



Universitat
de les Illes Balears

TREBALL FI DE GRAU

Estudis teòrics i cristal·logràfics de l'enllaç calcogen entre radicals.

Jaume Adrover Forteza

Grau de Química

Facultat de Ciències

Any Acadèmic 2019-20

Estudis teòrics i cristal·logràfics de l'enllaç calcogen entre radicals.

Jaume Adrover Forteza

Treball de Fi de Grau

Facultat de Ciències

Universitat de les Illes Balears

Any Acadèmic 2019-20

Paraules clau del treball:

Interaccions no covalents, enllaç calcògen, radicals, estructures en fase sòlida

Nom Tutor/Tutora del Treball: Antonio Frontera Beccarìa

S'autoritza la Universitat a incloure aquest treball en el Repositori Institucional per a la seva consulta en accés obert i difusió en línia, amb finalitats exclusivament acadèmiques i d'investigació

Autor		Tutor	
Sí	No	Sí	No
<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

Índex

1.	Introducció	2
	1.1. σ -Hole	2
	1.2. σ de Hammett	3
2.	Objectius	5
3.	Resultats i discussió	5
	3.1. Les molècules estudiades	5
	3.2. Mapes de potencial electroestàtic (MEP)	7
	3.3. Anàlisi de dades dels complexos	10
	3.4. Densitat d'espí	11
	3.5. Estudi cristal·logràfic	12
4.	Conclusió	14
5.	Publicació	15
6.	Procediment i obtenció dels càlculs	16
7.	Referències	17

Resum

En aquest treball s'hi troben una combinació de recerca bibliogràfica, anàlisis de dades cristal·logràfiques i càlculs relacionat en el σ -Hole i l'enllaç calcogen. S'han realitzat mapes de potencial electroestàtic i de densitat electrònica, a més de comparar la σ de Hammett amb l'estabilitat del complex per certificar si existeix una relació que en permeti predir el comportament. La investigació es du a terme de amb dues sèries de molècules radicals conegudes com a DTDA (*dithiadiazolyl*), que incorporen S, i DSDA (*diselenadiazolyl*), amb Se, i de les seves interaccions amb el BDTA (*benzodithiazolyl*). En les primeres, hem anat canviant els substituents en *-para* per avaluar l'efecte de l'àtom calcogen i del grup funcional, mantenint fixa la mateixa molècula DSDA amb que formen el complex. Les dades obtingudes són comparades amb les extrems del *Cambridge Structural Database* (CSD) per a comprovar els resultats i analitzar les estructures que aquests tipus de complexes adopten en un estat cristal·lí.

1. Introducció

Igual que els àtoms s'agrupen per formar entitats més complexes denominades molècules, cada fragment de coneixement és una passa més cap a un descobriment la rellevància del qual és impossible de determinar.

Els químics som especialment sensibles en aquest aspecte, curiosos i experts en la resolució de trencaclosques, donam lloc, a partir de moltes dades aparentment insignificants per si mateixes, a les arrels del progrés.

Una d'aquestes petites peces són les forces intermoleculares.¹ La seva correcta i exhaustiva descripció suposa un gran avanç en un gran espectre de disciplines i possibles aplicacions. Des de síntesis millorades de fàrmacs fins a la creació de nous materials.²

1.1. σ -Hole

Quan un àtom dels grups de la taula periòdica del 14 al 17 es troba enllaçat covalentment a un grup més electronegatiu que ell mateix, apareix una distribució de la densitat electrònica anisotròpica. Això significa l'aparició de zones amb deficiència de carrega respecte als seus voltants que està localitzada a la prolongació de l'enllaç covalent.

La magnitud d'aquest σ -Hole és veu afectada per dos factors principalment.³ Pel que fa a l'àtom que actua com a donador (el que pertany al grup 14-17), els àtoms més pesats són més polaritzables i manco electronegatiu, incrementant la mida i magnitud del σ -Hole. S'ha de tenir en compte que l'augment del caràcter metàl·lic en els àtoms més pesats del bloc pot derivar en la formació d'un enllaç covalent (expansió de valència). L'altre factor és el grup al qual es troba enllaçat covalentment: com més electró-atraient sigui major serà la intensitat del σ -Hole.⁴

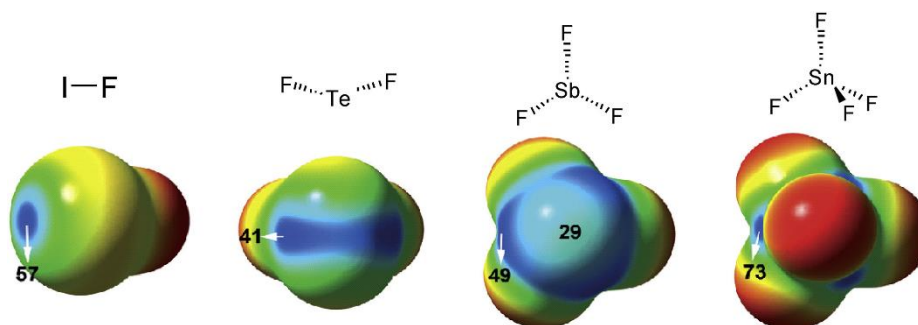


Figura 1. MEP i valors del σ -Hole, imatges extretes de *The Bright Future of Unconventional σ/π -Hole Interactions*, de Antonio Bauzá, Tiddo J. Mooibroek i Antonio Frontera.³

Es pot observar a la figura 1 com la major diferència que existeix entre els diferents tipus de σ -Hole segons el grup és la seva accessibilitat, que disminueix quan ens movem del grup 17 al grup 14 de la Taula Periòdica.

