl] μετά την απομάκρυνση του αξονικού υποκαταστάτη Cl⁻, τα στάδια δέσμευσης του CO₂, B1' (-735.4 kcal/mol) και B1'' (-508.7 kcal/mol) ευνοούνται λιγότερο από το στάδιο εισαγωγής του CO₂, B1 (-294.6 kcal/mol) εξαιτίας της μεγαλύτερης κατανάλωσης ενέργειας που απαιτείται για την απελευθέρωση του επιθυμητού προϊόντος CO από το κατιονικό σύμπλοκο [(en)Re(CO)₄]⁺ με την αναγωγή 2e⁻. Επιπλέον γίνεται κατανοητό ότι η εισαγωγή του CO₂ είναι πιο ευνοϊκή από ότι η δέσμευση του CO₂ απεικονίζοντας έτσι τον κρίσιμο ρόλο του θυσιαζόμενου δότη ηλεκτρονίων TEOA, στην φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO₂ → CO η οποία καταλύεται από το σύμπλοκο [(en)(CO)₃ReCl] .
5. Ακόμη για το στάδιο B2 (B2' και B2'') μετά την απομάκρυνση ενός ισημερινού CO, το στάδιο εισαγωγής του CO₂ είναι πιο ευνοϊκό από το στάδιο δέσμευσης CO₂, δεδομένου ότι στο τελευταίο η δέσμευση του CO₂ από το καταλυτικό ενδιάμεσο [(en)(CO)₂ReCl] **ImA2** είναι δύσκολη και η απελευθέρωση CO από το κατιονικό ενδιάμεσο [(en)(CO)₃ReCl]⁺, **ImE2''** πρέπει να υπόκειται σε αναγωγή 2e⁻, γεγονός που απαιτεί κατανάλωση ενέργειας.
6. Η φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO₂ σε CO από τα οκταεδρικά σύμπλοκα γενικού τύπου [(en)M(CO)₃Cl], Ru(II) και Os(II) μελετήθηκε μέσω υπολογισμών DFT. Στο αρχικό στάδιο, το σύμπλοκο [(en)M(CO)₃Cl], υπό την επίδραση ακτινοβολίας, διεγείρεται στην κατάσταση T₁, το οποίο με αναγωγή ενός e⁻ από την TEOA, μετατρέπεται στο **OER** ενδιάμεσο. Στην συνέχεια ακολουθεί ο κύριος καταλυτικός κύκλος ο οποίος ξεκινάει με ένα 17e⁻ ενδιάμεσο, [(en)M(CO)₃]⁺ **ImA_M** που λαμβάνεται από το OER μετά την απώλεια του χλώρο υποκαταστάτη του. Δύο

πιθανοί μηχανισμοί εξετάστηκαν για τον κύριο καταλυτικό κύκλο: α) ο *μηχανισμός συμπλόκου TEOA* και β) ο *μηχανισμός συμπλόκου $\eta^1\text{-CO}_2$* .

7. Τα φάσματα απορρόφησης των αρχικών φωτοκαταλυτών, $[(\text{en})\text{M}(\text{CO})_3\text{Cl}]$ σε διαλύτη DCM και DMF, παρουσιάζουν ζώνες απορρόφησης κυρίως στην υπεριώδους (UV) περιοχή. Η πολικότητα του διαλύτη δεν επηρέασε τα φάσματα απορρόφησης. Αντίθετα, τα υπολογιζόμενα δυναμικά αναγωγής της διεγερμένης κατάστασης T_1 , E_{red}^{0*} εξαρτώνται από τον διαλύτη και αποκαλύπτουν ότι ο καταλύτης $[(\text{en})\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}]$ και ο καταλύτης $[(\text{en})\text{Os}(\text{CO})_3\text{Cl}]$, σε διαλύτη DCM είναι πιο εύκολο να υποστούν αναγωγική απόσβεση.
8. Ο *μηχανισμός συμπλόκου TEOA* που προτείνεται για τον κύριο καταλυτικό κύκλο, ο οποίος έπεται του αρχικού σταδίου, βασίζεται στον σχηματισμό του συμπλόκου $[(\text{en})\text{M}(\text{CO})_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NR}_2)]$ μετά από αλληλεπίδραση του $17e^-$ «πραγματικού καταλύτη» $[(\text{en})\text{M}(\text{CO})_3]^+$ **ImA_M** με την ανιονική TEOA^- , η οποία δρα ως O-δότης. Ο μηχανισμός αυτός έχει ήδη παρατηρηθεί πειραματικά χρησιμοποιώντας ένα παρόμοιο σύμπλοκο Re(I) καθώς και το προϊόν εισαγωγής του CO_2 .¹⁷⁹ Ο *μηχανισμός συμπλόκου TEOA* πιστεύεται ότι πραγματοποιείται σε δύο στάδια. Κατά το πρώτο στάδιο, το καταλυτικά ενεργό ενδιάμεσο $[(\text{en})\text{M}(\text{CO})_3]^+$ **ImA_M**, αναγεννάται ενώ παράλληλα παράγεται ένα «ελεύθερο» από μέταλλο ενδιάμεσο, το $[\text{R}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{OH}]$ **Im_D**. Το τελευταίο, εκκινεί το δεύτερο στάδιο μέσω δύο πιθανών εξώθερμων διαδικασιών, παράγοντας CO , TEOA και H_2O .
9. Αναμένεται ότι η πηγή δότη πρωτονίων πρέπει να διαδραματίζει κρίσιμο ρόλο στον *μηχανισμό του συμπλόκου TEOA*. Έτσι, εάν η TEOA είναι ο δότης πρωτονίων, το στάδιο σχηματισμού του συμπλόκου TEOA προβλέπεται να είναι ελαφρώς ενδόθερμο, ενώ εάν είναι η $\text{TEOA}(\text{H})^+$ ο δότης πρωτονίων, αυτό το στάδιο είναι έντονα εξώθερμο. Το στάδιο απελευθέρωσης του CO είναι εξώθερμο χρησιμοποιώντας είτε την TEOA είτε την $\text{TEOA}(\text{H})^+$ ως δότη πρωτονίων. Ωστόσο, η χρήση της TEOA ως δότη πρωτονίων στο στάδιο απελευθέρωσης του CO οδηγεί σε πολύ υψηλά φράγματα ενέργειας ενεργοποίησης σε αντίθεση με τον δότη πρωτονίων $\text{TEOA}(\text{H})^+$ όπου τα φράγματα της ενέργειας ενεργοποίησης είναι πολύ χαμηλότερα. Επομένως, το βήμα αυτό αναμένεται να είναι κινητικά ευνοϊκότερο εάν η πηγή πρωτονίων είναι $\text{TEOA}(\text{H})^+$.

10. Ο *μηχανισμός του συμπλόκου $\eta^1\text{-CO}_2$* βασίζεται σε προηγούμενες μελέτες που προτείνουν παροχή δύο ηλεκτρονίων – δύο πρωτονίων από την TEOA στον καταλύτη. Αυτός ο μηχανισμός ξεκινά επίσης με το καταλυτικά ενεργό $17e^-$ ενδιάμεσο $[(en)M(CO)_3]^+ \text{ ImA\_M}$, το οποίο με αναγωγή ενός ηλεκτρονίου, δεσμεύει το CO_2 και σχηματίζει ένα χαλαρά συνδεδεμένο σύμπλοκο $\eta^1\text{-CO}_2$. Οι διαδοχικές πρωτονιώσεις και η αναγωγή ενός ηλεκτρονίου αποδίδουν το επιθυμητό CO ενώ παράλληλα αναγεννάται το καταλυτικά ενεργό ενδιάμεσο $17e^-$. Η όλη διαδικασία προβλέπεται ότι είναι ενδόθερμη αν και πρέπει να ξεπεράσει ένα σημαντικό ενεργειακό φράγμα. Το τελευταίο αμβλύνεται στην περίπτωση ηλεκτροκαταλυτικής αναγωγής CO_2 σε CO από τα υπό μελέτη σύμπλοκα. Όπως και για τον *μηχανισμό συμπλόκου TEOA*, έτσι και ο μηχανισμός συμπλόκου $\eta^1\text{-CO}_2$ ευνοείται με δότη πρωτονίων TEOA(H)^+ .
11. Τα γεωμετρικά και ενεργειακά προφίλ και των δύο προτεινόμενων παραπάνω μηχανισμών δεν επηρεάζονται σημαντικά από την φύση του διαλύτη. Πιστεύουμε ότι, ο *μηχανισμός συμπλόκου TEOA* θα πρέπει να είναι σημαντικός σε χαμηλές συγκεντρώσεις CO_2 ¹⁷⁹ ενώ ο *μηχανισμός συμπλόκου $\eta^1\text{-CO}_2$* είναι μια πιο γενική προσέγγιση για την ηλεκτροκαταλυτική/φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO_2 σε CO.
12. Κατά τη φωτοκαταλυτική αναγωγή του $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}$ η οποία καταλύθηκε από τα επίπεδα τετραγωνικά σύμπλοκα $[\text{Pt}(5\text{-R-dpb})\text{X}]$ (όπου $\text{X} = \text{-Cl}^-, \text{-Br}^-, \text{-I}^-, \text{-SCN}^-, \text{-CO}_2\text{CF}_3$), η TEOA δρα μόνο ως δότης ηλεκτρονίων. Το CO_2 δεσμεύεται απευθείας πάνω στο μεταλλικό κέντρο Pt(II) του ενεργού καταλυτικού ενδιάμεσου $[\text{Pt}(5\text{-R-dpb})]^+ \text{ ImA}$. Σε αυτόν τον καταλυτικό κύκλο δεν χρειάστηκε η TEOA να συναρμοστεί πρώτα πάνω στο μεταλλικό κέντρο του $[\text{Pt}(5\text{-R-dpb})]^+ \text{ ImA}$ και κατόπιν να δεσμεύσει το CO_2 . Το CO απελευθερώνεται από το ImF ενώ ταυτόχρονα αναγεννάτε ο καταλύτης $[\text{Pt}(5\text{-R-dpb})]^+ \text{ ImA}$.
13. Η φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO_2 σε CO από το $[\text{Pt}(5\text{-R-dpb})\text{X}]$ (όπου $\text{dpb} = 1,3\text{-δι}(2\text{-πυριδυλο})\text{βενζόλιο ανιόν}$, $\text{R} = \text{H}, N,N\text{-διμεθυλανιλίνη}$, θειοφαίνιο, διαζαβορινίνη, $\text{X} = \text{-Cl}^-, \text{-Br}^-, \text{-I}^-, \text{-SCN}^-, \text{-CO}_2\text{CF}_3$) θεωρείται ότι εξελίσσεται μέσω δύο κύριων βημάτων: (i) της φωτοδιέγερσης / αναγωγής των αρχικών συμπλόκων και (ii) του κύριο καταλυτικού κύκλου, που παράγει το επιθυμητό προϊόν CO. Τα προσομοιωμένα με TDDFT φάσματα απορρόφησης

έδειξαν ότι τα εν λόγω σύμπλοκα παρουσιάζουν ισχυρές απορροφήσεις στην περιοχή 280-380 της υπεριώδους ακτινοβολίας (UV), καθώς και ασθενείς απορροφήσεις στην περιοχή 410-460 nm. Εξαιρέση αποτελεί το σύμπλοκο **4**, με υποκατεστημένο διαζαβορινίνη ligand N⁺C⁻N pincer, όπου το φαινόμενο αυτό αντιστρέφεται, με την ισχυρότερη απορρόφηση να εμφανίζεται γύρω στα 420 nm και την ασθενέστερη γύρω στα 280 nm. Έτσι, αναμένεται ότι η αλλαγή του pincer ligand θα μπορούσε να παρέχει σύμπλοκα που απορροφούν στην ορατή περιοχή, καθιστώντας τα έτσι ιδανικά για χρήση ως φωτοκαταλύτες για την αναγωγή του CO₂ σε CO.

14. Στη συνέχεια στην φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO₂ σε CO από το [Pt(5-R-dpb)X], υπολογίστηκαν με χρήση DFT τα δυναμικά αναγωγής της διεγερμένη κατάσταση, E_{red}^{0*} , που αφορούν την αναγωγική απόσβεση των συμπλόκων Pt^(III) στην κατάσταση T₁. Βασιζόμενοι στις τιμές E_{red}^{0*} , συμπεραίνουμε ότι η οξειδωτική ικανότητα των συμπλόκων Pt^(III) της κατάστασης T₁ ακολουθεί τη σειρά **2** > **1** > **3** > **4**, που σημαίνει ότι το σύμπλοκο **2** αναμένεται να αναχθεί ευκολότερα μεταξύ όλων των υπό μελέτη συμπλόκων. Σε γενικές γραμμές, με βάση τα υπολογισμένα δυναμικά οξειδοαναγωγής E_{redox}^{0*} στην περιοχή 6-8 V, όλα τα σύμπλοκα αναμένεται να αναχθούν εύκολα με έναν θυσιαζόμενο δότη ηλεκτρονίων, όπως TEOA ή TEA. Κατά την αναγωγή, τα σύμπλοκα **1a-e-4** στην κατάσταση T₁ δέχονται ένα e⁻ στο αντιδεσμικό SOMO, στην περιοχή του δεσμού Pt-X (όπου X = -Cl, -Br, -I, -SCN, -CO₂CF₃). Στα ενδιάμεσα **OER**, που προκύπτουν από την αναγωγή των συμπλόκων της κατάστασης T₁, το μοναδικό e⁻ βρίσκεται επίσης σε ένα αντιδεσμικό SOMO, αποσταθεροποιώντας και διευκολύνοντας έτσι τη διαδικασία διάσπασης του δεσμού Pt-X.
15. Το δεύτερο στάδιο της φωτοκαταλυτικής αναγωγής του CO₂ σε CO από τα σύμπλοκα [Pt(5-R-dpb)X] **1-4**, δηλαδή το στάδιο καταλυτικός κύκλος, ξεκινά με ένα ενδιάμεσο προϊόν Pt^(III) [Pt(5-R-dpb)]⁻ **ImA**, το οποίο λαμβάνεται από το ενδιάμεσο [Pt(5-R-dpb)X]⁻ **OER** μετά τη διάσπαση του δεσμού Pt-X. Κατά την αναγωγή ενός e⁻, το [Pt(5-R-dpb)]⁻ **ImA** δεσμεύει το CO₂, και μετά από διαδοχικές πρωτονιοποιήσεις και αναγωγές, αποδίδει το επιθυμητό προϊόν CO. Το τελευταίο λαμβάνεται από το **ImF**, το οποίο δέχεται ένα e⁻ στο LUMO, όντας αντιδεσμικό στην περιοχή του δεσμού Pt-CO, ενώ το e⁻ αυτό βρίσκεται σε ένα παρόμοιο αντιδεσμικό SOMO του

αναγμένου ενδιάμεσου **ImG**. Κατά συνέπεια, ο δεσμός Pt-CO αναμένεται να σπάσει στο τελικό στάδιο του καταλυτικού κύκλου.

16. Ο δεσμός Pt-CO₂ του ενδιάμεσου [Pt(5-R-dpb)CO₂]⁻ **ImC**, είναι κρίσιμος για τη συνολική διαδικασία και για τον λόγο αυτό έχει εξεταστεί διεξοδικά. Αποκαλύφθηκε ότι ο δεσμός αυτός είναι σχετικά ισχυρός με D_0 στο εύρος των -36.9 - -10.3 kcal/mol, παρουσιάζοντας μια σύνθετη φύση που περιλαμβάνει κυρίως ομοιοπολικές και υπερσυζυγιακές αλληλεπιδράσεις, οι οποίες αντισταθμίζουν τις απωστικές ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις. Ο δεσμός Pt-CO₂ περιλαμβάνει επίσης δεσμό H με το ligand N⁻C⁺N pincer. Συνολικά, ο καταλυτικός κύκλος εκτιμάται ότι είναι μια έντονα εξώθερμη διεργασία. Λαμβάνοντας υπόψη ότι το σύμπλοκο **1a** εμφανίζει πολύ υψηλό χρόνο ζωής τ , στην διεγερμένης κατάστασης **T₁**, θα μπορούσε να συντεθεί μια νέα ολόκληρη σειρά συμπλόκων Pt^(III) που φέρουν κατάλληλους pincer ligands προκειμένου να απορροφούν στην ορατή περιοχή, καθιστώντας τους καταλύτες ιδανικούς, για την αναγωγή του CO₂ σε CO με χρήση του ηλιακού φωτός.

Η εργασία μοριακής μοντελοποίησης των συμπλόκων Re(I), Ru(II), Os(II) και Pt(II) προτείνει για πρώτη φορά έναν εναλλακτικό «μη συμβατικό» μηχανισμό, ο οποίος θα μπορούσε να πυροδοτήσει περαιτέρω πειραματικές εργασίες με στόχο τον πλήρη διαχωρισμό της φωτοκαταλυτικής αναγωγής του CO₂ σε CO χρησιμοποιώντας TEOA.

Πιστεύουμε ότι οι τρέχουσες σε βάθος μηχανιστικές έρευνες προφανώς θα εμπνεύσουν τους χημικούς προς νέα και πιο αποτελεσματικά, επιλεκτικά και σταθερά καταλυτικά συστήματα για το στάδιο εισαγωγής του CO₂ και της απελευθέρωσης του προϊόντος αναγωγής του CO₂ ευκολότερα.

5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1 F. W. Taylor, *Reports Prog. Phys.*, 1991, **54**, 881–918.
- 2 S. Solomon, G. K. Plattner, R. Knutti and P. Friedlingstein, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2009, **106**, 1704–1709.
- 3 L. Jeffry, M. Y. Ong, S. Nomanbhay, M. Mofijur, M. Mubashir and P. L. Show, *Fuel*, 2021, **301**, 121017.
- 4 B. J. Mason, *Contemp. Phys.*, 1989, **30**, 417–432.
- 5 R. Quadrelli and S. Peterson, *Energy Policy*, 2007, **35**, 5938–5952.
- 6 P. Lahijani, Z. A. Zainal, M. Mohammadi and A. R. Mohamed, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2015, **41**, 615–632.
- 7 Y. Kuramochi, O. Ishitani and H. Ishida, *Coord. Chem. Rev.*, 2018, **373**, 333–356.
- 8 M. Cokoja, C. Bruckmeier, B. Rieger, W. A. Herrmann and F. E. Kühn, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 2011, **50**, 8510–8537.
- 9 M. Kanniche, R. Gros-Bonnivard, P. Jaud, J. Valle-Marcos, J. M. Amann and C. Bouallou, *Appl. Therm. Eng.*, 2010, **30**, 53–62.
- 10 S. Roussanally, M. Vitvarova, R. Anantharaman, D. Berstad, B. Hagen, J. Jakobsen, V. Novotny and G. Skaugen, *Front. Chem. Sci. Eng.*, 2020, **14**, 436–452.
- 11 B. H. Li, N. Zhang and R. Smith, *Appl. Energy*, 2016, **161**, 707–717.
- 12 S. Yang, Y. Qian and S. Yang, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2016, **55**, 6186–6193.
- 13 D. Bonaventura, R. Chacartegui, J. M. Valverde, J. A. Becerra, C. Ortiz and J. Lizana, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2018, **82**, 1796–1812.
- 14 A. F. Ismail and L. I. B. David, *J. Memb. Sci.*, 2001, **193**, 1–18.
- 15 J. D. Figueroa, T. Fout, S. Plasynski, H. McIlvried and R. D. Srivastava, *Int. J. Greenh. Gas Control*, 2008, **2**, 9–20.
- 16 J. Caro, M. Noack, P. Kölsch and R. Schäfer, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2000, **38**, 3–24.
- 17 E. Sjöberg, L. Sandström, O. G. W. Öhrman and J. Hedlund, *J. Memb. Sci.*, 2013, **443**, 131–137.

- 18 S. P. Kaldis, G. T. Pantoleontos and D. E. Koutsonikolas, *Membrane technology in IGCC processes for precombustion CO₂ capture*, Elsevier Inc., 2018.
- 19 M. Scholz, T. Melin and M. Wessling, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2013, **17**, 199–212.
- 20 Y. Zhang, J. Sunarso, S. Liu and R. Wang, *Int. J. Greenh. Gas Control*, 2013, **12**, 84–107.
- 21 S. Basu, A. L. Khan, A. Cano-Odena, C. Liu and I. F. J. Vankelecom, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**, 750–768.
- 22 Y. Yampolskii, I. Pinnau and B. D. Freeman, *Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation*, 2006.
- 23 M. Menendez, in *Inorganic Membranes: Synthesis, Characterization and Applications*, 2008, p. 480.
- 24 B. Belaisaoui, Y. Le Moullec, D. Willson and E. Favre, *J. Memb. Sci.*, 2012, **415–416**, 424–434.
- 25 Ibrahim Dincer, *Comprehensive Energy Systems*, 2018.
- 26 E. S. Sanz-Pérez, C. R. Murdock, S. A. Didas and C. W. Jones, *Chem. Rev.*, 2016, **116**, 11840–11876.
- 27 A. Basile, A. Gugliuzza, A. Iulianelli and P. Morrone, *Adv. Membr. Sci. Technol. Sustain. Energy Environ. Appl.*, 2011, 113–159.
- 28 H. Ishida, *Carbon Dioxide Chem. Capture Oil Recover.*, , DOI:10.5772/intechopen.75199.
- 29 I. Ganesh, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2014, **31**, 221–257.
- 30 P. Markewitz, W. Kuckshinrichs, W. Leitner, J. Linssen, P. Zapp, R. Bongartz, A. Schreiber and T. E. Müller, *Energy Environ. Sci.*, 2012, **5**, 7281–7305.
- 31 D. J. Darensbourg, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 2388–2410.
- 32 M. Aresta, A. Dibenedetto and A. Angelini, *Encycl. Inorg. Bioinorg. Chem.*, 2014, 1–18.
- 33 E. E. Benson, C. P. Kubiak, A. J. Sathrum and J. M. Smieja, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 89–99.
- 34 H. Takeda, K. Koike, T. Morimoto, H. Inumaru and O. Ishitani, *Photochemistry and photocatalysis of rhenium(I) diimine complexes*, Elsevier Inc., 1st edn., 2011, vol. 63.

- 35 C. Costentin, M. Robert and J. M. Savéant, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 2423–2436.
- 36 S. Das and W. M. A. Wan Daud, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2014, **39**, 765–805.
- 37 J. E. Vandezande and H. F. Schaefer, *Organometallics*, 2018, **37**, 337–342.
- 38 F. Paquin, J. Rivnay, A. Salleo, N. Stingelin and C. Silva, *J. Mater. Chem. C*, 2015, **3**, 10715–10722.
- 39 C. Yang, Y. Wang, L. Qian, A. M. Al-Enizi, L. Zhang and G. Zheng, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2021, **4**, 1034–1044.
- 40 K. Li, B. Peng and T. Peng, *ACS Catal.*, 2016, **6**, 7485–7527.
- 41 E. Boutin, L. Merakeb, B. Ma, B. Boudy, M. Wang, J. Bonin, E. Anxolabéhère-Mallart and M. Robert, *Chem. Soc. Rev.*, 2020, **49**, 5772–5809.
- 42 A. Chapovetsky, M. Welborn, J. M. Luna, R. Haiges, T. F. Miller and S. C. Marinescu, *ACS Cent. Sci.*, 2018, **4**, 397–404.
- 43 A. Chapovetsky, T. H. Do, R. Haiges, M. K. Takase and S. C. Marinescu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 5765–5768.
- 44 C. Costentin, M. Robert, J. M. Savéant and A. Tatin, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2015, **112**, 6882–6886.
- 45 N. Furuya and K. Matsui, *J. Electroanal. Chem.*, 1989, **271**, 181–191.
- 46 S. Fernández, F. Franco, C. Casadevall, V. Martin-Diaconescu, J. M. Luis and J. Lloret-Fillol, *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, **142**, 120–133.
- 47 Z. Guo, S. Cheng, C. Cometto, E. Anxolabéhère-Mallart, S. M. Ng, C. C. Ko, G. Liu, L. Chen, M. Robert and T. C. Lau, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 9413–9416.
- 48 A. H. A. Tinnemans, *Trav. Chim. Pays-Bas*, 1984, **103**, 288–295.
- 49 M. Beley, J. P. Collin, R. Ruppert and J. P. Sauvage, *J. Chem. Soc. - Ser. Chem. Commun.*, 1984, **2**, 1315–1316.
- 50 M. BELEY, J. -P. COLLIN, R. RUPPERT and J. -P. SAUVAGE, *ChemInform*, 1987, **18**, 7461–7467.
- 51 J. P. Collin, A. Jouaiti and J. P. Sauvage, *Inorg. Chem.*, 1988, **27**, 1986–1990.

- 52 S. L. Nandal, N.; Jain, *Coord. Chem. Rev.*, 2022, **451**, 214271.
- 53 C. C. Yang, Y. H. Yu, B. Van Der Linden, J. C. S. Wu and G. Mul, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 8398–8406.
- 54 B. Loges, A. Boddien, H. Junge and M. Beller, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 2008, **47**, 3962–3965.
- 55 D. J. Morris, G. J. Clarkson and M. Wills, *Organometallics*, 2009, **28**, 4133–4140.
- 56 Y. Li, W. N. Wang, Z. Zhan, M. H. Woo, C. Y. Wu and P. Biswas, *Appl. Catal. B Environ.*, 2010, **100**, 386–392.
- 57 K. Iizuka, T. Wato, Y. Miseki, K. Saito, A. Kudo, A. Ag and A. Ti, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **15**, 20863–20868.
- 58 Q. Zhang, Y. Li, E. A. Ackerman, M. Gajdardziska-Josifovska and H. Li, *Appl. Catal. A Gen.*, 2011, **400**, 195–202.
- 59 W. Tu, Y. Zhou, Q. Liu, Z. Tian, J. Gao, X. Chen, H. Zhang, J. Liu and Z. Zou, *Adv. Funct. Mater.*, 2012, **22**, 1215–1221.
- 60 W. Wang, W. An, B. Ramalingam, S. Mukherjee, D. M. Niedzwiedzki, S. Gangopadhyay and P. Biswas, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 11276–11281.
- 61 J. Núñez, V. A. De La Peña O’Shea, P. Jana, J. M. Coronado and D. P. Serrano, *Catal. Today*, 2013, **209**, 21–27.
- 62 Q. Zhai, S. Xie, W. Fan, Q. Zhang, Y. Wang, W. Deng and Y. Wang, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 2013, **52**, 5776–5779.
- 63 Z. Zhang, Z. Wang, S. W. Cao and C. Xue, *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**, 25939–25947.
- 64 P. Li, H. Xu, L. Liu, T. Kako, N. Umezawa, H. Abe and J. Ye, *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2**, 5606–5609.
- 65 Z. Q. He, D. Wang, H. Y. Fang, J. M. Chen and S. Song, *Nanoscale*, 2014, **6**, 10540–10544.
- 66 Y. He, L. Zhang, M. Fan, X. Wang, M. L. Walbridge, Q. Nong, Y. Wu and L. Zhao, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2015, **137**, 175–184.
- 67 D. Wang, Y. Yu, Z. Zhang, H. Fang, J. Chen, Z. He and S. Song, *Environ. Sci. Pollut. Res.*,

2016, **23**, 18369–18378.

- 68 S. Sato, T. Morikawa, T. Kajino, O. Ishitani, T. Arai, S. Sato, T. Morikawa, H. Yoshida, L. Zhang, M. Sato, T. Morikawa, T. Kajino, T. Sekito, S. Matsumoto, H. Hirata, T. M. Suzuki, H. Tanaka, T. Morikawa, M. Iwaki, S. Sato, S. Saeki, M. Inoue, T. Kajino, T. Motohiro, H. Wang, Y. Liu, M. Li, H. Huang, H. M. Xu, R. J. Hong, H. Shen, G. Sahara, R. Abe, M. Higashi, T. Morikawa, K. Maeda, K. Ueda, O. Ishitani, T. Arai, S. Sato, K. Uemura, T. Morikawa, T. Kajino, T. Motohiro, T. Arai, T. Morikawa, K. Uemura, T. M. Suzuki, H. Tanaka, T. Kajino, S. Sato, T. Kajino, T. Morikawa, T. Arai, T. Morikawa, T. M. Suzuki, T. Nakamura, S. Saeki, Y. Matsuoka, H. Tanaka, K. Yano, T. Kajino, T. Morikawa, S. Sato, T. Morikawa, S. Saeki, T. Kajino and T. Motohiro, *Energy Environ. Sci.*, 2015, **47**, 6944–6946.
- 69 K. I. Yamanaka, S. Sato, M. Iwaki, T. Kajino and T. Morikawa, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 18348–18353.
- 70 C. W. Li and M. W. Kanan, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 7231–7234.
- 71 Y. Chen, C. W. Li and M. W. Kanan, 2012, **4**, 1–4.
- 72 X. Ba, L. L. Yan, S. Huang, J. Yu, X. J. Xia and Y. Yu, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 24467–24478.
- 73 X. Yu and P. G. Pickup, *J. Power Sources*, 2008, **182**, 124–132.
- 74 M. Nielsen, E. Alberico, W. Baumann, H. J. Drexler, H. Junge, S. Gladiali and M. Beller, *Nature*, 2013, **495**, 85–89.
- 75 E. Alberico and M. Nielsen, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 6714–6725.
- 76 E. Alberico, P. Sponholz, C. Cordes, M. Nielsen, H. J. Drexler, W. Baumann, H. Junge and M. Beller, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 2013, **52**, 14162–14166.
- 77 P. Munshi, A. D. Main, J. C. Linehan, C. C. Tai and P. G. Jessop, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 7963–7971.
- 78 P. Upadhyay and V. Srivastava, *Present Environ. Sustain. Dev.*, 2016, **10**, 13–34.
- 79 P. G. Jessop, T. Ikariya and R. Noyori, *Nature*, 1994, **368**, 231–233.
- 80 P. G. Jessop, F. Joó and C. C. Tai, *Coord. Chem. Rev.*, 2004, **248**, 2425–2442.

- 81 P. G. Jessop, *Handb. Homog. Hydrog.*, 2008, 489–511.
- 82 C. Federsel, R. Jackstell and M. Beller, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 2010, **49**, 6254–6257.
- 83 R. Liu and X. Zhou, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 3171–3187.
- 84 J. ános Elek, L. Nádasdi, G. Papp, G. Laurenczy and F. Joó, *Appl. Catal. A Gen.*, 2003, **255**, 59–67.
- 85 G. Laurenczy, F. Joo and L. Nadasdi, *Inorg. Chem.*, 2000, **39**, 5083–5088.
- 86 H. Horváth, G. Laurenczy and Á. Kathó, *J. Organomet. Chem.*, 2004, **689**, 1036–1045.
- 87 G. Laurenczy, S. Jedner, E. Alessio and P. J. Dyson, *Inorg. Chem. Commun.*, 2007, **10**, 558–562.
- 88 C. Federsel, R. Jackstell, A. Boddien, G. Laurenczy and M. Beller, *ChemSusChem*, 2010, **3**, 1048–1050.
- 89 C. Federsel, C. Ziebart, R. Jackstell, W. Baumann and M. Beller, *Chem. - A Eur. J.*, 2012, **18**, 72–75.
- 90 C. Ziebart, C. Federsel, P. Anbarasan, R. Jackstell, W. Baumann, A. Spannenberg and M. Beller, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 20701–20704.
- 91 M. S. Jeletic, M. T. Mock, A. M. Appel and J. C. Linehan, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 11533–11536.
- 92 S. Moret, P. J. Dyson and G. Laurenczy, *Nat. Commun.*, 2014, **5**, 1–7.
- 93 R. Tanaka, M. Yamashita and K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 14168–14169.
- 94 R. Tanaka, M. Yamashita, L. W. Chung, K. Morokuma and K. Nozaki, *Organometallics*, 2011, **30**, 6742–6750.
- 95 T. J. Schmeier, G. E. Dobereiner, R. H. Crabtree and N. Hazari, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 9274–9277.
- 96 R. Langer, Y. Diskin-Posner, G. Leitus, L. J. W. Shimon, Y. Ben-David and D. Milstein, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 2011, **50**, 9948–9952.
- 97 W. H. Bernskoetter and N. Hazari, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2013, 4032–4041.
- 98 G. A. Filonenko, R. Van Putten, E. N. Schulpen, E. J. M. Hensen and E. A. Pidko,

ChemCatChem, 2014, **6**, 1526–1530.

- 99 Y. Himeda, N. Onozawa-Komatsuzaki, H. Sugihara, H. Arakawa and K. Kasuga, *J. Mol. Catal. A Chem.*, 2003, **195**, 95–100.
- 100 Y. Maenaka, T. Suenobu and S. Fukuzumi, *Energy Environ. Sci.*, 2012, **5**, 7360–7367.
- 101 M. Stock and S. Dunn, *Ferroelectrics*, 2011, **419**, 9–13.
- 102 E. Balaraman, C. Gunanathan, J. Zhang, L. J. W. Shimon and D. Milstein, *Nat. Chem.*, 2011, **3**, 609–614.
- 103 S. Savourey, G. Lefèvre, J. C. Berthet, P. Thuéry, C. Genre and T. Cantat, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 2014, **53**, 10466–10470.
- 104 S. Wesselbaum, V. Moha, M. Meuresch, S. Brosinski, K. M. Thenert, J. Kothe, T. Vom Stein, U. Englert, M. Hölscher, J. Klankermayer and W. Leitner, *Chem. Sci.*, 2015, **6**, 693–704.
- 105 H. C. Hsu, I. Shown, H. Y. Wei, Y. C. Chang, H. Y. Du, Y. G. Lin, C. A. Tseng, C. H. Wang, L. C. Chen, Y. C. Lin and K. H. Chen, *Nanoscale*, 2013, **5**, 262–268.
- 106 W. Tu, Y. Zhou and Z. Zou, *Adv. Mater.*, 2014, **26**, 4607–4626.
- 107 A. L. Linsebigler, G. Lu and J. T. Yates, *Chem. Rev.*, 1995, **95**, 735–758.
- 108 M. Stöcker, *Microporous Mesoporous Mater.*, 1999, **29**, 3–48.
- 109 P. Tian, Y. Wei, M. Ye and Z. Liu, *ACS Catal.*, 2015, **5**, 1922–1938.
- 110 A. Y. Khodakov, W. Chu and P. Fongarland, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 1692–1744.
- 111 M. E. Dry, *Catal. Today*, 2002, **71**, 227–241.
- 112 J. L. White, M. F. Baruch, J. E. Pander, Y. Hu, I. C. Fortmeyer, J. E. Park, T. Zhang, K. Liao, J. Gu, Y. Yan, T. W. Shaw, E. Abelev and A. B. Bocarsly, *Chem. Rev.*, 2015, **115**, 12888–12935.
- 113 P. S. Surdhar, S. P. Mezyk and D. A. Armstrong, *J. Phys. Chem.*, 1989, **93**, 3360–3363.
- 114 T. Hisatomi, J. Kubota and K. Domen, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 7520–7535.
- 115 A. J. Morris, R. T. McGibbon and A. B. Bocarsly, *ChemSusChem*, 2011, **4**, 191–196.
- 116 H. Yoshida, L. Zhang, M. Sato, T. Morikawa, T. Kajino, T. Sekito, S. Matsumoto and H.

- Hirata, *Catal. Today*, 2015, **251**, 132–139.
- 117 H. Nakanishi, K. Iizuka, T. Takayama, A. Iwase and A. Kudo, *ChemSusChem*, 2017, **10**, 112–118.
- 118 I. Bhugun, D. Lexa and J. M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 1769–1776.
- 119 X. Meng, S. Ouyang, T. Kako, P. Li, Q. Yu, T. Wang and J. Ye, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 11517–11519.
- 120 Y. Liao, S. W. Cao, Y. Yuan, Q. Gu, Z. Zhang and C. Xue, *Chem. - A Eur. J.*, 2014, **20**, 10220–10222.
- 121 Z. Huang, K. Teramura, H. Asakura, S. Hosokawa and T. Tanaka, *J. Mater. Chem. A*, 2017, **5**, 19351–19357.
- 122 Z. Wang, K. Teramura, S. Hosokawa and T. Tanaka, *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**, 11313–11319.
- 123 X. Nie, M. R. Esopi, M. J. Janik and A. Asthagiri, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 2013, **52**, 2459–2462.
- 124 S. Liu, H. Tao, L. Zeng, Q. Liu, Z. Xu, Q. Liu and J. L. Luo, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, **139**, 2160–2163.
- 125 M. Gattrell, N. Gupta and A. Co, *J. Electroanal. Chem.*, 2006, **594**, 1–19.
- 126 H. Xu, S. Ouyang, P. Li, T. Kako and J. Ye, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, **5**, 8262.
- 127 L. Liu, Y. Jiang, H. Zhao, J. Chen, J. Cheng, K. Yang and Y. Li, *ACS Catal.*, 2016, **6**, 1097–1108.
- 128 W. Pipornpong, R. Wanbayor and V. Ruangpornvisuti, *Appl. Surf. Sci.*, 2011, **257**, 10322–10328.
- 129 K. Teramura, T. Tanaka, H. Ishikawa, Y. Kohno and T. Funabiki, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 346–354.
- 130 Y. Kohno, H. Ishikawa, T. Tanaka, T. Funabiki and S. Yoshida, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2001, **3**, 1108–1113.
- 131 K. Teramura, H. Tsuneoka, T. Shishido and T. Tanaka, *Chem. Phys. Lett.*, 2008, **467**, 191–

194.

- 132 B. Y. Xia, Y. Yan, X. Wang and X. W. Lou, *Mater. Horizons*, 2014, **1**, 379–399.
- 133 K. K. Ghuman, T. E. Wood, L. B. Hoch, C. A. Mims, G. A. Ozin and C. V. Singh, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 14623–14635.
- 134 A. V. Akimov, R. Asahi, R. Jinnouchi and O. V. Prezhdo, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**, 11517–11525.
- 135 I. H. Tseng, J. C. S. Wu and H. Y. Chou, *J. Catal.*, 2004, **221**, 432–440.
- 136 K. Homlamai, T. Maihom, S. Choomwattana, M. Sawangphruk and J. Limtrakul, *Appl. Surf. Sci.*, 2020, **499**, 143928.
- 137 J. Jia, H. Wang, Z. Lu, P. G. O'Brien, M. Ghoussoub, P. Duchesne, Z. Zheng, P. Li, Q. Qiao, L. Wang, A. Gu, A. A. Jelle, Y. Dong, Q. Wang, K. K. Ghuman, T. Wood, C. Qian, Y. Shao, C. Qiu, M. Ye, Y. Zhu, Z. H. Lu, P. Zhang, A. S. Helmy, C. V. Singh, N. P. Kherani, D. D. Perovic and G. A. Ozin, *Adv. Sci.*, , DOI:10.1002/advs.201700252.
- 138 B. Yu, Y. Zhou, P. Li, W. Tu, P. Li, L. Tang, J. Ye and Z. Zou, *Nanoscale*, 2016, **8**, 11870–11874.
- 139 C. Wang, R. L. Thompson, J. Baltrus and C. Matranga, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2010, **1**, 48–53.
- 140 W. Dai, X. Hu, T. Wang, W. Xiong, X. Luo and J. Zou, *Appl. Surf. Sci.*, 2018, **434**, 481–491.
- 141 P. Apelgren, M. Amoroso, K. Säljö, M. Montelius, A. Lindahl, L. Stridh Orrhult, P. Gatenholm, L. Kölby, S. Arulkumar, S. Parthiban, A. Goswami, R. S. Varma, M. Naushad, M. B. Gawande, J. Lipskas, K. Deep, W. Yao, S. P. Grogan, E. W. Dorthé, N. E. Glembotski, F. Gaul, D. D. D'Lima, E. E. Beketov, E. V. Isaeva, N. D. Yakovleva, G. A. Demyashkin, N. V. Arguchinskaya, A. A. Kisel, T. S. Lagoda, E. P. Malakhov, V. I. Kharlov, E. O. Osidak, S. P. Domogatsky, S. A. Ivanov, P. V. Shegay, A. D. Kaprin, Y. Sun, Q. Wu, Y. Zhang, K. Dai, Y. Wei, A. Dhawan, P. M. Kennedy, E. B. Rizk, I. T. Ozbolat, K. Ma, T. Zhao, L. Yang, P. Wang, J. Jin, H. Teng, D. Xia, L. Zhu, L. Li, Q. Jiang, X. Wang, C. Fiscale, R. In, I. E-mail, S. Personal, S. Credit, T. D. E. L. Trattamento, T. Tel, R. Della, P. Dei, D. I. Adempiere, A. D. Un, O. Di and D. A. Salvatore, *Mater. Today Proc.*, 2019, **27**, 0–31.

- 142 S. Yang, Y. Gong, J. Zhang, L. Zhan, L. Ma, Z. Fang, R. Vajtai, X. Wang and P. M. Ajayan, *Adv. Mater.*, 2013, **25**, 2452–2456.
- 143 T. Inoue, A. Fujishima, S. Konishi and K. Honda, *Nature*, 1979, 277, 637–638.
- 144 J. Hawecker, J.-M. Lehn and R. Ziessel, *Chem. Commun.*, 1983, 536–538.
- 145 J. Hawecker, J. -M Lehn and R. Ziessel, *Helv. Chim. Acta*, 1986, **69**, 1990–2012.
- 146 Z. Guo, F. Yu, Y. Yang, C. F. Leung, S. M. Ng, C. C. Ko, C. Cometto, T. C. Lau and M. Robert, *ChemSusChem*, 2017, **10**, 4009–4013.
- 147 K. Kalyanasundaram, *Coord. Chem. Rev.*, 1982, **46**, 159–244.
- 148 L. Zhang, Z. J. Zhao and J. Gong, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 2017, 56, 11326–11353.
- 149 R. Küngas, *J. Electrochem. Soc.*, 2020, **167**, 044508.
- 150 M. C. Verbraeken, B. Iwanschitz, E. Stefan, M. Cassidy, U. Weissen, A. Mai and J. T. S. Irvine, *Fuel Cells*, 2015, **15**, 682–688.
- 151 Z. W. She, J. Kibsgaard, C. F. Dickens, I. Chorkendorff, J. K. Nørskov and T. F. Jaramillo, *Science (80-.)*, , DOI:10.1126/science.aad4998.
- 152 M. Aresta and A. Dibenedetto, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.*, 2007, 2975–2992.
- 153 S. Monticelli, A. Talbot, P. Gotico, F. Caillé, O. Loreau, A. Del Vecchio, A. Malandain, A. Sallustrau, W. Leibl, A. Aukauloo, F. Taran, Z. Halime and D. Audisio, *Nat. Commun.*, 2023, **14**, 1–10.
- 154 A. J. Morris, G. J. Meyer and E. Fujita, *Acc. Chem. Res.*, 2009, **42**, 1983–1994.
- 155 Y. Asai, H. Katsuragi, K. Kita, T. Tsubomura and Y. Yamazaki, *Dalt. Trans.*, 2020, **49**, 4277–4292.
- 156 I. Choudhuri and D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. C*, 2020, **124**, 8504–8513.
- 157 H. Koizumi, H. Chiba, A. Sugihara, M. Iwamura, K. Nozaki and O. Ishitani, *Chem. Sci.*, 2019, **10**, 3080–3088.
- 158 K. E. Dalle, J. Warnan, J. J. Leung, B. Reuillard, I. S. Karmel and E. Reisner, *Chem. Rev.*, 2019, **119**, 2752–2875.
- 159 N. Elgrishi, M. B. Chambers, X. Wang and M. Fontecave, *Chem. Soc. Rev.*, 2017, **46**, 761–

- 160 Y. Yamazaki, H. Takeda and O. Ishitani, *J. Photochem. Photobiol. C*, 2015, **25**, 106–137.
- 161 S. Rau, D. Walther and J. G. Vos, *Dalt. Trans.*, 2007, 915–919.
- 162 A. C. Tsipis and A. A. Sarantou, *Dalt. Trans.*, 2021, **50**, 14797–14809.
- 163 G. J. Kavarnos and N. J. Turro, *Chem. Rev.*, 1986, **86**, 401–449.
- 164 B. P. Sullivan, C. M. Bolinger, D. Conrad, W. J. Vining and T. J. Meyer, **985**, 1414–1416.
- 165 H. Ishida, T. Terada, K. Tanaka and T. Tanaka, *Inorg. Chem.*, 1990, **29**, 905–911.
- 166 J.-M. Lehn and R. Ziessel, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 1982, **79**, 701–704.
- 167 Y. Yamazaki, H. Takeda and O. Ishitani, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, 2015, **25**, 106–137.
- 168 P. Voyame, K. E. Toghill, M. a Me and H. H. Girault, *Inorg. Chem.*, 2013, **2**, 10949–10957.
- 169 T. Morimoto, T. Nakajima, S. Sawa, R. Nakanishi, D. Imori and O. Ishitani, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 16825–16828.
- 170 Y. Tamaki, T. Morimoto, K. Koike and O. Ishitani, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2012, **109**, 15673–15678.
- 171 C. Kutal, A. J. Corbin and G. Ferraudi, *Organometallics*, 1987, **6**, 553–557.
- 172 L. C. Gregor, G. T. Rowe, E. Rybak-Akimova and J. P. Caradonna, *Dalt. Trans.*, 2012, **41**, 777–782.
- 173 J. M. Smieja and C. P. Kubiak, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 9283–9289.
- 174 J. M. Smieja, E. E. Benson, B. Kumar, K. A. Grice, C. S. Seu, A. J. M. Miller, J. M. Mayer and C. P. Kubiak, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2012, **109**, 15646–15650.
- 175 K. A. Grice, N. X. Gu, M. D. Sampson and C. P. Kubiak, *Dalt. Trans.*, 2013, **42**, 8498–8503.
- 176 E. E. Benson, K. A. Grice, J. M. Smieja and C. P. Kubiak, *Polyhedron*, 2013, **58**, 229–234.
- 177 J. Agarwal, E. Fujita, H. F. Schaefer and J. T. Muckerman, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 5180–5186.
- 178 H. Takeda, K. Koike, H. Inoue and O. Ishitani, 2008, 6708–6716.
- 179 T. Morimoto, T. Nakajima, S. Sawa, R. Nakanishi, D. Imori and O. Ishitani, *J. Am. Chem.*

Soc., 2013, **135**, 16825–16828.

- 180 P. Kurz, B. Probst, B. Spingler and R. Alberto, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2006, 2966–2974.
- 181 A. Paparo and J. Okuda, *Coord. Chem. Rev.*, 2017, **334**, 136–149.
- 182 H. Ishida, K. Tanaka and T. Tanaka, *Chem. Lett.*, 1985, **14**, 405–406.
- 183 H. Ishida, K. Tanaka and T. Tanaka, *Organometallics*, 1987, **6**, 181–186.
- 184 A. Paul, D. Connolly, M. Schulz, M. T. Pryce and J. G. Vos, *Inorg. Chem.*, 2012, **51**, 1977–1979.
- 185 Y. Kuramochi, M. Kamiya and H. Ishida, *Inorg. Chem.*, 2014, **53**, 3326–3332.
- 186 K. Sekizawa, K. Maeda, K. Domen, K. Koike and O. Ishitani, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 4596–4599.
- 187 Y. Kuramochi, J. Itabashi, K. Fukaya, A. Enomoto, M. Yoshida and H. Ishida, *Chem. Sci.*, 2015, **6**, 3063–3074.
- 188 T. Matsubara and K. Hirao, *Organometallics*, 2001, **20**, 5759–5768.
- 189 Y. Kuramochi, K. Fukaya, M. Yoshida and H. Ishida, *Chem. - A Eur. J.*, 2015, **21**, 10049–10060.
- 190 H. Hadadzadeh, H. Farrokhpour, J. Simpson, J. Shakeri, M. Daryanavard and M. Shokrollahi, *Electrocatalytic reduction of CO₂ to CO by a mononuclear ruthenium(II) complex*, 2016, vol. 40.
- 191 K. Kamogawa, Y. Shimoda, K. Miyata, K. Onda, Y. Yamazaki, Y. Tamaki and O. Ishitani, *Chem. Sci.*, 2021, **12**, 9682–9693.
- 192 G. B. Damas, D. A. Ivashchenko, I. Rivalta and C. M. Araujo, *Sustain. Energy Fuels*, 2021, **5**, 6066–6076.
- 193 H. Ishida, K. Fujiki, T. Ohba, K. Ohkubo, K. Tanaka, T. Terada and T. Tanaka, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.*, 1990, **2**, 2155–2160.
- 194 Z. Y. Bian, H. Wang, W. F. Fu, L. Li and A. Z. Ding, *Polyhedron*, 2012, **32**, 78–85.
- 195 Y. Kuramochi, O. Ishitani and H. Ishida, *Reaction mechanisms of catalytic photochemical CO₂ reduction using Re(I) and Ru(II) complexes*, 2018, vol. 373.

- 196 M. Irikura, Y. Tamaki and O. Ishitani, *Chem. Sci.*, 2021, **12**, 13888–13896.
- 197 D. W. Thompson, A. Ito and T. J. Meyer, *Pure Appl. Chem.*, 2013, **85**, 1257–1305.
- 198 L. S. Rallidis, N. H. Papageorgakis, A. A. Megalou, N. J. Exadactylos, G. K. Tsitouris and E. G. Papasteriadis, *Eur. Heart J.*, 1998, **19**, 395–401.
- 199 Y. Tamaki, K. Koike, T. Morimoto, Y. Yamazaki and O. Ishitani, *Inorg. Chem.*, 2013, **52**, 11902–11909.
- 200 C. E. Castillo, J. Armstrong, E. Laurila, L. Oresmaa, M. Haukka, J. Chauvin, S. Chardon-Noblat and A. Deronzier, *ChemCatChem*, 2016, **8**, 2667–2677.
- 201 N. W. Kinzel, C. Werlé and W. Leitner, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 2021, **60**, 11628–11686.
- 202 E. M. Kober, J. V. Caspar, R. S. Lumpkin and T. J. Meyer, *J. Phys. Chem.*, 1986, **90**, 3722–3734.
- 203 Q. H. Zhang, W. D. Han, Y. J. Hong and J. G. Yu, *Catal. Today*, 2009, **148**, 335–340.
- 204 K. I. Katsumata, K. Sakai, K. Ikeda, G. Carja, N. Matsushita and K. Okada, *Mater. Lett.*, 2013, **107**, 138–140.
- 205 S. Xie, Y. Wang, Q. Zhang, W. Fan, W. Denga and Y. Wang, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 2451–2453.
- 206 Z. Xiong, Z. Lei, C. C. Kuang, X. Chen, B. Gong, Y. Zhao, J. Zhang, C. Zheng and J. C. S. Wu, *Appl. Catal. B Environ.*, 2017, **202**, 695–703.
- 207 K. Kočí, H. Dang Van, M. Edelmannová, M. Reli and J. C. S. Wu, *Appl. Surf. Sci.*, 2020, **503**, 144426.
- 208 M. Tasbihi, K. Kočí, M. Edelmannová, I. Troppová, M. Reli and R. Schomäcker, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 2018, **366**, 72–80.
- 209 J. Xu, X. Liu, Z. Zhou, L. Deng, L. Liu and M. Xu, *Energy and Fuels*, 2021, **35**, 10820–10831.
- 210 X. Li, W. Bi, L. Zhang, S. Tao, W. Chu, Q. Zhang, Y. Luo, C. Wu and Y. Xie, *Adv. Mater.*, 2016, **28**, 2427–2431.
- 211 Y. Cao, D. Wang, Y. Lin, W. Liu, L. Cao, X. Liu, W. Zhang, X. Mou, S. Fang, X. Shen and

- T. Yao, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2018, **1**, 6082–6088.
- 212 B. M. Ceballos and J. Y. Yang, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2018, **115**, 12686–12691.
- 213 M. D. Newton, *Coord. Chem. Rev.*, 2003, **238–239**, 167–185.
- 214 I. Ciofini and C. A. Daul, *Coord. Chem. Rev.*, 2003, **238–239**, 187–209.
- 215 T. Lovell, F. Himo, W. G. Han and L. Noodleman, *Coord. Chem. Rev.*, 2003, **238–239**, 211–232.
- 216 H. Erras-Hanauer, T. Clark and R. Van Eldik, *Coord. Chem. Rev.*, 2003, **238–239**, 233–253.
- 217 I. P. Georgakaki, L. M. Thomson, E. J. Lyon, M. B. Hall and M. Y. Darensbourg, *Coord. Chem. Rev.*, 2003, **238–239**, 255–266.
- 218 R. A. Friesner, M. H. Baik, B. F. Gherman, V. Guallar, M. Wirstam, R. B. Murphy and S. J. Lippard, *Coord. Chem. Rev.*, 2003, **238–239**, 267–290.
- 219 A. J. Boone, C. H. Chang, S. N. Greene, T. Herz and N. G. J. Richards, *Coord. Chem. Rev.*, 2003, **238–239**, 291–314.
- 220 C. E. Webster and M. B. Hall, *Coord. Chem. Rev.*, 2003, **238–239**, 315–331.
- 221 J. Reinhold, A. Barthel and C. Mealli, *Coord. Chem. Rev.*, 2003, **238–239**, 333–346.
- 222 J. N. Harvey, R. Poli and K. M. Smith, *Coord. Chem. Rev.*, 2003, **238–239**, 347–361.
- 223 V. N. Sapunov, R. Schmid, K. Kirchner and H. Nagashima, *Coord. Chem. Rev.*, 2003, **238–239**, 363–382.
- 224 P. Macchi and A. Sironi, *Coord. Chem. Rev.*, 2003, **238–239**, 383–412.
- 225 C. A. Tsipis, *Comments on Inorganic Chemistry: A Journal of Critical Discussion of the Current Literature ADVENTURES OF QUANTUM CHEMISTRY IN THE REALM OF*, 2004, vol. 25.
- 226 C. A. Tsipis, *Coord. Chem. Rev.*, 1991, **108**, 163–311.
- 227 M. S. Gordon and T. R. Cundari, *Coord. Chem. Rev.*, 1996, **147**, 87–115.
- 228 L. Noodleman, T. Lovell, W. G. Han, J. Li and F. Himo, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 459–508.
- 229 E. I. Solomon, R. K. Szilagyi, S. DeBeer George and L. Basumallick, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 419–458.

