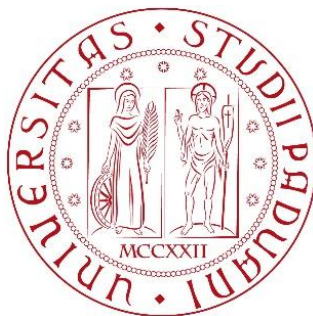




UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA
DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE
CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN CHIMICA INDUSTRIALE

TESI DI LAUREA MAGISTRALE

**Indagine computazionale su complessi di Cu
catalizzatori nelle polimerizzazioni radicaliche
controllate**

Relatore: Prof. Armando Gennaro

Correlatore: Dr. Laura Orian

Controrelatore: Prof. Marco Zecca

LAUREANDO: Stefano Racioppi

ANNO ACCADEMICO 2014/2015

A Emma

INDICE

Introduzione.....	1
1.1 Polimerizzazione a trasferimento di atomo (ATRP)	1
1.2 Metodi operativi	2
1.3 Catalizzatori a base di Cu	3
1.4 Leganti.....	4
1.5 Effetto del solvente	9
1.6 Iniziatori	10
1.7 Meccanismo di reazione	11
1.8 Obiettivo della tesi.....	13
CAPITOLO 2 Metodologie.....	15
2.1 Cenni di teoria del funzionale densità (DFT).....	15
2.2 Scelta del funzionale	16
2.3 Analisi degli orbitali di frontiera	23
2.4 Complessi $[Cu^I L]^+$	24
2.5 Analisi degli orbitali di frontiera dei complessi di Cu^I	28
2.6 Studio computazionale di una reazione chimica.....	29
CAPITOLO 3 Complessi, iniziatori e studio della reazione	31
3.1 Complessi di Cu^I e Cu^{II} rilassati in vuoto	31
3.2 Ossidazione del Cu^I	39
3.3 Iniziatori rilassati nel vuoto	40
3.4 Radicali organici rilassati nel vuoto.....	41
3.5 Rottura omolitica del legame R-X.....	43
3.6 Reazioni in vuoto e in solvente continuo	44
CAPITOLO 4 Effetto del solvente.....	47
4.1 Effetto della coordinazione di una molecola di solvente.....	47
4.2 Effetto del solvente implicito sulla coordinazione di molecole di solvente	55
4.3 <i>Activation strain analysis</i>	60
CAPITOLO 5 Studio della complessazione degli ioni Cu^I e Cu^{II} con una molecola di solvente.....	63
5.1 MeCN e DMSO.....	63
5.2 Analisi dell'interazione Cu^I /solvente.....	63
5.3 Analisi dell'interazione Cu^{II} /solvente.....	65
5.4 E' possibile la coordinazione side-on dell'acetonitrile nelle specie $Cu^I MeCN$ e $Cu^{II} MeCN$ in vuoto e in solvente?.....	66

5.5 Analisi della PES delle specie $\text{Cu}^{\text{I}}\text{DMSO}$ e $\text{Cu}^{\text{II}}\text{DMSO}$ in vuoto e in solvente.....	67
5.6 Conclusioni	68
CAPITOLO 6 Complessi con PMDETA.....	69
6.1 Isomeri.....	69
6.2 Possibilità di attacco da parte dell'iniziatore alogenuro sul complesso [$\text{Cu}^{\text{I}}\text{PMDETA}(\text{Solv})$] ⁺	74
6.3 Conclusioni	77
CAPITOLO 7 Coordinazione del solvente	79
7.1 Introduzione	79
7.2 Dissociazione del solvente in vuoto	80
7.3 Dissociazione del solvente in solvente	84
7.4 Conclusioni sulla coordinazione con il solvente	91
CAPITOLO 8 Reazione di ossidoriduzione per trasferimento di atomo X.....	93
8.1 Introduzione	93
8.2 MECP	94
8.3 Sistema di reazione.....	95
8.4 Curve di reazione e stato di transizione.....	100
8.5 Conclusioni	104
CAPITOLO 9 Conclusioni	105
Bibliografia	110
Appendice	113

LEGENDA

Leganti

$L^1 = \text{Me}_6\text{TREN}$

$L^2 = \text{PMDETA}$

$L^3 = \text{TPMA}$

Iniziatori

AlC = allil cloruro

EtClIB = etil α -cloroisobutirrato

MClP = metil 2-cloropropionato

AlB = allil bromuro

EtBrIB = etil α -bromoisobutirrato

MBrP = metil 2-bromopropionato

ANBr = bromoacetoneitrile

$\text{Al}^\bullet$ = radicale allile

$\text{EtIB}^\bullet$ = radicale etil isobutirrato

$\text{MP}^\bullet$ = radicale metil propionato

$\text{AN}^\bullet$ = radicale acetoneitrile

Complessi di Cu(I)

$\text{Cu}^{\text{I}}L^1 = [\text{Cu}^{\text{I}}\text{Me}_6\text{TREN}]^+$

$\text{Cu}^{\text{I}}L^2 = [\text{Cu}^{\text{I}}\text{PMDETA}]^+$

$\text{Cu}^{\text{I}}L^3 = [\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+$

$\text{Cu}^{\text{I}}L^1\text{MeCN} = [\text{Cu}^{\text{I}}\text{Me}_6\text{TREN}(\text{MeCN})]^+$

$\text{Cu}^{\text{I}}L^2\text{MeCN} = [\text{Cu}^{\text{I}}\text{PMDETA}(\text{MeCN})]^+$

$\text{Cu}^{\text{I}}L^2(\text{MeCN})_2 = [\text{Cu}^{\text{I}}\text{PMDETA}(\text{MeCN})_2]^+$

$\text{Cu}^{\text{I}}L^2(\text{MeCN})_3 = [\text{Cu}^{\text{I}}\text{PMDETA}(\text{MeCN})_3]^+$

$\text{Cu}^{\text{I}}L^3\text{MeCN} = [\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}(\text{MeCN})]^+$

$\text{Cu}^{\text{I}}L^1\text{DMSO} = [\text{Cu}^{\text{I}}\text{Me}_6\text{TREN}(\text{DMSO})]^+$

$\text{Cu}^{\text{I}}L^2\text{DMSO} = [\text{Cu}^{\text{I}}\text{PMDETA}(\text{DMSO}-\kappa\text{O})]^+$

$\text{Cu}^{\text{I}}L^2\text{SODM} = [\text{Cu}^{\text{I}}\text{PMDETA}(\text{DMSO}-\kappa\text{S})]^+$

$\text{Cu}^{\text{I}}L^2(\text{DMSO})_2 = [\text{Cu}^{\text{I}}\text{PMDETA}(\text{DMSO})_2]^+$

$\text{Cu}^{\text{I}}L^2(\text{DMSO})_3 = [\text{Cu}^{\text{I}}\text{PMDETA}(\text{DMSO})_3]^+$

$\text{Cu}^{\text{I}}L^3\text{DMSO} = [\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}(\text{DMSO})]^+$

Complessi di Cu(II)-X

$\text{Cu}^{\text{II}}L^1\text{Cl} = [\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Cl})\text{Me}_6\text{TREN}]^+$

$\text{Cu}^{\text{II}}L^2\text{Cl} = [\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Cl})\text{PMDETA}]^+$

$\text{Cu}^{\text{II}}L^2\text{MeCNCl} = [\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Cl})\text{PMDETA}(\text{Me}_3\text{CN})]^+$

$\text{Cu}^{\text{II}}L^2\text{DMSOCl} = [\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Cl})\text{PMDETA}(\text{DMSO}-\kappa\text{O})]^+$

$\text{Cu}^{\text{II}}L^2\text{SODMCl} = [\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Cl})\text{PMDETA}(\text{DMSO}-\kappa\text{S})]^+$

$\text{Cu}^{\text{II}}L^3\text{Cl} = [\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Cl})\text{TPMA}]^+$

$\text{Cu}^{\text{II}}L^1\text{Br} = [\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Br})\text{Me}_6\text{TREN}]^+$

$\text{Cu}^{\text{II}}L^2\text{Br} = [\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Br})\text{PMDETA}]^+$

$\text{Cu}^{\text{II}}L^2\text{MeCNBr} = [\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Br})\text{PMDETA}(\text{MeCN})]^+$

$\text{Cu}^{\text{II}}L^2\text{DMSOBr} = [\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Br})\text{PMDETA}(\text{DMSO}-\kappa\text{O})]^+$

$\text{Cu}^{\text{II}}L^2\text{SODMBr} = [\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Br})\text{PMDETA}(\text{DMSO}-\kappa\text{S})]^+$

$\text{Cu}^{\text{II}}L^3\text{Br} = [\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Br})\text{TPMA}]^+$

Complessi reagenti/prodotti

$\text{Cu}^{\text{I}}L^2\text{DMSOANBr} = [\text{Cu}^{\text{I}}\text{PMDETA}(\text{DMSO})]^+(\text{ANBr})$

$\text{Cu}^{\text{II}}L^2\text{DMSOBrAN} = [\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Br})\text{PMDETA}(\text{DMSO})]^+(\text{AN}^\bullet)$

$\text{Cu}^{\text{I}}L^2\text{MeCNANBr} = [\text{Cu}^{\text{I}}\text{PMDETA}(\text{MeCN})]^+(\text{ANBr})$

$\text{Cu}^{\text{II}}L^2\text{MeCNBrAN} = [\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Br})\text{PMDETA}(\text{MeCN})]^+(\text{AN}^\bullet)$

Introduzione

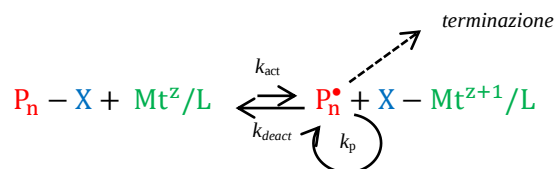
1.1 Polimerizzazione a trasferimento di atomo (ATRP)

La Polimerizzazione Radicalica a Trasferimento di Atomo (*Atom Transfer Radical Polymerization*, ATRP) è un metodo di polimerizzazione, introdotto nel 1995 da Krzysztof Matyjaszewski [1], che fa parte della classe delle polimerizzazioni radicaliche controllate (*Controlled Radical Polymerization*, CRP), in particolare delle *Reversible-Deactivation Radical Polymerization* (RDRP). Nelle comuni polimerizzazioni radicaliche (RP) il processo completo avviene con tre stadi principali: *attivazione*, *propagazione* e *terminazione*, che sono tutte reazioni irreversibili e concomitanti, per cui risulta assai difficile controllare la crescita delle catene polimeriche e, di conseguenza, i polimeri sono caratterizzati da un'elevata polidispersione molecolare. Una delle caratteristiche più importanti e rappresentative delle RDRP è la capacità di alternare un periodo di vita attiva del radicale propagante della durata di circa 1 ms [2], che porta alla crescita del polimero, ad un periodo dell'ordine delle decine di secondi, se non minuti, dove è presente una specie dormiente stabile.

Questo equilibrio dinamico tra attivazione e disattivazione reversibile dei radicali conferisce alla catena propagante un lungo tempo di vita rispetto ad una comune RP. Ciò è reso possibile in ATRP grazie all'utilizzo di un catalizzatore, che controlla la crescita dell'oligomero e quindi del polimero, permette di intervenire sull'architettura in termini di topologia (polimeri a stella, ciclici, etc.), sulla composizione (a blocchi, aggraffati, copolimero a gradiente), sulle funzionalizzazioni [2] e, più importante, sull'indice di poli-dispersione $PDI = M_w/M_n \leq 1.2$ con catene a medio/alto peso molecolare [3].

L'equilibrio fondamentale che caratterizza l'ATRP è mostrato in schema 1.1,

Schema 1.1 Meccanismo generale di ATRP



dove P_n-X è la specie dormiente o iniziatore, ovvero un alogenuro alchilico, con X che è solitamente Cl o Br; Mt^z/L è il complesso di un metallo di transizione ad uno stato di ossidazione z basso, coordinato da un legante L. Queste due specie reagiscono con una costante di attivazione k_{act} per dare la specie radicalica $P_n^\bullet$, che accrescerà la sua catena reagendo con i monomeri M con una costante di propagazione k_p , e il complesso del metallo di transizione nello stato di ossidazione

(z+1) in cui è presente l'alogenuro X^- , oltre al legante L. Tale complesso può riportare la specie attiva allo stato dormiente P_n-X tramite lo scambio dell'alogeno con una k_{deact} molto più grande di k_{act} . Tuttavia vi è sempre la possibilità di terminazione della catena propagante, con una costante di terminazione k_t .

La particolarità di questa reazione è che $k_{\text{deact}} \gg k_{\text{act}}$, anche di diversi ordini di grandezza, il che sposta l'equilibrio quasi totalmente verso le specie dormienti, riducendo di molto la probabilità di terminazione poiché la concentrazione dei radicali è molto bassa: le specie radicaliche propaganti non hanno il tempo di incontrarsi.

È proprio questo sbilanciamento nell'equilibrio che consente il controllo dell'accrescimento di catena. La velocità di tale processo R_p (*rate of polymerization*) è data dalla seguente equazione [2]:

$$R_p = k_p[M][P^\bullet] = K_{\text{ATRP}} \frac{[P_nX][Mt^z/L]}{[XMt^{z+1}/L]}$$

$$K_{\text{ATRP}} = \frac{k_{\text{act}}}{k_{\text{deact}}}$$

Si può vedere come la velocità di polimerizzazione dipenda dalla concentrazione sia dei monomeri che della specie radicalica. La concentrazione dei radicali dipende a sua volta dalla costante di equilibrio ATRP, K_{ATRP} , costante il cui valore è fortemente influenzato dalla struttura dei leganti del complesso, oltre che dalle condizioni di reazione, come solvente, temperatura e pressione.

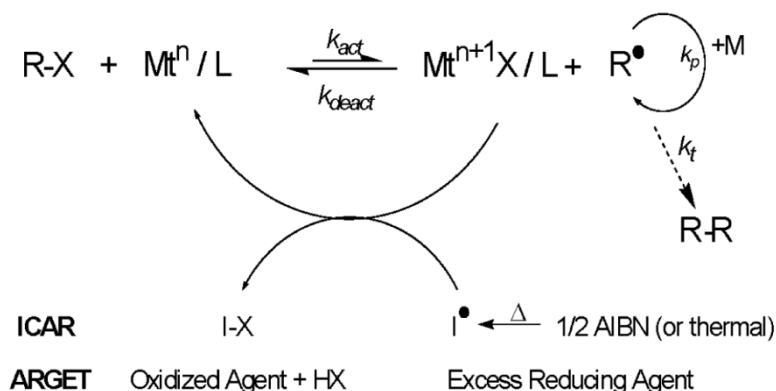
1.2 Metodi operativi

Sono state sviluppate varie metodologie operative per realizzare l'ATRP:

- AGET (*Activators Generated by Electron Transfer*), nella quale viene usato un riducente, che può essere un metallo zero valente (es. Mt^0), $Sn(II)$ -2-etilesanoato o acido ascorbico, incapaci di generare nuove catene attivate, ma che vanno a ridurre il complesso di Mt^{z+1}/L a Mt^z/L che genererà l'attivatore dell'ATRP [2,3].
- ARGET (*Activators ReGenerated by Electron Transfer*), dove la quantità di catalizzatore viene drasticamente ridotta, ma in compenso si usa un eccesso di agente riducente; in questo modo il $X-Mt^{z+1}/L$ viene continuamente ridotto a Mt^z/L . Gli agenti riducenti possono essere gli stessi dell'AGET, insieme a idrazina, fenolo e zucchero. Sono stati ottenuti ottimi risultati con questa tecnica nella polimerizzazione del metilacrilato, usando 50 ppm di catalizzatore (complesso del metallo di transizione) e in quella dello stirene dove ne sono stati usati appena 10 ppm [3,4].
- ICAR (*Initiators for Continuous Activators Regeneration*) è un metodo nel quale si forniscono al sistema radicali liberi lentamente, ma in modo continuo, mediante l'utilizzo di un iniziatore convenzionale; questi vanno a ridurre il complesso metallico allo stato di ossidazione maggiore, $XMt^{z+1}L$, rigenerando la forma attivante

del catalizzatore. Questo processo riduce sensibilmente la quantità necessaria di catalizzatore, portandolo in alcuni casi a livelli <50 ppm [3]. I meccanismi dei metodi ARGET e ICAR sono mostrati nello Schema 1.2.

Schema 1.2. Meccanismi di polimerizzazione ICAR e ARGET ATRP



- *e*ATRP (*electrochemically mediated ATRP*), si distingue dai precedenti processi per il fatto che non c'è più un agente chimico riducente che rigenera la specie Mt^z/L , ma si usa un elettrodo con il quale, fissando opportunamente il suo potenziale, si può controllare l'equilibrio $\text{Mt}^{z+1}/\text{Mt}^z$. La velocità del processo di polimerizzazione può essere facilmente variata cambiando il potenziale applicato [2].

1.3 Catalizzatori a base di Cu

Uno dei fattori che incide maggiormente sulla costante K_{ATRP} è il catalizzatore metallico e, in particolare, i suoi leganti. Inizialmente furono studiati vari complessi con metalli di transizione come centro metallico del complesso, come ad esempio Ti, Mo, Re, Fe, Ru, Os, Rh, Co, Ni, Pd e Cu. I complessi del rame, abbinati ad opportuni leganti azotati, alla fine risultarono i catalizzatori più efficienti [3]. Attualmente come catalizzatori sono usati complessi di Cu^{I} coordinati da poliammine o poli piridine, poiché più attivi; tuttavia l'uso del Cu come catalizzatore nell'ATRP ha richiesto alcuni accorgimenti operativi.

La temperatura di esercizio varia, soprattutto a seconda del monomero che si vuole polimerizzare, solitamente si mantiene in un intervallo attorno alla temperatura ambiente (25 °C), anche se può arrivare anche a 110 °C per lo stirene [3]. Molti processi sono stati sviluppati in MeCN, dove la dismutazione dell'attivatore $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{L}^+$ è meno favorita, per cui si limita la perdita di catalizzatore; peraltro, sono stati utilizzati molti altri solventi, come il DMSO, e l'acqua. In particolare si stanno sviluppando metodologie che permettano di effettuare l'ATRP in acqua, che pone però il problema della disproporzione del Cu^{I} in Cu^0 e Cu^{II} .

Questo ovviamente richiede la ricerca di leganti che permettano di mantenere stabile la forma Cu^{I} nell'ambiente di reazione, ma comunque abbastanza reattivo da riuscire a strappare l'alogeno e rompere omoliticamente il legame C-X per formare il radicale. Il Cu è introdotto nel sistema di reazione mediante l'utilizzo di sali come CuBr o CuCl, solubili in acetonitrile, così da ottenere la forma Cu^{I} stabile in soluzione. Al contempo viene introdotto anche il legante desiderato, che andrà direttamente a coordinarsi con lo ione rame per formare la specie cataliticamente attiva.

1.4 Leganti

La k_{act} della reazione tra il complesso di Cu^{I} e l'iniziatore o la specie dormiente è fortemente influenzata dal legante con cui lo ione Cu^{I} viene complessato, in particolare sono stati studiati leganti aventi come atomi donatori degli atomi di azoto di diversa natura chimica [4]. La scelta di questo tipo di legante è fatta sulla base di due aspetti molto importanti: la prima è che le basi azotate stabilizzano molto bene gli ioni rame, ciò è fondamentale per mantenere stabile in soluzione la specie attiva di Cu^{I} . Il secondo aspetto è che pur essendo stabile, il complesso deve essere abbastanza reattivo da manifestare attività catalitica.

Nei vari studi sono stati analizzati specifiche categorie di leganti chelanti allo scopo di trovare dei trend che permettessero di individuare le caratteristiche chimiche necessarie per ottimizzare le proprietà catalitiche del complesso. In particolare ci si è concentrati sul numero di atomi donatori e sulla loro natura chimica.

I leganti più studiati sono stati i bidentati, tridentati, tetradentati lineari, tetradentati ramificati e tetradentati ciclici. Per ognuno di questi è stata variata la natura dell'atomo donatore, concentrandosi soprattutto su azoti amminici, imminici e piridinici.

Ci sono anche altri fattori che influiscono molto sull'attività catalitica del complesso, come ad esempio l'ingombro sterico del legante.

Lo ione Cu^{I} in soluzione forma preferibilmente un campo dei leganti di geometria tetraedrica; tuttavia alcuni dei leganti studiati hanno strutture che impediscono la perfetta formazione di questa geometria. D'altro canto il Cu^{II} può dare complessi con geometrie considerevolmente diverse, inoltre ricordandosi che la coordinazione aumenta di una unità una volta avvenuta l'ossidazione (formazione del legame metallo/alogeno). Avendo un passaggio da un complesso tetra coordinato ad uno penta coordinato un qualsiasi legante, per essere considerato un buon legante, deve permettere un rapido cambio da una conformazione all'altra. Questo influenza sia la k_{act} che la k_{deact} , quindi il riarrangiamento della struttura deve essere un processo rapido sia in un senso che nell'altro [2].

L'influenza dell'ingombro sterico attorno al centro metallico di conseguenza è un aspetto molto importante, come si può chiaramente vedere nel confronto fra Me_6TREN e Et_6TREN (Fig.2). Il primo ha un'attività 10000 volte superiore rispetto al suo simile con i gruppi etilici sostituiti ai metilici. Questo succede perché il

passaggio dalla forma $\text{Br-Cu}^{\text{II}}/\text{L}$ alla $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{L}$ deve essere rapido, non solo in termini di trasferimento elettronico, ma anche di riarrangiamento conformazionale della molecola. Se il complesso presenta molti atomi sul legante, e come nel caso dell' Et_6TREN , diverse catene alchiliche legate all'atomo coordinante, un rapido riarrangiamento sarà sicuramente sfavorito, e questo si riflette in un calo di attività.

Confrontando tutti i complessi, gli studi cinetici hanno rivelato che la k_{act} può variare anche per un fattore 10^6 al variare del legante. Il catalizzatore diventa tanto più attivo quanto più il complesso di Cu^{II} viene stabilizzato. In altre parole, il legante ha un forte effetto sul potenziale redox della coppia $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$. I fattori che incidono sulle performance del legante possono essere così riassunti [4] (Fig. 1.1 e 1.2):

- il numero di atomi di carbonio che separano gli atomi di azoto (ordine reattività: $\text{C2} > \text{C3} \gg \text{C4}$);
- la topologia dei leganti; solitamente l'attività del catalizzatore cresce in quest'ordine: tetradentato (ciclico a ponte) > tetradentato (ramificato) > tetradentato (ciclico) > tridentato > tetradentato (lineare) > bidentato;
- la natura chimica degli atomi di azoto; l'attività dei complessi aumenta secondo questo ordine: piridina $\approx$ ammina alifatica > immine > ammine aromatiche, anche se generalmente le alchilammine complessano il Cu^{II} più efficacemente.
- la costante di equilibrio della reazione, K_{ATRP} ; k_{act} cresce con K_{ATRP} (Fig. 1.1).

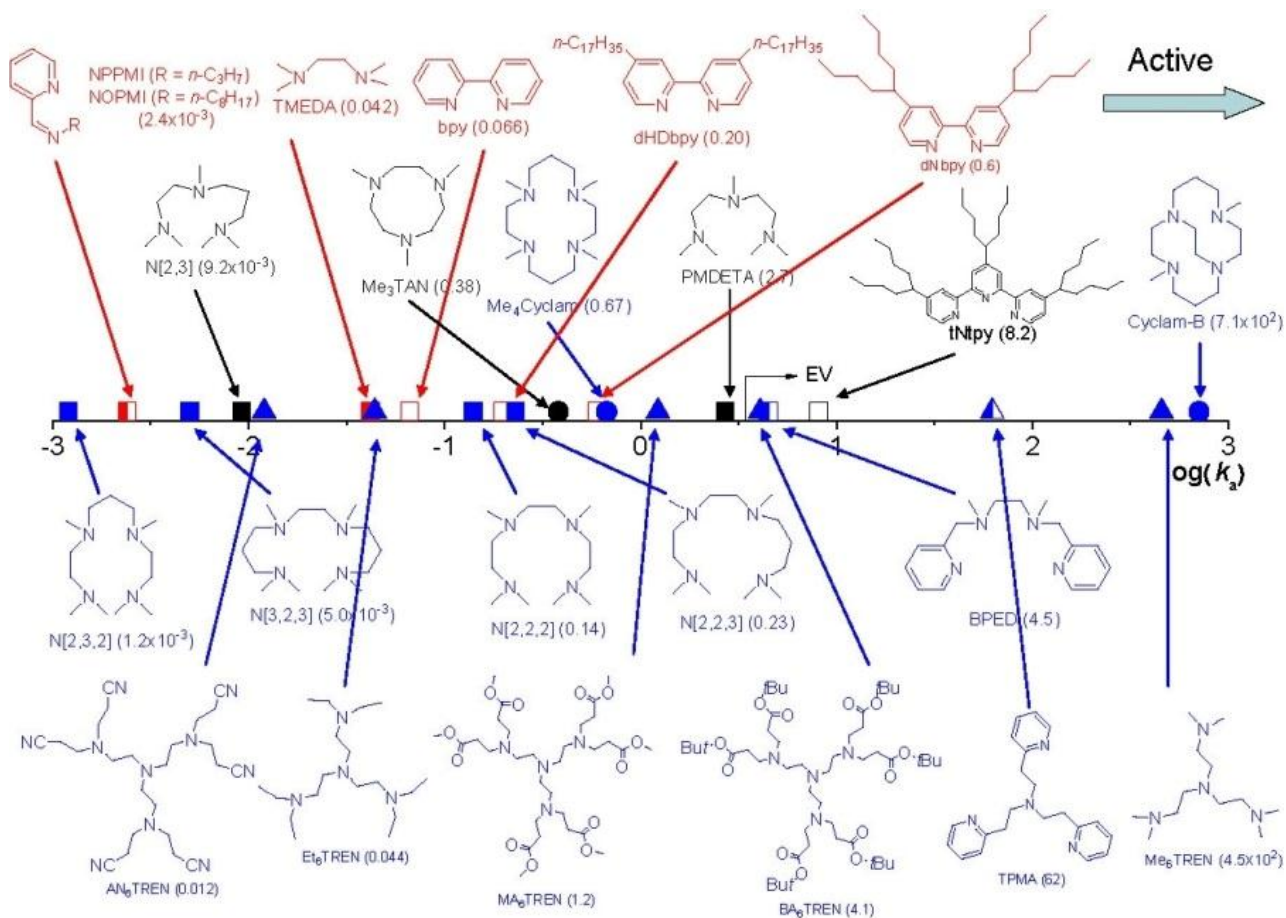
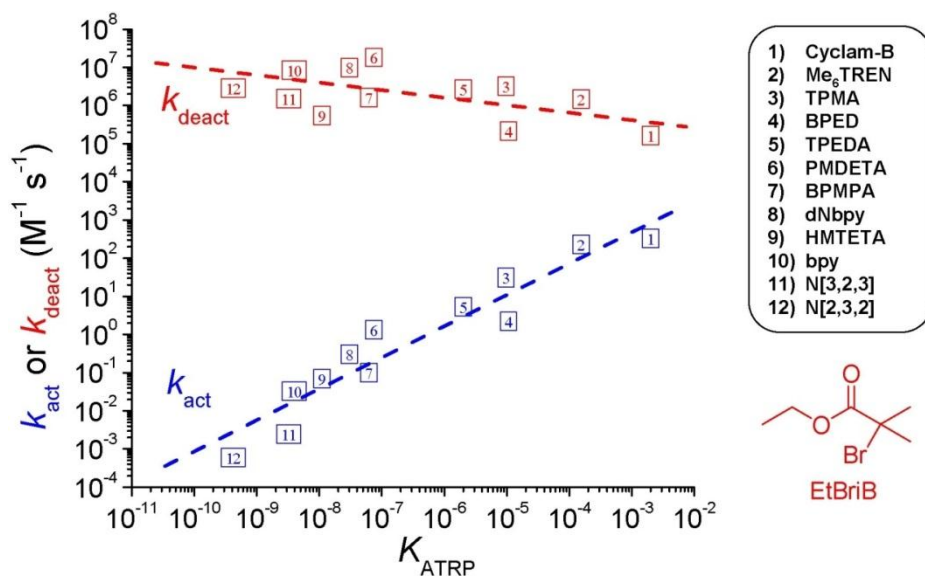


Fig. 1.1 Effetto del legante sulla k_{act} in MeCN a 35 °C con iniziatore EtBrIB [4].



Correlation of K_{ATRP} and k_{act}/k_{deact} for Ligands

Fig. 1.2 Costanti di reazione riferite a specie attive formate con diversi leganti, usando EtBrIB come iniziatore [2].

Agendo sulla stabilità o instabilità del Cu^{II} , i leganti hanno effetto sul potenziale redox del complesso (Fig.1.3). Chiaramente, se il legante forma un complesso molto stabile col Cu^{II} si dovrà avere un corrispondente complesso Cu^{I} molto attivo.

Una veloce attivazione ed una ancor più veloce disattivazione sono fondamentali per avere un buon controllo sui pesi molecolari e PDI [2].

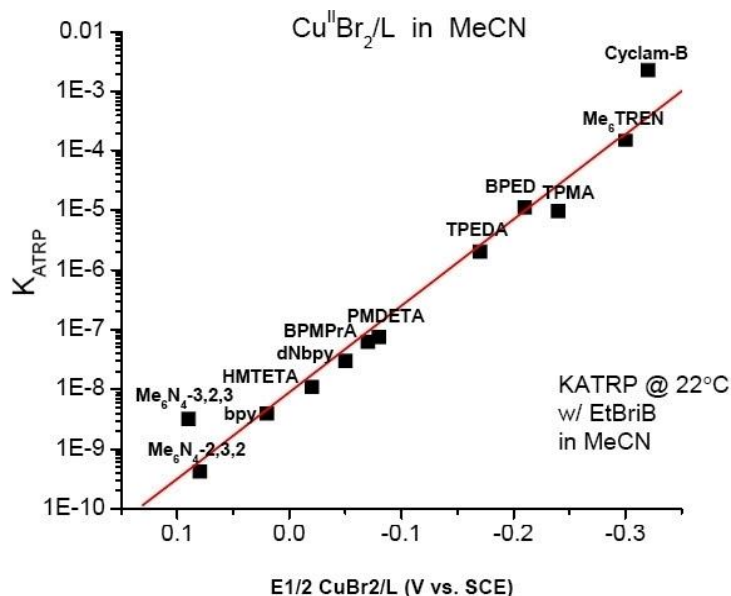


Fig. 1.3 Correlazione tra la K_{ATRP} ed il potenziale redox del complesso in MeCN a 25° C [2].

Studi approfonditi sono stati compiuti sulle proprietà termodinamiche e sulle stabilità dei complessi formati da due leganti largamente utilizzati (Fig. 1.4): il Me_6TREN ed il PMDETA [9].

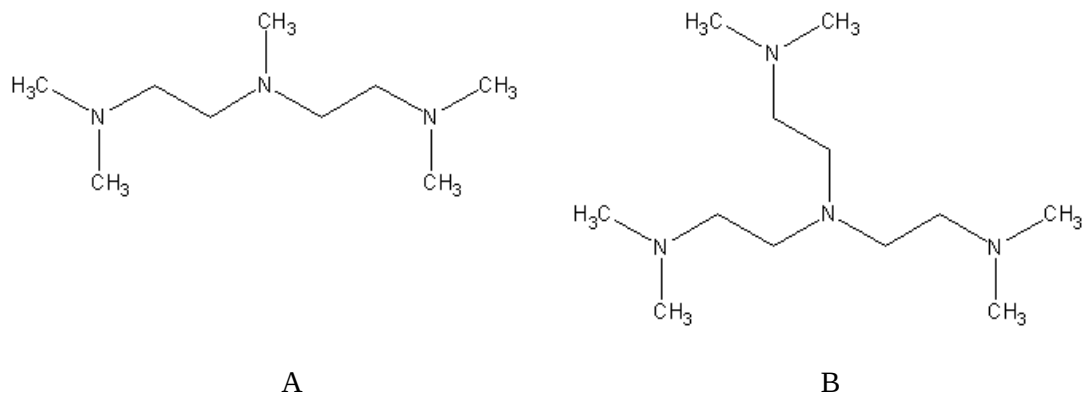


Fig. 1.4 Formule di struttura del PMDETA (A) e Me_6TREN (B).

Da questi studi [9] si ottennero le costanti di stabilità β (Tab.1.1) dei complessi $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+}$ e $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+$ e le costanti di associazione K_{X} dei complessi con gli ioni alogenuri, Cl^- e Br^- . I valori di β e K_{Br} sono riportati in Tabella 1. Le costanti di associazione con Cl^- , non riportate, sono leggermente più alte dei corrispondenti valori di K_{Br} .

Tabella 1.1 Costanti di stabilità dei complessi di Cu^{I} e Cu^{II} in MeCN a 25 °C.

Complesso	$\log\beta$	$\log K_{\text{Br}}$
$[\text{Cu}^{\text{I}}\text{PMDETA}]^+$	6.5	
$[\text{Cu}^{\text{I}}\text{Me}_6\text{TREN}]^+$	7.3	
$[\text{Cu}^{\text{II}}\text{PMDETA}]^{2+}$	23.3	
$[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Me}_6\text{TREN}]^{2+}$	27.3	
$[\text{BrCu}^{\text{I}}\text{PMDETA}]$		1.8
$[\text{BrCu}^{\text{I}}\text{Me}_6\text{TREN}]$		2.3
$[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{PMDETA}]^+$		4.5
$[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{Me}_6\text{TREN}]^+$		6.8

Si vede che le costanti di stabilità col solo legante sono molto più grandi per la specie Cu^{II} che per la specie Cu^{I} . Questo probabilmente è dovuto alla maggiore capacità elettrone accettrice del Cu^{II} , dovuta al più alto stato di ossidazione, che si manifesta con legami Cu-N più forti. Osservando i dati, vediamo che la associazione con il bromuro è più forte per il Cu^{II} che per il Cu^{I} , come è logico aspettarsi, ma le K_{Br} per i complessi di Cu^{I} hanno comunque valori >10 . Quindi esiste un'interazione tra il centro metallico e l'alogeno anche senza una variazione dello stato di ossidazione. Questo tipo di interazione era già stato osservato in un'analisi ai raggi x del complesso con TPMA [6]: quando il quinto sito di coordinazione del Cu^{I} è occupato da un alogeno, impedisce sia una diretta reazione con l'alogenuro alchilico che il trasferimento atomico.

Un ragionamento simile può essere fatto anche per il Cu^{II} . Infatti è necessario che ci sia la presenza di un legame Cu-Br per poter disattivare efficacemente la catena polimerica propagante, essendo la specie Cu^{II} con l'alogenuro dissociato totalmente inefficace per tale operazione.

Di conseguenza un'elevata concentrazione di alogenuri in soluzione, derivanti sia dai sali di rame, che dagli iniziatori, rallenta considerevolmente il processo di polimerizzazione [2]. È per questo motivo che si cerca di lavorare a concentrazioni sempre minori di catalizzatore, perché questa è direttamente correlata alla quantità di sale introdotto, e quindi alla concentrazione di alogenuro. Ovviamente, minore è la concentrazione di catalizzatore, maggiore deve essere la sua attività, e inoltre la perdita dovuta a fenomeni di dismutazione deve essere portata al minimo.

Bisogna sempre ricordare che anche in un complesso con un legante tridentato è improbabile che lo ione Cu^{I} si fermi alla tricoordinazione, ma cercherà sicuramente di saturare il quarto sito di coordinazione libero. Usando come legante il

PMDETA, il complesso che si formerà sarà coordinativamente insaturo, di conseguenza, cercherà nell'ambiente di reazione una molecola coordinante che possa collocarsi nel quarto sito [7]. In un classico ambiente di reazione ATRP la scelta più logica sarà una molecola di solvente tipo MeCN o DMSO. Quindi è doveroso considerare sempre il complesso $[\text{CuL}]^+$ tetracoordinato, e supponiamo in questo caso, la coordinazione al solvente si manterrà anche dopo l'ossidazione da Cu^{I} a Cu^{II} . Allora è da chiedersi se l'effetto della coordinazione col solvente può essere totalmente escluso quando si lavora con leganti tetradentati. I dati cristallografici [7] sembrano confermarlo. Tuttavia è dimostrato che le cinetiche sono estremamente influenzate dal cambio di solvente; di conseguenza, ha preso piede la teoria che in soluzione, anche per complessi tetracoordinati, possa esserci la coordinazione del solvente, anche a discapito di un dente del legante[8].

1.5 Effetto del solvente

Molti studi cinetici hanno provato che il solvente gioca un ruolo molto importante all'interno del ciclo catalitico, soprattutto sulla k_{act} , che non può essere correlato alla sola costante dielettrica, ϵ [10] (Tab. 1.2).

Tabella 1.2 Effetto del solvente sulla k_{act} nella reazione di EtBrIB con $[\text{Cu}^{\text{I}}/\text{HMTETA}]^+$ a 25 °C [10].

solvente	ϵ	$k_{\text{act}} [\text{L mol}^{-1}\text{s}^{-1}]$
Anisolo	4.45	7.35×10^{-2}
Acetonitrile	35.9	5.94×10^{-2}
Dimetilformammide	37.1	2.58×10^{-1}
Dimetilsolfossido	46.7	1.3
Propilene carbonato	62.9	1.12×10^{-1}
Formammide	109	8.39×10^{-1}

Sia la costante di attivazione che quella di disattivazione, e quindi la K_{ATRP} , sono fortemente influenzate dal solvente. Non solo, sembra oltretutto che leganti diversi subiscano diversamente gli effetti del solvente. Infatti, leganti come Me_6TREN e TPMA subiscono una variazione molto più marcata della K_{ATRP} al variare del rapporto solvente/monomero in una miscela di reazione, rispetto ad esempio a HMTETA [10].

Queste evidenze sperimentali hanno fatto pensare che il solvente giocasse un ruolo all'interno del ciclo catalitico; quindi può essere utile analizzare l'effetto del solvente utilizzando come modelli MeCN e DMSO.

Entrambi questi solventi sono sicuramente coordinanti. L'acetonitrile può coordinare tramite il gruppo ciano sia via σ (con l'atomo di azoto *end-on*), che via π

(*side-on*). Il DMSO d'altro canto presenta due atomi coordinanti, ossigeno e zolfo, che differiscono per lo più in termini *hard-soft* [11]. Lo zolfo è un coordinante soft, ed essendo il Cu^{I} a sua volta considerato un metallo soft, la coordinazione S-Cu dovrebbe essere favorita rispetto a quella O-Cu, avendo l'ossigeno un carattere più hard.

Facendo riferimento alla serie spettrochimica, si ha che la stabilizzazione del campo cristallino segue questo andamento $\text{O}^{2-} < \text{MeCN} < \text{py} < \text{NH}_3$; quindi i leganti, che sono tutti di natura amminica o piridinica risultano coordinanti migliori del solvente. Tuttavia non è da escludere l'ipotesi che ci possano essere anche altre interazioni oltre a quelle metallo-legante, e che quella col solvente possa portare al superamento della tetracoordinazione, con effetti che potrebbero incidere sul ciclo catalitico.

1.6 Iniziatori

Gli iniziatori sono alogenuri organici di varia natura (esterea, alchilica, fenilica, etc.) il cui compito è quello di dare inizio alla polimerizzazione tramite la formazione di una specie radicalica derivante dalla reazione di ossidazione del complesso di Cu^{I} e rottura del legame C-X.

Anche gli iniziatori influenzano l'attività della reazione, e per questo bisogna considerare due aspetti principali: il primo è la BDE (*Bond Dissociation Energy*), l'energia necessaria alla rottura omolitica del legame C-X ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$); il secondo invece riguarda la stabilità della specie radicalica [5]. Il primo punto ha portato all'utilizzo di iniziatori a base di bromo o cloro, poiché i fluoruri formano legami molto forti con il carbonio, di conseguenza le BDE sono così grandi da non permettere l'inizio della polimerizzazione. Invece gli ioduri presentano il problema opposto, il legame C-I è estremamente labile e questo favorisce molto l'attivazione della reazione, impedendo il controllo della polimerizzazione.

La stabilità della specie radicalica che si forma invece è correlata direttamente alla sua reattività. Radicali troppo stabili sono poco reattivi, e quindi la cinetica risulta lenta, tuttavia se il radicale non è sufficientemente stabilizzato, la sua generazione risulterà sfavorita.

Sia il primo che il secondo punto sono dipendenti dalla natura chimica dell'alogenuro organico [5] (Fig. 1.4). Sostituenti presenti nella molecola possono influenzare sia la stabilità del radicale, ad esempio con effetto tipo captodativo, che l'energia del legame C-X.

Anche per gli iniziatori sono stati trovati dei trend per la relazione tra struttura e attività [12]; quest'ultima cresce nel seguente ordine a seconda della posizione dell'alogeno e della natura del gruppo attivante:

- l'alogeno è legato ad un carbonio: $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$;
- il sostituito in α al carbonio: $-\text{CO}(\text{O})\text{R} > -\text{Ph} > -\text{CH}_3 > -\text{CN}$.

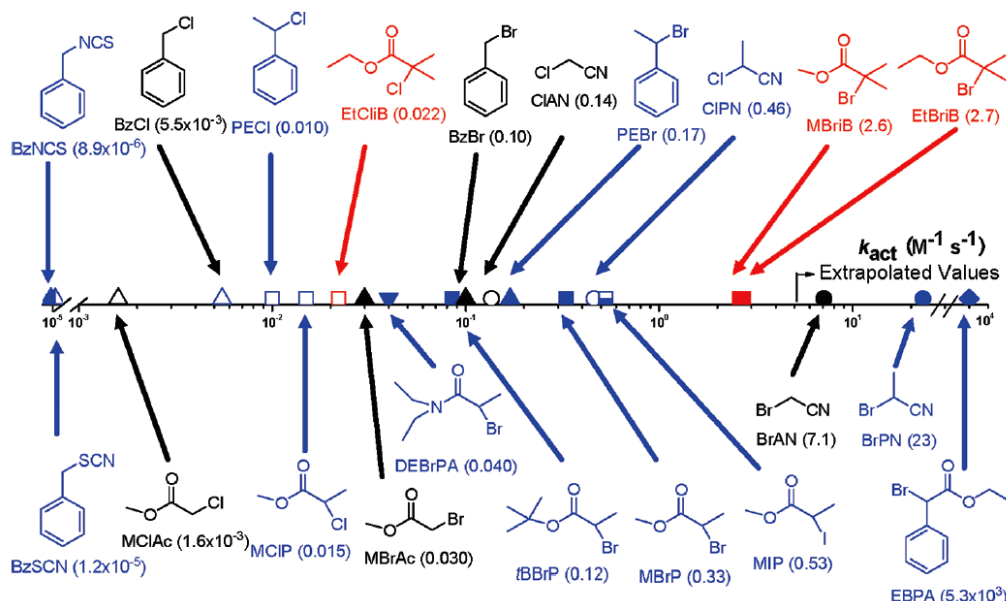


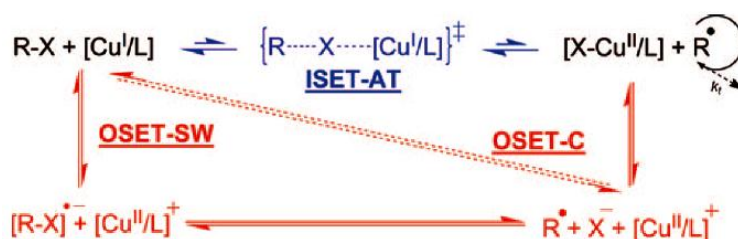
Fig. 1.5 Influenza sulla k_{act} dei diversi iniziatori [2].

1.7 Meccanismo di reazione

Un aspetto di grande rilevanza, che deve essere considerato, riguarda le proprietà redox del catalizzatore e dell'iniziatore, e quindi il meccanismo di attivazione della specie dormiente. Inizialmente furono proposte due possibilità (Schema 1.3):

- un meccanismo ISET (*Inner-Sphere Electron Transfer*), in cui il trasferimento elettronico tra complesso di Cu^I e iniziatore avviene tramite la formazione di un ponte alogenuro. Avvenuta l'ossidazione, la specie radicalica formata si allontanerà dal nuovo complesso di Cu^{II} , e dà via alla propagazione [5];
- un meccanismo OSET (*Outer-Sphere Electron Transfer*), in cui il trasferimento elettronico tra complesso dormiente e iniziatore avviene senza particolare interazione tra i reagenti, con due possibili varianti: OSET-SW (*stepwise*), dove si ha prima la formazione di una specie radicale-anione e solo in seguito la rottura del legame C-X; OSET-C (*concerted*), quando il trasferimento elettronico e la rottura del legame C-X avvengono contemporaneamente [5].

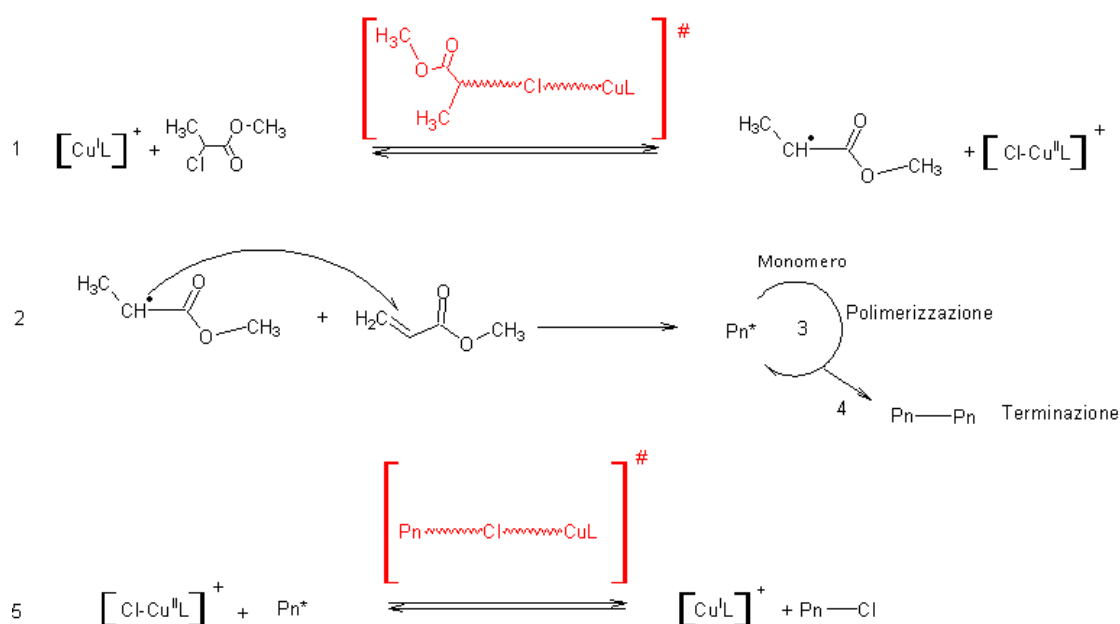
Schema 1.3 Meccanismo ISET vs. OSET



Diversi lavori sia teorici [5,13] che sperimentali [13,14] hanno dimostrato che l'ATRP procede via ISET, cioè attraverso la formazione di un ponte atomico tra iniziatore e complesso di Cu^{I} , tramite il quale avviene il trasferimento elettronico per ossidazione del Cu^{I} a Cu^{II} e la formazione simultanea di un nuovo legame metallo alogeno con liberazione di una specie radicalica. L'insieme di reazioni che compongono l'ATRP è rappresentato nello Schema 1.4, utilizzando come esempio la polimerizzazione di metilacrilato con metil 2-cloropropionato come iniziatore; vengono evidenziate in particolare:

- lo stadio di attivazione (trasferimento di atomo da RX a Cu^{I}) (1);
- attacco radicalico al doppio legame del monomero (inizio polimerizzazione) (2);
- propagazione (3);
- terminazione (4);
- reazione di disattivazione che rigenera la forma attiva del complesso assieme alla formazione della specie dormiente (il contrario dell'attivazione) (5).

Schema 1.4 Meccanismo ATRP



L = Legante amminico; # = stato di transizione; Pn^* = oligomero/polimero propagante.

1.8 Obiettivo della tesi

Scopo di questo lavoro di Tesi è l'ottenimento di informazioni utili alla comprensione del meccanismo di reazione di Schema 1.1. tramite un approccio computazionale basato su metodi quantomeccanici. Per quanto riguarda i catalizzatori di Cu, sono state studiate in particolare tre coppie di complessi:

1. $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{Me}_6\text{TREN}]^+ / [\text{Cu}^{\text{II}}(\text{X})\text{Me}_6\text{TREN}]^+$
2. $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{PMDETA}]^+ / [\text{Cu}^{\text{II}}(\text{X})\text{PMDETA}]^+$
3. $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+ / [\text{Cu}^{\text{II}}(\text{X})\text{TPMA}]^+$

dove X indica Cl^- o Br^- . La scelta dei leganti è stata fatta sulla base di evidenze sperimentali: Me_6TREN e TPMA nella pratica di laboratorio risultano i più attivi, invece il PMDETA è stato scelto perché è uno dei leganti più economici. Ai complessi di rame si avvicinano gli iniziatori organici, con i quali può avvenire la reazione di trasferimento di atomo. Di conseguenza abbiamo studiato anche le strutture e le energie di tre iniziatori in forma alogenata e in forma radicalica:

1. metil 2-alopropionato ($\text{MClP}/\text{MBrP}/\text{MP}^\bullet$)
2. etil α -aloisobutirrato ($\text{EtClIB}/\text{EtBrIB}/\text{EtIB}^\bullet$)
3. alogenuro alilico ($\text{ALC}/\text{ALB}/\text{AL}^\bullet$)

dove “alo” indica X sopra definito e “ $^\bullet$ ” significa che la molecola è in forma radicalica, ovvero possiede un elettrone spaiato, risultante dalla rottura omolitica del legame C-X.

Anche gli iniziatori sono stati scelti sulla base delle esperienze in laboratorio: sono i più utilizzati in questo tipo di reazioni, quindi oltre ad essere molto attivi sono anche ben conosciuti, ed è stato possibile fare riferimento ad una vasta libreria di dati sperimentali. Le formule di strutture di questi iniziatori vengono riportate in Fig.1.5.

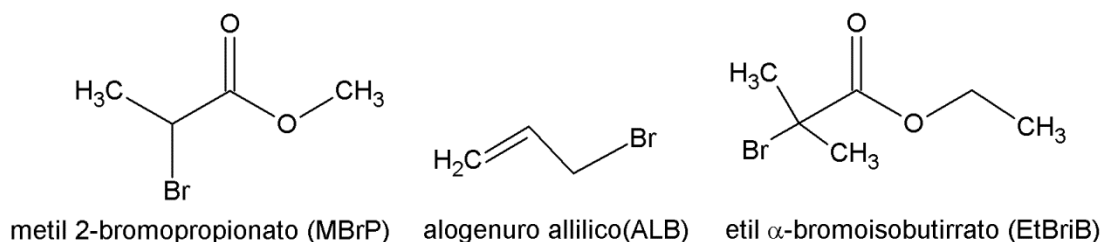


Fig. 1.5 Formule di struttura degli iniziatori bromurati.

In Schema 1.5 sono elencate le 18 reazioni che sono state studiate in questo lavoro di Tesi, risultanti da tutte le possibili combinazioni di catalizzatori/iniziatori/alogenuri scelti.

Schema 1.5 Elenco delle reazioni studiate, raggruppate per tipo di legante.