1.2. σ de Hammett

Hammett va proposar que hauria de ser possible relacionar la constant d'equilibri amb l'efecte del substituent.⁵ Així, va formular la següent equació (*equació de Hammett*):⁶

$$\log \frac{k}{k_0} = \sigma p$$

Equació 1

On la k correspon a la constant d'equilibri del substrat amb el substituent en qüestió, k_0 és la constant d'equilibri d'un substrat de referència (normalment, el que té un àtom d'hidrogen com a substituent), σ és la constant del substituent, i la p és una constant de reacció per a una posició determinada del substituent (-orto, -para...).

I sabent que:

$$\log K = -\frac{\Delta G}{2,3RT}$$

Equació 2

Podem unir les dues equacions per arribar a:

$$\log \frac{k}{k_0} = -\frac{\Delta G}{2,3RT} + \frac{\Delta G_0}{2,3RT} = \sigma p$$

Equació 3

$$\Delta G = \Delta G_0 - (2,3RT)\sigma p$$

Equació 4

Es pot observar la dependència d'una energia lliure front a l'altre i que el canvi d'energia és proporcional al producte dels dos paràmetres (p i σ). I d'igual forma podem dir que:

$$\Delta G^\ddagger = \Delta G_0^\ddagger - (2,3RT)\sigma p$$

Equació 5

L'equació 1 té quatre incògnites. Al valor de p se li va assignat arbitràriament el valor de 1 fent referència a la constant de ionització de l'àcid benzoic i derivats en aigua, i al valor de σ per al compost "no substituït" (amb el substituent de referència, que seria en el nostre cas l'àtom d'hidrogen) se li atorgà el valor 0. Llavors $p=1$:

$$\sigma = \log \frac{k}{k_0}$$

Equació 6

Si representem els valors de σ a l'eix de les X i el valor de la $k_{\text{observada}}$ a l'eix de les Y, obtenim una funció lineal de pendent p . Una pendent positiva indica que la reacció està afavorida per a substituents electró-atraients, i una pendent negativa indica que està afavorida per a substituents electró-donadors.

A les correlacions de Hammet a vegades apareixen corbes o inclinacions que poden ser degudes a etapes addicionals en la reacció, canvis en quina reacció és la limitant o a una modificació del mecanisme.⁷

S'ha de tenir en compte que segons la posició on es troba, un mateix substituent pot ser donador o atraient electrònic. Per exemple, el grup hidroxil (*OH*-) en *meta*- és acceptor perquè la major proximitat del grup facilita que predomini l'efecte inductiu. En canvi, en posició *para*- l'efecte inductiu disminueix i guanya la retrodonació per ressonància, convertint-lo en un donador electrònic.

2. Objectius

Podem separar els objectius en dos *sub*-objectius diferents.

El primer, de recerca, obtenció de coneixements gràcies a l'estudi de dades cristal·logràfiques i bibliogràfiques, incloent l'assimilació dels conceptes de σ -*Hole*, enllaç calcogen i σ de Hammet. A més de l'aprenentatge d'ús de programes de càlcul i modelització computacional com el GaussView.

El segon, càlcul d'energies de molècules radicals DTDA i DSDA i complexes dels mateixos. Creació dels respectius mapes de potencials electroestàtics (MEP) i de densitat electrònica variant els substituent en la posició *-para*. Tot per a determinar com varien les característiques del σ -*Hole* i si existeix una relació entre l'estabilitat del complex i la σ de Hammet.

3. Resultats i discussió

3.1. Les molècules estudiades

Les molècules de l'estudi són radicals que incorporen dos àtoms de sofre o seleni i dos àtoms nitrogen en un l'heterocicle que, per abreviar, s'anomenen DTDA (*dithiadiazó*-) i DSDA (*diselenediazó*-).

La intenció era calcular l'energia d'estabilització de dos radicals a l'hora de formar un complex per mitja d'un σ -Hole. Una de les molècules constaria amb substituents que atreuen la càrrega electrònica, i seria designada com a l'acceptor, i l'altre com a donador que aporten densitat electrònica en forma de parells electrònics lliures.

Com que l'interès era conèixer si existia una tendència entre el substituent i l'energia d'estabilització del complex, és suficient que utilitzem una molècula comuna com a donadora, figura 2, i que variem la molècula acceptora, figura 3.

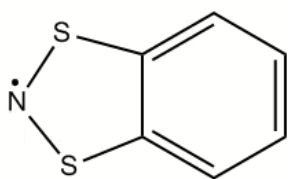


Figura 2. Compost donador BDTA.