- 230 L. Nucci, D. Narvaez and T. Krettenauer, *Second Edition Second Edition*, 2014.
- 231 D. B. B. Kenny B. Lipkowitz, *Reviews in Computational Chemistry Reviews in Computational Edited by*, 1998, vol. 12.
- 232 <https://bse.pnl.gov/bse/portal> .
- 233 Stevens W.J.; Krauss, M.; Basch, H.; Jasien, P.G. *Can. J.Chem.*, 1992, **70**, 612.
- 234 Frenking G.; Antes, I.; Bohme, M.;Dapprich, S.; Ehlers, A. W.; Jonas, V.; Neuhaus, A.; Otto, M.; Stegmann, R.; Veldkamp, A.; Vyboischclukov, S. F. in *Reviews in Computational Chemistry*, Lipkowitz K. B.; Boyd D. B. (Eds.), vol 8 VCH, New York 1996.
- 235 P. Møller, *Eur. J. Cardio-thoracic Surg.*, 1934, **53**, 1237–1243.
- 236 R. J. Bartlett and J. F. Stanton, *Rev. Comput. Chem.*, 2007, **5**, 65–169.
- 237 Čížek J., *J. Chem. Phys*, 1966, **45**, 4526.
- 238 Čížek. J. *Adv. Chem. Phys*, 1969, **14**, 35.
- 239 Čížek. J.; Paldus, *J. Int. J. Quantum. Chem.*, 1971, **5**, 359.
- 240 W. Dewar M. J. S.; Thiel, *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, **99**, 4899.
- 241 Thiel W., *Encycl. Comput. Chem. Schleyer P. V. R.; Allinger, N. L.; Clark, T.; Gasteiger, J.; Kollman, P. A.; Schaefer, H. F. III; Schreiner, P. R. (eds.)*, 1998, **3**, 1599, Wiley, Chichester.
- 242 M. J. S. Dewar, E. G. Zebisch, E. F. Healy and J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, **107**, 3902–3909.
- 243 Holder A. J.;, *Encycl. Comput. Chem. Schleyer P. V. R.; Allinger, N. L.; Clark, T.; Gasteiger, J.; Kollman, P. A.; Schaefer, H. F. III; Schreiner, P. R. (eds.)*, 1998, **1**, 8, Wiley, Chichester.
- 244 Stewart J. J. P., *J. Comput. Chem.*, 1989, **10**, 209.
- 245 Stewart J. J. P.;, *Encycl. Comput. Chem. Schleyer P. V. R.; Allinger, N. L.; Clark, T.; Gasteiger, J.; Kollman, P. A.; Schaefer, H. F. III; Schreiner, P. R. (eds.)*, 1998, **3**, 2080, Wiley, Chichester.
- 246 J. Hehre W. J.; Yu, B. *Abstr. 210th ACS Natl. Meet. Chicago, IL,*.
- 247 M. C. Koch W.; Holthausen, *A Chem. Guid. to Density Funct. Theory; Wiley-VCH*

Weinheim.

- 248 K. Bartolotti L. J.; Flurchick, *Rev. Comput. Chem. Lipkowitz, K.B.; Boyd D.B.*
- 249 W. Parr R. G.; Yang, *Density-Functional Theory Atoms Mol. Oxford Univ. Press. Oxford.*
- 250 Levine, Ira N. *Quantum Chemistry 5th edition* 2000.
- 251 C. H. Chu and C. W. Leung, *Integr. Equations Oper. Theory*, 2001, **40**, 391–402.
- 252 J. Y. Jung, J. H. Park, Y. J. Jeong, K. H. Yang, N. K. Choi, S. H. Kim and W. J. Kim, *Korean J. Physiol. Pharmacol.*, 2006, **10**, 289–295.
- 253 A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 5648–5652.
- 254 Perdew, J. P.; Schmidt, K. in *Density Functional Theory and Its Applications to Materials*; Van - Doren, V., Alsenoy, C.V.; Geerling., P., Eds.; American Institute of Physics: New York 2001.
- 255 J. C. Slater and J. C. Phillips, *Phys. Today*, 1974, **27**, 49–50.
- 256 K. Schwarz, *Phys. Rev. B*, 1972, **5**, 2466–2468.
- 257 J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B*, 1981, **23**, 5048–5079.
- 258 D. C. Langreth and M. J. Mehl, *Phys. Rev. B*, 1983, **28**, 1809–1834.
- 259 J. P. Perdew and W. Yue, *Phys. Rev. B*, 1986, **33**, 8800–8802.
- 260 M. G. Trisolini, J. Cromwell and G. C. Pope, *Pay Perform. Heal. Care Methods Approaches*, 2011, 341–370.
- 261 Lee, C.; Yang W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B*, 1988, **37**, 785.
- 262 L. S. Kassel, *J. Chem. Phys.*, 1936, **4**, 276–282.
- 263 A. D. Becke, *Phys. Rev. B*, 1988, **37**, 785.
- 264 A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 1372–1377.
- 265 K. Hopcroft and V. Forte, *Symptom Sorter*, 2020, **39**, 165–234.
- 266 Y. Wang and J. P. Perdew, *Phys. Rev. B*, 1991, **44**, 13298–13307.
- 267 J. P. Perdew and Y. Wang, *Choice Rev. Online*, 1994, **31**, 31-4930-31–4930.
- 268 J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B*, 1993, **48**, 4978.

- 269 S. H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, *Can. J. Phys.*, 1980, **58**, 1200–1211.
- 270 *Gaussian News*, v.5, no. 2, summer 1994, p.2.
- 271 K. Li, L. Luo, Y. Zhang, W. Li and Y. Hou, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, **10**, 41525–41534.
- 272 A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1997, **107**, 8554–8560.
- 273 H. L. Schmider and A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1998, **109**, 8188–8199.
- 274 A. Schmider, H. L.; Becke, *J. Chem. Phys.*, 1998, **109**, 9624.
- 275 F. A. Hamprecht, A. J. Cohen, D. J. Tozer and N. C. Handy, *J. Chem. Phys.*, 1998, **109**, 6264–6271.
- 276 S. A. Kafafi, *J. Phys. Chem. A*, 1998, **102**, 10404–10413.
- 277 C. Adamo and V. Barone, *J. Chem. Phys.*, 1998, **108**, 664–675.
- 278 T. Van Voorhis and G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.*, 1998, **109**, 400–410.
- 279 C. Adamo and V. Barone, *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**, 6158–6170.
- 280 A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 2000, **112**, 4020–4026.
- 281 E. Proynov, H. Chermette and D. R. Salahub, *J. Chem. Phys.*, 2000, **113**, 10013–10027.
- 282 A. Daniel Boese, N. L. Doltsinis, N. C. Handy and M. Sprik, *J. Chem. Phys.*, 2000, **112**, 1670–1678.
- 283 N. C. Handy and A. J. Cohen, *Mol. Phys.*, 2001, **99**, 403–412.
- 284 X. Xu and W. A. Goddard, *J. Phys. Chem. A*, 2004, **108**, 8495–8504.
- 285 C. Adamo and V. Barone, *J. Chem. Phys.*, 2002, **116**, 5933–5940.
- 286 J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov and G. E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.*, 2003, **91**, 3–6.
- 287 J. P. Perdew, J. Tao, V. N. Staroverov and G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.*, 2004, **120**, 6898–6911.
- 288 V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, J. Tao and J. P. Perdew, *J. Chem. Phys.*, 2003, **119**, 12129–12137.
- 289 X. Xu, Q. Zhang, R. P. Muller and W. A. Goddard, *J. Chem. Phys.*, 2005, **122**, 014105.
- 290 Y. Zhao, N. E. Schultz and D. G. Truhlar, *J. Chem. Theory Comput.*, 2006, **2**, 364–382.

- 291 D. G. Zhao, Y.; Schultz, N. E.; Truhlar, *J. Chem. Phys.*, 2005, 121103.
- 292 T. Yanai, D. P. Tew and N. C. Handy, *Chem. Phys. Lett.*, 2004, **393**, 51–57.
- 293 M.- Protocol, C. Cao, Y. Chen, Y. Wu and E. Deumens, *Int. J. Quantum Chem.*, 2011, **111**, 4020–4029.
- 294 R. D. Kobayashi, R.; Amos, *Chem. Phys. Lett.*, 2006, 106.
- 295 R. Li, J. Zheng and D. G. Truhlar, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 12697–12701.
- 296 D. W. Silverstein and L. Jensen, *J. Chem. Phys.*, , DOI:10.1063/1.3429883.
- 297 J. A. Frisch, M. J.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millan, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; R, *Gaussian 09, Revis. A.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT*.
- 298 A. E. Reed and F. Weinhold, 2017, 899–926.
- 299 F. Weinhold, *In The Encyclopedia of Computational Chemistry; Schleyer, P.v.R. Ed.; John Wiley & Sons: Chichester*, 1998.
- 300 S. Dapprich and G. Frenking, *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**, 9352–9362.
- 301 J. Chatt and L. A. Ducanson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, 2939–2947.
- 302 M. Ernzerhof and G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**, 5029–5036.
- 303 C. Adamo and V. Barone, *Chem. Phys. Lett.*, 1997, **274**, 242–250.
- 304 C. Adamo, G. E. Scuseria and V. Barone, *J. Chem. Phys.*, 1999, **111**, 2889–2899.
- 305 C. Adamo and V. Barone, *Theor. Chem. Acc.*, 2000, **105**, 169–172.
- 306 V. Vetere, C. Adamo and P. Maldivi, *Chem. Phys. Lett.*, 2000, **325**, 99–105.
- 307 J. A. Frisch, M. J.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millan, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; R, *Gaussian 09, Revis. A.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT*.
- 308 G. A. . Frisch, M.J.; Trucks, G.W.; Schlegel, H.B.; Scuseria, G.E.; Robb, M.A.; Cheeseman, J.R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson and H. . et al Nakatsuji, *Gaussian 16W, Revis.*

- 309 A. Allouche, *J. Comput. Chem.*, 2012, **32**, 174–182.
- 310 J. Tomasi, B. Mennucci and R. Cammi, *Chem. Rev.*, 2005, **105**, 2999–3093.
- 311 F. Weinhold, *Encycl. Comput. Chem.*
- 312 S. J. A. van Gisbergen, F. Kootstra, P. R. T. Schipper, O. V. Gritsenko, J. G. Snijders and E. J. Baerends, *Phys. Rev. A - At. Mol. Opt. Phys.*, 1998, **57**, 2556–2571.
- 313 C. Jamorski, M. E. Casida and D. R. Salahub, *J. Chem. Phys.*, 1996, **104**, 5134–5147.
- 314 R. Bauernschmitt and R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.*, 1996, **256**, 454–464.
- 315 A. D. Laurent and D. Jacquemin, *Int. J. Quantum Chem.*, 2013, **113**, 2019–2039.
- 316 C. Latouche, D. Skouteris, F. Palazzetti and V. Barone, *J. Chem. Theory Comput.*, 2015, **11**, 3281–3289.
- 317 P. Wu, R. Chaudret, X. Hu and W. Yang, *J. Chem. Theory Comput.*, 2013, **9**, 2226–2234.
- 318 T. Lu and F. Chen, *J. Comput. Chem.*, 2012, **33**, 580–592.
- 319 R. L. Martin, *J. Chem. Phys.*, 2003, **118**, 4775–4777.
- 320 T. B. Demissie, K. Ruud and J. H. Hansen, *Organometallics*, 2015, **34**, 4218–4228.
- 321 A. Lewis, J. A. Bumpus, D. G. Truhlar and C. J. Cramer, *J. Chem. Educ.*, 2007, **84**, 55455.
- 322 T. Nakajima, Y. Tamaki, K. Ueno, E. Kato, T. Nishikawa, K. Ohkubo, Y. Yamazaki, T. Morimoto and O. Ishitani, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 13818–13821.
- 323 J. A. G. Williams, A. Beeby, E. S. Davies, J. A. Weinstein and C. Wilson, *Inorg. Chem.*, 2003, **42**, 8609–8611.
- 324 D. J. Cárdenas, A. M. Echavarren and M. C. Ramírez De Arellano, *Organometallics*, 1999, **18**, 3337–3341.
- 325 K. A. Grice, *Coord. Chem. Rev.*, 2017, **336**, 78–95.
- 326 R. F. B. Richard F. W. Bader, *A Clarendon Press Publ.*
- 327 R. F. W. Bader, *J. Phys. Chem. A*, 1998, **102**, 7314–7323.
- 328 E. Espinosa, I. Alkorta, J. Elguero and E. Molins, *J. Chem. Phys.*, 2002, **117**, 5529–5542.
- 329 E. R. Johnson, S. Keinan, P. Mori-Sánchez, J. Contreras-García, A. J. Cohen and W. Yang,

- J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 6498–6506.
- 330 X. Yin and J. R. Moss, *Coord. Chem. Rev.*, 1999, **181**, 27–59.
- 331 H. Sheng and H. Frei, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 9959–9967.
- 332 A. Call, M. Cibian, K. Yamamoto, T. Nakazono, K. Yamauchi and K. Sakai, *ACS Catal.*, 2019, **9**, 4867–4874.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

6. ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ

- **DFT Insights on the Photocatalytic CO₂ to CO reduction by Re(I) complexes: The Crucial Role of Triethanolamine “Magic” Sacrificial Electron Donor**

A. C. Tsipis and A. Sarantou

Dalton Transactions, **50**, 14797 (2021)

- **Photocatalytic Reduction of CO₂ into CO with Cyclometalated Pt(II) Complexes of N[^]C[^]N Pincer Dipyritylbenzene Ligands: A DFT Study**

A. Tsipis and A. Sarantou

MDPI Molecules, **29**, 403 (2024)

- **Photocatalytic conversion of CO₂ to CO by Ru(II) and Os(II) octahedral complexes: A DFT/TDDFT study.**

A. C. Tsipis and A. A. Sarantou

Dalton Transactions, **53**, 6791 (2024)

ARTICLE

DFT Insights on the Photocatalytic CO₂ to CO reduction by Re(I) complexes: The Crucial Role of Triethanolamine "Magic" Sacrificial Electron Donor

Athanasios C. Tsipis and Antonia Sarantou

Received 00th January 20xx,
Accepted 00th January 20xx

DOI: 10.1039/x0xx00000x

The reaction mechanism for the photocatalytic reduction of CO₂ to CO catalyzed by the [Re(en)(CO)₃Cl] complex in the presence of triethanolamine, R₃N (R = CH₂CH₂OH) abbreviated as TEOA in DMF solution was studied in-depth with the aid of DFT computational protocols by calculating the geometric and free energy reaction profiles for several possible reaction pathways. The reaction pathways studied start with the "real" catalytic species [Re(en)(CO)₃], [Re(en)(CO)₃]⁺ and/or [Re(en)(CO)₃Cl]⁺ generated from the excited triplet T₁ state upon single and double reductive quenching by TEOA sacrificial electron donor or photodissociation of a CO ligand. The first step in all catalytic cycles investigated involves either the capture of CO₂ or the oxidized R₃NCH₂CH₂O[•] radical. In the latter case the CO₂ molecule is captured (inserted) by the Re-OCH₂CH₂NR₃ bond forming stable intermediates. Next successive protonations (TEOA acts also as proton donor) lead to the release of CO either from the energy consuming 2e⁻ reduction of [Re(en)(CO)₃]⁺ or [Re(en)(CO)₃Cl]⁺ complexes in the CO₂ capture pathways or from the released unstable diprotonated [R₃NCH₂CH₂OC(OH)(OH)]⁺ species regenerating TEOA and catalyst. The CO₂ insertion reaction pathway is the favorable pathway for the photocatalytic CO₂ → CO reduction catalyzed by [Re(en)(CO)₃Cl] complex in presence of TEOA manifesting its crucial role acting as electron and proton donor, capturing CO₂ and releasing CO.

Introduction

It is generally accepted that anthropogenic sources, such as for example the burning of fossil fuels, are mainly responsible for the rise of the atmospheric CO₂, which in turn accentuates the green house effect.¹ Many studies have been devoted on how to tackle this problem and there are continuous ongoing efforts not only to capture CO₂ but also to catalytically transform it to fine chemicals.² Among the various strategies to achieve this goal, the most challenging and very attractive one, is to convert CO₂ efficiently to useful compounds with solar light as an energy source.³ Many transition metal-based complexes (Ni, Fe, Re, Cr, Ir, Mo, etc.) have been studied extensively for the homogeneous electrocatalytic and photocatalytic reduction of carbon dioxide.^{4–15}

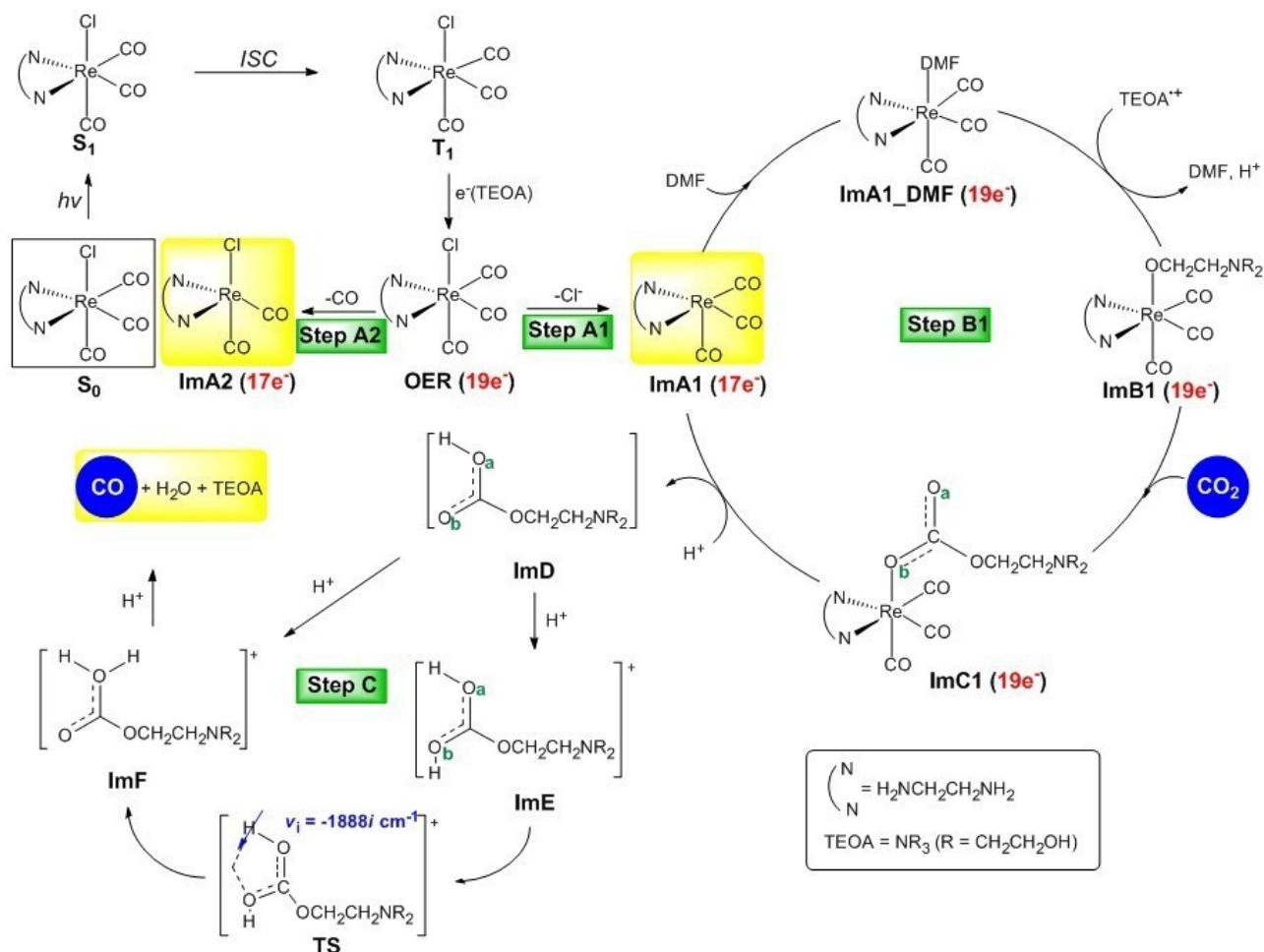
Apaydinet *et al.*⁷ reported a excellent comprehensive overview on homogeneous and heterogeneous CO₂ reduction catalyzed by

organic, organometallic and bioorganic systems. Mechanistic details for the CO₂ reduction processes undertaken by electrochemical, bioelectrochemical and photoelectrochemical approaches are thoroughly analyzed. In parallel to electrochemical CO₂ reduction a plethora of efforts were focused on the photocatalytic CO₂ reduction, which relied on systems comprising a light harvesting unit consisting of a photosensitizer, (PS) compound and two catalytic sites.^{8–14} In the oxidation site a donor provides the electron e⁻ to the PS after its excitation to the triplet excited state (³MLCT) which is subsequently reductively quenched by the reduction site and finally the e⁻ is transferred to CO₂. However, in many cases the PS acts not only as a photosensitizer but as a reduction site as well.

Among the mononuclear transition metal complexes developed so far for electro- and photocatalytic CO₂ reduction polypyridyl transition metal complexes constitute the class of molecular catalysts employed in the CO₂ reduction to CO. An excellent overview of the CO₂ reduction catalyzed by polypyridyl transition metal complexes was recently published by Fontecave's group,⁸ presenting and thoroughly analyzing the proposed catalytic cycles for the CO₂ reduction by Re(bpy)CO₃(X) investigated by both experimental and computational approaches. Generally mechanistic studies indicated that, initially a two electron reduction of the Re(bpy)CO₃(X) catalyst affords the anionic five-coordinated 17e⁻ [Re(bpy)(CO)₃]⁻ complex which captures CO₂ forming [Re(bpy)(CO)₃(CO₂)]⁻ intermediate, that upon protonation yields Re(bpy)(CO)₃(CO₂H) intermediate which upon second protonation and additional electron reduction is converted into [Re(bpy)(CO)₃]⁻.

A. C. Tsipis
Department of Chemistry
University of Ioannina, Ioannina
Ioannina 45110, Greece
E-mail: atsipis@uoi.gr

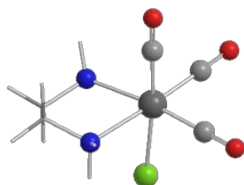
Electronic Supplementary Information (ESI) available: Reaction steps for the photocatalytic reduction of CO₂ to CO catalyzed by the [Re(en)(CO)₃Cl] catalyst starting with the [Re(en)(CO)₃Re] intermediate resulted upon one electron reduction of the T₁ state by TEOA (Figure S1). Cartesian coordinates of reactants, intermediates and products involved in the catalytic cycles (Table S1)



Σχήμα S1. Στάδια αντίδρασης για τη φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO₂ σε CO που καταλύεται από τον καταλύτη $[(en)(CO)_3ReCl]$ ξεκινώντας από το ενδιάμεσο $[(en)(CO)_3Re]$ το οποίο προέκυψε κατά την αναγωγή ενός ηλεκτρονίου της κατάστασης **T₁** από την TEOA και υπολογίστηκε στο επίπεδο wB97XD/Def2-TZVP σε διαλύτη DMF.

Πίνακας S1. Καρτεσιανές συντεταγμένες των αντιδρώντων, των ενδιαμέσων και των προϊόντων που συμμετέχουν στους προτεινόμενους καταλυτικούς κύκλους.

Στάδια αντιδράσεων A1 και A2: Φωτοφυσική κατάλυση του [(en)(CO)₃ReCl]



S₀ *fac*-[(en)(CO)₃ ReCl]

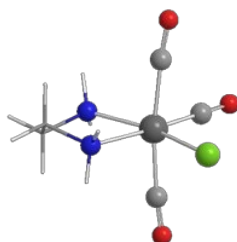
Re	0.208361000	0.016315000	-0.001900000
Cl	-0.609327000	-2.368473000	0.175484000
O	2.371441000	-0.286009000	2.146521000
O	0.997117000	2.956907000	-0.213332000
N	-1.559320000	0.189021000	-1.409133000
N	-1.535350000	0.396167000	1.374928000
C	1.557131000	-0.180577000	1.341016000
C	1.538803000	-0.378171000	-1.323282000
C	0.685594000	1.848264000	-0.133804000
O	2.341733000	-0.600876000	-2.115769000
C	-2.839124000	0.194467000	-0.664158000
C	-2.670473000	0.970647000	0.622245000
H	-1.556458000	-0.590140000	-2.058223000
H	-1.487964000	1.026907000	-1.974988000
H	-1.307365000	0.993292000	2.160735000
H	-1.806891000	-0.503088000	1.764104000
H	-3.089066000	-0.841521000	-0.437993000
H	-3.642818000	0.618661000	-1.265230000
H	-2.438760000	2.015297000	0.412298000
H	-3.590438000	0.936731000	1.206507000

Sum of electronic and zero-point Energies= -1069.219211

Sum of electronic and thermal Energies= -1069.205542

Sum of electronic and thermal Enthalpies= -1069.204598

Sum of electronic and thermal Free Energies= -1069.260989



S₀ mer-[(en)(CO)₃ ReCl]

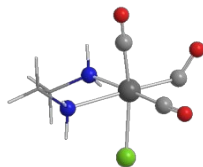
Re	-0.151356000	0.008487000	-0.052070000
O	-0.508319000	-3.052941000	-0.570046000
N	1.592158000	0.170490000	-1.417576000
N	1.632334000	-0.202266000	1.356649000
Cl	-1.529943000	-0.262435000	2.024448000
C	-1.509480000	0.192622000	-1.346184000
C	-0.314478000	-1.948091000	-0.354077000
O	-2.329956000	0.308729000	-2.161577000
C	2.832574000	0.437843000	-0.654074000
C	2.857188000	-0.448939000	0.570441000
O	-0.448893000	3.104740000	0.232177000
C	-0.276095000	1.977510000	0.156061000
H	1.458815000	0.901004000	-2.105979000
H	1.711040000	-0.682182000	-1.952533000
H	1.480629000	-0.952180000	2.021440000
H	1.747098000	0.636223000	1.915217000
H	2.820769000	1.487306000	-0.356775000
H	3.714628000	0.267453000	-1.271343000
H	2.858656000	-1.498113000	0.271584000
H	3.756734000	-0.262117000	1.157102000

Sum of electronic and zero-point Energies= -1069.180778

Sum of electronic and thermal Energies= -1069.166696

Sum of electronic and thermal Enthalpies= -1069.165752

Sum of electronic and thermal Free Energies= -1069.223736



T₁ *fac*-[(en)(CO)₃ReCl]

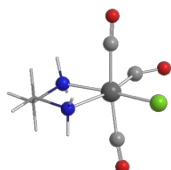
Re	-0.211338000	-0.024177000	0.016385000
Cl	0.649747000	-2.281372000	-0.396881000
O	-2.572118000	-0.351126000	-1.900858000
O	-1.024800000	2.942717000	-0.148593000
N	1.532188000	0.151574000	1.425132000
N	1.594505000	0.506534000	-1.357600000
C	-1.675168000	-0.236056000	-1.187148000
C	-1.457732000	-0.722395000	1.503405000
C	-0.697295000	1.844435000	-0.057256000
O	-2.175058000	-0.194162000	2.279805000
C	2.825387000	0.201577000	0.708815000
C	2.688537000	1.044891000	-0.534707000
H	1.534119000	-0.644986000	2.054933000
H	1.436877000	0.972135000	2.015973000
H	1.367226000	1.148816000	-2.108190000
H	1.879198000	-0.366371000	-1.793513000
H	3.084383000	-0.821998000	0.435044000
H	3.615324000	0.592531000	1.352719000
H	2.438836000	2.075393000	-0.272605000
H	3.635293000	1.060157000	-1.080451000

Sum of electronic and zero-point Energies= -1068.492190

Sum of electronic and thermal Energies= -1068.477418

Sum of electronic and thermal Enthalpies= -1068.476474

Sum of electronic and thermal Free Energies= -1068.536637



T₁ *mer*-[(en)(CO)₃ReCl]

Re	0.138210000	0.000956000	0.017909000
Cl	1.821030000	-0.094887000	-1.716178000
O	0.325935000	3.102745000	-0.215850000
O	0.447798000	-3.094095000	0.231159000
N	-1.606976000	0.056326000	1.383267000
N	-1.666472000	-0.128097000	-1.387458000
C	0.211132000	1.966757000	-0.129575000
C	1.238672000	0.160996000	1.790735000
C	0.290039000	-1.963405000	0.149816000
O	2.390014000	0.182073000	2.058323000

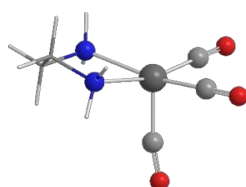
C	-2.853008000	0.380675000	0.663370000
C	-2.888626000	-0.417516000	-0.616873000
H	-1.432247000	0.738536000	2.115094000
H	-1.713312000	-0.832703000	1.862062000
H	-1.521350000	-0.842410000	-2.093023000
H	-1.779084000	0.743145000	-1.895352000
H	-2.843311000	1.450102000	0.442662000
H	-3.731083000	0.168094000	1.276492000
H	-2.897938000	-1.486258000	-0.392191000
H	-3.790064000	-0.185539000	-1.188444000

Sum of electronic and zero-point Energies= -1068.481290

Sum of electronic and thermal Energies= -1068.466484

Sum of electronic and thermal Enthalpies= -1068.465540

Sum of electronic and thermal Free Energies= -1068.52591



ImA₁

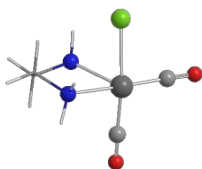
Re	0.158956000	0.011932000	-0.135398000
O	2.299230000	-2.027320000	-0.952396000
O	0.976139000	-0.294440000	2.784028000
N	-1.645520000	1.413721000	-0.037053000
N	-1.638139000	-1.380275000	-0.289993000
C	1.481820000	-1.255648000	-0.653447000
C	1.466058000	1.375745000	-0.371148000
C	0.544161000	-0.178943000	1.706216000
O	2.267334000	2.208907000	-0.497280000
C	-2.888485000	0.699124000	-0.397270000
C	-2.852811000	-0.693133000	0.191401000
H	-1.532283000	2.220250000	-0.639046000
H	-1.727025000	1.781256000	0.903918000
H	-1.492241000	-2.232007000	0.238005000
H	-1.774840000	-1.671510000	-1.252428000
H	-2.933064000	0.638537000	-1.485592000
H	-3.771589000	1.236757000	-0.050769000
H	-2.794851000	-0.640871000	1.279406000
H	-3.756248000	-1.241455000	-0.078663000

Sum of electronic and zero-point Energies= -608.895072

Sum of electronic and thermal Energies= -608.882676

Sum of electronic and thermal Enthalpies= -608.881731

Sum of electronic and thermal Free Energies= -608.936450



ImA₂

Re	0.332364000	-0.030136000	-0.167910000
Cl	-0.831092000	-2.325647000	-0.386872000
O	3.000458000	-0.995445000	0.935816000
O	1.670709000	2.675225000	-0.494420000
N	-1.685343000	0.663686000	-1.081291000
N	-1.096843000	0.250316000	1.635628000
C	1.957207000	-0.634354000	0.506231000
C	1.140375000	1.620732000	-0.361164000
C	-2.770574000	0.633181000	-0.082294000
C	-2.240691000	1.095158000	1.258426000
H	-1.928108000	0.066769000	-1.863116000
H	-1.585548000	1.599926000	-1.454186000
H	-0.619759000	0.642252000	2.435817000
H	-1.425288000	-0.670857000	1.908852000
H	-3.110326000	-0.399804000	-0.001014000
H	-3.618965000	1.248342000	-0.386946000
H	-1.884736000	2.124047000	1.187345000
H	-3.037972000	1.060964000	2.004590000

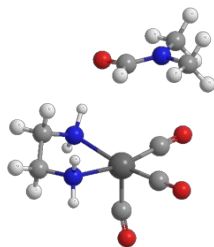
Sum of electronic and zero-point Energies= -955.914303

Sum of electronic and thermal Energies= -955.902111

Sum of electronic and thermal Enthalpies= -955.901167

Sum of electronic and thermal Free Energies= -955.955586

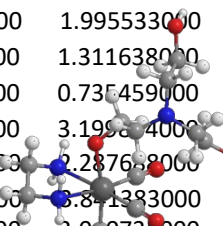
Στάδιο αντίδρασης B1



ImA₁_ DMF

Re	0.748054000	-0.234865000	-0.013510000
C	2.078341000	-0.872818000	1.169574000
O	2.812881000	-1.447216000	1.871414000
C	-0.631736000	-1.151068000	0.921854000

O	-1.462932000	-1.724161000	1.498978000
C	0.854715000	-1.744748000	-1.167477000
O	0.923868000	-2.679283000	-1.858195000
N	0.328422000	1.842602000	0.834707000
N	2.044453000	1.151970000	-1.268947000
C	2.225022000	2.444904000	-0.579289000
C	0.886133000	2.892889000	-0.039090000
C	-2.674970000	1.164543000	-0.412059000
O	-2.569152000	2.059565000	0.424907000
N	-3.512138000	0.129113000	-0.341968000
C	-4.383008000	-0.063404000	0.797194000
C	-3.489138000	-0.919778000	-1.336885000
H	0.725136000	1.923119000	1.763009000
H	-0.677680000	1.995533000	0.924472000
H	1.614328000	1.311638000	-2.173923000
H	2.946976000	0.735459000	-1.462896000
H	2.640038000	3.195840000	-1.248464000
H	2.927186000	2.287680000	0.240560000
H	0.986947000	3.841383000	0.489864000
H	0.185296000	3.000735000	-0.863212000
H	-5.416116000	-0.109840000	0.461606000
H	-4.302336000	0.796100000	1.456445000
H	-4.091812000	-0.964578000	1.340378000
H	-4.481561000	-1.052420000	-1.771520000
H	-3.173398000	-1.861074000	-0.881332000
H	-2.786972000	-0.663019000	-2.128144000
H	-2.054757000	1.154181000	-1.319921000



Sum of electronic and zero-point Energies= -857.343294

Sum of electronic and thermal Energies= -857.323375

Sum of electronic and thermal Enthalpies= -857.322431

Sum of electronic and thermal Free Energies= -857.394906

ImB₁

Re	-1.424005000	0.133732000	0.080212000
N	-2.420572000	-1.543479000	1.252262000
N	-2.258725000	-1.219430000	-1.512414000
C	-3.273663000	-2.135361000	-0.957504000
C	-2.763115000	-2.672500000	0.360986000
C	-2.947124000	1.290998000	0.174579000
O	-3.856112000	2.003844000	0.231390000

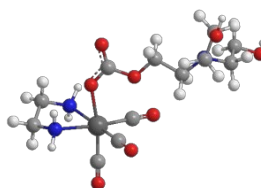
C	-0.691006000	1.091398000	1.561529000
O	-0.262300000	1.686370000	2.452543000
C	-0.650694000	1.442174000	-1.066648000
O	-0.220586000	2.263245000	-1.757122000
N	3.393452000	-0.323988000	-1.142982000
C	1.362315000	-1.200752000	0.126451000
C	2.038714000	-0.819545000	-1.201503000
O	-0.001281000	-1.396035000	-0.028396000
C	4.721592000	-1.165161000	0.834024000
C	4.431651000	-1.198070000	-0.664896000
O	5.720108000	-2.139368000	1.092974000
C	3.002665000	1.793701000	0.175872000
C	3.587395000	1.100362000	-1.052761000
O	3.338036000	3.168738000	0.085115000
H	-3.247083000	-1.226571000	1.745600000
H	-1.766291000	-1.863054000	1.956956000
H	-1.433532000	-1.748065000	-1.787566000
H	-2.617413000	-0.756497000	-2.338064000
H	-3.485357000	-2.957851000	-1.642088000
H	-4.193988000	-1.568832000	-0.810602000
H	-3.502103000	-3.329891000	0.818819000
H	-1.848790000	-3.239451000	0.193419000
H	1.590823000	-0.426694000	0.875490000
H	1.825959000	-2.128651000	0.497222000
H	1.999846000	-1.697428000	-1.858879000
H	1.426610000	-0.049178000	-1.677827000
H	3.809685000	-1.377787000	1.401975000
H	5.075574000	-0.168507000	1.121495000
H	5.370358000	-0.969552000	-1.184212000
H	4.162113000	-2.223415000	-0.935350000
H	5.960518000	-2.093584000	2.019553000
H	3.405225000	1.351789000	1.094424000
H	1.915472000	1.664643000	0.190694000
H	3.148038000	1.584828000	-1.933761000
H	4.661732000	1.304231000	-1.082278000
H	2.888610000	3.640051000	0.788207000

Sum of electronic and zero-point Energies= -1126.264287

Sum of electronic and thermal Energies= -1126.238910

Sum of electronic and thermal Enthalpies= -1126.237965

Sum of electronic and thermal Free Energies= -1126.322045



ImC₁

Re	2.129407000	0.232448000	0.201639000
N	3.345725000	0.095916000	-1.702551000
N	3.515200000	-1.499091000	0.582754000
C	4.646266000	-1.480421000	-0.368702000
C	4.111384000	-1.170551000	-1.748339000
C	3.225998000	1.539921000	1.036130000
O	3.880283000	2.340850000	1.550675000
C	0.958504000	1.645166000	-0.345490000
O	0.262242000	2.505880000	-0.658681000
C	1.120985000	0.131920000	1.822364000
O	0.512460000	0.086706000	2.798378000
N	-4.450867000	0.030567000	0.031626000
C	-2.309111000	-0.937538000	-0.648769000
C	-3.006235000	0.171164000	0.115936000
O	-0.913030000	-0.750564000	-0.463719000
C	-6.192613000	-1.648493000	0.443553000
C	-4.985837000	-0.915955000	0.998622000
O	-6.707721000	-2.482006000	1.467264000
C	-5.184367000	1.935522000	-1.334098000
C	-5.144124000	1.309536000	0.047135000
O	-5.798821000	3.207289000	-1.218714000
C	-0.081330000	-1.653064000	-1.036339000
O	1.154204000	-1.391657000	-0.839480000
O	-0.516613000	-2.604585000	-1.666608000
H	3.977893000	0.883409000	-1.790675000
H	2.727936000	0.140953000	-2.505210000
H	2.959962000	-2.336872000	0.430302000
H	3.863956000	-1.549515000	1.532211000
H	5.175062000	-2.433987000	-0.373982000
H	5.342547000	-0.705809000	-0.045675000
H	4.925227000	-1.113541000	-2.470724000
H	3.424513000	-1.955169000	-2.062214000
H	-2.561521000	-0.879438000	-1.709429000
H	-2.604043000	-1.923601000	-0.284014000
H	-2.655148000	0.180057000	1.158751000
H	-2.711928000	1.125740000	-0.322148000
H	-5.882126000	-2.236019000	-0.427373000
H	-6.950670000	-0.930252000	0.110295000
H	-5.257657000	-0.422269000	1.943831000
H	-4.220047000	-1.655025000	1.239574000
H	-7.460562000	-2.962615000	1.119826000
H	-5.751307000	1.281009000	-2.005115000
H	-4.169688000	2.031026000	-1.737429000
H	-4.683147000	2.013949000	0.756183000
H	-6.171602000	1.154997000	0.380368000
H	-5.834731000	3.609050000	-2.088040000

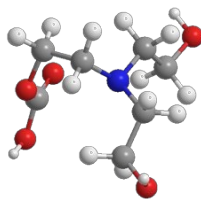
Sum of electronic and zero-point Energies= -1314.879498

Sum of electronic and thermal Energies= -1314.851139

Sum of electronic and thermal Enthalpies= -1314.850194

Sum of electronic and thermal Free Energies= -1314.944089

Στάδιο αντίδρασης C



ImD

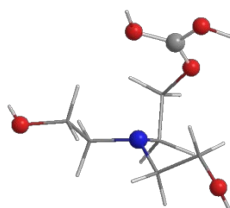
N	0.672418000	0.197032000	0.609081000
C	-1.442328000	-0.502905000	1.674639000
C	0.068829000	-0.444756000	1.763702000
O	-1.819164000	-1.281917000	0.530913000
C	0.599317000	2.275431000	-0.713695000
C	0.629665000	1.647918000	0.673464000
O	0.609190000	3.691261000	-0.653896000
C	1.889558000	-1.578905000	-0.574761000
C	1.990307000	-0.335088000	0.298078000
O	3.158302000	-2.141577000	-0.854712000
C	-2.197880000	-0.632157000	-0.564470000
O	-2.462916000	0.534502000	-0.656387000
O	-2.292602000	-1.463308000	-1.599432000
H	-1.894284000	0.484026000	1.595852000
H	-1.854501000	-1.016740000	2.541098000
H	0.340093000	0.053840000	2.707181000
H	0.440612000	-1.468048000	1.830617000
H	-0.278695000	1.903419000	-1.249747000
H	1.485523000	1.993447000	-1.284221000
H	1.474535000	2.059467000	1.247502000
H	-0.282740000	1.946526000	1.194756000
H	-0.221574000	3.983785000	-0.273231000
H	1.449863000	-1.305962000	-1.534966000
H	1.228200000	-2.318376000	-0.108983000
H	2.559196000	-0.567046000	1.212619000
H	2.567515000	0.415356000	-0.242901000
H	3.526671000	-2.483881000	-0.037490000
H	-2.014629000	-2.347952000	-1.335271000

Sum of electronic and zero-point Energies= -706.489917

Sum of electronic and thermal Energies= -706.475021

Sum of electronic and thermal Enthalpies= -706.474077

Sum of electronic and thermal Free Energies= -706.533973



ImE

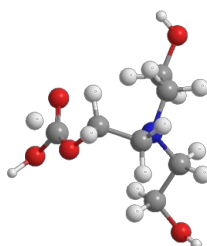
N	-0.615605000	0.267098000	0.615805000
C	1.277420000	-0.839188000	1.725561000
C	0.196561000	0.212206000	1.819183000
O	2.162758000	-0.455160000	0.616203000
C	-2.190400000	-1.070100000	-0.756801000
C	-1.703699000	-0.703852000	0.639344000
O	-3.282320000	-1.964698000	-0.711098000
C	-0.014325000	2.382244000	-0.492401000
C	-1.061415000	1.625207000	0.313450000
O	-0.409839000	3.707523000	-0.774295000
C	2.008170000	-0.921224000	-0.547000000
O	1.287282000	-1.955046000	-0.767398000
O	2.634342000	-0.389248000	-1.531796000
H	0.902418000	-1.841821000	1.539403000
H	1.926952000	-0.839035000	2.594866000
H	-0.393803000	0.000306000	2.721299000
H	0.677831000	1.177400000	1.978004000
H	-1.358583000	-1.483953000	-1.335950000
H	-2.549493000	-0.187345000	-1.286255000
H	-2.552859000	-0.344261000	1.238461000
H	-1.342913000	-1.617219000	1.119879000
H	-2.984295000	-2.799822000	-0.344530000
H	0.117065000	1.886609000	-1.455508000
H	0.953329000	2.362924000	0.024479000
H	-1.304232000	2.179195000	1.232159000
H	-1.977786000	1.583820000	-0.273803000
H	-0.434331000	4.205414000	0.045482000
H	1.281122000	-2.206654000	-1.703538000
H	3.137153000	0.396018000	-1.266029000

Sum of electronic and zero-point Energies= -706.872675

Sum of electronic and thermal Energies= -706.858013

Sum of electronic and thermal Enthalpies= -706.857069

Sum of electronic and thermal Free Energies= -706.914885



TS

N	0.706667000	-0.100109000	0.613245000
C	-1.393917000	0.293110000	1.824175000
C	-0.032900000	-0.359868000	1.835482000
O	-2.150060000	-0.286978000	0.692929000
C	1.664974000	1.729330000	-0.754025000
C	1.405975000	1.178587000	0.642555000
O	2.387947000	2.944596000	-0.708232000
C	0.796445000	-2.267683000	-0.553729000

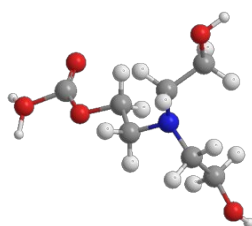
C	1.565268000	-1.220362000	0.240253000
O	1.607533000	-3.372898000	-0.899339000
C	-2.167287000	0.338009000	-0.389628000
O	-1.838505000	1.455622000	-0.779046000
O	-2.693547000	-0.274496000	-1.520856000
H	-1.366466000	1.371313000	1.685127000
H	-1.984822000	0.038266000	2.697544000
H	0.491049000	-0.008297000	2.735455000
H	-0.174283000	-1.434101000	1.953524000
H	0.712335000	1.850929000	-1.277816000
H	2.276850000	1.039272000	-1.335747000
H	2.356469000	1.107581000	1.191549000
H	0.785908000	1.902385000	1.177677000
H	1.828481000	3.619405000	-0.317935000
H	0.455198000	-1.824823000	-1.490501000
H	-0.092006000	-2.593656000	-0.000444000
H	2.025609000	-1.683551000	1.125712000
H	2.383714000	-0.856880000	-0.379953000
H	1.828411000	-3.853452000	-0.098660000
H	-2.450390000	0.867745000	-1.848658000
H	-3.561014000	-0.714883000	-1.463719000

Sum of electronic and zero-point Energies= -706.806207

Sum of electronic and thermal Energies= -706.791254

Sum of electronic and thermal Enthalpies= -706.790309

Sum of electronic and thermal Free Energies= -706.849348



ImF

N	-1.179152000	-0.019394000	-0.244691000
C	1.173200000	0.015479000	0.229274000
C	0.110935000	-0.452052000	-0.741465000
O	2.480615000	-0.349208000	-0.350504000
C	-2.315104000	2.045565000	0.443712000
C	-1.528803000	1.336675000	-0.643044000
O	-2.658152000	3.329094000	-0.042229000
C	-2.261827000	-2.055945000	0.602398000
C	-2.241504000	-0.988143000	-0.475102000
O	-3.251217000	-3.003519000	0.250699000
C	3.511832000	0.064142000	0.269806000
O	4.672547000	-0.412169000	-0.552331000
O	3.758264000	0.692081000	1.223686000
H	1.090709000	-0.485434000	1.191197000
H	1.170665000	1.095423000	0.365902000
H	0.326720000	-0.071142000	-1.748663000
H	0.138923000	-1.540521000	-0.793902000

H	-1.695314000	2.112070000	1.345064000
H	-3.213095000	1.469965000	0.696436000
H	-2.101714000	1.348794000	-1.580822000
H	-0.615845000	1.906426000	-0.826857000
H	-3.172936000	3.784111000	0.625744000
H	-2.483173000	-1.584562000	1.566195000
H	-1.276953000	-2.533063000	0.682105000
H	-2.152001000	-1.463144000	-1.462480000
H	-3.200592000	-0.469540000	-0.461593000
H	-3.317304000	-3.655331000	0.949926000
H	4.530860000	-1.193434000	-1.115506000
H	5.516282000	-0.429422000	-0.067957000

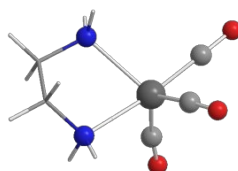
Sum of electronic and zero-point Energies= -706.831578

Sum of electronic and thermal Energies= -706.815558

Sum of electronic and thermal Enthalpies= -706.814613

Sum of electronic and thermal Free Energies= -706.876913

Στάδιο αντίδρασης B1'



ImA₁'

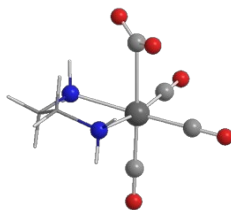
Re	0.224533000	0.006393000	0.028052000
O	2.722831000	-0.212222000	-1.721922000
O	1.139057000	-2.515907000	1.563485000
N	-1.802806000	0.159109000	1.146279000
N	-1.425748000	-0.236076000	-1.606263000
C	1.764185000	-0.127052000	-1.043174000
C	0.713357000	1.783634000	0.525496000
C	0.706762000	-1.602667000	0.937090000
O	1.141963000	2.822359000	0.915794000
C	-2.912740000	0.396424000	0.208391000
C	-2.738857000	-0.499786000	-0.997278000
H	-1.774128000	0.899253000	1.835104000
H	-1.971972000	-0.696062000	1.661500000
H	-1.185291000	-0.983386000	-2.243321000
H	-1.472868000	0.606916000	-2.164547000
H	-2.867227000	1.442111000	-0.101159000
H	-3.884570000	0.220882000	0.674472000
H	-2.755072000	-1.545286000	-0.683580000
H	-3.556024000	-0.342310000	-1.704471000

Sum of electronic and zero-point Energies= -608.990349

Sum of electronic and thermal Energies= -608.977868

Sum of electronic and thermal Enthalpies= -608.976924

Sum of electronic and thermal Free Energies= -609.031379



ImB₁'

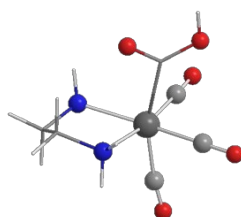
Re	-0.268650000	-0.071464000	-0.005398000
O	-2.140131000	0.881746000	2.226946000
O	-1.923356000	-2.635948000	-0.185056000
N	1.357613000	-0.660727000	-1.456615000
N	1.343957000	-0.904473000	1.321414000
C	-1.438759000	0.523937000	1.388729000
C	-1.451845000	0.732349000	-1.282985000
C	-1.283448000	-1.680074000	-0.119227000
O	-2.163273000	1.211705000	-2.048076000
C	2.625262000	-0.945123000	-0.745437000
C	2.322253000	-1.687019000	0.536547000
C	1.154526000	1.944104000	0.145303000
O	1.259176000	2.450758000	-0.953281000
O	1.564828000	2.088111000	1.281692000
H	1.506683000	0.090856000	-2.121877000
H	1.083222000	-1.469268000	-2.003413000
H	0.978090000	-1.472977000	2.075573000
H	1.803039000	-0.108605000	1.759770000
H	3.101461000	0.009885000	-0.520655000
H	3.306443000	-1.521717000	-1.370330000
H	1.874225000	-2.655875000	0.314751000
H	3.238743000	-1.856128000	1.102031000

Sum of electronic and zero-point Energies= -797.502319

Sum of electronic and thermal Energies= -797.486529

Sum of electronic and thermal Enthalpies= -797.485584

Sum of electronic and thermal Free Energies= -797.548340



ImC₁'

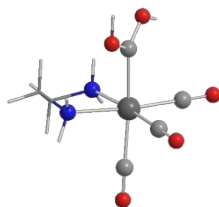
Re	-0.076258000	-0.174709000	-0.008232000
O	-2.135446000	-0.273238000	2.295364000
O	-0.566507000	-3.262785000	-0.087293000
N	1.655645000	0.058799000	-1.400146000
N	1.656451000	-0.004008000	1.381299000
C	-1.390985000	-0.246880000	1.436040000
C	-1.397423000	-0.156267000	-1.448814000
C	-0.297546000	-2.160053000	-0.061349000
O	-2.146297000	-0.129400000	-2.304356000
C	2.878460000	0.471762000	-0.663813000
C	2.926746000	-0.257596000	0.657034000
C	-0.526799000	1.927003000	0.072693000
O	-1.744414000	2.446667000	0.067692000
O	0.482161000	2.598246000	0.124456000
H	1.463631000	0.735381000	-2.131856000
H	1.834273000	-0.814066000	-1.887714000
H	1.597147000	-0.614657000	2.188852000

Sum of electronic and zero-point Energies= -797.918245

Sum of electronic and thermal Energies= -797.902235

Sum of electronic and thermal Enthalpies= -797.901291

Sum of electronic and thermal Free Energies= -797.96365



ImD₁'

Re	0.166841000	0.148064000	0.037253000
O	2.543799000	-0.225990000	2.024185000
O	0.389121000	3.324657000	-0.145185000
N	-1.586870000	0.230993000	-1.314239000
N	-1.525166000	0.250331000	1.471935000
C	1.674401000	-0.079302000	1.318050000
C	1.623047000	0.167931000	-1.318491000
C	0.289737000	2.209756000	-0.056619000
O	2.460516000	0.194339000	-2.075716000
C	-2.845521000	-0.012525000	-0.558427000
C	-2.763501000	0.691856000	0.773716000
C	-0.049821000	-1.994390000	-0.099707000
O	-0.357749000	-2.459627000	-1.262996000
O	0.088089000	-2.924102000	0.783830000
H	-1.504859000	-0.466644000	-2.050698000
H	-1.654968000	1.115457000	-1.809206000
H	-1.331367000	0.888285000	2.240005000
H	-1.704735000	-0.639979000	1.927208000
H	-2.948432000	-1.088000000	-0.417015000
H	-3.703355000	0.336961000	-1.128855000

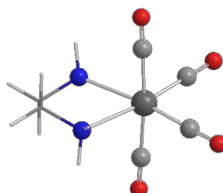
H	-2.707189000	1.771125000	0.638404000
H	-3.639665000	0.470668000	1.380100000
H	-0.423456000	-3.430707000	-1.284517000
H	0.328911000	-2.605440000	1.662649000

Sum of electronic and zero-point Energies= -798.304534

Sum of electronic and thermal Energies= -798.288571

Sum of electronic and thermal Enthalpies= -798.287627

Sum of electronic and thermal Free Energies= -798.349428



ImE₁'

Re	0.167825000	0.003798000	0.005492000
C	0.066428000	2.036080000	-0.103437000
O	2.286468000	-0.036076000	-2.349674000
N	-1.532656000	0.011592000	1.404827000
N	-1.534875000	-0.140479000	-1.386954000
C	1.542763000	-0.021799000	-1.511065000
C	1.614976000	0.142485000	1.445072000
O	2.406996000	0.207911000	2.235870000
C	-2.796637000	0.299939000	0.662513000
C	-2.787223000	-0.464251000	-0.638203000
C	0.263716000	-2.027208000	0.132696000

O	0.342386000	-3.144775000	0.207510000
O	0.033216000	3.156790000	-0.162188000
H	-1.431169000	0.703454000	2.144262000
H	-1.634104000	-0.874464000	1.893611000
H	-1.397116000	-0.845512000	-2.107238000
H	-1.672059000	0.726385000	-1.899269000
H	-2.844759000	1.373993000	0.487854000
H	-3.654595000	0.016976000	1.268802000
H	-2.800791000	-1.538641000	-0.462315000
H	-3.656232000	-0.207119000	-1.240328000

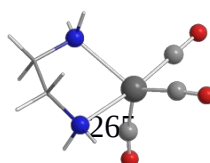
Sum of electronic and zero-point Energies= -721.864828

Sum of electronic and thermal Energies= -721.850165

Sum of electronic and thermal Enthalpies= -721.849221

Sum of electronic and thermal Free Energies= -721.908120

Στάδιο αντίδρασης B1''



”
ImA₁”