<i>Reazioni</i>
$[\text{Cu}^{\text{I}}\text{Me}_6\text{TREN}]^+ + \text{ALC} \rightleftharpoons [\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Cl})\text{Me}_6\text{TREN}]^+ + \text{Al}^\bullet$ $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{Me}_6\text{TREN}]^+ + \text{ALB} \rightleftharpoons [\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Br})\text{Me}_6\text{TREN}]^+ + \text{Al}^\bullet$ $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{Me}_6\text{TREN}]^+ + \text{EtClIB} \rightleftharpoons [\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Cl})\text{Me}_6\text{TREN}]^+ + \text{EtIB}^\bullet$ $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{Me}_6\text{TREN}]^+ + \text{EtBrIB} \rightleftharpoons [\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Br})\text{Me}_6\text{TREN}]^+ + \text{EtIB}^\bullet$ $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{Me}_6\text{TREN}]^+ + \text{MCIP} \rightleftharpoons [\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Cl})\text{Me}_6\text{TREN}]^+ + \text{MP}^\bullet$ $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{Me}_6\text{TREN}]^+ + \text{MBrP} \rightleftharpoons [\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Br})\text{Me}_6\text{TREN}]^+ + \text{MP}^\bullet$
$[\text{Cu}^{\text{I}}\text{PMDETA}]^+ + \text{ALC} \rightleftharpoons [\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Cl})\text{PMDETA}]^+ + \text{Al}^\bullet$ $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{PMDETA}]^+ + \text{ALB} \rightleftharpoons [\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Br})\text{PMDETA}]^+ + \text{Al}^\bullet$ $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{PMDETA}]^+ + \text{EtClIB} \rightleftharpoons [\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Cl})\text{PMDETA}]^+ + \text{EtIB}^\bullet$ $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{PMDETA}]^+ + \text{EtBrIB} \rightleftharpoons [\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Br})\text{PMDETA}]^+ + \text{EtIB}^\bullet$ $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{PMDETA}]^+ + \text{MCIP} \rightleftharpoons [\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Cl})\text{PMDETA}]^+ + \text{MP}^\bullet$ $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{PMDETA}]^+ + \text{MBrP} \rightleftharpoons [\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Br})\text{PMDETA}]^+ + \text{MP}^\bullet$
$[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+ + \text{ALC} \rightleftharpoons [\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Cl})\text{TPMA}]^+ + \text{Al}^\bullet$ $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+ + \text{ALB} \rightleftharpoons [\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Br})\text{TPMA}]^+ + \text{Al}^\bullet$ $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+ + \text{EtClIB} \rightleftharpoons [\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Cl})\text{TPMA}]^+ + \text{EtIB}^\bullet$ $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+ + \text{EtBrIB} \rightleftharpoons [\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Br})\text{TPMA}]^+ + \text{EtIB}^\bullet$ $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+ + \text{MCIP} \rightleftharpoons [\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Cl})\text{TPMA}]^+ + \text{MP}^\bullet$ $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+ + \text{MBrP} \rightleftharpoons [\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Br})\text{TPMA}]^+ + \text{MP}^\bullet$

Questi sistemi verranno innanzitutto studiati in vuoto; successivamente anche in acetonitrile e dimetilsolfossido. Di conseguenza, per ognuna delle reazioni indicate, verranno calcolate le energie elettroniche e le grandezze termodinamiche corrispondenti ai tre ambienti di reazione.

CAPITOLO 2

Metodologie

2.1 Cenni di teoria del funzionale densità (DFT)

La Teoria del Funzionale Densità (DFT) si basa sui *teoremi di Hohenberg-Kohn* per calcolare l'energia di un sistema solo sulla base della densità elettronica, evitando la risoluzione diretta dell'equazione di Schrödinger.

L'operatore Hamiltoniano dipende esclusivamente dalla posizione dei nuclei, dal loro numero atomico e dal numero di elettroni. Questo suggerisce appunto che un buon osservabile possa essere la densità elettronica ρ , e che questa presenterà il massimo valore in prossimità dei nuclei.

$$\left(\frac{\partial \bar{\rho}(r_A)}{\partial r_A} \right)_{r_A=0} = -2Z_A \rho(r_A)$$

dove Z_A è il numero atomico del nucleo A, r_A è la distanza dell'elettrone da A, e $\bar{\rho}$ è la media della densità sfericamente simmetrica.

I teoremi di Hohenberg e Kohn possono essere così enunciati:

1° *Teorema di Hohenberg-Kohn (esistenza)*: tutte le proprietà di uno stato fondamentale di un sistema multielettronico non degenere sono descritte dal funzionale della sola densità monoelettronica.

2° *Teorema di Hohenberg-Kohn (variazionale)*: l'energia dello stato fondamentale è il valore minimo di $E[\rho]$ rispetto a tutte le densità elettroniche per cui è definita:

$$E^0 \geq E_{Reale}^0$$

Una volta determinata la densità elettronica è possibile ricavare l'energia, ed è qui che si manifesta il vantaggio della teoria *DFT*. *Kohn e Sham* proposero un hamiltoniano monoelettronico (privo delle interazioni elettrone-elettrone di un sistema polielettronico), assumendo che il sistema non interagente possieda la stessa densità elettronica di un sistema reale con elettroni interagenti.

L'energia quindi è funzionale della densità elettronica, e può essere così espressa nelle sue singole parti:

$$E[\rho(r)] = T_{ni}[\rho(r)] + V_{ne}[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] + \Delta T[\rho(r)] + \Delta V_{ee}[\rho(r)]$$

dove:

$T_{ni}[\rho(r)]$ = energia cinetica degli elettroni non interagenti (somma delle singole energie cinetiche)

$V_{ne}[\rho(r)]$ = energia potenziale di interazione elettrone-nucleo

$V_{ee}[\rho(r)]$ = energia potenziale di repulsione interelettronica classica

$\Delta T[\rho(r)]$ = *correlazione* dell'energia cinetica

$\Delta V_{ee}[\rho(r)]$ = tutte le *correlazioni* non classiche legate alle repulsione elettrone-elettrone

Nei metodi DFT l'energia elettronica è scomposta in: *funzionali universalmente interagenti*, contemplanti l'energia cinetica di elettroni non interagenti, l'energia attrattiva nucleo-elettrone e l'energia repulsiva elettronica coulombiana, *funzionali specifici del metodo impiegato*, che considerano la correzione all'energia cinetica dovuta all'interazione elettronica, l'energia di correlazione e l'energia di scambio. È la scelta di questi ultimi a distinguere un metodo DFT dall'altro. Il potenziale di scambio-correlazione può essere espresso tramite vari livelli di approssimazione, che infine determineranno la qualità del calcolo. Questi includono la *local density approximation (LDA)*, che assume che l'energia di scambio-correlazione di ogni punto dello spazio sia funzione della densità elettronica in quel punto, la *generalized gradient approximation (GGA)* che impone la dipendenza di questa energia anche dal gradiente $\nabla\rho(r)$, e infine la *meta-GGA*, che invece presuppone la dipendenza dal laplaciano della densità elettronica. Infine ci sono i funzionali ibridi in cui la parte di scambio viene in parte calcolata in modo esatto con il metodo di Hartree-Fock.

2.2 Scelta del funzionale

Sono state effettuate delle ottimizzazioni di geometria dei tre leganti che sono utilizzati per formare i complessi di rame, ovvero il *PMDETA* (N,N,N',N',N''-pentametildietilammina), il *Me₆TREN* (tris[2-(dimetilammin)etil]ammina) e il *TPMA* (tris(2-piridinmetil)ammina), etichettati come L¹, L², L³ rispettivamente. Le ottimizzazioni di geometria sono state fatte in vuoto; i set di base testati sono il 6-31+G(d,p), 6-311+G(d,p) e cc-PVTZ; come funzionali sono stati scelti M06 [15], B3LYP [16][17], PBE1PBE [18], MPW1PW91 e in alcuni casi anche M06-L. Tutti i calcoli sono stati effettuati usando il software Gaussian09 [19].

Il set di base 6-31+G(d,p) si è subito rivelato troppo piccolo per risultati soddisfacenti ed è pertanto stato scartato.

Da questi calcoli sono state estratte anche le energie di HOMO e LUMO. Tutte le strutture rilassate calcolate sono state confrontate con dati cristallografici presi dalla libreria di Cambridge, in modo da poter validare il metodo di calcolo.

Infine è stata fatta un'analisi di HOMO e LUMO, per interpretare attraverso gli orbitali di frontiera la complessazione dello ione metallico.

In questo paragrafo si riportano i risultati di *benchmark* ottenuti. In Tabella 2.1 vengono mostrate le energie di HOMO e LUMO e la loro differenza, tutto espresso in kcal/mol; in Figura 2.1 invece sono mostrate le corrispettive isosuperfici di densità elettronica.

Tabella 2.1 Energie [kcal/mol] di HOMO e LUMO di L¹, L² ed L³ calcolate con diverse combinazioni di funzionali e set di base.

	L ¹	L ²	L ³
M06/6-311+G(d,p)			
HOMO	-146	-147.4	-139.5
LUMO	-16.6	-15.1	-26.6
$\Delta(\text{HOMO-LUMO})$	-129.4	-132.3	-112.9
B3LYP/6-311+G(d,p)			
HOMO	-134.9	-136.7	-134.9
LUMO	-0.4	0.5	-29.4
$\Delta(\text{HOMO-LUMO})$	-134.5	-137.2	-105.5
PBE1PBE/6-311+G(d,p)			
HOMO	-139.6	-142.2	-140.4
LUMO	6.1	6.1	-24.8
$\Delta(\text{HOMO-LUMO})$	-145.7	-148.3	-115.6
M06-L/6-311+G(d,p)			
HOMO	-117.1	-117.8	-112.3
LUMO	1.3	3	-40.8
$\Delta(\text{HOMO-LUMO})$	-118.4	-120.8	-71.5
M06/cc-PVTZ			
HOMO	-144.1	-145.6	-136.9
LUMO	18.3	21	-20.6
$\Delta(\text{HOMO-LUMO})$	-162.4	-166.6	-116.3
B3LYP/cc-PVTZ			
HOMO	-133.5	-135.5	-137.6
LUMO	17.7	17.9	-23.2
$\Delta(\text{HOMO-LUMO})$	-151.2	-153.4	-114.4
PBE1PBE/cc-PVTZ			
HOMO	-139.2	-141.3	-133.4
LUMO	24.8	25.5	-19.5
$\Delta(\text{HOMO-LUMO})$	-164	-166.7	-113.9

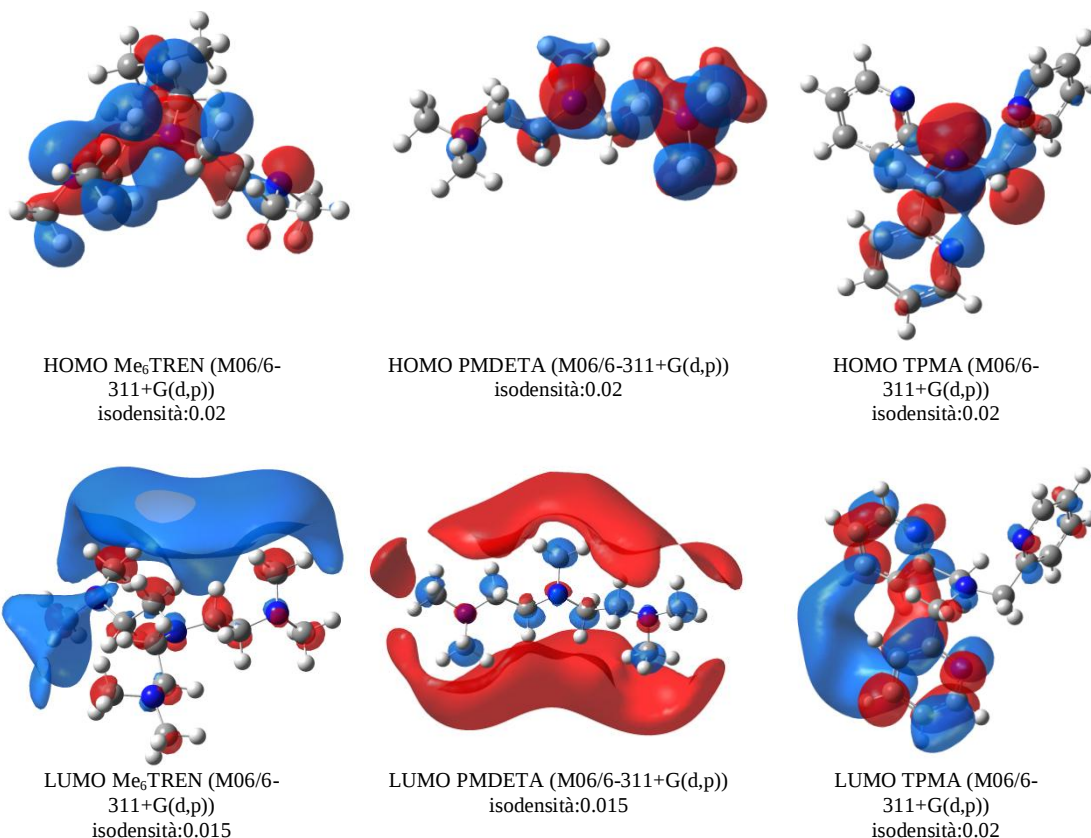


Fig. 2.1 Orbitali molecolari HOMO e LUMO.

Dal confronto delle energie risulta che il funzionale M06 fornisce le energie HOMO più negative, seguito da PBE1PBE, B3LYP e infine M06-L. M06 è un funzionale più recente rispetto a M06-L, ed è particolarmente adatto a sistemi organometallici, inorganici e per interazioni non covalenti [15], per questo pur appartenendo alla stessa famiglia di funzionali di M06-L, i due metodi forniscono valori così diversi. PBE1PBE invece dà i $\Delta(\text{HOMO-LUMO})$ più grandi, fornendo i più alti valori di LUMO fra tutti i funzionali a parità di set di base, e spesso fuori dai trend degli altri funzionali. Tra l'utilizzo della 6-311+G(d,p) e la cc-PVTZ si notano alcune differenze nei livelli di energia; l'ultima è la base che fornisce i risultati più accurati, ma è anche più dispendiosa dal punto di vista del tempo di calcolo, infatti, a parità di funzionale e criteri, con essa si impiega in media tre volte il tempo richiesto con la 6-311+G(d,p).

Il confronto tra le geometrie ottimizzate a diversi livelli di teoria con i dati cristallografici è importante per poter individuare il metodo di calcolo più adatto allo studio di queste reazioni. Nel confronto con i dati cristallografici bisogna tuttavia tener presente che stiamo paragonando la geometria di una molecola calcolata nel vuoto con la geometria di una molecola in un reticolo cristallino.

Tabella 2.2 Distanze e angoli di legame significativi di L^1 ottimizzato, confrontati con i dati cristallografici^a.

L^1				
Set di base	6-311+G(d,p)			
Funzionale	M06	B3LYP	M06-I	PBE1PBE
N-C	1.45	1.47	1.46	1.46
	1.465	1.465	1.465	1.465
N-C(Me)	1.45	1.46	1.45	1.45
	1.473	1.473	1.473	1.473
C-C	1.52	1.53	1.52	1.53
	1.533	1.533	1.533	1.533
C-N-C	113	113	112	112
	113.5	113.5	113.5	113.5

Set di base	cc-PVTZ		
Funzionale	M06	B3LYP	PBE1PBE
N-C	1.45	1.46	1.45
	1.465	1.465	1.465
N-C(Me)	1.44	1.45	1.44
	1.473	1.473	1.473
C-C	1.51	1.53	1.52
	1.533	1.533	1.533
C-N-C	113	113	112
	113.5	113.5	113.5

a: cif. 883569; Me = gruppo metilico

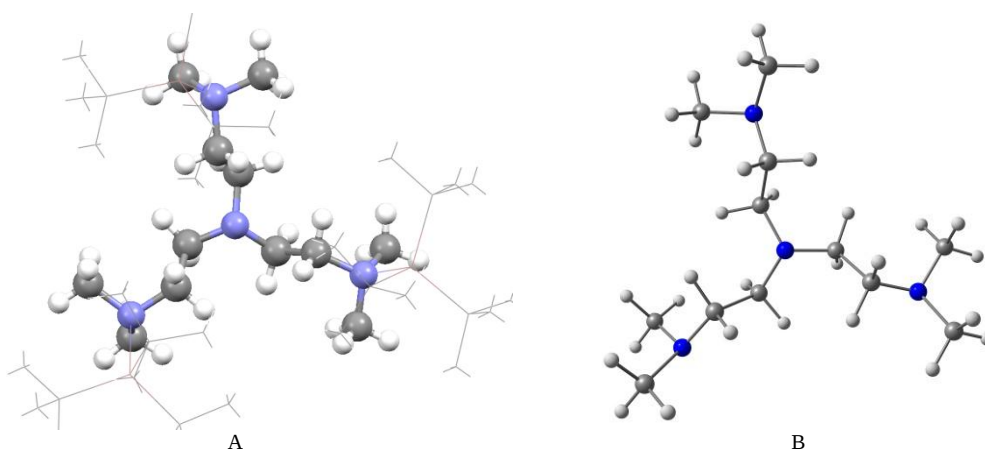


Fig. 2.2 A: Struttura cristallografica (file cif 883569) di $[Ga(tBu)_3]_3N-Me_6TREN$ (anioni in wireframe). B: Struttura calcolata del Me_6TREN ; livello di teoria: M06/6-311+G(d,p).

In Figura 2.2 si nota che la struttura risultante dal calcolo è evidentemente molto più aperta ed estesa nello spazio rispetto a quella cristallografica, dove è anche presente l'effetto dei controioni.

Tutti i risultati dei calcoli sono in buon accordo con i dati cristallografici (Tabella 2.2), le differenze tra i metodi sono al più di 0.02 Å per quanto riguarda le distanze di legame, quindi nei limiti di accuratezza. Tuttavia si nota che utilizzando il funzionale B3LYP questo fornisce deviazioni leggermente maggiori di quelle date da M06. Usando la cc-PVTZ si ottengono distanze di legame uguali o 0.01 Å più corte di quelle ottenute con la 6-311+G(d,p), al prezzo però, come già detto, di un tempo di calcolo più lungo.

Tabella 2.3 Distanze e angoli di legame significativi di L² ottimizzato, confrontati con i dati cristallografici^a.

L ²				
<i>Set di base</i>	6-311+G(d,p)			
<i>Funzionale</i>	M06	B3LYP	M06-I	PBE1PBE
N-C	1.45	1.49	1.46	1.45
	1.474	1.474	1.474	1.474
N-C(Me)	1.45	1.48	1.45	1.45
	1.466	1.466	1.466	1.466
N-Me	1.45	1.48	1.45	1.45
	1.492	1.492	1.492	1.492
C-C	1.52	1.55	1.52	1.52
	1.522	1.522	1.522	1.522
C-N-C	111	109	111	112
	109.6	109.6	109.6	109.6
C-N-C(Me)	111	111	111	112
	111.3	111.3	111.3	111.3
<i>Set di base</i>	cc-PVTZ			
<i>Funzionale</i>	M06	B3LYP	PBE1PBE	
N-C	1.45	1.46	1.45	
	1.474	1.474	1.474	
N-C (Me)	1.45	1.46	1.45	
	1.466	1.466	1.466	
N-Me	1.44	1.45	1.45	
	1.492	1.492	1.492	
C-C	1.51	1.53	1.52	
	1.522	1.522	1.522	
C-N-C	111	113	112	
	109.6	109.6	109.6	
C-N-C(Me)	111	112	112	
	111.3	111.3	111.3	

a: cif. 29395

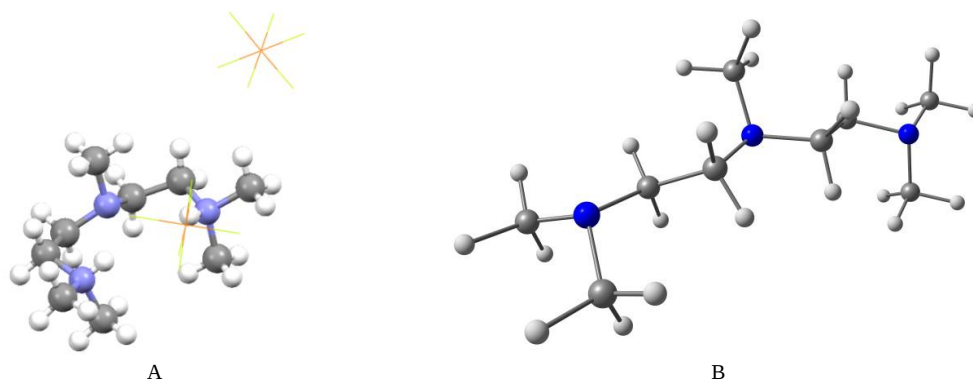


Fig. 2.3 A: Struttura cristallografica (file cif 293954) di PMDETA-2PF₆⁻ (anioni in wireframe). B: Struttura calcolata del PMDETA; livello di teoria: M06/6-311+G(d,p).

Il PMDETA calcolato, visibile in Figura 2.3, ha una struttura aperta, quasi lineare, confrontata con quella cristallografica (Tabella 2.3) che risulta piegata a semicerchio, effetto dato dalla presenza degli anioni. In questo caso l'uso del funzionale B3LYP fornisce valori di distanze e angoli di legame maggiori sia dei dati cristallografici che degli altri funzionali a parità di set di base. Tuttavia passando alla cc-PVTZ dalla 6-311+G(d,p) si ha un miglioramento di questi valori, che si portano più vicino ai dati cristallografici. Mediamente M06 e M06-l danno i risultati migliori e più vicini ai valori sperimentali.

Tabella 2.4 Distanze e angoli di legame significativi di L^3 ottimizzato, confrontati con i dati cristallografici^a.

L^3			
<i>Set di base</i>	6-311+G(d,p)		
<i>Funzionale</i>	M06	B3LYP	PBE1PBE
N-C	1.45	1.46	1.45
	1.481	1.481	1.481
C(pyr)-N(pyr)	1.33	1.34	1.34
	1.348	1.348	1.348
C-C pyr	1.50	1.52	1.51
	1.501	1.501	1.501
C-N-C	113	113	113
	109.7	109.7	109.7
C-C(pyr) -N(pyr)	116	117	116
	116.8	116.8	116.8
C-C(pyr) -C(pyr)	121	122	121
	124.5	124.5	124.5
<i>Set di base</i>	cc-PVTZ		
<i>Funzionale</i>	M06	B3LYP	PBE1PBE
N-C	1.44	1.46	1.45
	1.481	1.481	1.481
C(pyr)-N(pyr)	1.33	1.34	1.33
	1.348	1.348	1.348
C-C	1.51	1.52	1.51
	1.501	1.501	1.501
C-N-C	113	112	113
	109.7	109.7	109.7
C-C(pyr) -N(pyr)	117	116	117
	116.8	116.8	116.8
C-C(pyr) -C(pyr)	121	122	121
	124.5	124.5	124.5

a: cif. 678386; Pyr = anello piridinico.

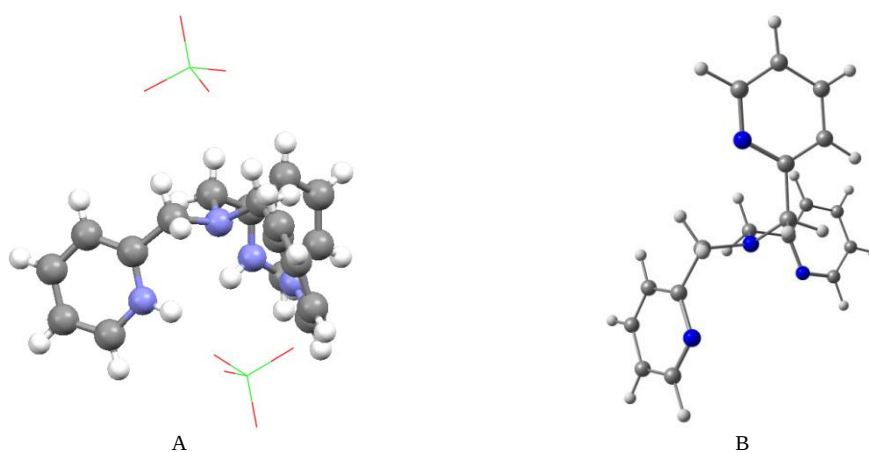


Fig. 2.4 A: Struttura cristallografica (file cif 678386) di $[H_3TPA][ClO_4]_3$ (anioni in wireframe). B: Struttura calcolata del TPMA; livello di teoria: M06/6-311+G(d,p).

Infine per il terzo legante si vede in Figura 2.4 che anche in questo caso gli anioni influenzano la conformazione molecolare. In vuoto vincono le forze repulsive tra gli anelli piridinici, di conseguenza uno dei bracci è opposto agli altri due, invece nella struttura cristallina i denti del legante si orientano tutti dalla stessa parte, per effetto dell'interazione con gli anioni perclorato. Anche in questo caso il funzionale B3LYP in alcuni casi fornisce valori leggermente più grandi rispetto agli altri funzionali e ai dati cristallografici (Tabella 2.4). M06 e PBE1PBE invece sono molto coerenti coi valori sperimentali, e non risentono molto della variazione di base.

Come metodi di calcolo più appropriati abbiamo selezionato il funzionale di Truhlar M06 [15] e il funzionale ibrido B3LYP, entrambi con le basi 6-311+G(d,p) o cc-PVTZ. La scelta di utilizzare il funzionale M06, viene anche dal fatto che fa parte di una classe recente di funzionali metaibridi; quindi si aggiunge anche l'interesse di esplorare in dettaglio le performance di questo approccio.

2.3 Analisi degli orbitali di frontiera

Con l'applicazione GaussSum, che permette di quantificare il contributo agli orbitali molecolari dei frammenti di interesse, abbiamo ricavato la composizione degli orbitali di frontiera. Questa analisi è stata effettuata sui risultati ottenuti coi funzionali M06 e PBE1PBE, entrambi con i set di base cc-PVTZ e 6-311+G(d,p), questo per confrontare due funzionali i cui risultati sono maggiormente diversi.

Si è deciso di dividere i leganti in due gruppi di atomi, uno costituito dagli atomi di C e H (CH), l'altro dagli atomi di N. In Tabella 2.5 sono riportati i contributi dei frammenti agli orbitali molecolari di frontiera dei leganti.

Tabella 2.5 Analisi degli orbitali di frontiera di L^1 , L^2 e L^3 .

MO	L^1		L^2		L^3	
	CH	N	CH	N	CH	N
M06/6-311+G(d,p)						
LUMO	86	14	100	0	93	7
HOMO	31	69	34	66	32	68
PBE1PBE/6-311+G(d,p)						
LUMO	100	0	100	0	79	21
HOMO	37	63	35	65	35	65
M06/cc-PVTZ						
LUMO	98	2	98	2	77	23
HOMO	35	65	34	66	37	63
PBE1PBE/cc-PVTZ						
LUMO	98	2	98	2	77	23
HOMO	35	65	33	67	37	63

In base ai risultati in Tabella 2.5 è evidente che l'HOMO è maggiormente localizzato sugli atomi di azoto, come atteso, essendo gli N gli atomi più elettronegativi del legante e attivi nella coordinazione dello ione metallico.

2.4 Complessi $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+$

I calcoli sui complessi di Cu^{I} sono stati fatti a livello M06/6-311+G(d,p), M06/cc-PVTZ, B3LYP/6-311+G(d,p), B3LYP/cc-PVTZ essendo questi i metodi che hanno dato i risultati migliori. Il set di base per il centro metallico è stato mantenuto identico a quello di C,H,N; le energie di HOMO e LUMO sono riportate in Tabella 2.6.

Tabella 2.6 Energie [kcal/mol] di HOMO e LUMO di $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^1]^+$, $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^2]^+$ e $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^3]^+$ con diverse combinazioni di funzionali e set di base.

M06/6-311+G(d,p)	$[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^1]^+$	$[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^2]^+$	$[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^3]^+$	M06/cc-PVTZ	$[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^1]^+$	$[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^2]^+$	$[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^3]^+$
HOMO	-208.8	-220.3	-206.8	HOMO	-207.5	-219.5	-205.0
LUMO	-90.5	-98.9	-101.3	LUMO	-82.6	-93.4	-98.0
$\Delta(\text{HOMO-LUMO})$	-118.3	-121.4	-105.6	$\Delta(\text{HOMO-LUMO})$	-124.8	-126.2	-107.0

B3LYP/6-311+G(d,p)	$[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^1]^+$	$[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^2]^+$	$[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^3]^+$	B3LYP/cc-PVTZ	$[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^1]^+$	$[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^2]^+$	$[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^3]^+$
HOMO	-193.1	-207.2	-194.0	HOMO	-192.8	-207.1	-193.0
LUMO	-80.2	-91.1	-103.8	LUMO	-79.0	-90.3	-102.3
$\Delta(\text{HOMO-LUMO})$	-112.9	-116.1	-90.2	$\Delta(\text{HOMO-LUMO})$	-113.8	-116.8	-90.7

Nei sistemi complessati con L^3 i $\Delta(\text{HOMO-LUMO})$ si abbassano in valore assoluto di più di 10 kcal/mol rispetto a quelli di L^1 e L^2 . Anche in questo caso le strutture ottimizzate sono state confrontate con i dati cristallografici, come mostrato nelle Tabelle 2.7, 2.8 e 2.9.

Tabella 2.7 Distanze e angoli di legame della molecola $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^1]^+$ ottimizzata, comparati ai dati cristallografici^a.

$[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^1]^+$		
<i>Funzionali</i>	M06/6-311+G(dp)	B3LYP/6-311+G(dp)
N-C	1.47	1.48
	1.456	1.456
N-Me	1.47	1.48
	1.486	1.486
C-C	1.53	1.54
	1.538	1.538
N(ap)-Cu	2.25	2.25
	2.200	2.200
N(eq)-Cu	2.12	2.18
	2.122	2.122
N(eq)-Cu	2.11	2.16
	2.121	2.121
N(eq)-Cu	2.16	2.22
	2.122	2.122
C-N-C	115	115
	114.13	114.13
N(ap)-Cu-N(eq)	85	85
	84.84	84.84
N-Cu-N	119	118
	119.21	119.21
<i>Funzionali</i>	M06/ cc-PVTZ	B3LYP/ cc-PVTZ
N-C	1.46	1.47
	1.456	1.456
N-Me	1.47	1.48
	1.486	1.486
C-C	1.53	1.54
	1.538	1.538
N(ap)-Cu	2.25	2.25
	2.200	2.200
N(eq)-Cu	2.12	2.18
	2.122	2.122
N(eq)-Cu	2.11	2.17
	2.121	2.121
N(eq)-Cu	2.16	2.23
	2.122	2.122
C-N-C	115	115
	114.13	114.13
N(ap)-Cu-N(eq)	85	85
	84.84	84.84
N-Cu-N	119	118
	119.21	119.21

a: cif. 102297; ap = apicale; c: eq = equatoriale

Tabella 2.8 Distanze e angoli di legame della molecola $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^2]^+$ ottimizzata.

$[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^2]^+$			
<i>Funzionali</i>	M06/6-311+G(d,p)	B3LYP/6-311+G(d,p)	
N-C	1.46	1.48	
N-C(Me)	1.46	1.47	
N-Me	1.47	1.49	
N-Me	1.48	1.49	
C-C	1.52	1.54	
N(c)-Cu	2.29	2.33	
N(l)-Cu	1.98	2.02	
N(l)-Cu	1.98	2.02	
C-N(c)-C	117	116	
C-N-C(Me)	112	112	
N(c)-Cu-N(l)	88	88	
<i>Funzionali</i>	M06/ cc-PVTZ	B3LYP/ cc-PVTZ	
N-C	1.46	1.47	
N-C(Me)	1.46	1.47	
N-Me	1.47	1.48	
N-Me	1.47	1.49	
C-C	1.52	1.53	
N(c)-Cu	2.31	2.34	
N(l)-Cu	1.98	2.01	
N(l)-Cu	1.98	2.01	
C-N(c)-C	117	117	
C-N-C(Me)	112	112	
N(c)-Cu-N(l)	88	88	

c = centrale, l = laterale, Me = carbonio del metile

Tabella 2.9 Distanze e angoli di legame della molecola $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^3]^+$ ottimizzata, comparati ai dati cristallografici^a.

$[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^3]^+$		
<i>Funzionali</i>	M06/6-311+G(d,p)	B3LYP/6-311+G(d,p)
N-C	1.45	1.46
	1.453	1.453
C(pyr)-N(pyr)	1.34	1.35
	1.346	1.346
C-C pyr	1.51	1.52
	1.516	1.516
N(ap)-Cu	2.26	2.26
	2.440	2.440
N(eq)-Cu	2.05	2.06
	2.071	2.071
N(eq)-Cu	2.05	2.06
	2.102	2.102
N(eq)-Cu	2.05	2.06
	2.075	2.075
C-N-C	115	115
	114.3	114.3
C-C(pyr) – N(pyr)	118	118
	114.3	114.3
N(ap)-Cu-N(eq)	81	82
	75.4	75.4
N-Cu-N	118	118
	112.4	112.4
<i>Funzionali</i>	M06/ cc-PVTZ	B3LYP/ cc-PVTZ
N-C	1.45	1.46
	1.453	1.453
C(pyr)-N(pyr)	1.34	1.35
	1.346	1.346
C-C(pyr)	1.51	1.52
	1.516	1.516
N(ap)-Cu	2.26	2.26
	2.440	2.440
N(eq)-Cu	2.04	2.06
	2.071	2.071
N(eq)-Cu	2.04	2.06
	2.102	2.102
N(eq)-Cu	2.04	2.06
	2.075	2.075
C-N-C	116	115
	114.3	114.3
C-C(pyr) – N(pyr)	118	118
	114.3	114.3
N(ap)-Cu-N(eq)	81	82
	75.4	75.4
N-Cu-N	118	118
	112.4	112.4

a: cif. 649993.

Per il complesso $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{PMDETA}]^+$ non è stato possibile trovare un riferimento cristallografico poiché in tutti i casi il quarto sito di coordinazione era occupato da una molecola di solvente.

Per $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{Me}_6\text{TREN}]^+$ e $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+$ invece sia M06 che B3LYP forniscono risultati confrontabili con i dati sperimentali. L'utilizzo del set di base cc-PVTZ non porta a miglioramenti significativi, anzi, i risultati sono per lo più identici a quelli forniti dalla 6-311+G(d,p).

In tutti i complessi, l'utilizzo del funzionale B3LYP fornisce spesso distanze e angoli di legame più grandi sia di quelli dati da M06 che dei dati cristallografici: possiamo dire tuttavia che entrambi i funzionali sono potenzialmente validi.

2.5 Analisi degli orbitali di frontiera dei complessi di Cu^{I}

I frammenti scelti per l'analisi degli orbitali di frontiera dei complessi di Cu^{I} sono il centro metallico Cu e il legante.

Tabella 2.10 Analisi degli orbitali di frontiera di $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^1]^+$, $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^2]^+$, $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^3]^+$.

MO	$[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^1]^+$		$[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^2]^+$		$[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^3]^+$	
	Cu	Legante	Cu	Legante	Cu	Legante
M06/6-311+G(d,p)						
LUMO	100	0	78	22	0	100
HOMO	55	45	50	50	54	46
B3LYP/6-311+G(d,p)						
LUMO	100	0	98	2	2	98
HOMO	64	36	58	42	57	43
M06/CC-PVTZ						
LUMO	92	8	92	8	1	99
HOMO	59	41	50	50	60	40
B3LYP/CC-PVTZ						
LUMO	77	23	83	17	1	99
HOMO	68	32	57	43	66	34

Dai risultati in Tabella 2.10 si nota più che nelle analisi strutturali la differenza l'utilizzo di set di base e funzionali diversi. B3LYP tende a localizzare l'HOMO sul centro metallico, ancor di più se viene usata la base cc-PVTZ, invece M06 dà contributi più equilibrati tra centro metallico e legante, anche di 50 e 50 nel caso del PMDETA, ma tendenzialmente l'HOMO appare più concentrato sugli orbitali del metallo. Anche per M06 si osserva l'effetto del cambio di base, che tende a concentrare questo orbitale molecolare sul Cu. È interessante notare come in $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^3]^+$ il LUMO sia totalmente concentrato sugli orbitali del legante; questo è

dovuto al fatto che il TPMA possiede orbitali π^* a più bassa energia degli orbitali del metallo. Tenendo conto dei risultati e della performance è stato deciso di eseguire tutti i calcoli utilizzando il livello di teoria M06/6-311+G(d,p).

2.6 Studio computazionale di una reazione chimica

Ogni complesso e iniziatore, reagente o prodotto, scelto per lo studio della reazione di ATRP, elencato nel paragrafo 1.8, è stato ottimizzato in vuoto, partendo dalla struttura a raggi X, se disponibili. È stato utilizzato l'algoritmo di Newton-Raphson [20], con criteri accurati per la convergenza (Figura 2.5).

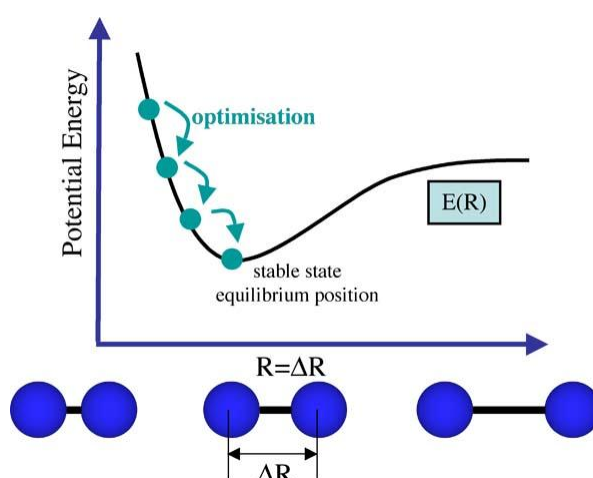


Fig. 2.5 Raffigurazione del processo di ottimizzazione di geometria.

La struttura a convergenza corrisponde ad un minimo di energia, relativo o assoluto, sulla superficie di energia potenziale del sistema (PES). Mediante ottimizzazione si possono pertanto ricavare le strutture di reagenti e prodotti di reazione.

I minimi locali sono poi stati verificati con un calcolo delle frequenze vibrazionali. Queste frequenze devono essere tutte positive. Inoltre il calcolo delle frequenze fornisce anche i parametri termodinamici a 298 K e 1 atm, in particolare:

Energia corretta al punto zero

$$E_0 = E_{elec} + ZPE^*$$

Energia termica

$$E = E_0 + E_{vib} + E_{rot} + E_{trans}$$

Entalpia

$$H = E + RT$$

Energia libera di Gibbs

$$G = H - TS$$

*ZPE è un termine che corregge l'energia per lo stato $v = 0$.

Il confronto energetico tra i diversi complessi viene normalmente fatto sulla base della loro energia elettronica.

Successivamente nei calcoli è stato introdotto l'effetto del solvente. Questo viene fatto tradizionalmente o mediante l'introduzione di molecole di solvente discrete nel sistema, oppure considerando il solvente come un mezzo dielettrico continuo [20].

In questo lavoro abbiamo considerato il solvente come un continuo; sui sistemi più interessanti abbiamo successivamente aggiunto un numero limitato di molecole discrete per esaminare le interazioni specifiche col complesso.

Il solvente viene introdotto con un calcolo di *single point* sulla molecola in esame. Un *single point* è semplicemente il calcolo dell'energia del sistema riferendosi alla struttura ottenuta dal rilassamento in vuoto. Il sistema viene pertanto posto in una cavità all'interno di un dielettrico continuo, e ne viene calcolata l'energia mantenendo invariata la geometria. La forma della superficie di energia potenziale del sistema in questo tipo di calcolo in genere non cambia, perché non si considera alcun rilassamento, ma viene traslata a valori più bassi di energia rispetto a quella in vuoto, per effetto del dielettrico sull'energia elettronica, come si vede in Figura 2.6.

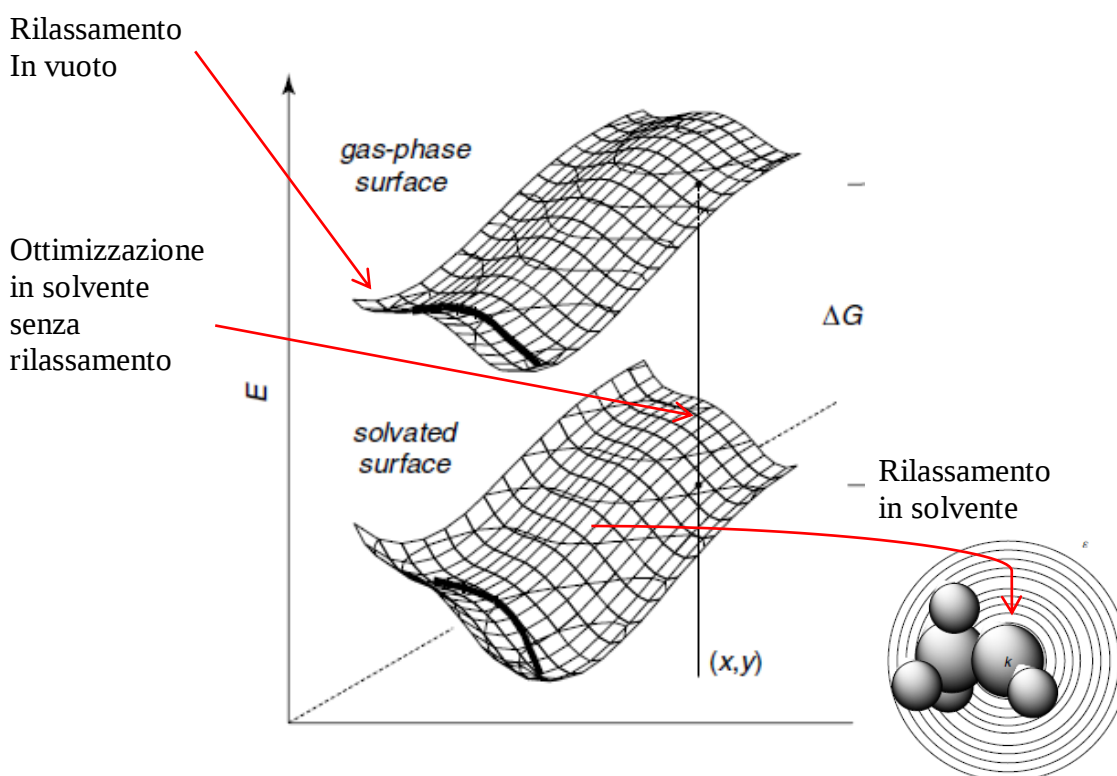


Fig. 2.6 Esempio grafico di ciò che accade in un calcolo in solvente [20].

Altrimenti si può eseguire anche il rilassamento in solvente, effettuando un calcolo di ottimizzazione di geometria del sistema posto nel dielettrico continuo. In questo caso sia l'energia che la struttura risentiranno del solvente; quindi la superficie di energia potenziale sarà generalmente diversa da quella in vuoto e ad energia più bassa (Figura 2.6).

CAPITOLO 3

Complessi, iniziatori e studio della reazione

3.1 Complessi di Cu^{I} e Cu^{II} rilassati in vuoto

Analizzeremo adesso tutte le varie specie scelte per lo studio delle 18 reazioni proposte nello Schema 1.5, partendo dai complessi metallici e concludendo con gli iniziatori organici. Vengono presentate in figura 3.1, 3.2, 3.3 le strutture dei complessi di Cu^{I} e Cu^{II} con i leganti scelti (Me_6TREN , PMDETA e TPMA). I valori di distanze e angoli di legame, riferiti alle molecole rilassate in vuoto usando M06/6-311+G(d,p), sono riportati nelle tabelle 2.7, 2.8 e 2.9.

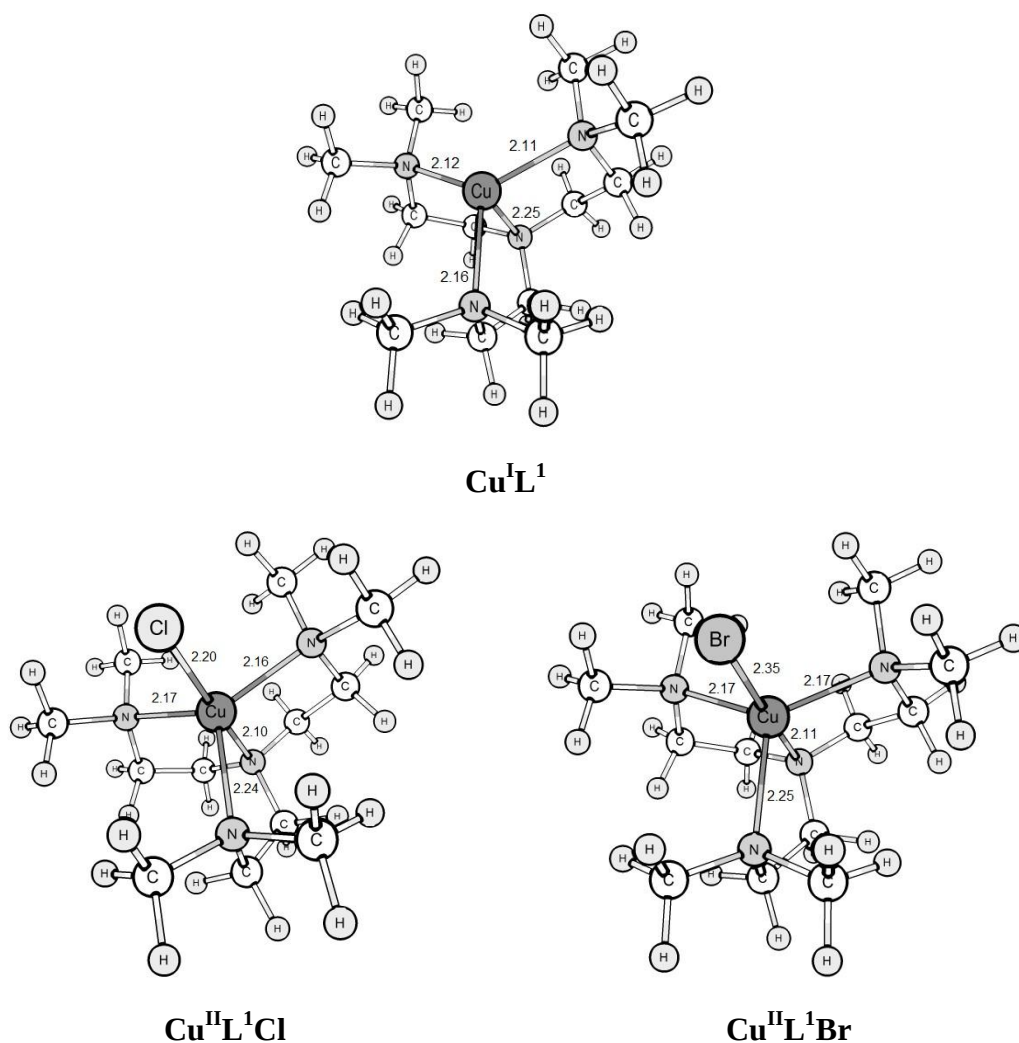


Fig. 3.1 Strutture rilassate in vuoto dei complessi $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^1]^+$ e $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{X})\text{L}^1]^+$; livello di teoria: M06/6-311+G(d,p).

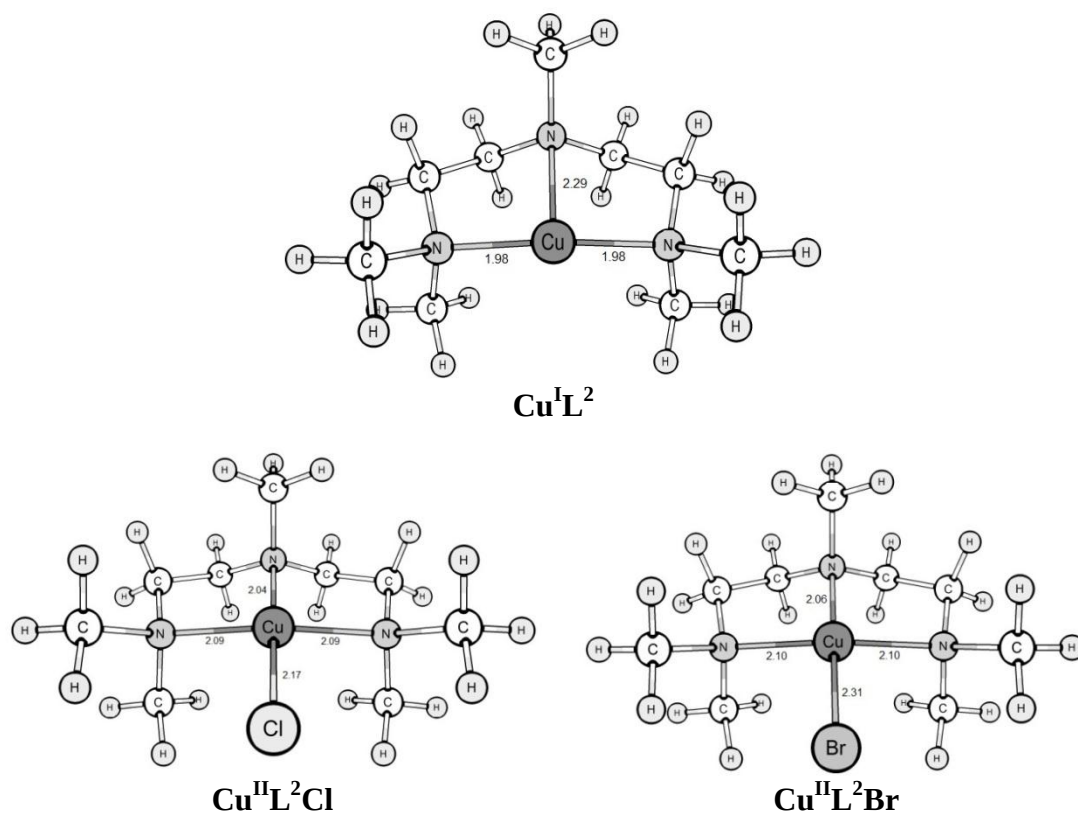


Fig. 3.2 Strutture rilassate in vuoto dei complessi $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^2]^+$ e $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{X})\text{L}^2]^+$; livello di teoria: M06/6-311+G(d,p).