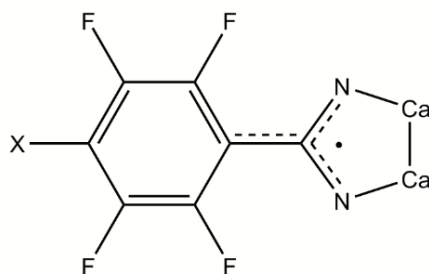


Figura 3. Composts de caràcter acceptor. L'X fa referència al substituent i cal a un àtom de calcogen (S o Se a l'estudi).

En els càlculs que es duen a terme es considera només la substitució de l'anell a la posició *-para*, però es podria fer l'estudi observant com varien les propietats amb la substitució de qualsevol posició de l'anell.

Aquest mateix cas el realitzam per a molècules amb àtoms de sofre i, per separat, amb molècules amb àtoms de seleni per veure com canvia el potencial de les molècules i les respectives interaccions.

I considerem que la formació del complex es du a terme per una aproximació entre l'àtom de nitrogen de la molècula donadora i la mediatriu els dos àtoms de calcogen de la molècula acceptora com a la figura 4.

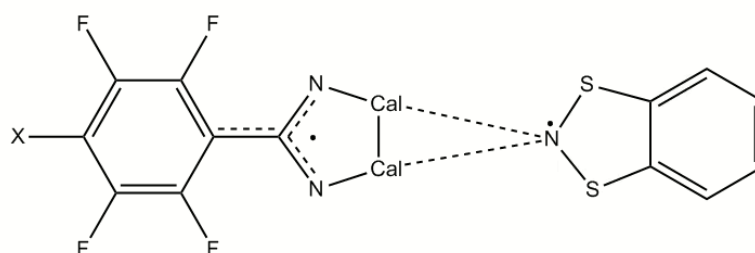


Figura 4. Interacció donador-atractor.

El dubte recau en si l'aproximació més favorable és aquella en que les dues molècules es troben en el mateix pla o si es troben orientades en plans perpendiculars. Intuïtivament, podem pensar que el fet de tenir la deslocalització electrònica en un mateix pla i l'absència d'efectes estèrics importants faran que el complex on les dues molècules es trobin en un mateix pla és la més favorable, però els resultats empírics no indiquen això. A les taules 1 i 2, emprant com a referència la molècula acceptora amb H com a substituent en molècules de sofre i F a les molècules de Se, observem que la conformació més estable és aquella on no coincideixen els plans de les molècules.

Taula 1. Energies del complex de S amb H en -para.

Molècula de Se	Energia (Hartrees)
Mateix Pla	-6755,8872
Perpendicular	-6755,8886

Taula 2. Energies del complex de Se amb F en -para.

Molècula de S	Energia (Hartrees)
Mateix Pla	-2654,2171
Perpendicular	-2654,2184

3.2. Mapes de potencial electroestàtic (MEP)

Les figures de les superfícies MEP 5 i 6, d'acceptors amb F com a substituent, i 7, del donador, ens ajuden a comprendre com es forma el complex i poden ser emprades com a exemple de com les propietats de les molècules difereixen en variar els àtoms calcògens.

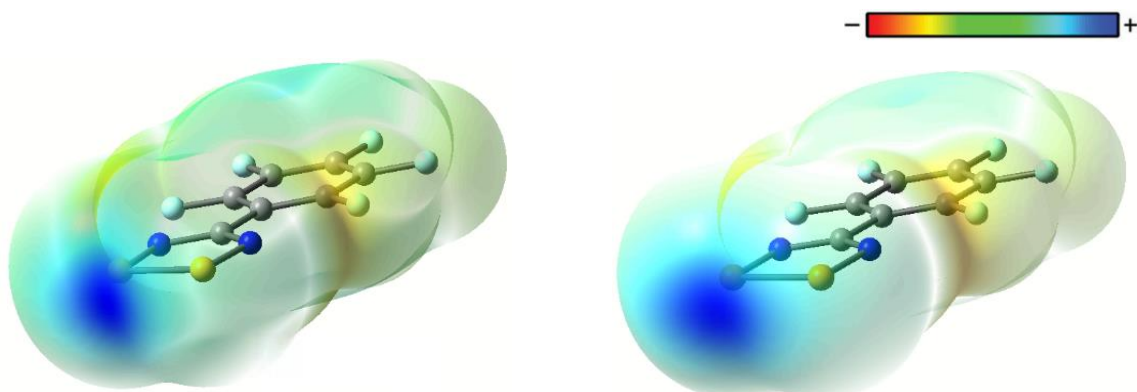


Figura 5. MEP de la molècula de S amb substituent de F en posició -para.

Figura 6. MEP de la molècula de Se amb F com a substituent en posició -para.

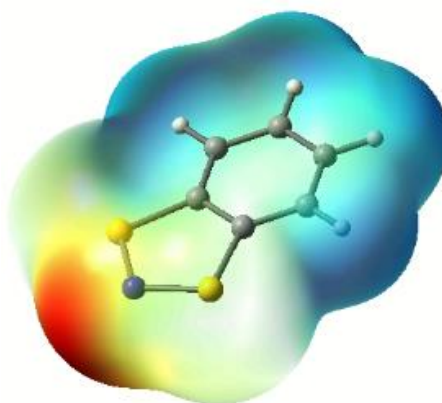


Figura 7. MEP de la molècula donadora.