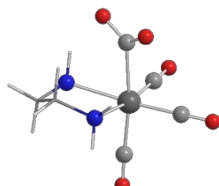
Re	0.224533000	0.006393000	0.028052000
O	2.722831000	-0.212222000	-1.721922000
O	1.139057000	-2.515907000	1.563485000
N	-1.802806000	0.159109000	1.146279000
N	-1.425748000	-0.236076000	-1.606263000
C	1.764185000	-0.127052000	-1.043174000
C	0.713357000	1.783634000	0.525496000
C	0.706762000	-1.602667000	0.937090000
O	1.141963000	2.822359000	0.915794000
C	-2.912740000	0.396424000	0.208391000
C	-2.738857000	-0.499786000	-0.997278000
H	-1.774128000	0.899253000	1.835104000
H	-1.971972000	-0.696062000	1.661500000
H	-1.185291000	-0.983386000	-2.243321000
H	-1.472868000	0.606916000	-2.164547000
H	-2.867227000	1.442111000	-0.101159000
H	-3.884570000	0.220882000	0.674472000
H	-2.755072000	-1.545286000	-0.683580000
H	-3.556024000	-0.342310000	-1.704471000

Sum of electronic and zero-point Energies= -608.990349

Sum of electronic and thermal Energies= -608.977868

Sum of electronic and thermal Enthalpies= -608.976924

Sum of electronic and thermal Free Energies= -609.031379



”
ImB₁”

Re	-0.283645000	-0.067616000	-0.001865000
O	-2.143278000	0.862189000	2.243709000
O	-1.787153000	-2.784363000	-0.176320000
N	1.352405000	-0.593937000	-1.490494000
N	1.396697000	-0.813569000	1.288528000
C	-1.439363000	0.502914000	1.395007000
C	-1.499501000	0.723162000	-1.239752000
C	-1.200594000	-1.789020000	-0.124192000
O	-2.238242000	1.212925000	-1.985660000
C	2.638756000	-0.828547000	-0.799627000
C	2.392113000	-1.559289000	0.503466000
C	1.018064000	1.760040000	0.139758000
O	1.103378000	2.556612000	-0.835332000
O	1.738301000	1.899670000	1.185891000
H	1.447237000	0.202389000	-2.110927000
H	1.115258000	-1.392713000	-2.065786000
H	1.121219000	-1.346811000	2.102265000
H	1.768198000	0.102626000	1.591029000
H	3.079416000	0.146031000	-0.592490000
H	3.328744000	-1.391932000	-1.428603000
H	1.995729000	-2.556907000	0.305271000

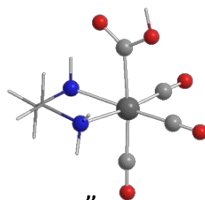
H 3.332963000 -1.670738000 1.046641000

Sum of electronic and zero-point Energies= -797.642158

Sum of electronic and thermal Energies= -797.626943

Sum of electronic and thermal Enthalpies= -797.625999

Sum of electronic and thermal Free Energies= -797.686314



ImC1

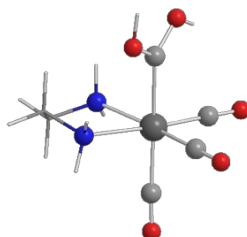
Re	-0.241495000	-0.115202000	0.003449000
O	-2.201033000	0.544905000	2.261648000
O	-1.360050000	-3.011817000	-0.059565000
N	1.406476000	-0.550112000	-1.508035000
N	1.546727000	-0.602271000	1.278598000
C	-1.461992000	0.294362000	1.411894000
C	-1.582550000	0.417762000	-1.251295000
C	-0.918538000	-1.950458000	-0.045361000
O	-2.391802000	0.739057000	-2.007575000
C	2.727343000	-0.607738000	-0.842795000
C	2.584015000	-1.299455000	0.494673000
C	0.672545000	1.896131000	0.145445000
O	0.130105000	2.898423000	-0.596748000
O	1.630276000	2.196286000	0.852001000
H	1.429107000	0.149728000	-2.240361000
H	1.225780000	-1.429895000	-1.977637000
H	1.335493000	-1.127156000	2.117720000
H	1.892589000	0.316836000	1.562740000
H	3.066108000	0.416694000	-0.691439000
H	3.459352000	-1.123341000	-1.464199000
H	2.267803000	-2.334231000	0.355838000
H	3.541524000	-1.303741000	1.017301000
H	0.637027000	3.703507000	-0.406020000

Sum of electronic and zero-point Energies= -798.122886

Sum of electronic and thermal Energies= -798.107366

Sum of electronic and thermal Enthalpies= -798.106422

Sum of electronic and thermal Free Energies= -798.167368



ImD₁"

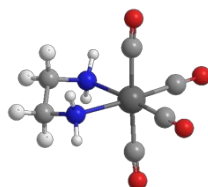
Re	0.221711000	0.109323000	-0.008291000
O	2.496044000	-0.293656000	2.007857000
O	1.257568000	3.027997000	-0.361523000
N	-1.609042000	0.440155000	-1.300258000
N	-1.371124000	0.745189000	1.475631000
C	1.641338000	-0.150582000	1.251657000
C	1.413722000	-0.427659000	-1.420308000
C	0.846906000	1.972585000	-0.223646000
O	2.122942000	-0.745811000	-2.263656000
C	-2.827780000	0.574545000	-0.469323000
C	-2.503552000	1.383155000	0.764942000
C	-0.487898000	-1.925102000	0.130889000
O	-1.229571000	-2.431499000	-0.808472000
O	-0.246885000	-2.809939000	1.056189000
H	-1.736930000	-0.322459000	-1.957068000
H	-1.494976000	1.272383000	-1.868158000
H	-0.997909000	1.392069000	2.160884000
H	-1.717256000	-0.040722000	2.016008000
H	-3.152271000	-0.427827000	-0.188673000
H	-3.634963000	1.043433000	-1.030948000
H	-2.197608000	2.392023000	0.487323000
H	-3.378108000	1.458955000	1.410376000
H	-1.455683000	-3.362086000	-0.642505000
H	0.301332000	-2.440825000	1.758521000

Sum of electronic and zero-point Energies= -798.540894

Sum of electronic and thermal Energies= -798.525249

Sum of electronic and thermal Enthalpies= -798.524305

Sum of electronic and thermal Free Energies= -798.584925



ImE₁"

Re	0.167806000	-0.000005000	0.000000000
C	1.539626000	-0.075982000	1.369632000
C	1.539673000	0.075859000	-1.369590000
O	2.341395000	-0.118167000	2.180534000
O	2.341510000	0.117980000	-2.180430000
C	0.221752000	-2.011796000	-0.115574000
O	0.316931000	-3.137347000	-0.183255000
C	0.221921000	2.011774000	0.115509000
O	0.317328000	3.137308000	0.183160000
N	-1.607746000	-0.083421000	1.398590000
N	-1.607746000	0.083547000	-1.398590000
C	-2.847090000	-0.391775000	0.645526000
C	-2.847059000	0.392010000	-0.645519000

H	-1.726358000	0.798820000	1.885779000
H	-1.480623000	-0.772388000	2.131921000
H	-1.726432000	-0.798691000	-1.885767000
H	-1.480586000	0.772495000	-2.131933000
H	-3.731179000	-0.154430000	1.236190000
H	-2.855508000	-1.462423000	0.439361000
H	-3.731171000	0.154747000	-1.236182000
H	-2.855374000	1.462658000	-0.439351000

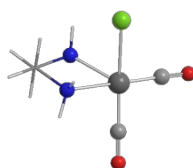
Sum of electronic and zero-point Energies= -722.132684

Sum of electronic and thermal Energies= -722.118461

Sum of electronic and thermal Enthalpies= -722.117517

Sum of electronic and thermal Free Energies= -722.174977

Στάδιο αντίδρασης A2



ImA₂

Re	0.332364000	-0.030136000	-0.167910000
Cl	-0.831092000	-2.325647000	-0.386872000
O	3.000458000	-0.995445000	0.935816000
O	1.670709000	2.675225000	-0.494420000
N	-1.685343000	0.663686000	-1.081291000
N	-1.096843000	0.250316000	1.635628000
C	1.957207000	-0.634354000	0.506231000
C	1.140375000	1.620732000	-0.361164000
C	-2.770574000	0.633181000	-0.082294000
C	-2.240691000	1.095158000	1.258426000
H	-1.928108000	0.066769000	-1.863116000
H	-1.585548000	1.599926000	-1.454186000
H	-0.619759000	0.642252000	2.435817000
H	-1.425288000	-0.670857000	1.908852000
H	-3.110326000	-0.399804000	-0.001014000
H	-3.618965000	1.248342000	-0.386946000
H	-1.884736000	2.124047000	1.187345000
H	-3.037972000	1.060964000	2.004590000

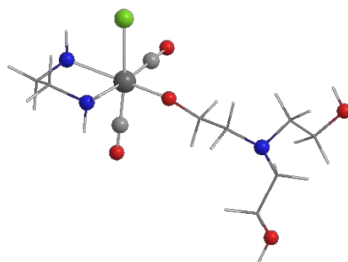
Sum of electronic and zero-point Energies= -955.914303

Sum of electronic and thermal Energies= -955.902111

Sum of electronic and thermal Enthalpies= -955.901167

Sum of electronic and thermal Free Energies= -955.955586

Στάδιο αντίδρασης B2'



ImB₂'

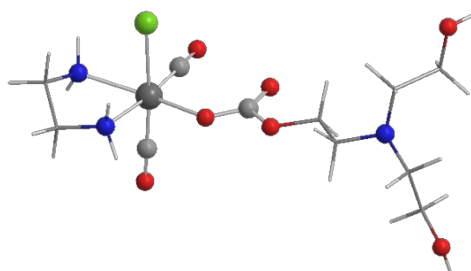
Re	1.621656000	-0.178439000	-0.141466000
O	1.088515000	0.580606000	-3.019059000
N	3.839216000	-0.133268000	-0.383457000
N	2.200348000	1.935205000	0.558032000
C	1.284848000	0.296284000	-1.887866000
C	1.347623000	-1.936807000	-0.675092000
Cl	2.348567000	-0.761970000	2.330848000
O	1.207197000	-3.048599000	-1.045464000
C	4.328731000	1.258769000	-0.424928000
C	3.664239000	2.049969000	0.683610000
N	-3.869680000	0.163393000	0.299530000
C	-5.075677000	-1.858293000	-0.420401000
C	-4.282365000	-1.175594000	0.685027000
O	-5.570857000	-3.125805000	-0.025232000
C	-4.842337000	2.266447000	-0.508431000
C	-4.907827000	1.155465000	0.522380000
O	-5.816636000	3.239616000	-0.169364000
C	-1.402696000	0.010543000	0.065504000
C	-2.583071000	0.543741000	0.871756000
O	-0.213924000	0.303813000	0.694711000
H	4.160198000	-0.633248000	-1.201804000
H	4.233520000	-0.606098000	0.425334000
H	1.750543000	2.119842000	1.447029000
H	1.846043000	2.622351000	-0.096077000
H	5.414581000	1.304568000	-0.319460000
H	4.061353000	1.674064000	-1.397424000
H	3.943348000	1.626581000	1.648457000
H	3.996314000	3.088890000	0.656991000
H	-4.446717000	-1.938523000	-1.313934000
H	-5.950657000	-1.262274000	-0.685833000
H	-4.876961000	-1.172273000	1.612378000
H	-3.389854000	-1.772968000	0.884183000
H	-4.823388000	-3.704572000	0.139362000
H	-5.035063000	1.843737000	-1.500574000
H	-3.840358000	2.710137000	-0.521777000
H	-4.846612000	1.590616000	1.532414000
H	-5.886810000	0.678342000	0.445137000
H	-5.788065000	3.939801000	-0.823020000
H	-1.464698000	0.451699000	-0.946448000
H	-1.530524000	-1.078614000	-0.081068000
H	-2.495113000	0.203362000	1.916307000
H	-2.513285000	1.633501000	0.892559000

Sum of electronic and zero-point Energies= -1473.281258

Sum of electronic and thermal Energies= -1473.255786

Sum of electronic and thermal Enthalpies= -1473.254842

Sum of electronic and thermal Free Energies= -1473.341829



ImC₂'

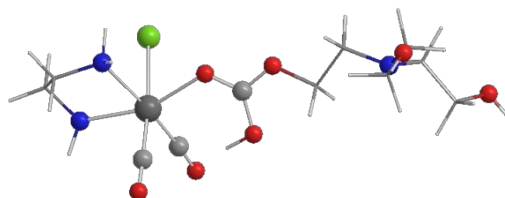
Re	2.516370000	0.051868000	-0.208083000
N	4.658783000	-0.358290000	0.161954000
N	2.803694000	0.802063000	1.927880000
C	4.242839000	1.023896000	2.149402000
C	5.008509000	-0.155629000	1.588015000
C	2.824107000	1.690736000	-1.002235000
O	3.041220000	2.723905000	-1.525617000
C	2.445353000	-0.660149000	-1.929592000
O	2.449287000	-1.092021000	-3.020291000
Cl	2.220631000	-2.215003000	1.026212000
N	-5.365971000	0.057060000	0.295414000
C	-2.972677000	0.004011000	-0.215327000
C	-4.043773000	0.441554000	0.765699000
O	-1.716342000	0.337912000	0.351864000
C	-6.575752000	-1.945376000	-0.449020000
C	-5.703819000	-1.319600000	0.622952000
O	-6.940537000	-3.243596000	-0.012979000
C	-6.469587000	2.174959000	-0.275353000
C	-6.401618000	1.001743000	0.683919000
O	-7.434270000	3.088280000	0.218929000
C	-0.606302000	0.010250000	-0.379710000
O	0.444830000	0.365725000	0.235121000
O	-0.725089000	-0.540612000	-1.465352000
H	5.240318000	0.231413000	-0.419637000
H	4.877153000	-1.314277000	-0.093788000
H	2.461552000	0.078787000	2.554197000
H	2.277263000	1.642274000	2.132627000
H	4.479474000	1.147512000	3.207959000
H	4.523580000	1.940448000	1.629366000
H	6.081827000	-0.009535000	1.711921000
H	4.721357000	-1.061349000	2.121817000
H	-3.112399000	0.516975000	-1.169493000
H	-3.025230000	-1.070992000	-0.404228000
H	-3.829578000	0.026301000	1.761893000
H	-4.000092000	1.527421000	0.861798000
H	-6.011842000	-1.986413000	-1.387224000
H	-7.466444000	-1.329461000	-0.619687000
H	-6.210273000	-1.393810000	1.597415000
H	-4.786501000	-1.905327000	0.700412000
H	-7.467846000	-3.658729000	-0.697095000
H	-6.745772000	1.806805000	-1.269475000
H	-5.487677000	2.655162000	-0.356793000
H	-6.249906000	1.374185000	1.708611000
H	-7.368925000	0.496745000	0.672930000
H	-7.490539000	3.829897000	-0.385507000

Sum of electronic and zero-point Energies= -1661.897252

Sum of electronic and thermal Energies= -1661.869061

Sum of electronic and thermal Enthalpies= -1661.868117

Sum of electronic and thermal Free Energies= -1661.961464



ImD₂'

Re	2.466537000	0.122746000	0.123418000
N	4.651364000	0.130877000	0.264079000
N	3.000711000	-1.855453000	-0.838798000
C	4.375012000	-2.207560000	-0.430976000
C	5.243209000	-0.972884000	-0.533661000
C	2.266593000	-0.618493000	1.820299000
O	2.176442000	-1.079763000	2.892017000
C	2.287806000	1.837206000	0.867153000
O	2.248991000	2.903979000	1.340118000
Cl	2.875302000	0.976520000	-2.242791000
N	-5.381008000	-0.118463000	-0.305370000
C	-2.984104000	0.008728000	0.028728000
C	-4.096768000	-0.499198000	-0.865030000
O	-1.737068000	-0.323581000	-0.622350000
C	-6.576172000	1.897448000	0.424530000
C	-5.798530000	1.221752000	-0.689099000
O	-7.015271000	3.156259000	-0.053926000
C	-6.337740000	-2.211152000	0.549566000
C	-6.413647000	-1.123845000	-0.505673000
O	-7.311388000	-3.190782000	0.235689000
C	-0.610026000	0.007620000	-0.063664000
O	0.447338000	-0.277672000	-0.618859000
O	-0.685454000	0.636550000	1.079843000
H	4.956270000	0.055746000	1.226866000
H	5.019447000	1.011313000	-0.078962000
H	2.960705000	-1.731384000	-1.846973000
H	2.364374000	-2.610386000	-0.611694000
H	4.787863000	-3.004103000	-1.051372000
H	4.337201000	-2.562811000	0.598988000
H	6.258528000	-1.187707000	-0.201776000
H	5.282780000	-0.637342000	-1.569503000
H	-3.021888000	-0.476309000	1.003214000
H	-3.034516000	1.089150000	0.162381000
H	-3.958911000	-0.119022000	-1.886762000
H	-4.029956000	-1.586205000	-0.917568000
H	-5.923335000	2.009873000	1.297067000
H	-7.428703000	1.275700000	0.721387000
H	-6.403957000	1.211471000	-1.607380000

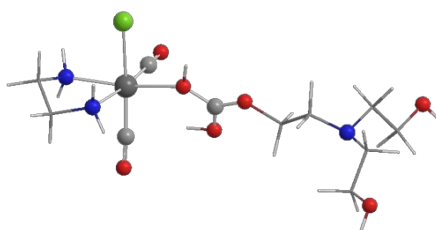
H	-4.915179000	1.826252000	-0.902737000
H	-7.496871000	3.598890000	0.646523000
H	-6.524246000	-1.766163000	1.533059000
H	-5.334593000	-2.653230000	0.566839000
H	-6.352825000	-1.577184000	-1.506159000
H	-7.392021000	-0.646551000	-0.435046000
H	-7.280271000	-3.877837000	0.903104000
H	0.239711000	0.814652000	1.354946000

Sum of electronic and zero-point Energies= -1662.336507

Sum of electronic and thermal Energies= -1662.308254

Sum of electronic and thermal Enthalpies= -1662.307310

Sum of electronic and thermal Free Energies= -1662.401090



ImE₂'

Re	2.529492000	0.171755000	0.070353000
N	4.675939000	0.213926000	0.285375000
N	3.041867000	-2.009830000	-0.253068000
C	4.417389000	-2.225854000	0.245397000
C	5.279716000	-1.061478000	-0.186444000
C	2.339628000	-0.068155000	1.921191000
O	2.286727000	-0.221578000	3.075402000
C	2.314943000	2.034972000	0.284931000
O	2.225281000	3.181277000	0.428912000
Cl	2.816406000	0.249084000	-2.418528000
N	-5.459252000	-0.118186000	-0.292185000
C	-3.090216000	0.002261000	0.040117000
C	-4.186470000	-0.464233000	-0.892436000
O	-1.805819000	-0.232230000	-0.660141000
C	-6.671838000	1.858833000	0.515648000
C	-5.915524000	1.221053000	-0.634543000
O	-7.142617000	3.119144000	0.074862000
C	-6.341479000	-2.230041000	0.596069000
C	-6.477541000	-1.145602000	-0.455950000
O	-7.310543000	-3.224509000	0.321137000
C	-0.720265000	-0.032304000	-0.062277000
O	0.395690000	-0.234317000	-0.704070000
O	-0.638668000	0.355072000	1.139656000
H	4.955388000	0.385990000	1.244429000
H	5.067203000	0.978359000	-0.255004000
H	3.007561000	-2.206648000	-1.250036000
H	2.409486000	-2.665112000	0.191628000
H	4.836535000	-3.158515000	-0.132553000
H	4.374766000	-2.287944000	1.332773000

H	6.293295000	-1.166399000	0.197542000
H	5.324483000	-1.015386000	-1.274071000
H	-3.071540000	-0.570238000	0.964039000
H	-3.140316000	1.068745000	0.249591000
H	-4.051941000	-0.018238000	-1.885963000
H	-4.111889000	-1.545277000	-1.009130000
H	-5.996577000	1.963479000	1.371990000
H	-7.505850000	1.217392000	0.822375000
H	-6.547507000	1.215777000	-1.534061000
H	-5.050996000	1.847686000	-0.861776000
H	-7.623147000	3.534906000	0.792322000
H	-6.494750000	-1.786521000	1.585868000
H	-5.331204000	-2.655921000	0.572558000
H	-6.443120000	-1.596746000	-1.457842000
H	-7.461059000	-0.686577000	-0.350269000
H	-7.249637000	-3.905714000	0.992561000
H	0.311526000	-0.407018000	-1.661170000
H	0.328168000	0.462893000	1.375550000

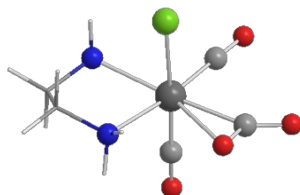
Sum of electronic and zero-point Energies= -1662.710293

Sum of electronic and thermal Energies= -1662.681620

Sum of electronic and thermal Enthalpies= -1662.680675

Sum of electronic and thermal Free Energies= -1662.775883

Στάδιο αντίδρασης B2''



ImB₂''

Re	0.112895000	0.084819000	0.065703000
O	0.774773000	2.951637000	-0.660441000
N	-1.786004000	0.503923000	1.273603000
N	-1.587993000	-0.083370000	-1.458078000
C	0.509767000	1.846408000	-0.379452000
C	1.350030000	0.231732000	1.487229000
Cl	-0.559674000	-2.346677000	0.572313000
O	2.117877000	0.343249000	2.348408000
C	-2.890743000	0.874249000	0.370161000
C	-2.908101000	-0.085785000	-0.801072000
C	1.861110000	-0.553874000	-1.049604000
O	1.176343000	-0.942686000	-2.033597000
O	3.074193000	-0.565998000	-0.870583000
H	-1.657347000	1.220497000	1.976123000
H	-2.016595000	-0.355259000	1.764425000
H	-1.445781000	-0.942767000	-1.975675000
H	-1.532204000	0.669737000	-2.133142000
H	-3.854092000	0.856500000	0.883419000
H	-2.708773000	1.891871000	0.021980000

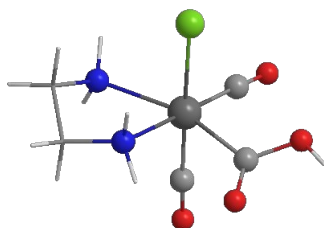
H	-3.092772000	-1.097418000	-0.439868000
H	-3.705007000	0.179025000	-1.496833000

Sum of electronic and zero-point Energies= -1144.533635

Sum of electronic and thermal Energies= -1144.518334

Sum of electronic and thermal Enthalpies= -1144.517390

Sum of electronic and thermal Free Energies= -1144.578755



ImC₂

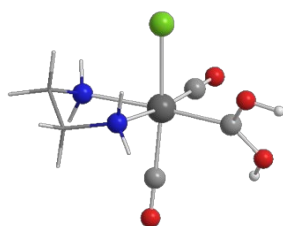
Re	0.082928000	0.041652000	0.162451000
O	0.903784000	2.954237000	-0.324950000
N	-1.886318000	0.612492000	1.128703000
N	-1.414064000	-0.209429000	-1.473104000
C	0.562974000	1.868253000	-0.166160000
C	1.351469000	0.270105000	1.595532000
Cl	-0.484642000	-2.293135000	0.672932000
O	2.118510000	0.452085000	2.429677000
C	-3.031331000	0.237807000	0.266716000
C	-2.667881000	0.508698000	-1.176777000
C	1.469829000	-0.424091000	-1.375713000
O	2.610936000	-1.041172000	-0.978952000
O	1.303871000	-0.219277000	-2.566351000
H	-1.923292000	1.602932000	1.340783000
H	-1.963190000	0.137272000	2.022454000
H	-1.601814000	-1.204035000	-1.568580000
H	-1.004321000	0.092840000	-2.352219000
H	-3.214189000	-0.827258000	0.407996000
H	-3.930778000	0.782641000	0.550878000
H	-3.474453000	0.194028000	-1.838914000
H	-2.493008000	1.573510000	-1.333698000
H	3.119847000	-1.245606000	-1.778556000

Sum of electronic and zero-point Energies= -1144.999286

Sum of electronic and thermal Energies= -1144.983754

Sum of electronic and thermal Enthalpies= -1144.982810

Sum of electronic and thermal Free Energies= -1145.044486



ImD₂"

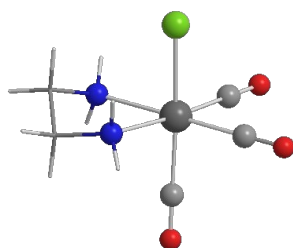
Re	0.058038000	0.050952000	0.126706000
O	0.376613000	3.129018000	-0.242760000
N	-1.942908000	0.410890000	1.076756000
N	-1.356399000	-0.127900000	-1.607455000
C	0.264713000	2.004765000	-0.118688000
C	1.127906000	0.075343000	1.724518000
Cl	-0.403409000	-2.283416000	0.402514000
O	1.758287000	0.073039000	2.678755000
C	-3.035870000	0.018077000	0.151411000
C	-2.678631000	0.439451000	-1.255214000
C	1.787006000	-0.295939000	-0.999775000
O	1.908467000	-1.392839000	-1.680802000
O	2.829499000	0.474104000	-1.165898000
H	-2.065741000	1.379396000	1.355771000
H	-2.021561000	-0.124655000	1.935274000
H	-1.458189000	-1.119033000	-1.812822000
H	-1.021147000	0.301770000	-2.462330000
H	-3.133468000	-1.065534000	0.204722000
H	-3.980375000	0.464968000	0.457365000
H	-3.445409000	0.107141000	-1.954199000
H	-2.606033000	1.525069000	-1.322577000
H	2.762758000	-1.436220000	-2.141551000
H	2.795747000	1.266108000	-0.618349000

Sum of electronic and zero-point Energies= -1145.409429

Sum of electronic and thermal Energies= -1145.393972

Sum of electronic and thermal Enthalpies= -1145.393028

Sum of electronic and thermal Free Energies= -1145.454240



ImE₂"

Re	0.170667000	0.017992000	0.010786000
C	0.355410000	2.007234000	0.136258000
O	0.481945000	3.128967000	0.199347000
C	1.597240000	-0.262575000	1.329173000
O	2.434047000	-0.429316000	2.077341000
C	1.660175000	0.016518000	-1.292643000
O	2.531464000	0.015633000	-2.016143000
N	-1.568203000	0.013020000	1.401245000
N	-1.565959000	0.242846000	-1.372355000
C	-2.790137000	0.614565000	-0.622497000
C	-2.837659000	-0.187578000	0.655468000
Cl	-0.182159000	-2.315206000	-0.263509000
H	-1.627052000	0.872626000	1.939441000
H	-1.468783000	-0.724734000	2.092010000
H	-1.709474000	-0.655741000	-1.827231000
H	-1.416481000	0.907080000	-2.124393000
H	-3.680931000	0.431513000	-1.221543000
H	-2.739568000	1.681251000	-0.405716000
H	-3.690896000	0.105165000	1.264486000
H	-2.920795000	-1.250398000	0.432537000

Sum of electronic and zero-point Energies= -1069.005204

Sum of electronic and thermal Energies= -1068.991075

Sum of electronic and thermal Enthalpies= -1068.990131

Sum of electronic and thermal Free Energies= -1069.048911

ARTICLE

Photocatalytic conversion of CO₂ to CO by Ru(II) and Os(II) octahedral complexes: A DFT/TDDFT study.

Athanassios C. Tsipis^{a*} and Antonia A. Sarantou^a

Received 00th January 20xx,
Accepted 00th January 20xx

DOI: 10.1039/x0xx00000x

The reaction mechanisms of the photocatalytic reduction of CO₂ to CO catalyzed by [(en)M(CO)₂Cl] complexes (M = Ru, Os, en = ethylenediamine) in the presence of triethanolamine (TEOA), R₃N (R = -CH₂CH₂OH), in DCM and DMF solvents, were studied by means of DFT/TDDFT electronic structure calculations. The geometric and free energy reaction profiles for two possible reaction pathways were calculated. Both reaction pathways studied, start with the 17e⁻, catalytically active intermediate, [(en)M(CO)₂]⁺ generated from the first triplet excited state, T₁, upon reductive quenching by TEOA which acts as a sacrificial electron donor. In the first possible pathway, TEOA⁻ anion binds to the metal center of the catalytically active intermediate, [(en)M(CO)₂]⁺ followed by CO₂ insertion into the M-OCH₂CH₂NR₃ bond. The latter upon successive protonations releases a metal 'free' [R₃NCH₂CH₂OC(O)(OH)] intermediate which starts a new and final catalytic cycle, leading to the formation of CO and H₂O while regenerating TEOA. In the second possible pathway, the 17e⁻, catalytically active intermediate, [(en)M(CO)₂]⁺ captures CO₂ molecule, forming an η⁻¹-CO₂ complex. Upon 2H⁺/2e⁻ successive protonations and reductions, CO product is obtained along with regenerating the catalytically active intermediate [(en)M(CO)₂]⁺. The nature of the proton donor affects the reaction profiles of both mechanisms. The nature of the solvent does not affect significantly the reaction mechanisms under study. Finally, since photoexcitation and T₁ reductive quenching are common to both pathways, we have scrutinized the photophysical properties of the [(en)M(CO)₂Cl] complexes along with their T₁ excited states reduction potentials, E^{red}. The [(en)M(CO)₂Cl] complexes absorb mainly in the UV region while the absolute E^{red} are in the range 6.4 – 0.9 eV.

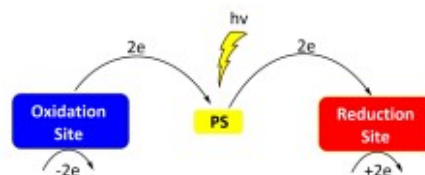
1. Introduction

The burning of fossil fuels is the main source of carbon dioxide, CO₂ released into the atmosphere by anthropogenic activity. Eighty per cent, 80% of the concentration of greenhouse gases in the atmosphere is due to the human factor and more specifically to combustion for energy production. The energy sector, is to a large extent, based on the direct combustion of fuels, a process that in turn leads to large CO₂ emissions.¹ Carbon dioxide is one of the most important greenhouse gases that contributes to the strengthening of this phenomenon on our planet. The main greenhouse gases are the following: carbon dioxide (CO₂), water vapor (H₂O), methane (CH₄), ozone (O₃), nitrogen dioxide (N₂O) and chlorofluorocarbons (CFC). Of these greenhouse gases, especially water vapor and carbon dioxide play a decisive role in regulating the temperature of the earth's surface and its atmosphere.² Many studies have been devoted to the way in which the problem of the continuous increase in atmospheric CO₂ can be resolved while at the same time there are

continuous efforts and studies not only to bind CO₂ but at the same time to convert it into "fine chemicals".³

Among various strategies to achieve this goal, the biggest and most attractive challenge is the efficient conversion of CO₂ into useful compounds using sunlight as an energy source.⁴ Many complexes with a transition metal element as metal center (such as Ni, Fe, Re, Cr, Ir, Mo etc.) have been extensively studied for the homogeneous electrocatalytic and photocatalytic reduction of carbon dioxide.^{5–16}

The majority of research has focused on the photocatalytic reduction of CO₂, which has been based on systems that include a light unit consisting of a photosensitizer, (PS) and two catalytic sites (a reduction site and an oxidation site) (Scheme 1).^{7–10,13–35}

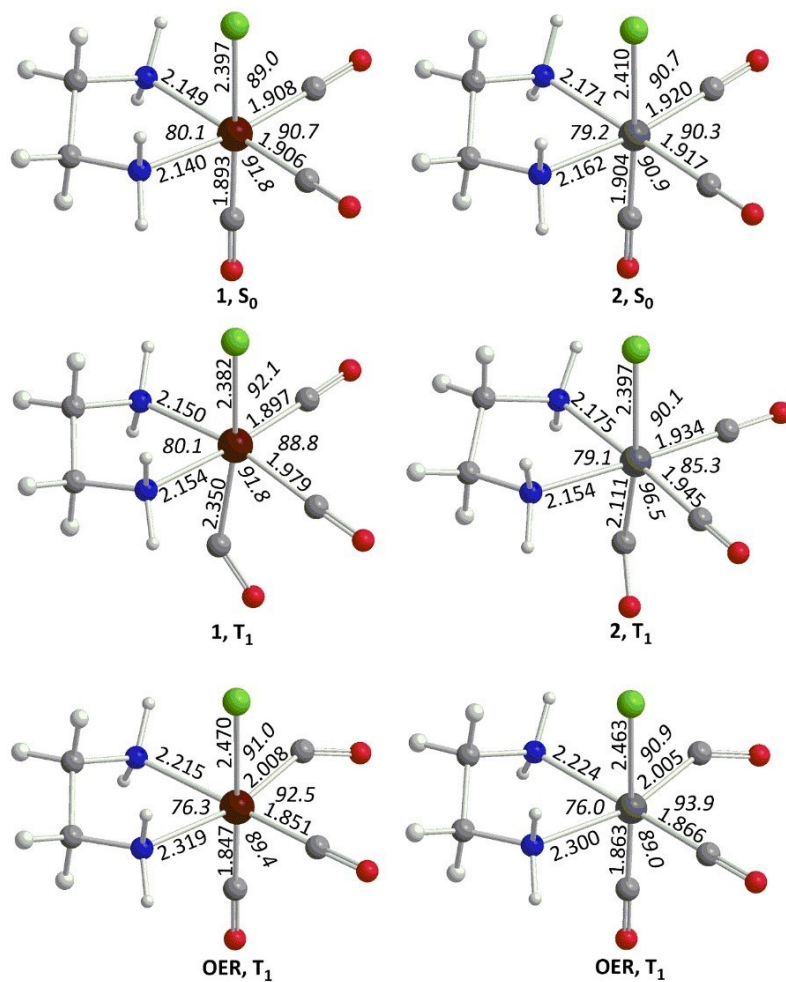


Scheme 1 Photocatalytic CO₂ reduction by a system comprising a PS and two catalytic sites.

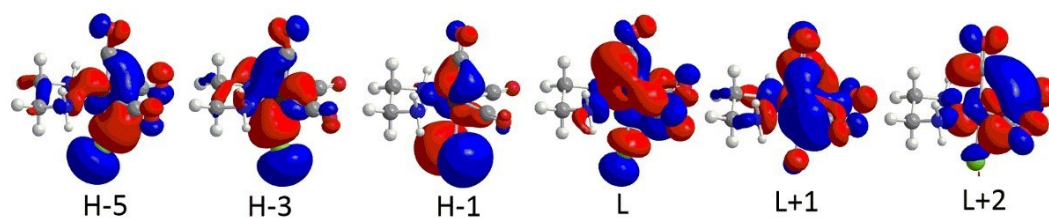
At the oxidation site the donor provides an e⁻ to the PS after its excitation to the triplet excited state (³MLCT) which is then reductively quenched at the reduction site and finally an e⁻ is

^a Laboratory of Inorganic Chemistry, Department of Chemistry, University of Ioannina 45110, Greece

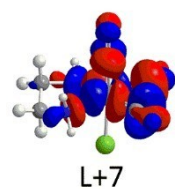
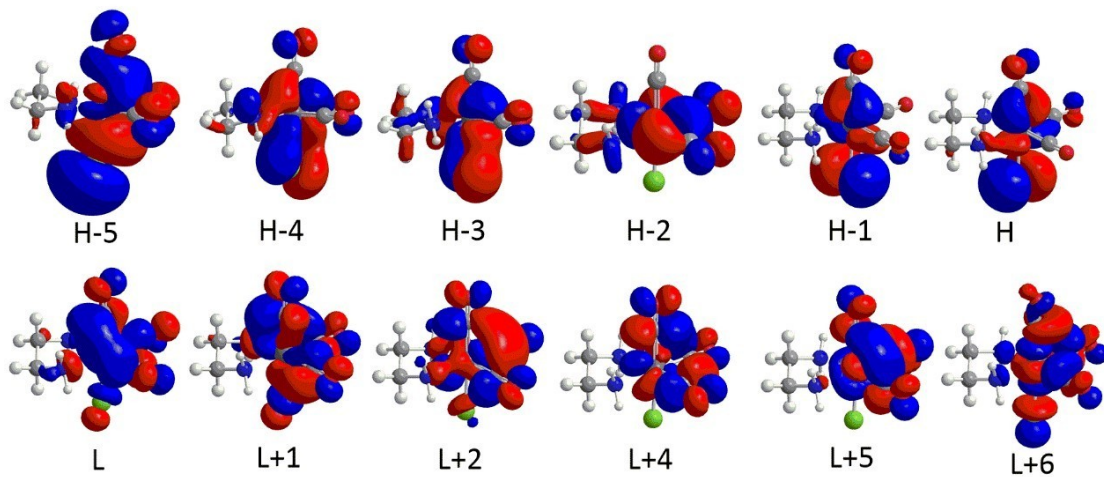
Electronic Supplementary Information (ESI) available: 3D surfaces of the MOs involved in the most relevant electronic excitations in the simulated absorption spectra, Selected structural parameters of the various intermediates involved in Step B of the catalytic cycle for the CO₂ to CO conversion, Gibbs free energies, G for all species involved in the Born – Haber cycle for redox potentials, Parameters relevant to redox potentials, Cartesian Coordinates and energetic data. See DOI: 10.1039/x0xx00000x



Εικόνα S1: Βελτιστοποιημένες γεωμετρίες των συμπλόκων **1** και **2** στις καταστάσεις S_0 και T_1 και των αντίστοιχων ενδιάμεσων **OER** σε διαλύτη DMF στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVP.

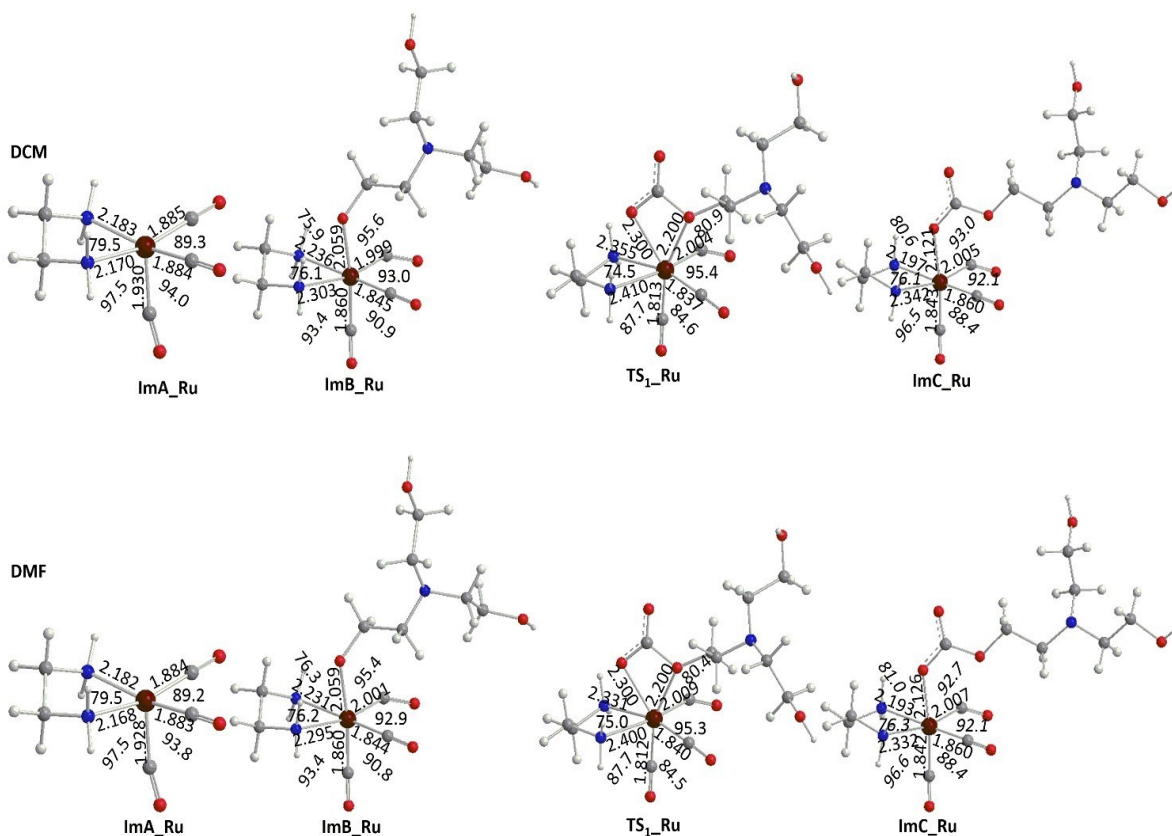


1

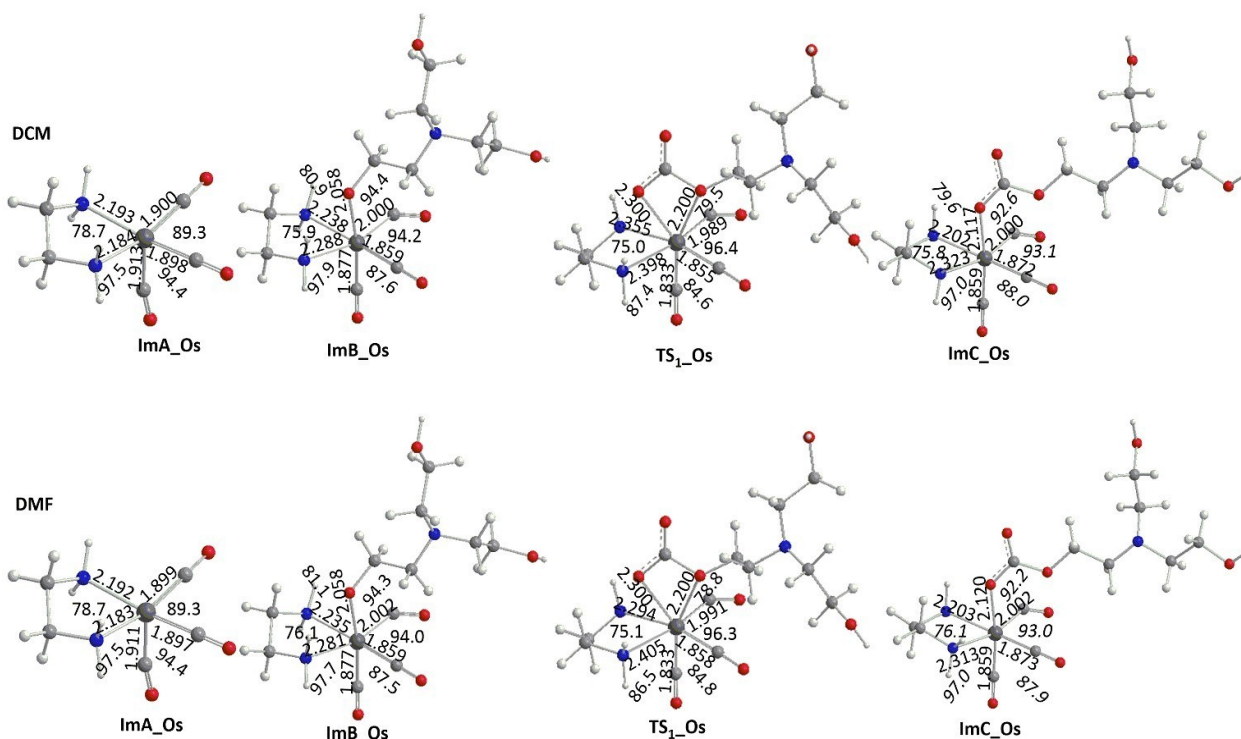


2

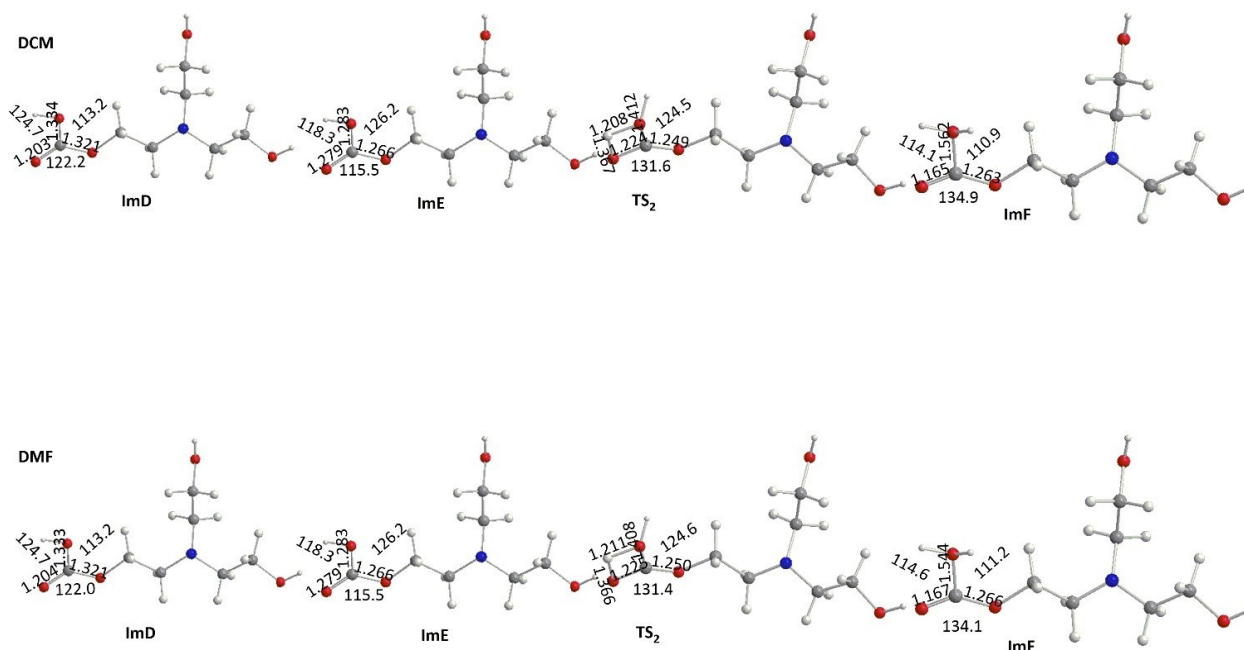
Εικόνα S2: Τρισδιάστατες αναπαραστάσεις των MO που συμμετέχουν στις πιο σημαντικές ηλεκτρονικές διεγέρσεις στα φάσματα απορρόφησης των συμπλόκων **1** και **2**.



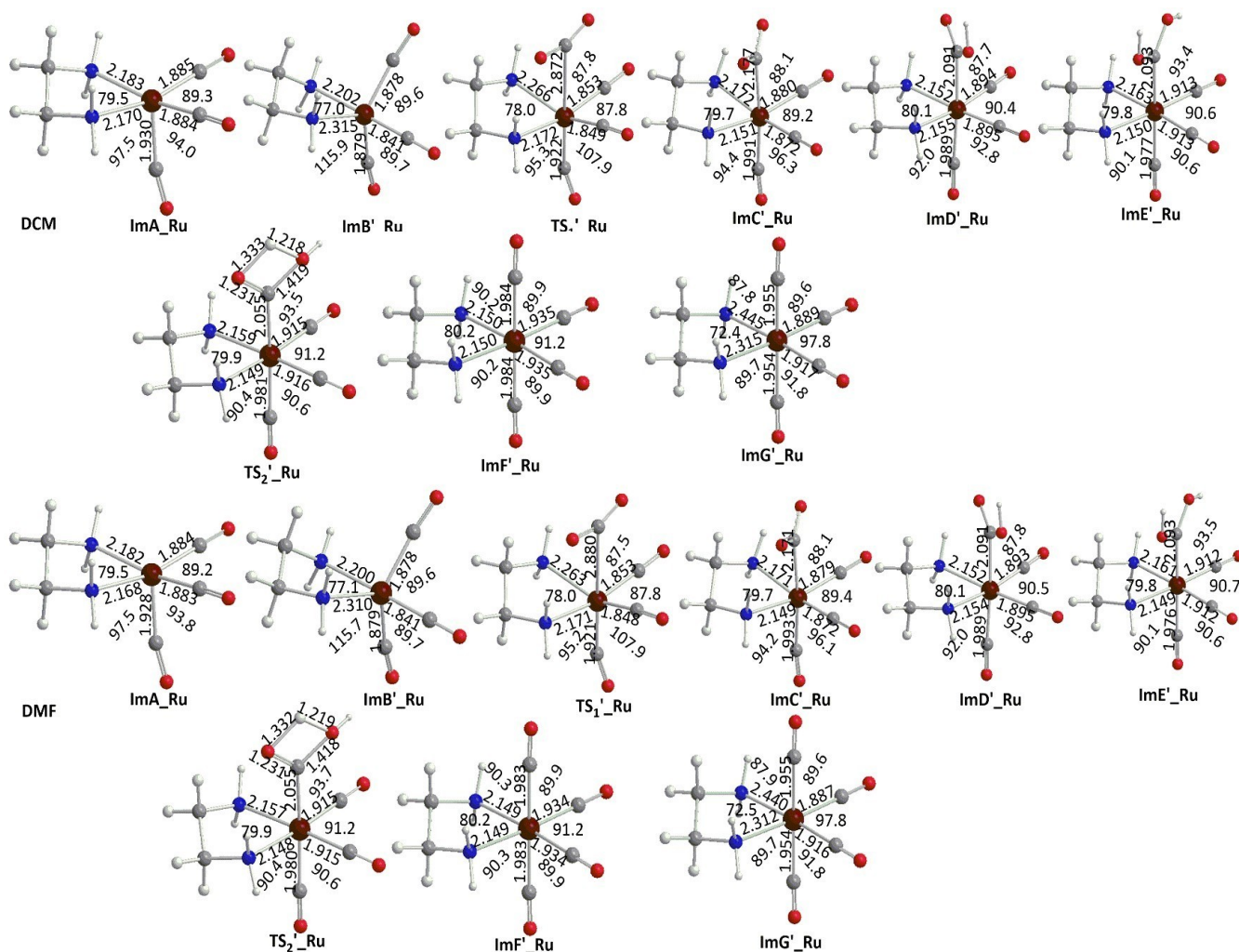
Εικόνα S3: Επιλεγμένες δομικές παράμετροι όλων των ενδιάμεσων που εμπλέκονται στον καταλυτικό κύκλο του συμπλόκου **1** για τον σχηματισμό του συμπλόκου ΤΕΟΑ.



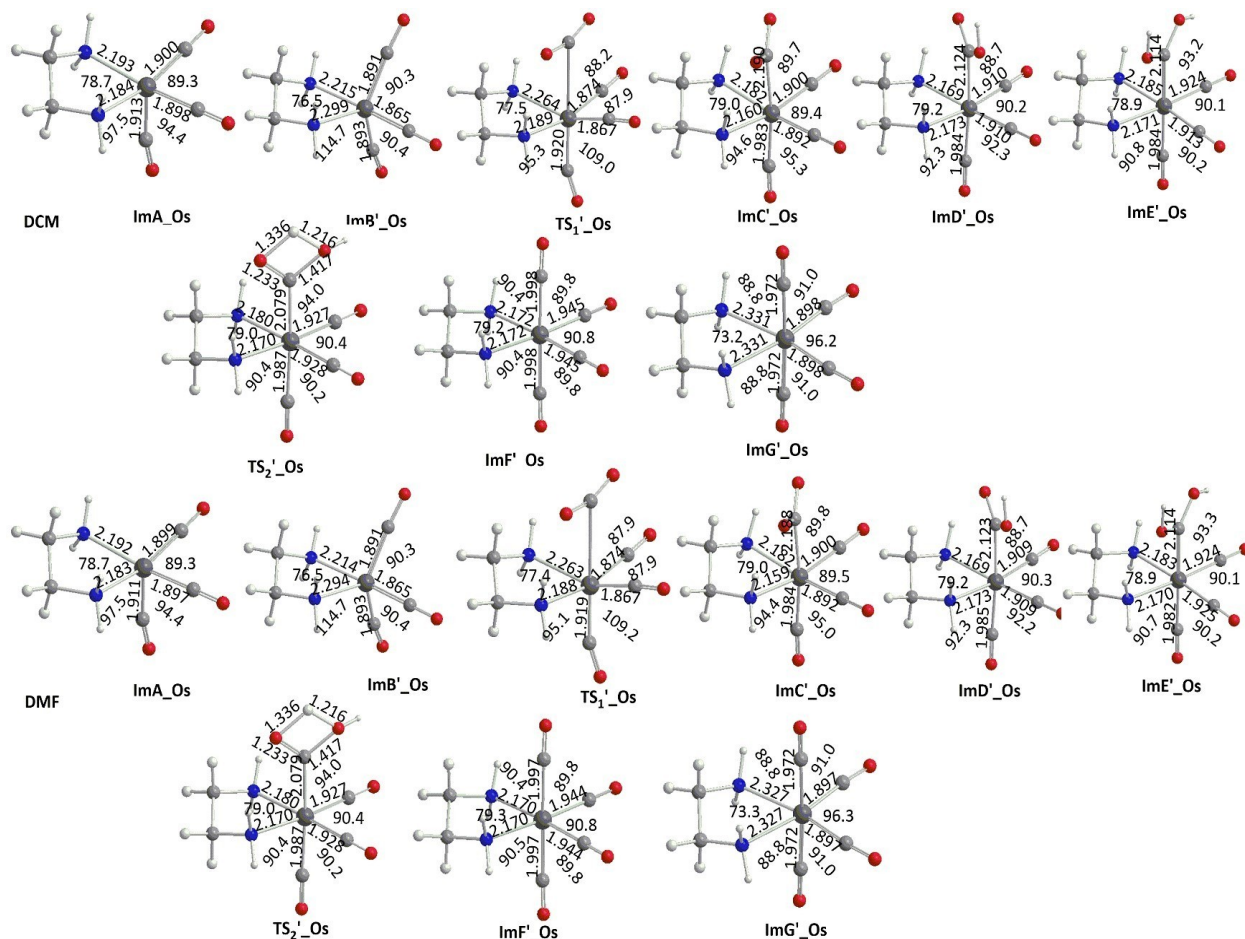
Εικόνα S4: Επιλεγμένες δομικές παράμετροι όλων των ενδιάμεσων που εμπλέκονται στον καταλυτικό κύκλο του συμπλόκου **2** για τον σχηματισμό του συμπλόκου ΤΕΟΑ.



Εικόνα S5: Βελτιστοποιημένες γεωμετρίες και επιλεγμένες δομικές παράμετροι όλων των ενδιάμεσων που εμπλέκονται στο στάδιο απελευθέρωσης CO.