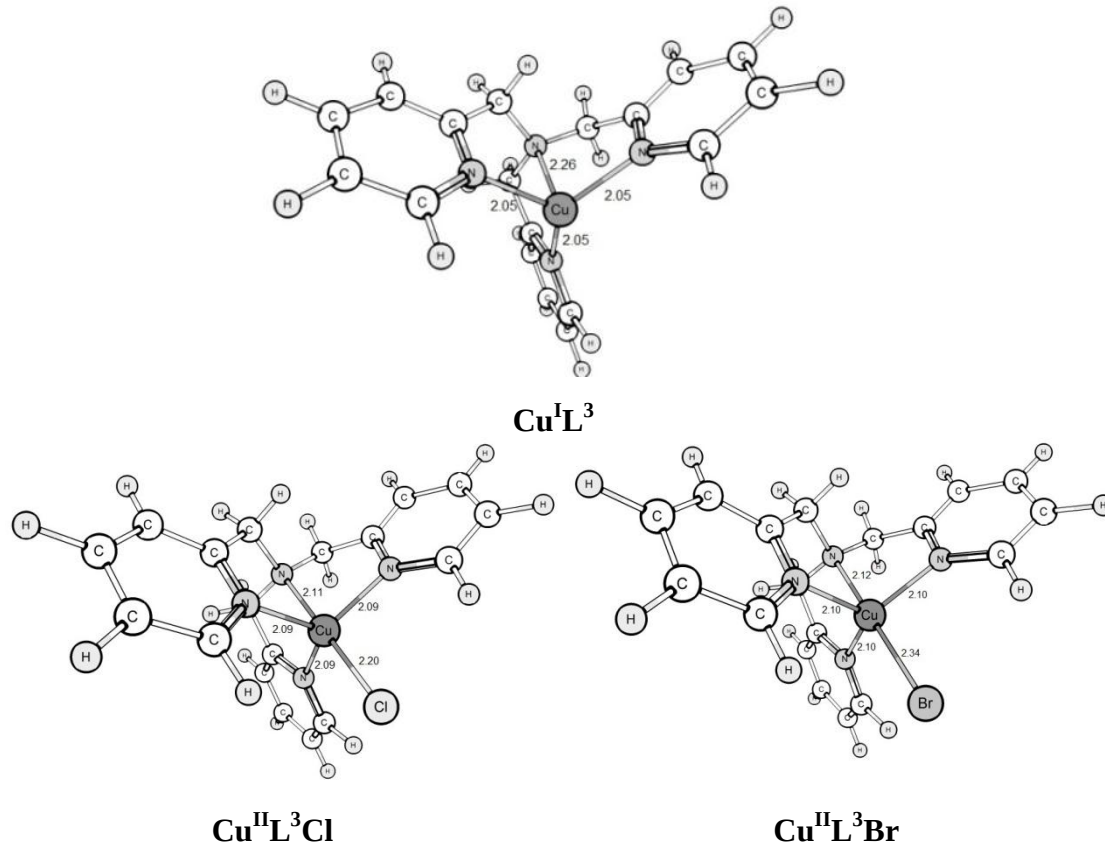
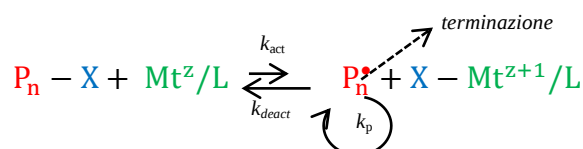


Fig. 3.3 Strutture rilassate in vuoto dei complessi $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^3]^+$ e $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{X})\text{L}^3]^+$; livello di teoria: M06/6-311+G(d,p)

Nei complessi $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^{\text{n}}]^+$ e $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}^{\text{n}}\text{X}]^+$ L^{n} è uno dei leganti scelti (Me_6TREN (1), PMDETA (2), o TPMA (3)) e X è uno ione alogenuro (Cl^- o Br^-), come mostrato nelle 18 reazioni in tabella 1.5.

Nella reazione tra Cu^{I} e RX (schema 3.1), la carica totale del complesso resta invariata nella reazione di ossidoriduzione; ciò che cambia è la molteplicità di spin del complesso. Considerando il rame, a seguito del trasferimento elettronico si ha il passaggio da una configurazione elettronica d^{10} a una d^9 , che porta il complesso da uno stato fondamentale di singoletto a uno di doppietto. A ciò si accompagna la formazione del legame rame-alogenuro, che implica la rottura simultanea del legame R-X dell'iniziatore, dal quale si genera a sua volta il frammento radicalico, anch'esso in stato fondamentale di doppietto, che inizierà la polimerizzazione.

Schema 3.1 Meccanismo generale di ATRP.



Nelle Tabelle 3.1, 3.2, 3.3, vengono riportate le distanze e gli angoli di legame per i complessi di Cu^{I} e Cu^{II} rilassati in vuoto.

Tabella 3.1 Distanze e angoli di legame significativi dei complessi di Cu^{I} e Cu^{II} con $\text{Me}_6\text{TREN}^{\text{a}}$

	$\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^1$	$\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}^1\text{Cl}$	$\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}^1\text{Br}$
N-C	1.47	1.49	1.48
N-C(Me)	1.47	1.47	1.47
C-C	1.53	1.52	1.51
N (ap)-Cu	2.25	2.10	2.11
N(eq)-Cu	2.12	2.17	2.17
N'(eq)-Cu	2.11	2.24	2.25
N''(eq)-Cu	2.16	2.16	2.17
Cu-Cl	/	2.20	2.35
C-N-C	115	112	112
N(ap)-Cu-N	85	84	84
N-Cu-N'	115	108	108
N'-Cu-N''	124	131	131
N''-Cu-N	119	118	118
N(ap)-Cu-Cl	/	179	179

a: eq = equatoriale, ap = apicale, C(Me) = carbonio metilico.

Tabella 3.2 Distanze e angoli di legame significativi dei complessi di Cu^I e Cu^{II} con PMDETA^a

	Cu ^I L ²	Cu ^{II} L ² Cl	Cu ^{II} L ² Br
N-C	1.46	1.48	1.48
N-C(Me)	1.46	1.47	1.47
C-C	1.52	1.51	1.51
N(c)-Cu	2.29	2.04	2.06
N(l)-Cu	1.98	2.09	2.10
N(l)-Cu	1.98	2.09	2.10
Cu-Cl	/	2.17	2.31
C-N(c)-C	112	111	111
N(c)-Cu-N(l)	88	85	85
N(l)-Cu-N'(l)	163	159	157
N(c)-Cu-Cl	/	173	170
N(l)-Cu-Cl	/	96	97

a: c = centrale, l = laterale.

Tabella 3.3 Distanze e angoli di legame significativi dei complessi di Cu^I e Cu^{II} con TPMA^a

	Cu ^I L ³	Cu ^{II} L ³ Cl	Cu ^{II} L ³ Br
N-C	1.45	1.47	1.47
C(pyr)-N(eq)	1.34	1.34	1.34
C-C pyr	1.51	1.50	1.38
N(ap)-Cu	2.26	2.11	2.12
N(eq)-Cu	2.05	2.09	2.10
N'(eq)-Cu	2.05	2.09	2.10
N''(eq)-Cu	2.05	2.09	2.10
Cu-Cl	/	2.20	2.34
C-N-C	115	112	112
C-C(pyr)-N(eq)	118	115	116
C-C(pyr)-C(pyr)	121	123	122
N(ap)-Cu-N(eq)	81	80	80
N(eq)-Cu-N(eq)	118	117	117
N(ap)-Cu-Cl	/	180	180
N(eq)-Cu-Cl	/	100	100

a: eq = equatoriale, ap = apicale, pyr = anello piridinico.

È possibile apprezzare l'effetto che hanno la variazione dello stato di ossidazione del rame e la formazione del nuovo legame Cu-X sulle distanze e sugli angoli della struttura del complesso. È tuttavia utile fare un confronto fra complessi con leganti aventi lo stesso numero di atomi donatori.

Me₆TREN e TPMA differiscono per la natura degli azoti in posizione equatoriale: quelli di natura piridinica sembrano formare un legame più forte di quelli di natura amminica, essendo la distanza Cu-N più piccola. Entrambi i leganti danno donazione di tipo σ al metallo, il quale può a sua volta dare retrodonazione.

Gli azoti amminici sono sprovvisti di orbitali di simmetria π capaci di accettare la densità elettronica del metallo, invece la piridina ne possiede, grazie al suo sistema aromatico. Tuttavia nel complesso non si realizza una buona sovrapposizione degli orbitali d pieni del metallo col sistema π di antilegame vuoto dell'anello. Se fosse presente retrodonazione si osserverebbero variazioni significative nelle distanze di legame del sistema piridinico, cosa che non si osserva (Fig. 3.4)

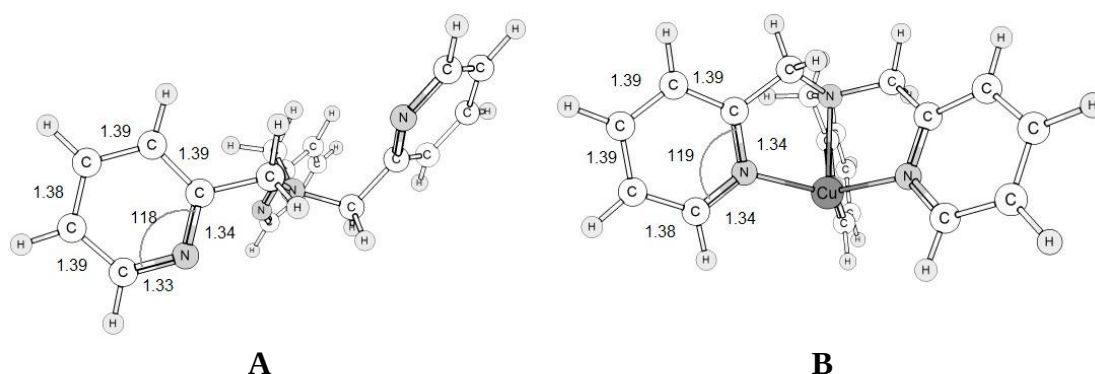


Fig.3.4 Strutture del legante TPMA (A) e del complesso [Cu^ITPMA]⁺ (B) rilassate in vuoto; livello di teoria: M06/6-311+G(d,p).

Un altro approccio per capire se ci sia retrodonazione sul legante TPMA si basa sull'analisi delle frequenze vibrazionali derivanti dai calcoli. Prendendo in esame un moto vibrazionale localizzato sull'anello piridinico e mettendolo a confronto per la specie [Cu^ITPMA]⁺, [Cu^{II}(Br)TPMA]⁺ e una nuova specie, [Cu^ITPMA(MeCN)]⁺, in cui l'acetonitrile è coordinato σ al centro metallico, si può quantificare l'effetto della coordinazione col centro metallico.

Tabella 3.4 Numeri d'onda dei moti vibrazionali calcolati, localizzati sull'anello piridinico.

	$\nu[\text{cm}^{-1}]$	$\nu[\text{cm}^{-1}]$	$\nu[\text{cm}^{-1}]$
[Cu ^I TPMA] ⁺	1654	1654	1655
[Cu ^I TPMA(MeCN)] ⁺	1652	1652	1653
[Cu ^{II} (Br)TPMA] ⁺	1656	1656	1657

I moti vibrazionali considerati sono deformazioni che coinvolgono tutto l'anello piridinico, in particolare lo stretching C=C. La coordinazione del legante col centro metallico è data dalla donazione degli elettroni di non legame localizzati sull'azoto al centro metallico. Il fatto che questi elettroni vengano condivisi col metallo, non dovrebbe influenzare considerevolmente la deformazione dell'anello, perché, pur essendo in parte delocalizzati sul sistema π , la loro natura è di non legame. Invece si osserva che la coordinazione di una molecola di acetonitrile al centro metallico di Cu^{I} sposta i numeri d'onda del moto vibrazionale a valori più bassi; anche se di poco, di conseguenza l'energia di legame carbonio-carbonio è diminuita. Questo è dovuto all'aumento di densità elettronica sul rame, dato dalla donazione del CN, che comporta un lieve aumento dell'effetto di retrodonazione dal metallo all'anello piridinico. Nel complesso di Cu^{II} invece i numeri d'onda di quei moti vibrazionali sono pressoché invariati o aumentano leggermente, perché il centro metallico, carico +2, ha meno densità elettronica a disposizione. Inoltre la densità elettronica è fortemente localizzata sull'alogenuro e di conseguenza l'effetto di retrodonazione è quasi del tutto assente [21].

La differenza tra i due leganti risiede anche nella capacità σ donatrice degli atomi di azoto. Tutte le ammine alifatiche (primarie, secondarie, terziarie) hanno all'incirca la stessa basicità, $\text{p}K_{\text{b}} = 3\text{-}4$, e sono leggermente più forti dell'ammoniaca, grazie alla presenza dei metili. Le ammine aromatiche e quelle eterocicliche aromatiche (piridina) sono basi considerevolmente più deboli, $\text{p}K_{\text{b}} = 7\text{-}8$, a causa dell'interazione della coppia di elettroni di non legame dell'azoto con il sistema π [22]. Vengono mostrati a titolo esemplificativo gli orbitali HOMO della piridina e della dimetilammina (Fig.3.5).

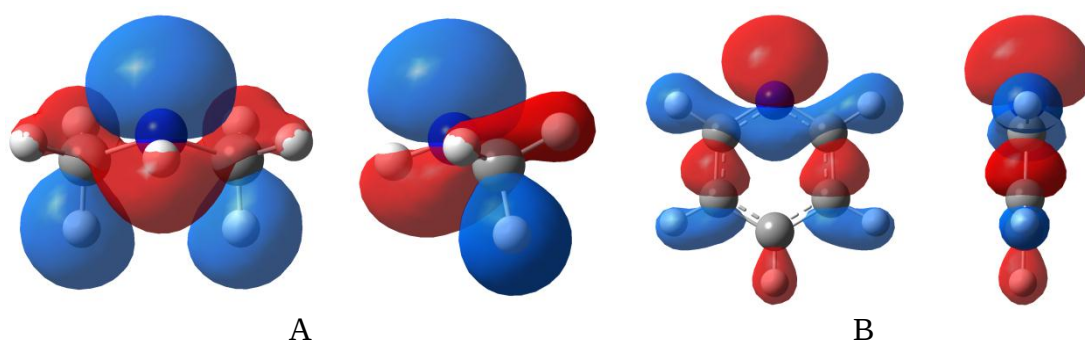


Fig. 3.5 HOMO della dimetil ammina (A) e della piridina (Ba) rilassate in vuoto; livello di teoria: M06/6-311+G(d,p); le due orientazioni dello stesso MO differiscono per un angolo di 90° .

Un altro aspetto di cui bisogna tener conto è l'ingombro sterico che generano i gruppi legati all'atomo donatore (azoto). La repulsione tra metili vicini potrebbe giustificare il fatto che la distanza di legame Cu-N risulta maggiore per gli azoti amminici che per quelli piridinici. L'anello della piridina è sicuramente più ingombrante verso l'esterno di quanto non lo siano i gruppi metilici, ma presenta pochissimo ingombro laterale, di conseguenza l'effetto sterico sarà limitato.

Per tutti i leganti, la distanza N-Cu dell'azoto centrale (o apicale) è maggiore che per gli altri denti del legante (gli azoti equatoriali/laterali). Questo è dovuto sia al maggiore ingombro sterico presente attorno a quell'atomo donatore, sia al fatto che generalmente il Cu^{I} dà complessi tetraedrici, ma la struttura del legante impedisce questa geometria, con conseguente distorsione del complesso.

Per quanto riguarda i complessi di Cu^{II} , le distanze di legame Cu-X aumentano passando da Cl a Br, come atteso. Questo legame aggiuntivo e l'ossidazione del rame però fanno cambiare la geometria rispetto a quella del complesso di partenza. Sia i complessi con Me_6TREN che con TPMA passano a una struttura pentacoordinata bpiramide trigonale distorta; il legame Cu-N con l'azoto apicale in entrambi i casi si accorcia notevolmente e si allungano invece i legami equatoriali sul piano della bpiramide. Nel confronto tra $\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}^1\text{Cl}$ e $\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}^1\text{Br}$ si nota una disomogeneità nelle distanze di legame tra metallo e azoti equatoriali: in particolare uno dei 'denti' risulta leggermente più distante degli altri due. Questo si osserva anche nei complessi di Cu^{I} con Me_6TREN , anche se in maniera meno marcata. Questo è da ricercarsi in parte nella sovrapposizione tra orbitali d del metallo e orbitali di frontiera dell'azoto. Inoltre l'ingombro sterico dei metili sembra avere un ruolo fondamentale. Come si vede in Figura 3.6, uno dei denti è costretto a piegarsi per permettere la coordinazione, e questo influenza fortemente la distanza di legame Cu-N. Nel complesso col TPMA invece c'è uniformità nelle distanze di legame, dato il minor ingombro sterico attorno agli azoti (Figura 3.7) e l'equivalenza dei denti del legante.

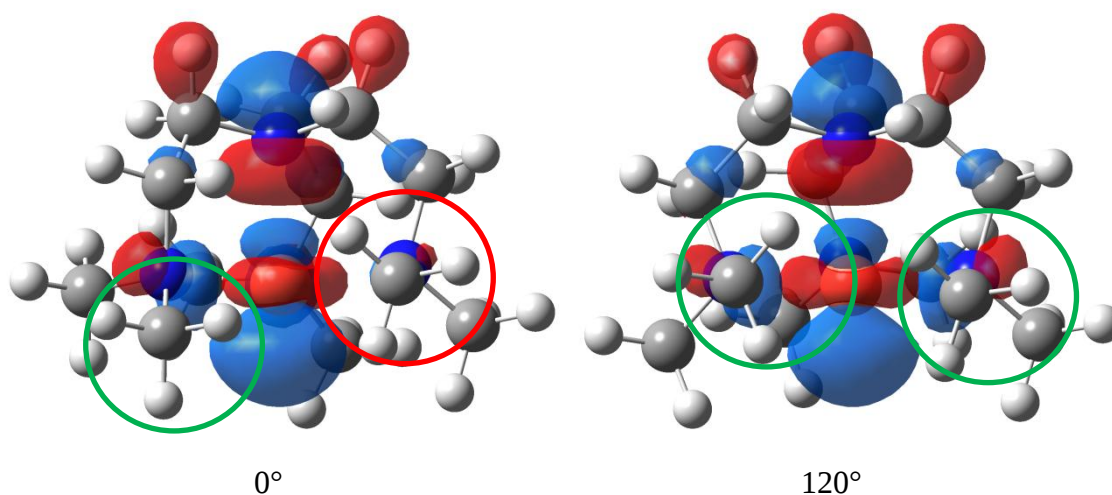


Fig. 3.6 HOMO $\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^1$ in vuoto visto da diverse angolazioni, livello di teoria: M06/6-311+G(d,p)

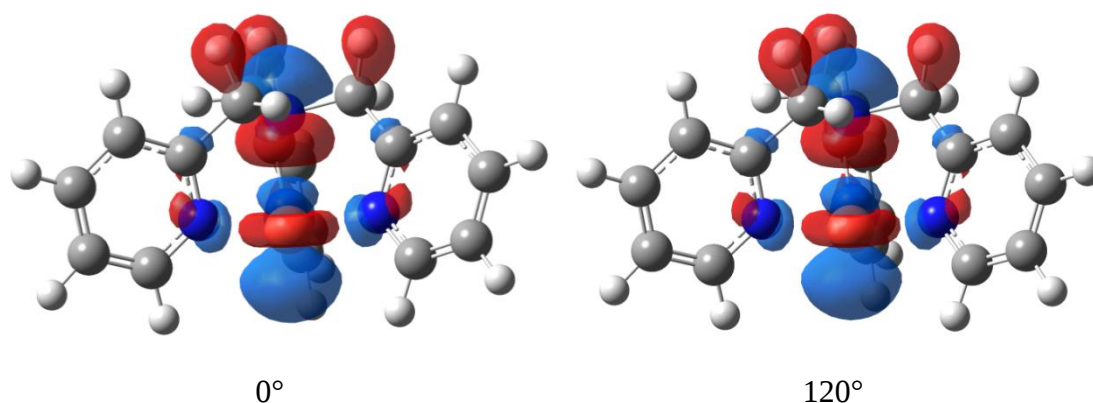
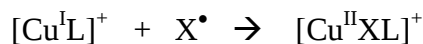


Fig. 3.7 HOMO $\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^3$ in vuoto visto da diverse angolazioni, livello di teoria: M06/6-311+G(d,p)

Per quanto riguarda il complesso con il legante PMDETA, le distanze di legame Cu-X sono leggermente più corte che negli altri due casi a causa dell'insaturazione nella coordinazione del metallo. Anche con questo legante, nel complesso di Cu^{I} la distanza metallo-azoto centrale è più lunga dei due laterali, e come nei casi precedenti, con l'ossidazione del metallo, questo legame si accorcia considerevolmente. L'analisi dei complessi con PMDETA verrà ripresa nel Capitolo 6, considerando anche la coordinazione del solvente che saturerà la vacanza coordinativa.

3.2 Ossidazione del Cu^I

Considerando la reazione di ossidazione di Cu^I:



è stata calcolata l'energia libera di reazione, (differenza fra l'energia del prodotto e la somma delle energie dei reagenti), e i valori ottenuti per i tre leganti e i due alogeni sono elencati in Tabella 3.5.

Tabella 3.5 ΔG [kcal/mol] e costante di equilibrio di reazione di ossidoriduzione in vuoto e in solvente

Reazione	Vuoto		MeCN ^a		DMSO	
	ΔG_r	logK	ΔG_r	logK	ΔG_r	logK
$\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^1 + \text{Cl}^\bullet \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}\text{L}^1\text{Cl}$	-61.6	45.6	-68.0	50.4 (44.11)	-67.8	50.2
$\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^1 + \text{Br}^\bullet \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}\text{L}^1\text{Br}$	-47.7	35.3	-52.2	38.6 (33.56)	-52.2	38.7
$\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^2 + \text{Cl}^\bullet \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}\text{L}^2\text{Cl}$	-59.4	44.0	-66.6	49.4	-66.8	49.4
$\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^2 + \text{Br}^\bullet \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}\text{L}^2\text{Br}$	-46.0	34.1	-50.8	37.6 (30.26)	-50.9	37.7
$\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^3 + \text{Cl}^\bullet \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}\text{L}^3\text{Cl}$	-58.7	43.5	-65.8	48.7 (41.92)	-65.5	48.5
$\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^3 + \text{Br}^\bullet \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}\text{L}^3\text{Br}$	-45.2	33.4	-50.3	37.2 (32.36)	-50.4	37.3

a: i valori tra parentesi sono presi da [12].

L'energia di reazione associata alla formazione del legame Cu-Cl è maggiore di quella associata alla formazione del legame Cu-Br, essendo la costante di alogenofilicità più grande per cloruro che per bromuro [12]. Un dato molto interessante è che rilassando le strutture in MeCN o in DMSO si ha una significativa variazione di ΔG_r , ma non si manifesta alcun effetto solvente; la variazione del dielettrico sembra non essere responsabile, almeno in questa parte della reazione, della grande differenza di attività che si riscontra sperimentalmente tra i due solventi. Confrontando i valori di logK ottenuti in silico con quelli sperimentali [12], ci si stupisce del fatto che il calcolo in solvente sovrastimi la stabilizzazione portata dall'ossidazione del rame e dalla formazione del legame Cu-Br, e che i dati sperimentali si avvicinino molto di più ai valori dei calcoli in vuoto. La differenza con il dato sperimentale è pressoché costante in tutte le reazioni, circa 5 kcal/mol per i bromuri e 6-7 kcal/mol per i cloruri. Per il legante PMDETA invece è leggermente maggiore, quasi 8 kcal/mol, tuttavia in questo caso bisogna ricordare che il centro metallico è coordinativamente insaturo, quindi è lecito aspettarsi valori di ΔG_r più negativi. Probabilmente la causa di questa discordanza è data dal fatto che nei sistemi esaminati non si tiene conto delle sfere di solvatazione, di conseguenza, delle interazioni complesso/solvente e ione/solvente che possono incidere sui valori di ΔG_r .

3.3 Iniziatori rilassati nel vuoto

Il secondo reagente utilizzato nel processo ATRP è l'iniziatore organico. La lista degli iniziatori studiati sperimentalmente in ATRP è piuttosto lunga, come mostrato in Figura 1.4. Gli alogenuri organici studiati in questo lavoro sono sei, tre cloruri e tre bromuri con tre diversi residui organici (Figura 3.8): metil 2-alopropionato (alo = Cl,Br), etil α -aloisobutirrato e alogenuro allilico, descritti nel paragrafo 1.8. Sono stati scelti in base alla loro grande attività (metil 2-alopropionato, etil α -aloisobutirrato) [12], mentre l'alogenuro allilico non è molto usato come iniziatore pur essendo molto attivo. Anche gli iniziatori sono stati inizialmente rilassati in vuoto (Figura 3.8).

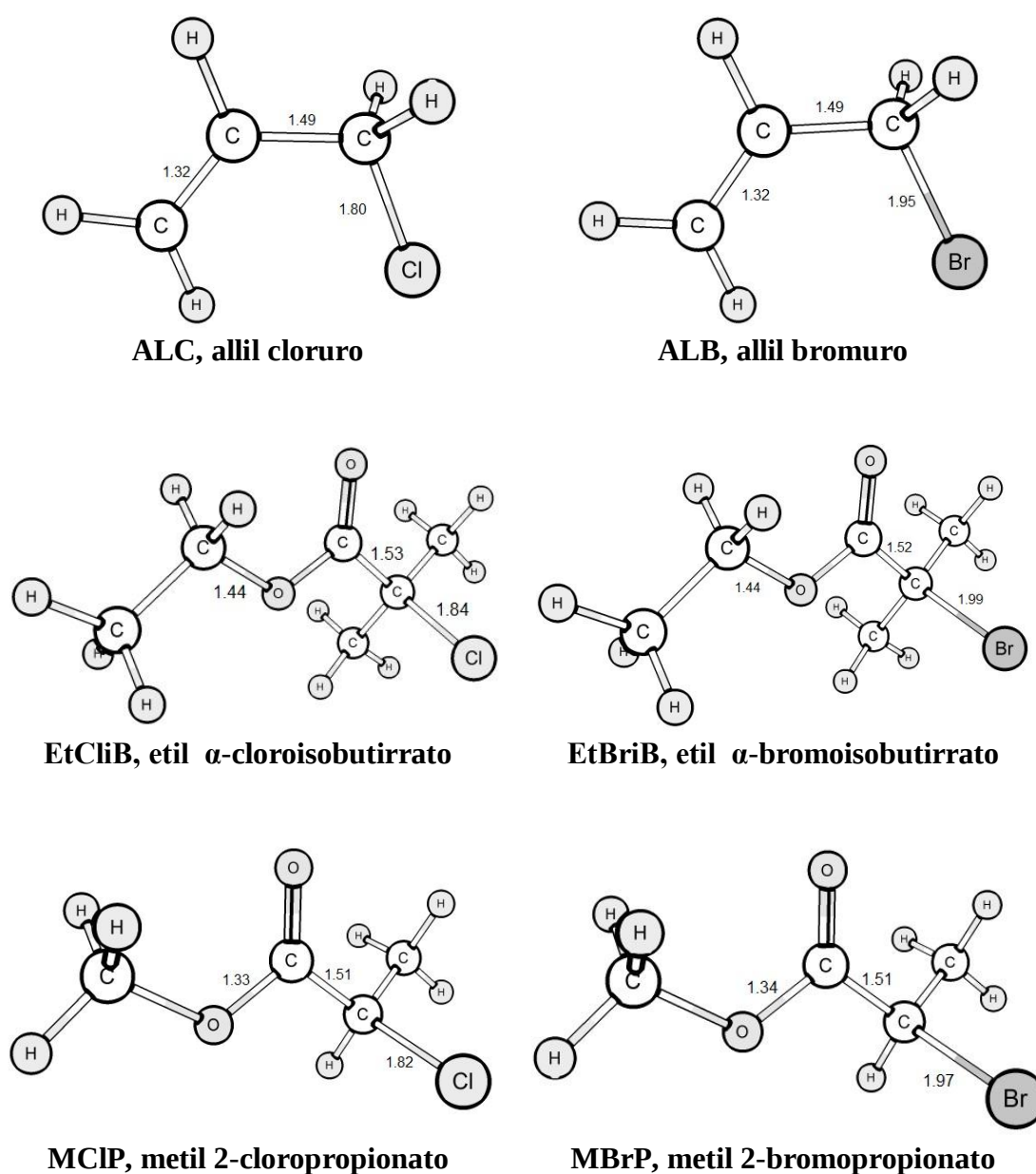


Fig. 3.8 Iniziatori organici, rilassati in vuoto; livello di teoria: M06/6-311+G(d,p).

Le strutture degli iniziatori esterei presentano analogie; in particolare, l'alogeno si protende fuori dal piano su cui giace lo scheletro organico. Questa peculiarità geometrica facilita la reazione dell'iniziatore con il rame, minimizzando gli effetti sterici.

Nel caso dell'alogenuro allilico invece l'alogeno giace nel piano molecolare; ciò è probabilmente dovuto a un effetto stabilizzante dato dal riarrangiamento sigmatropico tra il bromo (o il cloro) e olefina (Figura 3.9), che favorisce questa conformazione molecolare rispetto a una piegata. Tuttavia questa conformazione non sembra favorire la reattività dell'iniziatore.

In generale, il ruolo del legante e in particolare dei gruppi coordinati all'atomo donatore (azoto), dovrebbe essere anche quello di creare un ingombro sterico opportuno attorno allo ione Cu da permettere l'interazione solo con l'alogeno, impedendo quelle competitive.

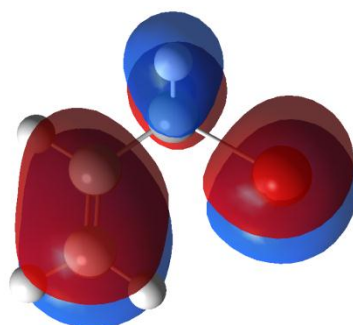
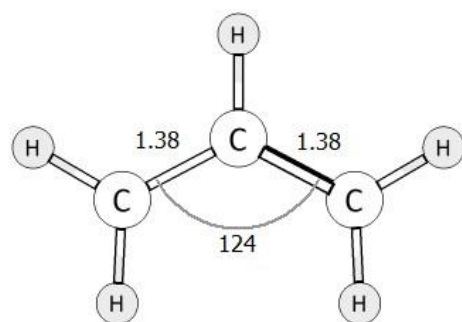


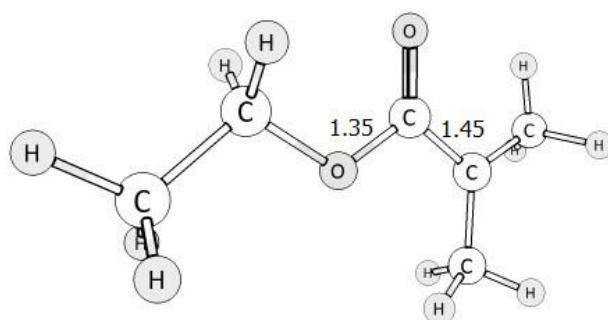
Figura 3.9 HOMO della molecola ALB rilassata nel vuoto; livello di teoria: M06/6-311+G(d,p).

3.4 Radicali organici rilassati nel vuoto

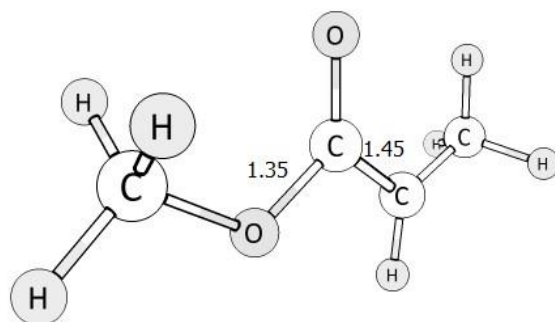
Infine sono state calcolate le strutture rilassate in vuoto dei frammenti radicalici (Fig.3.10) derivanti dalla rottura omolitica del legame R-X. Il radicale allile converge con una perfetta simmetria C_{2v} . Invece metil propionato (C_s) ed etil isobutirrato (C_1), sono distorti, e il carbonio carbossilico, il carbonio metilico, ed il protone (per MP $\bullet$) o il secondo carbonio metilico (per EtIB $\bullet$) si trovano sullo stesso piano. Il radicale è più stabilizzato sul carbonio terziario (EtIB $\bullet$) che su quello secondario (MP $\bullet$), come provato dalla diversa attività [12].



Al•, radicale allilico



EtiB•, radicale etil isobutirrato



MP•, radicale metil propionato

Fig. 3.10 Frammenti radicalici degli iniziatori organici, rilassati in vuoto; livello di teoria: M06/6-311+G(d,p).

3.5 Rottura omolitica del legame R-X

Sono state calcolate le energie di rottura omolitica del legame R-X:



Tabella 3.6 ΔE_r e ΔG_r [kcal/mol] e costanti di equilibrio di reazione della rottura omolitica del legame R-X in vuoto e in solvente

Reazione	Vuoto		MeCN ^a		DMSO ^a	
	ΔE_r (ΔG_r)		ΔG_r ^b	logK ^c	ΔG_r	logK
ALC $\rightarrow$ AL [•] + Cl [•]	91.9 69.4 (67.7)		69.9	-51.8	69.9	-51.8
ALB $\rightarrow$ AL [•] + Br [•]	77.7 55.3 (54.7)		55.6	-41.1	55.6	-41.1
EtClIB $\rightarrow$ EtIB [•] + Cl [•]	83.7 72.9 (69.0)	72.5	72.4 (64.37)	-53.6 (-47.75)	72.4	-53.6
EtBrIB $\rightarrow$ EtIB [•] + Br [•]	68.6 58.2 (55.2)	57.6	57.5 (50.36)	-42.6 (-37.38)	57.6	57.5 -42.6
MCIP $\rightarrow$ MP [•] + Cl [•]	83.9 74.3 (71.9)	74	(66.33)	-54.8 (-49.19)	74	-54.8
MBrP $\rightarrow$ MP [•] + Br [•]	69.7 60.4 (59.1)	60	(52.59)	-44.4 (-39.02)	60	-44.4

a: SP in solvente (da specie rilassate in vuoto); b: valori presi da [12]; c: valori presi da [5].

Le energie riportate in Tabella 3.6 sono state ottenute senza rilassare il frammento organico prodotto (in rosso), quindi mantenendo la sua struttura originaria nella molecola R-X. In grassetto invece sono riportati i valori ottenuti dopo rilassamento della struttura, sia in vuoto che in solvente per pochi casi; infine in corsivo sono mostrati dati di letteratura. Abbiamo voluto evidenziare il confronto tra specie rilassate e non rilassate in vuoto, in modo da sottolineare l'importanza del rilassamento in questo tipo di calcoli e come anche lievi modificazioni strutturali possano incidere fortemente sull'energia elettronica del sistema in esame.

L'effetto del rilassamento, come prevedibile, è quello di abbassare le energie di rottura del legame, poiché c'è un contributo di stabilizzazione della specie radicalica organica dovuta al riarrangiamento della struttura. Gli alogenuri allilici richiedono minor energia per la rottura del legame, essendo il radicale allilico particolarmente stabile grazie alla delocalizzazione del doppio legame. I bromuri richiedono minor energia dei cloruri per la rottura del legame, ma anche questo risultato è atteso, in quanto la forza del legame C-X diminuisce scendendo lungo il gruppo. I *single point* (SP) in acetonitrile e DMSO derivanti dalle strutture rilassate in vuoto non presentano alcuna differenza fra di loro, come in Tabella 3.5.

Anche in questo caso i valori di logK ottenuti in silico sovrastimano i risultati sperimentali, tuttavia l'eccesso è costante in tutti i casi (circa 5 kcal/mol).

Le differenze con i dati di letteratura [5], anch'essi ottenuti con metodi computazionali, sono imputabili al diverso metodo di calcolo.

3.6 Reazioni in vuoto e in solvente continuo

Il calcolo delle energie di tutte le specie presentate nei paragrafi precedenti è stato necessario al fine di ottenere tutte le specie presenti nella reazione di trasferimento di atomo (Schema 1.1). Una volta ottenuti tutti i possibili reagenti e prodotti delle 18 reazioni menzionati nello Schema 1.5, è stato possibile calcolare l'energia libera di Gibbs di reazione di ognuna di esse, aggiungendo le correzioni termodinamiche alle energie elettroniche. L'effetto del solvente come mezzo dielettrico continuo è stato infine valutato con calcoli *single point* per ogni specie chimica in ogni solvente scelto. Per la reazione di ATRP i solventi di maggiore interesse sono acetonitrile, il DMSO e acqua, le cui costanti dielettriche sono rispettivamente 35.7, 46.7 e 78.3. Tutti i valori di ΔG_r sono riportati in Tabella 3.9.

Tabella 3.7 ΔG_r [kcal/mol] delle reazioni in esame in vuoto e ottenuti da SP solvente.

<i>Reazioni</i>	Vuoto	MeCN		DMSO		H ₂ O	
	ΔG_r	ΔG_r	$\log K^a$	ΔG_r	$\log K$	ΔG_r	$\log K$
$\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^1 + \text{ALC} \rightleftharpoons \text{Cu}^{\text{II}}\text{L}^1\text{Cl} + \text{Al}^\bullet$	6.1	2.2	-1.6	2.1	-1.6	2.0	-1.5
$\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^1 + \text{ALB} \rightleftharpoons \text{Cu}^{\text{II}}\text{L}^1\text{Br} + \text{Al}^\bullet$	7.0	3.6	-2.7	3.6	-2.7	3.5	-2.6
$\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^1 + \text{EtCliB} \rightleftharpoons \text{Cu}^{\text{II}}\text{L}^1\text{Cl} + \text{EtiB}^\bullet$	7.4	4.7	-3.5 (-4.64)	4.6	-3.4	4.5	-3.4
$\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^1 + \text{EtBriB} \rightleftharpoons \text{Cu}^{\text{II}}\text{L}^1\text{Br} + \text{EtiB}^\bullet$	7.5	5.7	-4.2 (-3.82)	5.6	-4.1	5.5	-4.1
$\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^1 + \text{MClP} \rightleftharpoons \text{Cu}^{\text{II}}\text{L}^1\text{Cl} + \text{Mp}^\bullet$	10.3	6.2	-4.6 (-5.7)	6.1	-4.6	6.0	-4.5
$\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^1 + \text{MBrP} \rightleftharpoons \text{Cu}^{\text{II}}\text{L}^1\text{Br} + \text{Mp}^\bullet$	11.3	8.0	-6.0 (-5.54)	8.0	-5.9	7.8	-5.8
$\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^2 + \text{ALC} \rightleftharpoons \text{Cu}^{\text{II}}\text{L}^2\text{Cl} + \text{Al}^\bullet$	8.3	3.2	-2.4	3.1	-2.3	2.9	-2.2
$\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^2 + \text{ALB} \rightleftharpoons \text{Cu}^{\text{II}}\text{L}^2\text{Br} + \text{Al}^\bullet$	8.7	4.7	-3.5	4.6	-3.4	4.5	-3.3
$\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^2 + \text{EtCliB} \rightleftharpoons \text{Cu}^{\text{II}}\text{L}^2\text{Cl} + \text{EtiB}^\bullet$	9.5	5.7	-4.3	5.6	-4.2	5.5	-4.1
$\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^2 + \text{EtBriB} \rightleftharpoons \text{Cu}^{\text{II}}\text{L}^2\text{Br} + \text{EtiB}^\bullet$	9.2	6.7	-5.0 (-7.12)	6.6	-4.9	6.5	-4.8
$\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^2 + \text{MClP} \rightleftharpoons \text{Cu}^{\text{II}}\text{L}^2\text{Cl} + \text{Mp}^\bullet$	12.5	7.2	-5.4	7.1	-5.3	7.0	-5.2
$\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^2 + \text{MBrP} \rightleftharpoons \text{Cu}^{\text{II}}\text{L}^2\text{Br} + \text{Mp}^\bullet$	13.0	9.1	-6.7 (-8.4)	9.0	-6.7	8.8	-6.6
$\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^3 + \text{ALC} \rightleftharpoons \text{Cu}^{\text{II}}\text{L}^3\text{Cl} + \text{Al}^\bullet$	9.0	4.5	-3.3	4.4	-3.3	4.3	-3.2
$\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^3 + \text{ALB} \rightleftharpoons \text{Cu}^{\text{II}}\text{L}^3\text{Br} + \text{Al}^\bullet$	9.6	5.6	-4.2	5.5	-4.1	5.4	-4.0
$\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^3 + \text{EtCliB} \rightleftharpoons \text{Cu}^{\text{II}}\text{L}^3\text{Cl} + \text{EtiB}^\bullet$	10.2	7.0	-5.2 (-5.83)	7.0	-5.2	6.8	-5.1
$\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^3 + \text{EtBriB} \rightleftharpoons \text{Cu}^{\text{II}}\text{L}^3\text{Br} + \text{EtiB}^\bullet$	10.0	7.6	-5.7 (-5.02)	7.5	-5.6	7.4	-5.5
$\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^3 + \text{MClP} \rightleftharpoons \text{Cu}^{\text{II}}\text{L}^3\text{Cl} + \text{Mp}^\bullet$	13.2	8.5	-6.4 (-7.38)	8.5	-6.3	8.4	-6.2
$\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^3 + \text{MBrP} \rightleftharpoons \text{Cu}^{\text{II}}\text{L}^3\text{Br} + \text{Mp}^\bullet$	13.9	10.0	-7.4 (-6.49)	9.9	-7.4	9.8	-7.3

a: valori presi da [12].

Per tutte le reazioni i ΔG_r di reazione sono positivi, a indicare che non sono termodinamicamente favorite, come è stato dimostrato sperimentalmente [5]. Ciò è dovuto agli alti valori di ΔE_r e di ΔG_r della rottura omolitica dell'iniziatore. La forte non spontaneità della generazione della specie radicalica contrasta la formazione dei complessi, nei quali, l'ossidazione del Cu^{I} a Cu^{II} da parte di $\text{X}^\bullet$ è termodinamicamente favorita (Tabella 3.5). $\Delta G_r > 0$ implica inoltre che $k_{\text{act}} < k_{\text{deact}}$; quindi l'analisi termodinamica delle energie di reazione è in accordo con le evidenze sperimentali. Sono inoltre visibili dei trend abbastanza chiari al variare dei leganti, degli iniziatori e degli alogenuri. Me_6TREN appare come il legante termodinamicamente più attivo, come già provato [12]. Tuttavia c'è una discrepanza tra TPMA e PMDETA. Il TPMA dovrebbe essere meno attivo del Me_6TREN ma molto più attivo del PMDETA, questa incoerenza è dovuta al fatto che finora il complesso con PMDETA è sempre stato considerato tricoordinato. Verrà discussa in seguito l'interazione tra complesso di PMDETA e solvente, osservando che la non spontaneità della reazione aumenta (ΔG_r più positivi) in presenza di coordinazione esplicita del solvente, portando i trend in linea con i dati sperimentali [12]. La termodinamica degli iniziatori invece segue abbastanza bene i trend aspettati, infatti l'ordine di reattività, con riferimento a reazioni in MeCN a 22 °C con $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+$ [12], segue quest'ordine: $\text{ALB} < \text{EtBrIB} < \text{ALC} < \text{EtClIB} < \text{MBrP} < \text{MCIP}$. Questi andamenti sembrano essere direttamente correlati all'alogenuro a cui sono legati e alla stabilità della forma radicalica.

Aspetto molto rilevante è l'effetto del solvente. I risultati sperimentali provano che in DMSO la K_{ATRP} è di due ordini di grandezza più grande che in acetonitrile (K_{ATRP} di reazione di MBriB con $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Br}/\text{HMTETA}$: $2.71 \cdot 10^{-7}$ in DMSO; $7.49 \cdot 10^{-9}$ in MeCN [23]), in acqua ancora più grande che in DMSO [24]. Dai ΔG_r ottenuti è chiaro che questa tendenza non è osservata. Di conseguenza si può affermare che il contributo del solvente nella reazione non è legato solamente alla costante dielettrica, ma che c'è probabilmente anche un effetto dovuto a interazioni molecolari specifiche con il solvente.

Ciò che invece appare nettamente in contrasto con i dati sperimentali è che generalmente, reazioni in cui si usano iniziatori bromurati sono più attive di quelle con iniziatori clorurati [12]. Questa differenza può essere attribuita alla sovrastima dei ΔG_r di rottura omolitica del legame R-X (paragrafo 3.5), in particolare delle specie clorate.

CAPITOLO 4

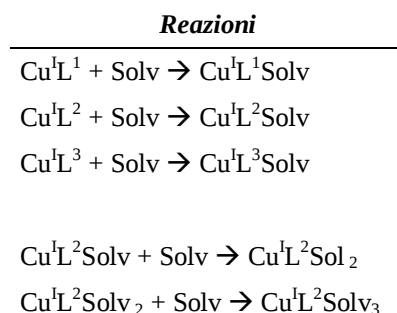
Effetto del solvente

I catalizzatori utilizzati in ATRP sono utilizzati in un ambiente di reazione dove, oltre all'iniziatore, sono presenti molecole di solvente e di monomero. Queste possono interagire con il complesso di rame, e in particolare, per quanto riguarda il solvente, è probabile che alcune molecole di questo siano coordinate al centro metallico.

Questa interazione potrebbe essere la causa della forte influenza che il solvente ha sulla costante di attivazione, come mostrato in Tabella 1.2 [10]. Una delle ipotesi è che uno dei denti del legante riesca a staccarsi dal centro metallico [8], permettendo al solvente di prendere il posto nel sito vacante, influenzando direttamente la reattività del complesso.

Per verificare l'esistenza e la facilità di queste interazioni, sono state effettuate ottimizzazioni in vuoto e in solvente dei complessi di Cu^{I} a cui venivano inizialmente coordinate una o più molecole di solvente. Le reazioni studiate sono elencate nello Schema 4.1.

Schema 4.1 Reazioni di coordinazione del solvente ai complessi di Cu^{I} ;
Solv = MeCN o DMSO (Solv è sempre lo stesso se più molecole sono coordinate alla stessa molecola di complesso).

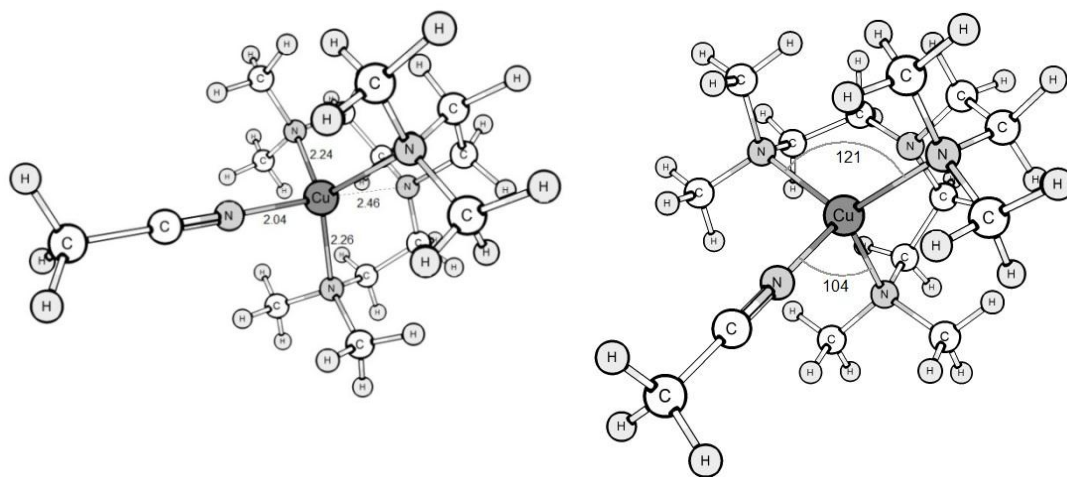


4.1 Effetto della coordinazione di una molecola di solvente

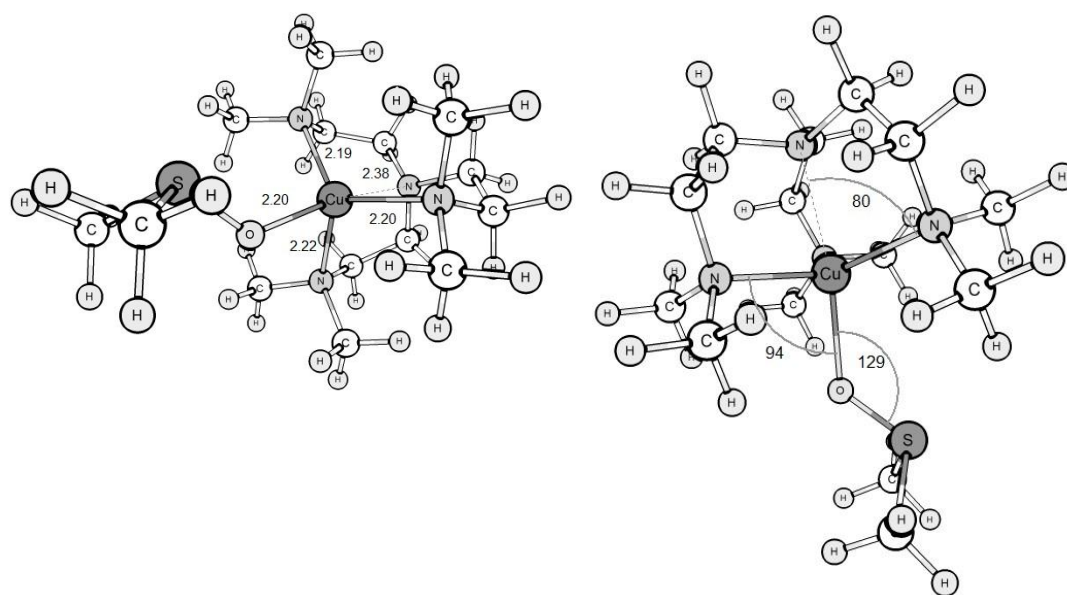
Dei complessi con leganti tetra coordinati (Me_6TREN e TPMA) sono state ottenute le strutture con una sola molecola di solvente coordinata, per poter apprezzare le interazioni che si verificano in ambiente di reazione. Invece nel caso del complesso $\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^2$ sono state effettuate prove coordinando una, due e tre molecole di solvente, in modo da espandere al massimo la capacità coordinante dello ione rame.

Purtroppo la coordinazione con la terza molecola di solvente non è andata a convergenza né con DMSO né con acetonitrile, ad indicare che non è possibile

coordinare più di due molecole di solvente al centro metallico (infatti la terza molecola si stacca). In Figura 4.1, 4.2, 4.3, 4.4, sono mostrate le strutture ottenute con le molecole di solvente coordinate.

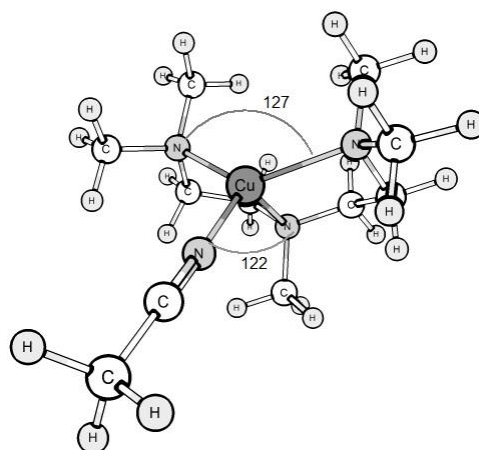
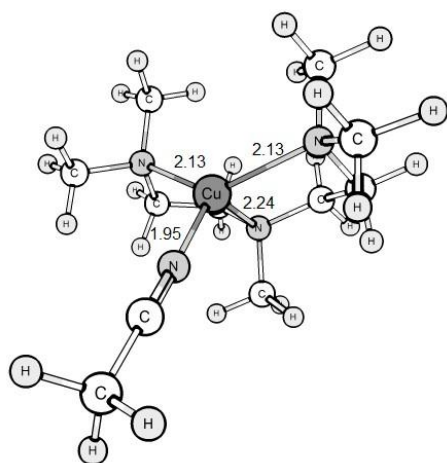


Cu^IL¹MeCN

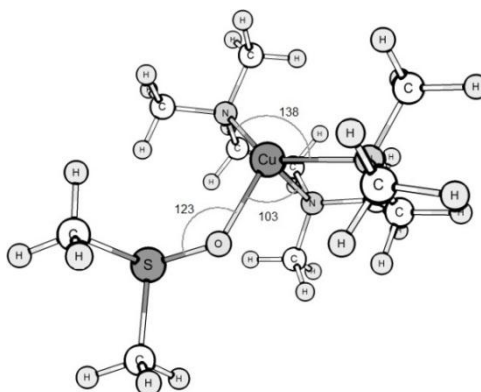
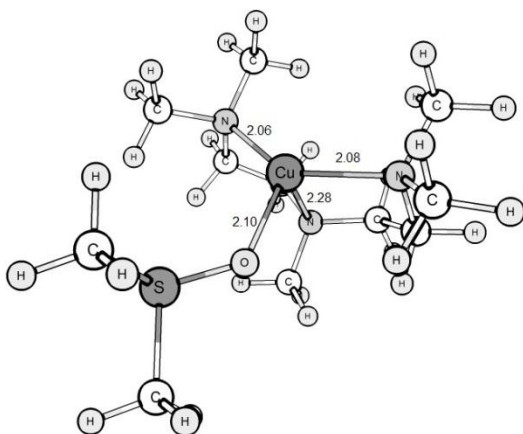


Cu^IL¹DMSO

Fig. 4.1 Strutture dei complessi di $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^1(\text{Solv})]^+$ rilassate in vuoto con solvente coordinato; livello di teoria: M06/6-311+G(d,p).