A les figures 5 i 6 s'observa com la distribució dels potencials és similar, amb la formació d'un únic σ -Hole entre els sofres o selenis en lloc de la formació de dos σ -Hole a cada àtom. El MEP també ens revela que el σ -Hole, tenint un potencial similar, és més extens en la molècula de Se.

El valor de les energies que hem extret dels diferents MEP indica que, efectivament, el substituent en posició -para afecta al σ -Hole, com es pot veure a les taules 3 i 4 on es troben ordenades les molècules de sofre pel seu potencial al σ -Hole.

Taula 3. Energies de les molècules de S.

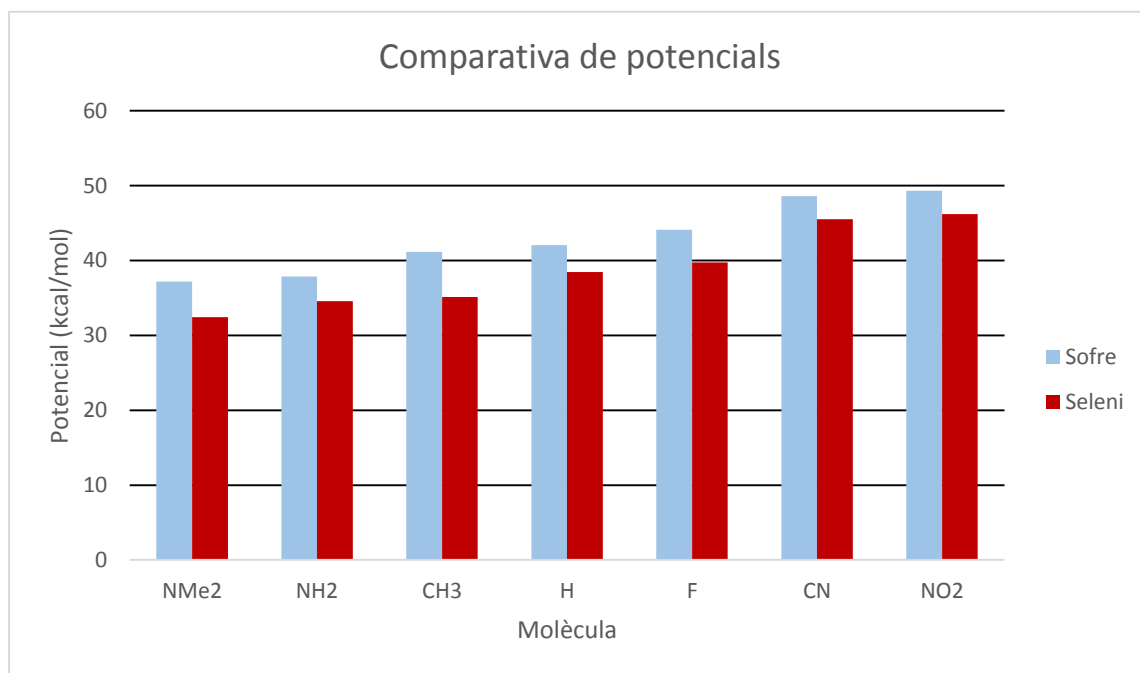
Molècula de S	Potencial Sigma Hole (Hartrees)	Kcal/mol
Donador	-5,58E-02	-35,01
NMe ₂	5,92E-02	37,17
NH ₂	6,03E-02	37,85
CH ₃	6,56E-02	41,16
H	6,70E-02	42,05
F	7,03E-02	44,10
CN	7,74E-02	48,59
NO ₂	7,86E-02	49,33

Taula 4. Energies de les molècules de Se.

Molècula de Se	Potencial Sigma Hole (Hartrees)	Kcal/mol
F	5,17E-02	32,42
NMe ₂	5,51E-02	34,59
NH ₂	5,60E-02	35,12
CH ₃	6,13E-02	38,47
H	6,33E-02	39,73
CN	7,25E-02	45,51
NO ₂	7,36E-02	46,20

En el gràfic 1 podem observar com els potencials de les molècules de sofre són més elevats que les de seleni.

Gràfic 1. Comparativa dels potencials al σ -Hole segons l'àtom calcogen.