Εικόνα S6: Βελτιστοποιημένες γεωμετρίες και επιλεγμένες δομικές παράμετροι όλων των ενδιάμεσων που συμμετέχουν στον καταλυτικό κύκλο του συμπλόκου **1** για τον σχηματισμού του συμπλόκου $\eta^1\text{-CO}_2$ κατά την μετατροπή του CO_2 σε CO .



Εικόνα S7: Βελτιστοποιημένες γεωμετρίες και επιλεγμένες δομικές παράμετροι όλων των ενδιάμεσων που συμμετέχουν στον καταλυτικό κύκλο του συμπλόκου **2** για τον σχηματισμού του συμπλόκου $\eta^1\text{-CO}_2$ κατά την μετατροπή του CO_2 σε CO .

Πίνακας S1: Ελεύθερες ενέργειες Gibbs, G (σε au) που υπολογίστηκαν στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVP για όλα τα ενδιάμεσα που συμμετέχουν στον κύκλο Born - Haber που χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό των δυναμικών οξειδοαναγωγής.

Species	G (au)
[(en)Ru(CO) ₃ Cl], S ₀ Gas	-1084.966129
[(en)Ru(CO) ₃ Cl], S ₀ DCM	-1085.154581
[(en)Ru(CO) ₃ Cl], S ₀ DMF	-1085.154581
[(en)Ru(CO) ₃ Cl] ^{•-} , OER Gas	-1085.154581
[(en)Ru(CO) ₃ Cl] ^{•-} , OER DCM	-1085.173077
[(en)Ru(CO) ₃ Cl] ^{•-} , OER DMF	-1085.175623
[(en)Os(CO) ₃ Cl], S ₀ Gas	-1080.779082
[(en)Os(CO) ₃ Cl], S ₀ DCM	-1080.956135
[(en)Os(CO) ₃ Cl], S ₀ DMF	-1080.868122
[(en)Os(CO) ₃ Cl] ^{•-} , OER Gas	-1080.956135
[(en)Os(CO) ₃ Cl] ^{•-} , OER DCM	-1080.976766
[(en)Os(CO) ₃ Cl] ^{•-} , OER DMF	-1080.979599

Πίνακας S2: Παράμετροι σχετικές με τον κύκλο Born - Haber και τα δυναμικά οξειδοαναγωγής που υπολογίστηκαν σε επίπεδο PBE0/Def2-TZVP.

parameter	1		2	
	DCM	DMF	DCM	DMF
$\Delta G^\circ(\text{gas, redox})$ (kcal/mol)	-118.255	-118.255	-111.102	-55.8734
$\Delta G^\circ(\text{solv.}[(\text{en})\text{M}(\text{CO})_3\text{Cl}]^{\bullet-})$ (kcal/mol)	-11.6064	-13.204	-12.9461	-14.7239
$\Delta G^\circ(\text{solv.}[(\text{en})\text{M}(\text{CO})_3\text{Cl}], \text{S}_0)$ (kcal/mol)	-50.2371	-55.394	-50.8358	-125.826
$\Delta G^\circ(\text{solv. redox})$ (kcal/mol)	-79.6246	-76.0654	-73.2127	55.22895
E°_{red} (V)	3.5	3.3	3.2	-2.4
E_{0-0} (eV)	3	3	3.3	3.3
$E^{\circ*}_{\text{red}}$ (V)	6.4	6.3	6.4	0.9
$E^{\circ*}_{\text{red}}$ vs NHE (V)	2.1	1.9	2.1	-3.5

Πίνακας S3: Καρτεσιανές συντεταγμένες και ενεργειακά δεδομένα.

Αρχικό στάδιο

1_S₀ Gas

Ru	-0.221103000	0.085337000	-0.008120000
C	2.664229000	0.561956000	0.631241000
C	-1.554124000	-0.001022000	1.354662000
C	2.700428000	-0.247879000	-0.640080000
C	-0.389637000	1.972023000	-0.171798000
O	-0.494676000	3.094205000	-0.268814000
C	-1.555611000	-0.245420000	-1.336217000
O	-2.330518000	-0.467511000	-2.122217000
N	1.437130000	-0.041711000	-1.392809000
N	1.428978000	0.212553000	1.366225000
O	-2.327910000	-0.078782000	2.168881000
Cl	0.093011000	-2.251138000	0.199844000
H	2.640668000	1.633216000	0.417646000
H	3.551691000	0.361907000	1.236587000
H	2.762986000	-1.311076000	-0.404893000
H	3.565722000	0.019885000	-1.249396000
H	1.273647000	-0.854335000	-1.982686000
H	1.519874000	0.759986000	-2.011120000
H	1.306779000	0.828707000	2.164232000
H	1.496347000	-0.740887000	1.726012000

Sum of electronic and zero-point Energies= -1084.925171
Sum of electronic and thermal Energies= -1084.911559
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -1084.910615
Sum of electronic and thermal Free Energies= -1084.966129

1_S₀ DCM

Ru	0.214572000	0.078688000	0.006575000
C	-2.664599000	0.557194000	-0.632517000
C	1.543315000	0.015880000	-1.358833000
C	-2.694086000	-0.241932000	0.643127000
C	0.380486000	1.957989000	0.165043000
O	0.498490000	3.078870000	0.261256000
C	1.542983000	-0.223701000	1.343577000
O	2.318456000	-0.429659000	2.136019000
N	-1.431580000	-0.016489000	1.387009000
N	-1.424673000	0.215053000	-1.363260000
O	2.319247000	-0.046007000	-2.174998000
Cl	-0.064340000	-2.289568000	-0.193434000
H	-2.651755000	1.628706000	-0.427045000
H	-3.543309000	0.340911000	-1.242832000
H	-2.752327000	-1.307041000	0.418631000
H	-3.554464000	0.029933000	1.255845000
H	-1.282396000	-0.791098000	2.027814000
H	-1.509582000	0.816441000	1.962964000
H	-1.290814000	0.853528000	-2.141161000
H	-1.507115000	-0.719158000	-1.761971000

Sum of electronic and zero-point Energies=	-1085.005260
Sum of electronic and thermal Energies=	-1084.991681
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-1084.990736
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-1085.046187

1_S₀ DMF

Ru	-0.213756000	0.078009000	-0.006321000
C	2.665165000	0.556607000	0.632602000
C	-1.542666000	0.019278000	1.358853000
C	2.693720000	-0.241919000	-0.643206000
C	-0.379016000	1.956646000	-0.164905000
O	-0.498879000	3.077173000	-0.261193000
C	-1.540796000	-0.221108000	-1.344869000
O	-2.316129000	-0.426135000	-2.138093000
N	1.431220000	-0.014486000	-1.385996000
N	1.424491000	0.216160000	1.362867000
O	-2.319690000	-0.040829000	2.174516000
Cl	0.060111000	-2.294735000	0.193942000
H	2.654251000	1.628001000	0.427423000
H	3.542706000	0.338532000	1.243741000
H	2.751637000	-1.307192000	-0.419620000
H	3.553442000	0.030182000	-1.256570000
H	1.283234000	-0.785113000	-2.031723000
H	1.509056000	0.821166000	-1.958040000
H	1.289608000	0.857525000	2.138228000
H	1.508593000	-0.715398000	1.766898000

Sum of electronic and zero-point Energies= -1085.013486
Sum of electronic and thermal Energies= -1084.999909
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -1084.998964
Sum of electronic and thermal Free Energies= -1085.054405

2_S₀ Gas

Os	-0.190860000	0.050813000	-0.004677000
C	2.695191000	0.681555000	0.626738000
C	-1.534290000	-0.070974000	1.362512000
C	2.775422000	-0.121729000	-0.646926000
C	-0.452476000	1.937118000	-0.169738000
O	-0.604069000	3.057655000	-0.268404000
C	-1.528473000	-0.316272000	-1.337374000
O	-2.300729000	-0.549551000	-2.126843000
N	1.495252000	0.004829000	-1.393581000
N	1.482600000	0.259140000	1.365995000
O	-2.310028000	-0.159633000	2.177807000
Cl	0.298058000	-2.273048000	0.200469000
H	2.607918000	1.750207000	0.417520000
H	3.593193000	0.530383000	1.229901000
H	2.907614000	-1.179412000	-0.416242000
H	3.616386000	0.203547000	-1.261565000
H	1.383839000	-0.817334000	-1.983454000
H	1.528443000	0.808190000	-2.015066000
H	1.326564000	0.873934000	2.159721000
H	1.615809000	-0.683221000	1.738047000

Sum of electronic and zero-point Energies= -1080.737826
Sum of electronic and thermal Energies= -1080.724350
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -1080.723406
Sum of electronic and thermal Free Energies= -1080.779082

2_S₀ DCM

Os	0.184427000	0.048282000	0.004488000
C	-2.695598000	0.684198000	-0.623457000
C	1.523245000	-0.063685000	-1.363643000
C	-2.769071000	-0.118882000	0.647634000
C	0.454722000	1.927237000	0.162623000
O	0.630820000	3.044819000	0.256450000
C	1.515198000	-0.301196000	1.343823000
O	2.288829000	-0.523435000	2.138390000
N	-1.489896000	0.025587000	1.388517000
N	-1.477259000	0.274771000	-1.361488000
O	2.302417000	-0.147585000	-2.179450000
Cl	-0.273141000	-2.305558000	-0.199028000
H	-2.619205000	1.751819000	-0.412292000
H	-3.585091000	0.521710000	-1.233764000
H	-2.893663000	-1.177379000	0.419699000
H	-3.606830000	0.203350000	1.266323000
H	-1.389014000	-0.761888000	2.023954000
H	-1.521610000	0.855164000	1.974594000
H	-1.310454000	0.916904000	-2.130766000
H	-1.624608000	-0.643553000	-1.779575000

Sum of electronic and zero-point Energies= -1080.818838
Sum of electronic and thermal Energies= -1080.805375
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -1080.804431
Sum of electronic and thermal Free Energies= -1080.860094

2_S₀ DMF

Os	-0.183539000	0.047991000	-0.004464000
C	2.695571000	0.683171000	0.623205000
C	-1.522127000	-0.057972000	1.364041000
C	2.768517000	-0.120638000	-0.647378000
C	-0.451303000	1.926487000	-0.164606000
O	-0.628420000	3.043746000	-0.259736000
C	-1.513312000	-0.299263000	-1.344767000
O	-2.287354000	-0.521106000	-2.139501000
N	1.489255000	0.023684000	-1.387883000
N	1.476652000	0.275325000	1.361008000
O	-2.301902000	-0.137640000	2.180123000
Cl	0.265722000	-2.310321000	0.201363000
H	2.620507000	1.750920000	0.412663000
H	3.584235000	0.519440000	1.234204000
H	2.893581000	-1.178926000	-0.418754000
H	3.605622000	0.201352000	-1.266926000
H	1.388337000	-0.762208000	-2.025129000
H	1.521354000	0.853569000	-1.973601000
H	1.308728000	0.920465000	2.127549000
H	1.625264000	-0.640239000	1.784176000

Sum of electronic and zero-point Energies= -1080.826867
Sum of electronic and thermal Energies= -1080.813404
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -1080.812459
Sum of electronic and thermal Free Energies= -1080.868122

1_T ₁ Gas			
Ru	0.187926000	-0.077715000	0.003427000
C	-2.506784000	1.157278000	-0.510823000
C	1.702503000	0.177387000	-1.230035000
C	-2.734534000	0.202602000	0.634599000
C	0.571599000	2.061026000	0.750368000
O	1.369465000	2.828810000	0.492354000
C	1.407725000	-0.825018000	1.255868000
O	2.109858000	-1.299633000	2.001028000
N	-1.473514000	0.055538000	1.397834000
N	-1.358683000	0.678945000	-1.313466000
O	2.571582000	0.292655000	-1.933061000
Cl	-0.571173000	-2.204453000	-0.650896000
H	-2.262095000	2.154375000	-0.137830000
H	-3.408225000	1.241373000	-1.122338000
H	-3.006220000	-0.786055000	0.260244000
H	-3.542809000	0.558418000	1.277512000
H	-1.532809000	-0.754758000	2.008709000
H	-1.320156000	0.868048000	1.991440000
H	-1.079151000	1.395892000	-1.976556000
H	-1.632288000	-0.137835000	-1.859735000
Sum of electronic and zero-point Energies=			-1084.818893
Sum of electronic and thermal Energies=			-1084.803566
Sum of electronic and thermal Enthalpies=			-1084.802622
Sum of electronic and thermal Free Energies=			-1084.864038

1_T ₁ DCM			
Ru	-0.172466000	-0.081202000	-0.009861000
C	2.489054000	1.185942000	0.529501000
C	-1.685932000	0.120766000	1.247943000
C	2.725636000	0.263904000	-0.637477000
C	-0.615572000	2.092095000	-0.665509000
O	-1.464570000	2.812932000	-0.435723000
C	-1.383185000	-0.792803000	-1.287921000
O	-2.086267000	-1.247489000	-2.047994000
N	1.461097000	0.123166000	-1.394753000
N	1.349661000	0.669627000	1.318852000
O	-2.551377000	0.203643000	1.960367000
Cl	0.581578000	-2.249709000	0.613344000
H	2.230176000	2.187401000	0.181223000
H	3.385781000	1.264225000	1.146507000
H	3.012520000	-0.729819000	-0.290594000
H	3.518756000	0.647246000	-1.281460000
H	1.526751000	-0.660982000	-2.038017000
H	1.298917000	0.950634000	-1.964422000
H	1.045668000	1.373380000	1.984723000
H	1.645517000	-0.135788000	1.867952000
Sum of electronic and zero-point Energies=			-1084.895957
Sum of electronic and thermal Energies=			-1084.880524
Sum of electronic and thermal Enthalpies=			-1084.879580
Sum of electronic and thermal Free Energies=			-1084.941578

1_T₁ DMF

Ru	0.165784000	-0.095332000	0.004310000
C	-2.460093000	1.241847000	-0.532802000
C	1.681656000	0.089288000	-1.254335000
C	-2.713929000	0.345707000	0.650235000
C	0.676907000	2.109783000	0.637240000
O	1.560726000	2.794851000	0.441650000
C	1.367030000	-0.816909000	1.283405000
O	2.065925000	-1.278302000	2.044121000
N	-1.447400000	0.178400000	1.398760000
N	-1.344812000	0.677425000	-1.323141000
O	2.548023000	0.159213000	-1.967508000
Cl	-0.642565000	-2.256804000	-0.587540000
H	-2.166757000	2.239971000	-0.202950000
H	-3.359333000	1.337953000	-1.143409000
H	-3.033411000	-0.644073000	0.321306000
H	-3.488825000	0.762110000	1.295597000
H	-1.530521000	-0.593966000	2.054107000
H	-1.257359000	1.007997000	1.956541000
H	-1.025046000	1.360879000	-2.002504000
H	-1.670995000	-0.125762000	-1.858029000

Sum of electronic and zero-point Energies= -1084.904039
Sum of electronic and thermal Energies= -1084.888451
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -1084.887507
Sum of electronic and thermal Free Energies= -1084.950569

2_T₁ Gas

Os	0.177461000	-0.018327000	0.006295000
C	-2.653389000	0.940276000	-0.483510000
C	1.661406000	0.306911000	-1.223859000
C	-2.799179000	-0.111667000	0.587671000
C	0.254352000	1.925297000	0.864052000
O	0.772562000	2.884039000	0.472171000
C	1.508459000	-0.648835000	1.240800000
O	2.283217000	-1.031819000	1.968044000
N	-1.532985000	-0.195280000	1.355246000
N	-1.444439000	0.636525000	-1.289397000
O	2.528971000	0.499255000	-1.915914000
Cl	-0.390290000	-2.218298000	-0.670067000
H	-2.517165000	1.929644000	-0.041724000
H	-3.543993000	0.972137000	-1.114363000
H	-2.975442000	-1.091918000	0.141542000
H	-3.638756000	0.121075000	1.245504000
H	-1.515285000	-1.062168000	1.887030000
H	-1.470633000	0.571397000	2.024332000
H	-1.219955000	1.434869000	-1.878008000
H	-1.636782000	-0.143533000	-1.917853000

Sum of electronic and zero-point Energies= -1080.620367
Sum of electronic and thermal Energies= -1080.605752
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -1080.604808
Sum of electronic and thermal Free Energies= -1080.664635

2_T₁ DCM

Os	-0.167168000	0.002203000	-0.000957000
C	2.684592000	0.850489000	0.504540000
C	-1.627832000	0.298137000	1.250673000
C	2.798564000	-0.214448000	-0.553535000
C	-0.223023000	1.921938000	-0.878998000
O	-0.631692000	2.925791000	-0.460081000
C	-1.546624000	-0.546599000	-1.237642000
O	-2.357390000	-0.871041000	-1.954819000
N	1.537225000	-0.248201000	-1.330139000
N	1.450526000	0.603625000	1.291479000
O	-2.490280000	0.466250000	1.958719000
Cl	0.265465000	-2.282173000	0.567012000
H	2.599290000	1.840694000	0.054319000
H	3.558995000	0.846997000	1.155914000
H	2.929430000	-1.196272000	-0.097674000
H	3.648754000	-0.022961000	-1.208792000
H	1.483029000	-1.119825000	-1.850781000
H	1.526710000	0.500364000	-2.020302000
H	1.240833000	1.422246000	1.857474000
H	1.611437000	-0.154814000	1.953192000

Sum of electronic and zero-point Energies= -1080.698991
Sum of electronic and thermal Energies= -1080.684366
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -1080.683421
Sum of electronic and thermal Free Energies= -1080.743468

2_T₁ DMF

Os	-0.165547000	0.005250000	0.000916000
C	2.689636000	0.838550000	0.507768000
C	-1.622440000	0.297740000	1.255372000
C	2.798634000	-0.227226000	-0.549513000
C	-0.222825000	1.920633000	-0.883739000
O	-0.617437000	2.930917000	-0.466259000
C	-1.551268000	-0.535246000	-1.235375000
O	-2.366191000	-0.853726000	-1.950500000
N	1.537833000	-0.253322000	-1.326997000
N	1.452078000	0.600131000	1.292088000
O	-2.484069000	0.462542000	1.965758000
Cl	0.248812000	-2.291458000	0.549831000
H	2.612242000	1.829154000	0.057342000
H	3.561722000	0.829108000	1.161891000
H	2.923545000	-1.209633000	-0.093475000
H	3.649981000	-0.040687000	-1.204452000
H	1.478636000	-1.124577000	-1.847613000
H	1.533743000	0.493873000	-2.018538000
H	1.245200000	1.421627000	1.855039000
H	1.608444000	-0.155289000	1.958313000

Sum of electronic and zero-point Energies= -1080.706971
Sum of electronic and thermal Energies= -1080.692330
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -1080.691385
Sum of electronic and thermal Free Energies= -1080.751525

OER_Ru Gas			
Ru	-0.274216000	0.051628000	-0.003379000
C	2.803196000	0.721509000	0.589326000
C	-1.571764000	-0.260914000	1.284835000
C	2.774149000	0.045890000	-0.765747000
C	-0.646973000	1.866168000	0.063266000
O	-0.866152000	2.989957000	0.095036000
C	-1.526989000	-0.244012000	-1.518905000
O	-2.616583000	-0.276480000	-1.889797000
N	1.476900000	0.265271000	-1.420590000
N	1.693820000	0.221278000	1.391049000
O	-2.384230000	-0.469525000	2.057368000
Cl	0.395908000	-2.279563000	0.057935000
H	2.680918000	1.803236000	0.475578000
H	3.782740000	0.552268000	1.053309000
H	2.882955000	-1.031883000	-0.631814000
H	3.606326000	0.398583000	-1.382539000
H	1.291840000	-0.474533000	-2.089237000
H	1.461027000	1.143810000	-1.925862000
H	1.587757000	0.729933000	2.258622000
H	1.792469000	-0.769795000	1.595002000
Sum of electronic and zero-point Energies=			-1085.111018
Sum of electronic and thermal Energies=			-1085.096055
Sum of electronic and thermal Enthalpies=			-1085.095111
Sum of electronic and thermal Free Energies=			-1085.154581

OER_Ru DCM			
Ru	-0.237238000	0.046493000	-0.002917000
C	2.750312000	0.718611000	0.633387000
C	-1.551585000	-0.287813000	1.257618000
C	2.760070000	0.100553000	-0.745243000
C	-0.620864000	1.851172000	0.099515000
O	-0.873022000	2.965921000	0.157572000
C	-1.510772000	-0.206558000	-1.532616000
O	-2.630423000	-0.120243000	-1.830028000
N	1.461972000	0.330966000	-1.403123000
N	1.625953000	0.164447000	1.390719000
O	-2.366950000	-0.511696000	2.025376000
Cl	0.351658000	-2.345633000	-0.027411000
H	2.611433000	1.800358000	0.562508000
H	3.711887000	0.540285000	1.124854000
H	2.894683000	-0.978999000	-0.661510000
H	3.584109000	0.501983000	-1.339782000
H	1.325539000	-0.342352000	-2.149579000
H	1.443756000	1.247916000	-1.836825000
H	1.478229000	0.673678000	2.253126000
H	1.795366000	-0.808344000	1.629074000
Sum of electronic and zero-point Energies=			-1085.129662
Sum of electronic and thermal Energies=			-1085.114873
Sum of electronic and thermal Enthalpies=			-1085.113929
Sum of electronic and thermal Free Energies=			-1085.173077

OER_Ru DMF

Ru	-0.232965000	0.045861000	-0.003190000
C	2.744908000	0.718808000	0.638803000
C	-1.547595000	-0.291937000	1.255890000
C	2.758511000	0.108147000	-0.742509000
C	-0.620115000	1.849107000	0.103550000
O	-0.877650000	2.962200000	0.164273000
C	-1.510158000	-0.204686000	-1.531961000
O	-2.631388000	-0.101217000	-1.823593000
N	1.460372000	0.341454000	-1.400676000
N	1.617841000	0.159608000	1.390184000
O	-2.362687000	-0.518168000	2.023605000
Cl	0.347355000	-2.354555000	-0.038529000
H	2.605808000	1.800635000	0.573649000
H	3.703789000	0.537354000	1.133705000
H	2.895047000	-0.971615000	-0.665139000
H	3.581724000	0.514755000	-1.334269000
H	1.330529000	-0.321205000	-2.157826000
H	1.442225000	1.263723000	-1.823314000
H	1.464853000	0.669831000	2.251212000
H	1.794446000	-0.810492000	1.633854000

Sum of electronic and zero-point Energies= -1085.132194
Sum of electronic and thermal Energies= -1085.117418
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -1085.116474
Sum of electronic and thermal Free Energies= -1085.175623

OER_Os Gas

Os	-0.233831000	0.026143000	-0.000211000
C	2.821226000	0.799097000	0.600072000
C	-1.533558000	-0.273380000	1.308709000
C	2.839171000	0.106220000	-0.746110000
C	-0.647497000	1.849650000	0.033616000
O	-0.884601000	2.973937000	0.050784000
C	-1.423940000	-0.300278000	-1.534286000
O	-2.492146000	-0.348828000	-1.982387000
N	1.535359000	0.259490000	-1.411066000
N	1.717536000	0.261224000	1.389674000
O	-2.347086000	-0.464033000	2.091440000
Cl	0.532324000	-2.282252000	0.085486000
H	2.654539000	1.872929000	0.472587000
H	3.796276000	0.675006000	1.085480000
H	2.996872000	-0.963769000	-0.599989000
H	3.656101000	0.491292000	-1.362746000
H	1.389092000	-0.492091000	-2.077293000
H	1.483287000	1.131163000	-1.927041000
H	1.563642000	0.790003000	2.238212000
H	1.869813000	-0.714608000	1.632595000

Sum of electronic and zero-point Energies= -1080.912505
Sum of electronic and thermal Energies= -1080.897790
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -1080.896846
Sum of electronic and thermal Free Energies= -1080.956135

OER_Os DCM			
Os	0.197729000	0.029821000	-0.001468000
C	-2.767473000	0.787687000	-0.634038000
C	1.527048000	-0.277637000	-1.274526000
C	-2.818676000	0.129680000	0.724324000
C	0.625854000	1.843384000	-0.039478000
O	0.903847000	2.957502000	-0.062460000
C	1.416912000	-0.291616000	1.554690000
O	2.541132000	-0.263305000	1.887490000
N	-1.515686000	0.291259000	1.399012000
N	-1.640501000	0.222477000	-1.386906000
O	2.348122000	-0.474122000	-2.050657000
Cl	-0.473433000	-2.335110000	-0.029156000
H	-2.599961000	1.862322000	-0.531367000
H	-3.719375000	0.646588000	-1.153477000
H	-2.994685000	-0.940789000	0.609694000
H	-3.628653000	0.547304000	1.325434000
H	-1.410594000	-0.411555000	2.124253000
H	-1.471477000	1.190255000	1.868331000
H	-1.461069000	0.760985000	-2.225817000
H	-1.846731000	-0.730360000	-1.675394000
Sum of electronic and zero-point Energies=			-1080.933418
Sum of electronic and thermal Energies=			-1080.918951
Sum of electronic and thermal Enthalpies=			-1080.918007
Sum of electronic and thermal Free Energies=			-1080.976766

OER_Os DMF			
Os	-0.194152000	0.030421000	0.001049000
C	2.763479000	0.785353000	0.636858000
C	-1.523945000	-0.275107000	1.273960000
C	2.817241000	0.129173000	-0.721680000
C	-0.622126000	1.843600000	0.038316000
O	-0.904608000	2.956349000	0.060841000
C	-1.418378000	-0.292402000	-1.553745000
O	-2.546538000	-0.254713000	-1.878162000
N	1.514526000	0.293236000	-1.397856000
N	1.632829000	0.219970000	1.386088000
O	-2.345155000	-0.471357000	2.050397000
Cl	0.463850000	-2.342500000	0.024568000
H	2.597901000	1.860208000	0.535552000
H	3.712305000	0.641180000	1.160381000
H	2.993099000	-0.941494000	-0.609131000
H	3.627074000	0.548023000	-1.321736000
H	1.414480000	-0.403113000	-2.130041000
H	1.472508000	1.195545000	-1.861278000
H	1.450687000	0.761447000	2.222686000
H	1.843344000	-0.729699000	1.681744000
Sum of electronic and zero-point Energies=			-1080.936257
Sum of electronic and thermal Energies=			-1080.921812
Sum of electronic and thermal Enthalpies=			-1080.920868
Sum of electronic and thermal Free Energies=			-1080.979599

Μηχανισμός σχηματισμού συμπλόκου ΤΕΟΑ

ImA_Ru DCM			
Ru	-0.180683000	0.021002000	-0.186387000
C	-0.516494000	-0.181775000	1.703269000
C	-1.475015000	-1.254876000	-0.683002000
O	-2.258264000	-2.034383000	-0.955688000
N	1.501210000	1.406291000	-0.050460000
C	-1.469737000	1.378377000	-0.407619000
O	-2.246689000	2.203048000	-0.514241000
O	-0.937660000	-0.301138000	2.753158000
C	2.746407000	0.701357000	-0.426222000
C	2.713820000	-0.692427000	0.143613000
N	1.485005000	-1.361977000	-0.329647000
H	1.581427000	1.770212000	0.893790000
H	1.376932000	2.217152000	-0.648121000
H	3.626073000	1.243656000	-0.074255000
H	2.788446000	0.660813000	-1.516457000
H	2.678795000	-0.662460000	1.234411000
H	3.604811000	-1.250168000	-0.152352000
H	1.596922000	-1.631724000	-1.303827000
H	1.340179000	-2.225913000	0.182544000
Sum of electronic and zero-point Energies=			-624.877559
Sum of electronic and thermal Energies=			-624.865085
Sum of electronic and thermal Enthalpies=			-624.864141
Sum of electronic and thermal Free Energies=			-624.917838

ImA_Ru DMF			
Ru	-0.179421000	0.021747000	-0.187700000
C	-0.514409000	-0.184513000	1.699364000
C	-1.474491000	-1.252076000	-0.684325000
O	-2.260298000	-2.030495000	-0.955376000
N	1.502055000	1.405523000	-0.048890000
C	-1.467923000	1.379202000	-0.404826000
O	-2.247387000	2.202841000	-0.507493000
O	-0.945740000	-0.307997000	2.745463000
C	2.748423000	0.700449000	-0.419922000
C	2.712398000	-0.694029000	0.147547000
N	1.484383000	-1.360460000	-0.331426000
H	1.579396000	1.771358000	0.894734000
H	1.379167000	2.214823000	-0.648804000
H	3.626141000	1.242197000	-0.062645000
H	2.795229000	0.661157000	-1.509846000
H	2.673952000	-0.666411000	1.238197000
H	3.602939000	-1.252767000	-0.147594000
H	1.598090000	-1.624865000	-1.306844000
H	1.337955000	-2.226775000	0.176043000
Sum of electronic and zero-point Energies=			-624.885730
Sum of electronic and thermal Energies=			-624.873285
Sum of electronic and thermal Enthalpies=			-624.872341
Sum of electronic and thermal Free Energies=			-624.925939

ImA_Os DCM			
Os	-0.150707000	0.013690000	-0.136602000
C	-0.454156000	-0.185204000	1.741989000
C	-1.456378000	-1.271501000	-0.631470000
O	-2.237720000	-2.052332000	-0.919418000
N	1.545955000	1.398836000	-0.019407000
C	-1.447809000	1.383261000	-0.360295000
O	-2.219820000	2.214765000	-0.483922000
O	-0.846612000	-0.299606000	2.808802000
C	2.789958000	0.707232000	-0.431747000
C	2.782397000	-0.688750000	0.132644000
N	1.538048000	-1.361847000	-0.301617000
H	1.651123000	1.760777000	0.923788000
H	1.404974000	2.213296000	-0.609280000
H	3.669760000	1.257802000	-0.095289000
H	2.804380000	0.675398000	-1.522737000
H	2.785521000	-0.665512000	1.223892000
H	3.660900000	-1.244156000	-0.199887000
H	1.631171000	-1.652819000	-1.271885000
H	1.407041000	-2.217016000	0.229882000
Sum of electronic and zero-point Energies=			-620.678137
Sum of electronic and thermal Energies=			-620.665894
Sum of electronic and thermal Enthalpies=			-620.664950
Sum of electronic and thermal Free Energies=			-620.718731

ImA_Os DMF			
Os	-0.150365000	0.013920000	-0.136651000
C	-0.450664000	-0.187665000	1.739629000
C	-1.455887000	-1.269999000	-0.632152000
O	-2.239877000	-2.049770000	-0.919306000
N	1.545477000	1.398075000	-0.018345000
C	-1.446787000	1.383510000	-0.358461000
O	-2.220944000	2.214563000	-0.479888000
O	-0.847570000	-0.303865000	2.805566000
C	2.789829000	0.707069000	-0.430170000
C	2.781482000	-0.689100000	0.132884000
N	1.537178000	-1.360505000	-0.303488000
H	1.650020000	1.760123000	0.924752000
H	1.404763000	2.212334000	-0.608392000
H	3.668584000	1.257842000	-0.091722000
H	2.805140000	0.676047000	-1.520992000
H	2.783963000	-0.667477000	1.224043000
H	3.659130000	-1.245040000	-0.200638000
H	1.630329000	-1.647516000	-1.274911000
H	1.406485000	-2.217541000	0.224829000
Sum of electronic and zero-point Energies=			-620.686661
Sum of electronic and thermal Energies=			-620.674430
Sum of electronic and thermal Enthalpies=			-620.673486
Sum of electronic and thermal Free Energies=			-620.727250

ImB_Ru DCM			
Ru	1.851590000	0.183463000	0.036423000
N	2.674351000	-1.187603000	-1.525998000
N	2.789570000	-1.536647000	1.246209000
C	3.650083000	-2.347310000	0.383665000
C	2.971820000	-2.511196000	-0.956807000
C	3.342491000	1.295833000	0.003161000
O	4.249191000	1.996981000	-0.022411000
C	0.950083000	1.299237000	-1.356412000
O	0.579135000	2.384616000	-1.572255000
C	1.187645000	1.203338000	1.422993000
O	0.790510000	1.853067000	2.278559000
N	-3.188214000	-0.190894000	0.081979000
C	-0.913169000	-1.068343000	-0.376740000
C	-1.800577000	-0.211176000	0.521120000
O	0.369704000	-1.244566000	0.109713000
C	-5.019768000	-1.747507000	-0.433232000
C	-3.929247000	-1.352038000	0.539876000
O	-5.736079000	-2.830384000	0.134017000
C	-3.565973000	2.134634000	-0.616881000
C	-3.859513000	1.055629000	0.404178000
O	-4.188816000	3.329055000	-0.176973000
H	3.491352000	-0.808346000	-1.992663000
H	1.946013000	-1.263430000	-2.227402000
H	1.926366000	-2.029939000	1.461786000
H	3.253432000	-1.296071000	2.112703000
H	3.861121000	-3.332413000	0.812790000
H	4.604113000	-1.826525000	0.267149000
H	3.591866000	-3.108584000	-1.629865000
H	2.019002000	-3.023179000	-0.819353000
H	-0.921253000	-0.610964000	-1.383220000
H	-1.387765000	-2.057525000	-0.489405000
H	-1.711725000	-0.566380000	1.562780000
H	-1.418725000	0.812968000	0.507775000
H	-4.561581000	-2.031137000	-1.388837000
H	-5.687419000	-0.897361000	-0.623402000
H	-4.374212000	-1.188384000	1.536278000
H	-3.241088000	-2.194691000	0.639027000
H	-6.427199000	-3.089905000	-0.480265000
H	-3.955790000	1.820155000	-1.593068000
H	-2.482971000	2.276280000	-0.720449000
H	-3.584200000	1.421565000	1.407919000
H	-4.939542000	0.888060000	0.418454000
H	-3.992093000	4.022689000	-0.811418000
Sum of electronic and zero-point Energies=			-1141.882708
Sum of electronic and thermal Energies=			-1141.856164
Sum of electronic and thermal Enthalpies=			-1141.855220
Sum of electronic and thermal Free Energies=			-1141.943658

ImB_Ru DMF			
Ru	1.852251000	0.179195000	0.038513000
N	2.668414000	-1.179840000	-1.531232000
N	2.800943000	-1.532452000	1.238057000
C	3.662773000	-2.336602000	0.369429000
C	2.978145000	-2.503271000	-0.966961000
C	3.339684000	1.295552000	0.001906000
O	4.241648000	2.002716000	-0.024827000
C	0.941730000	1.301077000	-1.345650000
O	0.579102000	2.392726000	-1.551030000
C	1.191495000	1.193340000	1.430303000
O	0.795346000	1.839442000	2.289429000
N	-3.190018000	-0.190940000	0.076411000
C	-0.913237000	-1.069596000	-0.377013000
C	-1.802275000	-0.209153000	0.516462000
O	0.367263000	-1.247525000	0.113983000
C	-5.024343000	-1.748800000	-0.428507000
C	-3.929702000	-1.351323000	0.539161000
O	-5.739632000	-2.829214000	0.145221000
C	-3.571525000	2.132899000	-0.626297000
C	-3.862029000	1.055687000	0.397497000
O	-4.186660000	3.330434000	-0.183271000
H	3.481451000	-0.795467000	-2.000807000
H	1.939423000	-1.260375000	-2.231509000
H	1.948066000	-2.037657000	1.465720000
H	3.271470000	-1.286345000	2.099535000
H	3.882158000	-3.319929000	0.797731000
H	4.612290000	-1.809068000	0.248385000
H	3.598791000	-3.093433000	-1.645490000
H	2.030101000	-3.023037000	-0.825907000
H	-0.917039000	-0.613606000	-1.384329000
H	-1.390067000	-2.057812000	-0.489993000
H	-1.714868000	-0.560463000	1.559565000
H	-1.420698000	0.815083000	0.499838000
H	-4.570693000	-2.036706000	-1.384903000
H	-5.692333000	-0.899164000	-0.619150000
H	-4.370302000	-1.185147000	1.537141000
H	-3.240933000	-2.193606000	0.637232000
H	-6.431533000	-3.091727000	-0.467183000
H	-3.969241000	1.819853000	-1.599588000
H	-2.488708000	2.270565000	-0.737203000
H	-3.584387000	1.423384000	1.400021000
H	-4.941811000	0.886986000	0.414731000
H	-4.006379000	4.018248000	-0.829094000
Sum of electronic and zero-point Energies=			-1141.885417
Sum of electronic and thermal Energies=			-1141.858894
Sum of electronic and thermal Enthalpies=			-1141.857950
Sum of electronic and thermal Free Energies=			-1141.946405

ImB_Os DCM			
Os	1.595737000	0.146537000	0.026245000
N	2.412274000	-1.272099000	-1.500614000
N	2.475072000	-1.562497000	1.267232000
C	3.356181000	-2.397204000	0.442841000
C	2.707106000	-2.589243000	-0.907528000
C	3.113812000	1.250110000	-0.002822000
O	4.033919000	1.941261000	-0.023683000
C	0.739836000	1.225886000	-1.423196000
O	0.360864000	2.308461000	-1.688123000
C	0.941244000	1.217017000	1.397765000
O	0.555455000	1.895599000	2.243105000
N	-3.443379000	-0.189862000	0.085798000
C	-1.184959000	-1.079792000	-0.404462000
C	-2.053428000	-0.227719000	0.514698000
O	0.104822000	-1.271235000	0.070548000
C	-5.293505000	-1.722935000	-0.433559000
C	-4.193414000	-1.347911000	0.536897000
O	-6.016945000	-2.804125000	0.127601000
C	-3.799282000	2.145934000	-0.590133000
C	-4.099732000	1.060880000	0.422521000
O	-4.411488000	3.341413000	-0.138626000
H	3.234301000	-0.901103000	-1.966386000
H	1.694257000	-1.362445000	-2.212120000
H	1.620481000	-2.064992000	1.498741000
H	2.930233000	-1.291784000	2.130029000
H	3.550940000	-3.369547000	0.904723000
H	4.312916000	-1.879864000	0.338628000
H	3.345840000	-3.186461000	-1.561548000
H	1.755839000	-3.107297000	-0.785112000
H	-1.192405000	-0.609111000	-1.403146000
H	-1.662677000	-2.064880000	-0.523915000
H	-1.958822000	-0.598962000	1.550087000
H	-1.662142000	0.792649000	0.512337000
H	-4.843888000	-2.001683000	-1.394648000
H	-5.953717000	-0.864385000	-0.611336000
H	-4.630820000	-1.189454000	1.537397000
H	-3.513457000	-2.198596000	0.623967000
H	-6.714604000	-3.050618000	-0.484653000
H	-4.193642000	1.842785000	-1.568087000
H	-2.715391000	2.279816000	-0.694958000
H	-3.816169000	1.414556000	1.428273000
H	-5.181325000	0.904389000	0.439978000
H	-4.205694000	4.040219000	-0.764466000
Sum of electronic and zero-point Energies=			-1137.691350
Sum of electronic and thermal Energies=			-1137.665114
Sum of electronic and thermal Enthalpies=			-1137.664170
Sum of electronic and thermal Free Energies=			-1137.752210

ImB_Os DMF			
Os	1.597008000	0.143789000	0.025666000
N	2.414177000	-1.271987000	-1.497788000
N	2.478105000	-1.553172000	1.269359000
C	3.363556000	-2.387306000	0.447611000
C	2.715227000	-2.586858000	-0.901443000
C	3.113664000	1.248751000	-0.003907000
O	4.030247000	1.944684000	-0.024765000
C	0.739875000	1.224973000	-1.424464000
O	0.370954000	2.313859000	-1.684438000
C	0.940986000	1.216599000	1.394263000
O	0.554330000	1.897615000	2.237794000
N	-3.446600000	-0.189932000	0.081923000
C	-1.185773000	-1.076372000	-0.408533000
C	-2.056025000	-0.225162000	0.510083000
O	0.102009000	-1.270346000	0.069541000
C	-5.296097000	-1.725764000	-0.433652000
C	-4.193046000	-1.350499000	0.533343000
O	-6.017719000	-2.807176000	0.129916000
C	-3.812146000	2.145580000	-0.589398000
C	-4.105533000	1.058378000	0.422974000
O	-4.417113000	3.341729000	-0.129305000
H	3.235629000	-0.900294000	-1.964201000
H	1.698989000	-1.369185000	-2.211268000
H	1.630759000	-2.063445000	1.509550000
H	2.935174000	-1.275342000	2.129030000
H	3.561656000	-3.356254000	0.914485000
H	4.317751000	-1.866044000	0.341759000
H	3.356964000	-3.181306000	-1.554676000
H	1.766904000	-3.109985000	-0.778153000
H	-1.190065000	-0.603707000	-1.406476000
H	-1.664834000	-2.060472000	-0.531402000
H	-1.960997000	-0.595867000	1.545606000
H	-1.666680000	0.796001000	0.507374000
H	-4.850017000	-2.005084000	-1.396118000
H	-5.957423000	-0.867800000	-0.609592000
H	-4.626818000	-1.194135000	1.535785000
H	-3.510884000	-2.199783000	0.616517000
H	-6.714404000	-3.056475000	-0.482588000
H	-4.216182000	1.846622000	-1.564497000
H	-2.728879000	2.277363000	-0.703593000
H	-3.818496000	1.411078000	1.428156000
H	-5.186529000	0.898522000	0.444863000
H	-4.233793000	4.036410000	-0.766879000
Sum of electronic and zero-point Energies=			-1137.694467
Sum of electronic and thermal Energies=			-1137.668256
Sum of electronic and thermal Enthalpies=			-1137.667312
Sum of electronic and thermal Free Energies=			-1137.755312

ImC_Ru DCM			
Ru	2.487016000	-0.371326000	0.119827000
C	3.522338000	-1.810675000	0.622353000
C	0.271770000	1.695867000	-0.618471000
C	1.357200000	-1.557317000	-0.760584000
O	0.673313000	-2.301264000	-1.291398000
O	-0.176822000	2.792475000	-0.916979000
N	3.845349000	1.120138000	0.989508000
C	1.410158000	-0.480769000	1.808081000
O	0.846396000	-1.224860000	2.499627000
O	4.152006000	-2.709229000	0.950249000
C	5.010004000	1.389643000	0.131722000
C	4.546660000	1.512316000	-1.301481000
N	3.819810000	0.298148000	-1.686471000
O	1.510651000	1.399369000	-0.521331000
N	-4.107868000	-0.203362000	-0.127754000
C	-1.949629000	0.911542000	-0.453143000
C	-2.668292000	-0.362860000	-0.061857000
O	-0.555516000	0.649284000	-0.357633000
C	-6.207866000	-1.308347000	-0.785274000
C	-4.807058000	-1.469033000	-0.232432000
O	-6.783882000	-2.599895000	-0.858662000
C	-5.254816000	1.930074000	0.355553000
C	-4.638984000	0.664016000	0.916859000
O	-5.743754000	2.692528000	1.443799000
H	4.139555000	0.907999000	1.936118000
H	3.253885000	1.946459000	1.040934000
H	5.706103000	0.554681000	0.237713000
H	5.529255000	2.300919000	0.440247000
H	5.401592000	1.708599000	-1.954717000
H	3.855357000	2.351751000	-1.390590000
H	3.209003000	0.483576000	-2.472958000
H	4.459525000	-0.435211000	-1.968754000
H	-2.209517000	1.743721000	0.205992000
H	-2.211848000	1.197746000	-1.475194000
H	-2.374739000	-1.149593000	-0.760792000
H	-2.327927000	-0.676132000	0.940445000
H	-6.152719000	-0.838943000	-1.775648000
H	-6.806397000	-0.656164000	-0.136785000
H	-4.866915000	-1.994950000	0.736734000
H	-4.251118000	-2.116700000	-0.915004000
H	-7.686564000	-2.510492000	-1.174265000
H	-6.062787000	1.669313000	-0.339732000
H	-4.498354000	2.487981000	-0.210418000
H	-3.848002000	0.942227000	1.623606000
H	-5.398788000	0.134879000	1.504543000
H	-6.116396000	3.508179000	1.099809000
Sum of electronic and zero-point Energies=			-1330.359666
Sum of electronic and thermal Energies=			-1330.330195
Sum of electronic and thermal Enthalpies=			-1330.329251
Sum of electronic and thermal Free Energies=			-1330.425201

ImC_Ru DMF			
Ru	2.489454000	-0.366787000	0.118580000
C	3.517413000	-1.809134000	0.625364000
C	0.270012000	1.700796000	-0.617698000
C	1.357109000	-1.551128000	-0.760930000
O	0.672429000	-2.294776000	-1.291417000
O	-0.181275000	2.798820000	-0.912807000
N	3.852581000	1.113952000	0.989402000
C	1.408278000	-0.472205000	1.805649000
O	0.855490000	-1.223757000	2.500526000
O	4.138925000	-2.711752000	0.957090000
C	5.018089000	1.376456000	0.129277000
C	4.553451000	1.498374000	-1.303019000
N	3.817534000	0.287216000	-1.682671000
O	1.508039000	1.407305000	-0.519975000
N	-4.108997000	-0.203292000	-0.131350000
C	-1.951932000	0.913327000	-0.458447000
C	-2.669196000	-0.361976000	-0.067434000
O	-0.557414000	0.653301000	-0.361755000
C	-6.210415000	-1.311448000	-0.780816000
C	-4.806637000	-1.470138000	-0.234938000
O	-6.784096000	-2.604343000	-0.853661000
C	-5.262121000	1.925912000	0.356417000
C	-4.638913000	0.662487000	0.915499000
O	-5.743608000	2.690336000	1.446879000
H	4.149485000	0.896483000	1.934102000
H	3.271541000	1.947014000	1.047876000
H	5.710292000	0.538663000	0.236207000
H	5.540961000	2.285755000	0.436572000
H	5.408317000	1.684819000	-1.958816000
H	3.868373000	2.342593000	-1.394490000
H	3.214490000	0.472279000	-2.475344000
H	4.454107000	-0.451544000	-1.958391000
H	-2.214204000	1.744876000	0.200511000
H	-2.213928000	1.198464000	-1.480892000
H	-2.376078000	-1.148061000	-0.767252000
H	-2.327715000	-0.675601000	0.934393000
H	-6.161662000	-0.840692000	-1.770777000
H	-6.807762000	-0.662074000	-0.128685000
H	-4.860534000	-1.997259000	0.733959000
H	-4.252286000	-2.115456000	-0.921087000
H	-7.688526000	-2.515773000	-1.165015000
H	-6.075409000	1.662521000	-0.331351000
H	-4.511596000	2.484399000	-0.216864000
H	-3.845391000	0.943890000	1.618124000
H	-5.393593000	0.130250000	1.506980000
H	-6.131392000	3.498927000	1.102467000
Sum of electronic and zero-point Energies=			-1330.363471
Sum of electronic and thermal Energies=			-1330.334033
Sum of electronic and thermal Enthalpies=			-1330.333089
Sum of electronic and thermal Free Energies=			-1330.428955

ImC_Os DCM			
Os	2.179771000	-0.308275000	0.098290000
C	3.252600000	-1.745517000	0.589203000
C	-0.064541000	1.739880000	-0.620145000
C	1.056770000	-1.528696000	-0.770829000
O	0.381252000	-2.292677000	-1.293614000
O	-0.511129000	2.835861000	-0.912848000
N	3.517923000	1.226582000	0.948366000
C	1.141961000	-0.401598000	1.805027000
O	0.576557000	-1.138607000	2.521120000
O	3.903238000	-2.640376000	0.901735000
C	4.671516000	1.513462000	0.076443000
C	4.186785000	1.620361000	-1.350119000
N	3.458972000	0.394279000	-1.709338000
O	1.182891000	1.452853000	-0.522154000
N	-4.421114000	-0.200168000	-0.132817000
C	-2.276050000	0.936574000	-0.461853000
C	-2.980089000	-0.345743000	-0.070462000
O	-0.877869000	0.687248000	-0.369095000
C	-6.511952000	-1.325345000	-0.785699000
C	-5.107709000	-1.472851000	-0.237968000
O	-7.074988000	-2.622568000	-0.859181000
C	-5.588576000	1.920537000	0.357277000
C	-4.958232000	0.659984000	0.914872000
O	-6.081969000	2.676298000	1.448089000
H	3.828948000	1.008859000	1.889028000
H	2.926317000	2.052062000	1.020785000
H	5.382431000	0.691340000	0.180576000
H	5.174283000	2.435390000	0.377431000
H	5.028405000	1.807401000	-2.021547000
H	3.489632000	2.454446000	-1.440189000
H	2.837832000	0.571467000	-2.490593000
H	4.101088000	-0.333740000	-2.001368000
H	-2.540799000	1.765403000	0.199190000
H	-2.540963000	1.221403000	-1.483400000
H	-2.680012000	-1.128310000	-0.771242000
H	-2.633585000	-0.656466000	0.930405000
H	-6.465122000	-0.853818000	-1.775492000
H	-7.114786000	-0.680381000	-0.133995000
H	-5.158833000	-2.001281000	0.730256000
H	-4.547410000	-2.113271000	-0.923783000
H	-7.979979000	-2.541856000	-1.170481000
H	-6.395858000	1.652589000	-0.336056000
H	-4.839581000	2.487058000	-0.210135000
H	-4.168283000	0.944996000	1.620064000
H	-5.710840000	0.122011000	1.503710000
H	-6.464726000	3.488234000	1.106427000
Sum of electronic and zero-point Energies=			-1326.164288
Sum of electronic and thermal Energies=			-1326.135094
Sum of electronic and thermal Enthalpies=			-1326.134150
Sum of electronic and thermal Free Energies=			-1326.229802

ImC_Os DMF			
Os	2.182026000	-0.304780000	0.097366000
C	3.247789000	-1.746007000	0.589301000
C	-0.065524000	1.743641000	-0.616812000
C	1.055916000	-1.522016000	-0.772435000
O	0.379135000	-2.284946000	-1.295518000
O	-0.514652000	2.840492000	-0.907650000
N	3.525021000	1.219311000	0.950411000
C	1.138233000	-0.397932000	1.803126000
O	0.582871000	-1.144778000	2.519699000
O	3.890185000	-2.645882000	0.904167000
C	4.678936000	1.501484000	0.076077000
C	4.192313000	1.609294000	-1.349173000
N	3.457007000	0.385718000	-1.704656000
O	1.180900000	1.459902000	-0.516190000
N	-4.422227000	-0.199807000	-0.136526000
C	-2.277586000	0.937097000	-0.467578000
C	-2.981112000	-0.345321000	-0.075436000
O	-0.879220000	0.690076000	-0.370681000
C	-6.515088000	-1.327397000	-0.780980000
C	-5.107952000	-1.473269000	-0.240252000
O	-7.076081000	-2.625809000	-0.853881000
C	-5.596469000	1.916716000	0.356242000
C	-4.958136000	0.659653000	0.912608000
O	-6.082362000	2.675263000	1.448766000
H	3.839359000	0.996244000	1.888840000
H	2.942669000	2.050548000	1.030062000
H	5.386772000	0.676932000	0.179676000
H	5.184678000	2.421517000	0.376934000
H	5.033347000	1.788522000	-2.023044000
H	3.500199000	2.447372000	-1.440313000
H	2.842497000	0.563221000	-2.491244000
H	4.097179000	-0.345978000	-1.992324000
H	-2.545832000	1.766439000	0.191352000
H	-2.540350000	1.219166000	-1.490462000
H	-2.681710000	-1.128226000	-0.776096000
H	-2.634150000	-0.655491000	0.925498000
H	-6.474552000	-0.854582000	-1.770331000
H	-7.116479000	-0.685086000	-0.125596000
H	-5.153372000	-2.002561000	0.727853000
H	-4.549652000	-2.111843000	-0.929480000
H	-7.982881000	-2.545714000	-1.160593000
H	-6.409124000	1.645207000	-0.329105000
H	-4.853750000	2.483455000	-0.219161000
H	-4.165536000	0.949072000	1.612985000
H	-5.705106000	0.118973000	1.506191000
H	-6.480933000	3.479356000	1.106148000
Sum of electronic and zero-point Energies=			-1326.168423
Sum of electronic and thermal Energies=			-1326.139264
Sum of electronic and thermal Enthalpies=			-1326.138319
Sum of electronic and thermal Free Energies=			-1326.233887

ImE DCM

C	-3.755251000	-0.366568000	0.075081000
O	-3.673493000	0.681623000	0.896949000
O	-4.783952000	-0.876463000	-0.283038000
N	1.049267000	-0.341994000	-0.121967000
C	-1.372639000	-0.171003000	0.135572000
C	-0.223447000	-0.908888000	-0.516638000
O	-2.575631000	-0.808790000	-0.322206000
C	3.357194000	-0.890378000	0.548130000
C	2.148857000	-1.274972000	-0.279835000
O	4.344549000	-1.881548000	0.332395000
C	1.417238000	2.060417000	0.323553000
C	1.308290000	0.964001000	-0.717445000
O	1.673092000	3.275341000	-0.355415000
H	-4.576490000	0.934359000	1.130441000
H	-1.395938000	0.882484000	-0.149380000
H	-1.307233000	-0.241738000	1.222645000
H	-0.259364000	-1.950169000	-0.189219000
H	-0.367754000	-0.905979000	-1.610350000
H	3.068436000	-0.837264000	1.605456000
H	3.731492000	0.097268000	0.250845000
H	2.460257000	-1.376463000	-1.334020000
H	1.816837000	-2.261108000	0.054089000
H	5.134567000	-1.632442000	0.818407000
H	2.224254000	1.822255000	1.027689000
H	0.483894000	2.116776000	0.898235000
H	0.511074000	1.228682000	-1.421990000
H	2.234758000	0.941056000	-1.303908000
H	1.738362000	3.979269000	0.294827000

Sum of electronic and zero-point Energies= -705.907873
Sum of electronic and thermal Energies= -705.892464
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -705.891520
Sum of electronic and thermal Free Energies= -705.952801

ImE DMF

C	-3.755667000	-0.365371000	0.074403000
O	-3.675302000	0.680723000	0.896632000
O	-4.783777000	-0.877349000	-0.285475000
N	1.049122000	-0.341838000	-0.120535000
C	-1.372822000	-0.169841000	0.136104000
C	-0.223753000	-0.908485000	-0.515398000
O	-2.576266000	-0.807496000	-0.322671000
C	3.357233000	-0.891361000	0.548114000
C	2.148138000	-1.275524000	-0.278905000
O	4.344953000	-1.882570000	0.331290000
C	1.418607000	2.060597000	0.323721000
C	1.308685000	0.963916000	-0.716823000
O	1.674696000	3.275796000	-0.355506000
H	-4.577549000	0.934991000	1.132032000
H	-1.396140000	0.883424000	-0.149281000
H	-1.308910000	-0.240842000	1.223156000
H	-0.259907000	-1.949559000	-0.187360000
H	-0.367327000	-0.905727000	-1.609195000
H	3.070095000	-0.838865000	1.605783000
H	3.731796000	0.096101000	0.251169000
H	2.458357000	-1.377081000	-1.333486000