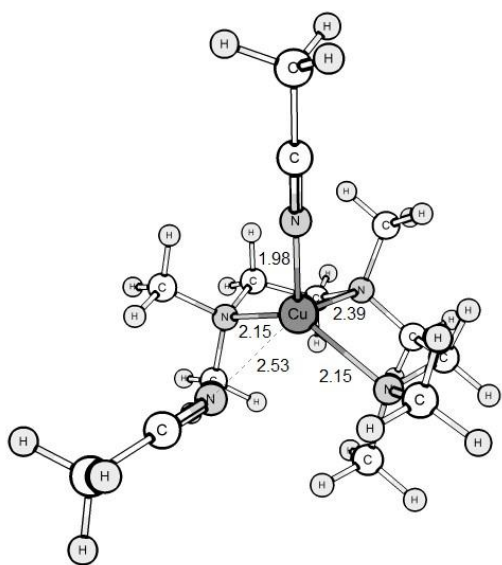


$\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^2\text{MeCN}$

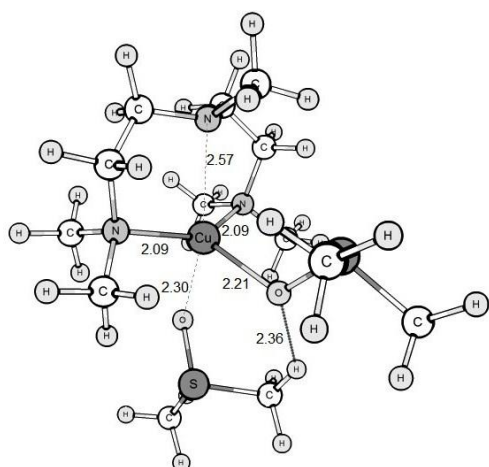
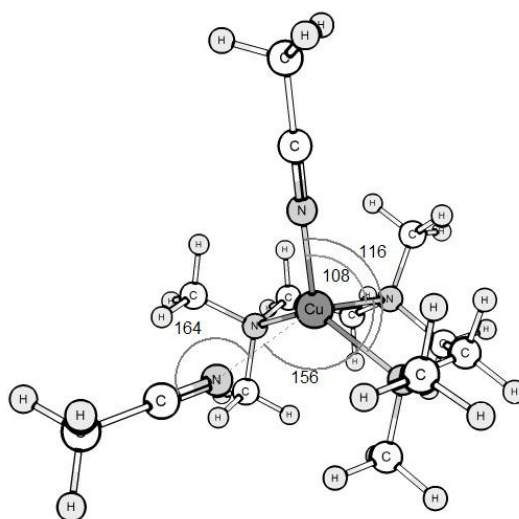


$\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^2\text{DMSO}$

Fig. 4.2 Strutture dei complessi di $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^2(\text{Solv})]^+$ rilasciate in vuoto con solvente coordinato; livello di teoria: M06/6-311+G(d,p).



$\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^2(\text{MeCN})_2$



$\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^2\text{DMSO}_2$

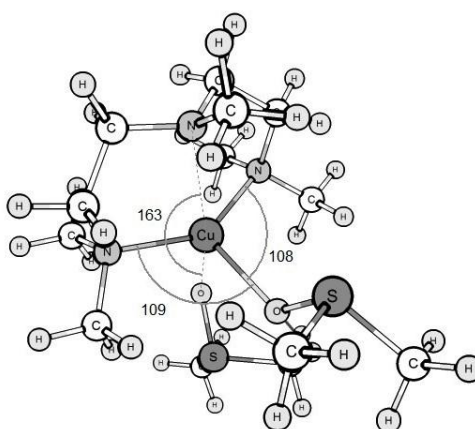


Fig. 4.3 Strutture dei complessi di $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^2(\text{Solv})_2]^+$ rilassate in vuoto con solvente coordinato; livello di teoria: M06/6-311+G(d,p).

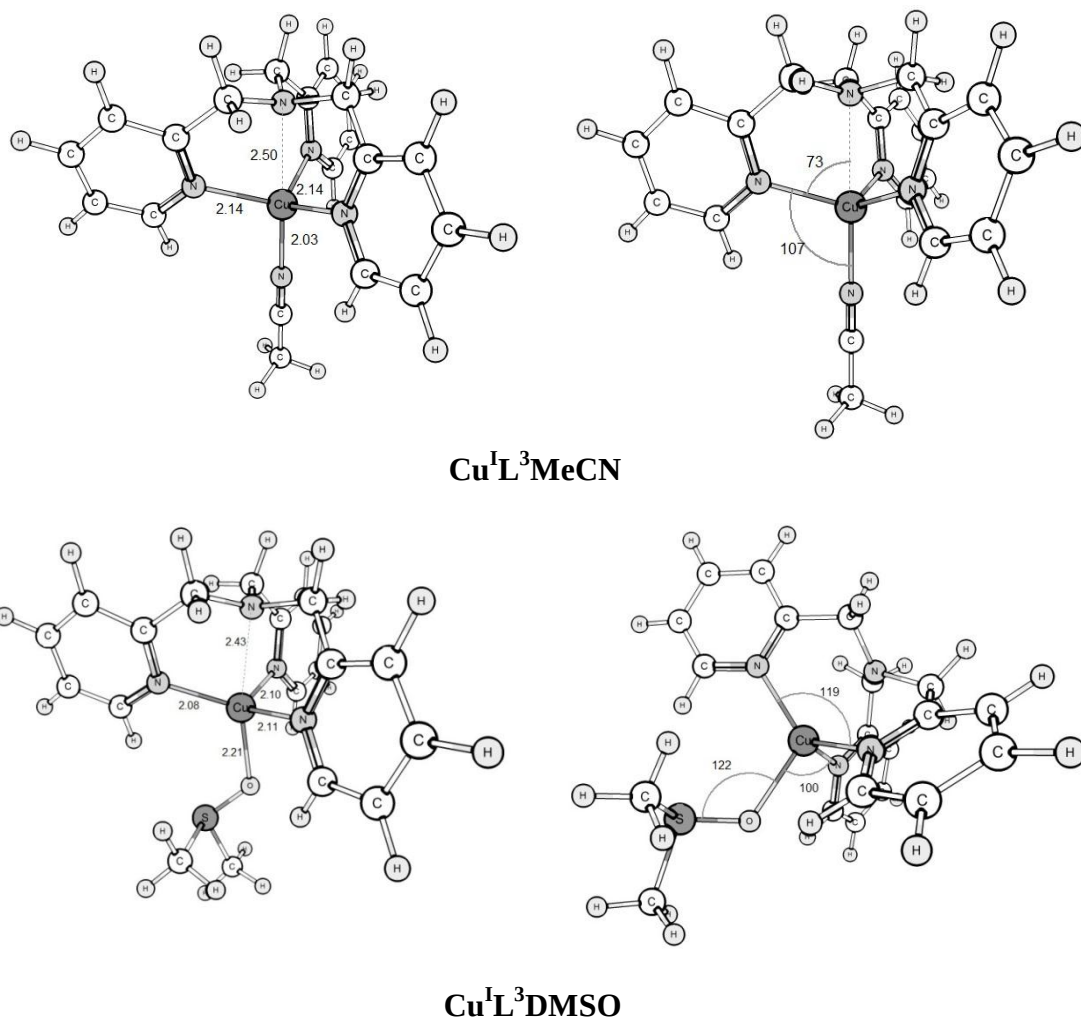


Fig. 4.4 Strutture dei complessi di $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^3(\text{Solv})]^+$ rilassate in vuoto con solvente coordinato; livello di teoria: M06/6-311+G(d,p).

E' noto che il rame in stato di ossidazione +1 preferisce la tetracoordinazione alla pentacoordinazione. Di conseguenza, se la formazione di un legame tra il centro metallico e il solvente è termodinamicamente favorita, questa dovrebbe causare il distacco di uno dei denti del legante, come ipotizzato precedentemente. Questo è quello che effettivamente accade nel caso dei complessi con Me₆TREN e con TPMA. La coordinazione dell'acetonitrile in entrambi i casi è accompagnata da un significativo allontanamento dell'azoto apicale dal centro metallico. La spiegazione di questi effetti risiede nella natura del solvente e in particolare in quella dell'atomo coordinante. Per quanto riguarda l'acetonitrile, la sua capacità π accettrice rafforza il legame col metallo. Questa interazione indebolisce il dente in trans, ovvero l'azoto amminico apicale, provocando un considerevole allungamento del legame di quest'ultimo con lo ione rame. L'interazione di retrodonazione si manifesta anche sulle distanze Cu-N equatoriali, ma in questi casi l'allontanamento dal centro metallico è molto meno accentuato. Il legante TPMA risente meno di quest'ultimo effetto. Gli stessi fenomeni si osservano nella coordinazione del DMSO via ossigeno allo ione rame, anche se con minore intensità. Risulta quindi che un'interazione

esplicita col solvente può avvenire con la coordinazione di una o due molecole al massimo, però sempre sacrificando il legame tra l'azoto del dente centrale e il metallo. Distanze e angoli di legame significativi delle molecole in Figura 4.1, 4.2, 4.3, 4.4 sono riportati in Tabella 4.1, 4.2 e 4.3, dove sono incluse per confronto quelle misurate nel complesso senza solvente coordinato.

Tabella 4.1 Distanze e angoli di legame significativi dei complessi di Cu^IL¹(Solv).

	Cu ^I L ¹	Cu ^I L ¹ MeCN	Cu ^I L ¹ DMSO
N-C	1.47	1.46	1.46
N-C(Me)	1.47	1.46	1.46
C-C	1.53	1.52	1.52
N (ap)-Cu	2.25	2.46	2.38
N(eq)-Cu	2.12	2.24	2.22
N'(eq)-Cu	2.11	2.26	2.20
N''(eq)-Cu	2.16	2.23	2.19
Cu-Solv	/	2.04	2.20
C-N-C	115	114	115
N(ap)-Cu-N	85	78	80
N-Cu-N'	115	115	116
N'-Cu-N''	124	121	123
N''-Cu-N	119	110	112
N(ap)-Cu-Solv	/	177	171

Tabella 4.2 Distanze e angoli di legame significativi dei complessi di $\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^2(\text{Solv})$ e $\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^2(\text{Solv})_2$.

	$\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^2$	$\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^2\text{MeCN}^{\text{a}}$	$\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^2\text{DMSO}$
N-C	1.46	1.47 1.449	1.46
N-C(Me)	1.46	1.46 1.462	1.46
C-C	1.52	1.52 1.365	1.52
N(c)-Cu	2.29	2.24 2.191	2.08
N(l)-Cu	1.98	2.13 2.183	2.06
N(l)-Cu	1.98	2.13 2.043	2.28
Cu-Solv	/	1.95 1.931	2.10
C-N(c)-C	117	115 111	116
N(c)-Cu-N(l)	88	84 85	85
N(l)-Cu-N'(l)	163	127 121	138
N(c)-Cu-Cl	/	122 119	103
N(l)-Cu-Cl	/	115 107	99

	$\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^2(\text{MeCN})_2$	$\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^2(\text{DMSO})_2$
N-C	1.46	1.46
N-C(Me)	1.46	1.47
C-C	1.52	1.52
N(c)-Cu	2.39	2.57
N(l)-Cu	2.15	2.09
N(l)-Cu	2.15	2.09
Cu-Solv (ap) ^b	1.98	2.21
Cu-Solv (eq)	2.53	2.30
C-N(c)-C	115	116
N(c)-Cu-N(l)	80	80
N(l)-Cu-N'(l)	129	141
Cu-Solv(ap)	108	108
Cu-Solv(eq)	156	163
Solv (eq)-Cu-Solv (ap)	95	109

a: file cif=1303872; b: ap=apicale, vertice della piramide a base quadrata formata dai tre azoti e dai due atomi coordinanti del solvente; eq=equatoriale, giacente sulla base della piramide.

Tabella 4.3 Distanze e angoli di legame significativi dei complessi di $\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^3(\text{Solv})$.

	$\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^3$	$\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^3\text{MeCN}$	$\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^3\text{DMSO}$
N-C	1.45	1.44	1.45
C(pyr)-N(eq)	1.34	1.34	1.34
C-C pyr	1.51	1.39	1.51
N(ap)-Cu	2.26	2.50	2.43
N(eq)-Cu	2.05	2.14	2.10
N'(eq)-Cu	2.05	2.14	2.11
N''(eq)-Cu	2.05	2.14	2.08
Cu-Solv	/	2.03	2.21
C-N-C	115	115	115
C-C(pyr)-N(eq)	118	117	117
C-C(pyr)-C(pyr)	121	121	121
N(ap)-Cu-N(eq)	81	73	76
N(eq)-Cu- N(eq)	118	112	114
N(ap)-Cu-Solv	/	180	168
N(eq)-Cu-Solv	/	107	100

Per poter stabilire quale solvente stabilizzi meglio il complesso una volta coordinato al centro metallico è stato calcolato il ΔE_{r} delle reazioni di Schema 4.1. Le energie di complessazione con una o due molecole di solvente sono riportate in Tabella 4.4 e 4.5 insieme a ΔH_{r} e ΔG_{r} in vuoto.

Coordinazione di una molecola di solvente nel vuoto

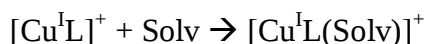


Tabella 4.4 ΔE_{r} , ΔH_{r} e ΔG_{r} [kcal/mol] di coordinazione di una molecola di solvente.

Reazione	ΔE_{r}	ΔH_{r}	ΔG_{r}
$\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^1 + \text{MeCN} \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^1\text{MeCN}$	-17.9	-17.4	-7.5
$\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^2 + \text{MeCN} \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^2\text{MeCN}$	-23.0	-21.9	-12.6
$\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^3 + \text{MeCN} \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^3\text{MeCN}$	-16.8	-16.3	-6.7

Reazione	ΔE_{r}	ΔH_{r}	ΔG_{r}
$\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^1 + \text{DMSO} \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^1\text{DMSO}$	-20.8	-19.8	-9.4
$\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^2 + \text{DMSO} \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^2\text{DMSO}$	-24.2	-22.8	-11.6
$\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^3 + \text{DMSO} \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^3\text{DMSO}$	-18.9	-17.7	-7.5

Coordinazione di due molecole di solvente nel vuoto



Tabella 4.5 ΔE_r , ΔH_r e ΔG_r [kcal/mol] di coordinazione della seconda molecola di solvente.

Reazione	ΔE_r	ΔH_r	ΔG_r
$\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^2 + \text{MeCN} \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^2\text{MeCN}_2$	-11.4	-10.7	-1.8
$\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^2 + \text{DMSO} \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^2\text{DMSO}_2$	-18.2	-17.0	-6.4

Dai valori si nota che la reazione di coordinazione del DMSO è più favorita dal punto di vista termodinamico, quando invece dalle evidenze sperimentali emerge che i complessi sono molto più stabili in acetonitrile. Solo per il complesso con PMDETA il valore di ΔG è minore in MeCN che in DMSO, tuttavia la differenza è di appena 1 kcal/mol, al limite dell'accuratezza chimica per i calcoli DFT. Il fatto che le energie siano più negative per il legante tridentato è legato all'insaturazione coordinativa data da questo legante: nel caso del PMDETA, la prima molecola di solvente coordinata funge da quarto dente. Se a questo complesso viene aggiunta un'altra molecola di solvente, solo per il DMSO si verifica lo stesso effetto visto per il Me_6TREN e TPMA , ovvero l'allontanamento del dente centrale a favore della coordinazione col solvente. La ragione per cui la coordinazione della seconda molecola di solvente è migliore per il DMSO che per l'acetonitrile può essere attribuita alla capacità di interagire con la prima molecola di solvente coordinata. Infatti, in presenza dell'ossigeno e dei protoni metilici, si instaurano legami a idrogeno che aiutano la coordinazione. Considerando il problema da un punto di vista di natura del metallo e del legante, si osserva che Cu^{I} è un metallo *soft*, come *soft* è il legante DMSO. Quindi l'aumento di densità elettronica sul metallo data dalla coordinazione via O della prima molecola di solvente promuove e favorisce la coordinazione di un'altra molecola di natura *soft*. La prima molecola di acetonitrile invece, depauperando di elettroni il centro metallico, sfavorisce la coordinazione di una seconda.

4.2 Effetto del solvente implicito sulla coordinazione di molecole di solvente

Sono stati seguiti due approcci di calcolo distinti in solvente: il primo si basa su calcoli *single point* utilizzando il modello di solvatazione continuo senza alcun rilassamento; il secondo invece ha richiesto l'ottimizzazione di geometria in presenza del dielettrico stesso. I risultati energetici sono riportati in Tabella 4.6.

Tabella 4.6 ΔG_r [kcal/mol] di coordinazione di una o due molecole di solvente al centro metallico, in solvente.

MeCN $\varepsilon = 37.5$

<i>Reazione</i>	ΔG_r^a	ΔG_r^c
$\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^1 + \text{MeCN} \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^1\text{MeCN}$	-10.52	-10.54
$\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^2 + \text{MeCN} \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^2\text{MeCN}$	/	-14.3
$\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^3 + \text{MeCN} \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^3\text{MeCN}$	/	-10.6
$\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^2\text{MeCN} + \text{MeCN} \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^2\text{MeCN}_2$	/	-5.6

DMSO $\varepsilon = 46.7$

<i>Reazione</i>	ΔG^a	ΔG^c
$\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^1 + \text{DMSO} \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^1\text{DMSO}$	-10.91	-10.8
$\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^2 + \text{DMSO} \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^2\text{DMSO}$	/	-13.2
$\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^2 + \text{DMSO} \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^2\text{DMSO}_b$	/	-14.6
$\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^3 + \text{DMSO} \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^3\text{DMSO}$	/	-10.6
$\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^2\text{DMSO} + \text{DMSO} \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^2\text{DMSO}_2$	/	-9.0

<i>Reazione</i>	ΔG^a	ΔG^c
$\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^1 + \text{DMSO} \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^1\text{SODM}$	/	-10.3
$\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^2 + \text{DMSO} \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^2\text{SODM}$	/	-13.8
$\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^3 + \text{DMSO} \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^3\text{SODM}$	/	-9.5
$\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^2\text{DMSO} + \text{DMSO} \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^2(\text{DMSO})(\text{SODM})$	/	-9.0

a: Geometria non rilassata (geometria ottimizzata in vuoto); c: Geometria rilassata; b = DMSO girato verso l'interno (vedi strutture); DMSO=coordinazione via ossigeno; SODM=coordinazione via zolfo.

La differenza tra le energie di reazione ottenute dai calcoli di *single point* e dai calcoli con rilassamento è praticamente trascurabile sia in acetonitrile che in DMSO. A livello termodinamico i complessi formati nei rispettivi solventi vengono stabilizzati in egual misura. Tuttavia le evidenze sperimentali, come la dismutazione spontanea del Cu^{I} , indicano invece che in acetonitrile le specie sono molto più stabili che in DMSO.

Confrontando invece i valori ottenuti considerando la coordinazione del DMSO via zolfo piuttosto che via ossigeno si nota che questa è meno intensa nel

caso dei complessi con Me₆TREN e TPMA, probabilmente a causa del maggior ingombro sterico. Invece, nel caso del complesso con PMDETA, la coordinazione via zolfo risulta favorita a quella via ossigeno solo nel caso in cui si consideri la molecola di DMSO con i metili che puntano all'esterno della struttura (Figura 4.6). Tuttavia, se viene considerato anche il complesso Cu^IL²DMSO_b, la coordinazione via ossigeno si riconferma come la favorita (Tabella 4.6). Questa conformazione non è possibile con un legame Cu-S, perché porta i metili troppo vicini al legante e le repulsioni divengono troppo grandi.

In base ai risultati energetici si evince che la spiegazione della maggior stabilizzazione associata alla coordinazione con acetonitrile non è di tipo termodinamico, ma piuttosto cinetico. In Figura 4.5, 4.6, 4.7 sono riportate le strutture rilassate in solvente dei complessi con solvente coordinato.

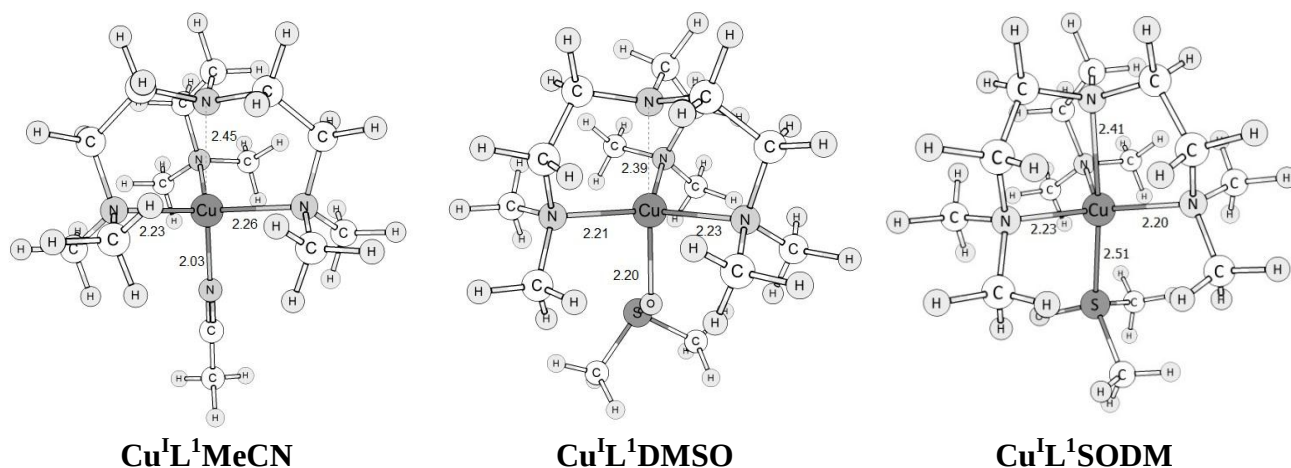
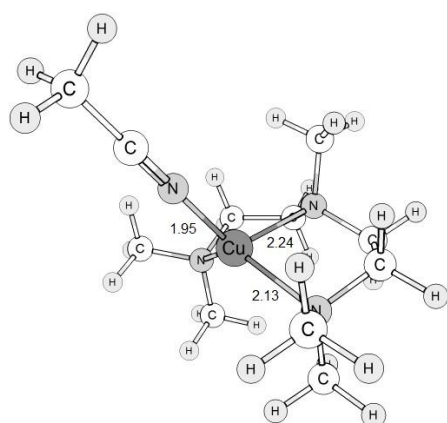
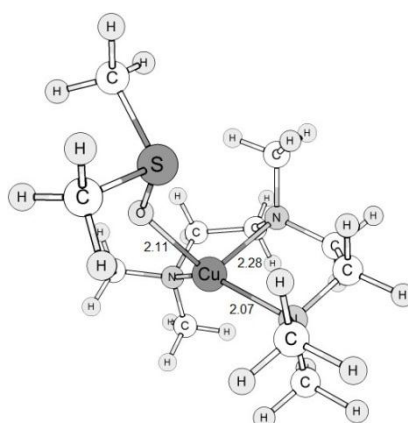


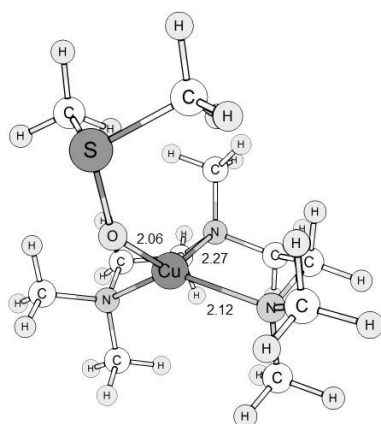
Fig. 4.5 Strutture dei complessi di [Cu^IL¹(Solv)]⁺ rilassate in solvente con solvente coordinato; livello di teoria: M06/6-311+G(d,p).



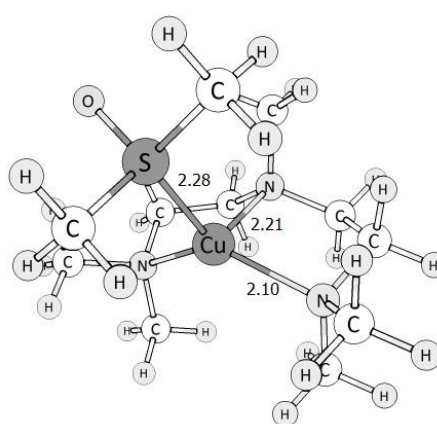
Cu^IL²MeCN



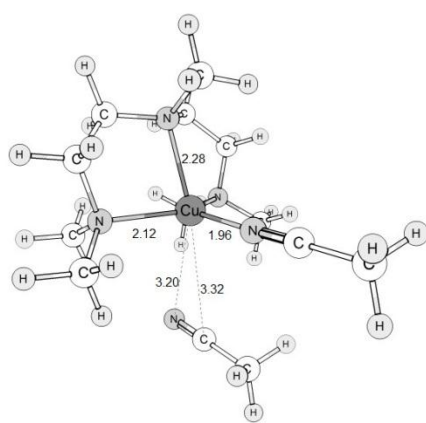
Cu^IL²DMSO



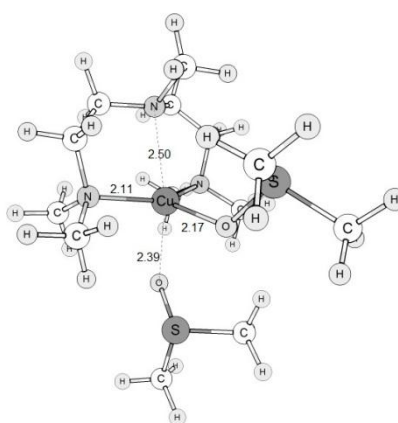
Cu^IL²DMSO₆



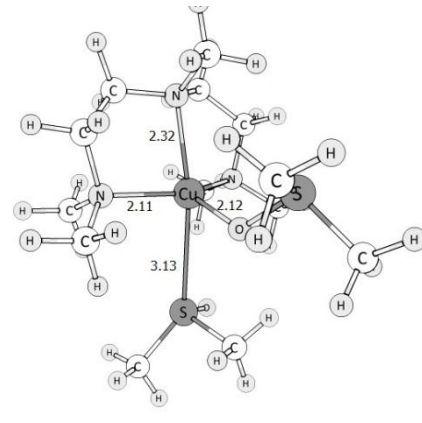
Cu^IL²SODM



Cu^IL²MeCN₂



Cu^IL²DMSO₂



Cu^IL²SODM

Fig.- 4.6 Strutture dei complessi di $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^2(\text{Solv})]^+$ e $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^2(\text{Solv})_2]^+$ rilassate in solvente con solvente coordinato; livello di teoria: M06/6-311+G(d,p).

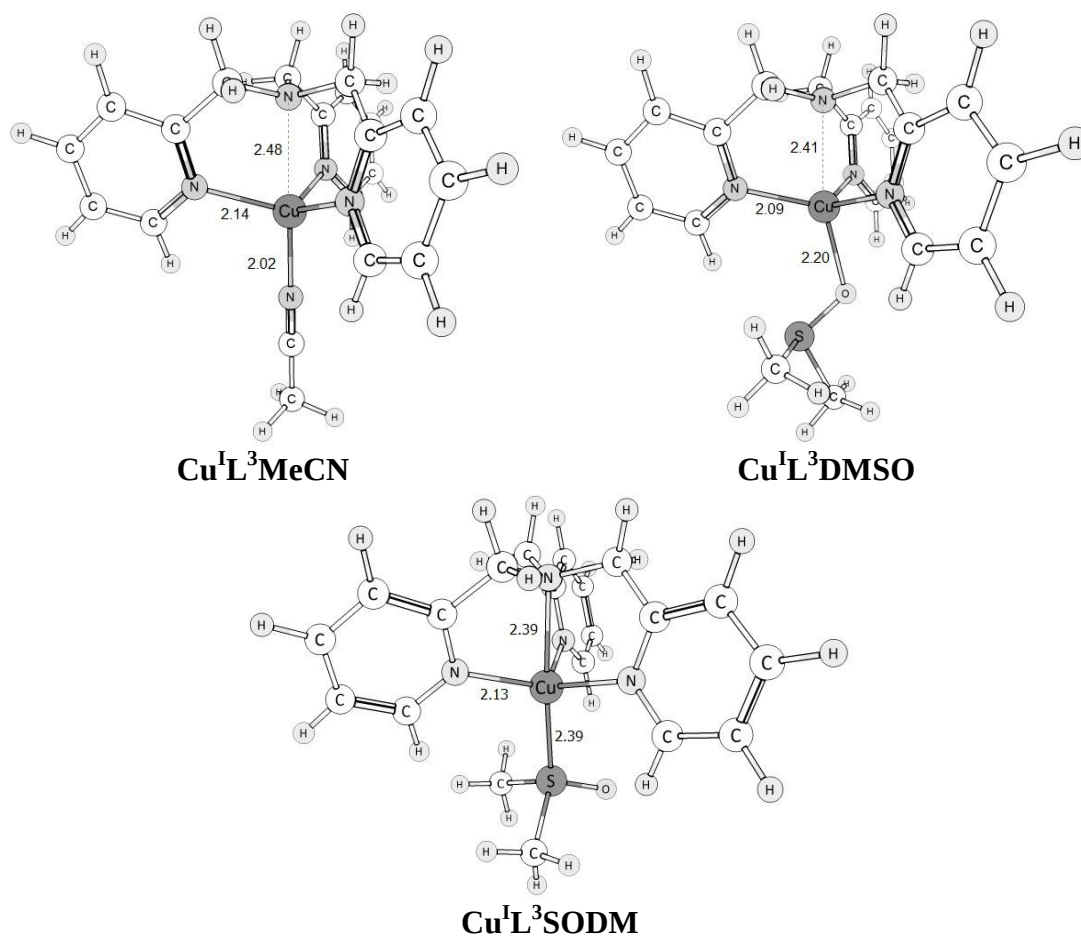


Fig.- 4.7 Strutture dei complessi di $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^3(\text{Solv})]^+$ rilassate in solvente con solvente coordinato; livello di teoria: M06/6-311+G(d,p).

A livello strutturale non si osservano significative modificazioni se non nel caso dei complessi con PMDETA, specialmente a seguito della coordinazione della seconda molecola di solvente. Il dato più interessante si per il $\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^2(\text{MeCN})_2$, dove la nuova molecola di acetonitrile interagisce debolmente col centro metallico via π , aspetto che non era visibile nel calcolo in vuoto. In questo caso è meglio parlare di interazione piuttosto che di coordinazione poiché le distanze di legame sono oltre i 3 Å. Anche per il complesso $\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^2(\text{DMSO})_2$ si notano alcune modificazioni nella struttura, che riguardano prevalentemente le distanze degli atomi di ossigeno dal rame. Tuttavia è importante notare le differenze tra i due complessi con PMDETA e due molecole di solvente, dove molecole diverse nei corrispettivi solventi coordinano in modi e con intensità differenti. In acetonitrile il legame con la prima molecola giustifica la breve distanza di legame Cu-N, invece con la seconda molecola è presente solo una blanda interazione; invece in DMSO la prima coordinazione presenta due possibilità: una dove i metili dello zolfo puntano verso l'esterno della molecola, e una in cui i metili sono rivolti all'interno (b). Quest'ultima risulta la conformazione più stabile, anche se la differenza tra le due è di circa 1 kcal/mol.

Inoltre, al contrario del caso precedente, con la seconda coordinazione si osserva un leggero allontanamento della prima molecola di DMSO, seguito da un intenso distacco dell'azoto centrale per permettere l'entrata della seconda.

Paragonando invece la coordinazione di DMSO con quella di SODM si nota che il legame Cu-S, più lungo di quello Cu-O, destabilizza meno la coordinazione metallo-legante, permettendo l'avvicinamento dell'azoto apicale allo ione rame.

Focalizzando sulla coordinazione di una sola molecola di solvente, il quesito che ci si pone è perché, pur essendo la molecola di acetonitrile più vicina al centro metallico, non c'è differenza, in termini di ΔG , dalla coordinazione col DMSO? Per approfondire questo aspetto è stata effettuata una *activation strain analysis*.

4.3 Activation strain analysis

L'*activation strain analysis* (ASA) [25,26] è un metodo di analisi basato sulla frammentazione di un sistema molecolare al fine di ottenere informazioni sulle energie e sulle barriere di attivazione di una reazione. In questo caso la reazione è la coordinazione di una molecola di solvente al complesso di Cu^{I} . L'energia del complesso risultante può essere partizionata in questo modo:

$$\Delta E = \Delta E_{\text{prep}} + \Delta E_{\text{int}}$$

dove ΔE_{prep} è l'energia di preparazione, ovvero l'energia (positiva) richiesta per deformare i frammenti che si legano. E' un contributo destabilizzante. Invece ΔE_{int} è l'energia di interazione, cioè il guadagno energetico totale (negativo) che si acquista a seguito della formazione del legame; pertanto è un contributo stabilizzante.

Prendendo come esempio la struttura ottimizzata nel vuoto della specie $\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^2(\text{S})$, vengono identificati come frammenti il complesso (ione metallico + legante e la molecola di solvente (Fig.4.8). Vengono calcolate le rispettive energie, senza modificarne la geometria, e a queste, successivamente, sono sottratte quelle corrispondenti alle specie isolate e rilassate nel vuoto. Viene così calcolato ΔE_{prep} , da cui è poi possibile ricavare per differenza ΔE_{int} .

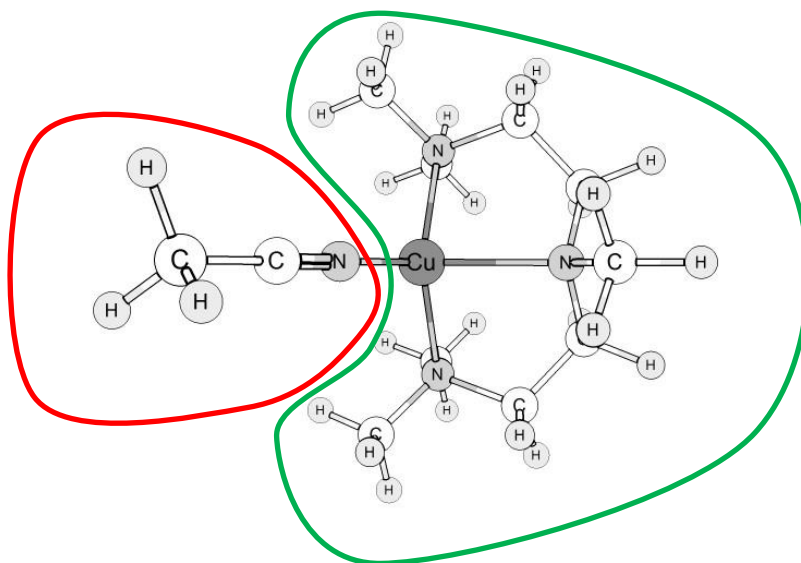


Fig. 4.8 Scomposizione in due frammenti del $\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^2\text{MeCN}$ rilassato in vuoto; livello di teoria: M06/6-311+G(d,p).

Questo tipo di analisi è facilmente eseguita solo in vuoto, poiché in solvente, utilizzando un modello continuo, verrebbe a modificarsi la cavità di solvatazione nella generazione dei frammenti. Avendo però verificato (paragrafo 4.2) che in questi complessi anche se rilassati in dielettrico continuo, non avviene una considerevole variazione della struttura, i trend derivanti da questa analisi in vuoto risultano decisamente significativi.

I risultati dell'ASA sono riportati in Tabella 4.7.

Tabella 4.7 ΔE [kcal/mol] derivanti dalla *activation strain analysis*.

$\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^1(\text{S})$

	ΔE_{prep}	ΔE_{int}	$\Delta E[\text{CuL}(\text{S})]^+$
$\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^1\text{MeCN}$	5.1	-23.0	-17.9
$\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^1\text{DMSO}$	2.9	-23.8	-20.8

$\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^2(\text{S})$

	ΔE_{prep}	ΔE_{int}	$\Delta E[\text{CuL}(\text{S})]^+$
$\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^2\text{MeCN}$	8.4	-31.4	-23.0
$\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^2\text{DMSO}$	5.3	-29.4	-24.2

$\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^3(\text{S})$

	ΔE_{prep}	ΔE_{int}	$\Delta E[\text{CuL}(\text{S})]^+$
$\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^3\text{MeCN}$	5.1	-21.9	-16.8
$\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^3\text{DMSO}$	3.2	-22.1	-18.9

Per quanto riguarda i complessi con PMDETA il guadagno energetico derivante dalla coordinazione dell'acetonitrile è superiore a quello del DMSO: quindi, MeCN di fatto coordina meglio del DMSO.

Nei complessi con Me₆TREN e TPMA invece sembra che la coordinazione del DMSO stabilizzi meglio di quella dell'acetonitrile, tuttavia la differenza tra le ΔE_{int} è molto piccola (inferiore a 1 kcal mol⁻¹). Variazioni così piccole di energia non sono significative. Si osserva che le ΔE_{prep} differiscono per più di 2 kcal/mol in tutti i casi; quindi è possibile affermare che l'acetonitrile, pur riuscendo a legarsi più vicino allo ione rame di quanto non riesca il DMSO, a parità di legante, non riesce a bilanciare totalmente il largo contributo di ΔE_{prep} dovuto alle deformazioni che si riscontrano soprattutto nel frammento complesso. Per questa ragione la coordinazione col DMSO risulta più stabilizzante di quella con acetonitrile.

CAPITOLO 5

Studio della complessazione degli ioni Cu^{I} e Cu^{II} in con una molecola di solvente

Come visto nel Capitolo 4, la coordinazione tra complesso di rame e molecole di solvente è piuttosto complicata, implicando ora forti legami covalenti ora deboli interazioni. Un particolare che è stato approfondito è il ruolo del legante nell'influencare queste interazioni. Il modello più semplice è considerare l'interazione della molecola di solvente con lo ione nudo.

5.1 MeCN e DMSO

E' noto che l'acetonitrile è usato ampiamente nella chimica dei complessi di coordinazione. Come legante è raccomandato nelle reazioni di scambio [11], dove funge prevalentemente da debole σ donatore e π accettore, ma in alcuni casi può fungere anche da π donatore, riuscendo addirittura, nel caso del MeCN, a piegare la struttura fino a raggiungere un angolo Me-C-N di 165° per favorire tale coordinazione. Il nitrile può quindi coordinarsi in vari modi: end-on via azoto(σ), side-on(π) ed entrambi contemporaneamente.

Anche i complessi con DMSO sono noti e ben conosciuti [11], con legami sia tramite O che tramite S. La densità elettronica del doppio legame S=O è spostata soprattutto sull'ossigeno, con l'effetto di esaltarne la nucleofilicità. Nella coordinazione con centri metallici tramite l'atomo di O, il legame coinvolge gli orbitali p e risulta di simmetria π . Invece il legame metallo zolfo si instaura grazie al doppietto di elettroni di non legame presenti su S.

5.2 Analisi dell'interazione Cu^{I} /solvente

Per capire meglio l'effetto della coordinazione del solvente al centro metallico e l'influenza che ha il legante sono state effettuate delle ottimizzazioni di geometria di un singolo ione rame Cu^{I} con una singola molecola di solvente DMSO o acetonitrile). Le strutture sono state rilassate sia in vuoto che in solvente, cercando di ottenere tutte le possibili coordinazioni per i diversi solventi: *end-on* e *side-on* per acetonitrile e via O e S per DMSO. I ΔE_r dalla coordinazione del solvente, relativi alla reazione scritta di seguito, sono riportati in Tabella 5.1.

Tabella 5.1 ΔE [kcal/mol] di coordinazione di una molecola di solvente (MeCN, DMSO) allo ione Cu^{I} ; livello di teoria: M06/6-311+G(d,p).

Reazione	VUOTO	MeCN	DMSO
$\text{Cu}^{\text{I}} + \text{MeCN} \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}}\text{MeCN} (\sigma)$	-59.7	-29.1	-
$\text{Cu}^{\text{I}} + \text{MeCN} \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}}\text{MeCN} (\pi)$	/	/	-
$\text{Cu}^{\text{I}} + \text{DMSO} \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}}\text{DMSO}$	-65.3	-	-28.1
$\text{Cu}^{\text{I}} + \text{DMSO} \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}}\text{DMSO}_b$	-	-	-29.3
$\text{Cu}^{\text{I}} + \text{DMSO} \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}}\text{SODM}$	-44.4	-	-20.1

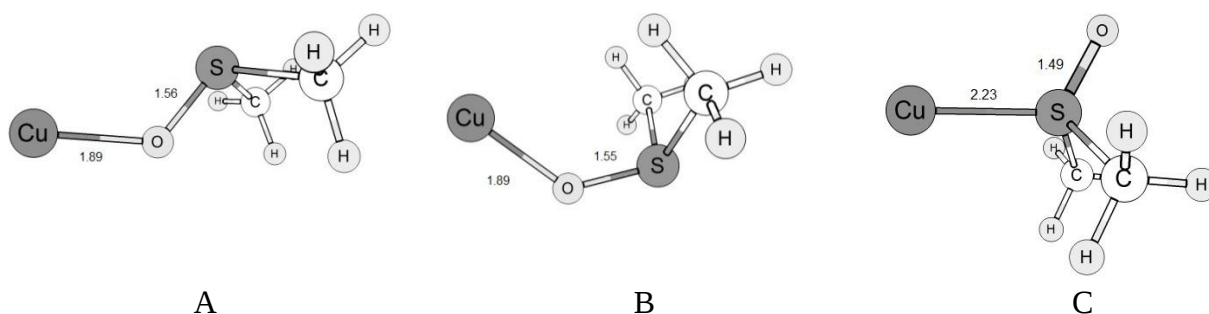


Fig. 5.1 $\text{Cu}^{\text{I}}\text{DMSO}$ (A), $\text{Cu}^{\text{I}}\text{DMSO}_b$ (B), $\text{Cu}^{\text{I}}\text{SODM}$ (C); rilassate in DMSO; livello di teoria M06/6-311+G(d,p).

La differenza di energia tra la coordinazione di acetonitrile (in acetonitrile) e DMSO (in DMSO) è praticamente nulla (0.2 kcal/mol a favore di $\text{Cu}^{\text{I}}\text{DMSO}_b$) (Fig. 5.1). Aspetto interessante di questa analisi è che l'energia di stabilizzazione è molto sensibile sia alla conformazione che, ovviamente, alla configurazione dell'interazione metallo solvente.

Si nota che per lo ione isolato la coordinazione via ossigeno è nettamente più favorita alla coordinazione via zolfo, inoltre, se i metili del DMSO sono rivolti verso il metallo, si ha un ulteriore guadagno energetico. I $\Delta\Delta E_r$ tra le energie di coordinazione via ossigeno e via zolfo sono rispettivamente:

$$\Delta\Delta E_{r\text{DMSO/SODM}} = -8.0 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta\Delta E_{r\text{DMSOb/SODM}} = -9.2 \text{ kcal/mol}$$

La specie con l'acetonitrile coordinato side on invece non è stata ottenuta, poiché il sistema tende sempre a portarsi in posizione end-on; questo suggerisce che questa interazione sia possibile solo in presenza del legante.

5.3 Analisi dell'interazione Cu^{II}/solvente

Essendo stata provata l'esistenza di specie tipo Cu^{II}Lⁿ prive di alogenuro in soluzione [9], la stessa analisi è stata effettuata anche per lo ione libero Cu^{II}, oltre che per completare l'analisi delle interazioni con il solvente.

In questo caso bisogna tener conto dell'aumento della carica sul centro metallico, con un conseguente incremento del suo carattere *hard*, che influenzerà le interazioni e le loro intensità.

In Tabella 5.2 vengono riportati i ΔE_r di coordinazione del solvente relativi alla reazione:

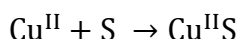


Tabella 5.2 ΔE_r in vuoto e ΔG_r solvente [kcal/mol] di coordinazione di una molecola di solvente (MeCN, DMSO) allo ione Cu^{II}; livello di teoria: M06/6-311+G(d,p).

Reazione	VUOTO	MeCN	DMSO
$\text{Cu}^{\text{II}} + \text{MeCN} \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}\text{MeCN} (\sigma)$	-166.1	-43.3	-
$\text{Cu}^{\text{II}} + \text{MeCN} \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}\text{MeCN} (\pi)$	/	/	-
$\text{Cu}^{\text{II}} + \text{DMSO} \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}\text{DMSO}$	-214.5	-	-79.5
$\text{Cu}^{\text{II}} + \text{DMSO} \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}\text{DMSO}_b$	-	-	-90.3
$\text{Cu}^{\text{II}} + \text{DMSO} \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}\text{SODM}$	-189.5	-	-57.3

La stabilizzazione data dalla coordinazione del solvente è molto maggiore nello ione Cu^{II} che nello ione Cu^I, essendo variato lo stato di ossidazione. Di conseguenza si osserva anche un aumento dei $\Delta\Delta E_r$ tra le possibili coordinazioni del DMSO in DMSO:

$$\Delta\Delta E_{r\text{DMSO/SODM}} = -22.2 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta\Delta E_{r\text{DMSO}_b/\text{SODM}} = -33.0 \text{ kcal/mol}$$

Aumentando il carattere *hard* del metallo, la coordinazione con l'ossigeno risulta molto più favorita di quella via zolfo. Si nota anche un significativo aumento del divario tra Cu^{II}DMSO e Cu^{II}DMSO_b, dove gli effetti di stabilizzazione elettronica per questa conformazione sono molto maggiori dell'ingombro sterico dato dai metili rivolti internamente.

Si osserva inoltre come lo ione Cu^{II} venga molto più stabilizzato dal DMSO che dall'acetonitrile, l'aumento del carattere *hard* del metallo influenza molto l'effetto di stabilizzazione dato dai solventi; e pertanto l'ossigeno del DMSO risulta il legante migliore.

$$\Delta\Delta E_{r_{\text{DMSOb/MeCN}}} = -47 \text{ kcal/mol}$$

Anche con Cu^{II} non è stato possibile ottenere la coordinazione di tipo side on con l'acetonitrile. Per confermare quindi l'ipotesi che tale interazione sia stabilizzata esclusivamente dalla presenza del legante è stata fatta un'ulteriore analisi.

5.4 E' possibile la coordinazione side-on dell'acetonitrile nelle specie $\text{Cu}^{\text{I}}\text{MeCN}$ e $\text{Cu}^{\text{II}}\text{MeCN}$ in vuoto e in solvente?

Una metodo più efficace per verificare se sia possibile la coordinazione side-on dell'acetonitrile in assenza del legante è data dallo studio della superficie di energia potenziale (PES) del sistema. È possibile studiare l'andamento di questa superficie lungo una direzione specifica, muovendosi lungo una coordinata di reazione scelta.

Una volta definita, è necessario scegliere due parametri importanti: i) la grandezza della variazione, quindi il grado di accuratezza con la quale si otterrà il frammento di PES, perché impone la distanza tra un punto e l'altro; ii) il numero di punti da calcolare, che determineranno la sua estensione.

È stato applicata l'analisi *Linear Transit* per verificare l'esistenza di una coordinazione side-on tra $\text{C}\equiv\text{N}$ e ione rame, in vuoto e in solvente. La coordinata interna scelta per questo studio è l'angolo $\text{Cu}-\text{N}-\text{C}$, che è stato variato da 120° a 60° . Le curve di *Linear Transit* per Cu^{I} e Cu^{II} sono mostrate in Figura 5.2 e 5.3.

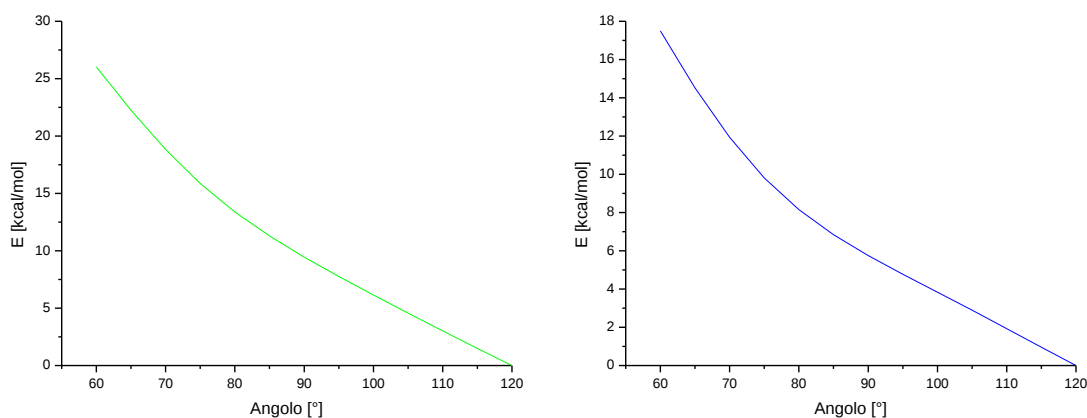


Fig. 5.2 Variazione angolo $\text{Cu}^{\text{I}}-\text{N}-\text{C}$ in vuoto (verde) e in acetonitrile (blu). $\Delta = 5^\circ$; n° Punti = 12.

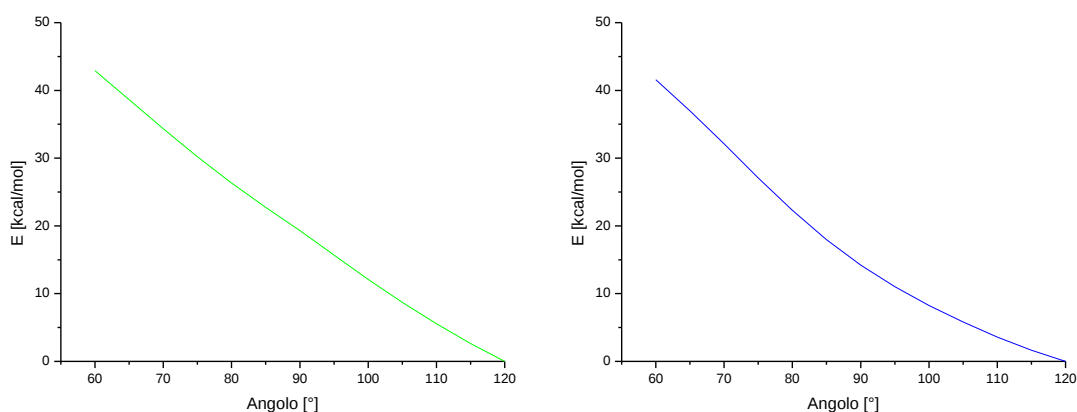


Fig. 5.3 Variazione angolo $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-N-C}$ in vuoto (verde) e in acetonitrile (blu). $\Delta = 5^\circ$; n° Punti = 12.

Le energie delle curve di potenziale non sono relative alla specie rilassata in vuoto o in solvente, ma è stato preso come “zero” l’energia della molecola con un angolo Cu-N-C di 120° , volendo focalizzare sull’andamento solo nell’intervallo preso in considerazione. A 75° il rame è quasi equidistante sia dall’atomo di azoto che dal carbonio, con distanze rispettivamente di $2.05 \text{ \AA}$ e $2.08 \text{ \AA}$. In questa posizione non si nota né in vuoto né in solvente, per entrambi gli stati di ossidazione del rame, alcuna discontinuità nel profilo che possa indicare un’interazione di tipo side-on tra acetonitrile e centro metallico. Questo conferma la nostra ipotesi che un’interazione di questo tipo non si manifesta in assenza di un legante.