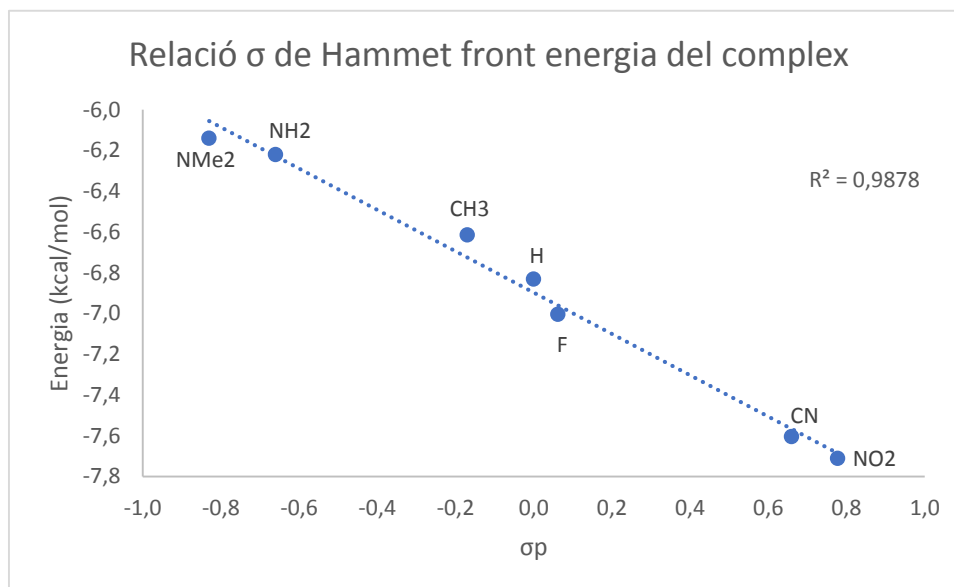
3.3. Anàlisi de les dades dels complexos

La intenció de l'estudi era saber si era possible predir com un substituent afectaria a l'energia d'estabilització del complex relacionant-lo amb la corresponent σ de Hammett. Els valors de σ_p de la taula 5 s'han extret de la bibliografia⁸.

Taula 5. Energies dels complexos de S i valor de σ_p per a cada substituent.

Substituent	E.E. Complex kcal/mol	σ_p Hammett
NMe ₂	-6,14	-0,830
NH ₂	-6,22	-0,660
CH ₃	-6,61	-0,170
H	-6,83	0,000
F	-7,00	0,062
CN	-7,60	0,660
NO ₂	-7,71	0,778

Gràfic 2. Energies dels complexos de S front al valor de σ_p .



Al gràfic 2 podem veure que, encara que no sigui perfecte, hi ha una clara relació lineal entre la σ de Hammett i l'energia d'estabilització del complex, per tant, sí és possible predir l'estabilitat d'aquest en front al substituent en qüestió.

Aquest mateix estudi s'ha realitzat amb les molècules de seleni però degut a la major complexitat del càlcul no s'ha pogut arribar a resultats concloents.

3.4. Densitat d'espí

La densitat d'espí sobre els àtoms calcògens no varia de forma significativa, ni tampoc quan canviem el substituent en *-para*. A més, es localitza de forma més o manco igualada sobre els heteroàtoms que formen el cicle de cinc membres, disminueix dràsticament sobre el carboni d'aquest i no apareix deslocalització al cicle aromàtic de sis membres. Les imatges 8, 9 i 10 ens ajuden a il·lustrar-ho, i la imatge 11 ens ajuda a entendre la naturalesa de la molècula donadora.

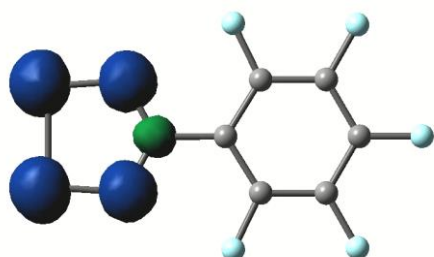


Figura 8. Densitat d'espí de la molècula acceptora de Sofre amb F en posició -para.

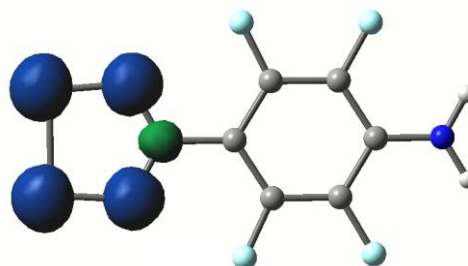


Figura 9. Densitat d'espí de la molècula acceptora de Sofre amb NH₂ en posició -para.

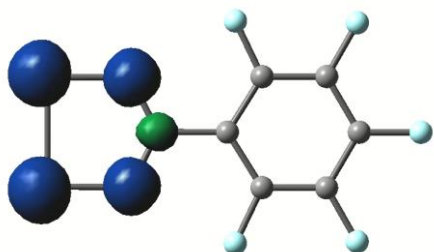


Figura 10. Densitat d'espí de la molècula acceptora de Seleni amb F en posició -para.

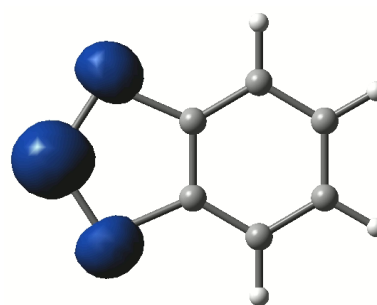


Figura 11. Densitat d'espí de la molècula donadora.

3.5. Estudi cristal·logràfic

Les dades d'aquesta secció han estat extretes del *Cambridge Structural Database*.⁹ Dita informació ens il·lustra sobre com s'agrupen les molècules radicals estudiades.