H	1.815281000	-2.261309000	0.055326000
H	5.135009000	-1.632623000	0.817135000
H	2.225984000	1.822942000	1.027421000
H	0.485673000	2.118083000	0.898719000
H	0.511164000	1.228193000	-1.421166000
H	2.234976000	0.939606000	-1.303534000
H	1.740673000	3.979111000	0.295571000

Sum of electronic and zero-point Energies= -705.909759
Sum of electronic and thermal Energies= -705.894344
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -705.893400
Sum of electronic and thermal Free Energies= -705.954712

ImF DCM			
C	-3.682368000	-0.266049000	0.116824000
O	-3.846638000	0.610175000	1.039351000
O	-4.720017000	-0.806480000	-0.398750000
N	1.072237000	-0.328872000	-0.169873000
C	-1.306627000	-0.125807000	0.152847000
C	-0.206522000	-0.842985000	-0.599317000
O	-2.573785000	-0.662017000	-0.348897000
C	3.349900000	-0.958207000	0.549846000
C	2.142130000	-1.303905000	-0.296086000
O	4.278023000	-2.012749000	0.388089000
C	1.603174000	2.038038000	0.324996000
C	1.394094000	0.976435000	-0.737688000
O	1.893830000	3.250659000	-0.339647000
H	-3.022281000	0.981999000	1.393468000
H	-5.541278000	-0.468703000	-0.003750000
H	-1.302320000	0.947822000	-0.043875000
H	-1.241905000	-0.334645000	1.221868000
H	-0.268097000	-1.905508000	-0.358753000
H	-0.379919000	-0.736342000	-1.681571000
H	3.040571000	-0.853317000	1.597654000
H	3.788947000	-0.005410000	0.229243000
H	2.466121000	-1.425675000	-1.343110000
H	1.768374000	-2.272805000	0.043275000
H	5.082834000	-1.784368000	0.860027000
H	2.422074000	1.743551000	0.992038000
H	0.696913000	2.129214000	0.938909000
H	0.590684000	1.308852000	-1.404903000
H	2.294827000	0.912275000	-1.360130000
H	2.084806000	3.923349000	0.319025000

Sum of electronic and zero-point Energies= -706.286887
Sum of electronic and thermal Energies= -706.271195
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -706.270251
Sum of electronic and thermal Free Energies= -706.331914

ImF DMF			
C	-3.681165000	-0.268926000	0.117404000
O	-3.849199000	0.619843000	1.025887000
O	-4.715945000	-0.821170000	-0.391441000
N	1.075009000	-0.329608000	-0.169566000
C	-1.306848000	-0.117039000	0.147669000
C	-0.205904000	-0.844035000	-0.593667000
O	-2.570683000	-0.668449000	-0.342384000

C 3.347580000 -0.961553000 0.556358000

C	2.144392000	-1.304123000	-0.297245000
O	4.286636000	-2.005995000	0.383689000
C	1.586554000	2.040650000	0.323032000
C	1.396460000	0.974965000	-0.738940000
O	1.899646000	3.250184000	-0.339269000
H	-3.027003000	0.998919000	1.377550000
H	-5.538472000	-0.480881000	-0.001232000
H	-1.308085000	0.952688000	-0.068210000
H	-1.239048000	-0.305816000	1.220027000
H	-0.270136000	-1.903419000	-0.340452000
H	-0.377043000	-0.749491000	-1.677422000
H	3.035090000	-0.873677000	1.604534000
H	3.780010000	-0.001028000	0.250465000
H	2.473363000	-1.419603000	-1.343671000
H	1.768666000	-2.274979000	0.034206000
H	5.083057000	-1.779988000	0.870941000
H	2.389274000	1.744591000	1.008977000
H	0.667972000	2.140489000	0.915966000
H	0.600815000	1.299477000	-1.419237000
H	2.306752000	0.912594000	-1.347523000
H	2.039659000	3.932432000	0.322516000

Sum of electronic and zero-point Energies= -706.295434
Sum of electronic and thermal Energies= -706.279768
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -706.278824
Sum of electronic and thermal Free Energies= -706.340255

TS DCM

C	-3.675940000	-0.350784000	-0.012712000
O	-3.865256000	0.378917000	1.180794000
O	-4.794655000	-0.770526000	-0.279320000
N	1.079020000	-0.313170000	-0.203067000
C	-1.297608000	-0.033067000	0.010158000
C	-0.193554000	-0.786642000	-0.694927000
O	-2.570711000	-0.520978000	-0.570071000
C	3.306780000	-1.016589000	0.598434000
C	2.127890000	-1.313673000	-0.304662000
O	4.218539000	-2.086734000	0.446640000
C	1.633025000	2.031106000	0.361725000
C	1.458066000	0.993825000	-0.730727000
O	1.978697000	3.250777000	-0.262278000
H	-3.597222000	1.319360000	1.206636000
H	-4.961486000	0.010708000	0.830301000
H	-1.261829000	1.038272000	-0.184376000
H	-1.313443000	-0.241202000	1.078757000
H	-0.298085000	-1.847353000	-0.461229000
H	-0.311804000	-0.671828000	-1.783917000
H	2.957001000	-0.931459000	1.635233000
H	3.778337000	-0.065743000	0.321041000
H	2.492796000	-1.422226000	-1.339585000
H	1.715218000	-2.279155000	-0.002813000
H	5.007558000	-1.888696000	0.957372000
H	2.412076000	1.707278000	1.062149000
H	0.699337000	2.127670000	0.932224000
H	0.699671000	1.355448000	-1.434633000
H	2.389487000	0.919601000	-1.304619000
H	2.154380000	3.904796000	0.419080000

Sum of electronic and zero-point Energies=	-706.212025
Sum of electronic and thermal Energies=	-706.196482
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-706.195538
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-706.256680

TS DMF			
C	-3.673386000	-0.353287000	-0.010928000
O	-3.866335000	0.381257000	1.174501000
O	-4.789794000	-0.781339000	-0.277688000
N	1.081610000	-0.314346000	-0.200631000
C	-1.297947000	-0.026376000	0.006692000
C	-0.193083000	-0.789463000	-0.686821000
O	-2.567613000	-0.524594000	-0.568172000
C	3.306144000	-1.018004000	0.603046000
C	2.130736000	-1.313436000	-0.304992000
O	4.229405000	-2.078156000	0.441112000
C	1.614737000	2.034650000	0.359043000
C	1.458482000	0.992108000	-0.730986000
O	1.981898000	3.250377000	-0.262736000
H	-3.602375000	1.323282000	1.194910000
H	-4.962691000	0.005567000	0.824899000
H	-1.263465000	1.041918000	-0.202897000
H	-1.314341000	-0.218225000	1.078212000
H	-0.299858000	-1.847041000	-0.440469000
H	-0.309447000	-0.687060000	-1.777277000
H	2.954591000	-0.948375000	1.640136000
H	3.770090000	-0.060010000	0.338094000
H	2.498739000	-1.416364000	-1.339656000
H	1.717751000	-2.280772000	-0.009624000
H	5.010027000	-1.881893000	0.965426000
H	2.377029000	1.710161000	1.077561000
H	0.669928000	2.140490000	0.908171000
H	0.706971000	1.344844000	-1.446707000
H	2.398051000	0.919900000	-1.291749000
H	2.103142000	3.916475000	0.418927000

Sum of electronic and zero-point Energies=	-706.221176
Sum of electronic and thermal Energies=	-706.205639
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-706.204695
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-706.265784

ImG DCM			
C	-3.719237000	-0.493735000	-0.043542000
O	-3.716804000	0.789247000	0.846639000
O	-4.777020000	-0.818084000	-0.409206000
N	1.076705000	-0.353023000	-0.131252000
C	-1.307343000	-0.262747000	0.221185000
C	-0.180069000	-0.950341000	-0.517375000
O	-2.543606000	-0.919504000	-0.223261000
C	3.408601000	-0.835170000	0.528271000
C	2.195141000	-1.271157000	-0.266016000
O	4.390050000	-1.839072000	0.359329000
C	1.485094000	2.050658000	0.289078000

C	1.311184000	0.952043000	-0.741627000
O	1.687433000	3.261551000	-0.410589000
H	-4.638449000	1.040162000	1.047592000

H	-3.180218000	0.791985000	1.661596000
H	-1.381219000	0.795323000	-0.028013000
H	-1.214318000	-0.414518000	1.297078000
H	-0.180050000	-2.003738000	-0.232880000
H	-0.373742000	-0.898848000	-1.600403000
H	3.129881000	-0.720390000	1.583600000
H	3.780666000	0.132224000	0.169052000
H	2.491592000	-1.405459000	-1.319713000
H	1.886777000	-2.248842000	0.111869000
H	5.196714000	-1.552263000	0.794796000
H	2.336622000	1.820243000	0.940337000
H	0.591068000	2.103947000	0.925035000
H	0.475095000	1.221137000	-1.397142000
H	2.199368000	0.921427000	-1.384233000
H	1.862621000	3.958368000	0.227056000

Sum of electronic and zero-point Energies= -706.245414
Sum of electronic and thermal Energies= -706.229239
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -706.228295
Sum of electronic and thermal Free Energies= -706.290470

ImG DMF

C	-3.719056000	-0.488050000	-0.038446000
O	-3.721069000	0.784590000	0.835550000
O	-4.772702000	-0.823689000	-0.411476000
N	1.077995000	-0.353815000	-0.129369000
C	-1.309141000	-0.257994000	0.222958000
C	-0.181256000	-0.950573000	-0.510152000
O	-2.542445000	-0.918342000	-0.218003000
C	3.407402000	-0.837981000	0.530266000
C	2.195311000	-1.271836000	-0.267147000
O	4.396705000	-1.833902000	0.351027000
C	1.475567000	2.051016000	0.289358000
C	1.311736000	0.950668000	-0.740958000
O	1.698650000	3.260121000	-0.409359000
H	-4.641737000	1.040627000	1.036674000
H	-3.179466000	0.797204000	1.647951000
H	-1.382616000	0.798363000	-0.033436000
H	-1.215648000	-0.400991000	1.299891000
H	-0.182470000	-2.002024000	-0.218661000
H	-0.374388000	-0.905735000	-1.593572000
H	3.129475000	-0.735927000	1.586850000
H	3.773868000	0.135093000	0.181155000
H	2.493027000	-1.401898000	-1.321312000
H	1.885800000	-2.250938000	0.106128000
H	5.197206000	-1.548994000	0.799159000
H	2.315273000	1.816859000	0.954666000
H	0.572129000	2.113038000	0.910009000
H	0.479540000	1.214970000	-1.403258000
H	2.205194000	0.921205000	-1.376469000
H	1.822377000	3.964109000	0.232618000

Sum of electronic and zero-point Energies= -706.254973
Sum of electronic and thermal Energies= -706.238845
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -706.237900
Sum of electronic and thermal Free Energies= -706.300084

CO DCM

C	0.000000000	0.000000000	-0.641813000
O	0.000000000	0.000000000	0.481360000

Sum of electronic and zero-point Energies=	-113.226422
Sum of electronic and thermal Energies=	-113.224062
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-113.223117
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-113.245536

CO DMF

C	0.000000000	0.000000000	-0.641790000
O	0.000000000	0.000000000	0.481342000

Sum of electronic and zero-point Energies=	-113.226514
Sum of electronic and thermal Energies=	-113.224153
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-113.223209
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-113.245628

CO₂ DCM

C	0.000000000	0.000000000	0.000000000
O	0.000000000	0.000000000	1.156583000
O	0.000000000	0.000000000	-1.156583000

Sum of electronic and zero-point Energies=	-188.456717
Sum of electronic and thermal Energies=	-188.454108
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-188.453164
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-188.477400

CO₂ DMF

C	0.000000000	0.000000000	0.000000000
O	0.000000000	0.000000000	1.156550000
O	0.000000000	0.000000000	-1.156550000

Sum of electronic and zero-point Energies=	-188.457038
Sum of electronic and thermal Energies=	-188.454427
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-188.453483
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-188.477720

H DCM

H	0.000000000	0.000000000	0.000000000

Sum of electronic and zero-point Energies=	-0.148025
Sum of electronic and thermal Energies=	-0.146608
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-0.145664
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-0.158024

H DMF

H	0.000000000	0.000000000	0.000000000

Sum of electronic and zero-point Energies=	-0.162212
Sum of electronic and thermal Energies=	-0.160796
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-0.159852
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-0.172212

H₂O DCM

O 0.000000000 0.000000000 0.117524000

H 0.000000000 -0.760075000 -0.470097000

Sum of electronic and zero-point Energies=	-76.362241
Sum of electronic and thermal Energies=	-76.359405
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-76.358461
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-76.379881

H 0.000000000 0.760075000 -0.47009700

H₂O DMF

O	0.000000000	0.000000000	0.117687000
H	0.000000000	0.759738000	-0.470747000
H	0.000000000	-0.759738000	-0.470747000

Sum of electronic and zero-point Energies=	-76.363208
Sum of electronic and thermal Energies=	-76.360372
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-76.359428
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-76.380849

TEOA⁺ DCM

N	0.028783000	-0.030698000	0.770576000
C	-0.804084000	-1.203546000	0.742418000
C	1.451126000	-0.170683000	0.787254000
C	-0.566687000	1.269744000	0.805942000
C	2.028901000	-0.672847000	-0.569047000
C	-1.662884000	-1.312245000	-0.520987000
O	-2.449933000	-2.454640000	-0.320921000
O	3.417667000	-0.724102000	-0.487974000
C	-0.378183000	2.063096000	-0.520759000
O	-0.918292000	3.337743000	-0.376013000
H	-0.177727000	-2.088893000	0.844937000
H	-1.478348000	-1.149795000	1.606131000
H	1.707226000	-0.906652000	1.556605000
H	1.906767000	0.786644000	1.035454000
H	-0.081067000	1.847017000	1.598253000
H	-1.628214000	1.167246000	1.029519000
H	1.774635000	0.043252000	-1.351402000
H	1.589130000	-1.640839000	-0.826505000
H	-1.018461000	-1.409401000	-1.402253000
H	-2.277877000	-0.412294000	-0.638457000
H	-2.996174000	-2.593295000	-1.099840000
H	3.687649000	-1.536061000	-0.047587000
H	-0.829263000	1.509709000	-1.349979000
H	0.687956000	2.183720000	-0.720031000
H	-1.872387000	3.301401000	-0.498533000

Sum of electronic and zero-point Energies=	-517.246104
Sum of electronic and thermal Energies=	-517.233075
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-517.232131
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-517.286850

TEOA⁺ DMF

N	0.017730000	-0.028689000	0.753728000
C	-0.910837000	-1.127864000	0.737031000
C	1.423447000	-0.289310000	0.779443000
C	-0.462908000	1.318675000	0.787979000
C	1.958194000	-0.864989000	-0.562303000
C	-1.779560000	-1.174989000	-0.521991000
O	-2.663580000	-2.244614000	-0.308956000

O	3.339409000	-1.029012000	-0.476552000
C	-0.185780000	2.101749000	-0.525412000
O	-0.584514000	3.428059000	-0.363167000
H	-0.358810000	-2.059938000	0.845297000
H	-1.574374000	-1.010202000	1.602165000
H	1.612650000	-1.029758000	1.563940000
H	1.958279000	0.629652000	1.014246000
H	0.059167000	1.845415000	1.592320000
H	-1.532315000	1.308557000	0.995313000
H	1.765322000	-0.149743000	-1.362482000
H	1.441506000	-1.799781000	-0.798919000
H	-1.150115000	-1.338801000	-1.403562000
H	-2.316174000	-0.227665000	-0.648116000
H	-3.205208000	-2.354060000	-1.096290000
H	3.538009000	-1.840346000	0.002263000
H	-0.695390000	1.614108000	-1.361697000
H	0.886435000	2.108224000	-0.726556000
H	-1.538956000	3.490064000	-0.473100000

Sum of electronic and zero-point Energies= -517.254596
Sum of electronic and thermal Energies= -517.241573
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -517.240629
Sum of electronic and thermal Free Energies= -517.296349

TEOA DCM

N	-0.002830000	-0.002251000	0.086015000
C	0.297680000	1.358888000	0.494019000
C	-1.335957000	-0.424044000	0.478313000
C	1.021257000	-0.947794000	0.494393000
C	-2.397222000	0.054507000	-0.498115000
C	1.230805000	2.045802000	-0.480947000
O	1.545860000	3.320302000	0.048782000
O	-3.695957000	-0.349157000	-0.108422000
C	1.140790000	-2.112738000	-0.474460000
O	2.057773000	-3.090710000	-0.023633000
H	-0.631179000	1.932675000	0.536731000
H	0.737094000	1.396154000	1.504733000
H	-1.587792000	-0.077141000	1.496785000
H	-1.372295000	-1.515563000	0.506144000
H	0.841076000	-1.337174000	1.510334000
H	1.983459000	-0.427871000	0.525642000
H	-2.213703000	-0.392161000	-1.477812000
H	-2.345099000	1.144091000	-0.620453000
H	0.733081000	2.130491000	-1.454807000
H	2.140146000	1.447327000	-0.623163000
H	2.120636000	3.772918000	-0.573595000
H	-3.923879000	0.106804000	0.707009000
H	1.415505000	-1.732094000	-1.465931000
H	0.181463000	-2.625016000	-0.576726000
H	2.935772000	-2.698895000	-0.010031000

Sum of electronic and zero-point Energies= -517.454275
Sum of electronic and thermal Energies= -517.441384
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -517.440440
Sum of electronic and thermal Free Energies= -517.494354

TEOA DMF

N	0.001850000	-0.011157000	0.078562000
C	-0.338154000	1.340064000	0.491274000
C	-1.005691000	-0.982126000	0.468614000
C	1.339132000	-0.400380000	0.492974000
C	-2.173269000	-1.014266000	-0.503343000
C	0.192492000	2.375383000	-0.477811000
O	-0.102025000	3.654992000	0.053073000
O	-3.176755000	-1.925861000	-0.097574000
C	1.971925000	-1.387627000	-0.473679000
O	3.231011000	-1.846928000	-0.019506000
H	-1.425483000	1.438657000	0.532146000
H	0.036436000	1.563654000	1.503964000
H	-1.381284000	-0.787469000	1.489190000
H	-0.555619000	-1.977314000	0.489148000
H	1.345319000	-0.830402000	1.508535000
H	1.968299000	0.493960000	0.528508000
H	-1.821822000	-1.354217000	-1.479912000
H	-2.590574000	-0.008419000	-0.637485000
H	-0.284537000	2.230486000	-1.454800000
H	1.274352000	2.250224000	-0.613568000
H	0.218480000	4.318693000	-0.562968000
H	-3.566146000	-1.600963000	0.719656000
H	2.048893000	-0.924368000	-1.464950000
H	1.346803000	-2.277733000	-0.576703000
H	3.837470000	-1.100603000	-0.006809000

Sum of electronic and zero-point Energies= -517.456379
Sum of electronic and thermal Energies= -517.443494
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -517.442550
Sum of electronic and thermal Free Energies= -517.496382

TEOA⁻ DCM

N	0.001079000	0.027259000	0.056844000
C	-0.387132000	1.376200000	0.461069000
C	-0.962233000	-0.976696000	0.462382000
C	1.348334000	-0.303491000	0.476233000
C	-2.126207000	-1.071373000	-0.509124000
C	0.100842000	2.510351000	-0.458565000
O	-0.232291000	3.731469000	-0.008210000
O	-3.121183000	-1.980124000	-0.067996000
C	2.022273000	-1.287609000	-0.464318000
O	3.306968000	-1.674085000	-0.006666000
H	-1.479860000	1.431264000	0.486020000
H	-0.040348000	1.592583000	1.488133000
H	-1.352786000	-0.777180000	1.478366000
H	-0.476769000	-1.955894000	0.506363000
H	1.376212000	-0.710421000	1.503509000
H	1.936727000	0.618651000	0.484300000
H	-1.769682000	-1.448185000	-1.470411000
H	-2.554030000	-0.077192000	-0.686073000
H	-0.312596000	2.250845000	-1.473684000
H	1.209088000	2.348814000	-0.591612000
H	-3.523777000	-1.616673000	0.726155000
H	2.072055000	-0.849275000	-1.468757000
H	1.442477000	-2.211035000	-0.538872000
H	3.862512000	-0.889485000	0.015566000

Sum of electronic and zero-point Energies=	-516.942140
Sum of electronic and thermal Energies=	-516.929943
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-516.928999
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-516.981177

TEOA⁻ DMF

N	0.000600000	0.031603000	0.060923000
C	-0.354435000	1.388063000	0.467712000
C	-0.986606000	-0.951471000	0.463652000
C	1.340315000	-0.333751000	0.479260000
C	-2.155103000	-1.014312000	-0.504836000
C	0.151663000	2.503520000	-0.463231000
O	-0.126913000	3.740449000	-0.009613000
O	-3.158869000	-1.918015000	-0.076049000
C	1.989466000	-1.327665000	-0.468678000
O	3.258494000	-1.759266000	-0.009150000
H	-1.445508000	1.466979000	0.505337000
H	0.008341000	1.598958000	1.490536000
H	-1.368002000	-0.748412000	1.482005000
H	-0.524361000	-1.941923000	0.499432000
H	1.356298000	-0.748324000	1.503181000
H	1.951781000	0.573111000	0.494817000
H	-1.805206000	-1.379007000	-1.473185000
H	-2.573013000	-0.012509000	-0.663043000
H	-0.293326000	2.259589000	-1.467665000
H	1.248778000	2.304509000	-0.619594000
H	-3.534872000	-1.579937000	0.742075000
H	2.059250000	-0.880159000	-1.467950000
H	1.380732000	-2.230891000	-0.556813000
H	3.841407000	-0.994846000	0.019631000

Sum of electronic and zero-point Energies=	-516.953087
Sum of electronic and thermal Energies=	-516.940805
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-516.939861
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-516.992399

Μηχανισμός συμπλόκου $\eta^1\text{-CO}_2$

	ImB'_M_Ru_DCM		
Ru	-0.262420000	-0.000102000	0.026025000
C	-0.790336000	-1.595218000	0.867819000
C	-1.783151000	-0.056172000	-1.010086000
O	-2.727822000	-0.091313000	-1.667605000
N	1.619674000	0.062725000	1.166618000
C	-0.696938000	1.751305000	0.546549000
O	-1.086956000	2.755903000	0.974030000
O	-1.235140000	-2.474888000	1.477558000
C	2.747662000	0.376594000	0.273363000
C	2.642503000	-0.465953000	-0.974356000
N	1.351364000	-0.211721000	-1.620385000
H	1.780651000	-0.833263000	1.613540000
H	1.574896000	0.742384000	1.916835000
H	3.707741000	0.208282000	0.769371000
H	2.680133000	1.435769000	0.014458000
H	2.682085000	-1.525362000	-0.708533000
H	3.487950000	-0.256433000	-1.636773000
H	1.388307000	0.647206000	-2.156047000
H	1.128352000	-0.952065000	-2.273199000

Sum of electronic and zero-point Energies= -625.028848
Sum of electronic and thermal Energies= -625.016175
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -625.015231
Sum of electronic and thermal Free Energies= -625.069555

	ImB'_M_Ru_DMF		
Ru	-0.262199000	0.000556000	0.029508000
C	-0.785947000	-1.598835000	0.865821000
C	-1.783122000	-0.054742000	-1.006104000
O	-2.728913000	-0.089281000	-1.662779000
N	1.621530000	0.062714000	1.164137000
C	-0.693185000	1.753233000	0.547685000
O	-1.082825000	2.760745000	0.970105000
O	-1.231529000	-2.483269000	1.468970000
C	2.747524000	0.375585000	0.267093000
C	2.636602000	-0.466902000	-0.979480000
N	1.341821000	-0.211677000	-1.619140000
H	1.785069000	-0.833222000	1.610403000
H	1.582444000	0.741701000	1.915344000
H	3.707955000	0.205183000	0.761164000
H	2.681205000	1.434886000	0.008777000
H	2.677502000	-1.526338000	-0.714480000
H	3.477505000	-0.256816000	-1.647061000
H	1.378271000	0.647750000	-2.154239000
H	1.118243000	-0.950471000	-2.273676000

Sum of electronic and zero-point Energies= -625.031376
Sum of electronic and thermal Energies= -625.018721
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -625.017777
Sum of electronic and thermal Free Energies= -625.072074

	ImB'_M_Os_DCM		
Os	-0.214633000	0.002886000	0.026248000
C	-0.692414000	-1.614822000	0.885433000
C	-1.761456000	-0.075203000	-1.012984000
O	-2.710330000	-0.124112000	-1.668459000

N	1.701950000	0.090161000	1.133543000
C	-0.640651000	1.770162000	0.546099000
O	-1.008544000	2.789070000	0.972267000
O	-1.094377000	-2.513722000	1.505028000
C	2.823365000	0.381119000	0.220247000
C	2.682608000	-0.471122000	-1.016215000
N	1.370140000	-0.216613000	-1.624824000
H	1.870790000	-0.792060000	1.605177000
H	1.668092000	0.790218000	1.866023000
H	3.785729000	0.200523000	0.705425000
H	2.767204000	1.439121000	-0.044937000
H	2.726406000	-1.529034000	-0.746924000
H	3.502115000	-0.264831000	-1.709868000
H	1.397289000	0.634913000	-2.173610000
H	1.127140000	-0.963747000	-2.263320000

Sum of electronic and zero-point Energies= -620.829080
Sum of electronic and thermal Energies= -620.816638
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -620.815694
Sum of electronic and thermal Free Energies= -620.869977

ImB'_M_Os_DMF

Os	0.214233000	0.002944000	-0.029241000
C	0.692571000	-1.620416000	-0.876961000
C	1.760267000	-0.068230000	1.011481000
O	2.709513000	-0.112729000	1.667506000
N	-1.703735000	0.081059000	-1.131521000
C	0.633910000	1.770988000	-0.551523000
O	1.002096000	2.791303000	-0.975627000
O	1.098452000	-2.524795000	-1.487104000
C	-2.823644000	0.376053000	-0.216579000
C	-2.677055000	-0.468786000	1.023577000
N	-1.361130000	-0.209093000	1.624199000
H	-1.874444000	-0.804350000	-1.596647000
H	-1.676260000	0.775631000	-1.869543000
H	-3.786032000	0.190301000	-0.699179000
H	-2.768930000	1.435696000	0.041814000
H	-2.721620000	-1.528293000	0.761362000
H	-3.491721000	-0.258252000	1.721197000
H	-1.388683000	0.645356000	2.168608000
H	-1.116736000	-0.951511000	2.267837000

Sum of electronic and zero-point Energies= -620.832112
Sum of electronic and thermal Energies= -620.819692
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -620.818748
Sum of electronic and thermal Free Energies= -620.872981

ImC'_M_Ru_DCM

Ru	-0.307618000	0.141562000	-0.007636000
O	1.235694000	-2.018924000	1.241845000
O	0.785719000	-2.421742000	-0.917389000
C	0.708432000	-1.778346000	0.138787000
C	-1.077569000	1.970883000	-0.159448000
C	-1.416094000	-0.433233000	1.387179000
O	-2.075794000	-0.800863000	2.240789000
N	1.282709000	0.439131000	-1.457245000
C	-1.488175000	-0.649492000	-1.237821000
O	-2.191345000	-1.145795000	-1.982286000
O	-1.647547000	2.951605000	-0.208008000
C	2.573950000	0.594433000	-0.753759000

C	2.367187000	1.381049000	0.517276000

N	1.293642000	0.743040000	1.296386000
H	1.120082000	1.219044000	-2.084049000
H	1.302380000	-0.412232000	-2.013856000
H	3.314166000	1.080751000	-1.392184000
H	2.937104000	-0.406630000	-0.515888000
H	2.059951000	2.403855000	0.287826000
H	3.298082000	1.428193000	1.088320000
H	1.582955000	-0.174006000	1.661870000
H	1.025828000	1.331085000	2.077080000

Sum of electronic and zero-point Energies= -813.490106
Sum of electronic and thermal Energies= -813.474694
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -813.473750
Sum of electronic and thermal Free Energies= -813.533728

ImC'_M_Ru_DMF

Ru	-0.300983000	0.144557000	-0.006525000
O	1.198324000	-2.053879000	1.228787000
O	0.696053000	-2.461039000	-0.915435000
C	0.658723000	-1.797979000	0.132800000
C	-1.030614000	1.993530000	-0.148055000
C	-1.419767000	-0.404035000	1.390305000
O	-2.084928000	-0.758600000	2.245316000
N	1.286840000	0.427192000	-1.459911000
C	-1.503808000	-0.606727000	-1.239807000
O	-2.220063000	-1.081340000	-1.986039000
O	-1.571458000	2.989947000	-0.191871000
C	2.584218000	0.549561000	-0.760917000
C	2.397591000	1.332819000	0.514701000
N	1.314060000	0.710694000	1.293697000
H	1.134668000	1.223615000	-2.068797000
H	1.293211000	-0.407490000	-2.040274000
H	3.331472000	1.023890000	-1.399844000
H	2.926861000	-0.460328000	-0.530199000
H	2.110039000	2.362812000	0.292676000
H	3.330363000	1.358106000	1.083635000
H	1.589691000	-0.211090000	1.656051000
H	1.059156000	1.301026000	2.077134000

Sum of electronic and zero-point Energies= -813.493879
Sum of electronic and thermal Energies= -813.478490
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -813.477546
Sum of electronic and thermal Free Energies= -813.537544

ImC'_M_Os_DCM

Os	-0.267028000	0.095143000	-0.004838000
O	1.486972000	-1.938773000	1.246594000
O	1.005587000	-2.431324000	-0.882579000
C	0.896751000	-1.753333000	0.155508000
C	-1.117306000	1.878004000	-0.174571000
C	-1.377662000	-0.492705000	1.409856000
O	-2.028448000	-0.869049000	2.269277000
N	1.315738000	0.467972000	-1.459368000
C	-1.428574000	-0.756674000	-1.243294000
O	-2.108035000	-1.289628000	-1.987716000
O	-1.689039000	2.860086000	-0.239907000
C	2.605582000	0.701818000	-0.767201000
C	2.364662000	1.474673000	0.506052000
N	1.323055000	0.781904000	1.285875000
H	1.113577000	1.225495000	-2.102610000
H	1.383792000	-0.391065000	-2.002625000

H	3.303164000	1.232453000	-1.416742000
H	3.030051000	-0.275760000	-0.535273000
H	2.010620000	2.483401000	0.283377000
H	3.291810000	1.558366000	1.077621000
H	1.659644000	-0.128674000	1.644544000
H	1.032888000	1.354551000	2.070421000

Sum of electronic and zero-point Energies= -809.299575
Sum of electronic and thermal Energies= -809.284422
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -809.283478
Sum of electronic and thermal Free Energies= -809.343349

ImC'_M_Os_DMF

Os	-0.260975000	0.098570000	-0.004355000
O	1.467923000	-1.971467000	1.222715000
O	0.892170000	-2.497107000	-0.871828000
C	0.846670000	-1.782002000	0.147008000
C	-1.074441000	1.901952000	-0.153289000
C	-1.377755000	-0.469899000	1.412717000
O	-2.032671000	-0.836468000	2.273460000
N	1.315273000	0.468325000	-1.466831000
C	-1.450587000	-0.709394000	-1.245423000
O	-2.147184000	-1.217526000	-1.991566000
O	-1.622187000	2.897684000	-0.202817000
C	2.615741000	0.662507000	-0.782106000
C	2.399088000	1.427123000	0.499789000
N	1.348917000	0.746543000	1.279483000
H	1.119078000	1.252298000	-2.080098000
H	1.368346000	-0.364038000	-2.049372000
H	3.320238000	1.184043000	-1.431309000
H	3.018655000	-0.327105000	-0.563519000
H	2.064053000	2.444760000	0.289447000
H	3.330737000	1.486437000	1.066652000
H	1.672621000	-0.172369000	1.628136000
H	1.074327000	1.317897000	2.070628000

Sum of electronic and zero-point Energies= -809.303941
Sum of electronic and thermal Energies= -809.288739
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -809.287795
Sum of electronic and thermal Free Energies= -809.348102

ImD'_M_Ru_DCM

Ru	-0.245316000	0.174005000	-0.017960000
O	0.674796000	-2.453066000	-0.999785000
C	0.222828000	-1.864172000	-0.043804000
C	-0.582012000	2.133593000	-0.065651000
C	-1.597276000	-0.121907000	1.276995000
O	-2.397228000	-0.314710000	2.053669000
N	1.452272000	0.284358000	-1.336501000
C	-1.482681000	-0.170812000	-1.409730000
O	-2.209078000	-0.399628000	-2.246435000
O	-0.822234000	3.235133000	-0.098446000
C	2.709367000	0.208600000	-0.555558000
C	2.536265000	0.934410000	0.753018000
N	1.333567000	0.403322000	1.431425000
H	1.452363000	1.107084000	-1.930567000
H	1.394356000	-0.530229000	-1.945457000
H	3.542799000	0.626184000	-1.121986000
H	2.920419000	-0.847081000	-0.378335000
H	2.382190000	2.001939000	0.586587000
H	3.421344000	0.814190000	1.380539000

H	1.535551000	-0.502301000	1.847950000
H	1.081514000	1.009590000	2.205820000
O	0.051701000	-2.498482000	1.131801000
H	0.339902000	-3.421606000	1.023190000

Sum of electronic and zero-point Energies= -813.931409
Sum of electronic and thermal Energies= -813.915901
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -813.914957
Sum of electronic and thermal Free Energies= -813.974995

ImD'_M_Ru_DMF

Ru	0.245341000	0.173071000	0.017770000
O	-0.655092000	-2.460829000	1.006272000
C	-0.222241000	-1.864932000	0.045199000
C	0.582857000	2.133067000	0.061046000
C	1.592973000	-0.124381000	-1.280345000
O	2.390957000	-0.319754000	-2.058909000
N	-1.447645000	0.290460000	1.340274000
C	1.485291000	-0.168725000	1.407089000
O	2.213866000	-0.396817000	2.242605000
O	0.824928000	3.234215000	0.090687000
C	-2.707031000	0.211951000	0.563382000
C	-2.537070000	0.935069000	-0.746812000
N	-1.336018000	0.402600000	-1.426946000
H	-1.444383000	1.118786000	1.926615000
H	-1.391293000	-0.516562000	1.958699000
H	-3.538265000	0.631232000	1.131596000
H	-2.918529000	-0.844055000	0.389040000
H	-2.382868000	2.002802000	-0.582717000
H	-3.423063000	0.812957000	-1.372415000
H	-1.540189000	-0.502420000	-1.843657000
H	-1.085016000	1.008695000	-2.201812000
O	-0.073359000	-2.493637000	-1.136809000
H	-0.364834000	-3.415703000	-1.028665000

Sum of electronic and zero-point Energies= -813.939269
Sum of electronic and thermal Energies= -813.923762
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -813.922818
Sum of electronic and thermal Free Energies= -813.982851

ImD'_M_Os_DCM

Os	-0.227439000	0.110715000	-0.013298000
O	1.151577000	-2.341500000	-1.001592000
C	0.589581000	-1.849060000	-0.046059000
C	-0.869819000	1.987632000	-0.059578000
C	-1.531808000	-0.383525000	1.291594000
O	-2.292664000	-0.694555000	2.073482000
N	1.455671000	0.482402000	-1.330212000
C	-1.418841000	-0.409777000	-1.411997000
O	-2.110261000	-0.737319000	-2.249359000
O	-1.276652000	3.042513000	-0.093881000
C	2.714710000	0.595590000	-0.552424000
C	2.438565000	1.288879000	0.755560000
N	1.323651000	0.586652000	1.434367000
H	1.333608000	1.295676000	-1.925237000
H	1.525654000	-0.331932000	-1.940066000
H	3.471709000	1.133196000	-1.123891000
H	3.081122000	-0.416713000	-0.376619000
H	2.130800000	2.322738000	0.591226000
H	3.329600000	1.295351000	1.384862000
H	1.661098000	-0.274419000	1.858967000

H	0.985418000	1.154089000	2.205874000
O	0.506900000	-2.527457000	1.114997000
H	0.945558000	-3.387577000	0.994711000

Sum of electronic and zero-point Energies=	-809.744471
Sum of electronic and thermal Energies=	-809.729026
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-809.728082
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-809.788718

ImD'_M_Os_DMF

Os	-0.229683000	-0.106810000	0.012668000
O	1.157052000	2.337719000	1.016695000
C	0.620604000	1.838044000	0.050067000
C	-0.906989000	-1.972052000	0.052235000
C	-1.516563000	0.412382000	-1.298675000
O	-2.267780000	0.739539000	-2.083885000
N	1.437031000	-0.517168000	1.338005000
C	-1.418752000	0.431951000	1.405396000
O	-2.108859000	0.771515000	2.239618000
O	-1.334802000	-3.018641000	0.082043000
C	2.699703000	-0.638092000	0.567556000
C	2.423152000	-1.324173000	-0.743685000
N	1.320169000	-0.607158000	-1.426406000
H	1.297922000	-1.339696000	1.916543000
H	1.516150000	0.281069000	1.966687000
H	3.447736000	-1.185129000	1.141658000
H	3.076513000	0.371230000	0.396994000
H	2.103409000	-2.354972000	-0.584008000
H	3.317020000	-1.337976000	-1.368510000
H	1.671327000	0.248916000	-1.849966000
H	0.977805000	-1.170293000	-2.199228000
O	0.591178000	2.499326000	-1.124218000
H	1.046374000	3.350644000	-1.003520000

Sum of electronic and zero-point Energies=	-809.752565
Sum of electronic and thermal Energies=	-809.737098
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-809.736154
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-809.796821

ImE'_M_Ru_DCM

Ru	0.191982000	-0.198598000	-0.009690000
O	0.726902000	2.728080000	-0.859808000
C	0.226571000	1.894460000	-0.015432000
C	0.125163000	-2.171330000	0.103419000
C	1.438287000	-0.139181000	1.440557000
O	2.163878000	-0.096910000	2.300650000
N	-1.376660000	-0.208043000	-1.498341000
C	1.627622000	-0.337688000	-1.266075000
O	2.470723000	-0.445579000	-2.006652000
O	0.116666000	-3.291198000	0.183844000
C	-2.649136000	0.235480000	-0.878177000
C	-2.762555000	-0.386060000	0.487218000
N	-1.538278000	-0.064332000	1.259900000
O	-0.303284000	2.489164000	0.997676000
H	1.135185000	2.320981000	-1.636262000
H	-1.494516000	-1.145926000	-1.872914000
H	-1.179553000	0.367624000	-2.312034000
H	-3.496898000	-0.046066000	-1.504146000
H	-2.628393000	1.323995000	-0.809603000
H	-2.841832000	-1.471729000	0.412925000

H	-3.648120000	-0.020275000	1.008354000
H	-1.604224000	0.880526000	1.631929000
H	-1.481848000	-0.669800000	2.074087000
H	-0.237233000	3.463077000	0.948349000

Sum of electronic and zero-point Energies= -814.301027
Sum of electronic and thermal Energies= -814.285719
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -814.284775
Sum of electronic and thermal Free Energies= -814.343647

ImE'_M_Ru_DMF

Ru	0.194085000	-0.195844000	-0.008963000
O	0.699479000	2.735807000	-0.860905000
C	0.203779000	1.897526000	-0.018838000
C	0.150856000	-2.167851000	0.111930000
C	1.440336000	-0.115435000	1.438554000
O	2.167822000	-0.060562000	2.296967000
N	-1.371593000	-0.226760000	-1.497903000
C	1.627752000	-0.325609000	-1.267317000
O	2.470076000	-0.431180000	-2.009547000
O	0.158708000	-3.287592000	0.198186000
C	-2.651038000	0.198496000	-0.880404000
C	-2.755940000	-0.419305000	0.487240000
N	-1.537173000	-0.076328000	1.258608000
O	-0.339353000	2.486114000	0.990484000
H	1.114336000	2.331557000	-1.635328000
H	-1.474674000	-1.165988000	-1.872947000
H	-1.180614000	0.352187000	-2.310663000
H	-3.493112000	-0.099715000	-1.506139000
H	-2.647820000	1.287286000	-0.815922000
H	-2.819475000	-1.506099000	0.417231000
H	-3.646406000	-0.063498000	1.006798000
H	-1.616173000	0.870141000	1.623753000
H	-1.472443000	-0.675232000	2.076882000
H	-0.290358000	3.460485000	0.937306000

Sum of electronic and zero-point Energies= -814.325467
Sum of electronic and thermal Energies= -814.310227
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -814.309282
Sum of electronic and thermal Free Energies= -814.367900

ImE'_M_Os_DCM

Os	0.182884000	-0.140175000	-0.006466000
O	0.316973000	2.848193000	-0.828032000
C	-0.095637000	1.955343000	0.004012000
C	0.406312000	-2.109617000	0.071144000
C	1.421300000	0.064441000	1.454797000
O	2.136258000	0.189369000	2.319462000
N	-1.398346000	-0.339220000	-1.500846000
C	1.641180000	-0.049726000	-1.258382000
O	2.498014000	-0.012435000	-1.995099000
O	0.565087000	-3.222104000	0.128606000
C	-2.728394000	-0.118959000	-0.873629000
C	-2.740637000	-0.764525000	0.484852000
N	-1.577270000	-0.261000000	1.258601000
O	-0.748626000	2.468594000	0.989840000
H	0.810816000	2.490075000	-1.579252000
H	-1.376820000	-1.263334000	-1.925181000
H	-1.295954000	0.299489000	-2.285307000
H	-3.516412000	-0.528546000	-1.505913000

H -2.886972000 0.957503000 -0.792614000

H	-2.652485000	-1.849081000	0.404705000
H	-3.669465000	-0.540770000	1.010373000
H	-1.791690000	0.662543000	1.630534000
H	-1.439008000	-0.849491000	2.076243000
H	-0.818278000	3.441793000	0.938593000

Sum of electronic and zero-point Energies= -810.115462
Sum of electronic and thermal Energies= -810.100157
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -810.099213
Sum of electronic and thermal Free Energies= -810.158833

ImE'_M_Os_DMF

Os	0.186132000	-0.135870000	-0.006498000
O	0.254377000	2.856256000	-0.821284000
C	-0.144556000	1.952751000	0.005397000
C	0.456927000	-2.097941000	0.072548000
C	1.418170000	0.098268000	1.453970000
O	2.130986000	0.240316000	2.318498000
N	-1.387877000	-0.368906000	-1.501268000
C	1.641512000	-0.012125000	-1.258583000
O	2.498430000	0.041983000	-1.994612000
O	0.645908000	-3.205915000	0.132892000
C	-2.723125000	-0.181803000	-0.875630000
C	-2.720876000	-0.829298000	0.481706000
N	-1.570558000	-0.299014000	1.256290000
O	-0.818872000	2.446978000	0.986146000
H	0.761424000	2.508527000	-1.568531000
H	-1.344346000	-1.290819000	-1.928310000
H	-1.299157000	0.274526000	-2.283325000
H	-3.499436000	-0.610324000	-1.509594000
H	-2.908298000	0.890024000	-0.793197000
H	-2.606201000	-1.911033000	0.399553000
H	-3.654456000	-0.627585000	1.007535000
H	-1.806747000	0.619145000	1.627927000
H	-1.419158000	-0.884535000	2.073549000
H	-0.915565000	3.417561000	0.933485000

Sum of electronic and zero-point Energies= -810.140078
Sum of electronic and thermal Energies= -810.124815
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -810.123871
Sum of electronic and thermal Free Energies= -810.183266

TS'_Ru_DCM

Ru	0.092638000	-0.260729000	-0.006567000
O	2.156114000	2.110545000	-0.125442000
C	0.819629000	1.660785000	0.031157000
C	-0.687872000	-2.081194000	0.044853000
C	1.310120000	-0.722631000	1.399370000
O	2.021179000	-0.984344000	2.231988000
N	-1.385743000	0.372801000	-1.446805000
C	1.346659000	-0.835444000	-1.334535000
O	2.070970000	-1.181465000	-2.125030000
O	-1.101129000	-3.123847000	0.083822000
C	-2.442110000	1.169588000	-0.771513000
C	-2.723546000	0.563762000	0.575933000
N	-1.443445000	0.451418000	1.317671000
O	0.269615000	2.724149000	0.318358000
H	2.694549000	1.839223000	-0.891601000
H	-1.808167000	-0.431778000	-1.901866000
H	-0.983731000	0.919159000	-2.203676000

H	-3.344188000	1.196366000	-1.383293000
H	-2.074664000	2.189797000	-0.663125000
H	-3.149395000	-0.435634000	0.476715000
H	-3.432805000	1.176299000	1.134392000
H	-1.185659000	1.367625000	1.678468000
H	-1.574566000	-0.136142000	2.136783000
H	1.515594000	3.128148000	0.068952000

Sum of electronic and zero-point Energies= -814.239802
Sum of electronic and thermal Energies= -814.224233
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -814.223289
Sum of electronic and thermal Free Energies= -814.282990

TS'_Ru_DMF

Ru	0.095991000	-0.260387000	-0.005333000
O	2.121019000	2.140526000	-0.145776000
C	0.795434000	1.671361000	0.033624000
C	-0.660020000	-2.089904000	0.047066000
C	1.316540000	-0.701773000	1.402748000
O	2.030825000	-0.951506000	2.236851000
N	-1.383970000	0.352861000	-1.449733000
C	1.358683000	-0.821913000	-1.330393000
O	2.086545000	-1.164356000	-2.119489000
O	-1.059392000	-3.138207000	0.087661000
C	-2.448676000	1.141300000	-0.779364000
C	-2.729278000	0.534620000	0.567759000
N	-1.451141000	0.433056000	1.313565000
O	0.234830000	2.724686000	0.338086000
H	2.640400000	1.884005000	-0.929791000
H	-1.796702000	-0.457500000	-1.902932000
H	-0.983996000	0.900123000	-2.206880000
H	-3.348840000	1.159257000	-1.394053000
H	-2.090193000	2.164620000	-0.670870000
H	-3.146607000	-0.468055000	0.467644000
H	-3.444650000	1.142063000	1.123735000
H	-1.203156000	1.350539000	1.677670000
H	-1.579025000	-0.158234000	2.130278000
H	1.468248000	3.147483000	0.065725000

Sum of electronic and zero-point Energies= -814.264357
Sum of electronic and thermal Energies= -814.248809
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -814.247865
Sum of electronic and thermal Free Energies= -814.307526

TS'_Os_DCM

Os	0.102963000	-0.206754000	-0.006647000
O	1.899098000	2.399827000	-0.090488000
C	0.618689000	1.806612000	0.039137000
C	-0.494324000	-2.101461000	0.040815000
C	1.381120000	-0.566159000	1.391355000
O	2.124572000	-0.769693000	2.215968000
N	-1.460725000	0.293907000	-1.440597000
C	1.417626000	-0.651416000	-1.343670000
O	2.175802000	-0.919537000	-2.137043000
O	-0.805534000	-3.181471000	0.080648000
C	-2.605208000	0.956131000	-0.757579000
C	-2.807088000	0.315875000	0.588704000
N	-1.516499000	0.354404000	1.323785000
O	-0.053081000	2.806017000	0.302488000
H	2.489025000	2.176693000	-0.834004000

H -1.791998000 -0.539525000 -1.919260000

H	-1.122819000	0.898807000	-2.184465000
H	-3.504376000	0.875113000	-1.368001000
H	-2.362040000	2.012997000	-0.647123000
H	-3.107908000	-0.728528000	0.490641000
H	-3.578883000	0.839169000	1.153970000
H	-1.365816000	1.296186000	1.680921000
H	-1.581039000	-0.236927000	2.148181000
H	1.149510000	3.342487000	0.076824000

Sum of electronic and zero-point Energies= -810.054100
Sum of electronic and thermal Energies= -810.038614
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -810.037670
Sum of electronic and thermal Free Energies= -810.098048

TS'_Os_DMF

Os	0.102963000	-0.206754000	-0.006647000
O	1.899098000	2.399827000	-0.090488000
C	0.618689000	1.806612000	0.039137000
C	-0.494324000	-2.101461000	0.040815000
C	1.381120000	-0.566159000	1.391355000
O	2.124572000	-0.769693000	2.215968000
N	-1.460725000	0.293907000	-1.440597000
C	1.417626000	-0.651416000	-1.343670000
O	2.175802000	-0.919537000	-2.137043000
O	-0.805534000	-3.181471000	0.080648000
C	-2.605208000	0.956131000	-0.757579000
C	-2.807088000	0.315875000	0.588704000
N	-1.516499000	0.354404000	1.323785000
O	-0.053081000	2.806017000	0.302488000
H	2.489025000	2.176693000	-0.834004000
H	-1.791998000	-0.539525000	-1.919260000
H	-1.122819000	0.898807000	-2.184465000
H	-3.504376000	0.875113000	-1.368001000
H	-2.362040000	2.012997000	-0.647123000
H	-3.107908000	-0.728528000	0.490641000
H	-3.578883000	0.839169000	1.153970000
H	-1.365816000	1.296186000	1.680921000
H	-1.581039000	-0.236927000	2.148181000
H	1.149510000	3.342487000	0.076824000

Sum of electronic and zero-point Energies= -810.078845
Sum of electronic and thermal Energies= -810.063370
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -810.062426
Sum of electronic and thermal Free Energies= -810.122750

ImF'_M_Ru_DCM

Ru	-0.198351000	0.000000000	0.000000000
C	-0.208886000	1.980286000	-0.118279000
C	-1.551906000	0.079866000	1.380220000
O	-2.330020000	0.124263000	2.187746000
N	1.446562000	-0.082825000	-1.382697000
C	-1.551895000	-0.079847000	-1.380240000
O	-2.330001000	-0.124262000	-2.187771000
O	-0.244004000	3.096628000	-0.188639000
C	2.704555000	-0.379796000	-0.649084000
C	2.704559000	0.379797000	0.649076000
N	1.446572000	0.082819000	1.382693000
H	1.543334000	0.799387000	-1.879205000
H	1.311436000	-0.775496000	-2.115197000
H	3.566614000	-0.105611000	-1.258180000
H	2.745946000	-1.455818000	-0.474865000

H	2.745942000	1.455819000	0.474853000
H	3.566621000	0.105620000	1.258169000
H	1.543348000	-0.799403000	1.879180000
H	1.311453000	0.775479000	2.115206000
C	-0.208936000	-1.980290000	0.118284000
O	-0.243990000	-3.096631000	0.188691000

Sum of electronic and zero-point Energies= -737.939135
Sum of electronic and thermal Energies= -737.924980
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -737.924036
Sum of electronic and thermal Free Energies= -737.980447

ImF'_M_Ru_DMF

Ru	-0.198146000	0.000000000	0.000000000
C	-0.208129000	1.979740000	-0.115007000
C	-1.550679000	0.077302000	1.379985000
O	-2.329407000	0.120194000	2.187476000
N	1.445126000	-0.078729000	-1.382216000
C	-1.550666000	-0.077288000	-1.380005000
O	-2.329389000	-0.120209000	-2.187500000
O	-0.244183000	3.096289000	-0.183682000
C	2.703867000	-0.376274000	-0.651066000
C	2.703871000	0.376283000	0.651055000
N	1.445139000	0.078733000	1.382211000
H	1.539654000	0.804506000	-1.877016000
H	1.309560000	-0.769934000	-2.115808000
H	3.564150000	-0.095959000	-1.259644000
H	2.748135000	-1.452929000	-0.482928000
H	2.748134000	1.452938000	0.482912000
H	3.564159000	0.095976000	1.259629000
H	1.539672000	-0.804510000	1.876995000
H	1.309578000	0.769930000	2.115812000
C	-0.208173000	-1.979744000	0.115006000
O	-0.244145000	-3.096292000	0.183739000

Sum of electronic and zero-point Energies= -737.964344
Sum of electronic and thermal Energies= -737.950241
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -737.949297
Sum of electronic and thermal Free Energies= -738.005566

ImF'_M_Os_DCM

Os	-0.162361000	0.000009000	-0.000001000
C	-0.177226000	1.994492000	-0.112286000
C	-1.527578000	0.075282000	1.382852000
O	-2.309199000	0.117489000	2.190909000
N	1.510552000	-0.075188000	-1.382775000
C	-1.527640000	-0.074834000	-1.382822000
O	-2.309197000	-0.116721000	-2.190956000
O	-0.220606000	3.112410000	-0.178884000
C	2.772239000	-0.375290000	-0.651986000
C	2.772255000	0.374629000	0.652051000
N	1.510499000	0.074699000	1.382788000
H	1.611550000	0.807381000	-1.878626000
H	1.377956000	-0.765263000	-2.118851000
H	3.631152000	-0.092527000	-1.260783000
H	2.816633000	-1.452694000	-0.487584000
H	2.816794000	1.452028000	0.487653000
H	3.631105000	0.091758000	1.260886000
H	1.611312000	-0.807943000	1.878550000
H	1.378020000	0.764737000	2.118923000

C -0.177932000 -1.994449000 0.112748000

O	-0.221890000	-3.112393000	0.178493000
Sum of electronic and zero-point Energies=			-733.752683
Sum of electronic and thermal Energies=			-733.738725
Sum of electronic and thermal Enthalpies=			-733.737780
Sum of electronic and thermal Free Energies=			-733.794238

ImF'_M_Os_DMF			
Os	-0.162228000	-0.000005000	-0.000008000
C	-0.176936000	-1.994035000	0.109101000
C	-1.526710000	-0.072586000	-1.382493000
O	-2.308425000	-0.113464000	-2.191195000
N	1.508878000	0.071281000	1.382221000
C	-1.526815000	0.072305000	1.382400000
O	-2.308393000	0.113052000	2.191239000
O	-0.219938000	-3.112166000	0.174279000
C	2.770952000	0.371965000	0.653663000
C	2.770961000	-0.371620000	-0.653688000
N	1.508869000	-0.070989000	-1.382237000
H	1.608052000	-0.812217000	1.876372000
H	1.375664000	0.759922000	2.119269000
H	3.628275000	0.083811000	1.261906000
H	2.817824000	1.449840000	0.494610000
H	2.817874000	-1.449494000	-0.494639000
H	3.628267000	-0.083429000	-1.261936000
H	1.607960000	0.812560000	-1.876317000
H	1.375722000	-0.759592000	-2.119333000
C	-0.177375000	1.993999000	-0.109545000
O	-0.220620000	3.112174000	-0.173807000
Sum of electronic and zero-point Energies=			-733.778043
Sum of electronic and thermal Energies=			-733.764131
Sum of electronic and thermal Enthalpies=			-733.763186
Sum of electronic and thermal Free Energies=			-733.819523