5.5 Analisi della PES delle specie $\text{Cu}^{\text{I}}\text{DMSO}$ e $\text{Cu}^{\text{II}}\text{DMSO}$ in vuoto e in solvente

Per i sistemi con DMSO coordinato è interessante analizzare la dissociazione del solvente dallo ione rame tramite la deformazione del legame Cu-O fino a rottura, in modo tale da verificare la presenza di un cambio di conformazione con la coordinazione via S. Le curve di dissociazione, entrambe in DMSO sono mostrate in Figura 5.4.

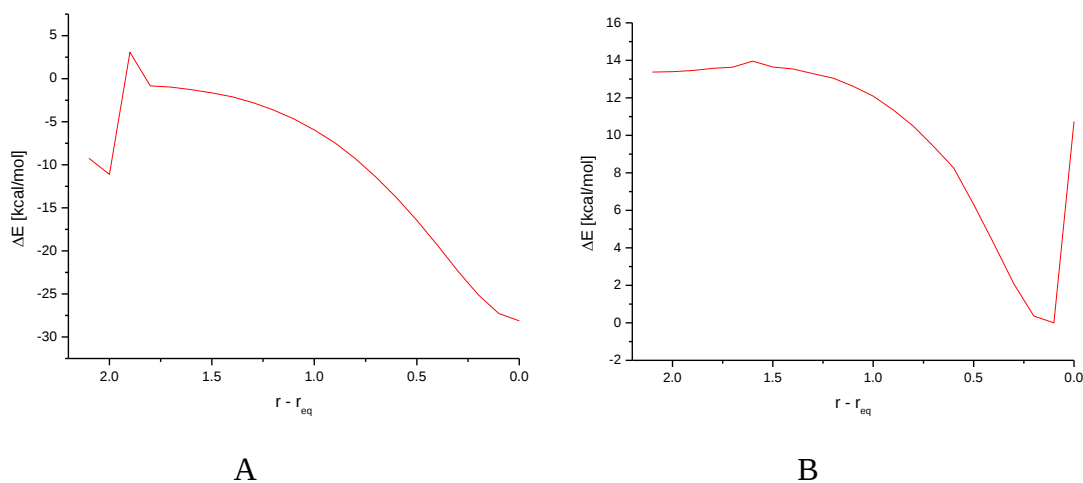


Fig. 5.4 Variazione della distanza di legame Cu-O in solvente DMSO (rosso) riferito alla specie Cu^{I} (A) e Cu^{II} (B). $r - r_{\text{eq}}$ è la deformazione della distanza di legame all’equilibrio. $\Delta = 0.1 \text{ \AA}$; n° Punti = 21.

Nella Figura 5.4 (A), che si riferisce allo ione Cu^{I} , si nota come ad una distanza $r-r_{\text{eq}} = 2.00 \text{ \AA}$ la PES presenta un minimo locale, corrispondente al cambio di coordinazione Cu-O/Cu-S. Questo cambio avviene spontaneamente per Cu^{I} , ma non si evidenzia nel caso di Cu^{II} . Si osserva invece in quest'ultimo il cambio di configurazione in $\text{Cu}^{\text{II}}\text{DMSO}_6$, come è evidenziato dalla presenza di un minimo a $r-r_{\text{eq}} = 0.10 \text{ \AA}$ (Figura 5.1). Questa conformazione impedisce l'interazione tra centro metallico e lo zolfo quando il solvente si allontana; quindi non si trova alcun minimo locale. L'interazione $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-S}$ è inoltre ulteriormente sfavorita dal carattere più hard del rame, che preferisce l'atomo di ossigeno allo zolfo.

5.6 Conclusioni

In base a questi risultati, è possibile affermare che l'acetonitrile coordina spontaneamente solo via end-on, e che la formazione della specie side-on è legata alla presenza del legante (Figura 4.2). Invece il DMSO appare un solvente molto 'dinamico', capace di diverse situazioni di coordinazione, potendo cambiare conformazione da $\text{Cu}^{\text{I}}\text{DMSO}$ a $\text{Cu}^{\text{I}}\text{DMSO}_6$. L'aspetto più interessante rimane la possibilità di due diverse tipologie di coordinazione col centro metallico, data dalla presenza degli atomi donatori O e S. La facilità con cui avviene questo cambio è legata soprattutto allo stato di ossidazione del rame, e quindi, dall'aumento del carattere hard di quest'ultimo.

CAPITOLO 6

Complessi con PMDETA

6.1 Isomeri

Come è visto nel Capitolo 4, e confermato dai dati cristallografici [7,30], il complesso $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{PMDETA}]^+$ necessita di una molecola di solvente per saturare il quarto sito di coordinazione, che resterebbe altrimenti vacante. Una volta ossidato a Cu^{II} a seguito del trasferimento elettronico con l'iniziatore, le possibili combinazioni tra complesso, solvente e ione alogenuro per la specie prodotta sono varie. In questa sezione verranno analizzati gli isomeri di $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{BrPMDETA}(\text{Solv})]^+$ che si possono ottenere da questa reazione. Come illustrato in Figura 6.1, gli isomeri possibili sono quattro, che saranno indicati con l'etichetta In° , dove $n^\circ=1, 2, 3$ e 4 . Ciò che distingue i diversi isomeri è la posizione del solvente coordinato e dell'alogenuro rispetto al legante (se nel piano o assiale), e l'orientazione del metile legato all'azoto centrale del legante.

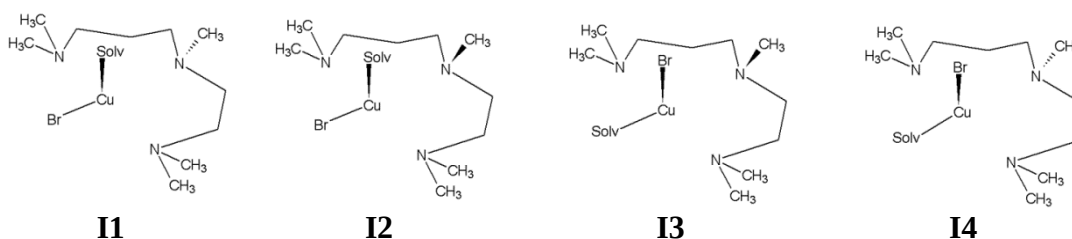


Fig. 6.1 Possibili isomeri di $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{BrPMDETA}(\text{Solv})]^+$.

Si è visto tramite analisi di diffrazione a raggi X [7,27] che l'isomero dal quale è possibile ottenerne i cristalli è quello che presenta il solvente in posizione assiale e l'alogenuro nel piano del legante. Inoltre, nelle strutture cristallografiche analizzate [27,28], il metile risulta sempre rivolto in cis rispetto al solvente coordinato (isomero I2) di conseguenza è lecito aspettarsi che questo isomero sia quello termodinamicamente favorito.

Vengono riportati in Tabella 6.1 e 6.2 i ΔE_r in vuoto e i ΔG_r in solvente della reazione di ossidazione del rame. Le specie riportate sono i complessi di Cu^{II} , in particolare bromuri, con legante PMDETA e saturati coordinativamente con acetonitrile o DMSO. La scelta di considerare prevalentemente i bromuri è data sia dal maggior utilizzo di specie bromurate (iniziatori, sali) nelle reazioni di ATRP, sia perché un'analisi più estesa avrebbe allungato eccessivamente i tempi di calcolo.

Tabella 6.1 ΔE_r di coordinazione [kcal/mol], in vuoto; livello di teoria: M06/6-311+G(d,p).

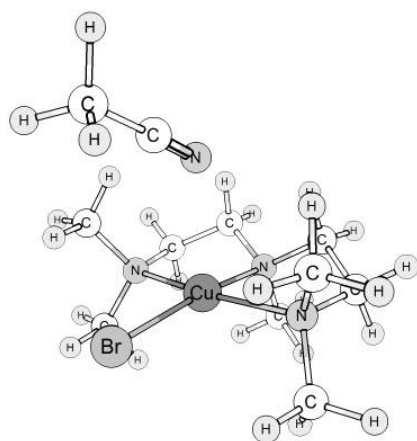
Specie	I1	I2	I3	I4
$\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^2\text{MeCN} + \text{Cl}\cdot \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}\text{L}^2\text{MeCNCl}$	/	/	/	-43.5
$\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^2\text{MeCN} + \text{Br}\cdot \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}\text{L}^2\text{MeCNBr}$	-37.8	-41.3	-33.2	-28.0
$\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^2\text{DMSO} + \text{Cl}\cdot \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}\text{L}^2\text{DMSOCl}$	/	/	/	-54.9
$\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^2\text{DMSO} + \text{Br}\cdot \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}\text{L}^2\text{DMSOBr}$	-46.4	-50.4	-46.4	-38.5

Tabella 6.2 ΔG_r di coordinazione [kcal/mol], in MeCN e in DMSO; livello di teoria: M06/6-311+G(d,p).

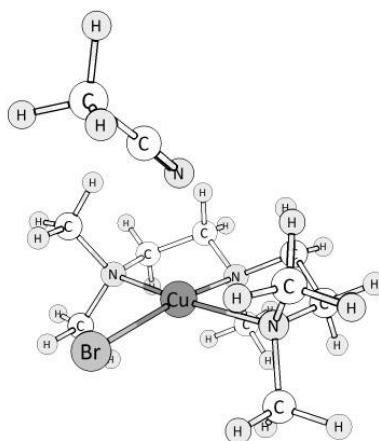
Specie	I1	I2	I3	I4	Sperimentale ^a
$\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^2\text{MeCN} + \text{Br}\cdot \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}\text{L}^2\text{MeCNBr}$	-42.4	-46.3	-43.7	-36.9	-40.59
Riferimento					
$\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^2 + \text{Br}\cdot \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}\text{L}^2\text{Br}$	-50.8				
Specie	I1	I2	I3	I4	
$\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^2\text{DMSO} + \text{Br}\cdot \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}\text{L}^2\text{DMSOBr}$	-49.5	-53.4	-53.1	-45.1	
Riferimento					
$\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^2 + \text{Br}\cdot \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}\text{L}^2\text{Br}$	-50.9				

a: ricavato da $\log K_{\text{Cu,X}}$, Iniziatore EtBriB, [12]

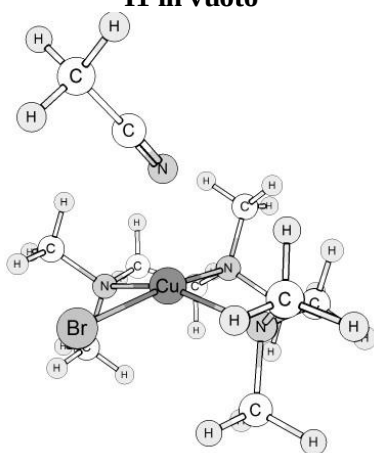
Sia i risultati in vuoto che in solvente confermano che l'isomero I2 è quello termodinamicamente favorito. In DMSO, tra I2 e I3, la differenza è minima, al limite dell'accuratezza del calcolo; tuttavia, come si discuterà anche nel paragrafo 6.2, la formazione dell'isomero I3 è estremamente sfavorita per il meccanismo ipotizzato. Un aspetto interessante è capire come la differenza strutturale degli isomeri possa influenzare l'energia della molecola. Anche in questo caso si riconfermano i trend osservati nel capitolo 3, ovvero che i ΔE_r e ΔG_r delle reazioni di ossidoriduzione sono più negativi per i cloruri che per i bromuri. Inoltre, la coordinazione del DMSO al complesso di Cu^{I} favorisce la reazione di ossidazione; al contrario, in MeCN, la coordinazione del solvente sembra sfavorirla, stabilizzando la specie di Cu^{I} . Queste evidenze sono in accordo con la differenza di attività che si presenta sperimentalmente nei due complessi (Tabella 1.2). Nelle Figure 6.2 e 6.3 sono mostrate rispettivamente le strutture di $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{BrPMD ETA}(\text{MeCN})]^+$ e $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{BrPMD ETA}(\text{DMSO})]^+$, rilassate in vuoto e in solvente; nelle Tabelle 6.3 e 6.4 sono riportati alcuni dati strutturali rilevanti.



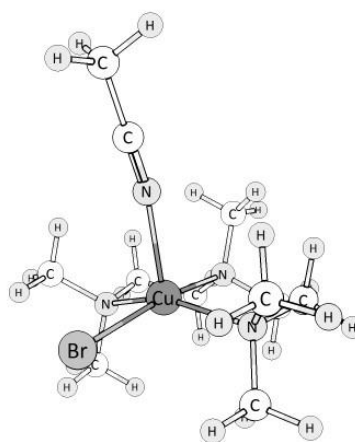
I1 in vuoto



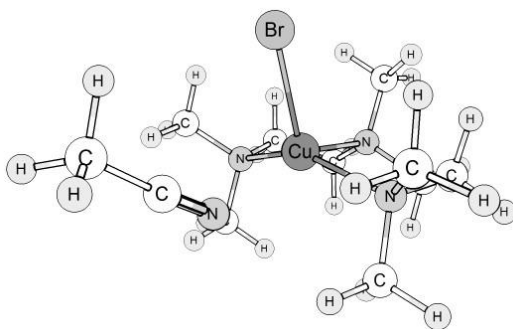
I1 in MeCN



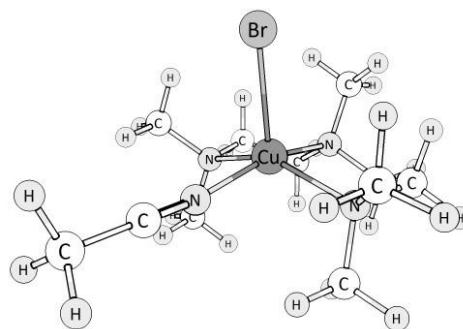
I2 vuoto



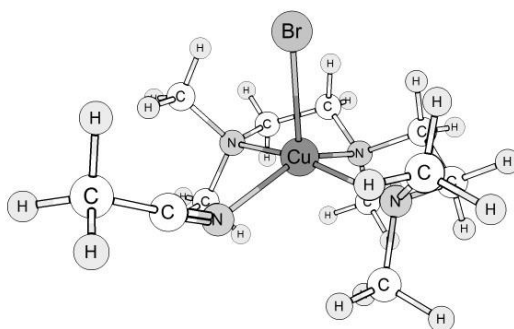
I2 in MeCN



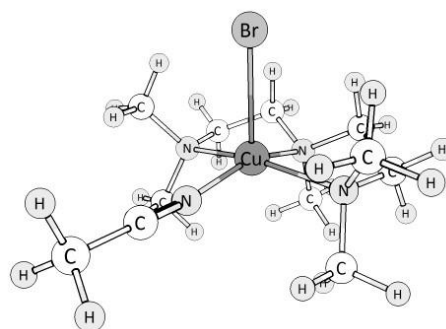
I3 in vuoto



I3 in MeCN



I4 in vuoto



I4 in MeCN

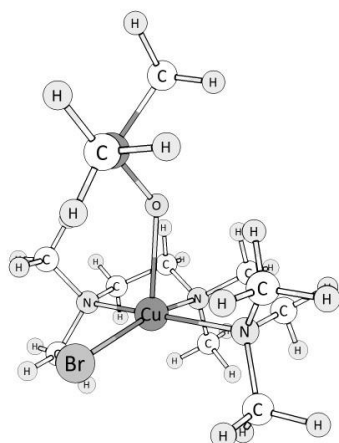
Fig. 6.2 Isomeri di $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}^2\text{MeCN}]^+$ rilassate in vuoto e in acetonitrile; livello di teoria: M06/6-311+G(d,p).

Tabella 6.3 Distanze e angoli di legame rilevanti degli isomeri di $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}^2\text{MeCN}]^+$ in vuoto; in corsivo fra parentesi sono riportati i corrispondenti valori in solvente.

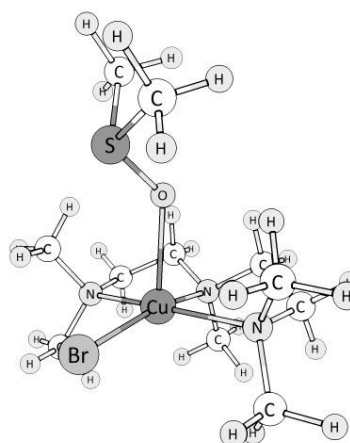
	Unità di misura	I1	I2	I3	I4
Cu-Br	[Å]	2.35 (2.39)	2.39 (2.44)	2.42 (2.57)	2.43 (2.66)
Cu-NC	[Å]	2.64 (2.57)	2.34 (2.26)	2.32 (2.04)	2.22 (2.02)
Cu-N-C	[°]	117 (124)	132 (166)	131 (171)	139 (172)

Osservando le strutture in vuoto e in solvente, si nota chiaramente come il dielettrico influisca sulla struttura del complesso. L'angolo Cu-N-C da circa 130° in vuoto si apre fino a 170°, spostando la coordinazione da un'interazione π donatrice a un legame σ donatore. L'aumento del carattere di legame rame/solvente è evidenziato anche dall'accorciamento delle distanze, che si riscontra soprattutto negli isomeri I3 e I4, nei quali il solvente occupa una posizione nel piano rispetto al legante. Aspetto molto interessante è che il metile legato all'azoto centrale sembra non interferire con il legame assiale con il rame, infatti se si confrontano le distanze Cu-NC in I1 e I2 e Cu-Br in I3 e I4 in vuoto non si notano grandi differenze; in solvente, invece, se il metile è in cis rispetto al legante assiale, si ha un effetto stabilizzante. In realtà non è il metile a stabilizzare il legame, ma la sua posizione in cis che spinge lontano i protoni legati ai carboni che sono accanto all'azoto centrale. Questi infatti creano un maggior ingombro sterico attorno allo ione rame se rivolti nella stessa direzione del legante assiale, interferendo con la formazione del legame. La diversa conformazione di I2 e I3 permette quindi un maggior avvicinamento della molecola, o ione, in posizione assiale (Tabella 6.3), stabilizzando il complesso.

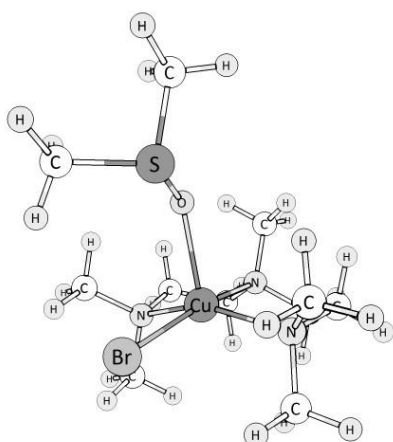
Confrontando invece I2 e I3 in solvente, si nota come dal semplice scambio di posizione tra ione e solvente si sia verificata un'intensa variazione delle distanze di legame. In tutti i casi la coordinazione nel piano permette un avvicinamento rispetto alla coordinazione assiale. Si manifesta in particolare in I3 e I4, dove i bromuri assiali presentano distanze di legame molto allungate; in I2 questo effetto è meno marcato, dovuto verosimilmente alla capacità π accettrice del gruppo CN, che fortifica il legame. (Tabella 3.2).



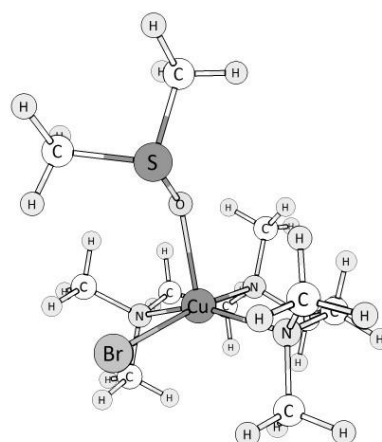
I1 in vuoto



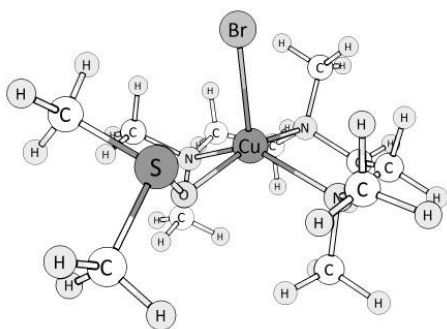
I1 in DMSO



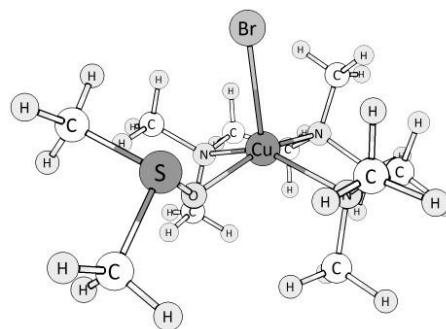
I2 in vuoto



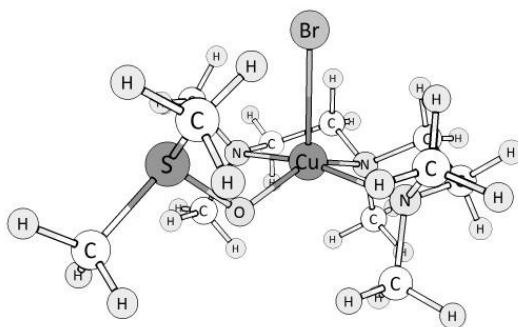
I2 in DMSO



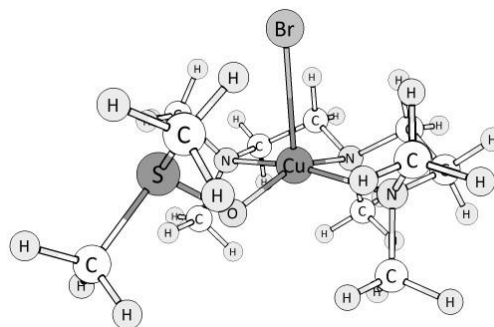
I3 in vuoto



I3 in DMSO



I4 in vuoto



I4 in DMSO

Fig. 6.3 Isomeri di $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}^2\text{DMSO}]$ rilassate in vuoto e in acetonitrile; livello di teoria: M06/6-311+G(d,p).

Tabella 6.4 Distanze e angoli di legame rilevanti degli isomeri di $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}^2\text{DMSO}]^+$ in vuoto; in corsivo fra parentesi valori in solvente.

	Unità di misura	I 1	I 2	I 3	I 4
Cu-Br	[Å]	2.35 (2.40)	2.39 (2.44)	2.46 (2.59)	2.50 (2.68)
Cu-O	[Å]	2.38 (2.31)	2.22 (2.20)	2.01 (2.02)	2.08 (2.00)
Cu-O-S	[°]	133 (128)	123 (124)	122 (124)	120 (125)

Come nel caso dei complessi con acetonitrile, anche qui è apprezzabile l'effetto del solvente sulla struttura, anche se con intensità molto minore. Le distanze Cu-O sono molto poco influenzate dal solvente, le distanze Cu-Br invece ne risentono maggiormente, soprattutto se il legame è in posizione assiale. L'angolo di legame Cu-O-S invece resta pressoché invariato, a indicare che la coordinazione π non risente dell'effetto del solvente. Inoltre, in I2 e in I4, le distanze Cu-O e Cu-NC (Tabella 6.3) sono quasi identiche. Confrontando I1 con I2 notiamo inoltre che, sia in vuoto che in solvente, le distanze Cu-O sono molto diverse. Osservando in entrambi i casi l'angolo diedro formato dal bromo e i 3 azoti (seguendo un senso orario) questi risultano -4.3° per I1 e 12.7° per I2, in vuoto, -3.2° e 12.1° , in solvente.

Lo ione Cu^{II} sembra discriminare pochissimo la natura del solvente o si nota una leggera preferenza a favore dell'ossigeno per la sua natura più *hard*, come discusso nel Capitolo 5. Probabilmente la coordinazione dal legante PMDETA al metallo riduce la natura *hard* del Cu^{II} , portandolo a differenziare meno sulla natura del solvente coordinato; inoltre non è da escludere anche qui un effetto legato alla capacità π accettrice dell'acetonitrile.

6.2 Possibilità di attacco da parte dell'iniziatore alogenuro sul complesso $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{PMDETA}(\text{Solv})]^+$

Per meglio capire come si formano gli isomeri presentati in Figura 6.1 è conveniente visualizzare le strutture e i siti di attacco presenti nei complessi $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^2\text{DMSO}]^+$ (Figura 6.4) e $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^2\text{MeCN}]^+$ (Figura 6.5), utilizzando le sfere di van der Waals.

$\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^2\text{DMSO}$

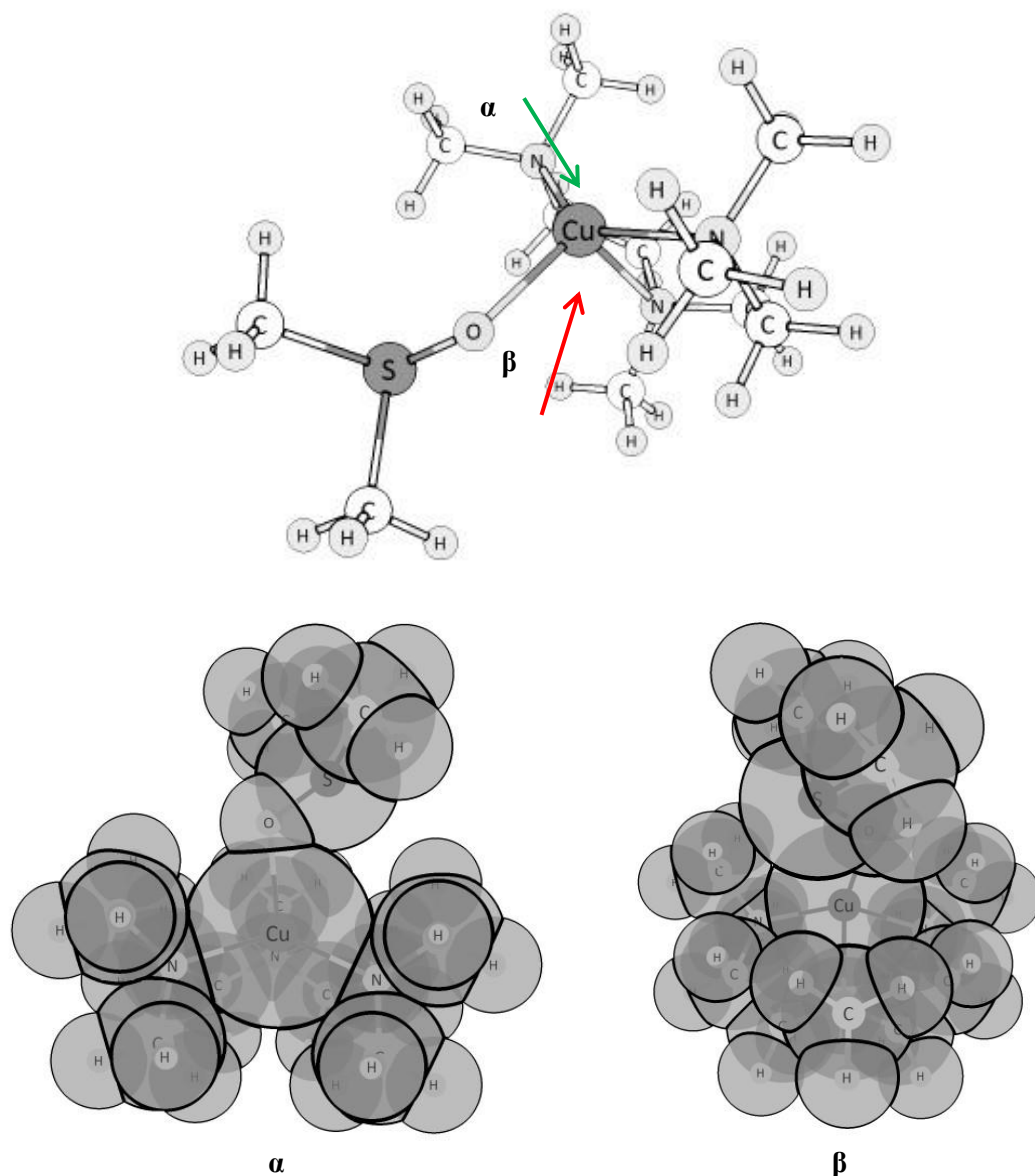


Fig. 6.4 A: Sito di attacco α ; sito di attacco β ; $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{PMDETA}(\text{DMSO})]^+$ rilassato in DMSO; livello di teoria: M06/6-311+G(d,p).

Osservando i modelli a sfere di van der Waals, risulta evidente che l'attacco dell'iniziatore sul lato α è favorito. Il solvente, orientato in cis rispetto al metile dell'azoto centrale, blocca la possibilità di attacco sul lato opposto (β). La formazione del legame $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Br}$ sul lato α , può portare alla formazione degli isomeri I2 e I4. Le due strutture presentano un $\Delta\Delta G_{\text{r}}$ di 8 kcal/mol a favore del I2 (Tabella 6.2); di conseguenza è lecito aspettarsi che a seguito dell'ossidazione del rame durante la reazione di ATRP, si formerà prevalentemente questo isomero. A causa dell'ingombro sterico dato dal solvente, è molto improbabile che si formino gli isomeri I1 e I3; in particolare il primo richiederebbe un drastico riarrangiamento da parte del solvente.

$\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^2\text{MeCN}$

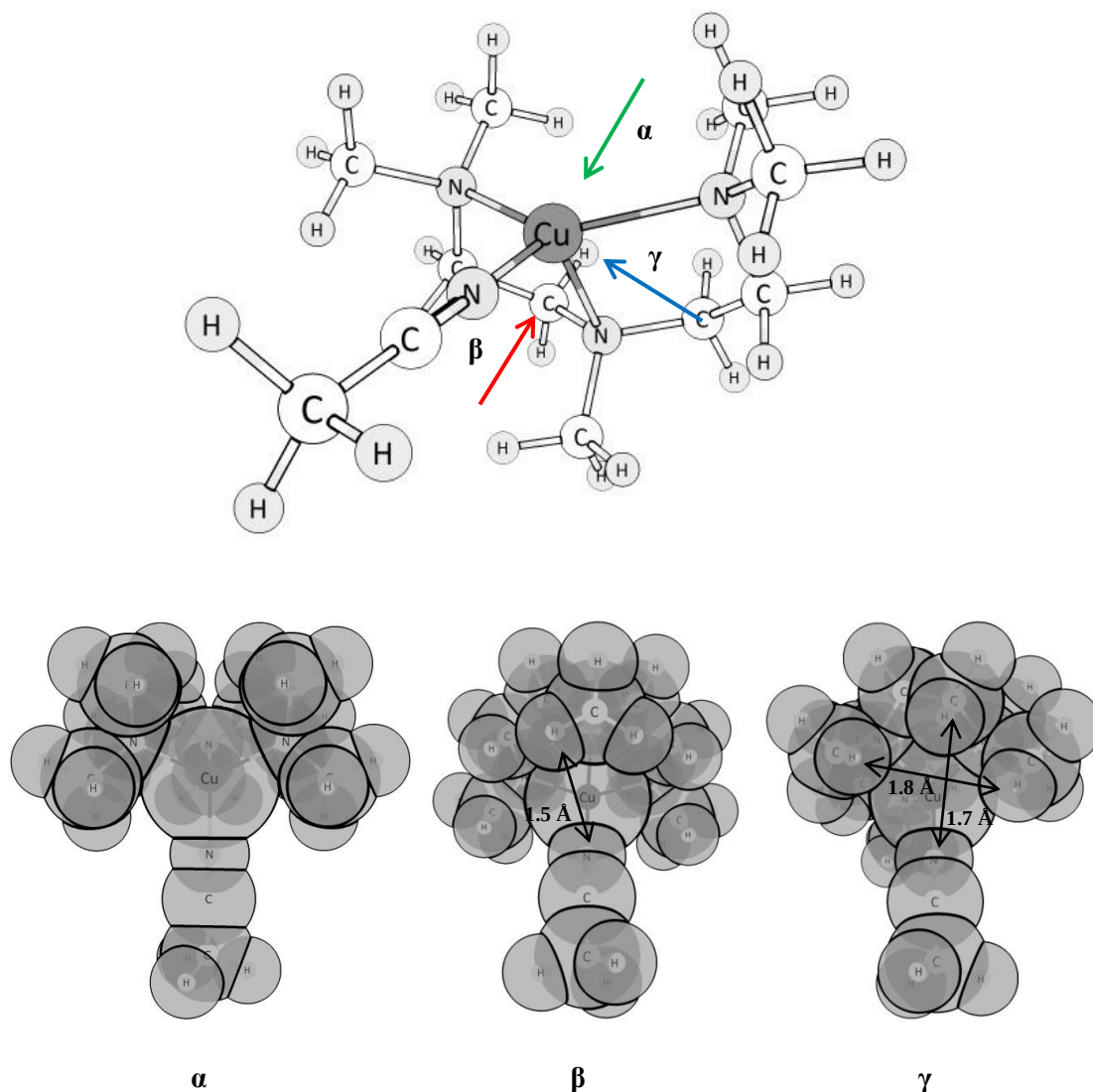


Fig. 6.5 Sito di attacco α ; sito di attacco β ; sito di attacco γ ; $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{PMDETA}(\text{MeCN})]^+$ rilassato in MeCN; livello di teoria: M06/6-311+G(d,p).

Nella molecola $\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^2\text{MeCN}$ si osserva una situazione leggermente diversa, essendo il solvente coordinato molto meno ingombrante del DMSO. La molecola di acetonitrile, come nel caso precedente, favorisce l'attacco in posizione α e sfavorisce quello in β (Figura 6.5). Inoltre, in questa molecola, è presente un terzo possibile punto di accesso per l'alogenuro: il sito γ , che, pur non essendo libero come α , presenta distanze tra i raggi di van der Waals che potrebbero permettere il passaggio dell'alogeno ($r_{\text{vdW,Br}} = 1.95 \text{ \AA}$; $r_{\text{vdW,Cl}} = 1.80 \text{ \AA}$) [29].

Dall'attacco in γ potrebbero risultare tutti e quattro gli isomeri, poiché il prodotto dipenderebbe dal riarrangiamento dell'alogeno e del solvente coordinato; tuttavia, a seguito del guadagno energetico (Tabella 6.2), è molto probabile che anche in questa situazione si otterrebbe l'isomero I2.

6.3 Conclusioni

I risultati ottenuti dimostrano che l'isomero I2 è quello più stabile dei 4 possibili ottenibili dall'ossidazione del complesso $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{PMDETA}(\text{Solv})]^+$. E' emerso che la coordinazione del solvente gioca un ruolo molto importante nella reazione di ossidazione, favorendola in DMSO e sfavorendola in MeCN. Il solvente coordinato in posizione assiale riesce a legarsi al centro metallico in maniera più o meno efficace, a seconda dell'orientazione dei protoni metilici che creano ingombro sterico. Se questo legame è labile, il solvente rischia di staccarsi dal complesso, e il prodotto risultante $([\text{Cu}^{\text{I}}\text{BrPMDETA}]^+)$, cederà più difficilmente l'alogenuro coordinato se in MeCN, più facilmente se in DMSO.

Si nota infine che per l'ossidazione a Cu^{II} è fondamentale che si liberi almeno uno dei siti di coordinazione occupati dal solvente (Figura 4.2); di conseguenza una delle due molecole di solvente deve poter essere facilmente allontanata. Infine è stata proposta una spiegazione sul meccanismo di formazione degli isomeri $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{BrPMDETA}(\text{Solv})]^+$, basato sia sui ΔG_r ma in particolare sulle diverse accessibilità dei siti di attacco al metallo da parte dell'iniziatore.

CAPITOLO 7

Coordinazione del solvente

7.1 Introduzione

Nel capitolo 4 si è visto che la coordinazione del solvente è un processo termodinamicamente favorito, anche per i complessi tetradentati (Tabella 4.6), nei quali però uno dei denti del legante si stacca. Tuttavia, per reagire con l'iniziatore, nel complesso di Cu^{I} deve esserci un sito di coordinazione libero, in particolare libero da molecole di solvente coordinate.

È lecito in questo caso chiedersi se la coordinazione del solvente è un processo attivato, se barriere energetiche eventualmente presenti possono influire sull'attività del catalizzatore, infine, il meccanismo è lo stesso per tutti i solventi?

Per rispondere a questi quesiti è stato utilizzato *Linear Transit*. Siamo partiti dai complessi $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^{\text{n}}]^+$ con solvente coordinato (MeCN o DMSO), rilassati prima in vuoto e poi in solvente; il solvente è stato allontanato dal centro metallico con un incremento $\Delta = 0.5 \text{ \AA}$, fino ad una distanza di $4 \text{ \AA}$, alla quale è lecito presumere che non ci siano più interazioni. Tutti i punti hanno come riferimento (zero di energia) la somma delle energie del complesso di rame e della molecola di solvente. Sono stati analizzati i catalizzatori di Cu^{I} con Me_6TREN , PMDETA e TPMA con una molecola di solvente coordinata, DMSO o MeCN. Per il secondo legante è stato considerato anche il complesso con due molecole coordinate.

7.2 Dissociazione del solvente in vuoto

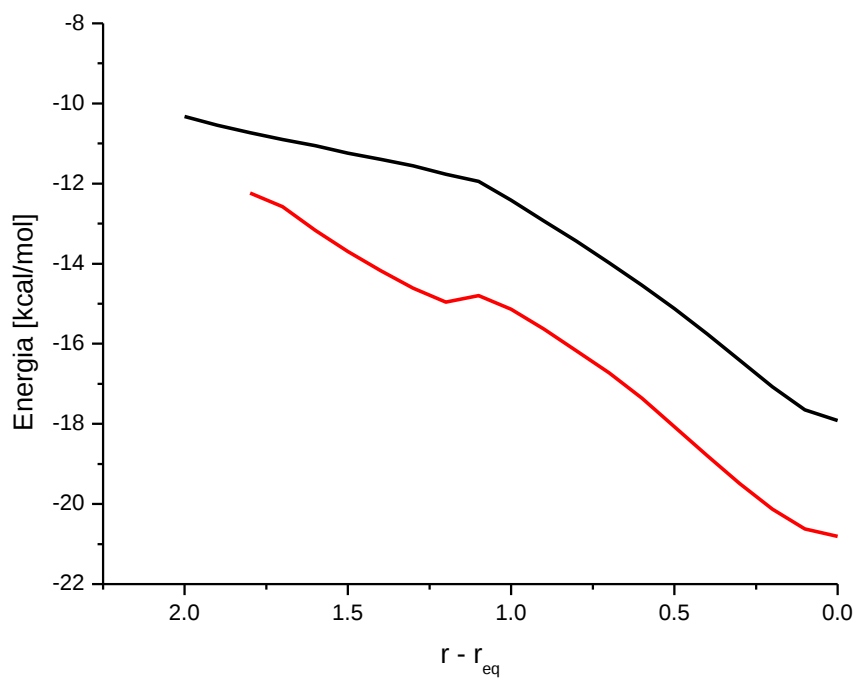


Fig. 7.1 Dissociazione di MeCN (curva nera), DMSO (curva rossa) da $\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^1\text{Solv}$ in vuoto; livello di teoria: M06/6-311+G(d,p); $r - r_{\text{eq}} = [\text{\AA}]$.

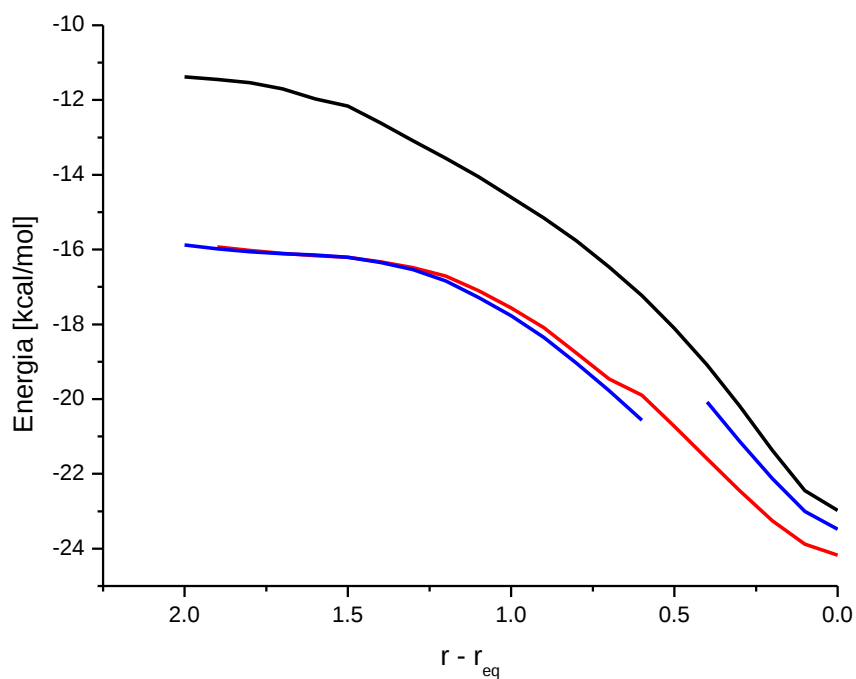


Fig. 7.2 Dissociazione di MeCN (curva nera), DMSO (curva rossa), DMSO(b) (curva blu) da $\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^2\text{Solv}$ in vuoto; livello di teoria: M06/6-311+G(d,p); $r - r_{\text{eq}} = [\text{\AA}]$.

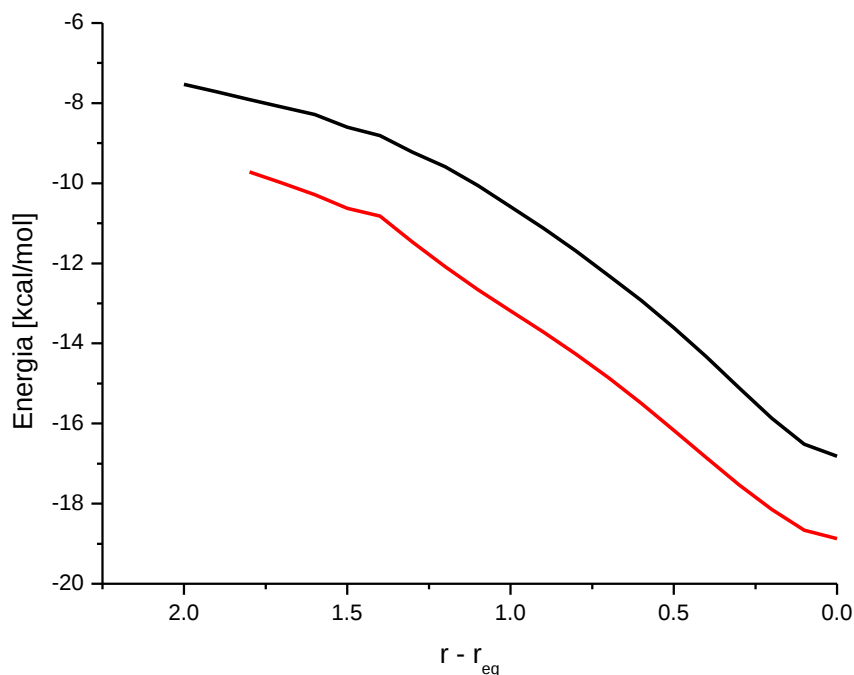


Fig. 7.3 Dissociazione di MeCN (curva nera), DMSO (curva rossa) da $\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^3\text{Solv}$ in vuoto; livello di teoria: M06/6-311+G(d,p); $r-r_{\text{eq}} = [\text{\AA}]$.

Le curve ottenute dalle specie complessate con Me_6TREN mostrano alcune caratteristiche interessanti: la differenza di energia tra il punto partenza e quello arrivo è maggiore se il solvente coordinato è DMSO, indice del fatto che dovrebbe essere più difficile da allontanare dal centro metallico rispetto all'acetonitrile a parità di distanza (Tabella 7.1). Inoltre è visibile un minimo locale a $r-r_{\text{eq}} = 1.2 \text{ \AA}$ (Figura 7.1) che corrisponde all'inversione di coordinazione tra O e S (Figura 7.4 A e B), come visto nel capitolo 5. La struttura del minimo è stata successivamente rilassata, ed è stata confermata l'esistenza di una specie caratterizzata dalla coordinazione del DMSO via zolfo. La presenza di questo intermedio facilita il distacco del solvente dal complesso. Se il legante è TPMA questo composto isomero non è presente; le curve in acetonitrile e in DMSO sono pressoché identiche (Figura 7.3), traslate una rispetto all'altra di qualche kcal/mol di differenza. Per il complesso con PMDETA, invece, confrontando la curva nera ($[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^2\text{MeCN}]^+$) con quella rossa ($[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^2\text{DMSO}]^+$) è evidente che la differenza di energia tra specie con solvente coordinato e non, è nettamente più bassa per il DMSO (Tabella 7.2); quindi una molecola di MeCN è molto più difficile da allontanare dal centro metallico. Il calcolo di *linear transit* è stato fatto anche per $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^2\text{DMSO}_b]^+$; in questo caso purtroppo è presente una discontinuità dovuta al fatto che alcuni punti non sono andati a convergenza, quindi sono riportate due curve distinte. In questo tratto (Figura 7.2) avviene un cambio di conformazione del DMSO, che dalla coordinazione denominata "b" cambia portandosi a quella uguale al $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^2\text{DMSO}]^+$ (Figura 7.4 C e D); questo si nota anche in base al fatto che la curva rossa e blu tendono a

sovrapporsi verso la fine della dissociazione. È chiaro che la coordinazione del solvente è un processo alquanto complesso. Per studiare meglio il fenomeno, le curve sono state ricalcolate in solvente con il modello del dielettrico continuo. Il confronto tra curve in vuoto è mostrato in Figura 7.5, dove le stabilizzazioni dovute al solvente coordinato e le curve di dissociazione presentano tutte lo stesso andamento. La differenza maggiore tra le energie si presenta per i complessi con PMDETA, poiché tale energia equivarrebbe alla dissociazione di un dente del legante per Me₆TREN e TPMA. I complessi con L¹ e L³ invece partono da energie molto simili, in particolare in acetonitrile, e le curve tendono successivamente a distanziarsi. Dall'analisi emerge che l'azoto nitrilico del solvente tenda a mantenere delle interazioni con i protoni dei metili legati agli azoti del legante; questa interazione sembra essere la spiegazione della differenza le due specie, poiché con TPMA i protoni che possono interagire sono dimezzati.

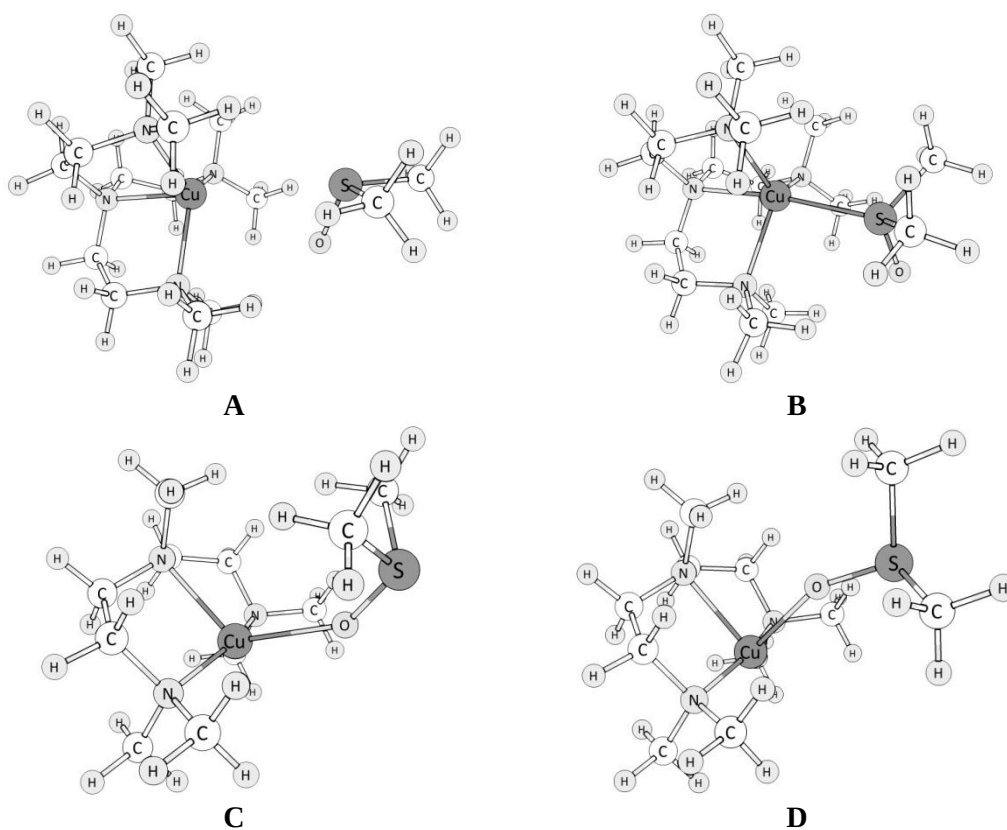


Fig. 7.4 **A)** Cu-O = 3.2 Å; **B)** Cu-O = 3.3 Å; **C)** Cu-O = 2.4 Å; **D)** Cu-O = 2.6 Å.

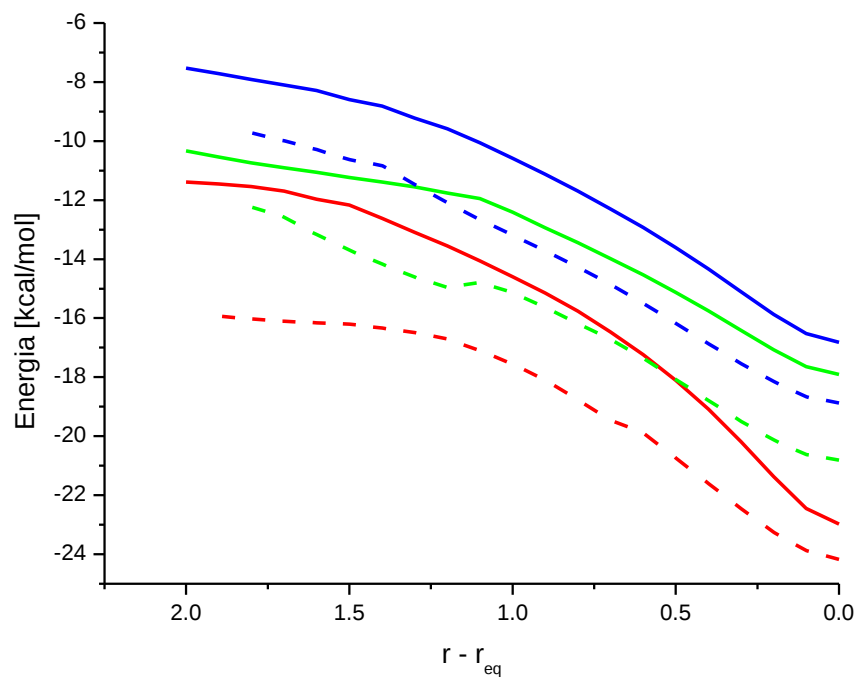


Fig. 7.5 Curve di dissociazione di MeCN (linea continua) e DMSO (linea tratteggiata), per Me₆TREN (verde), TPMA (blu) e PMDETA (rosso), in vuoto; livello di teoria: M06/6-311+G(d,p); $r-r_{eq}$ = [Å].

Tabella 7.1 ΔE [kcal/mol] calcolate basandosi estremi del *linear transit*: $r-r_{eq} = 0$ e $r-r_{eq} = 1.8$ Å.