Una de les característiques generals dels composts d'aquest tipus és la formació de dímers cara a cara, és a dir, amb un pla de simetria entre les dues molècules (codi de referència del CSD: ASODUJ).¹⁰ No obstant, també es poden trobar conformacions on apareix un l'angle de rotació de fins 90° entre les molècules, com podem observar a la figura o cadenes com a la figura 12 (codis CSD: DOCYUD¹¹ i YOMXUT¹²).

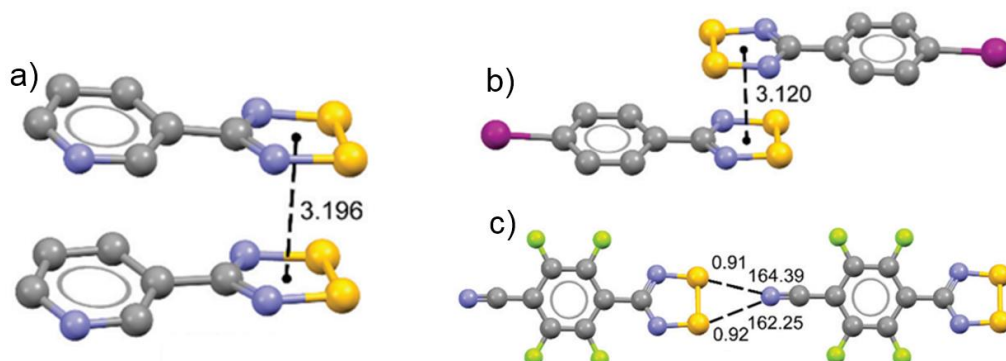


Figura 12. Estructures en estat sòlid de rajos-X de molècules radicals del tipus DTDA, amb les referències ASODUJ (a), DOQYUD (b) i YOMXUT (c). Les distàncies entre els heterocicles està mesurades en Å. A més incorpora informació dels angles i les distàncies normalitzades. Aquestes es calculen com el quocient entre la distància S··N i la suma dels radis de van der Waals dels àtoms de S i N. Valors més petits d'1 impliquen distàncies més curtes que la suma de radis de van der Waals.

A més, la distància d'aquest empaquetament és inferior a la tradicional d'un dímer de benzè.

Com abans hem demostrat a l'estudi de densitat electrònica, el valor de l'orbital molecular ocupat només per un electró (SOMO) és quasi nul sobre el carboni de l'heterocicle. A més, la majoria d'aquests radicals tendeixen a formar dímers diamagnètics a l'estat sòlid a través de d'interacció d'orbitals SOMO-SOMO coneguda com a enllaç *pancake*.¹³

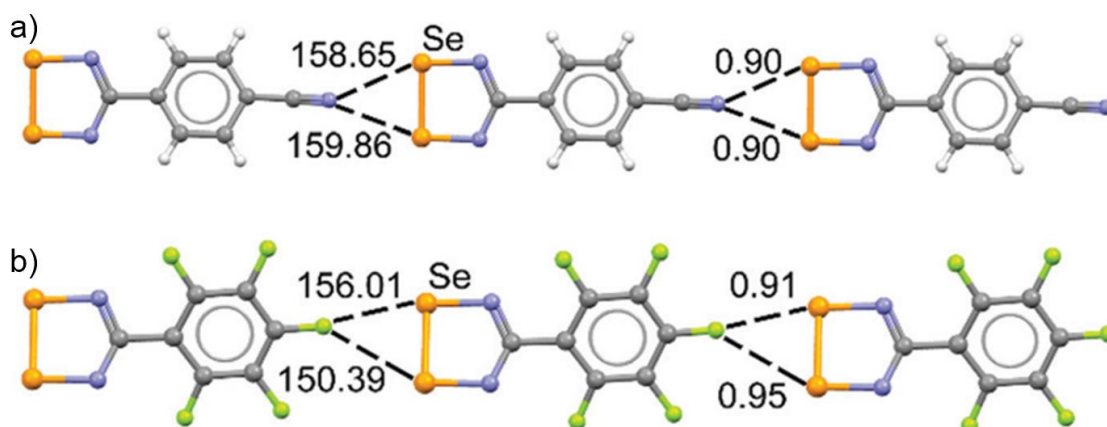


Figura 13. Estructures en estat sòlid de rajos X de molècules radicals del tipus DSDA, amb les referències UBOHOL (a), PAHREV (b). Amb informació dels angles i les distàncies normalitzades (veure peu de Figura 12).

El fet que la majoria d'estructures que contenen un heterocicle radical com els anteriors mostrin una distància més curta que la suma dels radis de van der Waals entre el sofre d'aquest i l'anió proper, demostra la presència d'una interacció que estabilitza el complex.

L'aproximació preferent d'un nucleòfil la molècula de calcogen és en el mateix pla de l'heterocicle d'aquest seguint la direcció de l'enllaç N-Ch i en la intersecció de l'enllaç Ch-Ch. Les interaccions més fortes es donen entre unitats heterocícliques amb dos àtoms calcògens finals i el seu respectiu anió, com a la figura 13 (codis CSD:UBOHOL¹⁴ i PAHREV¹⁵).