ImG'_M_Ru_DCM			
Ru	-0.287175000	-0.000597000	-0.009731000
C	-0.246372000	-1.943803000	0.192476000
C	-1.552730000	-0.115985000	-1.445502000
O	-2.487702000	-0.169719000	-2.093224000
N	1.710766000	0.137844000	1.393607000
C	-1.524409000	0.108046000	1.413022000
O	-2.354151000	0.167372000	2.188662000
O	-0.229091000	-3.070042000	0.287335000
C	2.887686000	0.404259000	0.564546000
C	2.806852000	-0.426357000	-0.694754000
N	1.555946000	-0.120183000	-1.405194000
H	1.817280000	-0.734664000	1.900419000
H	1.583743000	0.859754000	2.093185000
H	3.821070000	0.189076000	1.091920000
H	2.892630000	1.466951000	0.310243000
H	2.800167000	-1.489409000	-0.443477000
H	3.678096000	-0.240307000	-1.327382000
H	1.647399000	0.760663000	-1.901907000
H	1.377733000	-0.817013000	-2.120185000
C	-0.257488000	1.951062000	-0.116662000
O	-0.245383000	3.077920000	-0.204311000
Sum of electronic and zero-point Energies=			-738.106921
Sum of electronic and thermal Energies=			-738.091247
Sum of electronic and thermal Enthalpies=			-738.090303

Sum of electronic and thermal Free Energies= -738.151304

ImG'_M_Ru_DMF			
Ru	-0.285484000	-0.000661000	-0.009695000
C	-0.244994000	-1.944114000	0.190356000
C	-1.549016000	-0.115429000	-1.445848000
O	-2.487908000	-0.168753000	-2.089392000
N	1.705939000	0.137148000	1.392760000
C	-1.522593000	0.106527000	1.411389000
O	-2.353848000	0.165093000	2.186279000
O	-0.229932000	-3.070510000	0.284143000
C	2.884716000	0.404374000	0.566491000
C	2.805956000	-0.424635000	-0.693798000
N	1.555142000	-0.118514000	-1.404104000
H	1.811842000	-0.735709000	1.898998000
H	1.577816000	0.858425000	2.092729000
H	3.816199000	0.187392000	1.096330000
H	2.890696000	1.467295000	0.313587000
H	2.800553000	-1.487987000	-0.444169000
H	3.676705000	-0.235900000	-1.326161000
H	1.646535000	0.762773000	-1.899986000
H	1.377408000	-0.814647000	-2.119860000
C	-0.257611000	1.951045000	-0.116072000
O	-0.248662000	3.077972000	-0.203602000

Sum of electronic and zero-point Energies= -738.114305

Sum of electronic and thermal Energies= -738.098657

Sum of electronic and thermal Enthalpies= -738.097712

Sum of electronic and thermal Free Energies= -738.158623

ImG'_M_Os_DCM			
Os	-0.228784000	0.000008000	-0.000004000
C	-0.177858000	1.967393000	-0.128869000
C	-1.496142000	0.090479000	1.410402000
O	-2.343258000	0.139048000	2.172715000
N	1.642339000	-0.092201000	-1.386452000
C	-1.496129000	-0.090379000	-1.410422000
O	-2.343278000	-0.138918000	-2.172699000
O	-0.142561000	3.102033000	-0.204649000
C	2.876070000	-0.395374000	-0.642926000
C	2.876105000	0.395194000	0.642923000
N	1.642362000	0.092100000	1.386456000
H	1.735549000	0.794906000	-1.873029000
H	1.484912000	-0.785004000	-2.110878000
H	3.764696000	-0.163815000	-1.233587000
H	2.887765000	-1.466317000	-0.429787000
H	2.887867000	1.466135000	0.429783000
H	3.764724000	0.163580000	1.233575000
H	1.735518000	-0.795014000	1.873032000
H	1.484981000	0.784914000	2.110881000
C	-0.177960000	-1.967379000	0.128871000
O	-0.142881000	-3.102023000	0.204680000

Sum of electronic and zero-point Energies= -733.913577

Sum of electronic and thermal Energies= -733.898364

Sum of electronic and thermal Enthalpies= -733.897420

Sum of electronic and thermal Free Energies= -733.957541

ImG'_M_Os_DMF

Os	-0.227610000	0.000007000	-0.000003000
C	-0.177833000	1.967586000	-0.126319000
C	-1.493715000	0.088181000	1.410364000
O	-2.341523000	0.135331000	2.173175000
N	1.639518000	-0.089531000	-1.385585000
C	-1.493713000	-0.088093000	-1.410375000
O	-2.341532000	-0.135195000	-2.173177000
O	-0.146468000	3.102582000	-0.200650000
C	2.874077000	-0.393496000	-0.643930000
C	2.874101000	0.393326000	0.643932000
N	1.639524000	0.089437000	1.385587000
H	1.732252000	0.798231000	-1.870890000
H	1.481798000	-0.781061000	-2.111105000
H	3.761168000	-0.158267000	-1.235246000
H	2.887502000	-1.464914000	-0.434115000
H	2.887592000	1.464743000	0.434118000
H	3.761179000	0.158044000	1.235249000
H	1.732204000	-0.798330000	1.870893000
H	1.481843000	0.780978000	2.111105000
C	-0.177940000	-1.967575000	0.126318000
O	-0.146772000	-3.102574000	0.200682000

Sum of electronic and zero-point Energies= -733.921289
Sum of electronic and thermal Energies= -733.906107
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -733.905163
Sum of electronic and thermal Free Energies= -733.965159

ImD_H+_DCM

C	-3.71923700	-0.49373500	-0.04354200
O	-3.71680400	0.78924700	0.84663900
O	-4.77702000	-0.81808400	-0.40920600
N	1.07670500	-0.35302300	-0.13125200
C	-1.30734300	-0.26274700	0.22118500
C	-0.18006900	-0.95034100	-0.51737500
O	-2.54360600	-0.91950400	-0.22326100
C	3.40860100	-0.83517000	0.52827100
C	2.19514100	-1.27115700	-0.26601600
O	4.39005000	-1.83907200	0.35932900
C	1.48509400	2.05065800	0.28907800
C	1.31118400	0.95204300	-0.74162700
O	1.68743300	3.26155100	-0.41058900
H	-4.63844900	1.04016200	1.04759200
H	-3.18021800	0.79198500	1.66159600
H	-1.38121900	0.79532300	-0.02801300
H	-1.21431800	-0.41451800	1.29707800
H	-0.18005000	-2.00373800	-0.23288000
H	-0.37374200	-0.89884800	-1.60040300
H	3.12988100	-0.72039000	1.58360000
H	3.78066600	0.13222400	0.16905200
H	2.49159200	-1.40545900	-1.31971300
H	1.88677700	-2.24884200	0.11186900
H	5.19671400	-1.55226300	0.79479600
H	2.33662200	1.82024300	0.94033700
H	0.59106800	2.10394700	0.92503500
H	0.47509500	1.22113700	-1.39714200
H	2.19936800	0.92142700	-1.38423300
H	1.86262100	3.95836800	0.22705600

Sum of electronic and zero-point Energies=	-706.245414
Sum of electronic and thermal Energies=	-706.229239
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-706.228295
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-706.290470

ImD_H+_DMF

C	-3.71905600	-0.48805000	-0.03844600
O	-3.72106900	0.78459000	0.83555000
O	-4.77270200	-0.82368900	-0.41147600
N	1.07799500	-0.35381500	-0.12936900
C	-1.30914100	-0.25799400	0.22295800
C	-0.18125600	-0.95057300	-0.51015200
O	-2.54244500	-0.91834200	-0.21800300
C	3.40740200	-0.83798100	0.53026600
C	2.19531100	-1.27183600	-0.26714700
O	4.39670500	-1.83390200	0.35102700
C	1.47556700	2.05101600	0.28935800
C	1.31173600	0.95066800	-0.74095800
O	1.69865000	3.26012100	-0.40935900
H	-4.64173700	1.04062700	1.03667400
H	-3.17946600	0.79720400	1.64795100
H	-1.38261600	0.79836300	-0.03343600
H	-1.21564800	-0.40099100	1.29989100
H	-0.18247000	-2.00202400	-0.21866100
H	-0.37438800	-0.90573500	-1.59357200
H	3.12947500	-0.73592700	1.58685000
H	3.77386800	0.13509300	0.18115500
H	2.49302700	-1.40189800	-1.32131200
H	1.88580000	-2.25093800	0.10612800
H	5.19720600	-1.54899400	0.79915900
H	2.31527300	1.81685900	0.95466600
H	0.57212900	2.11303800	0.91000900
H	0.47954000	1.21497000	-1.40325800
H	2.20519400	0.92120500	-1.37646900
H	1.82237700	3.96410900	0.23261800

Sum of electronic and zero-point Energies=	-706.254973
Sum of electronic and thermal Energies=	-706.238845
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-706.237900
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-706.300084

Article

Photocatalytic Reduction of CO₂ into CO with Cyclometalated Pt(II) Complexes of N[^]C[^]N Pincer Dipyritylbenzene Ligands: A DFT Study

Antonia Sarantou and Athanassios Tsipis * 

Laboratory of Inorganic Chemistry, Department of Chemistry, University of Ioannina, 45110 Ioannina, Greece; a.sarantou@uoi.gr

* Correspondence: attsipis@uoi.gr

Abstract: In this work, density functional theory (DFT) calculations were employed to study the photocatalytic reduction of CO₂ into CO using a series of Pt(II) square planar complexes with the general formula [Pt(5-R-dpb)Cl] (dpb = 1,3-di(2-pyridyl)benzene anion, R = H, N,N-dimethylaniline, thiophene, diazaborinine). The CO₂-into-CO conversion process is thought to proceed via two main steps, namely the photocatalytic/reduction step and the main catalytic step. The simulated absorption spectra exhibit strong bands in the range 280–460 nm of the UV-Vis region. Reductive quenching of the T₁ state of the complexes under study is expected to be favorable since the calculated excited state redox potentials for the reaction with sacrificial electron donors are highly positive. The redox potentials reveal that the reductive quenching of the T₁ state, important to the overall process, could be modulated by suitable changes in the N[^]C[^]N pincer ligands. The CO₂ fixation and activation by the three coordinated Pt(II) catalytically active species are predicted to be favorable, with the Pt–CO₂ bond dissociation energies D₀ in the range of –36.9—10.3 kcal/mol. The nature of the Pt–CO₂ bond of the Pt(II) square planar intermediates is complex, with covalent, hyperconjugative and H-bonding interactions prevailing over the repulsive electrostatic interactions. The main catalytic cycle is estimated to be a favorable exergonic process.

Keywords: photocatalytic CO₂ reduction; DFT/TDDFT; Pt(II) pincer complexes; T₁ excited state electrochemistry; CO₂ fixation/activation by Pt



Citation: Sarantou, A.; Tsipis, A. Photocatalytic Reduction of CO₂ into CO with Cyclometalated Pt(II) Complexes of N[^]C[^]N Pincer Dipyritylbenzene Ligands: A DFT Study. *Molecules* **2024**, *29*, 403. <https://doi.org/10.3390/molecules29020403>

Academic Editors: Andrea Bencini and Vito Lippolis

Received: 23 December 2023

Revised: 9 January 2024

Accepted: 12 January 2024

Published: 14 January 2024



Copyright: © 2024 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

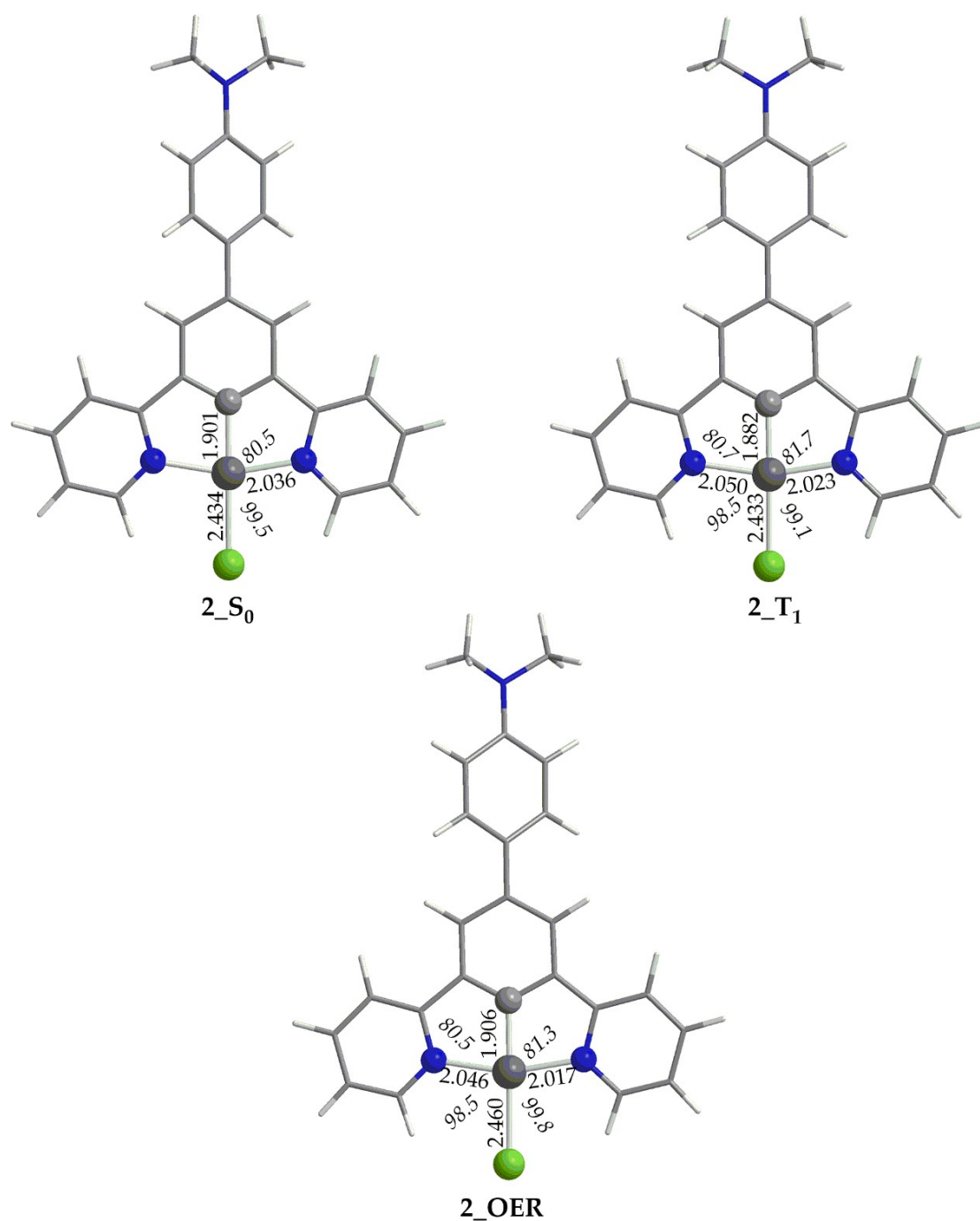
1. Introduction

The problem of global overheating dates back long before the industrial revolution. The excessive use of fossil fuels and the massive release of greenhouse gases into the atmosphere have turned the term “global warming” into an uncomfortable reality of modern life. CO₂, although not a primary greenhouse gas, nevertheless has a significant contribution to global warming. In 2012, global CO₂ emissions, which come mainly from the burning of fossil fuels, reached a total of 34.5 billion tons [1].

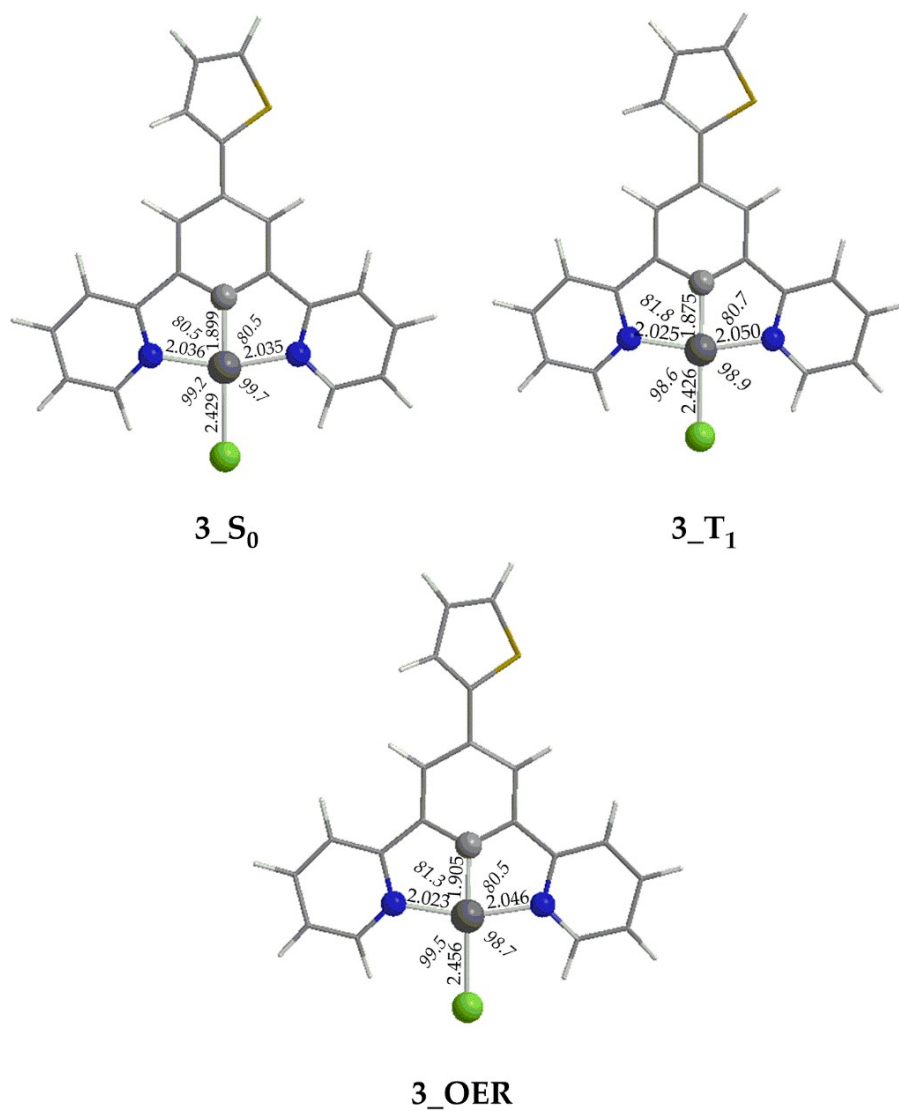
The steadily increasing concentration of CO₂ in the atmosphere is now a real problem. The CO₂ emissions from the massive consumption of fossil fuels are largely responsible for global climate change: an increase in the concentration of CO₂ in the atmosphere causes global warming, as well as ocean acidification from the uptake of atmospheric CO₂ [2].

Man’s growing needs for energy lead to the ominous conclusion that CO₂ emissions will not remain stagnant but will increase even more. This results in the scientific community focusing on how the abundance of CO₂ will be used to produce materials of commercial interest. Only 1% of the total abundance of CO₂ is currently used for chemical synthesis, which is mainly due to its chemical inertness (it is highly oxidized in nature) but also to the fact that capturing and storing CO₂ is an expensive process [3].

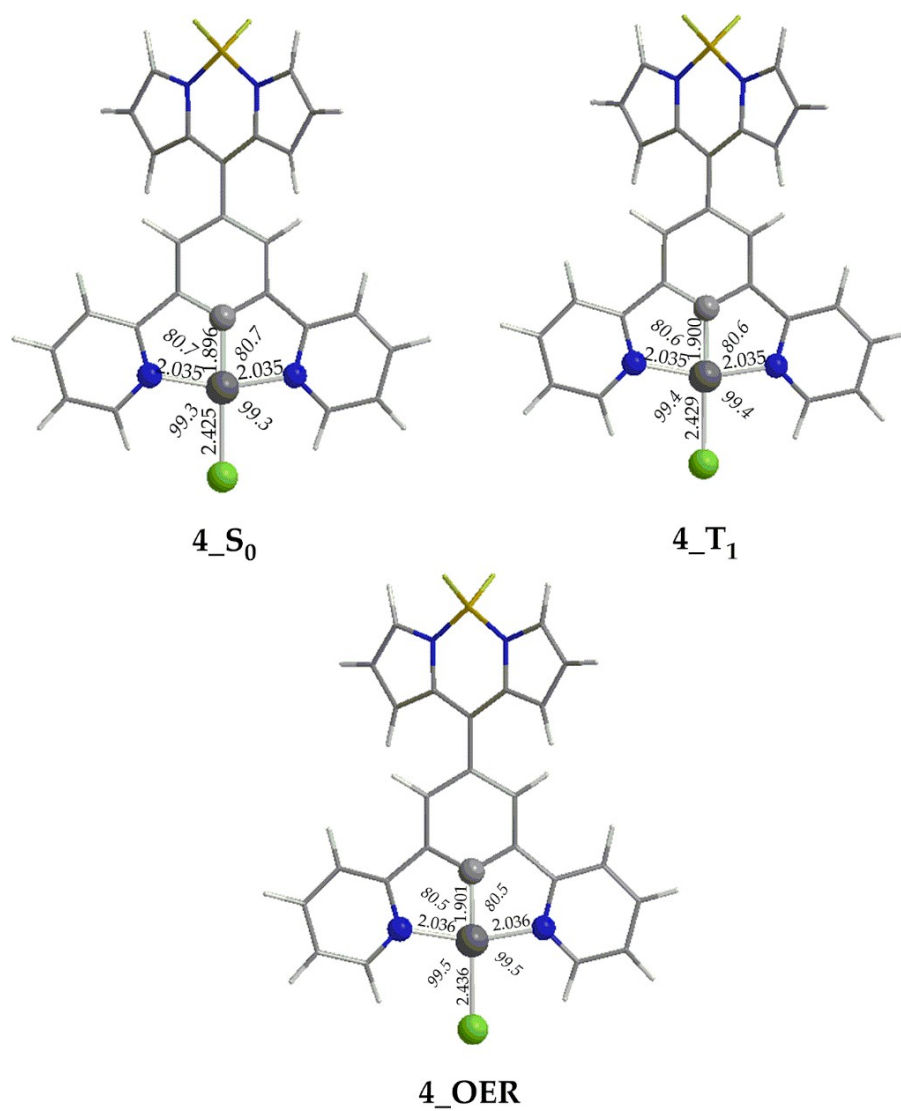
Many studies have focused on how to deal with the problem of the continuous increase in atmospheric CO₂ while, at the same time, there are ongoing efforts and studies not only



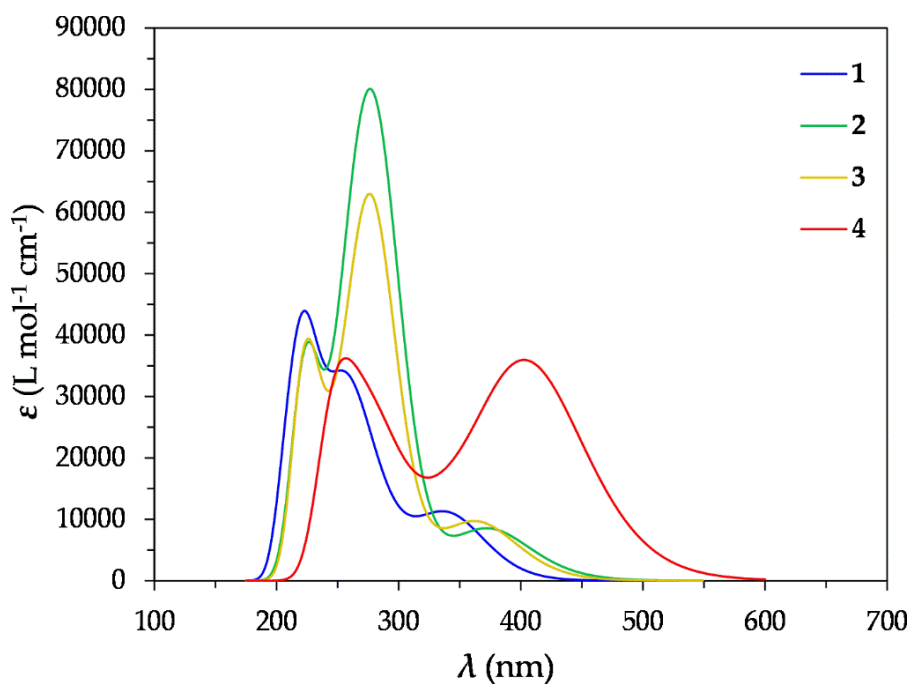
Εικόνα S1: Βελτιστοποιημένες γεωμετρίες του συμπλόκου **2** στη βασική κατάσταση **S₀**, στη διεγερμένη κατάσταση **T₁** και του ενδιάμεσου **OER**, υπολογισμένες στο επίπεδο PBE0-GD3BJ/Def2-TZVP, σε διαλύτη DCM.



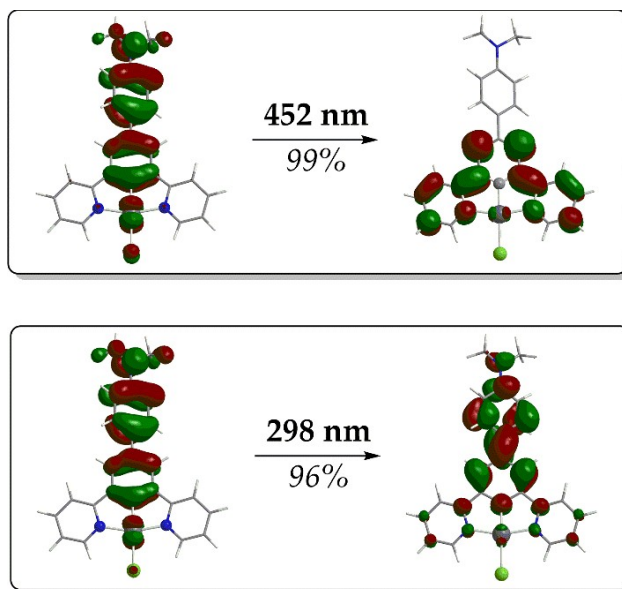
Εικόνα S2: Βελτιστοποιημένες γεωμετρίες του συμπλόκου **3** στη βασική κατάσταση **S₀**, στη διεγερμένη κατάσταση **T₁** και του ενδιάμεσου **OER**, υπολογισμένες στο επίπεδο PBE0-GD3BJ/Def2-TZVP, σε διαλύτη DCM.



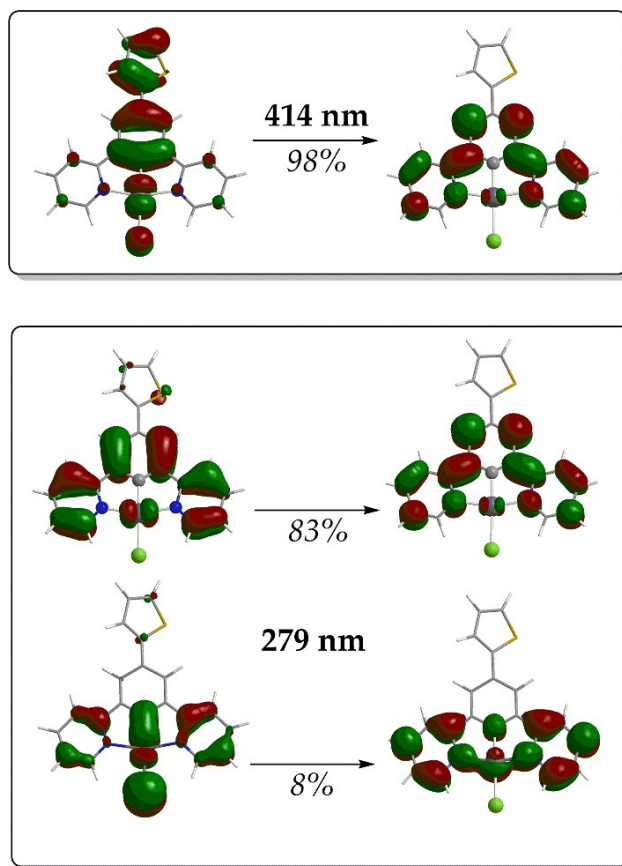
Εικόνα S3: Βελτιστοποιημένες γεωμετρίες του συμπλόκου **4** στη βασική κατάσταση S_0 , στη διεγερμένη κατάσταση T_1 και του ενδιάμεσου **OER**, υπολογισμένες στο επίπεδο PBE0-GD3BJ/Def2-TZVP, σε διαλύτη DCM.



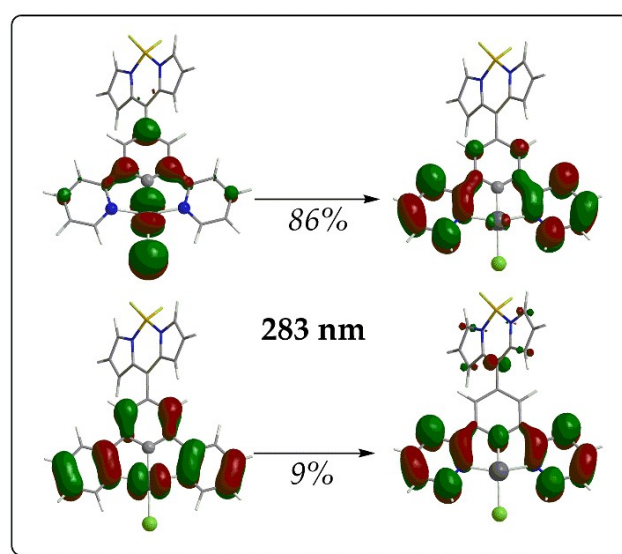
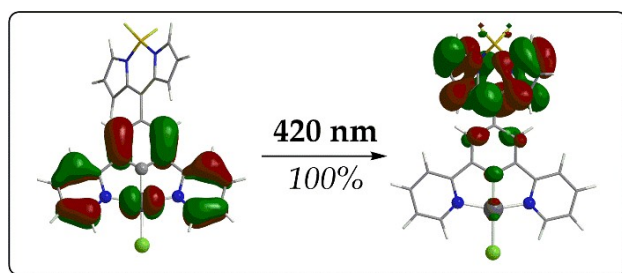
Εικόνα S4: Φάσματα απορρόφησης των συμπλόκων **1-4** σε DCM στο επίπεδο TDDFT/CAM-B3LYP/Def2-TZVP.



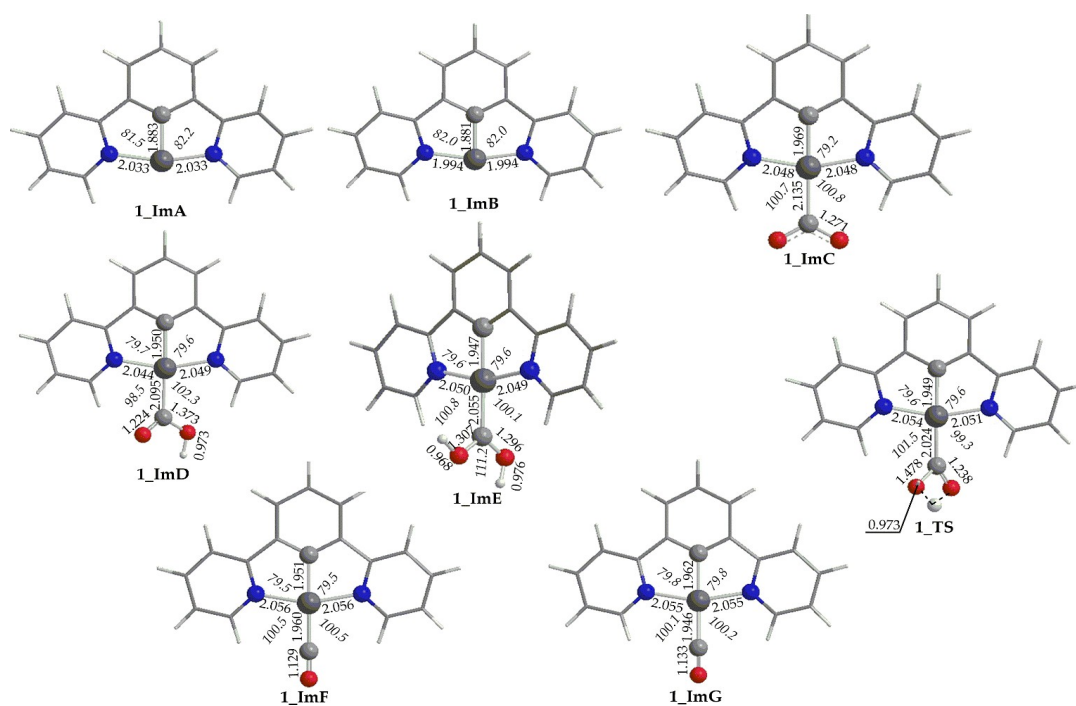
Εικόνα S5: Ζεύγη τροχιακών NTO για τις σημαντικότερες ηλεκτρονικές μεταβάσεις του φάσματος απορρόφησης του συμπλόκου **2** που υπολογίστηκε στο επίπεδο TDDFT/PBE0/Def2-TZVP (οπή, h^+ στα αριστερά, ηλεκτρόνιο, e^- στα δεξιά).



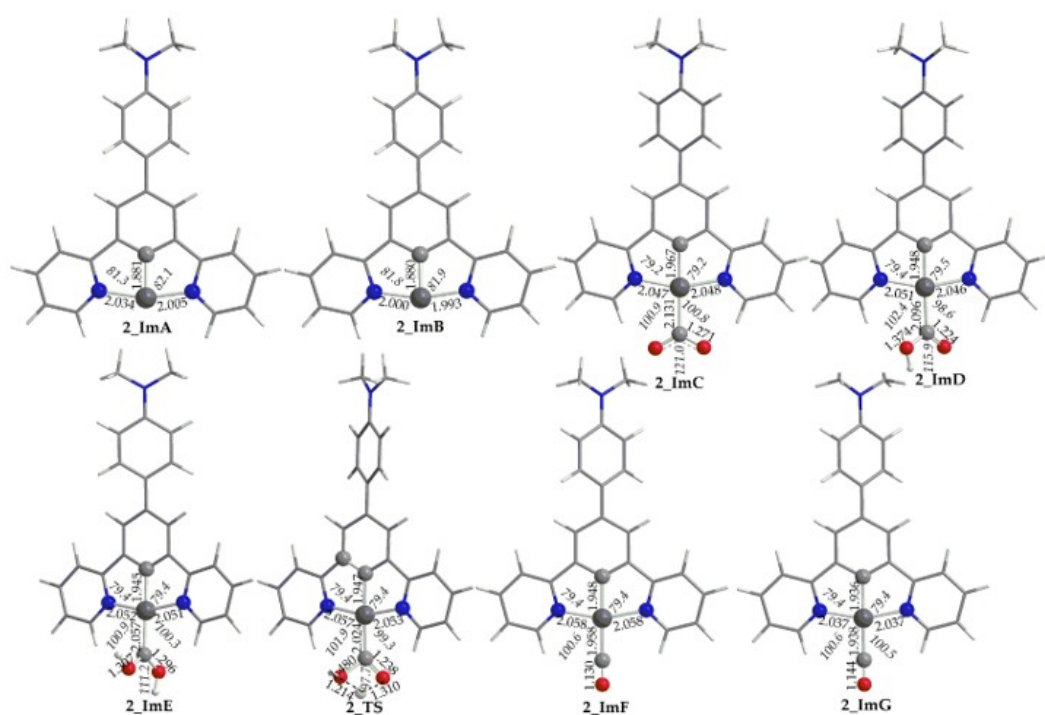
Εικόνα S6: Ζεύγη τροχιακών NTO για τις σημαντικότερες ηλεκτρονικές μεταβάσεις του φάσματος απορρόφησης του συμπλόκου **3** που υπολογίστηκε στο επίπεδο TDDFT/PBE0/Def2-TZVP (οπή, h^+ στα αριστερά, ηλεκτρόνιο, e^- στα δεξιά).



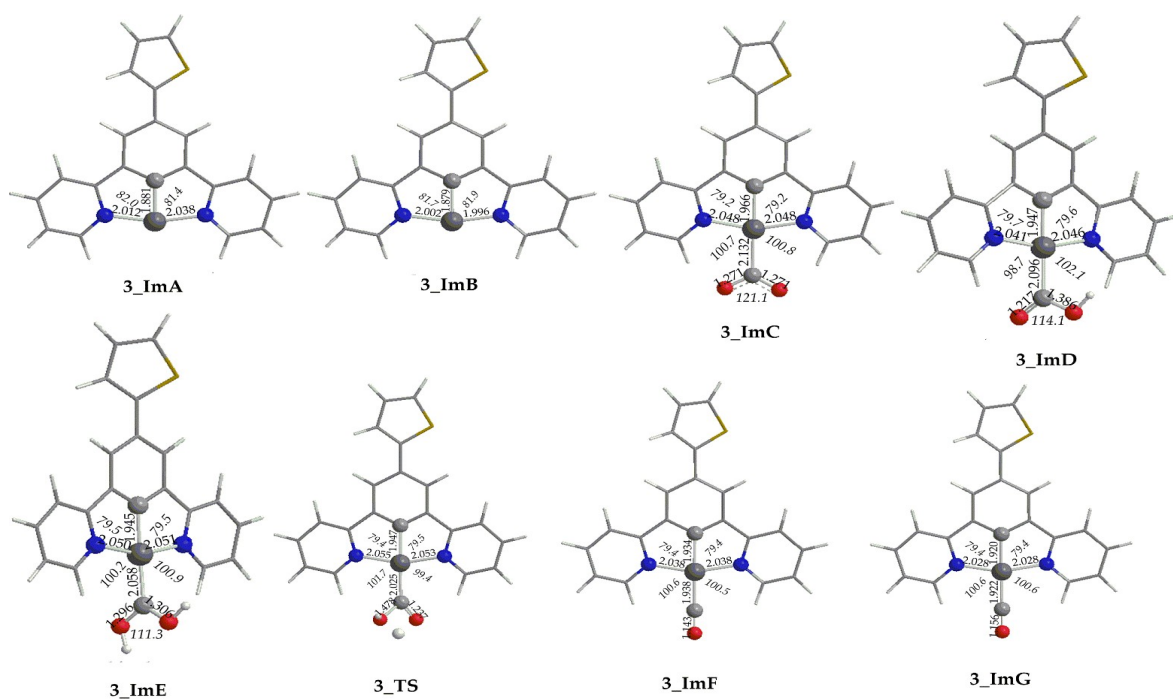
Εικόνα S7: Ζεύγη τροχιακών NTO για τις σημαντικότερες ηλεκτρονικές μεταβάσεις του φάσματος απορρόφησης του συμπλόκου **4** που υπολογίστηκε στο επίπεδο TDDFT/PBE0/Def2-TZVP (οπή, h^+ στα αριστερά, ηλεκτρόνιο, e^- στα δεξιά).



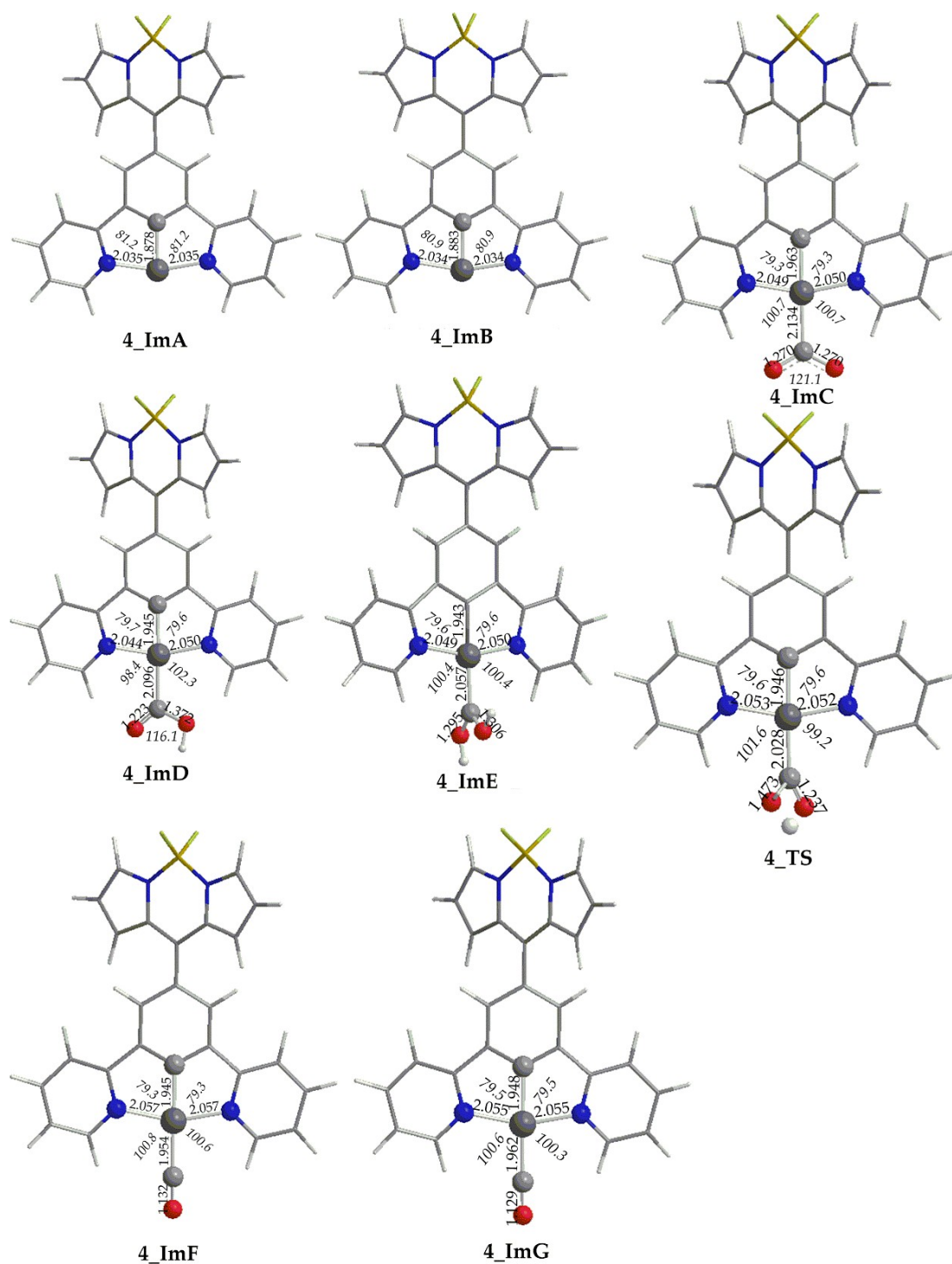
Εικόνα S8: Βελτιστοποιημένες γεωμετρίες όλων των ενδιάμεσων που εμπλέκονται στον καταλυτικό κύκλο αναγωγής του CO₂ σε CO του συμπλόκου **1**, υπολογισμένες στο επίπεδο PBE0-GD3BJ/Def2-TZVP, σε διαλύτη DCM.



Εικόνα S9: Βελτιστοποιημένες γεωμετρίες όλων των ενδιάμεσων που εμπλέκονται στον καταλυτικό κύκλο αναγωγής του CO₂ σε CO του συμπλόκου **2**, υπολογισμένες στο επίπεδο PBE0-GD3BJ/Def2-TZVP, σε διαλύτη DCM.



Εικόνα S10: Βελτιστοποιημένες γεωμετρίες όλων των ενδιάμεσων που εμπλέκονται στον καταλυτικό κύκλο αναγωγής του CO₂ σε CO του συμπλόκου **3**, υπολογισμένες στο επίπεδο PBE0-GD3BJ/Def2-TZVP, σε διαλύτη DCM.



Εικόνα S11: Βελτιστοποιημένες γεωμετρίες όλων των ενδιάμεσων που εμπλέκονται στον καταλυτικό κύκλο αναγωγής του CO_2 σε CO του συμπλόκου **4**, υπολογισμένες στο επίπεδο PBE0-GD3BJ/Def2-TZVP, σε διαλύτη DCM.

Πίνακας S1: Καρτεσιανές συντεταγμένες και ενεργειακά δεδομένα των βελτιστοποιημένων γεωμετριών όλων των ενδιάμεσων που υπολογίστηκαν στο επίπεδο PBE0-GD3BJ/Def2-TZVP, σε διαλύτη DCM.

1_S₀			
Pt	-0.000002000	-0.670014000	0.000206000
Cl	0.000035000	-3.103144000	-0.000060000
C	-1.216915000	3.293769000	0.000144000
C	-1.222268000	1.900985000	-0.000010000
C	-0.000006000	1.232065000	0.000025000
C	1.222254000	1.900988000	-0.000009000
C	1.216895000	3.293772000	0.000145000
C	-0.000011000	3.972104000	0.000237000
C	-2.357371000	0.983221000	-0.000085000
C	2.357361000	0.983230000	-0.000084000
C	3.695650000	1.345677000	-0.000377000
C	4.674794000	0.368754000	-0.000481000
C	4.300118000	-0.965686000	-0.000301000
C	2.954546000	-1.277455000	-0.000076000
N	-2.007180000	-0.338722000	0.000004000
N	2.007180000	-0.338716000	0.000006000
C	-2.954537000	-1.277470000	-0.000077000
C	-4.300111000	-0.965714000	-0.000300000
C	-4.674798000	0.368723000	-0.000479000
C	-3.695664000	1.345656000	-0.000377000
H	-2.141015000	3.861630000	0.000171000
H	2.140992000	3.861638000	0.000174000
H	-0.000012000	5.055237000	0.000357000
H	3.960727000	2.394703000	-0.000534000
H	5.721590000	0.647140000	-0.000725000
H	5.032830000	-1.761291000	-0.000349000
H	2.595763000	-2.299300000	0.000008000
H	-2.595745000	-2.299313000	0.000005000
H	-5.032817000	-1.761325000	-0.000346000
H	-5.721597000	0.647099000	-0.000723000
H	-3.960750000	2.394679000	-0.000534000
Sum of electronic and zero-point Energies=			-1304.604327
Sum of electronic and thermal Energies=			-1304.588750
Sum of electronic and thermal Enthalpies=			-1304.587806
Sum of electronic and thermal Free Energies=			-1304.648026

1_T₁			
Pt	0.000000000	0.657338000	0.000047000
Cl	0.000002000	3.058244000	-0.000277000
C	-1.241109000	-3.289794000	-0.000018000
C	-1.254378000	-1.878162000	-0.000001000
C	0.000000000	-1.215806000	0.000032000
C	1.254371000	-1.878163000	0.000024000
C	1.241105000	-3.289791000	0.000020000
C	-0.000005000	-3.937323000	-0.000005000
C	-2.361274000	-0.975761000	0.000004000

C	2.361273000	-0.975761000	0.000017000
C	3.714111000	-1.336736000	-0.000001000
C	4.687063000	-0.361944000	-0.000011000
C	4.317180000	0.982018000	-0.000004000
C	2.967624000	1.294322000	0.000017000
N	-2.023488000	0.363059000	0.000033000
N	2.023491000	0.363056000	0.000029000
C	-2.967620000	1.294326000	0.000039000
C	-4.317176000	0.982026000	0.000017000
C	-4.687064000	-0.361940000	-0.000012000
C	-3.714116000	-1.336733000	-0.000018000
H	-2.152228000	-3.873339000	-0.000032000
H	2.152224000	-3.873335000	0.000021000
H	-0.000005000	-5.022874000	-0.000020000
H	3.979364000	-2.385761000	-0.000007000
H	5.733905000	-0.641232000	-0.000026000
H	5.050645000	1.776096000	-0.000014000
H	2.615627000	2.318647000	0.000021000
H	-2.615622000	2.318652000	0.000057000
H	-5.050638000	1.776106000	0.000021000
H	-5.733906000	-0.641226000	-0.000031000
H	-3.979374000	-2.385757000	-0.000041000

Sum of electronic and zero-point Energies= -1304.503025

Sum of electronic and thermal Energies= -1304.486879

Sum of electronic and thermal Enthalpies= -1304.485935

Sum of electronic and thermal Free Energies= -1304.548536

1_OER			
Pt	0.007126000	-0.670378000	0.000015000
Cl	-0.026102000	-3.130343000	-0.000155000
C	-1.242505000	3.302119000	-0.000020000
C	-1.220132000	1.896244000	0.000057000
C	-0.001200000	1.237349000	0.000040000
C	1.245372000	1.902467000	-0.000056000
C	1.203311000	3.313332000	-0.000151000
C	-0.019519000	3.977130000	-0.000124000
C	-2.352983000	0.981036000	0.000085000
C	2.352392000	1.008772000	-0.000032000
C	3.714501000	1.351762000	0.000054000
C	4.691471000	0.391407000	0.000119000
C	4.308156000	-0.976979000	0.000078000
C	2.972714000	-1.283366000	0.000001000
N	-2.010808000	-0.344750000	0.000114000
N	1.998054000	-0.359024000	-0.000042000
C	-2.966158000	-1.274360000	0.000072000
C	-4.313424000	-0.956235000	0.000005000
C	-4.679799000	0.379272000	-0.000002000
C	-3.691570000	1.350430000	0.000047000
H	-2.172300000	3.859376000	0.000037000
H	2.118939000	3.896766000	-0.000256000
H	-0.020760000	5.062263000	-0.000192000
H	3.979415000	2.403533000	0.000091000
H	5.738229000	0.671839000	0.000219000

H	5.040584000	-1.773351000	0.000078000
H	2.625325000	-2.310528000	-0.000059000
H	-2.613592000	-2.298775000	0.000103000
H	-5.050200000	-1.748495000	-0.000023000
H	-5.725051000	0.664920000	-0.000065000
H	-3.947188000	2.401932000	0.000028000
Sum of electronic and zero-point Energies=			-1304.694515
Sum of electronic and thermal Energies=			-1304.678452
Sum of electronic and thermal Enthalpies=			-1304.677508
Sum of electronic and thermal Free Energies=			-1304.739261

1_ImA			
Pt	-0.008118000	-0.912835000	0.000215000
C	1.251216000	3.011425000	-0.000284000
C	1.233263000	1.614549000	-0.000180000
C	0.005447000	0.969977000	-0.000110000
C	-1.242436000	1.625895000	-0.000145000
C	-1.191691000	3.030544000	-0.000242000
C	0.030082000	3.692564000	-0.000323000
C	2.365227000	0.694899000	-0.000161000
C	-2.356881000	0.734721000	-0.000125000
C	-3.713316000	1.074961000	-0.000264000
C	-4.689709000	0.109882000	-0.000228000
C	-4.297431000	-1.256065000	-0.000065000
C	-2.965382000	-1.559341000	0.000040000
N	2.004832000	-0.625731000	-0.000001000
N	-1.990800000	-0.626322000	0.000038000
C	2.957089000	-1.564215000	0.000104000
C	4.303615000	-1.256509000	-0.000018000
C	4.684363000	0.076823000	-0.000235000
C	3.702021000	1.055180000	-0.000280000
H	2.182366000	3.565875000	-0.000363000
H	-2.106840000	3.613936000	-0.000297000
H	0.034811000	4.776688000	-0.000436000
H	-3.981272000	2.125734000	-0.000368000
H	-5.737192000	0.384407000	-0.000301000
H	-5.026704000	-2.055298000	-0.000012000
H	-2.625019000	-2.589342000	0.000203000
H	2.612061000	-2.590685000	0.000312000
H	5.033161000	-2.055325000	0.000064000
H	5.731517000	0.353023000	-0.000318000
H	3.965259000	2.104797000	-0.000407000
Sum of electronic and zero-point Energies=			-844.435839
Sum of electronic and thermal Energies=			-844.421708
Sum of electronic and thermal Enthalpies=			-844.420764
Sum of electronic and thermal Free Energies=			-844.478161

1_ImB			
Pt	0.000029000	-0.911260000	-0.004057000

C	1.224388000	3.013361000	-0.009246000
C	1.249637000	1.621537000	0.014324000
C	-0.000023000	0.969855000	0.043637000
C	-1.249541000	1.621483000	0.014141000
C	-1.224622000	3.013264000	-0.009516000
C	-0.000106000	3.689533000	-0.015570000
C	2.371438000	0.724040000	0.001859000
C	-2.371474000	0.723865000	0.001738000
C	-3.715040000	1.063172000	0.007561000
C	-4.709061000	0.099857000	0.008954000
C	-4.298252000	-1.256397000	0.006804000
C	-2.969522000	-1.567119000	-0.003056000
N	1.974533000	-0.632678000	-0.009679000
N	-1.974566000	-0.632691000	-0.009601000
C	2.969509000	-1.567084000	-0.003217000
C	4.298209000	-1.256434000	0.006651000
C	4.709051000	0.099945000	0.008949000
C	3.715133000	1.063223000	0.007690000
H	2.147069000	3.585566000	-0.028707000
H	-2.147381000	3.585321000	-0.029047000
H	-0.000120000	4.773825000	-0.036157000
H	-3.972394000	2.117415000	0.013812000
H	-5.756609000	0.371585000	0.013224000
H	-5.022492000	-2.062564000	0.010327000
H	-2.636331000	-2.599189000	-0.009719000
H	2.636307000	-2.599160000	-0.009920000
H	5.022438000	-2.062609000	0.010091000
H	5.756610000	0.371643000	0.013247000
H	3.972561000	2.117456000	0.014042000
Sum of electronic and zero-point Energies=			-844.505298
Sum of electronic and thermal Energies=			-844.490467
Sum of electronic and thermal Enthalpies=			-844.489523
Sum of electronic and thermal Free Energies=			-844.547806

		1_ImC	
Pt	-0.000011000	-0.621522000	0.000247000
C	-1.219628000	3.413271000	0.004744000
C	-1.217188000	2.019200000	0.005182000
C	0.000155000	1.347899000	0.000671000
C	1.217618000	2.018967000	-0.005262000
C	1.220300000	3.413036000	-0.007368000
C	0.000397000	4.090453000	-0.001876000
C	-2.350801000	1.090354000	0.007559000
C	2.351082000	1.089928000	-0.007011000
C	3.686850000	1.463380000	-0.013874000
C	4.678748000	0.498227000	-0.013320000
C	4.315194000	-0.837862000	-0.003212000
C	2.970969000	-1.168135000	0.004384000
N	-2.011890000	-0.239188000	0.000547000
N	2.011976000	-0.239570000	0.000367000
C	-2.970996000	-1.167637000	-0.002695000
C	-4.315172000	-0.837196000	0.005482000