Specie	DMSO	MeCN	DMSO _b
[Cu ^I L ¹ (Solv)] ⁺	8.6	7.2	/
[Cu ^I L ² (Solv)] ⁺	7.8	11.4	7.4
[Cu ^I L ³ (Solv)] ⁺	9.2	8.9	/

7.3 Dissociazione del solvente in solvente

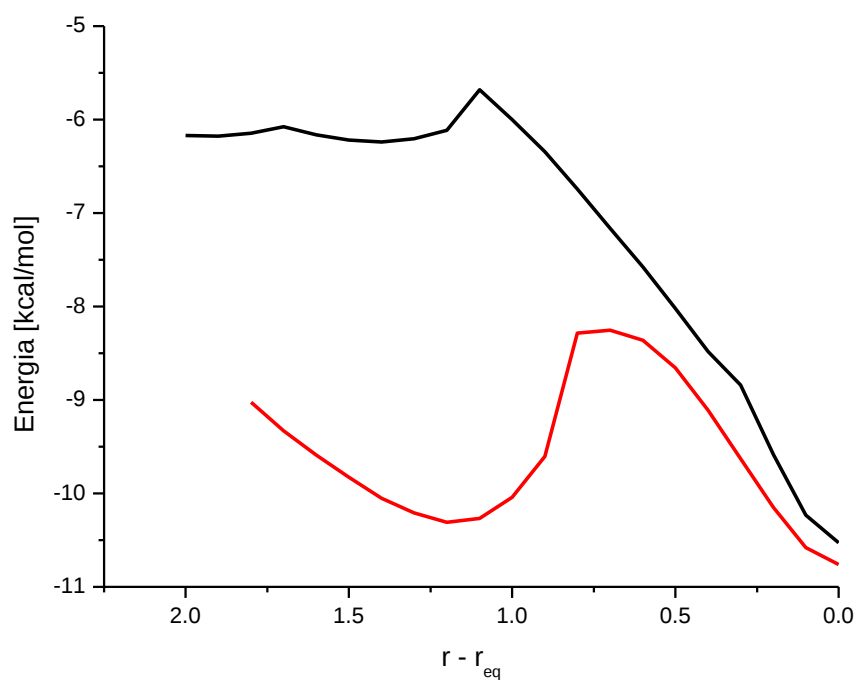


Fig. 7.6 Dissociazione di MeCN (curva nera), di DMSO (curva rossa) da CuL^1Solv in solvente; livello di teoria: M06/6-311+G(d,p); $r-r_{\text{eq}} = [\text{\AA}]$.

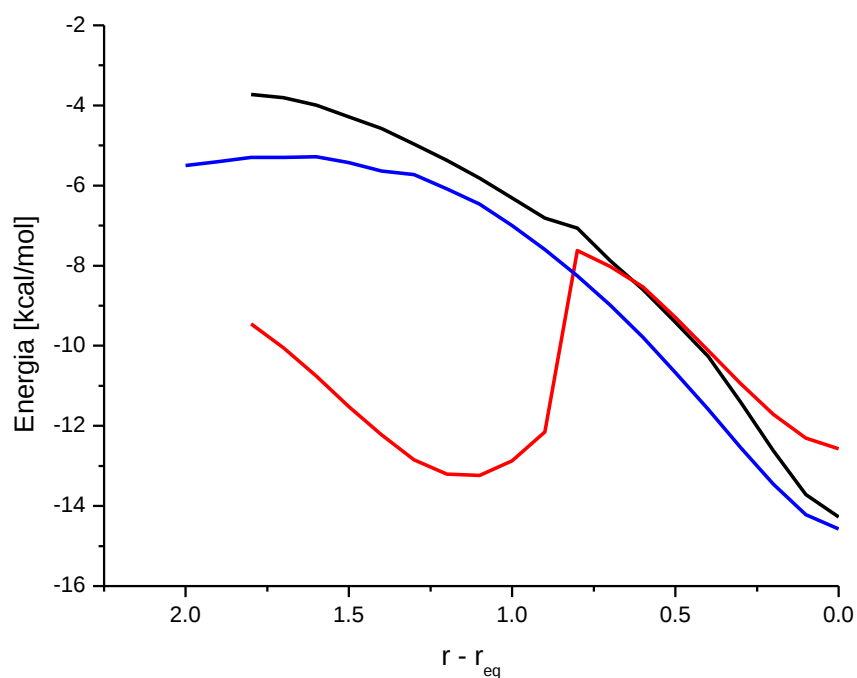


Fig. 7.7 Dissociazione di MeCN (curva nera), di DMSO (curva rossa), DMSO(b) (curva blu) da CuL^2Solv in solvente; livello di teoria: M06/6-311+G(d,p); $r-r_{\text{eq}} = [\text{\AA}]$.

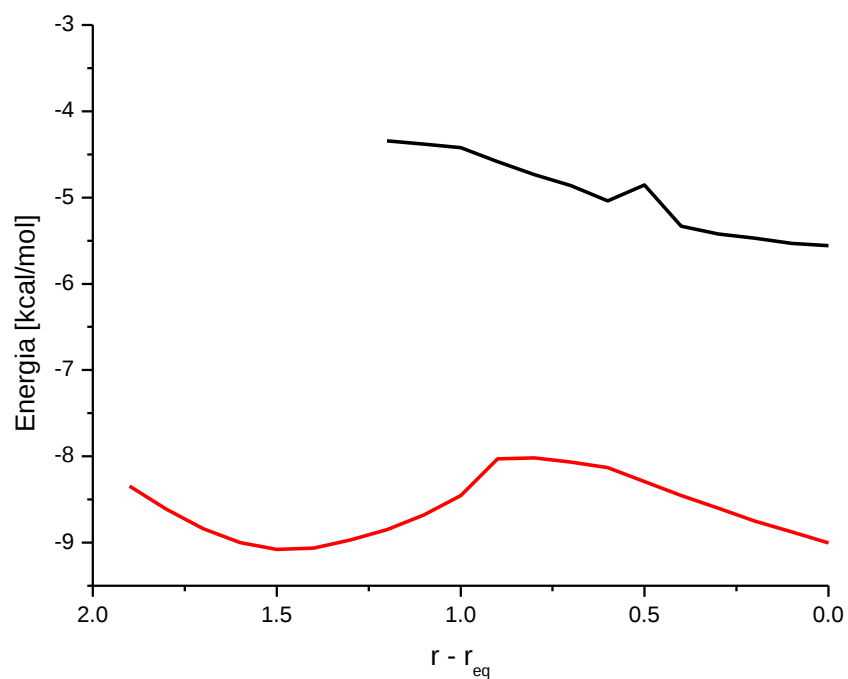


Fig. 7.8 Dissociazione di MeCN (curva nera), di DMSO (curva rossa) da $\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^2\text{Solv}_2$ in solvente; livello di teoria: M06/6-311+G(d,p); $r-r_{\text{eq}} = [\text{\AA}]$.

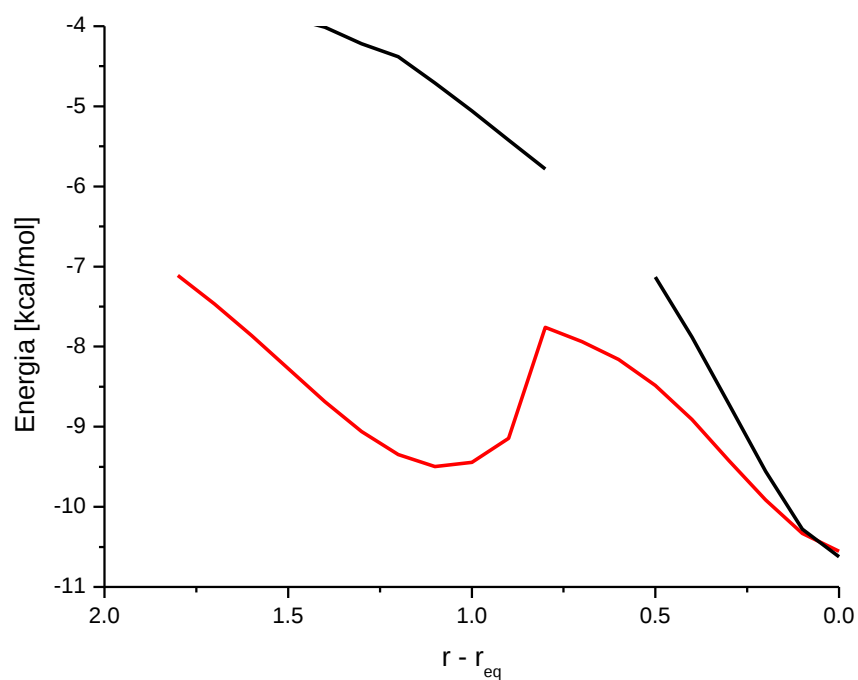


Fig. 7.9 Dissociazione di MeCN (curva nera), di DMSO (curva rossa) da $\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^3\text{Solv}$ in solvente; livello di teoria: M06/6-311+G(d,p); $r-r_{\text{eq}} = [\text{\AA}]$.

È evidente l'effetto del dielettrico nel meccanismo di coordinazione del solvente, in particolare nelle curve rosse, riferite al DMSO, che presentano distintamente un minimo relativo alla coordinazione via S (Figura 7.6, 7.7, 7.8, 7.9). Questo cambio di coordinazione è un processo attivato, con barriere di energia ben definite, riportate in Tabella 7.2. Per quantificarle in maniera rigorosa è stata effettuata l'ottimizzazione della geometria. Le strutture degli stati di transizione sono mostrati in Figura 7.10. Lo stato di transizione con legante Me₆TREN non è stato finora ottenuto; quindi è stata presa come energia dello stato di transizione quella corrispondente al massimo della curva in Figura 7.6. In Tabella 7.2 sono riportate le barriere di energia calcolate come $\Delta(E_{\text{stato di transizione}} - E_{\text{reagente}})$ e i $\Delta E_{S/O}$ tra complessi coordinati con DMSO via S e via O, rilassati separatamente in solvente (Capitolo 4).

Tabella 7.2 Barriere di energia ($\Delta E^\ddagger$) e $\Delta E_{S/O}$ in [kcal/mol]^a

	$\Delta E^\ddagger$	$\Delta E_{S/O}$
Cu ^I L ¹ DMSO	2.5 (5.9)	0.4 (5.6)
Cu ^I L ² DMSO	4.8	-0.6
Cu ^I L ³ DMSO	2.9	1.0
Cu ^I L ² DMSO ₂	1.0	-0.03

a: fra parentesi energie ricavate da specie rilassate in vuoto.

Le barriere energetiche sono legate alla coordinazione del DMSO con i diversi complessi e la difficoltà con cui può essere allontanato: Me₆TREN e TPMA presentano energie simili; PMDETA ha la barriera più alta in energia se consideriamo una molecola di solvente, la più bassa se ne consideriamo due. L¹ ed L³ quindi sono legati alla molecola di solvente con intensità simili, e l'inversione degli atomi donatori avviene con la stessa difficoltà, PMDETA invece è meno propenso al cambio di coordinazione a causa della sua insaturazione; se però consideriamo due molecole di solvente questo cambio è estremamente facilitato, effetto della coordinazione già presente tra il centro metallico e la prima molecola di DMSO. È interessante notare come nel complesso Cu^IL²DMSO_b non avvenga alcun cambio di coordinazione dovuto all'allontanamento del solvente; come già dimostrato nel capitolo 5. Si ribadisce quindi che la stabilità del complesso è legata non solo alla configurazione, ma anche alla conformazione delle specie coordinanti.

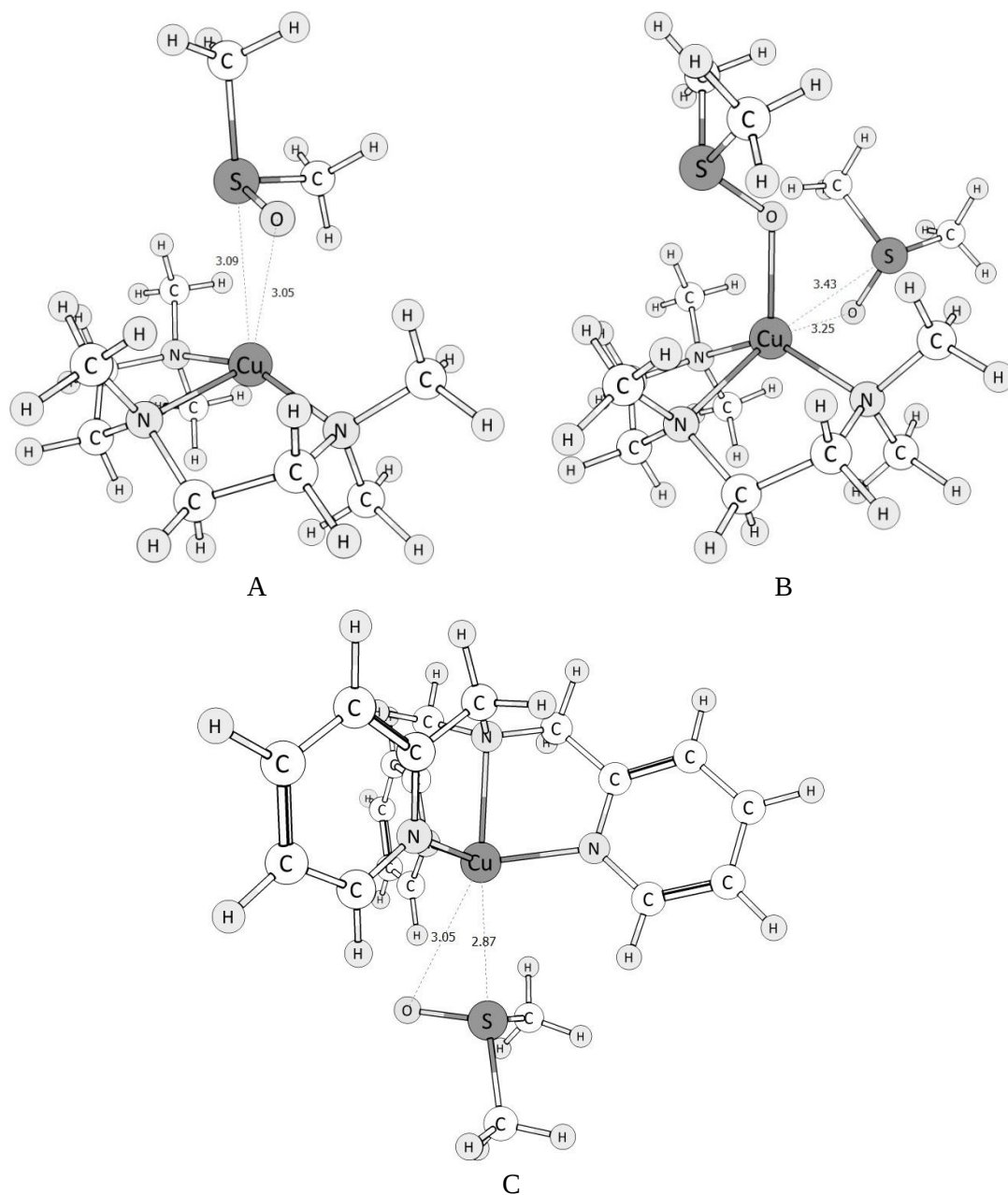


Fig. 7.10 Strutture degli strati di transizione: **A)** $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^2\text{DMSO}]^+$, **B)** $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^2\text{DMSO}]_2^+$, **C)** $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^3\text{DMSO}]^+$; livello di teoria: M06/-311+G(d,p).

Nello stato di transizione la coordinazione di DMSO è di tipo π . Le distanze di legame dei due atomi donatori sono equidistanti per $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^2\text{DMSO}]^+$; invece per le altre due specie ci sono delle differenze. Le diverse lunghezze dei legami ci danno informazioni sulla natura dello stato di transizione, se assomiglia di più ai prodotti o ai reagenti (a seconda di come viene letta la reazione). In ogni caso il DMSO è costretto ad allontanarsi dal centro metallico per isomerizzare.

La coordinazione con acetonitrile invece manifesta differenze evidenti. Infatti, a differenza del DMSO la formazione e la rottura del legame Cu-N avviene in un unico step. In realtà, esaminando la curva del complesso $\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^1\text{MeCN}$ si nota quella che sembra una piccola barriera di energia prima dell'allontanamento definitivo del

solvente (si veda l'energia costante a $r_{\text{req}} > 1.25 \text{ \AA}$). Questa inaspettata variazione di energia durante l'allontanamento dell'acetonitrile fa riferimento ad un'interazione di tipo *side-on* con il centro metallico, evidente effetto dato dalla presenza del legante (Figura 7.11A). È stato tentato di rilassare questa struttura cercando di isolare il complesso con solvente coordinato π , ma finora senza successo. Inoltre la differenza di energie che appare come una barriera, partendo dai prodotti (MeCN allontanato) è inferiore a 0.5 kcal/mol. Tuttavia l'interazione è evidente ed esplica bene la conformazione che i reagenti devono avere per potersi avvicinare e favorire la formazione del legame Cu-N in solvente. Questo tipo di interazione è presente anche nei complessi $\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^2\text{MeCN}$ e $\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^3\text{MeCN}$. Nel primo caso si manifesta solo a grandi distanze (Cu-N = 3.75 Å), perché fungendo da quarto dente, l'acetonitrile tende sempre alla coordinazione *end on*; cosa non necessaria coi leganti tetradentati, essendo sempre presente l'azoto amminico centrale pronto a saturare il sito liberato. Infatti anche nel complesso con TPMA la coordinazione *side on* è ben visibile a già a distanze Cu-N poco superiori a 3 Å (Figura 7.11C). In queste due specie non si nota alcuna barriera di energia (Figura 7.7, 7.9).

Infine, il massimo locale che si osserva in $\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^2(\text{MeCN})_2$ è dato da un lieve spostamento dell'acetonitrile dalla coordinata di dissociazione, dovuto a interazioni con i protoni metilici, che è tuttavia modesto.

Il caso più interessante è quello del legante PMDETA con una molecola di solvente coordinata. Confrontando la dissociazione di acetonitrile in $\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^2\text{MeCN}$ con quella di DMSO nel complesso $\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^2\text{DMSO}_b$, si nota come la differenza di energia tra le due curve aumenti a mano a mano che le molecole di solvente si allontanano, poiché il DMSO, allontanandosi, si stabilizza interagendo tramite l'ossigeno con i protoni presenti sul legante. Con l'acetonitrile queste interazioni sono molto meno forti, e si stabilizza leggermente a lunga distanza coordinandosi *side-on*. La possibilità di numerose interazioni a legame idrogeno stabilizza l'addotto di coordinazione del DMSO (vale anche per $\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^1\text{DMSO}$ e $\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^3\text{DMSO}$), MeCN invece può interagire in maniera efficace solo col centro metallico. In Figura 7.12B è possibile apprezzare meglio l'influenza del legante durante la dissociazione. Me_6TREN e TPMA danno profili simili, con gli stessi andamenti incontrati nella dissociazione del DMSO: i due complessi partono da energie molto simili, allontanandosi progressivamente, fino a raggiungere un ΔE di circa 2 kcal/mol.

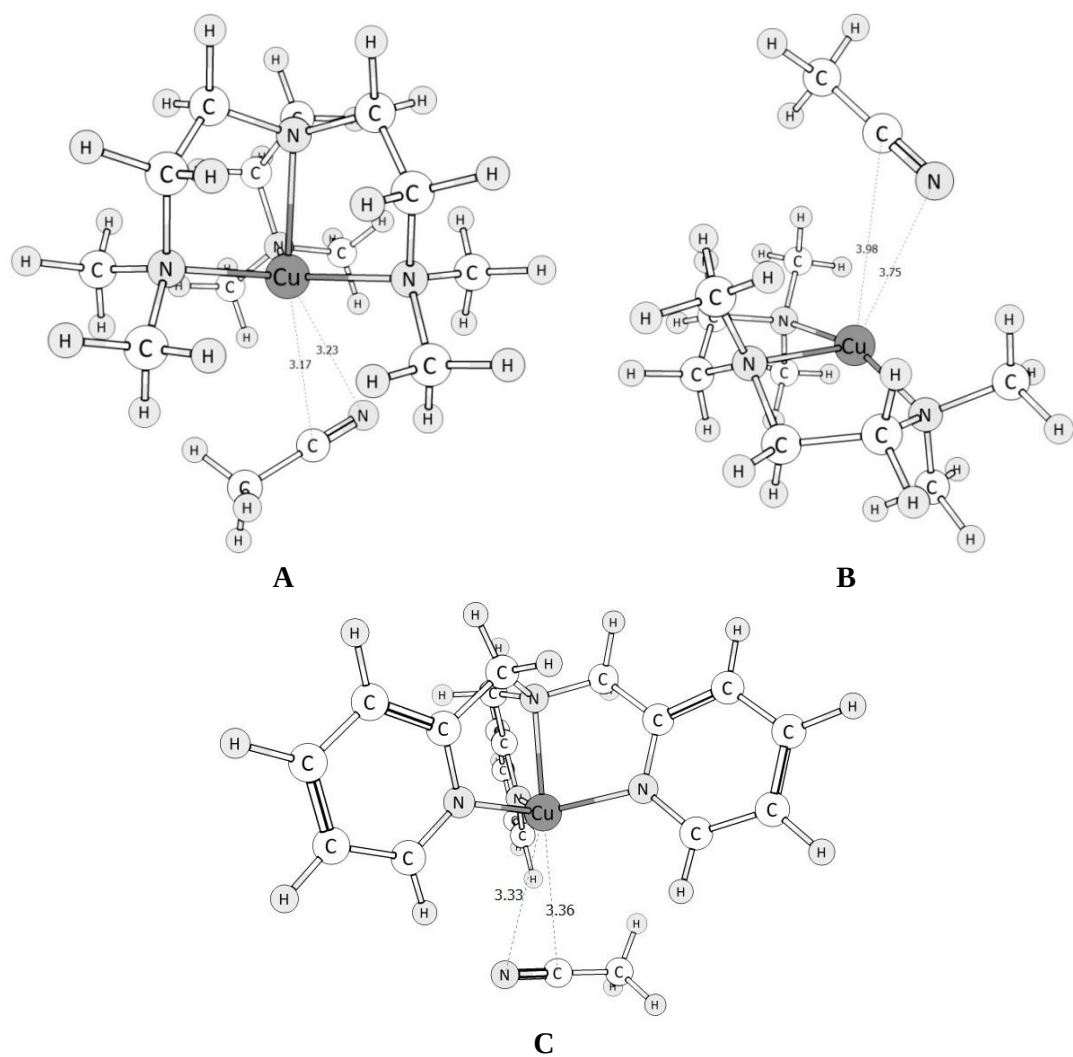
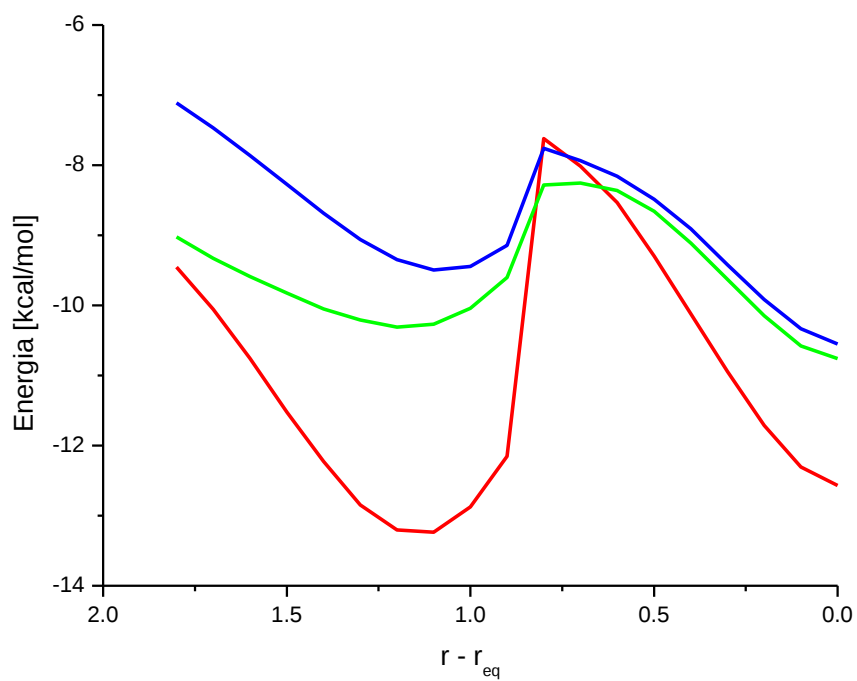
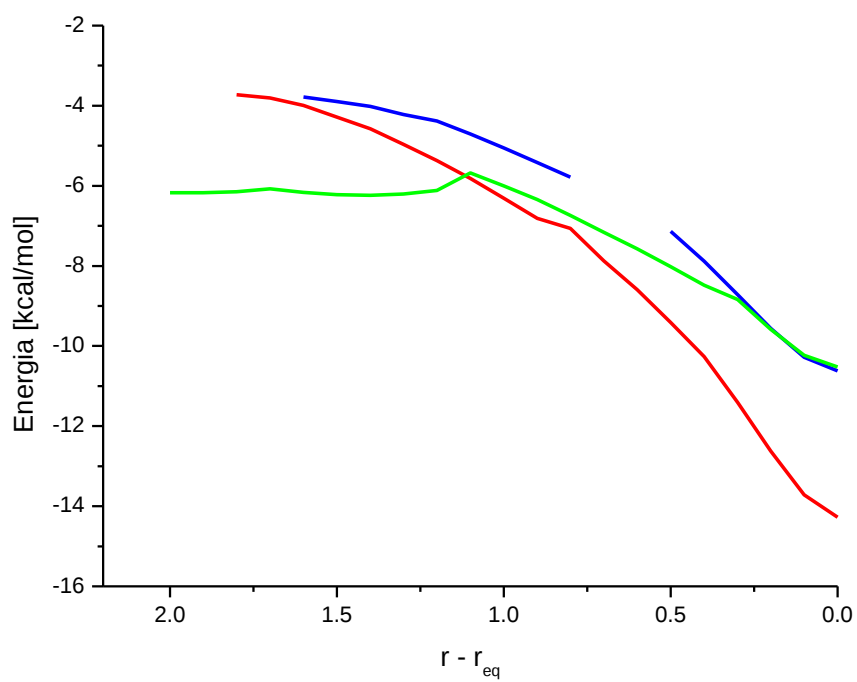


Fig. 7.11 Strutture dei complessi interagenti con MeCN via *side-on*, ricavate dalle curve in Figura 7.6, 7.7, 7.9: **A)** $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^1\text{MeCN}]^+$, **B)** $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^2\text{MeCN}]^+$, **C)** $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^3\text{MeCN}]^+$; livello di teoria: M06/6-311+G(d,p).



A



B

Fig. 7.12 Curve di dissociazione di: A) DMSO, B) MeCN; leganti: Me₆TREN (verde), TPMA (blu), PMDETA (rosso); in solvente; livello di teoria: M06/6-311+G(d,p); $r - r_{eq}$ = [Å].

7.4 Conclusioni sulla coordinazione con il solvente

È stato dimostrato che la coordinazione del solvente al centro metallico dei complessi catalizzatori usati in ATRP è un processo che coinvolge meccanismi ed energie differenti al variare del solvente coinvolto (Figura 7.12). In particolare per il DMSO si osservano barriere di attivazione nell'isomeria O/S di coordinazione al centro metallico. Da notare che le due forme sono estremamente simili in energia tra di loro. Tuttavia per poter dissociare una molecola di DMSO dal centro metallico è necessario passare per la coordinazione via S, eccetto che nel caso del complesso $\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^2\text{DMSO}_6$, unico caso in cui questo passaggio non è evidenziato nel calcolo.

Dalla Figura 7.13 si evince come l'allontanamento della molecola di MeCN richieda più energia rispetto al DMSO, formando complessi in cui quest'ultimo può essere allontanato più facilmente. La dissociazione in più stadi è sicuramente più facile, soprattutto pensando che le energie in ambiente di reazione a temperatura ambiente sono dell'ordine di $k_{\text{B}}T$. Le informazioni più importanti ricavate riguardano il meccanismo di dissociazione e l'effetto che ha il legante su questo. La possibilità di dissociazione in più stadi per il DMSO trova riscontro nella maggiore reattività riscontrata sperimentalmente in questo solvente [10]; la difficoltà di dissociazione dell'acetonitrile dallo ione rame invece fornisce una plausibile interpretazione della resistenza alla dismutazione dei complessi di Cu^{I} in soluzione.

La possibilità di creare interazioni di tipo ponte a idrogeno ha un ruolo di rilievo sulla facilità o difficoltà con cui un solvente si coordina (o abbandona) il centro metallico; maggiori sono queste interazioni, più facile è avvicinare/allontanare la molecola di solvente. Questi risultati possono essere utilizzati per razionalizzare le evidenze sperimentali ottenute impiegando leganti simili e per eventualmente progettare l'utilizzo di leganti diversi per magnificare/inibire questo tipo di interazioni.

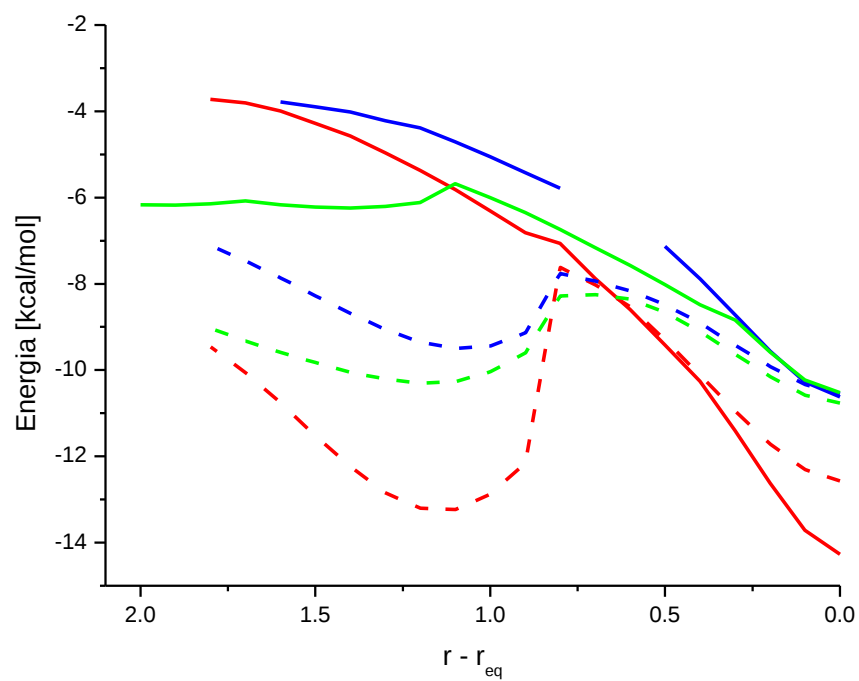


Fig. 7.13 Curve di dissociazione di MeCN (linea continua) e DMSO (linea tratteggiata), per Me₆TREN (verde), TPMA (blu) e PMDETA (rosso), in solvente: livello di teoria: M06/6-311+G(d,p); $r - r_{eq} = [\text{\AA}]$.

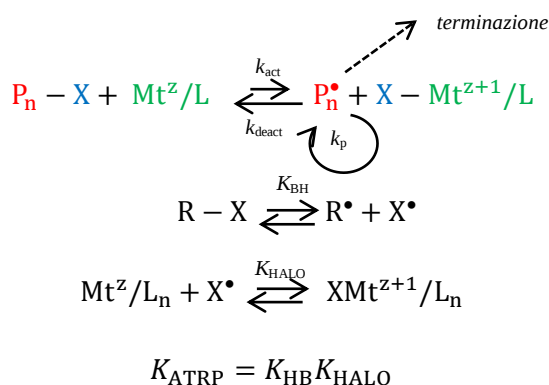
CAPITOLO 8

Reazione di ossidoriduzione per trasferimento di atomo X

8.1 Introduzione

I trasferimenti elettronici tra iniziatore e complesso di Cu^{I} sono il cuore della reazione di ATRP, sul quale si basa il controllo della polimerizzazione e la sua efficacia (Schema 1.1). Per questo abbiamo fatto l'analisi della termodinamica della reazione. Data la difficoltà nella valutazione diretta della costante di equilibrio K_{ATRP} [23], solitamente viene scomposta nel prodotto di due fattori, i cui valori sono molto più facili da ottenere (Schema 8.1). Questi sono: la costante di "alogenofilicità" (K_{Halo}), che caratterizza la formazione del legame $\text{Mt}^{z+1}\text{-X}$; e la costante della rottura omolitica del legame C-X dell'iniziatore (K_{BH}).

Schema 8.1: scomposizione della costante di equilibrio K_{ATRP}



Queste costanti di equilibrio sono fortemente dipendenti dal solvente [23], variando fino a due ordini di grandezza passando da uno all'altro. Alcuni studi molto interessanti sono riusciti a correlare come e quanto venissero influenzati i valori di queste costanti al variare del solvente, in particolare il valore di K_{ATRP} [23], riuscendo a prevedere correttamente che in acqua la reazione sarebbe stata molto più favorita che in qualsiasi altro solvente, come è stato poi dimostrato sperimentalmente [24]. In questo lavoro abbiamo ipotizzato che il solvente possa influire sulla reazione in maniera più attiva, anche entrando nel ciclo della reazione, quindi abbiamo focalizzato su uno dei particolari meno chiari dell'ATRP: lo stato di transizione della reazione di ossidoriduzione. Su questo si hanno pochissime informazioni: è stato dimostrato che la reazione avviene con meccanismo ISET (*inner sphere electron transfer*) [5], ed il ruolo delle varie specie (legante, iniziatore, solvente) sulla reattività è stato attribuito solo sulla base di evidenze sperimentali, in base alle quali sono stati costruiti *trend* empirici [4]. Ciò che manca è un modello teorico che

permetta di prevedere e giustificare la reattività di una qualsiasi combinazione di complesso/iniziatore in uno specifico ambiente di reazione. Sperimentalmente non è possibile isolare un complesso attivato; è possibile solo ricavare informazioni sui reagenti e sui prodotti e trarre successivamente delle conclusioni di tipo meccanicistico.

Lo stato attivato nella reazione di ATRP è comunque abbastanza intuitivo da immaginare: l'iniziatore deve avvicinarsi al centro metallico esponendo l'alogenuro per permettere il meccanismo ISET, in modo da consentire la formazione del nuovo legame $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Br}$ e la generazione della specie radicalica. Ciò che siamo interessati a chiarire è come il solvente, presente come mezzo dielettrico continuo, influisca sullo stato di transizione. Sono stati effettuati calcoli per valutare sia la struttura che le energie coinvolte nel processo di formazione dello stato attivato, utilizzando un approccio analogo a quello adottato per lo studio della coordinazione del solvente al centro metallico (Capitoli 5,7).

Pertanto abbiamo utilizzato il *Linear Transit* che coinvolge il complesso catalizzatore di Cu^{I} e un iniziatore bromurato molto semplice (a livello strutturale). L'idea è stata quella di avvicinare le due specie fino al verificarsi del trasferimento elettronico, stimando la barriera di energia per il raggiungimento dello stato di transizione.

Tuttavia la reazione di ATRP presenta un problema cruciale che ci impedisce uno studio diretto dello stato di transizione: la variazione della molteplicità di spin. Passando dai reagenti ai prodotti si verifica il cambio di S da 0 a 1, quindi da singoletto a tripletto. Di conseguenza le PES su cui giacciono le specie prima e dopo il trasferimento elettronico sono diverse.

8.2 MECP

Pochi sono gli approcci computazionali che permettono di studiare l'intersezione di superfici di energia potenziale corrispondenti a stati elettronici diversi. Uno di questi è noto come *Minimum Energy Crossing Point* (MECP) [31]. In questo metodo le due PES vengono studiate separatamente, ad esempio con il *Linear Transit* lungo la stessa coordinata di reazione. Le curve risultanti vengono poi rappresentate nello stesso grafico, permettendo così di determinare il MECP. L'energia del punto di intersezione estrapolato dovrebbe successivamente essere minimizzata, analizzando il gradiente di energia ($\partial E/\partial q$) attorno alle coordinate nucleari [31]. Inoltre la determinazione della probabilità di passaggio tra una superficie e l'altra è fortemente influenzata dalla costante di accoppiamento spin-orbita tra le due funzioni d'onda [32], quindi sarebbe necessario anche un calcolo per la valutazione di questi valori. In questo lavoro di Tesi ci siamo limitati a studiare la forma delle PES ottenute e ad estrapolare il punto di intersezione.

8.3 Sistema di reazione

La reazione che abbiamo deciso di studiare è quella dei complessi catalizzatori $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{PMDETA}(\text{Solv.})]^+ / [\text{Cu}^{\text{II}}\text{PMDETABr}(\text{Solv.})]^+$ e dell'iniziatore bromoacetonitrile (BrAN), rilassati in vuoto, in DMSO e in acetonitrile. Questo è il sistema più semplice per uno studio computazionale, in base al numero di atomi nettamente inferiore agli altri; fermo restando BrAN uno degli iniziatori più attivi [12]. Il complesso con PMDETA è stato saturato con la molecola corrispondente al solvente in cui sono stati effettuati i calcoli, mantenendo la struttura I2 nel caso del complesso di Cu(II), come visto nel capitolo 6. Oltre alle singole molecole è stato ottimizzato anche il “complesso reagente/prodotto” sia per i reagenti che per i prodotti. Questo addotto è il punto di partenza scelto per la costruzione delle PES e la determinazione del MECF. Vengono riportate in Tabella 8.1 le energie delle reazioni di formazione degli addotti, le cui strutture rilassate in DMSO e in MeCN, sono visibili in Figura 8.1, 8.2, 8.3, 8.4. In Tabella 8.2, infine, sono riportati: ΔG_r in solvente, da cui è stata ricavata la costante di equilibrio K .

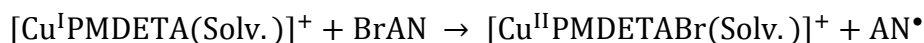


Tabella 8.1 ΔE_r e ΔG_r [kcal/mol] di formazione del complesso reagente/prodotto

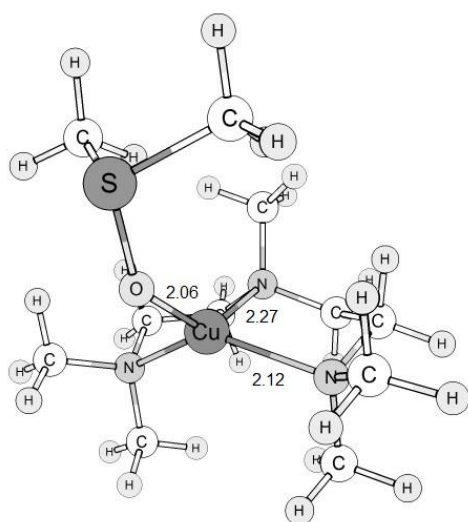
Reazione	ΔE_r (ΔG_r) ^a
$\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^2\text{DMSO}_b + \text{ANBr} \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^2\text{DMSOANBr}$	-10.1 (-6.4)
$\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^2\text{MeCN} + \text{ANBr} \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^2\text{MeCNANBr}$	-8.5 (-6.2)
$\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}^2\text{DMSOBr} + \text{AN}^\bullet \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}\text{L}^2\text{DMSOBrAN}$	-5.8 (-3.4)
$\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}^2\text{MeCNBr} + \text{AN}^\bullet \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}\text{L}^2\text{MeCNBrAN}$	(-5.1)

a: tra parentesi risultati in rilassati in DMSO e in MeCN.

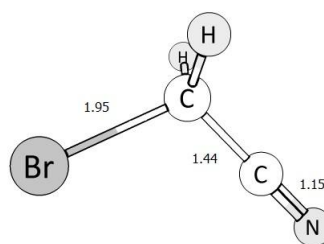
Tabella 8.2 ΔG_r [kcal/mol]

Reazione	ΔG_r	K^a	$\log K$
$\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^2\text{DMSO}_b + \text{ANBr} \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}\text{L}^2\text{DMSOBr} + \text{AN}^\bullet$	6.4	1.8E-05	-4.7
$\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^2\text{DMSOANBr} \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}\text{L}^2\text{DMSOBrAN}$	9.4	1.1E-07	-7.0
$\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^2\text{MeCN} + \text{ANBr} \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}\text{L}^2\text{DMSOBr} + \text{AN}^\bullet$	12.1	9.6E-10 (8.8E-06)	-9.0 (-5.06)
$\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^2\text{DMSOANBr} \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}\text{L}^2\text{DMSOBrAN}$	13.3	1.4E-10	-9.9

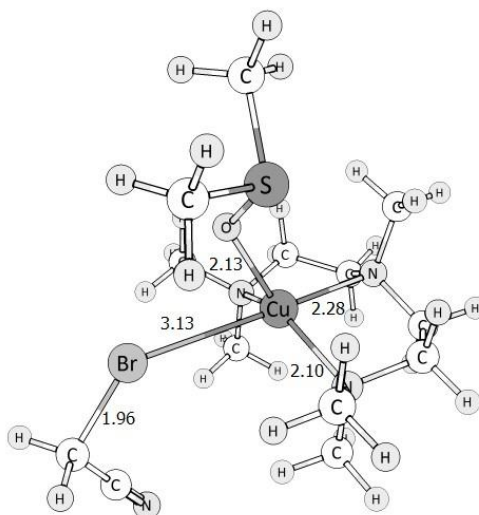
a: valori di K_{ATRP} presi dal riferimento [12].



Cu^IL²DMSO



ANBr



Cu^IL²DMSOANBr, complesso reagente

Fig. 8.1 Strutture dei reagenti e del complesso reagente rilassate in DMSO; livello di teoria: M06/6-311+G(d,p).

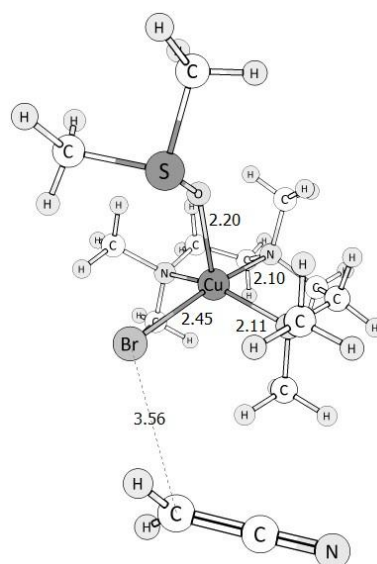
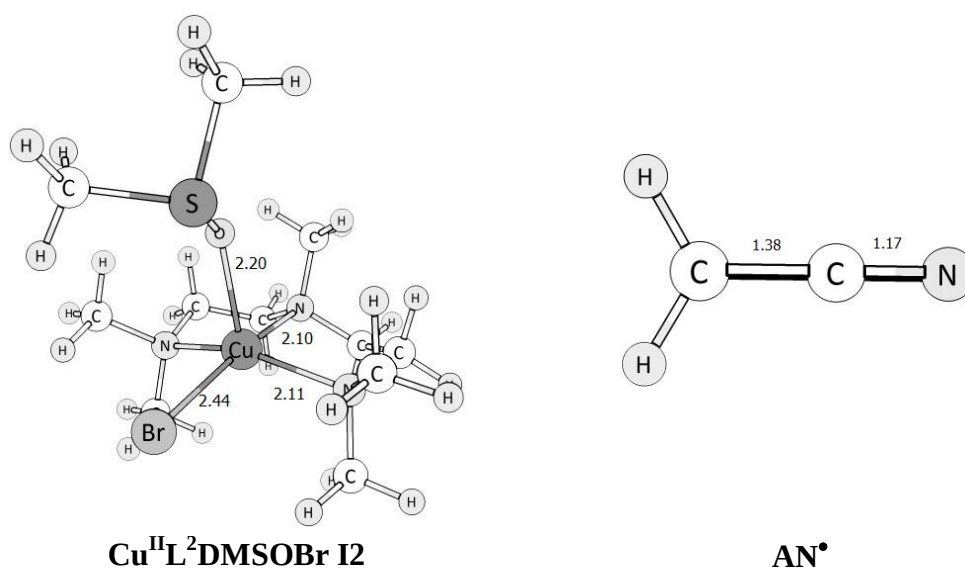


Fig. 8.2 Strutture dei prodotti e del complesso prodotto rilassate in DMSO; livello di teoria: M06/6-311+G(d,p).

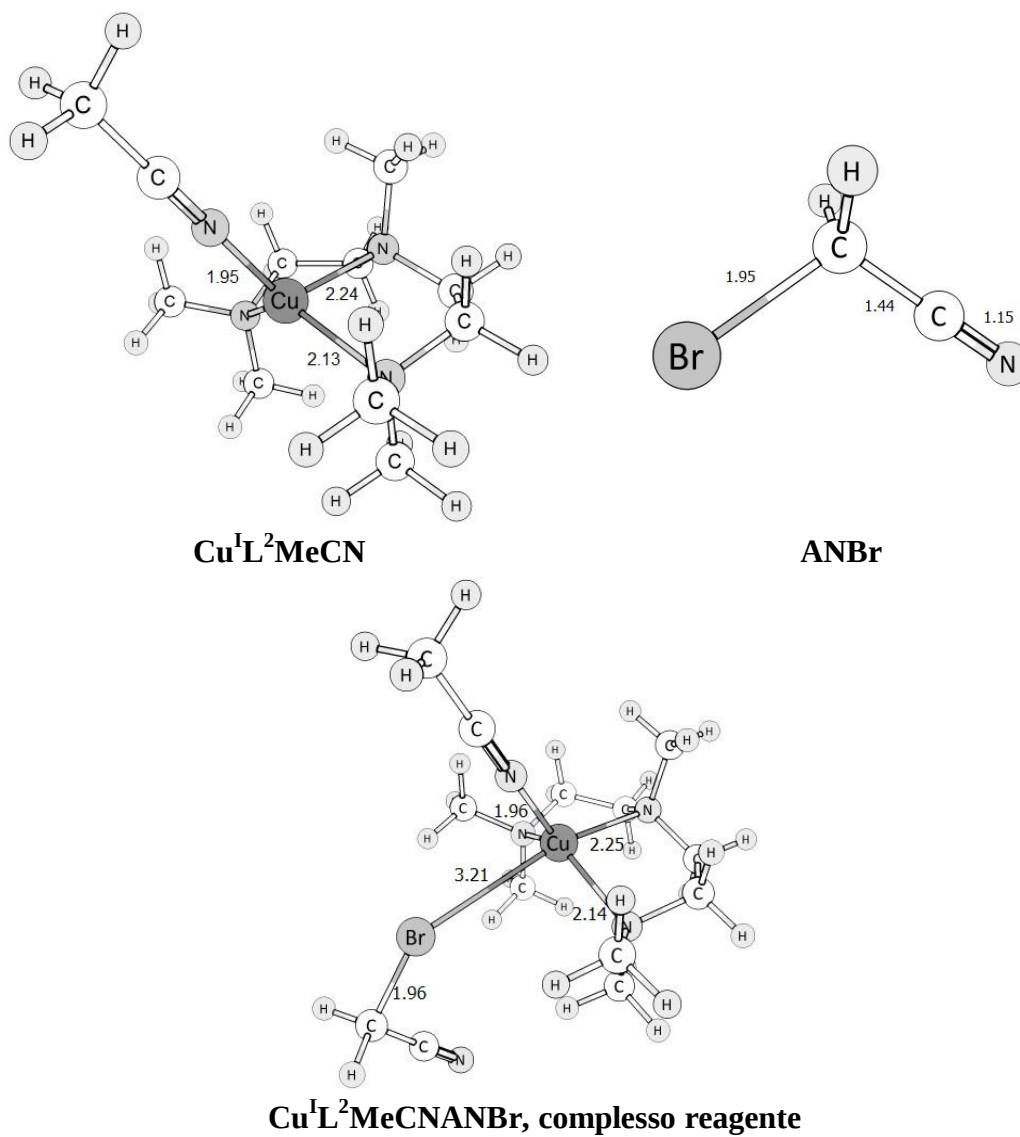


Fig. 8.3 Strutture dei reagenti e del complesso reagente rilassate in MeCN; livello di teoria: M06/6-311+G(d,p).

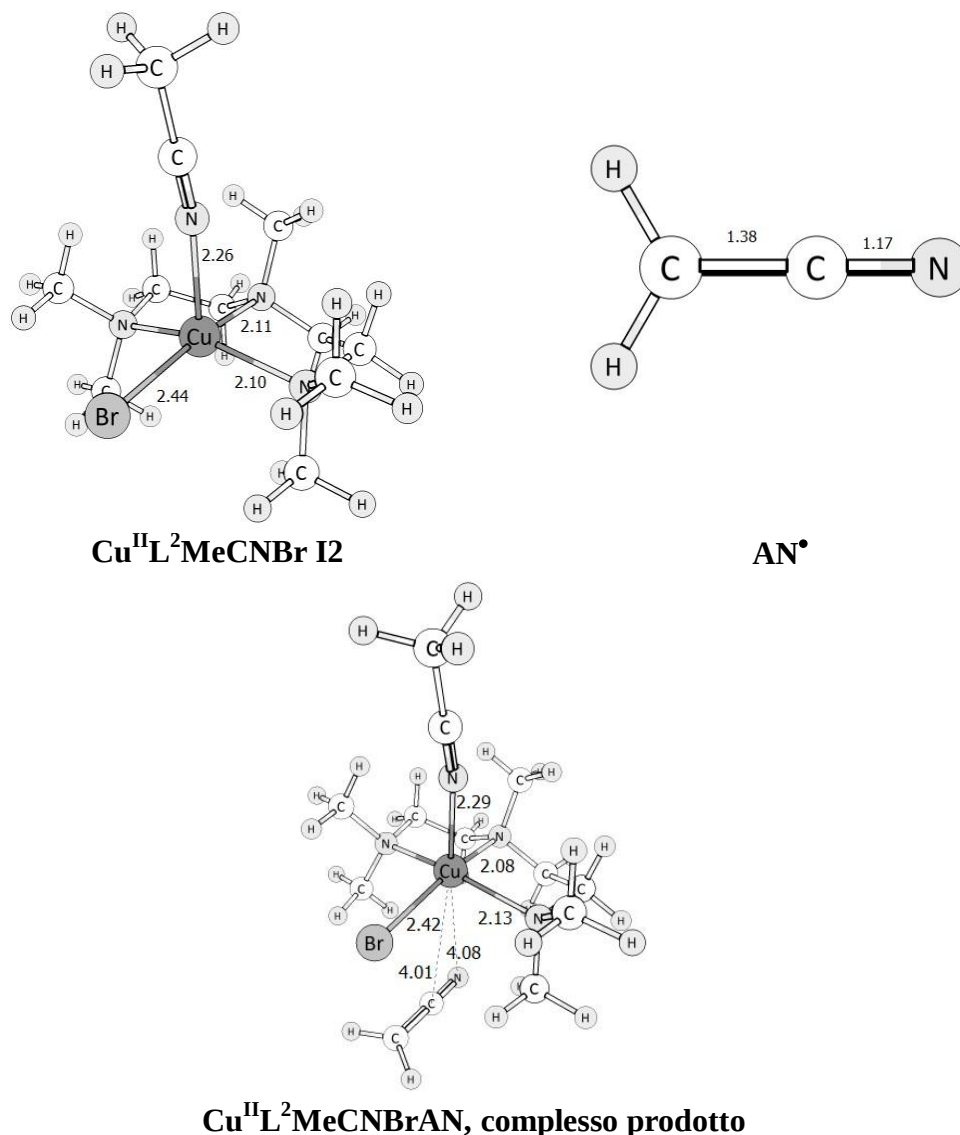


Fig. 8.4 Strutture dei prodotti e del complesso prodotto rilassate in MeCN; livello di teoria: M06/6-311+G(d,p).