En les figures 5 i 6 es veu com l'àtom de nitrogen de l'heterocicle presenta una zona més enriquida propera als anells aromàtics que permet la formació d'una xarxa supramolecular bidimensional que s'observa a la figura 14 (codi CSD: ZALXIT¹⁶).

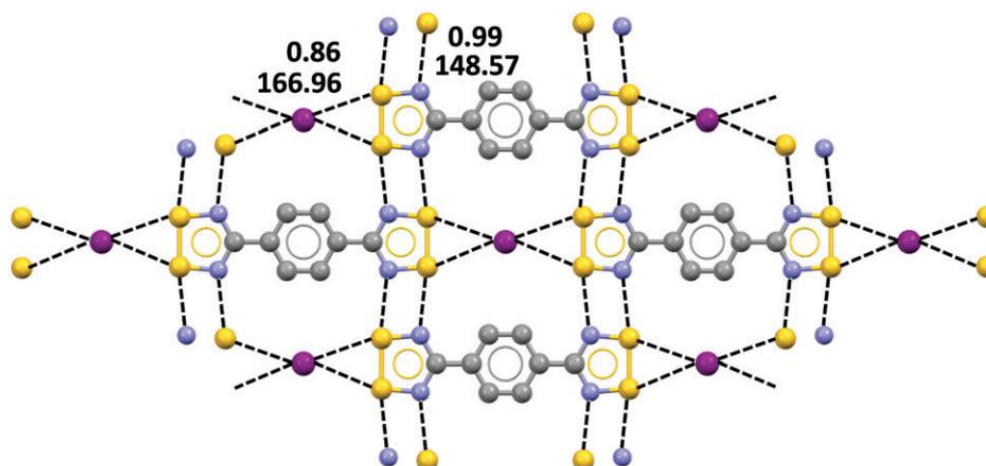


Figura 14. Representació bidimensional d'una xarxa DTDA. Incorpora dades dels angles i de l'Nc.

4. Conclusions

L'anàlisi de les dades ens fa arribar a quatre idees finals.

La primera és que les característiques dels σ -Holes depenen tant de l'àtom donador com del grup electró-atraient adherit a aquest. Quan s'utilitza un àtom més pesant la superfície amb dèficit electrònic pareix incrementar-se, i la intensitat del σ -Hole augmenta quan més empobrit es troba l'àtom donador.

La segona conclusió és que existeix una correlació lineal entre l'energia d'estabilització del complex i la σ de Hammett, i això ens permet predir l'estabilitat de complexos segons el substituent.

La tercera, que el radical es localitza sobre l'heterocicle de cinc membres en el cas de les molècules acceptores i fora del cycle aromàtic en el donador independentment de l'àtom calcogen i del substituent emprats.

Finalment, l'anàlisi de les dades cristal·logràfiques ens ajuda a identificar quins esquemes segueixen les molècules radicalàries del tipus DTDA i DSDA a l'hora de formar estructures supramoleculares.

5. Publicació

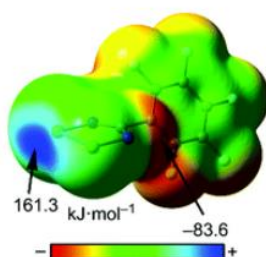
Els resultats d'aquest treball fi de grau han donat lloc a una publicació a la revista Physical Chemistry Chemical Physics. El "Graphical Abstract" i la cita bibliogràfica es mostra a continuació:

Paper

Radical...radical chalcogen bonds: CSD analysis and DFT calculations

Bartomeu Galmés, Jaume Adrover, Giancarlo Terraneo, Antonio Frontera and Giuseppe Resnati

A search in the Cambridge Structural Database and theoretical calculations (UPBE0-D3/def2-TZVP level of theory) show the existence and relevance of substituent effects on the strength of radical...radical chalcogen bonding interactions.



The article was first published on 18 May 2020
Phys. Chem. Chem. Phys., 2020, **22**, 12757-12765
<https://doi.org/10.1039/D0CP01643H>

Download PDF

Article HTML

6. Procediment i obtenció dels càlculs

La major bellesa de la ciència és que no importa on ni quan, sempre que és duguin a terme les condicions necessaris i un procediment ben caracteritzat s'obtindrà de manera no fortuïta el mateix resultat. Per això és necessari expressar com s'han obtingut els càlculs i els resultats dels qual s'ha parlat anteriorment.

Després d'una selecció, es va decidir utilitzar el programa "GaussView" versió 5.0 per construir les molècules i en el Gaussian-09¹⁷ per optimitzar-les i calcular les energies d'interacció. Aquest basa els càlculs en la resolució d'un determinant de Slater. Això fa que, encara que el programa incorpori algunes aproximacions per a reduir-lo, el temps necessari per a dur a terme cada un d'ells sigui considerable. En el nostre cas, reduïm la complexitat del càlcul utilitzant molècules que incorporin alguna simetria, en la majoria de casos s'ha fer servir el grup puntual de simetria C_{2v} . El nivell de càlcul que es va fer servir és B3LYP/6-31+G.¹⁸

La primera passa era la construcció de la molècula, seguida d'una passa d'optimització de l'energia perquè fos mínima amb els ajusts que nosaltres vàrem veure més convenients*.