C	-4.678539000	0.498950000	0.015200000
C	-3.686516000	1.463983000	0.014800000
C	-0.000593000	-2.756475000	-0.001691000
O	-1.098875000	-3.383458000	-0.129862000
O	1.097284000	-3.384423000	0.125313000
H	-2.141394000	3.987092000	0.009004000
H	2.142168000	3.986682000	-0.012986000
H	0.000496000	5.174315000	-0.002905000
H	3.939404000	2.515904000	-0.019537000
H	5.722705000	0.789259000	-0.019364000
H	5.057290000	-1.625780000	-0.000265000
H	2.578615000	-2.189268000	0.024233000
H	-2.578822000	-2.188826000	-0.022828000
H	-5.057370000	-1.625019000	0.003282000
H	-5.722454000	0.790116000	0.021689000
H	-3.938930000	2.516543000	0.020124000
Sum of electronic and zero-point Energies=			-1033.021665
Sum of electronic and thermal Energies=			-1033.004495
Sum of electronic and thermal Enthalpies=			-1033.003551
Sum of electronic and thermal Free Energies=			-1033.067920

		1_ImD	
Pt	-0.002515000	-0.594341000	0.015933000
C	-1.224016000	3.415176000	-0.078108000
C	-1.221613000	2.022263000	-0.033615000
C	-0.003117000	1.355530000	0.006262000
C	1.213069000	2.026280000	-0.002891000
C	1.212410000	3.419451000	-0.045166000
C	-0.006613000	4.094116000	-0.081399000
C	-2.355565000	1.098457000	-0.021759000
C	2.348735000	1.105559000	0.028269000
C	3.681447000	1.486809000	0.054384000
C	4.678014000	0.528926000	0.093369000
C	4.321928000	-0.809040000	0.102131000
C	2.981082000	-1.141874000	0.069449000
N	-2.013425000	-0.228065000	0.015210000
N	2.012201000	-0.223813000	0.034105000
C	-2.972797000	-1.154864000	0.053601000
C	-4.316327000	-0.830443000	0.041771000
C	-4.680732000	0.504506000	-0.009050000
C	-3.690906000	1.470350000	-0.037320000
C	-0.070195000	-2.687647000	-0.015461000
O	-0.881230000	-3.420058000	0.535155000
H	-2.147290000	3.983965000	-0.111634000
H	2.134288000	3.991362000	-0.053953000
H	-0.008031000	5.176976000	-0.116050000
H	3.927425000	2.540512000	0.047380000
H	5.719779000	0.824848000	0.116566000
H	5.064280000	-1.595203000	0.131468000
H	2.650642000	-2.170823000	0.054640000
H	-2.624717000	-2.178853000	0.111372000

H	-5.054730000	-1.620314000	0.073105000
H	-5.724863000	0.792798000	-0.022007000
H	-3.944920000	2.521690000	-0.068956000
O	0.896117000	-3.316845000	-0.761608000
H	0.724929000	-4.271350000	-0.685061000
Sum of electronic and zero-point Energies=			-1033.514038
Sum of electronic and thermal Energies=			-1033.496508
Sum of electronic and thermal Enthalpies=			-1033.495564
Sum of electronic and thermal Free Energies=			-1033.560842

		1_ImE	
Pt	0.001981000	-0.581907000	-0.021147000
C	-1.238066000	3.417733000	0.051756000
C	-1.230216000	2.024812000	0.008083000
C	-0.009539000	1.365337000	-0.011679000
C	1.203659000	2.038365000	0.017371000
C	1.195583000	3.431211000	0.061730000
C	-0.025091000	4.101210000	0.077057000
C	-2.361818000	1.102055000	-0.015709000
C	2.345715000	1.128359000	0.001120000
C	3.676979000	1.513464000	0.002802000
C	4.675691000	0.557900000	-0.024781000
C	4.324708000	-0.781572000	-0.056239000
C	2.985696000	-1.115892000	-0.053793000
N	-2.016259000	-0.222361000	-0.035490000
N	2.014603000	-0.199528000	-0.022335000
C	-2.978351000	-1.148316000	-0.072231000
C	-4.320674000	-0.828019000	-0.085294000
C	-4.685749000	0.507756000	-0.058313000
C	-3.697036000	1.473326000	-0.023990000
C	0.025949000	-2.634322000	0.071016000
H	-2.164754000	3.980512000	0.069428000
H	2.115802000	4.004195000	0.087217000
H	-0.031242000	5.183679000	0.112643000
H	3.920534000	2.567280000	0.023208000
H	5.716842000	0.855926000	-0.023954000
H	5.069003000	-1.565619000	-0.081872000
H	2.672717000	-2.149929000	-0.080877000
H	-2.655741000	-2.179576000	-0.093159000
H	-5.056469000	-1.619856000	-0.116225000
H	-5.729869000	0.795095000	-0.066145000
H	-3.951437000	2.524615000	-0.006438000
O	0.228864000	-3.404532000	-0.951651000
H	0.215551000	-4.348614000	-0.703715000
O	-0.142176000	-3.332042000	1.162858000
H	-0.281998000	-2.733586000	1.911069000
Sum of electronic and zero-point Energies=			-1033.933006
Sum of electronic and thermal Energies=			-1033.915247
Sum of electronic and thermal Enthalpies=			-1033.914303
Sum of electronic and thermal Free Energies=			-1033.980394

1_TS			
Pt	-0.000088000	-0.573257000	-0.024247000
C	-1.166343000	3.448673000	0.045651000
C	-1.184111000	2.055531000	0.018602000
C	0.024510000	1.375425000	0.019240000
C	1.250121000	2.024261000	0.043826000
C	1.267725000	3.417331000	0.073054000
C	0.059219000	4.109143000	0.073643000
C	-2.333566000	1.154616000	-0.018680000
C	2.376017000	1.093623000	0.025946000
C	3.713292000	1.454713000	0.037685000
C	4.694642000	0.480689000	0.009307000
C	4.319433000	-0.851326000	-0.034570000
C	2.974199000	-1.162045000	-0.044452000
N	-2.014906000	-0.176278000	-0.040716000
N	2.021577000	-0.227464000	-0.011715000
C	-2.994583000	-1.082642000	-0.082447000
C	-4.330262000	-0.734164000	-0.103591000
C	-4.668352000	0.608273000	-0.079752000
C	-3.660096000	1.553605000	-0.036705000
C	0.014225000	-2.596822000	-0.065491000
H	-2.082168000	4.028990000	0.044498000
H	2.198067000	3.973790000	0.092897000
H	0.072920000	5.191935000	0.094473000
H	3.976043000	2.503612000	0.068122000
H	5.741007000	0.759649000	0.019607000
H	5.049507000	-1.648614000	-0.060669000
H	2.641552000	-2.189305000	-0.085009000
H	-2.692970000	-2.119833000	-0.096412000
H	-5.081729000	-1.510955000	-0.139171000
H	-5.706224000	0.917065000	-0.095713000
H	-3.892959000	2.609867000	-0.019257000
O	0.566212000	-3.500589000	-0.705763000
H	-0.072648000	-4.200565000	0.200054000
O	-0.772016000	-3.450953000	0.849429000
H	-0.680198000	-3.256385000	1.797920000
Sum of electronic and zero-point Energies=			-1033.872555
Sum of electronic and thermal Energies=			-1033.854850
Sum of electronic and thermal Enthalpies=			-1033.853906
Sum of electronic and thermal Free Energies=			-1033.919398

1_ImF			
Pt	-0.000002000	0.733407000	-0.000034000
C	-1.217006000	-3.271562000	-0.000135000
C	-1.218174000	-1.878367000	-0.000100000
C	0.000005000	-1.217760000	-0.000101000
C	1.218184000	-1.878364000	-0.000097000
C	1.217020000	-3.271559000	-0.000131000
C	0.000008000	-3.947116000	-0.000156000
C	-2.357789000	-0.965148000	-0.000027000
C	2.357794000	-0.965141000	-0.000025000

C	3.688916000	-1.344923000	0.000047000
C	4.682848000	-0.382887000	0.000142000
C	4.325742000	0.954574000	0.000149000
C	2.985214000	1.283531000	0.000071000
N	-2.021367000	0.359558000	-0.000008000
N	2.021366000	0.359563000	-0.000004000
C	-2.985219000	1.283522000	0.000073000
C	-4.325745000	0.954559000	0.000164000
C	-4.682845000	-0.382904000	0.000158000
C	-3.688909000	-1.344935000	0.000054000
C	0.000008000	2.693404000	0.000074000
O	-0.000027000	3.822722000	0.000142000
H	-2.140467000	-3.839042000	-0.000140000
H	2.140484000	-3.839036000	-0.000131000
H	0.000009000	-5.030070000	-0.000181000
H	3.937793000	-2.397499000	0.000031000
H	5.725386000	-0.675610000	0.000207000
H	5.065942000	1.742747000	0.000212000
H	2.669784000	2.317030000	0.000057000
H	-2.669794000	2.317023000	0.000051000
H	-5.065949000	1.742728000	0.000233000
H	-5.725382000	-0.675631000	0.000232000
H	-3.937781000	-2.397512000	0.000038000

Sum of electronic and zero-point Energies= -957.588276

Sum of electronic and thermal Energies= -957.572016

Sum of electronic and thermal Enthalpies= -957.571072

Sum of electronic and thermal Free Energies= -957.633427

1_ImG			
Pt	-0.000002000	0.733407000	-0.000034000
C	-1.217006000	-3.271562000	-0.000135000
C	-1.218174000	-1.878367000	-0.000100000
C	0.000005000	-1.217760000	-0.000101000
C	1.218184000	-1.878364000	-0.000097000
C	1.217020000	-3.271559000	-0.000131000
C	0.000008000	-3.947116000	-0.000156000
C	-2.357789000	-0.965148000	-0.000027000
C	2.357794000	-0.965141000	-0.000025000
C	3.688916000	-1.344923000	0.000047000
C	4.682848000	-0.382887000	0.000142000
C	4.325742000	0.954574000	0.000149000
C	2.985214000	1.283531000	0.000071000
N	-2.021367000	0.359558000	-0.000008000
N	2.021366000	0.359563000	-0.000004000
C	-2.985219000	1.283522000	0.000073000
C	-4.325745000	0.954559000	0.000164000
C	-4.682845000	-0.382904000	0.000158000
C	-3.688909000	-1.344935000	0.000054000
C	0.000008000	2.693404000	0.000074000
O	-0.000027000	3.822722000	0.000142000
H	-2.140467000	-3.839042000	-0.000140000
H	2.140484000	-3.839036000	-0.000131000
H	0.000009000	-5.030070000	-0.000181000

H	3.937793000	-2.397499000	0.000031000
H	5.725386000	-0.675610000	0.000207000
H	5.065942000	1.742747000	0.000212000
H	2.669784000	2.317030000	0.000057000
H	-2.669794000	2.317023000	0.000051000
H	-5.065949000	1.742728000	0.000233000
H	-5.725382000	-0.675631000	0.000232000
H	-3.937781000	-2.397512000	0.000038000

Sum of electronic and zero-point Energies= -957.588276

Sum of electronic and thermal Energies= -957.572016

Sum of electronic and thermal Enthalpies= -957.571072

Sum of electronic and thermal Free Energies= -957.633427

	2_S₀		
Pt	2.555756000	0.004648000	0.004283000
Cl	4.989695000	0.011858000	0.008013000
C	3.166581000	-2.949107000	-0.091595000
C	2.856709000	-4.294199000	-0.144483000
C	1.522834000	-4.670177000	-0.165662000
C	0.544519000	-3.692896000	-0.133085000
C	0.904899000	-2.355156000	-0.080958000
N	2.226791000	-2.003483000	-0.060569000
C	-0.014375000	-1.221301000	-0.043952000
C	-1.404550000	-1.220038000	-0.057165000
C	-2.114430000	-0.011278000	-0.018105000
C	-1.413306000	1.202324000	0.028229000
C	-0.023100000	1.213002000	0.029411000
C	0.655074000	-0.001856000	-0.003733000
C	3.145608000	2.962182000	0.106868000
C	2.826229000	4.305130000	0.157645000
C	1.489717000	4.672134000	0.166680000
C	0.518333000	3.688318000	0.124551000
C	0.888139000	2.353048000	0.075165000
N	2.212534000	2.010274000	0.066711000
C	-3.587449000	-0.017549000	-0.026016000
C	-4.318454000	-1.020200000	0.612713000
C	-5.699856000	-1.035639000	0.612617000
C	-6.437218000	-0.036006000	-0.047968000
C	-5.702904000	0.985385000	-0.678012000
C	-4.321502000	0.982378000	-0.665495000
N	-7.806232000	-0.058487000	-0.080928000
C	-8.521647000	1.090579000	-0.575619000
C	-8.519083000	-1.013144000	0.729433000
H	4.187973000	-2.589432000	-0.073448000
H	3.653288000	-5.025466000	-0.168715000
H	1.245943000	-5.716548000	-0.207508000
H	-0.504249000	-3.958719000	-0.148629000
H	-1.959799000	-2.149627000	-0.118814000
H	-1.975195000	2.128262000	0.083928000
H	4.169532000	2.609445000	0.097663000
H	3.617629000	5.041705000	0.189618000

H	1.205425000	5.716596000	0.206536000
H	-0.532304000	3.947109000	0.130608000
H	-3.795471000	-1.800915000	1.154618000
H	-6.208913000	-1.828175000	1.143655000
H	-6.214401000	1.786124000	-1.194281000
H	-3.800889000	1.776758000	-1.189495000
H	-9.589601000	0.885021000	-0.541599000
H	-8.258910000	1.303372000	-1.615516000
H	-8.325980000	1.995673000	0.015377000
H	-9.586180000	-0.909605000	0.543336000
H	-8.341673000	-0.871859000	1.804468000
H	-8.236227000	-2.037589000	0.472594000

Sum of electronic and zero-point Energies=	-1669.193769
Sum of electronic and thermal Energies=	-1669.168855
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-1669.167910
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-1669.249838

2_T1

Pt	-2.537275000	-0.002265000	0.001245000
Cl	-4.970295000	0.020567000	0.005175000
C	-3.168339000	-2.958241000	0.065805000
C	-2.867392000	-4.299510000	0.094693000
C	-1.510235000	-4.685994000	0.097177000
C	-0.538451000	-3.723090000	0.070912000
C	-0.879981000	-2.357468000	0.042879000
N	-2.234579000	-2.002050000	0.040738000
C	0.015410000	-1.261100000	0.013120000
C	1.412942000	-1.233097000	0.007412000
C	2.116614000	-0.017239000	-0.007594000
C	1.409657000	1.236547000	-0.016684000
C	0.018275000	1.223253000	-0.022211000
C	-0.655030000	0.007160000	-0.005460000
C	-3.146991000	2.972172000	-0.059958000
C	-2.826694000	4.319563000	-0.090392000
C	-1.491740000	4.684022000	-0.097801000
C	-0.519151000	3.697279000	-0.074971000
C	-0.892409000	2.362043000	-0.046544000
N	-2.216248000	2.022429000	-0.038846000
C	3.557258000	-0.011761000	-0.012151000
C	4.312067000	-1.161819000	-0.339527000
C	5.677607000	-1.165853000	-0.340621000
C	6.410225000	-0.000210000	0.002656000
C	5.667365000	1.159802000	0.330383000
C	4.299571000	1.146579000	0.311973000
N	7.755320000	0.002008000	0.011125000
C	8.484987000	1.206651000	0.344790000
C	8.495876000	-1.197675000	-0.317532000
H	-4.191631000	-2.601739000	0.062109000
H	-3.666385000	-5.027863000	0.114887000
H	-1.239044000	-5.734802000	0.119594000
H	0.509581000	-3.997682000	0.071516000

H	1.967344000	-2.161288000	0.056002000
H	1.956570000	2.165801000	-0.077677000
H	-4.171453000	2.620586000	-0.051882000
H	-3.617817000	5.056918000	-0.107436000
H	-1.206069000	5.728780000	-0.121108000
H	0.531753000	3.954545000	-0.078808000
H	3.803839000	-2.069938000	-0.634954000
H	6.197667000	-2.071099000	-0.620027000
H	6.177530000	2.071490000	0.606996000
H	3.782490000	2.053212000	0.595021000
H	9.550168000	1.004261000	0.281816000
H	8.256215000	1.538767000	1.361139000
H	8.246281000	2.017327000	-0.348706000
H	9.558626000	-0.993114000	-0.226385000
H	8.293393000	-1.520362000	-1.342524000
H	8.243304000	-2.015558000	0.362100000
Sum of electronic and zero-point Energies=			-1669.117446
Sum of electronic and thermal Energies=			-1669.092022
Sum of electronic and thermal Enthalpies=			-1669.091077
Sum of electronic and thermal Free Energies=			-1669.175280

	2_OER		
C	-1.413608000	-1.236917000	-0.071364000
C	-0.009677000	-1.214586000	-0.055275000
C	0.652329000	-0.000033000	-0.012709000
C	-0.018498000	1.241249000	0.019490000
C	-1.426982000	1.197981000	0.013099000
C	-2.114702000	-0.019669000	-0.035126000
Pt	2.558115000	0.010060000	0.008637000
C	0.903948000	-2.348174000	-0.086841000
C	0.871342000	2.350374000	0.068014000
C	0.523845000	3.711090000	0.108249000
C	1.481338000	4.689545000	0.154460000
C	2.850392000	4.311047000	0.160344000
C	3.160951000	2.976625000	0.118914000
N	2.230556000	-2.008355000	-0.062599000
N	2.240084000	2.000878000	0.073564000
C	3.158964000	-2.963749000	-0.088441000
C	2.839722000	-4.310147000	-0.139423000
C	1.503909000	-4.674224000	-0.163578000
C	0.533445000	-3.685756000	-0.136546000
Cl	5.017669000	-0.020891000	0.018915000
H	-1.961333000	-2.169224000	-0.143421000
H	-2.002311000	2.116225000	0.074280000
H	-0.528591000	3.973108000	0.101666000
H	1.197516000	5.734978000	0.185397000
H	3.644087000	5.045423000	0.196345000
H	4.189089000	2.632182000	0.120855000
H	4.183705000	-2.612754000	-0.067143000
H	3.631148000	-5.047528000	-0.159089000
H	1.217331000	-5.718508000	-0.203105000

H	-0.518281000	-3.939979000	-0.153321000
C	-3.590614000	-0.026486000	-0.044226000
C	-4.329781000	0.975397000	-0.675054000
C	-4.324107000	-1.032442000	0.586670000
C	-5.712712000	0.979258000	-0.683387000
H	-3.808811000	1.774288000	-1.191587000
C	-5.707243000	-1.047871000	0.589392000
H	-3.798166000	-1.817501000	1.119276000
C	-6.446151000	-0.045313000	-0.061187000
H	-6.224011000	1.785687000	-1.191371000
H	-6.214109000	-1.845629000	1.115156000
N	-7.822353000	-0.070349000	-0.096358000
C	-8.524654000	-0.991230000	0.760743000
H	-9.594161000	-0.897755000	0.580358000
H	-8.242968000	-2.024227000	0.542101000
H	-8.337318000	-0.808152000	1.828790000
C	-8.529751000	1.109031000	-0.526869000
H	-8.262850000	1.376379000	-1.552309000
H	-9.599256000	0.906797000	-0.509045000
H	-8.332278000	1.981447000	0.112598000
Sum of electronic and zero-point Energies=			-1669.283354
Sum of electronic and thermal Energies=			-1669.258062
Sum of electronic and thermal Enthalpies=			-1669.257118
Sum of electronic and thermal Free Energies=			-1669.340235

		2_I mA	
C	-1.072833000	-1.239221000	-0.085220000
C	0.321233000	-1.224175000	-0.066286000
C	0.971907000	-0.001882000	-0.022982000
C	0.311971000	1.241398000	0.009232000
C	-1.089390000	1.192213000	0.000870000
C	-1.779338000	-0.022782000	-0.048817000
Pt	2.852750000	0.009156000	0.017564000
C	1.237731000	-2.359200000	-0.092778000
C	1.201558000	2.357217000	0.064410000
C	0.859267000	3.711947000	0.103579000
C	1.822777000	4.689300000	0.153287000
C	3.188819000	4.298205000	0.162629000
C	3.494328000	2.967077000	0.123933000
N	2.559505000	-2.002346000	-0.055325000
N	2.563009000	1.991763000	0.076876000
C	3.495570000	-2.956969000	-0.075802000
C	3.184920000	-4.301621000	-0.133953000
C	1.851111000	-4.678539000	-0.171380000
C	0.874969000	-3.693936000	-0.149586000
H	-1.619142000	-2.172602000	-0.152367000
H	-1.662582000	2.111556000	0.060452000
H	-0.191876000	3.978280000	0.093394000
H	1.546730000	5.735931000	0.183810000
H	3.986816000	5.027937000	0.200167000

H	4.524759000	2.628229000	0.130447000
H	4.522642000	-2.615232000	-0.044061000
H	3.981966000	-5.033020000	-0.148948000
H	1.573073000	-5.724198000	-0.217132000
H	-0.175240000	-3.953528000	-0.177274000
C	-3.253976000	-0.030170000	-0.054823000
C	-3.992740000	0.971732000	-0.686019000
C	-3.984386000	-1.033851000	0.583052000
C	-5.374861000	0.978694000	-0.686600000
H	-3.473823000	1.767373000	-1.209687000
C	-5.366787000	-1.045734000	0.594097000
H	-3.458454000	-1.818554000	1.116288000
C	-6.107063000	-0.041898000	-0.054676000
H	-5.887678000	1.783710000	-1.195055000
H	-5.872931000	-1.840146000	1.125345000
N	-7.480248000	-0.060763000	-0.077490000
C	-8.183600000	-0.990695000	0.769282000
H	-7.908271000	-2.022100000	0.534735000
H	-7.989934000	-0.822828000	1.838233000
H	-9.253228000	-0.888739000	0.595759000
C	-8.190414000	1.110074000	-0.527111000
H	-7.933034000	1.355242000	-1.560719000
H	-9.259759000	0.910256000	-0.494004000
H	-7.985071000	1.994553000	0.092190000
Sum of electronic and zero-point Energies=			-1209.024924
Sum of electronic and thermal Energies=			-1209.001530
Sum of electronic and thermal Enthalpies=			-1209.000586
Sum of electronic and thermal Free Energies=			-1209.079581

2_ImB			
Pt	-2.498408000	0.008229000	0.000377000
C	1.524848000	-1.229505000	-0.148204000
C	0.133454000	-1.218709000	-0.139739000
C	-0.534090000	-0.001501000	-0.096083000
C	0.149744000	1.206515000	-0.045679000
C	1.541232000	1.198666000	-0.038702000
C	2.235916000	-0.020190000	-0.093262000
C	-0.800940000	-2.348458000	-0.157704000
C	-0.769671000	2.346428000	0.025301000
C	-0.387282000	3.679019000	0.065150000
C	-1.345578000	4.675866000	0.125107000
C	-2.684098000	4.321091000	0.141074000
C	-3.023538000	2.979756000	0.100234000
N	-2.127332000	-2.004189000	-0.083253000
N	-2.101616000	2.016048000	0.048202000
C	-3.061259000	-2.957672000	-0.085056000
C	-2.740681000	-4.301569000	-0.170554000
C	-1.408221000	-4.670167000	-0.249907000
C	-0.436818000	-3.684247000	-0.238806000
C	-4.622784000	0.014887000	0.171682000
O	-5.230857000	-1.070094000	0.435077000

C	3.016362000	2.975234000	-0.116808000
C	2.687806000	4.317728000	-0.136332000
C	1.351982000	4.678928000	-0.086246000
C	0.389782000	3.687024000	-0.024555000
C	4.557044000	0.071058000	-0.151206000
O	5.225811000	0.855145000	-0.810757000
H	-2.105514000	2.143500000	-0.015919000
H	-2.107084000	-2.136405000	0.133251000
H	-0.670971000	-3.923082000	0.169696000
H	1.043541000	-5.718286000	0.175519000
H	3.463708000	-5.066123000	0.114288000
H	4.040965000	-2.651078000	0.059792000
H	4.040727000	2.631219000	-0.179681000
H	3.475010000	5.057512000	-0.192151000
H	1.060258000	5.722114000	-0.098678000
H	-0.662209000	3.938094000	0.009968000
O	5.263574000	-0.861430000	0.569605000
H	6.204496000	-0.696138000	0.386170000
C	-3.722227000	0.005256000	0.029601000
C	-4.438386000	-0.983928000	-0.646078000
C	-4.470854000	0.996250000	0.665956000
C	-5.818825000	-0.986376000	-0.697530000
H	-3.902937000	-1.768418000	-1.169962000
C	-5.851954000	1.011907000	0.627783000
H	-3.962756000	1.768316000	1.233882000
C	-6.570377000	0.025238000	-0.072166000
H	-6.315559000	-1.777519000	-1.242280000
H	-6.376029000	1.795459000	1.157630000
N	-7.937464000	0.050976000	-0.147372000
C	-8.674756000	0.997200000	0.650510000
H	-9.735264000	0.898941000	0.427527000
H	-8.533905000	0.841858000	1.728970000
H	-8.380995000	2.024159000	0.416499000
C	-8.639084000	-1.083658000	-0.692103000
H	-9.707237000	-0.876482000	-0.686209000
H	-8.344434000	-1.272032000	-1.728321000
H	-8.463525000	-2.003370000	-0.117688000
Sum of electronic and zero-point Energies=			-1398.103380
Sum of electronic and thermal Energies=			-1398.076587
Sum of electronic and thermal Enthalpies=			-1398.075643
Sum of electronic and thermal Free Energies=			-1398.161875

	2_ImD		
Pt	2.450459000	0.002523000	-0.009534000
C	-1.552920000	-1.219575000	-0.126465000
C	-0.162171000	-1.215522000	-0.120408000
C	0.506371000	-0.001877000	-0.080703000
C	-0.170345000	1.207301000	-0.036906000
C	-1.561151000	1.201919000	-0.028727000
C	-2.262824000	-0.011378000	-0.074846000
C	0.754912000	-2.351924000	-0.150652000

C	0.739440000	2.348562000	0.023125000
C	0.355064000	3.679547000	0.058846000
C	1.311142000	4.677000000	0.107310000
C	2.650773000	4.325264000	0.115894000
C	2.984433000	2.986453000	0.080401000
N	2.080832000	-2.014060000	-0.102346000
N	2.067560000	2.016375000	0.039040000
C	3.002926000	-2.979805000	-0.134593000
C	2.677331000	-4.318819000	-0.211458000
C	1.339947000	-4.676277000	-0.256204000
C	0.378323000	-3.683588000	-0.225146000
C	4.500374000	0.014214000	0.162139000
H	-2.108049000	-2.149102000	-0.184225000
H	-2.122137000	2.127065000	0.041643000
H	-0.698799000	3.923577000	0.046187000
H	1.013491000	5.717886000	0.135898000
H	3.435352000	5.068672000	0.149893000
H	4.018693000	2.672861000	0.082438000
H	4.035566000	-2.662913000	-0.099002000
H	3.466379000	-5.057867000	-0.235696000
H	1.048423000	-5.717527000	-0.316696000
H	-0.674054000	-3.931542000	-0.262089000
O	5.310821000	0.222931000	-0.827868000
H	6.244492000	0.200687000	-0.543857000
O	5.154812000	-0.169642000	1.278292000
H	4.526204000	-0.315119000	2.000209000
C	-3.734785000	-0.018071000	-0.055042000
C	-4.481891000	0.989598000	-0.666990000
C	-4.450571000	-1.027058000	0.591439000
C	-5.862543000	0.994639000	-0.645162000
H	-3.973320000	1.787902000	-1.196819000
C	-5.830721000	-1.039606000	0.627696000
H	-3.915806000	-1.813932000	1.112449000
C	-6.582672000	-0.030276000	-0.002668000
H	-6.386114000	1.799782000	-1.141973000
H	-6.328122000	-1.836000000	1.163862000
N	-7.949052000	-0.045954000	0.006321000
C	-8.645735000	-1.023507000	0.803654000
H	-8.435410000	-0.918675000	1.876431000
H	-9.716811000	-0.905951000	0.653618000
H	-8.378355000	-2.041054000	0.504908000
C	-8.678234000	1.095936000	-0.485200000
H	-8.448820000	1.291483000	-1.536638000
H	-9.744742000	0.894267000	-0.412179000
H	-8.461128000	2.008982000	0.084790000
Sum of electronic and zero-point Energies=			-1398.523090
Sum of electronic and thermal Energies=			-1398.496043
Sum of electronic and thermal Enthalpies=			-1398.495099
Sum of electronic and thermal Free Energies=			-1398.582381

2_ImE

2.450459000	0.002523000	-0.009534000

Pt			
C	-1.552920000	-1.219575000	-0.126465000
C	-0.162171000	-1.215522000	-0.120408000
C	0.506371000	-0.001877000	-0.080703000
C	-0.170345000	1.207301000	-0.036906000
C	-1.561151000	1.201919000	-0.028727000
C	-2.262824000	-0.011378000	-0.074846000
C	0.754912000	-2.351924000	-0.150652000
C	0.739440000	2.348562000	0.023125000
C	0.355064000	3.679547000	0.058846000
C	1.311142000	4.677000000	0.107310000
C	2.650773000	4.325264000	0.115894000
C	2.984433000	2.986453000	0.080401000
N	2.080832000	-2.014060000	-0.102346000
N	2.067560000	2.016375000	0.039040000
C	3.002926000	-2.979805000	-0.134593000
C	2.677331000	-4.318819000	-0.211458000
C	1.339947000	-4.676277000	-0.256204000
C	0.378323000	-3.683588000	-0.225146000
C	4.500374000	0.014214000	0.162139000
H	-2.108049000	-2.149102000	-0.184225000
H	-2.122137000	2.127065000	0.041643000
H	-0.698799000	3.923577000	0.046187000
H	1.013491000	5.717886000	0.135898000
H	3.435352000	5.068672000	0.149893000
H	4.018693000	2.672861000	0.082438000
H	4.035566000	-2.662913000	-0.099002000
H	3.466379000	-5.057867000	-0.235696000
H	1.048423000	-5.717527000	-0.316696000
H	-0.674054000	-3.931542000	-0.262089000
O	5.310821000	0.222931000	-0.827868000
H	6.244492000	0.200687000	-0.543857000
O	5.154812000	-0.169642000	1.278292000
H	4.526204000	-0.315119000	2.000209000
C	-3.734785000	-0.018071000	-0.055042000
C	-4.481891000	0.989598000	-0.666990000
C	-4.450571000	-1.027058000	0.591439000
C	-5.862543000	0.994639000	-0.645162000
H	-3.973320000	1.787902000	-1.196819000
C	-5.830721000	-1.039606000	0.627696000
H	-3.915806000	-1.813932000	1.112449000
C	-6.582672000	-0.030276000	-0.002668000
H	-6.386114000	1.799782000	-1.141973000
H	-6.328122000	-1.836000000	1.163862000
N	-7.949052000	-0.045954000	0.006321000
C	-8.645735000	-1.023507000	0.803654000
H	-8.435410000	-0.918675000	1.876431000
H	-9.716811000	-0.905951000	0.653618000
H	-8.378355000	-2.041054000	0.504908000
C	-8.678234000	1.095936000	-0.485200000
H	-8.448820000	1.291483000	-1.536638000
H	-9.744742000	0.894267000	-0.412179000
H	-8.461128000	2.008982000	0.084790000

Sum of electronic and zero-point Energies= -1398.523090
Sum of electronic and thermal Energies= -1398.496043
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -1398.495099
Sum of electronic and thermal Free Energies= -1398.582381

2_TS			
Pt	2.443224000	0.015641000	-0.022944000
C	-1.555836000	-1.222922000	0.089016000
C	-0.165469000	-1.214047000	0.068349000
C	0.496972000	0.002395000	0.036275000
C	-0.182138000	1.210233000	0.018225000
C	-1.572472000	1.200657000	0.027854000
C	-2.269685000	-0.015874000	0.063769000
C	0.755116000	-2.348878000	0.072442000
C	0.722681000	2.356159000	-0.040813000
C	0.331818000	3.684567000	-0.076340000
C	1.283465000	4.685955000	-0.141907000
C	2.623550000	4.339399000	-0.173578000
C	2.964437000	3.001880000	-0.135333000
N	2.080139000	-2.008059000	0.026464000
N	2.051762000	2.030289000	-0.067707000
C	3.003474000	-2.972413000	0.017839000
C	2.678937000	-4.313879000	0.056652000
C	1.343054000	-4.674164000	0.107062000
C	0.380075000	-3.681798000	0.114019000
C	4.464254000	0.073654000	-0.106498000
H	-2.107520000	-2.154797000	0.139760000
H	-2.137007000	2.124862000	-0.021085000
H	-0.722861000	3.924205000	-0.053554000
H	0.981012000	5.725469000	-0.169664000
H	3.404298000	5.085683000	-0.227238000
H	3.998884000	2.691122000	-0.165577000
H	4.034810000	-2.652980000	-0.018825000
H	3.468747000	-5.052445000	0.046505000
H	1.052879000	-5.717032000	0.139596000
H	-0.671740000	-3.931869000	0.151146000
O	5.340282000	0.641028000	-0.772232000
H	6.075658000	0.024464000	0.118823000
O	5.360466000	-0.687681000	0.792928000
H	5.189194000	-0.586773000	1.744932000
C	-3.741164000	-0.025989000	0.061237000
C	-4.462473000	-1.029507000	-0.587975000
C	-4.482850000	0.974020000	0.692466000
C	-5.842680000	-1.043339000	-0.609742000
H	-3.932499000	-1.809855000	-1.123438000
C	-5.863376000	0.977120000	0.686123000
H	-3.969741000	1.767084000	1.225715000
C	-6.589055000	-0.041414000	0.039286000
H	-6.345039000	-1.834316000	-1.149264000
H	-6.382750000	1.775594000	1.197862000
N	-7.954683000	-0.057577000	0.043077000
C	-8.659694000	-1.031565000	-0.751349000
H	-9.729119000	-0.914311000	-0.590135000

H	-8.460083000	-0.921409000	-1.825500000
H	-8.389434000	-2.050638000	-0.460245000
C	-8.680499000	1.074259000	0.562117000
H	-9.747400000	0.873282000	0.494042000
H	-8.442284000	1.250778000	1.615065000
H	-8.468589000	1.997501000	0.007075000
Sum of electronic and zero-point Energies=			-1398.462909
Sum of electronic and thermal Energies=			-1398.435864
Sum of electronic and thermal Enthalpies=			-1398.434919
Sum of electronic and thermal Free Energies=			-1398.522087

		2_ImF	
Pt	2.633646000	0.000976000	0.001030000
C	-1.370752000	-1.213919000	-0.027677000
C	0.018952000	-1.214259000	-0.017706000
C	0.685482000	-0.001095000	0.019539000
C	0.016986000	1.211108000	0.053023000
C	-1.372715000	1.208753000	0.056956000
C	-2.078093000	-0.003059000	0.012091000
C	0.930009000	-2.355337000	-0.062346000
C	0.926151000	2.353956000	0.089819000
C	0.542891000	3.682925000	0.145033000
C	1.502099000	4.679047000	0.178995000
C	2.840571000	4.326468000	0.155372000
C	3.173204000	2.987950000	0.098858000
N	2.255566000	-2.020768000	-0.055637000
N	2.252149000	2.022058000	0.066680000
C	3.178052000	-2.985117000	-0.093243000
C	2.847340000	-4.324471000	-0.140964000
C	1.509388000	-4.679641000	-0.149681000
C	0.548718000	-3.685187000	-0.109051000
C	4.591106000	0.004313000	-0.042920000
O	5.720507000	0.006816000	-0.078794000
H	-1.925921000	-2.142490000	-0.091201000
H	-1.929368000	2.136831000	0.113933000
H	-0.510520000	3.927906000	0.162927000
H	1.206417000	5.719801000	0.223988000
H	3.626632000	5.068503000	0.180369000
H	4.207443000	2.675357000	0.079394000
H	4.211935000	-2.670907000	-0.085214000
H	3.634507000	-5.065154000	-0.170819000
H	1.215237000	-5.721112000	-0.187590000
H	-0.504349000	-3.932199000	-0.113840000
C	-3.548054000	-0.004622000	0.001473000
C	-4.283061000	-1.023399000	0.611307000
C	-4.275603000	1.013423000	-0.618496000
C	-5.662788000	-1.034789000	0.606238000
H	-3.765194000	-1.819853000	1.134675000
C	-5.655143000	1.018954000	-0.640133000
H	-3.751412000	1.816422000	-1.125245000
C	-6.394757000	-0.013694000	-0.031009000
H	-6.177824000	-1.839282000	1.112836000
H	-6.163803000	1.828220000	-1.145630000

N	-7.756909000	-0.024775000	-0.058550000
C	-8.482876000	-1.056070000	0.638278000
H	-8.301651000	-1.033245000	1.720213000
H	-9.548310000	-0.916629000	0.470263000
H	-8.213532000	-2.051672000	0.271661000
C	-8.474285000	1.090131000	-0.623298000
H	-8.226131000	1.234074000	-1.679899000
H	-9.542377000	0.896829000	-0.555838000
H	-8.262807000	2.028098000	-0.095183000
Sum of electronic and zero-point Energies=			-1322.179305
Sum of electronic and thermal Energies=			-1322.153563
Sum of electronic and thermal Enthalpies=			-1322.152618
Sum of electronic and thermal Free Energies=			-1322.237784

		2_ImG	
Pt	2.633150000	0.003301000	0.002004000
C	-1.365246000	-1.220977000	-0.021754000
C	0.024169000	-1.227285000	-0.011200000
C	0.697640000	-0.002747000	0.029909000
C	0.017780000	1.218468000	0.063241000
C	-1.371557000	1.205472000	0.061499000
C	-2.073268000	-0.009427000	0.015096000
C	0.926205000	-2.355415000	-0.058742000
C	0.913842000	2.351883000	0.098502000
C	0.539976000	3.688156000	0.152181000
C	1.491707000	4.686185000	0.183392000
C	2.841237000	4.319824000	0.158528000
C	3.172996000	2.990292000	0.104573000
N	2.264525000	-1.999513000	-0.056844000
N	2.253907000	2.003889000	0.073742000
C	3.188749000	-2.980876000	-0.096198000
C	2.863917000	-4.312486000	-0.139536000
C	1.516274000	-4.686710000	-0.143133000
C	0.559383000	-3.694047000	-0.101512000
C	4.569970000	0.011901000	-0.055690000
O	5.712503000	0.018403000	-0.104164000
H	-1.922514000	-2.149318000	-0.085834000
H	-1.933584000	2.131657000	0.113389000
H	-0.515385000	3.929778000	0.170525000
H	1.199202000	5.727557000	0.226848000
H	3.630250000	5.059719000	0.181242000
H	4.208058000	2.677923000	0.085038000
H	4.222214000	-2.662691000	-0.092060000
H	3.656786000	-5.047966000	-0.170072000
H	1.229203000	-5.729941000	-0.177202000
H	-0.494701000	-3.941821000	-0.101287000
C	-3.545984000	-0.014060000	-0.004847000
C	-4.285837000	-1.021519000	0.616668000
C	-4.273934000	0.990745000	-0.644547000
C	-5.667414000	-1.037542000	0.598661000

H	-3.769697000	-1.806824000	1.158490000
C	-5.655258000	0.993168000	-0.674722000
H	-3.747611000	1.789823000	-1.155455000
C	-6.397082000	-0.034133000	-0.064145000
H	-6.182568000	-1.834800000	1.116720000
H	-6.160232000	1.798316000	-1.190655000
N	-7.766725000	-0.059289000	-0.118562000
C	-8.488579000	-1.013471000	0.684194000
H	-8.326535000	-0.869972000	1.761552000
H	-9.553285000	-0.912789000	0.482893000
H	-8.200134000	-2.037748000	0.433335000
C	-8.475647000	1.096502000	-0.606633000
H	-8.194712000	1.326630000	-1.637925000
H	-9.543632000	0.888042000	-0.595784000
H	-8.293094000	1.992736000	0.002202000
Sum of electronic and zero-point Energies=			-1322.300221
Sum of electronic and thermal Energies=			-1322.274498
Sum of electronic and thermal Enthalpies=			-1322.273554
Sum of electronic and thermal Free Energies=			-1322.358274

		3_S₀	
Pt	1.771945000	0.051636000	-0.000450000
Cl	4.197847000	0.169380000	-0.016104000
C	-2.118259000	-1.373410000	0.023732000
C	-0.731999000	-1.302709000	0.012082000
C	-0.124578000	-0.049257000	0.022593000
C	-0.861538000	1.131570000	0.049361000
C	-2.248041000	1.052076000	0.076091000
C	-2.882669000	-0.197986000	0.062886000
C	0.242364000	-2.390041000	-0.025138000
C	-0.007509000	2.316247000	0.057509000
C	-0.442475000	3.632002000	0.084523000
C	0.480026000	4.662853000	0.089195000
C	1.832373000	4.361239000	0.066218000
C	2.217067000	3.034710000	0.039306000
N	1.544071000	-1.971479000	-0.033598000
N	1.331579000	2.037889000	0.034762000
C	2.530045000	-2.868465000	-0.067778000
C	2.287469000	-4.228120000	-0.095650000
C	0.974530000	-4.671417000	-0.087289000
C	-0.051545000	-3.744317000	-0.051383000
C	-4.340532000	-0.294046000	0.093827000
C	-5.117549000	-1.316150000	0.577475000
C	-6.505354000	-1.076955000	0.442675000
C	-6.775481000	0.124717000	-0.143130000
S	-5.340323000	0.960252000	-0.536044000
H	-2.629356000	-2.328613000	-0.014342000
H	-2.856494000	1.949073000	0.125509000
H	-1.504322000	3.839999000	0.101645000
H	0.145201000	5.692745000	0.110633000
H	2.587066000	5.136048000	0.069005000
H	3.256655000	2.732120000	0.021189000
H	3.531739000	-2.456873000	-0.072303000

H	3.119640000	-4.918496000	-0.123360000
H	0.750551000	-5.730956000	-0.108685000
H	-1.085678000	-4.063092000	-0.044162000
H	-4.703307000	-2.202308000	1.040454000
H	-7.272780000	-1.763863000	0.774384000
H	-7.736526000	0.563000000	-0.365183000

Sum of electronic and zero-point Energies=	-1856.139329
Sum of electronic and thermal Energies=	-1856.119150
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-1856.118206
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-1856.190014

		3_T1	
Pt	1.750354000	0.060195000	0.000010000
Cl	4.171399000	0.215428000	-0.000204000
C	-2.098575000	-1.434322000	0.000025000
C	-0.712527000	-1.366695000	0.000017000
C	-0.121674000	-0.044495000	0.000015000
C	-0.875853000	1.128481000	0.000020000
C	-2.253450000	1.051376000	0.000027000
C	-2.874194000	-0.265345000	0.000031000
C	0.254155000	-2.404828000	0.000008000
C	-0.034076000	2.324651000	0.000021000
C	-0.488445000	3.631653000	0.000026000
C	0.423993000	4.675994000	0.000024000
C	1.777142000	4.389809000	0.000018000
C	2.179232000	3.064488000	0.000013000
N	1.574678000	-1.956956000	0.000003000
N	1.305662000	2.061051000	0.000015000
C	2.571910000	-2.846794000	-0.000008000
C	2.357362000	-4.205752000	-0.000015000
C	1.034485000	-4.683260000	-0.000011000
C	-0.000776000	-3.785578000	0.000000000
C	-4.295046000	-0.361186000	0.000041000
C	-5.105536000	-1.497109000	0.000117000
C	-6.469352000	-1.204187000	0.000088000
C	-6.720225000	0.150224000	-0.000020000
S	-5.288964000	1.061312000	-0.000027000
H	-2.599834000	-2.394028000	0.000018000
H	-2.876636000	1.935752000	0.000039000
H	-1.553074000	3.824898000	0.000030000
H	0.077055000	5.702029000	0.000028000
H	2.523204000	5.172965000	0.000017000
H	3.222882000	2.775619000	0.000009000
H	3.568764000	-2.423121000	-0.000010000
H	3.203427000	-4.879207000	-0.000024000
H	0.835042000	-5.747839000	-0.000018000
H	-1.028395000	-4.127476000	0.000002000
H	-4.713983000	-2.504553000	0.000195000
H	-7.251065000	-1.951519000	0.000132000
H	-7.678998000	0.646571000	-0.000072000

Sum of electronic and zero-point Energies=	-1856.059350
Sum of electronic and thermal Energies=	-1856.038631

Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-1856.037687
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-1856.111682

3_OER			
Pt	1.773218000	0.051827000	-0.002161000
Cl	4.222815000	0.221379000	-0.017390000
C	-2.130524000	-1.388306000	0.028235000
C	-0.718365000	-1.336593000	0.014835000
C	-0.128993000	-0.054387000	0.025894000
C	-0.861649000	1.119096000	0.058476000
C	-2.270031000	1.052342000	0.090896000
C	-2.884192000	-0.210703000	0.074109000
C	0.238186000	-2.385370000	-0.023193000
C	-0.021822000	2.301499000	0.064176000
C	-0.472999000	3.618312000	0.090961000
C	0.435141000	4.662114000	0.092217000
C	1.792402000	4.383132000	0.066213000
C	2.192101000	3.056886000	0.039132000
N	1.578158000	-1.961484000	-0.039059000
N	1.325317000	2.048196000	0.037965000
C	2.556918000	-2.871542000	-0.075983000
C	2.330369000	-4.227012000	-0.099487000
C	0.990757000	-4.682095000	-0.082570000
C	-0.027460000	-3.768255000	-0.044612000
C	-4.343177000	-0.309822000	0.102745000
C	-5.133303000	-1.316336000	0.598673000
C	-6.519971000	-1.072588000	0.447672000
C	-6.781069000	0.119456000	-0.161516000
S	-5.334153000	0.937895000	-0.559143000
H	-2.651581000	-2.338256000	-0.022944000
H	-2.878462000	1.946164000	0.166529000
H	-1.538065000	3.809421000	0.108443000
H	0.084512000	5.687487000	0.113056000
H	2.536533000	5.168211000	0.066256000
H	3.236106000	2.768172000	0.018398000
H	3.560587000	-2.461506000	-0.086316000
H	3.166395000	-4.912530000	-0.129774000
H	0.771119000	-5.743595000	-0.099017000
H	-1.060668000	-4.095897000	-0.029834000
H	-4.725029000	-2.195063000	1.080558000
H	-7.293287000	-1.749828000	0.787050000
H	-7.738787000	0.558971000	-0.395495000

Sum of electronic and zero-point Energies=	-1856.231641
Sum of electronic and thermal Energies=	-1856.210950
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-1856.210006
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-1856.283253

		3_ImA	
Pt	2.043041000	0.107711000	-0.010213000

C	-1.787959000	-1.401671000	0.036825000
C	-0.385368000	-1.333666000	0.024075000
C	0.167952000	-0.035387000	0.035963000
C	-0.579319000	1.127932000	0.064949000
C	-1.973052000	1.031796000	0.094322000
C	-2.568800000	-0.243796000	0.079042000
C	0.589704000	-2.369312000	-0.018999000
C	0.239794000	2.335383000	0.067347000
C	-0.235139000	3.636023000	0.097988000
C	0.656196000	4.698172000	0.096372000
C	2.015711000	4.436328000	0.063129000
C	2.438093000	3.119721000	0.031799000
N	1.916183000	-1.899786000	-0.043129000
N	1.585390000	2.093458000	0.033520000
C	2.923889000	-2.791291000	-0.079188000
C	2.730867000	-4.145083000	-0.096414000
C	1.400797000	-4.643142000	-0.074987000
C	0.359936000	-3.752487000	-0.036389000
C	-4.024869000	-0.374282000	0.102445000
C	-4.788748000	-1.410914000	0.577278000
C	-6.179999000	-1.200802000	0.424411000
C	-6.469182000	-0.004772000	-0.164057000
S	-5.044645000	0.860260000	-0.538377000
H	-2.286852000	-2.363464000	-0.009679000
H	-2.595452000	1.916749000	0.155085000
H	-1.303157000	3.808344000	0.122130000
H	0.290731000	5.717448000	0.120569000
H	2.747937000	5.232560000	0.060406000
H	3.490050000	2.864495000	0.003876000
H	3.922354000	-2.367580000	-0.094779000
H	3.585148000	-4.807950000	-0.125974000
H	1.211976000	-5.709576000	-0.087762000
H	-0.664892000	-4.105971000	-0.017109000
H	-4.361296000	-2.288511000	1.044424000
H	-6.936694000	-1.904288000	0.746687000
H	-7.436762000	0.413901000	-0.395411000
Sum of electronic and zero-point Energies=			-1395.972832
Sum of electronic and thermal Energies=			-1395.954090
Sum of electronic and thermal Enthalpies=			-1395.953146
Sum of electronic and thermal Free Energies=			-1396.022122

3_ImB			
Pt	2.039919000	0.110743000	-0.006814000
C	-1.769113000	-1.424375000	0.041950000
C	-0.387543000	-1.332957000	0.058078000
C	0.171248000	-0.041228000	0.117032000
C	-0.583352000	1.147559000	0.082988000
C	-1.962883000	1.016855000	0.071255000
C	-2.566976000	-0.258741000	0.064742000
C	0.594269000	-2.384469000	-0.004728000
C	0.221088000	2.340849000	0.052658000
C	-0.228406000	3.651310000	0.073724000

C	0.652005000	4.718979000	0.057166000
C	2.034370000	4.421976000	0.020824000
C	2.452131000	3.121999000	-0.005303000
N	1.910683000	-1.887032000	-0.045713000
N	1.601342000	2.057571000	0.004752000
C	2.919376000	-2.802556000	-0.079969000
C	2.712420000	-4.152526000	-0.083328000
C	1.394644000	-4.664205000	-0.053073000
C	0.356641000	-3.749356000	-0.011359000
C	-4.015602000	-0.390128000	0.061738000
C	-4.788340000	-1.498507000	0.331501000
C	-6.178789000	-1.261661000	0.225996000
C	-6.473985000	0.023416000	-0.122304000
S	-5.045635000	0.945565000	-0.330548000
H	-2.253040000	-2.393156000	-0.017141000
H	-2.595035000	1.900042000	0.077012000
H	-1.299342000	3.822126000	0.106870000
H	0.296167000	5.740897000	0.073258000
H	2.777873000	5.210014000	0.007550000
H	3.506813000	2.873380000	-0.042807000
H	3.921233000	-2.389197000	-0.110715000
H	3.570898000	-4.812853000	-0.114130000
H	1.204593000	-5.729572000	-0.060211000
H	-0.673704000	-4.087413000	0.020824000
H	-4.367778000	-2.452653000	0.620037000
H	-6.933667000	-2.015440000	0.411230000
H	-7.441905000	0.479635000	-0.262295000
Sum of electronic and zero-point Energies=			-1396.045100
Sum of electronic and thermal Energies=			-1396.025630
Sum of electronic and thermal Enthalpies=			-1396.024685
Sum of electronic and thermal Free Energies=			-1396.094852

3_ImD			
Pt	-1.719763000	-0.040176000	0.012387000
C	2.244780000	1.374329000	0.067796000
C	0.857295000	1.302448000	0.080970000
C	0.241730000	0.056193000	0.101626000
C	0.974931000	-1.124049000	0.105040000
C	2.363487000	-1.059015000	0.106128000
C	3.002023000	0.191231000	0.087686000
C	-0.124097000	2.391537000	0.037507000
C	0.104498000	-2.304198000	0.099836000
C	0.543800000	-3.618916000	0.130856000
C	-0.371656000	-4.657184000	0.128297000
C	-1.723602000	-4.360080000	0.095810000
C	-2.119833000	-3.034047000	0.063719000
N	-1.434255000	1.987411000	-0.009198000
N	-1.239554000	-2.030904000	0.062285000
C	-2.407667000	2.899450000	-0.055575000
C	-2.143212000	4.258266000	-0.050182000
C	-0.827559000	4.686684000	-0.000634000
C	0.184526000	3.743177000	0.040066000

C	4.461280000	0.278800000	0.077176000
C	5.262583000	1.297652000	0.528007000
C	6.644130000	1.049378000	0.346291000
C	6.887861000	-0.156471000	-0.242252000
S	5.433390000	-0.984876000	-0.580655000
C	-3.842332000	-0.143970000	-0.152767000
O	-4.499431000	0.907291000	-0.432391000
O	-4.430068000	-1.256296000	0.027214000
H	2.766192000	2.324426000	0.015553000
H	2.974307000	-1.956726000	0.131119000
H	1.607154000	-3.819585000	0.159525000
H	-0.029894000	-5.685273000	0.153817000
H	-2.473929000	-5.140134000	0.095287000
H	-3.159177000	-2.693763000	0.043921000
H	-3.405976000	2.459105000	-0.124463000
H	-2.965544000	4.961002000	-0.087366000
H	-0.588059000	5.743582000	0.004540000
H	1.222751000	4.047163000	0.077041000
H	4.869780000	2.189720000	0.998184000
H	7.426310000	1.733827000	0.647835000
H	7.838202000	-0.602404000	-0.493308000
Sum of electronic and zero-point Energies=			-1584.558603
Sum of electronic and thermal Energies=			-1584.536934
Sum of electronic and thermal Enthalpies=			-1584.535990
Sum of electronic and thermal Free Energies=			-1584.611493

3_ImD			
Pt	-1.692301000	-0.037339000	-0.025982000
C	2.248484000	1.374977000	-0.034583000
C	0.861339000	1.304996000	-0.060835000
C	0.250078000	0.058406000	-0.110613000
C	0.980936000	-1.121367000	-0.127380000
C	2.369446000	-1.054181000	-0.118255000
C	3.007059000	0.194329000	-0.072255000
C	-0.116499000	2.393812000	-0.016126000
C	0.115859000	-2.301373000	-0.149607000
C	0.556973000	-3.613907000	-0.216606000
C	-0.354788000	-4.653078000	-0.250194000
C	-1.708131000	-4.361016000	-0.216116000
C	-2.100055000	-3.038643000	-0.142530000
N	-1.424725000	1.985580000	-0.003841000
N	-1.227622000	-2.028217000	-0.105942000
C	-2.399528000	2.896965000	0.005384000
C	-2.143585000	4.254708000	0.021980000
C	-0.827260000	4.685016000	0.026572000
C	0.188061000	3.745704000	0.003660000
C	-3.780666000	-0.081529000	0.146928000
O	-4.599536000	0.459991000	-0.571658000
O	-4.333050000	-0.779673000	1.208857000
C	4.466169000	0.282982000	-0.053902000
C	5.264654000	1.310921000	-0.487781000
C	6.645837000	1.061789000	-0.308526000
C	6.889528000	-0.153136000	0.261418000