Il complesso reagente presenta molte analogie strutturali in DMSO e in MeCN. Nel complesso prodotto, invece, in DMSO la specie di Cu^{II} e l'iniziatore attivato sono molto più distanti rispetto a quanto non lo siano nel complesso reagente, oltre che in conformazione diversa (iniziatore ruota di circa 90° , Figura 8.2). In MeCN l'iniziatore attivato si porta sotto il complesso catalizzatore, ad una distanza di circa 4 Å in coordinazione *side-on* (Figura 8.4) formando un addotto di forma ottaedrica. Possiamo presumere che sia presente una debole interazione π tra il gruppo CN dell'iniziatore e il Cu^{II} perché si osserva sia un allungamento del legame Cu-NC dell'acetoneitrile, che un accorciamento dei legami Cu-Br e Cu-N(c).

In DMSO abbiamo provato anche ad ottimizzare un complesso reagente a partire dalla specie di rame (I) $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^2\text{DMSO}_6]^+$, ma la struttura finale è risultata identica a quella ottenuta partendo da $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^2\text{DMSO}]^+$; di conseguenza in solvente è stato deciso di effettuare il confronto con il conformero più stabile, in modo da tener

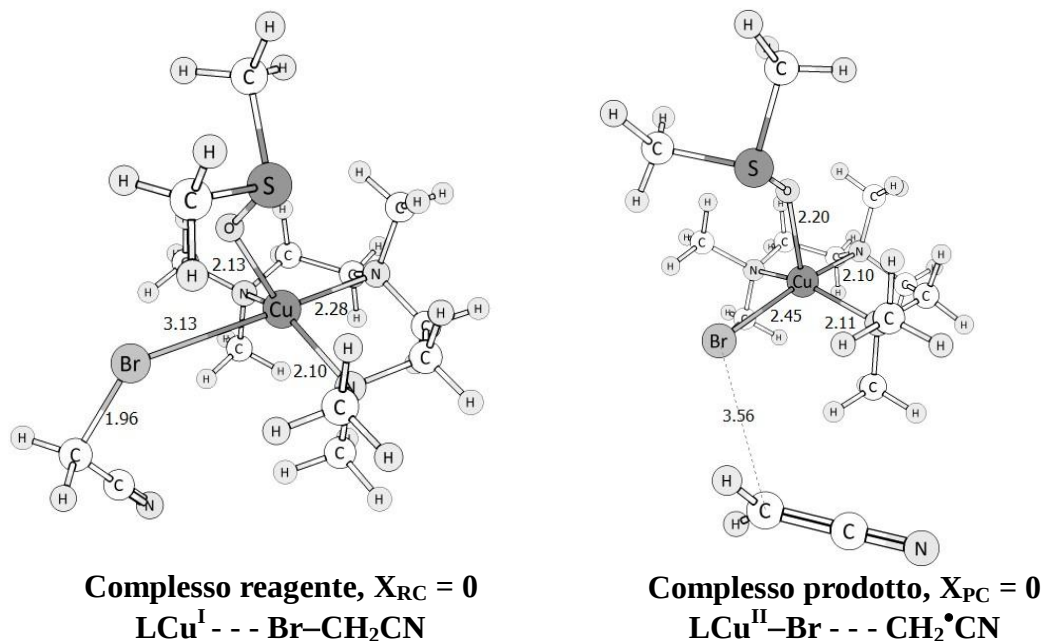
conto anche dell'energia richiesta per il riarrangiamento del DMSO. Proprio a causa della rotazione di questa molecola, i complessi reagenti nei due solventi sono stabilizzati in egual misura.

Il complesso reagente in vuoto ha un ΔG_r molto più negativo, essendo l'interazione tra le due specie l'unico modo con cui possono stabilizzarsi. In solvente questo effetto è meno marcato.

8.4 Curve di reazione e stato di transizione

Per costruire le curve relative alle PES di reagenti e prodotti è stata scelta come coordinata la direzione lungo la quale idealmente l'iniziatore si avvicina/allontana al/dal centro di Cu. Tuttavia, per i reagenti questa è descritta dalla distanza Cu^I-Br, (avvicinamento delle due specie); nei prodotti invece si ha l'allontanamento del carbonio CH₂CN dal bromuro, ora legato al centro metallico; quindi la coordinata di *linear transit* è la distanza Br-C. Le curve sono state calcolate a livello di teoria M06/6-311+G(d,p) con $\Delta = 0.05$ Å e un numero di punti tra 8 e 25, variabile a seconda delle difficoltà di convergenza. Una volta ottenute le curve è stato necessario definire una nuova coordinata di reazione, per poter visualizzare l'andamento della reazione completa. Questa coordinata, $(X_{RC} + X_{PC})$ è stata costruita come combinazione lineare delle due distanze scelte, Cu^I-Br e Br-C, come è illustrato in Schema 8.2.

Schema 8.2 Definizione della coordinata di reazione “ $X_{RC} + X_{PC}$ ”



$$X_{PC,i} = Cu^{z+} \cdots Br$$

$$X_{RC,i} = Br \cdots C$$

$$X_{PC} = (X_{PC,i} - X_{PC,eq})$$

$$X_{RC} = (X_{RC,i} - X_{RC,eq})$$

Le distanze $X_{PC,i}$ e $X_{RC,i}$ non sono le variabili scelte per l'ottenimento delle curve nei calcoli di *linear transit*, ma sono la variazione relativa dei legami scelti rispetto alla posizione di equilibrio. Si nota infatti che in $X_{PC,i}$ è stato specificato Cu^{z+} e non Cu^I , proprio perché questa distanza subisce delle modifiche anche se la variabile di *linear transit* è Br-C, e viceversa per $X_{RC,i}$. Le distanze X_{eq} (equilibrio) sono le distanze di legame delle specie rilassate, in vuoto o in solvente, nei complessi d'incontri: $X_{PC,eq}$ fa riferimento alla distanza di equilibrio $Cu^{II}-Br$ del complesso prodotto, che è il valore più piccolo possibile di questo legame per le specie rilassate; per lo stesso ragionamento $X_{RC,eq}$ è la distanza di equilibrio Br-C del complesso reagente. Vengono riportate in Tabella 8.3 le distanze di equilibrio (X_{eq}) delle varie specie prese in esame, e i valori della coordinata $X_{RC} + X_{PC}$ ai minimi associati. Per la specie $Cu^{II}L^2DMSOBrAN$ in vuoto il fitting dei punti del *linear transit* ha evidenziato un minimo relativo a minor energia di quella ottenuta coi calcoli di ottimizzazione (di circa 0.2 kcal/mol), posizionato a un valore $X_{RC} + X_{PC}$ leggermente più alto. Di conseguenza ci si riferirà a questo nuovo minimo per le future considerazioni; in tutti gli altri casi il minimo ottimizzato corrisponde al minimo della curva. Questo evento può succedere a causa della difficoltà di

convergenza in queste curve, che, come si vede, sono piuttosto piatte; infatti la differenza di energia risultante è trascurabile. In Figura 8.5 sono rappresentate le curve ottenute in vuoto e in solvente, per i composti con DMSO come solvente coordinato, unici esempi che sono andati a convergenza prima di concludere questo lavoro di tesi.

Tabella 8.3 Distanze di equilibrio e valori di ($X_{RC} + X_{PC}$) per i complessi reagente/prodotto in vuoto e in solvente; livello di teoria: M06/6-311+G(d,p)

Complesso reagente/prodotto	$X_{PC,eq}^a$	$X_{RC,eq}^a$	$X_{RC} + X_{PC}$
$Cu^I L^2 DMSOANBr$		1.97 (1.96)	0.74 (0.68)
$Cu^{II} L^2 DMSOBrAN$	2.41 (2.45)		1.59 (1.61)
$Cu^I L^2 MeCNANBr$		1.96 (1.96)	
$Cu^{II} L^2 MeCNBrAN$	(2.42)		

a: Fra parentesi valori dopo rilassamento in solvente.

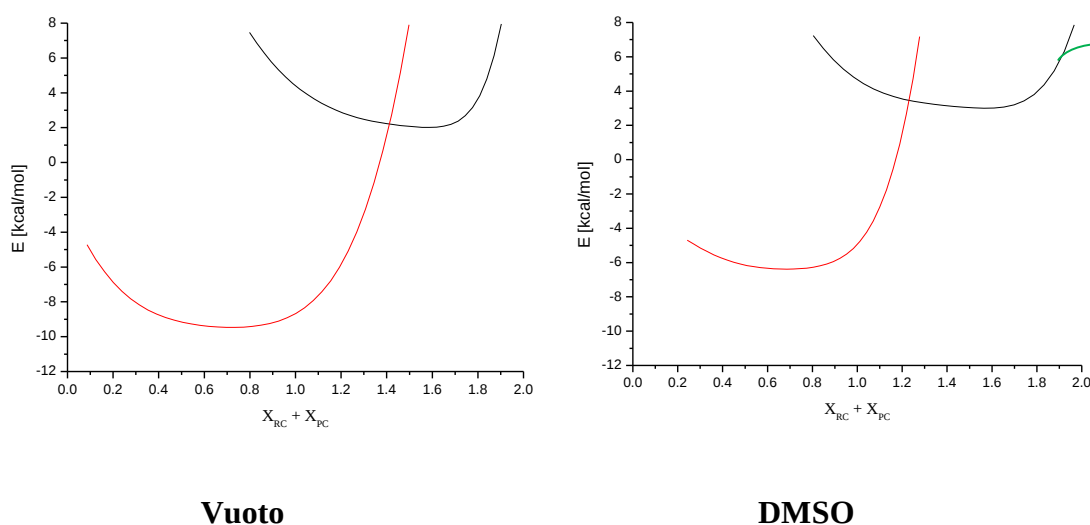


Fig. 8.5 Curve di reazione per le specie in DMSO, rilassate in vuoto e in DMSO; a: Curva rossa = reagenti, Curva nera = prodotti; $E = 0$: energia reagenti separati, $E = 6.4$: energia prodotti separati. La curva verde indica approssimativamente la posizione dei prodotti.

Da queste curve è stato possibile ricavare l'energia del punto di intersezione tra le specie reagenti e le specie prodotti. Vengono riportati in Tabella 8.4 i valori energetici e le coordinate $X_{RC} + X_{PC}$ di queste intersezioni; in Tabella 8.5 invece sono calcolati i $\Delta E/\Delta G$ corrispondenti alle barriere di energia rispetto sia ai complessi reagenti che ai complessi prodotti

Tabella 8.4 Valori di energia [kcal/mol] e $X_{RC} + X_{PC}$ corrispondenti punto d'intersezione

	E	$X_{RC} + X_{PC}$
VUOTO	1.5	1.41
DMSO	3.5	1.23

Tabella 8.5 ΔE in vuoto e ΔG in DMSO [kcal/mol] di reagenti/stato di transizione e prodotti/stato di transizione.

Barriera ^a	ΔE	ΔG
R/PI	[11.7]	[9.8]
P/PI	[0.2]	[0.5]

a: R = Complesso reagente, P = Complesso prodotto, PI = Punto d'intersezione.

I valori di coordinata $X_{RC} + X_{PC}$ affermano che, in vuoto, la struttura in corrispondenza del punto di intersezione è molto più simile ai prodotti piuttosto che ai reagenti (Tabella 8.3). Invece, in DMSO, si trova una geometria quasi intermedia ai due complessi reagente/prodotto, solo leggermente più simile a quella dei prodotti.

La causa di queste differenze è data dalla diversa concavità delle curve rosse e nere (Figura 8.5). Il fitting è stato eseguito con polinomi di grado diverso tra reagenti e prodotti, tecnicismo lecito essendo diverse le PES, ma proprio tra curve dello stesso tipo sembrano esserci le maggiori differenze. Tale differenza è riconducibile proprio ad un intenso contributo dato dal dielettrico, che come dimostrato in vari casi (Capitolo 7), influenza in maniera apprezzabile i profili delle PES. Infatti, già a livello di ottimizzazione delle strutture, il complesso reagente in vuoto presentava alcune differenze strutturali rispetto al complesso in DMSO. Le curve appaiono in tutti i casi molto larghe e di forma non parabolica, questo perché i complessi reagente/prodotto sono formati da molecole distinte, stabilizzate dalla presenza di deboli interazioni. Le due molecole possono avvicinarsi, allontanarsi, ruotare, senza che questo richieda una consistente quantità di energia.

Dai risultati (Tabelle 8.4 e 8.5) le barriere di ritorno non sono elevate (circa 0.5 kcal/mol in solvente). Ciò conferma che la disattivazione è un processo estremamente favorito, considerando oltretutto che l'intersezione delle curve, affinando il metodo MECP, si abbasserebbe ulteriormente [31,32].

Il processo di attivazione resta molto più impegnativo rispetto al processo di disattivazione, come provato dai risultati sperimentali [3].

8.5 Conclusioni

Il passaggio dalla PES dei reagenti a quella dei prodotti è quindi caratterizzato dalla simultanea variazione di due coordinate interne principali del complesso reagente, le distanze Cu-Br e Br-C. Tuttavia si notano anche altri cambiamenti nella struttura del complesso dopo l'ossidazione: ad esempio il DMSO ruota e si allontana di 0.1 Å. Anche l'iniziatore ruota una volta formata la specie radicalica, di quasi 90°, perché in questo modo riesce ad avvicinarsi di più ai protoni dei metili amminici. Ad ogni modo le due coordinate considerate restano quelle maggiormente coinvolte nel passaggio tra le due PES.

Inoltre è stato possibile quantificare la stabilizzazione data dalla formazione dei due complessi, valutando che questa cambia considerevolmente da reagenti a prodotti, e che questo può ulteriormente influenzare la spontaneità della reazione. Inoltre, con le analisi di *linear transit* è stato possibile capire meglio come avviene l'avvicinamento e il distacco tra le specie coinvolte nella reazione di ATRP. Risultato inaspettato rispetto a quanto era stato ipotizzato [5], è il profilo della barriera energetica nel passaggio tra reagenti e prodotti. Sarebbe interessante a questo punto esplorare un maggior numero di casi, che potrebbe far luce su nuove vie d'interpretazione per la comprensione della reazione di ATRP.

CAPITOLO 9

Conclusioni

Alla luce dei risultati esposti sulla stabilità delle strutture, degli isomeri e delle reattività, è possibile trarre delle conclusioni generali. In Tabella 9.1 sono riportate le reazioni di equilibrio ATRP, dove vengono presi in considerazione i tre leganti L^1 (Me₆TREN), L^2 (PMDETA) e L^3 (TPMA), con gli iniziatori EtBriB ed EtCliB in acetonitrile, e solo EtBriB se in DMSO. Tutte le specie sono state rilasciate in solvente, sia complessi che iniziatori.

Tabella 9.1 ΔG [kcal/mol] in MeCN e DMSO

In MeCN

Reazioni	ΔG_r	K	$K_{\text{Sperimentale}}^a$
$[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^1]^+ + \text{EtBriB} \rightleftharpoons [\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}^1\text{Br}]^+ + \text{Et}\dot{\text{t}}\text{B}^\bullet$	5.4	1.1E-04	1.50E-04
$[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^1\text{CH}_3\text{CN}]^+ + \text{EtBriB} \rightleftharpoons [\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}^1\text{CH}_3\text{CNBr}]^+(\text{I4}) + \text{Et}\dot{\text{t}}\text{B}^\bullet$	20.6	5.9E-16	7.50E-08
$[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^1\text{CH}_3\text{CN}]^+ + \text{EtBriB} \rightleftharpoons [\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}^1\text{CH}_3\text{CNBr}]^+(\text{I3}) + \text{Et}\dot{\text{t}}\text{B}^\bullet$	13.8	5.6E-11	
$[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^1\text{CH}_3\text{CN}]^+ + \text{EtBriB} \rightleftharpoons [\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}^1\text{CH}_3\text{CNBr}]^+(\text{I2}) + \text{Et}\dot{\text{t}}\text{B}^\bullet$	11.2	5.3E-09	
$[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^1\text{CH}_3\text{CN}]^+ + \text{EtBriB} \rightleftharpoons [\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}^1\text{CH}_3\text{CNBr}]^+(\text{I1}) + \text{Et}\dot{\text{t}}\text{B}^\bullet$	15.1	6.2E-12	
$[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^3]^+ + \text{EtBriB} \rightleftharpoons [\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}^3\text{Br}]^+ + \text{Et}\dot{\text{t}}\text{B}^\bullet$	7.2	4.5E-06	9.60E-06

Reazioni

Reazioni	ΔG_r	K	$K_{\text{Sperimentale}}^a$
$[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^1]^+ + \text{EtCliB} \rightleftharpoons [\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}^1\text{Cl}]^+ + \text{Et}\dot{\text{t}}\text{B}^\bullet$	4.4	5.8E-04	2.50E-05
$[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^2\text{CH}_3\text{CN}]^+ + \text{EtCliB} \rightleftharpoons [\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}^2\text{CH}_3\text{CNCl}]^+(\text{I2}) + \text{Et}\dot{\text{t}}\text{B}^\bullet$	10.8	1.0E-08	1.20E-08
$[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^3]^+ + \text{EtCliB} \rightleftharpoons [\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}^3\text{Cl}]^+ + \text{Et}\dot{\text{t}}\text{B}^\bullet$	6.6	1.4E-05	1.60E-06

In DMSO

Reazioni	ΔG_r	K
$[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^1]^+ + \text{EtBriB} \rightleftharpoons [\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}^1\text{Br}]^+ + \text{Et}\dot{\text{t}}\text{B}^\bullet$	5.3	1.2E-04
$[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^2\text{DMSO}]_b^+ + \text{EtBriB} \rightleftharpoons [\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}^2\text{DMSOBr}]^+(\text{I2}) + \text{Et}\dot{\text{t}}\text{B}^\bullet$	5.4	9.7E-05
$[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^2\text{DMSO}]^+ + \text{EtBriB} \rightleftharpoons [\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}^2\text{DMSOBr}]^+(\text{I2}) + \text{Et}\dot{\text{t}}\text{B}^\bullet$	4.1	9.6E-04
$[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^3]^+ + \text{EtBriB} \rightleftharpoons [\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}^3\text{Br}]^+ + \text{Et}\dot{\text{t}}\text{B}^\bullet$	7.1	5.3E-06

a: valori di K_{ATRP} presi dal riferimento [12].

Osservando innanzitutto i risultati in acetonitrile vediamo che pur rilassando tutte le specie, la reattività per bromuri e cloruri non rispecchia le evidenze sperimentali. Tuttavia i valori delle costanti di equilibrio K ottenute dalle specie bromurate sono in ottimo accordo con i valori sperimentali, le cui differenze non arrivano a un ordine di grandezza. Per $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}^2\text{CH}_3\text{CNBr}]^+$ è interessante notare come l'isomero 2 sia l'unico che fornisca un valore di K confrontabile con il dato sperimentale, ulteriore conferma che questa è la specie che si forma in soluzione. Se invece consideriamo la reazione con gli iniziatori clorurati, le costanti risultano sovrastimate rispetto a quelle sperimentali, tranne nel caso in cui L è PMDETA, dove la K teorica e sperimentale sono pressoché identiche. Questa sovrastima delle costanti di equilibrio è dovuta alla errata stima dell'energia richiesta per la rottura omolitica dell'iniziatore e di formazione del legame rame/alogeno Tabella 9.2.

Tabella 9.2: ΔG_r [kcal/mol] di rottura omolitica del legame C–X in acetonitrile e di formazione del legame Cu–X.

<i>Reazione</i>	ΔG_r
$\text{EtClIB} \rightarrow \text{EtIB}^\bullet + \text{Cl}^\bullet$	72.4 (64.37) ^a
$\text{EtBrIB} \rightarrow \text{EtIB}^\bullet + \text{Br}^\bullet$	57.5 (50.36)
$\text{BrAN} \rightarrow \text{AN}^\bullet + \text{Br}^\bullet$	58.5 (50.64)

<i>Reazione</i>	ΔG_r
$\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^1 + \text{Cl}^\bullet \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}\text{L}^1\text{Cl}$	-68.0 (-59.6) ^a
$\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^1 + \text{Br}^\bullet \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}\text{L}^1\text{Br}$	-52.2 (-45.3)
$\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^2\text{CH}_3\text{CN} + \text{Cl}^\bullet \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}\text{L}^2\text{CH}_3\text{CNCl}$	-61.6
$\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^2\text{CH}_3\text{CN} + \text{Br}^\bullet \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}\text{L}^2\text{CH}_3\text{CNBr}$	-46.3 (-40.9)
$\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^3 + \text{Cl}^\bullet \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}\text{L}^3\text{Cl}$	-65.8 (-56.6)
$\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^3 + \text{Br}^\bullet \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}\text{L}^3\text{Br}$	-50.3 (43.7)

a: valori di ΔG ricavati dai $\log K$ [12]

Si può notare come per le specie bromurate, le sovrastime delle energie in gioco si compensino a vicenda molto meglio che per le specie clorurate, dove i ΔG di anazione molto negativi sono la causa per cui le K di equilibrio presentano valori più alti dei bromuri, provocando un'inversione rispetto al trend sperimentale.

Alla luce di questi fatti possiamo dire che i metodi di calcolo da noi usati per lo studio degli indici termodinamici possono dare valori molto accurati di K_{ATRP} . Tuttavia per le specie clorurate sarà utile trovare una strada diversa per la rottura omolitica.

Nel complesso con legante PMDETA, tra i due solventi possiamo notare differenze di costanti di equilibrio di 3÷4 ordini di grandezza a favore del DMSO, in accordo com'è sperimentato. Questo è infatti l'unico complesso catalizzatore per il quale è stata presa in considerazione la coordinazione ad una molecola di solvente, a causa dell'insaturazione coordinativa che deriva dall'uso di questo legante.

Di conseguenza sembra evidente che per poter stimare con accuratezza, tramite metodi teorici, i valori termodinamici che caratterizzano queste reazioni è necessario valutare l'effetto del solvente tramite l'introduzione di molecole discrete.

Il solvente si è confermata una variabile estremamente interessante nella polimerizzazione a trasferimento di atomo, in particolare per le vie che può intraprendere nella coordinazione al centro metallico. In questo lavoro abbiamo ottenuto una descrizione completa di come siano possibili diversi modi con cui una o più molecole di solvente possono coordinarsi al centro metallico, come queste siano fortemente dipendenti dalla scelta del legante e quali sono gli effetti derivanti dalle diverse coordinazioni. Inoltre anche la formazione di interazioni tipo legami a ponte a idrogeno sembra influire molto sulla associazione/dissociazione del solvente dal catalizzatore, in particolare nella possibilità di interagire con i protoni presenti nella molecola di legante.

Oltretutto è stato dimostrato che per complessi coordinativamente insaturi come $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{PMDETA}]^+$ la variazione del solvente implica inevitabilmente anche la variazione della struttura del catalizzatore, e che questa modifica si riflette sulle interazioni col solvente stesso (si vedano le energie di dissociazione di una e due molecole di solvente dal complesso $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{PMDETA}]^+$).

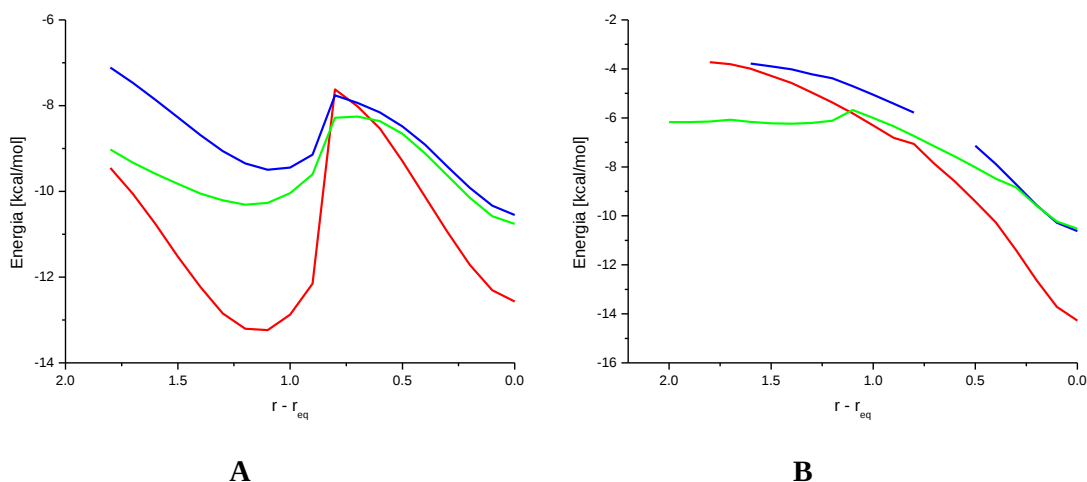


Fig. 9.1 Curve di dissociazione di: A: DMSO, B: MeCN; leganti: Me_6TREN (verde), TPMA (blu), PMDETA (rosso); in solvente calcolato; livello di teoria: M06/6-311+G(d,p); $r - r_{eq} = [\text{\AA}]$.

La determinazione dello stato di transizione e lo studio del meccanismo intimo della reazione si è rivelato una sfida ardua, presentando non pochi problemi dal punto di vista computazionale. La variazione di molteplicità di spin tra reagenti e prodotti complica l'approccio teorico. Tuttavia, utilizzando varie metodologie (*Linear Transit* e *MECP*), è stato possibile far luce in modo soddisfacente su ciò che accade durante la reazione di ossidoriduzione. È stato visto che la formazione dei complessi reagente/prodotto influenza notevolmente i ΔG_r , che i reagenti in particolare, almeno per i casi studiati, sono molto più stabilizzati dei prodotti, e

questo porta ad una barriera energetica di quasi 10 kcal/mol (Figura 9.2). Per i prodotti invece è estremamente più facile ritornare ai reagenti, in accordo con i numerosi dati sperimentali [12], infatti, l'energia richiesta è probabilmente inferiore a 0.5 kcal/mol.

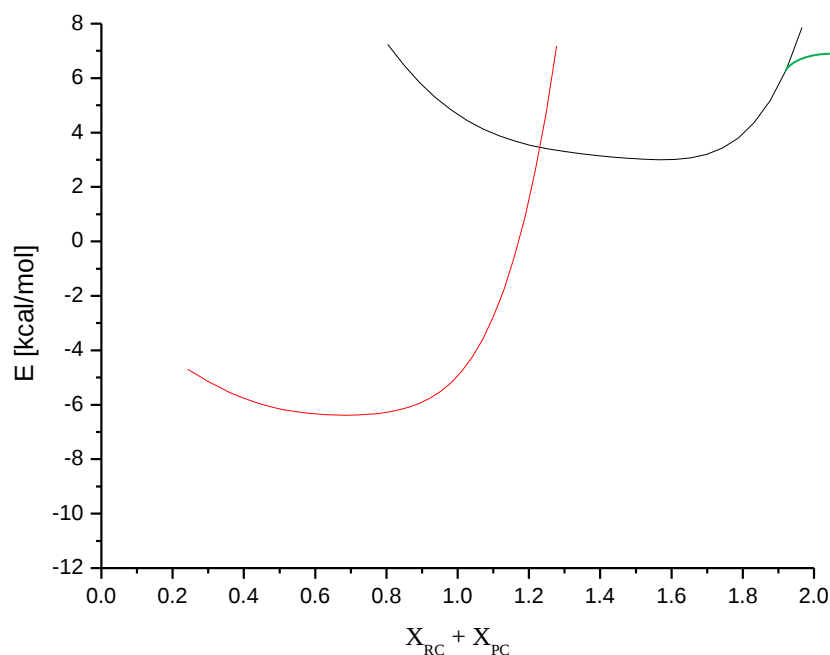


Fig. 9.2 Curve di reazione per le specie in DMSO, rilassate in DMSO; a: Curva rossa = reagenti, curva nera = prodotti; $E = 0$: energia reagenti separati, $E = 6.4$: energia prodotti separati. La curva verde indica approssimativamente la posizione dei prodotti.

Lo studio delle PES è uno strumento che permette di ottenere molte informazioni sia di tipo meccanicistico che di tipo termodinamico, riuscendo a rendere evidenti anche le più piccole variazioni che si manifestano durante la reazione. In questo caso è stato possibile capire meglio come debbano essere orientate le specie reagenti perché possano reagire, come la struttura del complesso catalizzatore e dell'iniziatore influenzino il reciproco l'avvicinamento, e quali siano le coordinate di reazione rilevanti per il processo.

Prospettive per il futuro

Le metodologie computazionali si sono rivelate molto utili allo studio e la comprensione del meccanismo di reazione, in particolare in questo elaborato di Tesi, primo tentativo in assoluto di descrivere per via quantomeccanica le reazioni del processo ATRP, è stato dimostrato come l'utilizzo di modelli teorici possa fornire spiegazioni a problemi meccanicistici inaccessibili per via sperimentale. Conoscere anche i più intimi aspetti che possono verificarsi durante la reazione, e sapere come questi si riflettono a livello macroscopico sui risultati che vengono poi ottenuti in

laboratorio, è importante per poter condurre il processo verso performance sempre migliori. Le prospettive per il futuro sono molteplici, ad esempio potrebbe essere utile ampliare lo spettro di reazioni da studiare, provando oltre che nuovi leganti e iniziatori, nuovi solventi, in particolare l'acqua, la cui importanza è ribadita nella letteratura recente. Sarebbe inoltre estremamente utile analizzare queste stesse reazioni, ma anche altre, con metodi che permettano lo studio più approfondito delle interazioni catalizzatore/solvente tramite l'introduzione di un maggior numero di molecole discrete, come nei metodi QM/MM. Essendo stato dimostrato che le variazioni di reattività al variare del solvente, a livello sperimentale, non sono spiegabili con la semplice modifica della costante dielettrica, ma che sono frutto di interazioni complesse tra specie in soluzione e solvente, l'utilizzo di queste metodologie potrebbero fornire validi risultati alla comprensione della reazione di ATRP.

Bibliografia

- [1] Wang, J. S.; Matyjaszewski, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5614.
- [2] Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2012**, *45*, 4015.
- [3] Braunecker, W. A.; Matyjaszewski, K. *Prog. Polym. Sci.*, **2007**, *32*, 93.
- [4] Tang, W.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2006**, *39*, 4953.
- [5] Lin, C.Y.; Coote, M.L.; Gennaro, A.; Matyjaszewski, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12762.
- [6] Pintauer, T.; Matyjaszewski, K. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1155.
- [7] Zerk, J.T.; Bernhardt, V.P. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 11683.
- [8] Kaur, A.; Ribelli, T. G.; Schröder, K.; Matyjaszewski, K.; Pintauer, T. *Inorganic Chemistry* **2015**, *54*, 1474.
- [9] Bortolamei, N.; Isse, A.A.; Di Marco, V.B.; Gennaro, A.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2010**, *43*, 9257.
- [10] Horn, M.; Matyjaszewski, K.; *Macromolecules* **2013**, *46*, 3350.
- [11] Wilkinson, G.; Gillard, R.D.; McCleverty, J.A. *Comprehensive coordination chemistry*, Volume 2, Pergamon press, Oxford, 1987.
- [12] Tang, W.; Kwak, Y.; Braunecker, W.; Tsarevsky, N. V.; Coote, M. L.; Matyjaszewski, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10702–10713.
- [13] Isse, A.A.; Gennaro, A.; Lin, C.Y.; Hodgson, J.L.; Coote, M.L.; Guliasvili, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 6254–6264.
- [14] Isse, A.A.; Bortolamei, N.; De Paoli, P.; Gennaro, A. *Electrochim. Acta* **2013**, *110*, 655–662.
- [15] Zhao, Y.; Truhlar, G.D.; *Theor. Chem. Account*, **2008**, *120*, 215–241.
- [16] Becke, A.; *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [17] Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- [18] Adamo, C.; Cossi, M.; Barone, V. *J. Molecular Structure (Theochem)*, **1999**, *493*, 145.
- [19] Frisch, M. J.; et al Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.
- [20] Cramer, C. J. *Computational Chemistry*, Second Edition, Theories and Models, John Wiley & Sons, Singapore, 2012.
- [21] Wong, P.T.T.; Brewer, D. G.; *Canadian Journal of Chemistry* **1971**, *49*, 102.
- [22] Brown, W.; Poon, T. *Introduzione alla chimica organica*, terza edizione, Edises, Napoli, 2009.
- [23] Braunecker, W.A.; Tsarevsky, N.V.; Gennaro, A.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2009**, *42*, 6348-6360.
- [24] Fantin, M.; Isse, A. A.; Gennaro, A.; Matyjaszewski, K.; *Macromolecules* **2015**.
- [25] F. M. Bickelhaupt, *J. Comput. Chem.*, **1999**, *20*, 114
- [26] D. H. Ess, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 1064
- [27] Barlow, S.J.; et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, *24*, 4701-4704.
- [28] Margraf, G.; Bats, J. W.; Wagner, M.; Lerner, H.W.; *Inorg. Chim. Acta*, **2005**, *358*, 1193–1203.
- [29] *Handbook of chemistry and physics*, 55th edition, CRC Press Inc, Cleveland (Ohio), 1974-1975

- [30] Scott, M.J.; Holm, R.H. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1135
- [31] Harvey, J.N.; Aschi, M.; Schwarz, H.; Koch, W. *Theor. Chem. Acc.* **1998**, *99*, 95-99.
- [32] Aschi, M.; Harvey, J.N.; Schalley, C. A.; Schröder, D.; Helmut; S. *Chem. Commun.* **1998**, 531-533.

APPENDICE A

LEGANTI IN VUOTO

L1 (Me₆Tren)

B3LYP/6-31+G(d,p)

C	-1.771622000	-0.381861000	-0.503166000
C	-0.996914000	0.463135000	0.518146000
N	0.448772000	0.430644000	0.260425000
H	-1.241149000	0.112960000	1.537675000
H	-1.326398000	1.503765000	0.455641000
C	1.095578000	-0.762291000	0.823039000
C	2.302772000	-1.201725000	-0.017530000
H	1.421129000	-0.598719000	1.866204000
H	0.355108000	-1.566549000	0.849497000
N	-3.177546000	-0.578968000	-0.145728000
H	-1.308106000	-1.372411000	-0.564037000
H	-1.660093000	0.079550000	-1.504675000
N	3.109343000	-2.239890000	0.626138000
H	2.953187000	-0.335322000	-0.178125000
H	1.944724000	-1.517162000	-1.018091000
C	1.123942000	1.672621000	0.658463000
C	1.009151000	2.758474000	-0.420389000
H	2.188356000	1.469132000	0.804433000
H	0.742420000	2.033444000	1.630440000
N	1.692651000	4.000844000	-0.052047000
H	-0.053971000	2.945319000	-0.672630000
H	1.477246000	2.364034000	-1.327869000
C	-3.956603000	0.653345000	-0.212507000
H	-3.560474000	1.399240000	0.481246000
H	-4.990899000	0.447175000	0.079698000
H	-3.968097000	1.097295000	-1.228575000
C	-3.790108000	-1.622362000	-0.960572000
H	-3.818332000	-1.368832000	-2.039311000
H	-4.818383000	-1.795016000	-0.626881000
H	-3.234677000	-2.558439000	-0.845679000
C	4.398348000	-2.398504000	-0.037983000
H	4.936717000	-1.445639000	-0.037708000
H	4.305216000	-2.741648000	-1.087977000
H	5.004981000	-3.130923000	0.504306000
C	2.414586000	-3.519716000	0.720342000
H	3.058049000	-4.247947000	1.223596000
H	2.140400000	-3.931253000	-0.272347000
H	1.501648000	-3.421700000	1.313239000
C	0.951908000	4.783599000	0.932583000
H	-0.029708000	5.129276000	0.549394000
H	1.535883000	5.665384000	1.214350000
H	0.776264000	4.198630000	1.838494000
C	2.000863000	4.811970000	-1.225072000
H	2.566655000	5.698507000	-0.920812000
H	1.094960000	5.154200000	-1.764679000
H	2.617972000	4.238695000	-1.923483000

B3LYP/6-311+G(d,p)

C	-1.768905000	-0.380151000	-0.494666000
C	-0.992763000	0.462998000	0.524655000
N	0.451266000	0.429673000	0.266481000

H	-1.236098000	0.113318000	1.542378000
H	-1.321728000	1.501940000	0.463334000
C	1.098340000	-0.763413000	0.824270000
C	2.303711000	-1.200573000	-0.017163000
H	1.424471000	-0.603095000	1.865658000
H	0.359717000	-1.566886000	0.849722000
N	-3.175784000	-0.567351000	-0.141091000
H	-1.311438000	-1.371650000	-0.551125000
H	-1.652400000	0.076474000	-1.495636000
N	3.105054000	-2.245567000	0.618990000
H	2.955985000	-0.336746000	-0.170946000
H	1.946284000	-1.507170000	-1.018505000
C	1.128010000	1.670580000	0.659903000
C	1.014661000	2.752456000	-0.420907000
H	2.190077000	1.465953000	0.807684000
H	0.747400000	2.035656000	1.628233000
N	1.683572000	4.000175000	-0.048843000
H	-0.046000000	2.929262000	-0.681417000
H	1.492230000	2.361852000	-1.322763000
C	-3.949054000	0.666129000	-0.220473000
H	-3.551429000	1.416378000	0.464862000
H	-4.982963000	0.468093000	0.071956000
H	-3.957388000	1.099017000	-1.239319000
C	-3.790403000	-1.617816000	-0.942602000
H	-3.815856000	-1.378124000	-2.022640000
H	-4.818306000	-1.782433000	-0.609539000
H	-3.239992000	-2.553116000	-0.815521000
C	4.398146000	-2.397870000	-0.035386000
H	4.935970000	-1.446910000	-0.022270000
H	4.313394000	-2.730648000	-1.087440000
H	4.999883000	-3.134157000	0.503508000
C	2.409071000	-3.523979000	0.699563000
H	3.047552000	-4.256286000	1.199300000
H	2.140069000	-3.926260000	-0.296254000
H	1.494529000	-3.430132000	1.287347000
C	0.925565000	4.780821000	0.921981000
H	-0.050952000	5.118514000	0.524309000
H	1.498700000	5.665827000	1.208891000
H	0.740848000	4.199042000	1.826036000
C	2.008262000	4.807023000	-1.218534000
H	2.563682000	5.696246000	-0.909437000
H	1.111811000	5.142199000	-1.774229000
H	2.638950000	4.235071000	-1.902874000

B3LYP/CC-PVTZ

C	-1.767029000	-0.381538000	-0.492559000
C	-0.994875000	0.458442000	0.527302000
N	0.446388000	0.429583000	0.273483000
H	-1.241120000	0.105940000	1.540654000
H	-1.325598000	1.494233000	0.468555000
C	1.096217000	-0.759746000	0.826251000
C	2.300126000	-1.192571000	-0.013343000
H	1.423156000	-0.602851000	1.865371000
H	0.361693000	-1.563524000	0.850632000
N	-3.172555000	-0.562753000	-0.145690000
H	-1.313447000	-1.372450000	-0.544824000
H	-1.641751000	0.071420000	-1.491455000
N	3.095642000	-2.240370000	0.617139000

H	2.952753000	-0.330600000	-0.158871000
H	1.945119000	-1.488672000	-1.015990000
C	1.119083000	1.670089000	0.661575000
C	1.001030000	2.749583000	-0.416149000
H	2.180013000	1.469091000	0.804736000
H	0.742521000	2.035338000	1.628553000
N	1.683553000	3.988915000	-0.054894000
H	-0.059105000	2.932518000	-0.663827000
H	1.463500000	2.355066000	-1.321360000
C	-3.943607000	0.666941000	-0.238515000
H	-3.547264000	1.423612000	0.436576000
H	-4.975884000	0.473351000	0.053986000
H	-3.952698000	1.089274000	-1.259099000
C	-3.784963000	-1.619882000	-0.933248000
H	-3.810770000	-1.395681000	-2.014113000
H	-4.811353000	-1.780260000	-0.601037000
H	-3.235956000	-2.551790000	-0.795938000
C	4.394291000	-2.382539000	-0.020066000
H	4.927522000	-1.431988000	0.006318000
H	4.327039000	-2.706801000	-1.073471000
H	4.990881000	-3.119790000	0.518544000
C	2.404757000	-3.518445000	0.680046000
H	3.037697000	-4.251277000	1.180991000
H	2.149672000	-3.915665000	-0.318699000
H	1.484045000	-3.432531000	1.254791000
C	0.951876000	4.773977000	0.927165000
H	-0.026730000	5.120704000	0.549801000
H	1.535639000	5.652646000	1.203024000
H	0.777915000	4.195355000	1.832487000
C	1.998939000	4.792129000	-1.225021000
H	2.568849000	5.672245000	-0.924540000
H	1.101476000	5.140536000	-1.765911000
H	2.609064000	4.215096000	-1.919880000

M06/6-31+G(d,p)

C	-1.679734000	-0.312331000	-0.484419000
C	-0.917532000	0.481335000	0.564269000
N	0.516143000	0.419429000	0.315074000
H	-1.178165000	0.110381000	1.576578000
H	-1.225816000	1.535814000	0.530476000
C	1.139849000	-0.772759000	0.872167000
C	2.289950000	-1.239242000	-0.005674000
H	1.504351000	-0.604038000	1.905913000
H	0.377203000	-1.560560000	0.936526000
N	-3.071923000	-0.544644000	-0.143242000
H	-1.194546000	-1.292103000	-0.609412000
H	-1.579319000	0.210668000	-1.463209000
N	3.135874000	-2.237159000	0.624042000
H	2.920079000	-0.372708000	-0.255891000
H	1.870257000	-1.607755000	-0.970094000
C	1.205687000	1.647059000	0.685197000
C	1.113538000	2.678000000	-0.428909000
H	2.266710000	1.430657000	0.863961000
H	0.815752000	2.047901000	1.642005000
N	1.593146000	3.990629000	-0.029590000
H	0.070997000	2.734880000	-0.817284000
H	1.725814000	2.315060000	-1.266326000
C	-3.823431000	0.691870000	-0.058533000
H	-3.446478000	1.326207000	0.750695000
H	-4.874185000	0.470354000	0.159118000
H	-3.782353000	1.273007000	-1.004883000
C	-3.685183000	-1.440365000	-1.102184000
H	-3.698283000	-1.016726000	-2.128672000
H	-4.719719000	-1.652806000	-0.809062000
H	-3.138128000	-2.389606000	-1.133326000

C	4.296879000	-2.508942000	-0.198020000
H	4.861597000	-1.585183000	-0.368317000
H	4.024752000	-2.933918000	-1.187385000
H	4.956520000	-3.222827000	0.308460000
C	2.415872000	-3.464467000	0.899460000
H	3.098355000	-4.201900000	1.336380000
H	1.973847000	-3.906278000	-0.019582000
H	1.609903000	-3.294232000	1.621012000
C	0.625042000	4.684875000	0.797022000
H	-0.320772000	4.884431000	0.248912000
H	1.036504000	5.645069000	1.128206000
H	0.381832000	4.101684000	1.691330000
C	1.923239000	4.798505000	-1.186164000
H	2.310922000	5.771809000	-0.863675000
H	1.043490000	4.980398000	-1.839208000
H	2.697213000	4.304888000	-1.784260000

M06/6-311+G(d,p)

C	-1.672683000	-0.306383000	-0.474318000
C	-0.906500000	0.487147000	0.568606000
N	0.523639000	0.418491000	0.316560000
H	-1.165536000	0.121664000	1.581596000
H	-1.211632000	1.540466000	0.532433000
C	1.142980000	-0.773752000	0.870940000
C	2.291233000	-1.239770000	-0.006038000
H	1.506095000	-0.608250000	1.904071000
H	0.381117000	-1.559767000	0.933571000
N	-3.062888000	-0.532160000	-0.131939000
H	-1.190612000	-1.285775000	-0.598296000
H	-1.572766000	0.213061000	-1.453331000
N	3.134005000	-2.239174000	0.619503000
H	2.920650000	-0.374853000	-0.255736000
H	1.871307000	-1.605700000	-0.969558000
C	1.218159000	1.642031000	0.680410000
C	1.122931000	2.669741000	-0.433947000
H	2.277441000	1.422770000	0.855206000
H	0.834932000	2.046091000	1.636437000
N	1.577022000	3.987756000	-0.031752000
H	0.085037000	2.710474000	-0.831381000
H	1.746280000	2.316448000	-1.265092000
C	-3.809163000	0.704425000	-0.051054000
H	-3.429155000	1.341987000	0.751954000
H	-4.859173000	0.488874000	0.168662000
H	-3.768215000	1.279479000	-0.999379000
C	-3.679182000	-1.430052000	-1.082467000
H	-3.692975000	-1.011686000	-2.109522000
H	-4.712825000	-1.638110000	-0.788539000
H	-3.135736000	-2.379638000	-1.111572000
C	4.293678000	-2.509418000	-0.199793000
H	4.858936000	-1.587670000	-0.369246000
H	4.021835000	-2.931637000	-1.188764000
H	4.951917000	-3.224653000	0.303422000
C	2.413605000	-3.463388000	0.892542000
H	3.092866000	-4.202827000	1.327331000
H	1.972539000	-3.901986000	-0.026689000
H	1.607491000	-3.294210000	1.611680000
C	0.589307000	4.666802000	0.779251000
H	-0.348989000	4.853258000	0.216905000
H	0.980039000	5.631866000	1.116552000
H	0.339305000	4.080992000	1.667879000
C	1.911690000	4.796796000	-1.182575000
H	2.276875000	5.776655000	-0.858692000
H	1.039952000	4.962017000	-1.848181000
H	2.700918000	4.315926000	-1.768170000

M06/CC-PVTZ

C	-1.671878000	-0.310107000	-0.473549000
C	-0.906467000	0.483647000	0.564690000
N	0.521602000	0.417065000	0.312762000
H	-1.164628000	0.118595000	1.574163000
H	-1.212389000	1.533107000	0.528546000
C	1.141469000	-0.772338000	0.866487000
C	2.294874000	-1.232283000	-0.000905000
H	1.497986000	-0.609472000	1.898628000
H	0.384389000	-1.558616000	0.922451000
N	-3.059585000	-0.532097000	-0.128846000
H	-1.192936000	-1.287575000	-0.594679000
H	-1.572492000	0.204909000	-1.451196000
N	3.130792000	-2.231703000	0.628353000
H	2.924260000	-0.368865000	-0.240522000
H	1.885335000	-1.593764000	-0.966693000
C	1.213531000	1.640337000	0.674360000
C	1.116418000	2.665412000	-0.437428000
H	2.269814000	1.423045000	0.848312000
H	0.830430000	2.043562000	1.626516000
N	1.579824000	3.979185000	-0.040635000
H	0.078608000	2.710916000	-0.825864000
H	1.730141000	2.310210000	-1.270282000
C	-3.802220000	0.704338000	-0.052234000
H	-3.424428000	1.341125000	0.747689000
H	-4.850383000	0.491980000	0.162197000
H	-3.756937000	1.275823000	-0.998750000
C	-3.676950000	-1.428248000	-1.076905000
H	-3.689423000	-1.011871000	-2.101191000
H	-4.708263000	-1.632228000	-0.784870000
H	-3.136579000	-2.375627000	-1.105824000
C	4.295361000	-2.497732000	-0.181387000
H	4.859514000	-1.577896000	-0.342481000
H	4.031959000	-2.913932000	-1.171463000
H	4.947015000	-3.214120000	0.321207000
C	2.409986000	-3.456172000	0.886796000
H	3.084586000	-4.196711000	1.318300000
H	1.977377000	-3.886638000	-0.036390000
H	1.600412000	-3.293504000	1.598236000
C	0.608461000	4.659052000	0.785294000
H	-0.338275000	4.840128000	0.241945000
H	1.001805000	5.624188000	1.107725000
H	0.377181000	4.079086000	1.678610000
C	1.893390000	4.787117000	-1.195304000
H	2.265091000	5.763270000	-0.879467000
H	1.011670000	4.954245000	-1.841453000
H	2.666302000	4.305517000	-1.795468000

M06-l/6-311+G(d,p)

C	-1.690427000	-0.332320000	-0.509382000
C	-0.899847000	0.504666000	0.483724000
N	0.532286000	0.412774000	0.216179000
H	-1.150401000	0.194752000	1.515619000
H	-1.193328000	1.556339000	0.400208000
C	1.126903000	-0.785114000	0.799985000
C	2.328239000	-1.245235000	-0.010735000
H	1.426233000	-0.629954000	1.853426000
H	0.363903000	-1.569768000	0.811780000
N	-3.080342000	-0.524856000	-0.123875000
H	-1.228419000	-1.323624000	-0.590205000
H	-1.600099000	0.129252000	-1.514483000
N	3.131786000	-2.249450000	0.669854000
H	2.976456000	-0.384109000	-0.211978000
H	1.974966000	-1.600346000	-1.001075000
C	1.240182000	1.628853000	0.603046000

C	1.125706000	2.692698000	-0.478963000
H	2.298161000	1.395526000	0.753097000
H	0.879579000	2.009838000	1.575538000
N	1.586571000	4.001888000	-0.036610000
H	0.083829000	2.738743000	-0.858160000
H	1.736713000	2.379471000	-1.332031000
C	-3.807595000	0.729429000	-0.076172000
H	-3.392203000	1.389365000	0.688288000
H	-4.851089000	0.538418000	0.185166000
H	-3.793036000	1.271141000	-1.042151000
C	-3.732066000	-1.452489000	-1.026581000
H	-3.767719000	-1.087180000	-2.070908000
H	-4.759454000	-1.631953000	-0.699538000
H	-3.202830000	-2.408787000	-1.024602000
C	4.339678000	-2.525821000	-0.081487000
H	4.915533000	-1.606250000	-0.213125000
H	4.138229000	-2.946381000	-1.085501000
H	4.961791000	-3.241347000	0.462261000
C	2.388499000	-3.473414000	0.901074000
H	3.035907000	-4.209777000	1.382984000
H	2.000331000	-3.923036000	-0.033868000
H	1.542251000	-3.293364000	1.567259000
C	0.615803000	4.644095000	0.829774000
H	-0.345929000	4.839368000	0.315995000
H	1.008588000	5.600720000	1.182943000
H	0.408280000	4.026881000	1.705946000
C	1.882846000	4.858094000	-1.168357000
H	2.264820000	5.820008000	-0.816564000
H	0.997485000	5.059113000	-1.801747000
H	2.648981000	4.397505000	-1.796565000

MPW1PW91/6-31+G(d,p)

C	-1.754882000	-0.369334000	-0.513719000
C	-0.985695000	0.471078000	0.503187000
N	0.450233000	0.431143000	0.249096000
H	-1.235038000	0.124991000	1.521855000
H	-1.310307000	1.512657000	0.437694000
C	1.083945000	-0.756630000	0.811305000
C	2.286333000	-1.195994000	-0.021073000
H	1.405311000	-0.596822000	1.855332000
H	0.340025000	-1.557289000	0.833926000
N	-3.146011000	-0.583384000	-0.148515000
H	-1.279543000	-1.352726000	-0.587038000
H	-1.655127000	0.100526000	-1.511236000
N	3.095508000	-2.212764000	0.631070000
H	2.928626000	-0.326838000	-0.194661000
H	1.929207000	-1.525128000	-1.016257000
C	1.125516000	1.660614000	0.648919000
C	1.016006000	2.740584000	-0.424681000
H	2.188448000	1.453895000	0.796792000
H	0.745360000	2.020877000	1.620450000
N	1.690853000	3.975645000	-0.054680000
H	-0.044937000	2.924137000	-0.684314000
H	1.488606000	2.345420000	-1.328444000
C	-3.924482000	0.639717000	-0.173563000
H	-3.529909000	1.364038000	0.541784000
H	-4.955759000	0.421950000	1.155600000
H	-3.941762000	1.115259000	-1.173153000
C	-3.756201000	-1.596625000	-0.986115000
H	-3.794515000	-1.309567000	-2.054183000
H	-4.779412000	-1.786324000	-0.650799000
H	-3.196327000	-2.532159000	-0.906393000
C	4.361532000	-2.391310000	-0.051372000
H	4.903037000	-1.442356000	-0.085440000
H	4.245757000	-2.758332000	-1.089008000