Per a calcular els MEP s'ha d'obrir l'arxiu en format CHK i accedir a superfícies. A continuació, es realitza el càlcul de la densitat electrònica a partir del camp total autoconsistent (SCF) (s'utilitza el mètode de Hartree-Fock), el potencial electroestàtic (ESP) i la densitat d'espí. Amb el primer (densitat total per SCF) i el segon (ESP) podem obtenir el MEP i amb el primer i el tercer la densitat, o sigui, la posició del radical. Per representar les superfícies de MEP s'ha emprat un valor de *isodensity* de 0.001 a.u. i per a la d'espí un valor de 0.004 a.u.

El següent és el càlcul de les energies del complex. La suposició que adoptam és que les dues molècules tenen el mateix valor d'espí, $S=1$, per tant, la configuració electrònica del complex (dímer) és triplet. Això evita que s'acoblin i que el programa ometi la part radicalària del complex.

Ara cal calcular quina de les dues posicions és més estable, aquella on les dues molècules es troben en el mateix pla o aquella en que es troben a dos plans perpendiculars. Aconseguir col·locar les dues molècules a 90° una respecte de l'altre pot ser difícil, però el programa ens ajuda amb l'opció de simetritzar, si construïm el complex amb suficient manya i deixam un cert marge (tolerància) al programa.

Per al càlcul dels complexos de sofre no hi va haver cap problema amb temps de processat de dades d'uns pocs dies, però amb el Se el temps de càlcul eren considerablement més llargs (al voltant d'una setmana) o no s'arribaven a realitzar perquè la potencia computacional no era suficient. Els resultats del segon grup de complexos ha hagut de ser descartat perquè no es pot arribar a cap conclusió.

7. Referències

- ¹ L. Vogel, P. Wonner, S. M. Huber, *Org. Organomet. Chem.*, **2019**, *58*, 1880-1891
- ² (a) W. Wang, H. Zhu, S. Liu, Z. Zhao, L. Zhang, J. Hao and Y. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, *141*, 9175–9179; (b) A. Borissov, I. Marques, J. Y. C. Lim, V. Fe'lix, M. D. Smith and P. D. Beer, *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, *141*, 4119–4129; (c) S. Benz, M. Macchione, Q. Verolet, J. Mareda, N. Sakai and S. Matile, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*, 9093–9096.
- ³ A. Bauzá, T. J. Mooibroek, A. Frontera, *ChemPhysChem*, **2015**, *16*, 2496-2517.
- ⁴ P. Politzer, J. S. Murray, T. Clark, G. Resnati, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2017**, *19*, 32166-32178.
- ⁵ L. P. Hammett, *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 96-103.
- ⁶ (a) R. W. Taft, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 2729; (b) R. W. Taft, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 3120; (c) R. W. Taft, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 4538.
- ⁷ C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 165–195.
- ⁸ C. Hansch, A. Leo, *J. of Pharmaceutical Sciences*, **1980**, *69*, 1109.
- ⁹ C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot and S. C. Ward, *Acta Cryst.* **2016**, *B72*, 171-179.
- ¹⁰ A. I. Taponen, J. W. L. Wong, K. Legin, A. Assoud, C. M. Robertson, M. Lahtinen, R. Clérac, H. M. Tuononen, A. Mailman, R. T. Oakley, *Inorg. Chem.*, **2018**, *57*, 13901.
- ¹¹ N. Bricklebank, S. Hargreaves, S.E. Spey, *Polyhedron*, **2000**, *19*, 1163.
- ¹² A. J. Banister, N. Bricklebank, W. Clegg, M. R. J. Elsegood, C. I. Gregory, I. Lavender, J. M. Rawson, B. K. Tanner, *Chem. Commun.*, **1995**, 679.
- ¹³ A. I. Taponen, J. W. L. Wong, K. Legin, A. Assoud, C. M. Robertson, M. Lahtinen, R. Clerac, H. M. Tuononen, A. Mailman and R. T. Oakley, *Inorg. Chem.*, **2018**, *57*, 13901–13911.
- ¹⁴ R. L. Melen, R. J. Less, C. M. Pask, J. M. Rawson *Inorg. Chem.*, **2016**, *55*, 11747
- ¹⁵ A. W. Cordes, R. C. Haddon, R. G. Hicks, R. T. Oakley, T. T. M. Palstra, *Inorg. Chem.*, **1992**, *31*, 1802

¹⁶ C. D. Bryan, A. W. Cordes, R. M. Fleming, N. A. George, S. H. Glarum, R. C. Haddon, R. T. Oakley, T. T. M. Palstra, A. S. Perel, L. F. Schneemeyer, J.V.Waszczyk, *Nature (London)*, **1993**, 365, 821

¹⁷ Gaussian 09, Revision A.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2016**.

¹⁸ (a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 1372–1377; (b) J. P. Perdew, M. Ernzerhof, K. Burke, *J. Chem. Phys.* **1996**, 105, 9982–9985.