S	5.437613000	-0.989720000	0.584354000
H	2.765812000	2.325054000	0.038854000
H	2.977886000	-1.952074000	-0.155413000
H	1.620500000	-3.811263000	-0.247910000
H	-0.011894000	-5.678966000	-0.305526000
H	-2.459757000	-5.138187000	-0.244220000
H	-3.145497000	-2.764238000	-0.108562000
H	-3.407709000	2.504295000	-0.012280000
H	-2.970021000	4.952397000	0.030788000
H	-0.591789000	5.742164000	0.042092000
H	1.225493000	4.053251000	-0.004301000
H	-3.600819000	-1.107199000	1.744248000
H	4.871443000	2.209575000	-0.944909000
H	7.427653000	1.751737000	-0.597583000
H	7.839978000	-0.600935000	0.508778000
Sum of electronic and zero-point Energies=			-1585.047561
Sum of electronic and thermal Energies=			-1585.025450
Sum of electronic and thermal Enthalpies=			-1585.024506
Sum of electronic and thermal Free Energies=			-1585.100969

3_ImE			
Pt	-1.675216000	-0.040517000	-0.019315000
C	-2.367851000	2.911063000	0.027356000
C	-2.106034000	4.266248000	0.041285000
C	-0.787434000	4.689077000	0.029886000
C	0.220914000	3.743420000	0.000409000
C	-0.092503000	2.394022000	-0.014325000
N	-1.400320000	1.990910000	0.004083000
C	0.876900000	1.301384000	-0.055221000
C	2.264255000	1.371572000	-0.042772000
C	3.023893000	0.193133000	-0.076017000
C	2.384278000	-1.053626000	-0.109055000
C	0.996113000	-1.121848000	-0.104797000
C	0.265784000	0.056380000	-0.085036000
C	-2.072191000	-3.048163000	-0.099795000
C	-1.676761000	-4.369686000	-0.149175000
C	-0.322673000	-4.658194000	-0.180556000
C	0.586242000	-3.616333000	-0.164812000
C	0.139881000	-2.305587000	-0.117617000
N	-1.201681000	-2.035515000	-0.081567000
C	-3.724065000	-0.132013000	0.146155000
O	-4.538475000	0.049503000	-0.845569000
O	-4.373048000	-0.359424000	1.256817000
H	-3.383817000	2.542925000	0.031797000
H	-2.929293000	4.967108000	0.060727000
H	-0.545858000	5.744661000	0.041279000
H	1.260050000	4.043873000	-0.014360000
H	2.778164000	2.323902000	0.015861000
H	2.988618000	-1.953517000	-0.147908000
H	-3.120077000	-2.784758000	-0.075315000
H	-2.426367000	-5.148978000	-0.162718000
H	0.022826000	-5.683805000	-0.218907000
H	1.650186000	-3.810799000	-0.191937000

H	-5.471617000	-0.018839000	-0.567105000
H	-3.742387000	-0.480998000	1.981377000
C	4.482594000	0.281387000	-0.067884000
C	5.276155000	1.311469000	-0.505663000
S	5.458107000	-0.992784000	0.559191000
C	6.658135000	1.062390000	-0.337598000
H	4.879775000	2.211309000	-0.957654000
C	6.905610000	-0.153996000	0.228153000
H	7.437800000	1.753090000	-0.630093000
H	7.857892000	-0.601327000	0.469332000

Sum of electronic and zero-point Energies=	-1585.468868
Sum of electronic and thermal Energies=	-1585.446609
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-1585.445665
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-1585.522811

3_TS

Pt	-1.667380000	-0.050996000	-0.016522000
C	2.267321000	1.377094000	0.032380000
C	0.880274000	1.301505000	0.022999000
C	0.275311000	0.054342000	0.046423000
C	1.007818000	-1.121436000	0.084962000
C	2.395110000	-1.047889000	0.113542000
C	3.030371000	0.201400000	0.084325000
C	-0.092169000	2.391251000	-0.037667000
C	0.156846000	-2.309636000	0.086581000
C	0.608530000	-3.618108000	0.126628000
C	-0.296721000	-4.663920000	0.115828000
C	-1.650681000	-4.380824000	0.060363000
C	-2.052253000	-3.060184000	0.021169000
N	-1.399201000	1.986049000	-0.062247000
N	-1.184949000	-2.045883000	0.036800000
C	-2.366706000	2.904180000	-0.122251000
C	-2.105131000	4.259399000	-0.160425000
C	-0.787888000	4.684186000	-0.134072000
C	0.220662000	3.739935000	-0.071660000
C	-3.684634000	-0.201612000	-0.109149000
H	2.778427000	2.331052000	-0.021970000
H	3.001712000	-1.945224000	0.169270000
H	1.672777000	-3.808742000	0.165712000
H	0.052598000	-5.688417000	0.148811000
H	-2.396669000	-5.163589000	0.047206000
H	-3.099601000	-2.799405000	-0.029502000
H	-3.381891000	2.535405000	-0.137208000
H	-2.928653000	4.958439000	-0.210378000
H	-0.546799000	5.739558000	-0.162207000
H	1.259343000	4.041416000	-0.049713000
O	-4.528419000	-0.820622000	-0.769475000
H	-5.298805000	-0.214173000	0.100649000
O	-4.618237000	0.541403000	0.763406000
H	-4.451643000	0.474235000	1.719331000
C	4.488427000	0.294253000	0.100765000

C	5.271047000	1.332096000	0.540292000
S	5.478512000	-0.984986000	-0.492179000
C	6.656275000	1.084772000	0.400970000
H	4.864421000	2.236461000	0.973699000
C	6.917040000	-0.137950000	-0.145114000
H	7.428695000	1.781168000	0.699027000
H	7.874742000	-0.585302000	-0.363782000
Sum of electronic and zero-point Energies=			-1585.408450
Sum of electronic and thermal Energies=			-1585.386198
Sum of electronic and thermal Enthalpies=			-1585.385254
Sum of electronic and thermal Free Energies=			-1585.461943

		3_ImF	
C	-2.079743000	-1.385511000	0.037621000
C	-0.694560000	-1.313748000	0.032689000
C	-0.087643000	-0.052891000	0.048059000
C	-0.831782000	1.131539000	0.068414000
C	-2.216615000	1.044711000	0.085478000
C	-2.848156000	-0.209364000	0.069434000
C	0.267578000	-2.392445000	-0.006922000
C	0.001848000	2.312242000	0.071261000
C	-0.443388000	3.627234000	0.101042000
C	0.454312000	4.674455000	0.100570000
C	1.820732000	4.380371000	0.068758000
C	2.222835000	3.069392000	0.039183000
N	1.582919000	-1.964116000	-0.025825000
N	1.357363000	2.035846000	0.039278000
C	2.559418000	-2.892876000	-0.060048000
C	2.307603000	-4.241157000	-0.078109000
C	0.983338000	-4.688137000	-0.060057000
C	-0.026615000	-3.749201000	-0.023722000
C	-4.304810000	-0.306827000	0.081017000
C	-5.091219000	-1.352854000	0.497004000
C	-6.476954000	-1.104350000	0.357722000
C	-6.739835000	0.128242000	-0.163569000
S	-5.298189000	0.982608000	-0.490887000
H	-2.587914000	-2.342142000	-0.005169000
H	-2.827729000	1.940511000	0.125816000
H	-1.509810000	3.813560000	0.125175000
H	0.107036000	5.699476000	0.124735000
H	2.569089000	5.161641000	0.066871000
H	3.272786000	2.812128000	0.014301000
H	3.573619000	-2.518210000	-0.072996000
H	3.139137000	-4.932666000	-0.105792000
H	0.753687000	-5.745938000	-0.073517000
H	-1.065175000	-4.054879000	-0.007120000
H	-4.685890000	-2.265336000	0.914179000
H	-7.248787000	-1.808061000	0.640766000
H	-7.697637000	0.580116000	-0.371881000
Pt	1.842863000	0.056907000	0.001000000

C	3.776746000	0.169923000	-0.064276000
O	4.916849000	0.238087000	-0.112830000
Sum of electronic and zero-point Energies=			-1509.247660
Sum of electronic and thermal Energies=			-1509.226758
Sum of electronic and thermal Enthalpies=			-1509.225814
Sum of electronic and thermal Free Energies=			-1509.299882

3_ImG			
C	-2.067246000	-1.400595000	0.051502000
C	-0.685079000	-1.328595000	0.057965000
C	-0.070788000	-0.055502000	0.090921000
C	-0.833980000	1.134248000	0.085148000
C	-2.215105000	1.035770000	0.084135000
C	-2.845585000	-0.224485000	0.071828000
C	0.268137000	-2.398891000	0.008018000
C	-0.018078000	2.312787000	0.070194000
C	-0.460978000	3.631775000	0.099032000
C	0.425235000	4.685670000	0.081443000
C	1.800541000	4.385559000	0.033709000
C	2.207417000	3.081441000	0.006981000
N	1.591603000	-1.949561000	-0.030736000
N	1.350319000	2.028280000	0.022606000
C	2.569982000	-2.890454000	-0.074133000
C	2.323980000	-4.234520000	-0.082703000
C	0.995476000	-4.700103000	-0.043490000
C	-0.011691000	-3.761847000	0.002771000
C	-4.297410000	-0.327120000	0.062191000
C	-5.093640000	-1.410912000	0.356447000
C	-6.478222000	-1.149411000	0.228827000
C	-6.742380000	0.130290000	-0.160946000
S	-5.294359000	1.016088000	-0.381205000
H	-2.569840000	-2.360630000	0.002054000
H	-2.830517000	1.930625000	0.101897000
H	-1.529649000	3.809759000	0.136676000
H	0.076165000	5.710063000	0.105116000
H	2.549217000	5.167553000	0.016753000
H	3.259096000	2.829432000	-0.029366000
H	3.583326000	-2.512143000	-0.103005000
H	3.161757000	-4.919391000	-0.120174000
H	0.772983000	-5.759470000	-0.047888000
H	-1.050808000	-4.068487000	0.036964000
H	-4.694840000	-2.364148000	0.677217000
H	-7.250567000	-1.881456000	0.428042000
H	-7.699143000	0.601722000	-0.325387000
Pt	1.844337000	0.061758000	0.009919000
C	3.760404000	0.180167000	-0.074890000
O	4.911863000	0.252420000	-0.153260000
Sum of electronic and zero-point Energies=			-1509.337601
Sum of electronic and thermal Energies=			-1509.316530
Sum of electronic and thermal Enthalpies=			-1509.315586

Sum of electronic and thermal Free Energies= -1509.389467

4_S₀

Pt	2.918305000	-0.000030000	-0.000001000
Cl	5.343221000	-0.000062000	0.000046000
C	-1.035720000	1.203009000	-0.199953000
C	0.351040000	1.204385000	-0.207993000
C	1.022231000	-0.000011000	-0.000055000
C	0.351005000	-1.204377000	0.207886000
C	-1.035765000	-1.202969000	0.199805000
C	-1.728233000	0.000028000	-0.000088000
C	1.267715000	2.323375000	-0.412612000
C	1.267643000	-2.323384000	0.412579000
C	0.903225000	-3.639456000	0.645920000
C	1.880749000	-4.603006000	0.820561000
C	3.214537000	-4.232845000	0.758858000
C	3.527460000	-2.907951000	0.523567000
N	2.588731000	1.976233000	-0.354486000
N	2.588674000	-1.976279000	0.354493000
C	3.527549000	2.907890000	-0.523472000
C	3.214670000	4.232806000	-0.758700000
C	1.880894000	4.603007000	-0.820425000
C	0.903339000	3.639471000	-0.645880000
H	-1.603752000	2.108710000	-0.376702000
H	-1.603824000	-2.108651000	0.376537000
H	-0.145805000	-3.901441000	0.688929000
H	1.602519000	-5.633728000	1.002935000
H	4.010031000	-4.953898000	0.889604000
H	4.549303000	-2.554623000	0.463231000
H	4.549381000	2.554535000	-0.463111000
H	4.010189000	4.953842000	-0.889383000
H	1.602697000	5.633749000	-1.002733000
H	-0.145683000	3.901486000	-0.688910000
F	-7.012763000	0.728838000	-0.870297000
F	-7.011893000	-0.729603000	0.871306000
B	-6.209310000	-0.000196000	0.000257000
N	-5.279378000	0.944243000	0.797498000
N	-5.279393000	-0.944179000	-0.797521000
C	-3.440458000	1.854947000	1.739053000
C	-4.559004000	2.464795000	2.280478000
C	-5.672588000	1.869922000	1.676832000
C	-5.672651000	-1.869550000	-1.677164000
C	-4.559101000	-2.464168000	-2.281109000
C	-3.440527000	-1.854501000	-1.739537000
C	-3.193641000	0.000044000	-0.000041000
C	-3.896844000	0.907510000	0.799332000
C	-3.896867000	-0.907423000	-0.799436000
H	-2.408588000	2.042512000	1.989839000
H	-4.586233000	3.238513000	3.031222000
H	-6.721838000	2.060430000	1.848021000
H	-6.721904000	-2.060057000	-1.848321000
H	-4.586355000	-3.237626000	-3.032121000
H	-2.408656000	-2.041906000	-1.990453000

Sum of electronic and zero-point Energies=	-1984.212650
Sum of electronic and thermal Energies=	-1984.186059
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-1984.185115
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-1984.271268

4_T1

Pt	2.932722000	-0.000115000	0.000056000
Cl	5.361752000	-0.000396000	0.000040000
C	-1.027941000	1.195099000	-0.219822000
C	0.361547000	1.201206000	-0.212963000
C	1.033190000	0.000098000	-0.000009000
C	0.361262000	-1.200864000	0.212934000
C	-1.028209000	-1.194418000	0.219786000
C	-1.727679000	0.000436000	-0.000017000
C	1.277859000	2.320034000	-0.416470000
C	1.277317000	-2.319889000	0.416542000
C	0.912437000	-3.636188000	0.651434000
C	1.888479000	-4.600906000	0.826212000
C	3.223037000	-4.232882000	0.763032000
C	3.536985000	-2.908600000	0.526107000
N	2.600144000	1.975197000	-0.356754000
N	2.599680000	-1.975341000	0.356919000
C	3.537663000	2.908256000	-0.525857000
C	3.224022000	4.232612000	-0.762772000
C	1.889548000	4.600927000	-0.826053000
C	0.913285000	3.636416000	-0.651380000
H	-1.592100000	2.101485000	-0.411294000
H	-1.592624000	-2.100675000	0.411184000
H	-0.137040000	-3.896348000	0.695284000
H	1.608911000	-5.631117000	1.009822000
H	4.017705000	-4.954872000	0.893765000
H	4.559297000	-2.556644000	0.464467000
H	4.559892000	2.556074000	-0.464155000
H	4.018855000	4.954433000	-0.893429000
H	1.610221000	5.631201000	-1.009673000
H	-0.136130000	3.896805000	-0.695320000
F	-7.039176000	-0.749636000	0.852934000
F	-7.041810000	0.747033000	-0.851041000
B	-6.228952000	-0.000571000	0.000298000
N	-5.297689000	-0.917557000	-0.810602000
N	-5.298073000	0.918057000	0.809804000
C	-3.469880000	-1.867866000	-1.758807000
C	-4.583528000	-2.462806000	-2.299398000
C	-5.705114000	-1.860231000	-1.703045000
C	-5.706019000	1.860876000	1.701833000
C	-4.584784000	2.464004000	2.298277000
C	-3.470807000	1.869216000	1.758188000
C	-3.196761000	0.000445000	-0.000035000

C	-3.930927000	-0.889470000	-0.807845000
C	-3.931276000	0.890372000	0.807419000
H	-2.435883000	-2.061460000	-1.993374000
H	-4.615605000	-3.239456000	-3.047186000
H	-6.754712000	-2.045731000	-1.872072000
H	-6.755719000	2.046214000	1.870407000
H	-4.617282000	3.240923000	3.045767000
H	-2.436950000	2.063352000	1.992918000
Sum of electronic and zero-point Energies=			-1984.154943
Sum of electronic and thermal Energies=			-1984.127910
Sum of electronic and thermal Enthalpies=			-1984.126966
Sum of electronic and thermal Free Energies=			-1984.215214

4_OER			
Pt	2.941361000	0.000052000	-0.000002000
Cl	5.377815000	0.000306000	0.000652000
C	3.540262000	2.913853000	-0.511518000
C	3.224762000	4.238886000	-0.740625000
C	1.888910000	4.604681000	-0.800790000
C	0.914843000	3.637669000	-0.631366000
C	1.280993000	2.319402000	-0.404566000
N	2.604815000	1.977625000	-0.347464000
C	0.366119000	1.199544000	-0.206704000
C	-1.023611000	1.193902000	-0.211989000
C	-1.733837000	-0.000287000	-0.000130000
C	-1.023472000	-1.194368000	0.211662000
C	0.366288000	-1.199829000	0.206361000
C	1.040380000	-0.000117000	-0.000205000
C	3.540648000	-2.913711000	0.511162000
C	3.225329000	-4.238812000	0.740137000
C	1.889529000	-4.604802000	0.800216000
C	0.915330000	-3.637910000	0.630844000
C	1.281298000	-2.319579000	0.404141000
N	2.605080000	-1.977602000	0.347133000
F	-7.046105000	0.657809000	-0.922965000
F	-7.045793000	-0.657208000	0.923552000
B	-6.205541000	0.000275000	0.000118000
N	-5.299618000	1.000744000	0.715899000
N	-5.299991000	-1.000332000	-0.715942000
C	-3.489366000	2.013694000	1.575431000
C	-4.637946000	2.656836000	2.068310000
C	-5.728980000	2.009084000	1.523136000
C	-5.729879000	-2.008824000	-1.522729000
C	-4.639183000	-2.657237000	-2.067747000
C	-3.490269000	-2.014445000	-1.575174000
C	-3.197125000	-0.000252000	-0.000023000
C	-3.920191000	0.982658000	0.726794000
C	-3.920550000	-0.982933000	-0.726867000
H	4.563191000	2.563103000	-0.451901000
H	4.018174000	4.963031000	-0.867293000
H	1.607334000	5.635595000	-0.977896000

H	-0.135468000	3.895119000	-0.672007000
H	-1.586889000	2.101093000	-0.397123000
H	-1.586583000	-2.101598000	0.397051000
H	4.563530000	-2.562808000	0.451655000
H	4.018840000	-4.962850000	0.866792000
H	1.608090000	-5.635772000	0.977214000
H	-0.134945000	-3.895517000	0.671424000
H	-2.463887000	2.247581000	1.814543000
H	-4.672135000	3.496364000	2.746741000
H	-6.783706000	2.192680000	1.660739000
H	-6.784709000	-2.191820000	-1.660320000
H	-4.673736000	-3.496923000	-2.745960000
H	-2.464974000	-2.249009000	-1.814372000
Sum of electronic and zero-point Energies=			-1984.339860
Sum of electronic and thermal Energies=			-1984.313013
Sum of electronic and thermal Enthalpies=			-1984.312069
Sum of electronic and thermal Free Energies=			-1984.399234

4_ImA			
Pt	3.227529000	-0.000018000	0.000015000
C	3.853387000	2.914218000	-0.507742000
C	3.542023000	4.240387000	-0.733916000
C	2.206642000	4.608220000	-0.792322000
C	1.229497000	3.643462000	-0.624315000
C	1.595008000	2.325729000	-0.400713000
N	2.914758000	1.981163000	-0.345338000
C	0.684932000	1.203419000	-0.203302000
C	-0.704188000	1.194154000	-0.206971000
C	-1.416137000	-0.000034000	-0.000109000
C	-0.704226000	-1.194182000	0.206729000
C	0.684934000	-1.203447000	0.203144000
C	1.349547000	-0.000029000	-0.000047000
C	3.853311000	-2.914333000	0.507889000
C	3.541884000	-4.240487000	0.734088000
C	2.206487000	-4.608272000	0.792379000
C	1.229390000	-3.643486000	0.624244000
C	1.594970000	-2.325771000	0.400630000
N	2.914739000	-1.981252000	0.345365000
F	-6.722658000	0.639565000	-0.934846000
F	-6.720837000	-0.640398000	0.936634000
B	-5.884317000	-0.000065000	0.000300000
N	-4.977211000	1.014643000	0.696828000
N	-4.977335000	-1.014084000	-0.697381000
C	-3.168230000	2.039940000	1.543476000
C	-4.316587000	2.690400000	2.025035000
C	-5.407001000	2.034285000	1.488018000
C	-5.407326000	-2.033644000	-1.488540000
C	-4.317036000	-2.690033000	-2.025490000

C	-3.168544000	-2.039847000	-1.543870000
C	-2.876182000	0.000019000	-0.000155000
C	-3.598442000	0.996754000	0.709060000
C	-3.598544000	-0.996565000	-0.709472000
H	4.879533000	2.573555000	-0.451624000
H	4.336527000	4.963181000	-0.859554000
H	1.927675000	5.640015000	-0.967042000
H	0.180062000	3.903860000	-0.663835000
H	-1.263797000	2.103126000	-0.391397000
H	-1.263787000	-2.103190000	0.391113000
H	4.879478000	-2.573719000	0.451853000
H	4.336355000	-4.963298000	0.859833000
H	1.927466000	-5.640050000	0.967118000
H	0.179945000	-3.903853000	0.663679000
H	-2.143853000	2.276839000	1.784233000
H	-4.351563000	3.539560000	2.691136000
H	-6.461798000	2.219630000	1.622308000
H	-6.462162000	-2.218667000	-1.622954000
H	-4.352150000	-3.539115000	-2.691677000
H	-2.144253000	-2.277066000	-1.784644000
Sum of electronic and zero-point Energies=			-1524.070256
Sum of electronic and thermal Energies=			-1524.045258
Sum of electronic and thermal Enthalpies=			-1524.044314
Sum of electronic and thermal Free Energies=			-1524.127411

4_ImB			
Pt	3.254146000	-0.000103000	0.000211000
C	3.865738000	2.941499000	-0.391206000
C	3.548927000	4.271854000	-0.567486000
C	2.209688000	4.638726000	-0.618254000
C	1.239515000	3.660483000	-0.490156000
C	1.606660000	2.334849000	-0.317560000
N	2.933421000	1.989777000	-0.269741000
C	0.699379000	1.206407000	-0.160041000
C	-0.685067000	1.206432000	-0.158851000
C	-1.434451000	0.000102000	-0.000730000
C	-0.685229000	-1.206313000	0.157433000
C	0.699209000	-1.206499000	0.158558000
C	1.371500000	-0.000101000	-0.000894000
C	3.865317000	-2.941722000	0.392160000
C	3.548316000	-4.272061000	0.568189000
C	2.209016000	-4.638867000	0.617999000
C	1.238989000	-3.660577000	0.489203000
C	1.606315000	-2.334960000	0.316846000
N	2.933141000	-1.989951000	0.270017000
F	-6.744206000	0.399785000	-1.059295000
F	-6.743694000	-0.399532000	1.060616000
B	-5.887130000	0.000111000	0.000454000
N	-4.992281000	1.144315000	0.435163000
N	-4.992525000	-1.144108000	-0.434716000
C	-3.221771000	2.348118000	1.071882000
C	-4.394542000	3.065593000	1.400951000

C	-5.461431000	2.301601000	0.996932000
C	-5.461915000	-2.301387000	-0.996287000
C	-4.395207000	-3.065324000	-1.400899000
C	-3.222316000	-2.347676000	-1.072681000
C	-2.864402000	0.000186000	-0.000455000
C	-3.611506000	1.143129000	0.464980000
C	-3.611780000	-1.142756000	-0.465493000
H	4.894410000	2.606656000	-0.342526000
H	4.341652000	5.001950000	-0.661022000
H	1.926412000	5.675068000	-0.755146000
H	0.187328000	3.912458000	-0.520813000
H	-1.223843000	2.125682000	-0.341663000
H	-1.224121000	-2.125460000	0.340446000
H	4.894044000	-2.606929000	0.344263000
H	4.340937000	-5.002198000	0.662282000
H	1.925586000	-5.675194000	0.754676000
H	0.186769000	-3.912511000	0.519078000
H	-2.215211000	2.658549000	1.297795000
H	-4.447197000	4.035030000	1.875971000
H	-6.522491000	2.484428000	1.070868000
H	-6.523000000	-2.484334000	-1.069585000
H	-4.448105000	-4.034814000	-1.875785000
H	-2.215827000	-2.657804000	-1.299361000
Sum of electronic and zero-point Energies=			-1524.159229
Sum of electronic and thermal Energies=			-1524.133946
Sum of electronic and thermal Enthalpies=			-1524.133002
Sum of electronic and thermal Free Energies=			-1524.216832

4_ImC			
Pt	-2.870260000	0.006551000	-0.011173000
C	-3.423379000	-2.921367000	-0.518930000
C	-3.094560000	-4.240938000	-0.778856000
C	-1.760353000	-4.594297000	-0.883489000
C	-0.793121000	-3.616564000	-0.724036000
C	-1.166624000	-2.306628000	-0.469680000
N	-2.493442000	-1.975803000	-0.370319000
C	-0.237404000	-1.186965000	-0.284135000
C	1.148974000	-1.198772000	-0.261956000
C	1.844791000	0.005252000	-0.053871000
C	1.154070000	1.214730000	0.138122000
C	-0.232808000	1.213435000	0.128052000
C	-0.909044000	0.016776000	-0.091031000
C	-3.413161000	2.936852000	0.491523000
C	-3.079007000	4.263300000	0.705574000
C	-1.743087000	4.624070000	0.740339000
C	-0.779489000	3.646817000	0.557916000
C	-1.157954000	2.331052000	0.344071000
N	-2.486379000	1.992634000	0.316965000
F	7.141663000	-0.728489000	-0.819405000
F	7.117410000	0.662527000	0.975592000

B	6.323548000	-0.024528000	0.060801000
N	5.369174000	-0.987412000	0.801053000
N	5.422121000	0.957564000	-0.719869000
C	3.503932000	-1.908324000	1.674469000
C	4.606215000	-2.540654000	2.226549000
C	5.736531000	-1.938543000	1.665961000
C	5.847133000	1.909973000	-1.556530000
C	4.756110000	2.529196000	-2.173521000
C	3.618010000	1.906352000	-1.687002000
C	3.305736000	-0.003325000	-0.017808000
C	3.987287000	-0.941564000	0.770059000
C	4.040176000	0.927999000	-0.764979000
H	-4.442240000	-2.544056000	-0.393544000
H	-3.883450000	-4.973022000	-0.893470000
H	-1.471522000	-5.618931000	-1.085839000
H	0.258558000	-3.861894000	-0.798341000
H	1.720809000	-2.104845000	-0.428575000
H	1.728479000	2.113287000	0.334464000
H	-4.434933000	2.547160000	0.450650000
H	-3.865208000	4.994472000	0.842411000
H	-1.450218000	5.654156000	0.905878000
H	0.273251000	3.898058000	0.576472000
H	2.465442000	-2.092789000	1.898154000
H	4.609658000	-3.332979000	2.958212000
H	6.780407000	-2.138115000	1.858120000
H	6.902185000	2.098616000	-1.689596000
H	4.808813000	3.326994000	-2.897294000
H	2.595183000	2.105666000	-1.963941000
C	-4.997485000	-0.018710000	0.155553000
O	-5.626934000	1.075564000	0.293754000
O	-5.612265000	-1.129342000	0.118624000
Sum of electronic and zero-point Energies=			-1712.633109
Sum of electronic and thermal Energies=			-1712.605009
Sum of electronic and thermal Enthalpies=			-1712.604065
Sum of electronic and thermal Free Energies=			-1712.693767

4_ImD			
Pt	-2.837339000	0.011578000	-0.016152000
C	-3.399197000	-2.917363000	-0.578126000
C	-3.071856000	-4.230902000	-0.857442000
C	-1.736307000	-4.581264000	-0.954133000
C	-0.773153000	-3.605355000	-0.770945000
C	-1.150194000	-2.300362000	-0.499040000
N	-2.476576000	-1.968701000	-0.402227000
C	-0.225828000	-1.184316000	-0.294688000
C	1.162022000	-1.195857000	-0.272959000
C	1.856099000	0.002095000	-0.048186000
C	1.168513000	1.207052000	0.159566000
C	-0.219381000	1.209358000	0.148776000
C	-0.893657000	0.016096000	-0.084482000
C	-3.388387000	2.942166000	0.480112000
C	-3.057243000	4.264702000	0.709385000

C	-1.720511000	4.618613000	0.773857000
C	-0.757630000	3.640481000	0.598071000
C	-1.137168000	2.328309000	0.368209000
N	-2.464435000	1.992840000	0.320993000
F	7.153104000	-0.754810000	-0.791583000
F	7.125774000	0.692693000	0.958898000
B	6.336544000	-0.024145000	0.065523000
N	5.380929000	-0.965497000	0.835418000
N	5.432961000	0.932925000	-0.746863000
C	3.512639000	-1.872621000	1.720967000
C	4.613075000	-2.489725000	2.290571000
C	5.745539000	-1.896957000	1.720969000
C	5.853642000	1.866082000	-1.605299000
C	4.759234000	2.473019000	-2.231664000
C	3.623816000	1.863044000	-1.726678000
C	3.321841000	-0.006795000	-0.013227000
C	3.998980000	-0.922642000	0.798998000
C	4.050733000	0.903090000	-0.785942000
H	-4.425860000	-2.597271000	-0.471240000
H	-3.861368000	-4.957930000	-0.991813000
H	-1.445490000	-5.602136000	-1.169530000
H	0.279200000	-3.847537000	-0.841034000
H	1.730635000	-2.101884000	-0.447165000
H	1.741226000	2.104822000	0.361424000
H	-4.415191000	2.606268000	0.400983000
H	-3.844705000	4.996027000	0.832510000
H	-1.427913000	5.645874000	0.953786000
H	0.295127000	3.888445000	0.633641000
H	2.473281000	-2.056383000	1.941787000
H	4.616031000	-3.266959000	3.038152000
H	6.788774000	-2.092946000	1.920354000
H	6.907915000	2.053671000	-1.746055000
H	4.810079000	3.255090000	-2.972430000
H	2.599514000	2.059064000	-2.000977000
C	-4.926950000	0.062348000	0.137640000
O	-5.681746000	0.956944000	-0.217283000
O	-5.516991000	-1.026136000	0.728339000
H	-6.473744000	-0.850722000	0.738466000

Sum of electronic and zero-point Energies= -1713.122645

Sum of electronic and thermal Energies= -1713.094206

Sum of electronic and thermal Enthalpies= -1713.093262

Sum of electronic and thermal Free Energies= -1713.183541

4_ImE			
Pt	-2.819620000	0.008363000	-0.015733000
C	-3.380126000	-2.919393000	-0.574858000
C	-3.056196000	-4.236484000	-0.831824000
C	-1.719946000	-4.590996000	-0.908489000
C	-0.755306000	-3.616160000	-0.730155000
C	-1.131099000	-2.307457000	-0.477152000
N	-2.455429000	-1.972448000	-0.397536000

C	-0.212557000	-1.188323000	-0.278295000
C	1.176173000	-1.197518000	-0.261687000
C	1.869270000	0.000604000	-0.049551000
C	1.183186000	1.205338000	0.147338000
C	-0.205721000	1.207718000	0.142058000
C	-0.877325000	0.012653000	-0.073998000
C	-3.362670000	2.948733000	0.491268000
C	-3.030707000	4.271405000	0.705380000
C	-1.692364000	4.623928000	0.746778000
C	-0.733986000	3.642862000	0.569261000
C	-1.117753000	2.329590000	0.354675000
N	-2.444127000	1.994218000	0.321547000
F	7.167896000	-0.787253000	-0.760654000
F	7.133268000	0.737995000	0.923142000
B	6.350344000	-0.020633000	0.061152000
N	5.393943000	-0.929567000	0.871241000
N	5.444786000	0.897599000	-0.795542000
C	3.523946000	-1.806360000	1.786301000
C	4.623256000	-2.400166000	2.380055000
C	5.757044000	-1.827255000	1.790486000
C	5.862375000	1.796404000	-1.690084000
C	4.765430000	2.380585000	-2.335845000
C	3.631951000	1.793005000	-1.803387000
C	3.338163000	-0.007935000	-0.017332000
C	4.012061000	-0.889292000	0.831310000
C	4.062400000	0.868032000	-0.828578000
H	-4.412069000	-2.605388000	-0.509698000
H	-3.846716000	-4.961907000	-0.966685000
H	-1.430604000	-5.615501000	-1.106775000
H	0.296545000	-3.862647000	-0.788141000
H	1.742560000	-2.106078000	-0.427835000
H	1.754239000	2.107139000	0.333509000
H	-4.396697000	2.637213000	0.451599000
H	-3.816820000	5.002470000	0.835457000
H	-1.396724000	5.652299000	0.913152000
H	0.319320000	3.888885000	0.592276000
H	2.484206000	-1.985102000	2.009928000
H	4.626298000	-3.149898000	3.155158000
H	6.799905000	-2.016669000	1.998182000
H	6.916090000	1.979206000	-1.841138000
H	4.815071000	3.133783000	-3.105964000
H	2.606579000	1.981187000	-2.079647000
C	-4.869996000	-0.015745000	0.144740000
O	-5.674714000	0.047630000	-0.868261000
H	-6.610617000	0.017660000	-0.592184000
O	-5.526749000	-0.102905000	1.269731000
H	-4.901896000	-0.155535000	2.007602000
Sum of electronic and zero-point Energies=			-1713.539472
Sum of electronic and thermal Energies=			-1713.510690
Sum of electronic and thermal Enthalpies=			-1713.509746
Sum of electronic and thermal Free Energies=			-1713.602145

4_TS			
Pt	-2.814460000	0.001152000	-0.037093000
C	1.186398000	1.205725000	0.134648000
C	-0.202632000	1.205898000	0.123321000
C	-0.869459000	0.007266000	-0.082121000
C	-0.204125000	-1.195347000	-0.268718000
C	1.184658000	-1.202641000	-0.243879000
C	1.874074000	-0.000697000	-0.043806000
C	-1.116684000	2.330190000	0.317292000
C	-1.119760000	-2.317793000	-0.464814000
C	-0.740306000	-3.627316000	-0.704556000
C	-1.703157000	-4.603870000	-0.886820000
C	-3.039775000	-4.248954000	-0.829413000
C	-3.368138000	-2.929986000	-0.584693000
N	-2.442895000	1.995071000	0.282069000
N	-2.444835000	-1.983904000	-0.401222000
C	-3.361778000	2.951660000	0.433591000
C	-3.029469000	4.277359000	0.630889000
C	-1.691634000	4.629622000	0.675346000
C	-0.732794000	3.645238000	0.516852000
C	-4.838159000	-0.060418000	0.077464000
O	-5.782835000	-0.537574000	-0.562985000
O	-5.618632000	0.545689000	1.170466000
F	7.176255000	-0.798865000	-0.722301000
F	7.133325000	0.767562000	0.923158000
B	6.354944000	-0.013826000	0.077760000
N	5.397608000	-0.904569000	0.907225000
N	5.450100000	0.881274000	-0.804212000
C	3.525959000	-1.763900000	1.836149000
C	4.624308000	-2.342392000	2.446216000
C	5.759142000	-1.781011000	1.847180000
C	5.868039000	1.758674000	-1.719415000
C	4.771341000	2.327309000	-2.379723000
C	3.637647000	1.752554000	-1.834309000
C	3.343546000	-0.006600000	-0.007493000
C	4.015771000	-0.867296000	0.862625000
C	4.067739000	0.850674000	-0.837759000
H	1.755702000	2.110667000	0.310499000
H	1.753299000	-2.112314000	-0.395250000
H	0.312162000	-3.873742000	-0.749866000
H	-1.411187000	-5.629689000	-1.074146000
H	-3.828439000	-4.975366000	-0.969754000
H	-4.400139000	-2.613212000	-0.537328000
H	-4.395047000	2.638831000	0.396846000
H	-3.815891000	5.010688000	0.745415000
H	-1.395988000	5.659953000	0.829069000
H	0.320548000	3.890694000	0.542513000
H	-6.412985000	-0.068237000	0.489977000
H	-5.337040000	0.323419000	2.074530000
H	2.485733000	-1.939706000	2.060008000
H	4.626285000	-3.074830000	3.237677000

H	6.801637000	-1.964757000	2.061738000
H	6.921797000	1.938460000	-1.873804000
H	4.821540000	3.062078000	-3.167402000
H	2.612349000	1.934351000	-2.115201000
Sum of electronic and zero-point Energies=			-1713.478764
Sum of electronic and thermal Energies=			-1713.449976
Sum of electronic and thermal Enthalpies=			-1713.449031
Sum of electronic and thermal Free Energies=			-1713.541211

	4_ImF		
Pt	2.995273000	-0.004279000	-0.000926000
C	3.550677000	2.930798000	-0.538261000
C	3.223190000	4.249129000	-0.785019000
C	1.886885000	4.601038000	-0.860353000
C	0.922675000	3.623546000	-0.688251000
C	1.301765000	2.315603000	-0.444494000
N	2.625327000	1.983350000	-0.370563000
C	0.387933000	1.192543000	-0.246982000
C	-1.001283000	1.197567000	-0.238291000
C	-1.690742000	-0.001716000	-0.029447000
C	-1.005435000	-1.204712000	0.171613000
C	0.383894000	-1.205628000	0.172262000
C	1.047514000	-0.008034000	-0.039310000
C	3.541035000	-2.945595000	0.511806000
C	3.209136000	-4.267452000	0.732576000
C	1.871727000	-4.620067000	0.779182000
C	0.910817000	-3.640312000	0.601643000
C	1.294234000	-2.329440000	0.381642000
N	2.618912000	-1.995496000	0.341094000
F	-6.979904000	0.802816000	-0.775945000
F	-6.963987000	-0.768793000	0.865246000
B	-6.172816000	0.013621000	0.033680000
N	-5.225314000	0.900336000	0.879729000
N	-5.256492000	-0.881042000	-0.838024000
C	-3.364210000	1.760323000	1.830698000
C	-4.469373000	2.338494000	2.427517000
C	-5.597468000	1.776999000	1.814833000
C	-5.661944000	-1.758709000	-1.758129000
C	-4.556239000	-2.329088000	-2.402691000
C	-3.430068000	-1.755448000	-1.841826000
C	-3.162031000	0.003687000	-0.011120000
C	-3.843043000	0.862986000	0.851783000
C	-3.873776000	-0.851897000	-0.852246000
H	4.583570000	2.620528000	-0.471568000
H	4.012493000	4.976932000	-0.913129000
H	1.595817000	5.626315000	-1.051456000
H	-0.129391000	3.869246000	-0.742905000
H	-1.567962000	2.105027000	-0.407592000
H	-1.574904000	-2.108540000	0.350966000
H	4.575014000	-2.634774000	0.468768000

H	3.996045000	-4.997266000	0.863934000
H	1.577284000	-5.647850000	0.950647000
H	-0.142050000	-3.886960000	0.630731000
H	-2.326653000	1.937023000	2.066228000
H	-4.480897000	3.071260000	3.218554000
H	-6.642326000	1.962096000	2.016381000
H	-6.713502000	-1.938591000	-1.926809000
H	-4.596216000	-3.064805000	-3.190039000
H	-2.401047000	-1.939583000	-2.107336000
C	4.954676000	0.015089000	0.097979000
O	6.080282000	0.032639000	0.179555000
Sum of electronic and zero-point Energies=			-1637.193285
Sum of electronic and thermal Energies=			-1637.166064
Sum of electronic and thermal Enthalpies=			-1637.165120
Sum of electronic and thermal Free Energies=			-1637.253109

		4_ImG	
Pt	3.017090000	-0.004105000	0.000017000
C	3.563480000	2.939607000	-0.507961000
C	3.234461000	4.259421000	-0.739625000
C	1.896150000	4.609672000	-0.810580000
C	0.934641000	3.629079000	-0.649160000
C	1.314280000	2.316904000	-0.420719000
N	2.639940000	1.987400000	-0.351129000
C	0.403820000	1.191885000	-0.233423000
C	-0.983049000	1.195655000	-0.231722000
C	-1.698713000	-0.001230000	-0.030402000
C	-0.987330000	-1.201910000	0.163226000
C	0.399547000	-1.203887000	0.158741000
C	1.072867000	-0.007526000	-0.039611000
C	3.553120000	-2.952773000	0.491554000
C	3.219411000	-4.275096000	0.701211000
C	1.879931000	-4.625789000	0.741426000
C	0.921978000	-3.643544000	0.569439000
C	1.306220000	-2.329302000	0.361513000
N	2.633030000	-1.998570000	0.326528000
F	-7.005504000	0.625115000	-0.918832000
F	-6.989380000	-0.590921000	0.995305000
B	-6.163796000	0.013143000	0.028800000
N	-5.242221000	1.046031000	0.680843000
N	-5.267060000	-1.028354000	-0.643965000
C	-3.420573000	2.082539000	1.484238000
C	-4.559067000	2.746190000	1.965177000
C	-5.658279000	2.081312000	1.454669000
C	-5.710807000	-2.065673000	-1.399405000
C	-4.630396000	-2.738537000	-1.938883000
C	-3.474955000	-2.077531000	-1.496134000
C	-3.152731000	0.004071000	-0.013817000
C	-3.863560000	1.024318000	0.675154000
C	-3.888773000	-1.013335000	-0.679631000

H	4.596754000	2.629344000	-0.444324000
H	4.022394000	4.990195000	-0.859382000
H	1.603227000	5.636669000	-0.989948000
H	-0.118568000	3.871375000	-0.698762000
H	-1.541444000	2.105896000	-0.410648000
H	-1.548512000	-2.108610000	0.351427000
H	4.587503000	-2.642156000	0.452568000
H	4.004758000	-5.007384000	0.828463000
H	1.583424000	-5.654590000	0.903762000
H	-0.132028000	-3.886424000	0.592239000
H	-2.393737000	2.319696000	1.712822000
H	-4.583378000	3.608194000	2.614748000
H	-6.710743000	2.271312000	1.600287000
H	-6.768027000	-2.251579000	-1.512207000
H	-4.678265000	-3.603935000	-2.582592000
H	-2.456300000	-2.320841000	-1.753244000
C	4.968592000	0.011629000	0.088780000
O	6.098184000	0.025891000	0.161370000
Sum of electronic and zero-point Energies=			-1637.332801
Sum of electronic and thermal Energies=			-1637.305428
Sum of electronic and thermal Enthalpies=			-1637.304484
Sum of electronic and thermal Free Energies=			-1637.393159

TEOA in DCM

N	-0.001770000	-0.007522000	0.098609000
C	-0.107718000	1.382146000	0.501972000
C	-1.157847000	-0.793388000	0.485333000
C	1.250450000	-0.617101000	0.505450000
C	-2.298788000	-0.638513000	-0.504183000
C	0.587408000	2.299813000	-0.479778000
O	0.526280000	3.615232000	0.038820000
O	-3.444870000	-1.369940000	-0.115122000
C	1.696687000	-1.688769000	-0.473476000
O	2.859595000	-2.364236000	-0.036407000
H	-1.162400000	1.663614000	0.544221000
H	0.303634000	1.548591000	1.511197000
H	-1.507574000	-0.527647000	1.499107000
H	-0.879778000	-1.849058000	0.520733000
H	1.189048000	-1.049373000	1.517947000
H	2.021584000	0.158110000	0.542581000
H	-1.989968000	-1.035492000	-1.473344000
H	-2.539881000	0.422507000	-0.647465000
H	0.084634000	2.228855000	-1.451944000
H	1.629105000	1.983260000	-0.620351000
H	0.944650000	4.208349000	-0.589964000
H	-3.781329000	-0.990385000	0.701755000
H	1.842331000	-1.234714000	-1.461344000
H	0.924590000	-2.454557000	-0.577849000
H	3.584558000	-1.732979000	-0.015781000

Sum of electronic and zero-point Energies=	-517.473018	
Sum of electronic and thermal Energies=	-517.460128	
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-517.459184	Sum of
electronic and thermal Free Energies=	-517.513101	

TEOA in Gas phase

N	0.006421000	-0.006356000	0.113021000
C	-0.577225000	1.258365000	0.514296000
C	-0.802342000	-1.148539000	0.485915000
C	1.393488000	-0.143699000	0.510620000
C	-1.932899000	-1.389882000	-0.498901000
C	-0.267490000	2.353846000	-0.482344000
O	-0.789652000	3.560535000	0.032147000
O	-2.740021000	-2.484328000	-0.125672000
C	2.185176000	-0.981219000	-0.479090000
O	3.507151000	-1.215997000	-0.047341000
H	-1.662882000	1.153366000	0.572684000
H	-0.238968000	1.572805000	1.515213000
H	-1.216396000	-1.037020000	1.505982000
H	-0.176636000	-2.043483000	0.506233000
H	1.497201000	-0.578939000	1.518619000
H	1.842087000	0.854323000	0.555730000
H	-1.510740000	-1.633793000	-1.475527000
H	-2.532106000	-0.477647000	-0.624657000
H	-0.719668000	2.091596000	-1.447329000
H	0.818682000	2.425082000	-0.634947000
H	-0.643013000	4.258402000	-0.609150000
H	-3.165704000	-2.277000000	0.710081000
H	2.154891000	-0.496743000	-1.463743000
H	1.728690000	-1.967085000	-0.592370000
H	3.967542000	-0.374274000	-0.004009000

Sum of electronic and zero-point Energies=	-517.460419
Sum of electronic and thermal Energies=	-517.447528
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-517.446583
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-517.500521

TEOA⁺⁺ in DCM

N	0.028783000	-0.030698000	0.770576000
C	-0.804085000	-1.203546000	0.742418000
C	1.451126000	-0.170684000	0.787254000
C	-0.566686000	1.269744000	0.805942000
C	2.028901000	-0.672848000	-0.569047000
C	-1.662885000	-1.312244000	-0.520987000

O	-2.449934000	-2.454639000	-0.320921000
O	3.417667000	-0.724104000	-0.487974000
C	-0.378182000	2.063096000	-0.520759000
O	-0.918290000	3.337744000	-0.376013000
H	-0.177728000	-2.088893000	0.844937000
H	-1.478349000	-1.149794000	1.606131000
H	1.707226000	-0.906653000	1.556605000
H	1.906767000	0.786643000	1.035454000
H	-0.081066000	1.847017000	1.598253000
H	-1.628213000	1.167247000	1.029519000
H	1.774635000	0.043251000	-1.351402000
H	1.589129000	-1.640840000	-0.826505000
H	-1.018462000	-1.409400000	-1.402253000
H	-2.277877000	-0.412293000	-0.638457000
H	-2.996175000	-2.593293000	-1.099840000
H	3.687648000	-1.536063000	-0.047587000
H	-0.829262000	1.509709000	-1.349979000
H	0.687957000	2.183720000	-0.720031000
H	-1.872385000	3.301402000	-0.498533000
Sum of electronic and zero-point Energies=			-517.265783
Sum of electronic and thermal Energies=			-517.252810
Sum of electronic and thermal Enthalpies=			-517.251866
Sum of electronic and thermal Free Energies=			-517.306319

TEOA⁺⁺ in Gas phase

N	-0.019779000	-0.008423000	0.827623000
C	-1.422294000	-0.321357000	0.783832000
C	0.940466000	-1.063592000	0.826028000
C	0.414871000	1.350821000	0.813550000
C	0.993826000	-1.839301000	-0.531336000
C	-2.096372000	0.071698000	-0.537105000
O	-3.423269000	-0.315243000	-0.365740000
O	2.084142000	-2.690152000	-0.520104000
C	1.074793000	1.774152000	-0.540172000
O	1.603358000	3.044658000	-0.401059000
H	-1.557617000	-1.389395000	0.951012000
H	-1.923743000	0.224555000	1.590884000
H	0.671617000	-1.777294000	1.612061000
H	1.931377000	-0.659112000	1.029258000
H	1.183578000	1.483805000	1.580706000
H	-0.432188000	2.001051000	1.031512000
H	1.145944000	-1.122481000	-1.340746000
H	0.042996000	-2.355641000	-0.699653000
H	-1.609667000	-0.449095000	-1.372552000
H	-1.995260000	1.153424000	-0.699239000
H	-3.921344000	-0.162554000	-1.173884000
H	1.854006000	-3.542930000	-0.139298000
H	0.339531000	1.697420000	-1.347730000
H	1.900954000	1.092939000	-0.756034000
H	0.962681000	3.715637000	-0.653221000
Sum of electronic and zero-point Energies=			-517.188710

Sum of electronic and thermal Energies=	-517.175571
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-517.174627
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-517.229696

TEA in DCM

N	-0.000368000	-0.405317000	-0.262038000
C	0.000234000	0.997041000	-0.653396000
H	0.869909000	1.163877000	-1.293043000
H	-0.870009000	1.164913000	-1.292014000
C	1.190998000	-0.817386000	0.460256000
H	1.083570000	-1.888852000	0.656982000
H	1.259727000	-0.334373000	1.451956000
C	-1.191863000	-0.816176000	0.460642000
H	-1.084926000	-1.887489000	0.658443000
H	-1.260420000	-0.332198000	1.451866000
C	-2.482100000	-0.585556000	-0.300021000
H	-3.310484000	-1.065773000	0.225130000
H	-2.726734000	0.474446000	-0.393567000
H	-2.419848000	-1.012000000	-1.304255000
C	0.001506000	2.021713000	0.476135000
H	0.885364000	1.926203000	1.111281000
H	0.001304000	3.031750000	0.059742000
H	-0.881283000	1.926620000	1.112844000
C	2.481420000	-0.586767000	-0.300056000
H	2.726425000	0.473184000	-0.393070000
H	3.309487000	-1.067513000	0.225106000
H	2.419320000	-1.012791000	-1.304487000

Sum of electronic and zero-point Energies=	-291.965566
Sum of electronic and thermal Energies=	-291.956250
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-291.955306
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-291.999289

TEA*[†] in DCM

N	0.021760000	-0.308763000	-0.045015000
C	0.011237000	1.008119000	-0.621270000
H	0.935901000	1.153206000	-1.172699000
H	-0.824799000	1.060298000	-1.320192000
C	1.234906000	-1.060889000	0.176756000
H	1.117768000	-1.988698000	-0.401084000
H	1.205896000	-1.376580000	1.227644000
C	-1.196803000	-0.886480000	0.480189000
H	-1.020679000	-1.958217000	0.580723000
H	-1.303778000	-0.492067000	1.501466000
C	-2.441773000	-0.603471000	-0.331979000
H	-3.262768000	-1.168416000	0.109411000
H	-2.721258000	0.449775000	-0.318375000

H	-2.320921000	-0.931536000	-1.365267000
C	-0.145865000	2.080465000	0.460201000
H	0.680401000	2.046134000	1.170012000
H	-0.144970000	3.052408000	-0.032697000
H	-1.085304000	1.965872000	1.000808000
C	2.531589000	-0.370910000	-0.157828000
H	2.657171000	0.560714000	0.395007000
H	3.343986000	-1.038836000	0.129377000
H	2.631292000	-0.173714000	-1.225431000
Sum of electronic and zero-point Energies=			-291.766698
Sum of electronic and thermal Energies=			-291.757243
Sum of electronic and thermal Enthalpies=			-291.756299
Sum of electronic and thermal Free Energies=			-291.801226

TEA in Gas phase

N	-0.000336000	-0.400712000	-0.248921000
C	0.000333000	0.995808000	-0.650728000
H	0.869327000	1.157339000	-1.292679000
H	-0.868981000	1.158383000	-1.291986000
C	1.191753000	-0.816534000	0.464711000
H	1.081836000	-1.888104000	0.660177000
H	1.271545000	-0.336642000	1.458049000
C	-1.192612000	-0.815256000	0.465109000
H	-1.083171000	-1.886650000	0.661765000
H	-1.272256000	-0.334282000	1.457917000
C	-2.477322000	-0.590293000	-0.306721000
H	-3.308182000	-1.080189000	0.205402000
H	-2.730507000	0.468194000	-0.395588000
H	-2.397952000	-1.008837000	-1.312700000
C	0.001353000	2.028947000	0.471703000
H	0.884071000	1.936711000	1.108968000
H	0.001834000	3.037564000	0.051764000
H	-0.881200000	1.937852000	1.109383000
C	2.476669000	-0.591382000	-0.306686000
H	2.730283000	0.467073000	-0.394652000
H	3.307181000	-1.082009000	0.205307000
H	2.397481000	-1.009156000	-1.313004000
Sum of electronic and zero-point Energies=			-291.963549
Sum of electronic and thermal Energies=			-291.954252
Sum of electronic and thermal Enthalpies=			-291.953308
Sum of electronic and thermal Free Energies=			-291.997187

TEA* in Gas phase

N	-0.019939000	-0.307224000	-0.041331000
C	-0.014023000	1.009623000	-0.620281000
H	0.821855000	1.063832000	-1.320230000

H	-0.941290000	1.150469000	-1.169745000
C	1.204444000	-0.880040000	0.482503000
H	1.027876000	-1.950729000	0.602284000
H	1.322392000	-0.470071000	1.497480000
C	-1.236670000	-1.054108000	0.198915000
H	-1.111411000	-2.006878000	-0.336223000
H	-1.218556000	-1.326419000	1.263857000
C	-2.534368000	-0.385681000	-0.176364000
H	-3.348530000	-1.049264000	0.117241000
H	-2.679966000	0.560949000	0.345699000
H	-2.622827000	-0.222726000	-1.251234000
C	0.140720000	2.086171000	0.460390000
H	1.090442000	1.990729000	0.987202000
H	0.116420000	3.059725000	-0.029671000
H	-0.674788000	2.042201000	1.182769000
C	2.445662000	-0.610870000	-0.342474000
H	2.727374000	0.442028000	-0.347044000
H	3.271788000	-1.167158000	0.101145000
H	2.324210000	-0.956691000	-1.370348000

Sum of electronic and zero-point Energies= -291.698548

Sum of electronic and thermal Energies= -291.688926

Sum of electronic and thermal Enthalpies= -291.687982

Sum of electronic and thermal Free Energies= -291.733909