H	4.977166000	-3.111429000	0.494350000
C	2.401395000	-3.478693000	0.764819000
H	3.050885000	-4.199819000	1.267471000
H	2.103486000	-3.908072000	-0.211301000
H	1.503753000	-3.365499000	1.375927000
C	0.948653000	4.746012000	0.924770000
H	-0.033928000	5.084478000	0.542918000
H	1.524440000	5.630729000	1.208647000
H	0.777397000	4.160201000	1.829506000
C	1.987089000	4.786861000	-1.219141000
H	2.545661000	5.676534000	-0.915844000
H	1.078563000	5.122056000	-1.754924000
H	2.606794000	4.222050000	-1.920043000

PBE1PBE/6-31+G(d,p)

C	-1.751737000	-0.367298000	-0.521695000
C	-0.982258000	0.474557000	0.492719000
N	0.452757000	0.430568000	0.239525000
H	-1.232820000	0.131422000	1.513996000
H	-1.305421000	1.517947000	0.423856000
C	1.080815000	-0.757321000	0.805266000
C	2.286766000	-1.197905000	-0.019937000
H	1.396701000	-0.597241000	1.852790000
H	0.334704000	-1.558122000	0.823803000
N	-3.139740000	-0.586786000	-0.152231000
H	-1.271929000	-1.349976000	-0.599083000
H	-1.657839000	0.105525000	-1.520395000
N	3.096295000	-2.207680000	0.640141000
H	2.927752000	-0.326725000	-0.198085000
H	1.932895000	-1.535474000	-1.015490000
C	1.129383000	1.657112000	0.642539000
C	1.021527000	2.738777000	-0.428515000
H	2.193476000	1.448519000	0.790662000
H	0.748532000	2.015448000	1.616397000
N	1.693214000	3.973345000	-0.055484000
H	-0.040737000	2.922188000	-0.690755000
H	1.496928000	2.344944000	-1.333255000
C	-3.917188000	0.636196000	-0.161578000
H	-3.521016000	1.352848000	0.562755000
H	-4.949718000	0.415247000	0.125895000
H	-3.934756000	1.123779000	-1.157191000
C	-3.751781000	-1.587629000	-1.001713000
H	-3.793399000	-1.283880000	-2.066710000
H	-4.775203000	-1.783005000	-0.665762000
H	-3.190143000	-2.524969000	-0.937815000
C	4.355210000	-2.398577000	-0.050130000
H	4.900027000	-1.450635000	-0.100907000
H	4.228290000	-2.778301000	-1.083610000
H	4.973973000	-3.115190000	0.499439000
C	2.398836000	-3.468977000	0.790223000
H	3.050253000	-4.189275000	1.294575000
H	2.092030000	-3.905673000	-0.181769000
H	1.504857000	-3.347065000	1.407559000
C	0.950142000	4.735669000	0.928424000
H	-0.037498000	5.068385000	0.549823000
H	1.521383000	5.625061000	1.212210000
H	0.785925000	4.146095000	1.833704000
C	1.976958000	4.790569000	-1.217784000
H	2.532577000	5.683739000	-0.914336000
H	1.061004000	5.122523000	-1.746248000
H	2.595722000	4.231602000	-1.926342000

PBE1PBE/6-311+G(d,p)

C	-1.751737000	-0.367298000	-0.521695000
C	-0.982258000	0.474557000	0.492719000

N	0.452757000	0.430568000	0.239525000
H	-1.232820000	0.131422000	1.513996000
H	-1.305421000	1.517947000	0.423856000
C	1.080815000	-0.757321000	0.805266000
C	2.286766000	-1.197905000	-0.019937000
H	1.396701000	-0.597241000	1.852790000
H	0.334704000	-1.558122000	0.823803000
N	-3.139740000	-0.586786000	-0.152231000
H	-1.271929000	-1.349976000	-0.599083000
H	-1.657839000	0.105525000	-1.520395000
N	3.096295000	-2.207680000	0.640141000
H	2.927752000	-0.326725000	-0.198085000
H	1.932895000	-1.535474000	-1.015490000
C	1.129383000	1.657112000	0.642539000
C	1.021527000	2.738777000	-0.428515000
H	2.193476000	1.448519000	0.790662000
H	0.748532000	2.015448000	1.616397000
N	1.693214000	3.973345000	-0.055484000
H	-0.040737000	2.922188000	-0.690755000
H	1.496928000	2.344944000	-1.333255000
C	-3.917188000	0.636196000	-0.161578000
H	-3.521016000	1.352848000	0.562755000
H	-4.949718000	0.415247000	0.125895000
H	-3.934756000	1.123779000	-1.157191000
C	-3.751781000	-1.587629000	-1.001713000
H	-3.793399000	-1.283880000	-2.066710000
H	-4.775203000	-1.783005000	-0.665762000
H	-3.190143000	-2.524969000	-0.937815000
C	4.355209000	-2.398577000	-0.050130000
H	4.900027000	-1.450635000	-0.100907000
H	4.228290000	-2.778301000	-1.083610000
H	4.973973000	-3.115190000	0.499439000
C	2.398836000	-3.468977000	0.790223000
H	3.050253000	-4.189275000	1.294575000
H	2.092030000	-3.905673000	-0.181769000
H	1.504857000	-3.347065000	1.407559000
C	0.950142000	4.735669000	0.928424000
H	-0.037498000	5.068385000	0.549823000
H	1.521383000	5.625061000	1.212210000
H	0.785925000	4.146095000	1.833704000
C	1.976958000	4.790569000	-1.217784000
H	2.532577000	5.683739000	-0.914336000
H	1.061004000	5.122523000	-1.746248000
H	2.595722000	4.231602000	-1.926342000

PBE1PBE/CC-PVTZ

C	-1.746496000	-0.373470000	-0.511187000
C	-0.974878000	0.472283000	0.491229000
N	0.455534000	0.428372000	0.237284000
H	-1.223765000	0.136442000	1.511904000
H	-1.298567000	1.511791000	0.417142000
C	1.083192000	-0.755377000	0.800287000
C	2.292390000	-1.190852000	-0.014194000
H	1.392399000	-0.599341000	1.847182000
H	0.342055000	-1.556573000	0.812441000
N	-3.134940000	-0.569727000	-0.147239000
H	-1.279404000	-1.360276000	-0.570722000
H	-1.640118000	0.080892000	-1.513843000
N	3.085321000	-2.211824000	0.639459000
H	2.939166000	-0.323762000	-0.172409000
H	1.948909000	-1.509942000	-1.016030000
C	1.130966000	1.652328000	0.634331000
C	1.015346000	2.734248000	-0.429010000
H	2.193168000	1.444732000	0.775092000
H	0.757615000	2.010335000	1.607557000

N	1.684362000	3.965740000	-0.057073000
H	-0.046358000	2.913655000	-0.682720000
H	1.484472000	2.347702000	-1.336677000
C	-3.899545000	0.655592000	-0.190358000
H	-3.500448000	1.386752000	0.513242000
H	-4.932791000	0.452259000	0.097176000
H	-3.910640000	1.116437000	-1.195508000
C	-3.750255000	-1.584255000	-0.970219000
H	-3.785753000	-1.309781000	-2.040353000
H	-4.774735000	-1.761667000	-0.636324000
H	-3.198110000	-2.521965000	-0.881575000
C	4.353723000	-2.392395000	-0.026608000
H	4.898918000	-1.446899000	-0.053055000
H	4.248499000	-2.754460000	-1.065722000
H	4.959862000	-3.117628000	0.520330000
C	2.385589000	-3.470510000	0.755858000
H	3.024289000	-4.198895000	1.258958000
H	2.098152000	-3.891208000	-0.225725000
H	1.481263000	-3.358035000	1.354555000
C	0.950723000	4.719965000	0.933814000
H	-0.039333000	5.049646000	0.567568000
H	1.518413000	5.609600000	1.213415000
H	0.796861000	4.129143000	1.836718000
C	1.958025000	4.786084000	-1.214083000
H	2.515009000	5.675890000	-0.912976000
H	1.040937000	5.121833000	-1.731997000
H	2.566723000	4.231484000	-1.930453000

L2 (PMDETA)

B3LYP/6-31+G(d,p)

C	-4.333850000	-0.384892000	0.162414000
C	-3.138339000	-0.995951000	-0.583785000
N	-1.855663000	-0.405950000	-0.188414000
H	-3.088013000	-2.064774000	-0.357052000
H	-3.320126000	-0.906548000	-1.672548000
N	-5.583744000	-1.095908000	-0.121675000
H	-4.471819000	0.652146000	-0.158440000
H	-4.107894000	-0.359823000	1.246184000
C	-0.709602000	-1.212932000	-0.625136000
C	0.508285000	-1.017792000	0.290664000
H	-1.015752000	-2.262894000	-0.601299000
H	-0.415545000	-0.987896000	-1.667488000
N	1.725151000	-1.645498000	-0.228633000
H	0.253624000	-1.385975000	1.304229000
H	0.713992000	0.052755000	0.389409000
C	-1.734784000	0.982775000	-0.628928000
H	-2.494294000	1.607026000	-0.151753000
H	-1.838939000	1.085940000	-1.727230000
H	-0.760779000	1.387212000	-0.344077000
C	-6.753050000	-0.259778000	0.127474000
H	-6.853382000	0.040385000	1.189803000
H	-7.660527000	-0.802921000	-0.155601000
H	-6.699154000	0.648246000	-0.480875000
C	-5.693013000	-2.358803000	0.601958000
H	-6.606527000	-2.878321000	0.296164000
H	-5.726830000	-2.217847000	1.700911000
H	-4.848436000	-3.012670000	0.371222000
C	2.908750000	-1.176336000	0.483366000
H	2.982469000	-0.087098000	0.405618000
H	3.806827000	-1.609936000	0.031738000
H	2.902589000	-1.445444000	1.558715000
C	1.660214000	-3.103451000	-0.217520000
H	1.525680000	-3.517590000	0.802335000
H	2.587321000	-3.512675000	-0.630612000

H	0.836438000	-3.459019000	-0.841496000
---	-------------	--------------	--------------

B3LYP/6-311+G(d,p)

C	-4.325674000	-0.398950000	0.185054000
C	-3.138467000	-0.988415000	-0.587899000
N	-1.855445000	-0.398396000	-0.197990000
H	-3.079348000	-2.059138000	-0.382774000
H	-3.334025000	-0.879347000	-1.670299000
N	-5.583728000	-1.080867000	-0.125387000
H	-4.451576000	0.650931000	-0.088844000
H	-4.097684000	-0.423776000	1.266375000
C	-0.710686000	-1.208606000	-0.626855000
C	0.511872000	-0.998308000	0.276478000
H	-1.013808000	-2.256757000	-0.584455000
H	-0.423342000	-1.000415000	-1.672504000
N	1.715838000	-1.662679000	-0.223458000
H	0.256335000	-1.325477000	1.301568000
H	0.733593000	0.069940000	0.335459000
C	-1.733128000	0.987076000	-0.643318000
H	-2.501282000	1.609806000	-0.182482000
H	-1.821393000	1.083312000	-1.741716000
H	-0.767353000	1.397536000	-0.346088000
C	-6.741514000	-0.248662000	0.176603000
H	-6.831638000	-0.006606000	1.252633000
H	-7.655350000	-0.764678000	-0.128917000
H	-6.682051000	0.689435000	-0.380125000
C	-5.699463000	-2.380915000	0.524661000
H	-6.623660000	-2.868743000	0.205618000
H	-5.713926000	-2.303672000	1.628520000
H	-4.870171000	-3.031193000	0.242508000
C	2.913032000	-1.169208000	0.445107000
H	2.995391000	-0.087985000	0.310916000
H	3.799230000	-1.632852000	0.004322000
H	2.920824000	-1.382614000	1.530943000
C	1.638062000	-3.116284000	-0.141233000
H	1.514354000	-3.478179000	0.897627000
H	2.553693000	-3.553975000	-0.545832000
H	0.803771000	-3.493581000	-0.734575000

B3LYP/CC-PVTZ

C	-4.300316000	-0.432481000	0.228810000
C	-3.141812000	-0.982712000	-0.607774000
N	-1.856139000	-0.390306000	-0.244675000
H	-3.064660000	-2.056524000	-0.442127000
H	-3.381161000	-0.840930000	-1.674666000
N	-5.580707000	-1.042806000	-0.117823000
H	-4.395709000	0.638644000	0.050946000
H	-4.056268000	-0.556301000	1.297364000
C	-0.712436000	-1.211286000	-0.640606000
C	0.504673000	-0.972400000	0.257453000
H	-1.013824000	-2.255337000	-0.565177000
H	-0.418313000	-1.039364000	-1.688522000
N	1.698470000	-1.676671000	-0.199648000
H	0.236730000	-1.240206000	1.293863000
H	0.740512000	0.092006000	0.262510000
C	-1.730651000	0.979787000	-0.723076000
H	-2.518045000	1.606562000	-0.308471000
H	-1.783664000	1.045575000	-1.823406000
H	-0.781385000	1.408199000	-0.407027000
C	-6.704307000	-0.224377000	0.307613000
H	-6.764845000	-0.106300000	1.403788000
H	-7.637809000	-0.676105000	-0.030298000
H	-6.630825000	0.768919000	-0.135519000
C	-5.715762000	-2.403050000	0.379054000
H	-6.664735000	-2.822388000	0.043832000

H	-5.688968000	-2.458215000	1.481655000
H	-4.921313000	-3.038375000	-0.008570000
C	2.901846000	-1.152356000	0.424843000
H	2.991294000	-0.084783000	0.222557000
H	3.779433000	-1.649362000	0.009627000
H	2.919663000	-1.294815000	1.519672000
C	1.610773000	-3.117983000	-0.025752000
H	1.495845000	-3.414012000	1.032130000
H	2.516740000	-3.587578000	-0.409574000
H	0.768953000	-3.524910000	-0.583366000

M06/6-31+G(d,p)

C	-4.326866000	-0.347421000	0.116778000
C	-3.116964000	-1.014129000	-0.518393000
N	-1.852590000	-0.462915000	-0.053502000
H	-3.121096000	-2.083635000	-0.270484000
H	-3.212583000	-0.942643000	-1.624101000
N	-5.557774000	-1.073639000	-0.157637000
H	-4.446645000	0.664691000	-0.292841000
H	-4.152571000	-0.233228000	1.209785000
C	-0.723983000	-1.231223000	-0.563525000
C	0.502785000	-1.089350000	0.324045000
H	-1.029227000	-2.285578000	-0.599797000
H	-0.462168000	-0.939151000	-1.603256000
N	1.717964000	-1.594890000	-0.292807000
H	0.301236000	-1.592347000	1.295982000
H	0.667719000	-0.027837000	0.554402000
C	-1.731036000	0.941151000	-0.404629000
H	-2.453949000	1.548614000	0.149771000
H	-1.888365000	1.110713000	-1.490541000
H	-0.734925000	1.314815000	-0.148505000
C	-6.716397000	-0.224506000	0.032387000
H	-6.806706000	0.141433000	1.077039000
H	-7.629755000	-0.779999000	-0.209848000
H	-6.662080000	0.645040000	-0.632148000
C	-5.683122000	-2.265237000	0.659222000
H	-6.592753000	-2.810129000	0.382615000
H	-5.739224000	-2.023819000	1.741629000
H	-4.835101000	-2.940345000	0.507102000
C	2.868408000	-1.283323000	0.530061000
H	2.941882000	-0.199984000	0.679632000
H	3.786123000	-1.621559000	0.035397000
H	2.818060000	-1.766153000	1.529011000
C	1.650923000	-3.021281000	-0.541229000
H	1.458467000	-3.600458000	0.387478000
H	2.600566000	-3.365722000	-0.965575000
H	0.863027000	-3.258197000	-1.263880000

M06/6-311+G(d,p)

C	-4.362317000	-0.489282000	0.131016000
C	-3.119607000	-1.080503000	-0.510453000
N	-1.889201000	-0.460601000	-0.048932000
H	-3.061624000	-2.148271000	-0.270149000
H	-3.221891000	-1.008666000	-1.614080000
N	-5.548216000	-1.282549000	-0.141781000
H	-4.540406000	0.515449000	-0.270476000
H	-4.191579000	-0.371383000	1.222634000
C	-0.723662000	-1.162241000	-0.563985000
C	0.499912000	-0.944154000	0.308755000
H	-0.965237000	-2.231323000	-0.592785000
H	-0.490267000	-0.861714000	-1.606501000
N	1.733601000	-1.386180000	-0.314055000
H	0.336993000	-1.449181000	1.285132000
H	0.606406000	0.124826000	0.529731000
C	-1.848649000	0.946412000	-0.395406000

H	-2.607293000	1.508676000	0.155700000
H	-2.012647000	1.108085000	-1.480012000
H	-0.878840000	1.377718000	-0.136349000
C	-6.750935000	-0.504973000	0.058119000
H	-6.856015000	-0.152069000	1.104318000
H	-7.631677000	-1.109186000	-0.181515000
H	-6.751247000	0.370163000	-0.598705000
C	-5.599124000	-2.483809000	0.663806000
H	-6.477052000	-3.077370000	0.390839000
H	-5.661540000	-2.254338000	1.746926000
H	-4.716354000	-3.107387000	0.502010000
C	2.871151000	-1.000473000	0.489923000
H	2.884489000	0.085078000	0.629156000
H	3.800882000	-1.290758000	-0.009466000
H	2.859146000	-1.474281000	1.492744000
C	1.745336000	-2.813637000	-0.548141000
H	1.594570000	-3.391788000	0.387108000
H	2.707687000	-3.109373000	-0.976656000
H	0.966485000	-3.103158000	-1.258826000

M06/CC-PVTZ

C	-4.330854000	-0.384841000	0.082050000
C	-3.118121000	-1.073465000	-0.509592000
N	-1.864995000	-0.464692000	-0.106054000
H	-3.098825000	-2.115038000	-0.180267000
H	-3.224897000	-1.092012000	-1.611553000
N	-5.546371000	-1.148434000	-0.123223000
H	-4.470921000	0.587483000	-0.397278000
H	-4.148943000	-0.186384000	1.156746000
C	-0.731844000	-1.252565000	-0.557867000
C	0.501911000	-1.004992000	0.286026000
H	-1.013525000	-2.306347000	-0.490113000
H	-0.492564000	-1.057248000	-1.620323000
N	1.708503000	-1.561206000	-0.290888000
H	0.321601000	-1.401355000	1.304873000
H	0.657163000	0.071459000	0.398844000
C	-1.771507000	0.901949000	-0.573137000
H	-2.506340000	1.536537000	-0.078185000
H	-1.929146000	0.973623000	-1.665001000
H	-0.788693000	1.315574000	-0.351132000
C	-6.713742000	-0.311269000	0.022097000
H	-6.795499000	0.123427000	1.035535000
H	-7.617205000	-0.894254000	-0.163809000
H	-6.683911000	0.508343000	-0.696981000
C	-5.638717000	-2.277370000	0.773939000
H	-6.540866000	-2.850899000	0.556641000
H	-5.680701000	-1.960970000	1.832539000
H	-4.786317000	-2.945787000	0.657349000
C	2.864322000	-1.149520000	0.468949000
H	2.926394000	-0.060633000	0.499691000
H	3.774926000	-1.530052000	0.003673000
H	2.835234000	-1.518512000	1.511021000
C	1.656219000	-3.001947000	-0.378339000
H	1.485150000	-3.472982000	0.608214000
H	2.600210000	-3.380893000	-0.772020000
H	0.864150000	-3.326967000	-1.052788000

M06-l/6-311+G(d,p)

C	-4.335531000	-0.361233000	0.083973000
C	-3.121505000	-1.055398000	-0.513969000
N	-1.861100000	-0.469340000	-0.073860000
H	-3.114062000	-2.106325000	-0.208180000
H	-3.216153000	-1.051719000	-1.618152000
N	-5.566998000	-1.100691000	-0.165202000
H	-4.455898000	0.627773000	-0.369983000

H	-4.164793000	-0.192034000	1.166365000
C	-0.727355000	-1.265854000	-0.532825000
C	0.511884000	-1.029153000	0.316973000
H	-1.020881000	-2.318643000	-0.468505000
H	-0.485428000	-1.072960000	-1.596426000
N	1.721034000	-1.584002000	-0.275546000
H	0.332187000	-1.429967000	1.334999000
H	0.675237000	0.046843000	0.438899000
C	-1.744182000	0.911092000	-0.512688000
H	-2.490102000	1.537896000	-0.020065000
H	-1.869982000	1.018497000	-1.607040000
H	-0.764366000	1.312048000	-0.249620000
C	-6.727571000	-0.250489000	0.014076000
H	-6.827011000	0.135616000	1.046710000
H	-7.637087000	-0.809811000	-0.219963000
H	-6.673044000	0.605937000	-0.662371000
C	-5.678949000	-2.275085000	0.679551000
H	-6.592785000	-2.820562000	0.431922000
H	-5.713468000	-2.022747000	1.756738000
H	-4.838195000	-2.952581000	0.521244000
C	2.884859000	-1.194639000	0.495015000
H	2.952994000	-0.104817000	0.543182000
H	3.792359000	-1.570802000	0.015824000
H	2.865643000	-1.579056000	1.532996000
C	1.655635000	-3.028181000	-0.395518000
H	1.488810000	-3.533038000	0.576077000
H	2.593745000	-3.403599000	-0.811031000
H	0.853343000	-3.325217000	-1.073956000

MPW1PW91/6-31+G(d,p)

C	-4.327185000	-0.377760000	0.130805000
C	-3.128802000	-1.022200000	-0.563666000
N	-1.858327000	-0.431878000	-0.166269000
H	-3.092703000	-2.081860000	-0.297385000
H	-3.288501000	-0.972657000	-1.657266000
N	-5.560126000	-1.111498000	-0.117702000
H	-4.469772000	0.635478000	-0.255122000
H	-4.109709000	-0.282640000	1.211333000
C	-0.719885000	-1.230482000	-0.605365000
C	0.492571000	-1.032511000	0.303084000
H	-1.023330000	-2.280660000	-0.581448000
H	-0.429310000	-1.005315000	-1.647553000
N	1.711455000	-1.614306000	-0.236792000
H	0.252768000	-1.431243000	1.307396000
H	0.673128000	0.038919000	0.429759000
C	-1.742940000	0.947174000	-0.607005000
H	-2.488473000	1.574636000	-0.114648000
H	-1.867991000	1.050837000	-1.701277000
H	-0.763074000	1.348441000	-0.342961000
C	-6.729903000	-0.275398000	0.066556000
H	-6.839836000	0.094033000	1.103843000
H	-7.630637000	-0.842026000	-0.184714000
H	-6.680120000	0.589117000	-0.600298000
C	-5.665529000	-2.315148000	0.684374000
H	-6.567705000	-2.865011000	0.404115000
H	-5.715528000	-2.100344000	1.768743000
H	-4.812695000	-2.973978000	0.511020000
C	2.874591000	-1.171899000	0.506129000
H	2.936382000	-0.080656000	0.485777000
H	3.781881000	-1.569569000	0.043452000
H	2.861117000	-1.495268000	1.564419000
C	1.661886000	-3.062267000	-0.296346000
H	1.515982000	-3.526546000	0.698064000
H	2.598004000	-3.442298000	-0.713196000
H	0.853597000	-3.395459000	-0.950216000

PBE1PBE/6-31+G(d,p)

C	-4.326268000	-0.373452000	0.150230000
C	-3.127446000	-1.005237000	-0.553391000
N	-1.857102000	-0.434355000	-0.131458000
H	-3.099083000	-2.073793000	-0.317200000
H	-3.279091000	-0.923085000	-1.647943000
N	-5.560142000	-1.095517000	-0.120794000
H	-4.463420000	0.650739000	-0.212337000
H	-4.113361000	-0.305146000	1.235583000
C	-0.722984000	-1.219217000	-0.601900000
C	0.494270000	-1.053203000	0.305306000
H	-1.028595000	-2.270604000	-0.610857000
H	-0.437388000	-0.959881000	-1.639453000
N	1.710386000	-1.609471000	-0.264151000
H	0.262072000	-1.493182000	1.296035000
H	0.673053000	0.014294000	0.473897000
C	-1.737882000	0.958256000	-0.523401000
H	-2.481795000	1.571291000	-0.007844000
H	-1.864349000	1.099878000	-1.614904000
H	-0.755097000	1.347596000	-0.246960000
C	-6.725369000	-0.261262000	0.091870000
H	-6.830549000	0.076429000	1.142121000
H	-7.630381000	-0.816872000	-0.174233000
H	-6.673577000	0.624605000	-0.548572000
C	-5.669197000	-2.319797000	0.647447000
H	-6.575821000	-2.858127000	0.354080000
H	-5.716050000	-2.133526000	1.738862000
H	-4.818832000	-2.978622000	0.454339000
C	2.872935000	-1.206895000	0.500254000
H	2.936832000	-0.114704000	0.534472000
H	3.781213000	-1.583730000	0.019163000
H	2.856749000	-1.583084000	1.542621000
C	1.657143000	-3.052179000	-0.390455000
H	1.508456000	-3.561308000	0.583216000
H	2.594176000	-3.415696000	-0.823300000
H	0.847775000	-3.353383000	-1.060699000

PBE1PBE/6-311+G(d,p)

C	-4.325070000	-0.379751000	0.123500000
C	-3.128423000	-1.042142000	-0.550794000
N	-1.860261000	-0.439019000	-0.174312000
H	-3.090293000	-2.093738000	-0.253213000
H	-3.288142000	-1.025104000	-1.645955000
N	-5.558201000	-1.114071000	-0.107211000
H	-4.464060000	0.624774000	-0.286593000
H	-4.109297000	-0.259433000	1.202518000
C	-0.725940000	-1.248224000	-0.595680000
C	0.497656000	-1.010589000	0.283246000
H	-1.024439000	-2.298074000	-0.525468000
H	-0.451963000	-1.063723000	-1.650924000
N	1.706101000	-1.618403000	-0.244955000
H	0.272703000	-1.363636000	1.308536000
H	0.681364000	0.065458000	0.358723000
C	-1.749380000	0.923843000	-0.657282000
H	-2.497632000	1.564435000	-0.185637000
H	-1.875432000	0.990571000	-1.754919000
H	-0.770705000	1.337311000	-0.406610000
C	-6.722339000	-0.273387000	0.073700000
H	-6.822472000	0.109310000	1.107760000
H	-7.627440000	-0.840090000	-0.162882000
H	-6.674757000	0.583211000	-0.604000000
C	-5.660098000	-2.303381000	0.712455000
H	-6.569120000	-2.852474000	0.452176000
H	-5.696169000	-2.070217000	1.794199000

H	-4.812997000	-2.970287000	0.539590000
C	2.876740000	-1.148932000	0.464180000
H	2.941374000	-0.059357000	0.397587000
H	3.778567000	-1.569238000	0.010045000
H	2.872567000	-1.427585000	1.535759000
C	1.650568000	-3.065116000	-0.239332000
H	1.511900000	-3.482083000	0.777505000
H	2.581778000	-3.468235000	-0.646266000
H	0.834593000	-3.424863000	-0.869808000

PBE1PBE/CC-PVTZ

C	-4.314186000	-0.388386000	0.148628000
C	-3.124318000	-1.009155000	-0.569927000
N	-1.857635000	-0.423495000	-0.173629000
H	-3.080723000	-2.072892000	-0.328382000
H	-3.296547000	-0.937011000	-1.658962000
N	-5.550890000	-1.093289000	-0.130355000
H	-4.445643000	0.641713000	-0.189369000
H	-4.094186000	-0.343809000	1.230619000
C	-0.723564000	-1.221010000	-0.606928000
C	0.491747000	-1.010205000	0.285499000
H	-1.023239000	-2.270098000	-0.567202000
H	-0.439168000	-1.010800000	-1.652581000
N	1.694010000	-1.629852000	-0.234858000
H	0.248814000	-1.366454000	1.303501000
H	0.690377000	0.060621000	0.372128000
C	-1.739988000	0.950572000	-0.612014000
H	-2.497515000	1.575161000	-0.138176000
H	-1.844527000	1.051379000	-1.707380000
H	-0.768832000	1.357351000	-0.330698000
C	-6.706122000	-0.264128000	0.122967000
H	-6.801438000	0.033615000	1.183134000
H	-7.615110000	-0.802371000	-0.154023000
H	-6.654722000	0.643997000	-0.480498000
C	-5.656842000	-2.340139000	0.592451000
H	-6.572958000	-2.857364000	0.300811000
H	-5.680479000	-2.194497000	1.687903000
H	-4.819896000	-2.998688000	0.359608000
C	2.864203000	-1.174811000	0.478497000
H	2.940407000	-0.087517000	0.415302000
H	3.762402000	-1.603681000	0.029253000
H	2.854412000	-1.454146000	1.547954000
C	1.624436000	-3.073133000	-0.230768000
H	1.481227000	-3.490509000	0.783179000
H	2.550964000	-3.484681000	-0.635441000
H	0.806809000	-3.424529000	-0.860604000

L3 (TPMA)

B3LYP/6-31+G(d,p)

N	-3.040290000	0.645126000	0.516723000
C	-4.389834000	0.637430000	-0.043347000
C	-2.694611000	1.824619000	1.316029000
C	-2.019074000	0.222336000	-0.436319000
C	-4.974918000	-0.760171000	-0.184462000
H	-4.464618000	1.138796000	-1.021469000
H	-5.037169000	1.212753000	0.627194000
N	-6.010255000	-0.864399000	-1.035300000
C	-4.494766000	-1.849926000	0.555469000
C	-5.121884000	-3.086858000	0.407540000
C	-6.205895000	-3.198704000	-0.464888000
C	-6.607271000	-2.056296000	-1.160566000
H	-7.444113000	-2.099007000	-1.855469000
H	-6.724247000	-4.141551000	-0.610189000
H	-4.768263000	-3.950142000	0.964980000

H	-3.639484000	-1.714275000	1.209239000
C	-0.740179000	-0.274796000	0.218213000
H	-1.765677000	1.011455000	-1.167814000
H	-2.438579000	-0.610313000	-1.012526000
C	0.510517000	0.209497000	-0.189304000
C	1.667620000	-0.304642000	0.397759000
C	1.539988000	-1.285057000	1.380582000
C	0.251818000	-1.706904000	1.722464000
N	-0.862786000	-1.224880000	1.161618000
H	2.646761000	0.056147000	0.095342000
H	0.570245000	0.974875000	-0.957628000
H	0.109146000	-2.474229000	2.481298000
H	2.407928000	-1.715355000	1.870208000
C	-2.566886000	3.142959000	0.561124000
H	-1.752442000	1.612413000	1.833298000
H	-3.470259000	1.942920000	2.079196000
C	-1.315373000	3.683895000	0.232303000
N	-3.716812000	3.754320000	0.220187000
C	-3.647804000	4.905089000	-0.459133000
C	-1.253970000	4.887118000	-0.471859000
C	-2.446431000	5.514892000	-0.830625000
H	-2.452079000	6.452791000	-1.377027000
H	-4.600546000	5.365691000	-0.713429000
H	-0.294876000	5.326811000	-0.731595000
H	-0.407473000	3.171213000	0.536434000

B3LYP/6-311+G(d,p)

N	-3.039465000	0.651619000	0.504019000
C	-4.387094000	0.639748000	-0.056540000
C	-2.698014000	1.824121000	1.312518000
C	-2.013953000	0.231169000	-0.442998000
C	-4.970546000	-0.757116000	-0.198836000
H	-4.462739000	1.139437000	-1.033321000
H	-5.036559000	1.212329000	0.611316000
N	-6.003867000	-0.861635000	-1.046693000
C	-4.488205000	-1.845304000	0.535567000
C	-5.111439000	-3.080060000	0.384952000
C	-6.193269000	-3.191578000	-0.484578000
C	-6.597161000	-2.051220000	-1.174947000
H	-7.433289000	-2.094634000	-1.868202000
H	-6.708371000	-4.133618000	-0.631766000
H	-4.756387000	-3.942801000	0.938566000
H	-3.634455000	-1.710494000	1.188322000
C	-0.744658000	-0.278498000	0.218270000
H	-1.750010000	1.022963000	-1.164811000
H	-2.430900000	-0.593542000	-1.029185000
C	0.509059000	0.201955000	-0.172864000
C	1.655086000	-0.319422000	0.421321000
C	1.513918000	-1.302492000	1.394552000
C	0.224164000	-1.720491000	1.720193000
N	-0.879632000	-1.231141000	1.152348000
H	2.637186000	0.038047000	0.131766000
H	0.579825000	0.970187000	-0.934586000
H	0.071877000	-2.490631000	2.471967000
H	2.373710000	-1.738304000	1.889228000
C	-2.566519000	3.145768000	0.566258000
H	-1.760375000	1.609499000	1.833372000
H	-3.475515000	1.938663000	2.071568000
C	-1.315998000	3.688345000	0.250875000
N	-3.711257000	3.756189000	0.219827000
C	-3.638864000	4.906806000	-0.452805000
C	-1.250886000	4.891329000	-0.446484000
C	-2.438192000	5.517412000	-0.811447000
H	-2.440324000	6.455600000	-1.353388000
H	-4.588230000	5.367390000	-0.712821000

H	-0.292216000	5.332804000	-0.696458000
H	-0.411277000	3.177241000	0.560174000

B3LYP/CC-PVTZ

N	-2.933697000	0.565634000	0.509360000
C	-4.249850000	0.669663000	-0.122393000
C	-2.653730000	1.633232000	1.481850000
C	-1.867156000	0.341814000	-0.469490000
C	-4.792288000	-0.670437000	-0.574113000
H	-4.264855000	1.343034000	-0.987063000
H	-4.935184000	1.098415000	0.611413000
N	-5.341867000	-0.716720000	-1.790818000
C	-4.753358000	-1.786109000	0.265320000
C	-5.305965000	-2.978560000	-0.172296000
C	-5.881254000	-3.027080000	-1.436832000
C	-5.872551000	-1.870151000	-2.202253000
H	-6.307310000	-1.865786000	-3.195839000
H	-6.323504000	-3.935724000	-1.821244000
H	-5.292854000	-3.855809000	0.461539000
H	-4.291758000	-1.701622000	1.238867000
C	-0.592047000	-0.172318000	0.160482000
H	-1.625263000	1.238407000	-1.053071000
H	-2.233802000	-0.406493000	-1.174839000
C	-0.557012000	-1.423424000	0.779883000
C	0.633126000	-1.874578000	1.325152000
C	1.758694000	-1.062904000	1.240597000
C	1.631782000	0.167323000	0.613726000
N	0.488262000	0.611472000	0.085180000
H	0.686273000	-2.843280000	1.804529000
H	-1.455986000	-2.021874000	0.825362000
H	2.484070000	0.832564000	0.531296000
H	2.709842000	-1.373312000	1.650189000
C	-2.665409000	3.054058000	0.945948000
H	-1.683785000	1.421649000	1.931996000
H	-3.408682000	1.570870000	2.265235000
C	-1.522464000	3.642420000	0.399999000
N	-3.834744000	3.704343000	1.015614000
C	-3.896618000	4.948731000	0.543364000
C	-1.600049000	4.939104000	-0.088004000
C	-2.811981000	5.611749000	-0.016345000
H	-2.918269000	6.624126000	-0.380858000
H	-4.860148000	5.440780000	0.620249000
H	-0.727571000	5.416705000	-0.514423000
H	-0.595878000	3.085729000	0.356983000

M06/6-31+G(d,p)

N	-2.777793000	0.796196000	0.681477000
C	-4.230235000	0.767134000	0.596622000
C	-2.217791000	1.961259000	1.349250000
C	-2.104235000	0.405843000	-0.549001000
C	-4.734380000	-0.648626000	0.516863000
H	-4.618915000	1.357282000	-0.256670000
H	-4.628250000	1.230214000	1.507499000
N	-4.568801000	-1.389260000	1.608180000
C	-5.326512000	-1.142567000	-0.641445000
C	-5.740368000	-2.461550000	-0.674337000
C	-5.553053000	-3.237933000	0.452440000
C	-4.967182000	-2.644623000	1.565470000
H	-4.817136000	-3.223212000	2.476503000
H	-5.856065000	-4.281112000	0.479645000
H	-6.198783000	-2.876660000	-1.568868000
H	-5.448901000	-0.493765000	-1.507298000
C	-0.869201000	-0.404031000	-0.261953000
H	-1.866349000	1.273122000	-1.196835000
H	-2.782860000	-0.243287000	-1.114277000

C	0.396370000	0.176454000	-0.196105000
C	1.486938000	-0.616737000	0.123185000
C	1.278273000	-1.965118000	0.358453000
C	-0.019866000	-2.454791000	0.248979000
N	-1.069092000	-1.706085000	-0.052472000
H	2.484622000	-0.187992000	0.183740000
H	0.521332000	1.237144000	-0.407600000
H	-0.220104000	-3.513944000	0.409879000
H	2.098891000	-2.630621000	0.612085000
C	-2.429744000	3.272986000	0.627227000
H	-1.142393000	1.784865000	1.498314000
H	-2.679769000	2.031139000	2.341981000
C	-1.434388000	3.838370000	-0.179555000
N	-3.639474000	3.853724000	0.774661000
C	-3.880990000	5.001305000	0.117969000
C	-1.696579000	5.032515000	-0.858143000
C	-2.949127000	5.630135000	-0.709859000
H	-3.198551000	6.560128000	-1.213607000
H	-4.868102000	5.442947000	0.266512000
H	-0.934639000	5.489072000	-1.486378000
H	-0.461637000	3.355720000	-0.258282000

M06/6-311+G(d,p)

N	-3.056262000	0.527559000	0.737232000
C	-4.504853000	0.570139000	0.624707000
C	-2.434794000	1.614992000	1.461582000
C	-2.407822000	0.176283000	-0.507648000
C	-5.087279000	-0.816840000	0.572110000
H	-4.836847000	1.157113000	-0.250206000
H	-4.898831000	1.072539000	1.513760000
N	-5.105949000	-1.497897000	1.720211000
C	-5.571416000	-1.351421000	-0.618040000
C	-6.077543000	-2.642543000	-0.622083000
C	-6.087247000	-3.354392000	0.565209000
C	-5.593617000	-2.731291000	1.705341000
H	-5.597685000	-3.259245000	2.658536000
H	-6.472054000	-4.367560000	0.615702000
H	-6.457267000	-3.084835000	-1.538498000
H	-5.548351000	-0.754160000	-1.526022000
C	-0.951912000	-0.163831000	-0.338181000
H	-2.513677000	0.973872000	-1.271730000
H	-2.911699000	-0.714754000	-0.905180000
C	0.036930000	0.587413000	-0.967786000
C	1.366263000	0.235425000	-0.789911000
C	1.664847000	-0.852633000	0.013083000
C	0.608579000	-1.543030000	0.595270000
N	-0.666985000	-1.218253000	0.428712000
H	2.156755000	0.804367000	-1.270718000
H	-0.240445000	1.439107000	-1.582846000
H	0.805733000	-2.409206000	1.226254000
H	2.688946000	-1.166953000	0.184916000
C	-2.284382000	2.919563000	0.712596000
H	-1.443322000	1.288332000	1.805044000
H	-3.030792000	1.793044000	2.365075000
C	-1.046152000	3.550078000	0.614563000
N	-3.387341000	3.430077000	0.156598000
C	-3.283650000	4.579294000	-0.502027000
C	-0.952436000	4.752631000	-0.067264000
C	-2.095997000	5.284359000	-0.641793000
H	-2.073927000	6.222043000	-1.186821000
H	-4.201888000	4.965953000	-0.943004000
H	0.000631000	5.266883000	-0.151617000
H	-0.171100000	3.093417000	1.069125000

M06/CC-PVTZ

N	-3.050079000	0.589238000	0.686290000
C	-4.496035000	0.601387000	0.583629000
C	-2.437595000	1.669400000	1.420832000
C	-2.392075000	0.243487000	-0.552049000
C	-5.041853000	-0.798098000	0.547456000
H	-4.848104000	1.171824000	-0.289989000
H	-4.891904000	1.101468000	1.469426000
N	-4.965041000	-1.492900000	1.681240000
C	-5.588041000	-1.329699000	-0.611638000
C	-6.059279000	-2.630356000	-0.599990000
C	-5.972507000	-3.354271000	0.572090000
C	-5.419340000	-2.735225000	1.682579000
H	-5.345128000	-3.274388000	2.623045000
H	-6.326343000	-4.374522000	0.633047000
H	-6.485516000	-3.070178000	-1.492799000
H	-5.637413000	-0.723424000	-1.508565000
C	-0.969363000	-0.188575000	-0.343057000
H	-2.428292000	1.066590000	-1.289426000
H	-2.932897000	-0.601678000	-0.988660000
C	0.090797000	0.553160000	-0.845364000
C	1.383585000	0.114220000	-0.622751000
C	1.574543000	-1.050232000	0.094638000
C	0.453655000	-1.725470000	0.551966000
N	-0.787126000	-1.315195000	0.343063000
H	2.228145000	0.674637000	-1.003507000
H	-0.104396000	1.463994000	-1.398905000
H	0.566931000	-2.649165000	1.112725000
H	2.565706000	-1.433780000	0.295253000
C	-2.301276000	2.977454000	0.681549000
H	-1.445035000	1.350146000	1.758334000
H	-3.032906000	1.834325000	2.323111000
C	-1.078063000	3.629944000	0.597580000
N	-3.404104000	3.468558000	0.115961000
C	-3.316885000	4.618250000	-0.537315000
C	-0.999751000	4.832362000	-0.079580000
C	-2.143913000	5.343164000	-0.662423000
H	-2.132639000	6.279030000	-1.204124000
H	-4.234616000	4.987588000	-0.986211000
H	-0.058211000	5.361873000	-0.153799000
H	-0.202477000	3.190698000	1.060586000

M06-l/6-311+G(d,p)

N	-3.079213000	0.438358000	1.027697000
C	-4.527314000	0.547034000	0.868567000
C	-2.471163000	1.561429000	1.741631000
C	-2.440507000	0.123288000	-0.236125000
C	-5.157166000	-0.794220000	0.596425000
H	-4.807451000	1.259206000	0.072484000
H	-4.931651000	0.939339000	1.805391000
N	-5.235689000	-1.640936000	1.632597000
C	-5.627162000	-1.124208000	-0.675591000
C	-6.191301000	-2.375756000	-0.888145000
C	-6.269632000	-3.257279000	0.181089000
C	-5.780372000	-2.836771000	1.414753000
H	-5.834068000	-3.498894000	2.277731000
H	-6.702230000	-4.245567000	0.068700000
H	-6.561565000	-2.656844000	-1.869295000
H	-5.546461000	-0.400937000	-1.482446000
C	-0.946962000	-0.063797000	-0.173868000
H	-2.662066000	0.881176000	-1.016612000
H	-2.884104000	-0.813303000	-0.602609000
C	-0.161127000	0.324779000	-1.263151000
C	1.209468000	0.120575000	-1.217942000
C	1.759835000	-0.456785000	-0.079410000
C	0.899414000	-0.804548000	0.955481000

N	-0.421937000	-0.622619000	0.922804000
H	1.839239000	0.415011000	-2.051848000
H	-0.627914000	0.794624000	-2.124070000
H	1.292070000	-1.255995000	1.865396000
H	2.826762000	-0.630768000	0.008209000
C	-2.236985000	2.797709000	0.908775000
H	-1.519643000	1.218368000	2.159056000
H	-3.129295000	1.802510000	2.581086000
C	-0.940907000	3.210992000	0.590836000
N	-3.325165000	3.436956000	0.447718000
C	-3.136387000	4.500304000	-0.334408000
C	-0.761549000	4.322133000	-0.221561000
C	-1.884563000	4.985628000	-0.698971000
H	-1.797750000	5.858917000	-1.336265000
H	-4.038907000	4.996499000	-0.688453000
H	0.236585000	4.663828000	-0.478714000
H	-0.090010000	2.656203000	0.977307000

MPW1PW91/6-31+G(d,p)

N	-3.055183000	0.647220000	0.533664000
C	-4.393157000	0.658540000	-0.027375000
C	-2.701625000	1.806760000	1.339431000
C	-2.042778000	0.237776000	-0.418333000
C	-4.971086000	-0.730153000	-0.198048000
H	-4.465714000	1.180999000	-0.993530000
H	-5.042878000	1.218409000	0.652558000
N	-6.009578000	-0.820095000	-1.037191000
C	-4.471539000	-1.829072000	0.506479000
C	-5.084904000	-3.064547000	0.331562000
C	-6.173568000	-3.163511000	-0.529756000
C	-6.592563000	-2.009694000	-1.186967000
H	-7.435790000	-2.042700000	-1.872885000
H	-6.683113000	-4.106216000	-0.695716000
H	-4.717129000	-3.938058000	0.860887000
H	-3.612168000	-1.696775000	1.155639000
C	-0.772015000	-0.262045000	0.232773000
H	-1.788954000	1.032406000	-1.142272000
H	-2.460175000	-0.589864000	-1.002980000
C	0.477755000	0.181029000	-0.208424000
C	1.628403000	-0.334924000	0.379103000
C	1.494349000	-1.273683000	1.395339000
C	0.206098000	-1.653034000	1.767734000
N	-0.901870000	-1.170140000	1.207534000
H	2.609548000	-0.006537000	0.051606000
H	0.540511000	0.917480000	-1.003005000
H	0.058259000	-2.387854000	2.555605000
H	2.358600000	-1.704013000	1.888513000
C	-2.557407000	3.116237000	0.588303000
H	-1.764810000	1.580089000	1.858839000
H	-3.477510000	1.931699000	2.099837000
C	-1.302056000	3.632140000	0.252681000
N	-3.695181000	3.738699000	0.249912000
C	-3.611151000	4.879125000	-0.434145000
C	-1.225431000	4.825705000	-0.457872000
C	-2.406403000	5.467014000	-0.814235000
H	-2.400688000	6.400156000	-1.366142000
H	-4.556760000	5.352259000	-0.687230000
H	-0.262179000	5.248726000	-0.724799000
H	-0.403002000	3.106087000	0.557154000

PBE1PBE/6-31+G(d,p)

N	-3.063400000	0.652791000	0.529756000
C	-4.382216000	0.776497000	-0.060029000
C	-2.665127000	1.741309000	1.409320000
C	-2.051960000	0.244449000	-0.422895000

C	-5.031251000	-0.563218000	-0.332167000
H	-4.399757000	1.362940000	-0.993493000
H	-5.018730000	1.330286000	0.639563000
N	-6.059062000	-0.538727000	-1.188975000
C	-4.602070000	-1.733168000	0.301902000
C	-5.277766000	-2.919002000	0.034239000
C	-6.356151000	-2.899648000	-0.845878000
C	-6.702091000	-1.682217000	-1.427425000
H	-7.535745000	-1.622535000	-2.125501000
H	-6.913344000	-3.800802000	-1.083335000
H	-4.965454000	-3.846491000	0.507326000
H	-3.746538000	-1.691802000	0.970836000
C	-0.829941000	-0.363892000	0.227619000
H	-1.735445000	1.066407000	-1.091991000
H	-2.499650000	-0.523157000	-1.066709000
C	0.454728000	0.045444000	-0.140770000
C	1.557908000	-0.567342000	0.445874000
C	1.342264000	-1.566395000	1.388397000
C	0.024263000	-1.905421000	1.690915000
N	-1.038836000	-1.329724000	1.131020000
H	2.566186000	-0.266590000	0.174258000
H	0.580372000	0.832065000	-0.879926000
H	-0.186932000	-2.685890000	2.420327000
H	2.167510000	-2.073554000	1.878462000
C	-2.428263000	3.078540000	0.736035000
H	-1.754663000	1.431097000	1.935685000
H	-3.452958000	1.868726000	2.158998000
C	-1.137551000	3.532005000	0.445634000
N	-3.520426000	3.786918000	0.415942000
C	-3.354515000	4.954643000	-0.204723000
C	-0.975680000	4.754644000	-0.198840000
C	-2.109391000	5.486065000	-0.536298000
H	-2.037281000	6.446113000	-1.037861000
H	-4.266075000	5.499106000	-0.445422000
H	0.017330000	5.131080000	-0.429916000
H	-0.277133000	2.934091000	0.734298000

PBE1PBE/6-311+G(d,p)

N	-3.056568000	0.652796000	0.535346000
C	-4.393579000	0.658101000	-0.021999000
C	-2.702658000	1.815387000	1.333023000
C	-2.045546000	0.238972000	-0.413349000
C	-4.967291000	-0.730463000	-0.189764000
H	-4.471354000	1.179224000	-0.989078000
H	-5.044960000	1.216818000	0.658104000
N	-6.012752000	-0.822096000	-1.015515000
C	-4.453379000	-1.827565000	0.502192000
C	-5.061073000	-3.063132000	0.329115000
C	-6.157203000	-3.163862000	-0.517897000
C	-6.589557000	-2.011732000	-1.163452000
H	-7.441224000	-2.047340000	-1.839798000
H	-6.663611000	-4.108701000	-0.682443000
H	-4.682296000	-3.937325000	0.850063000
H	-3.587361000	-1.693497000	1.142701000
C	-0.779902000	-0.259198000	0.244060000
H	-1.788675000	1.030779000	-1.139759000
H	-2.462232000	-0.591092000	-0.995686000
C	0.468745000	0.200700000	-0.173685000
C	1.613788000	-0.308473000	0.424370000
C	1.474624000	-1.256859000	1.427004000
C	0.187719000	-1.653360000	1.775435000
N	-0.914635000	-1.177034000	1.205307000
H	2.596617000	0.033105000	0.115027000
H	0.534094000	0.945740000	-0.960306000
H	0.037154000	-2.398631000	2.553761000

H	2.335991000	-1.683364000	1.928854000
C	-2.557181000	3.115418000	0.570052000
H	-1.765724000	1.592207000	1.854781000
H	-3.478921000	1.948119000	2.091920000
C	-1.303041000	3.620064000	0.223993000
N	-3.691621000	3.736676000	0.229190000
C	-3.605186000	4.865123000	-0.469105000
C	-1.224298000	4.801335000	-0.501326000
C	-2.401770000	5.441215000	-0.861048000
H	-2.394501000	6.366836000	-1.425801000
H	-4.549731000	5.340065000	-0.725509000
H	-0.260269000	5.217140000	-0.777690000
H	-0.405476000	3.093543000	0.533162000

PBE1PBE/CC-PVTZ

N	-3.030186000	0.507385000	0.619103000
C	-4.477714000	0.515667000	0.517286000
C	-2.437533000	1.530800000	1.438912000
C	-2.365199000	0.257927000	-0.641014000
C	-5.035668000	-0.880403000	0.407552000
H	-4.834319000	1.131681000	-0.319240000
H	-4.873973000	0.959301000	1.432076000
N	-4.992184000	-1.626904000	1.512032000
C	-5.572291000	-1.352251000	-0.785260000
C	-6.064025000	-2.646903000	-0.841378000
C	-6.008553000	-3.425243000	0.300516000
C	-5.466394000	-2.862589000	1.448587000
H	-5.417390000	-3.440387000	2.367662000
H	-6.379062000	-4.442567000	0.310910000
H	-6.482457000	-3.039021000	-1.761094000
H	-5.602016000	-0.706769000	-1.655302000
C	-0.926427000	-0.156097000	-0.473535000
H	-2.418699000	1.124604000	-1.320334000
H	-2.886923000	-0.570881000	-1.126300000
C	0.111276000	0.672506000	-0.888620000
C	1.420725000	0.248868000	-0.727199000
C	1.651054000	-0.989657000	-0.154989000
C	0.551213000	-1.747137000	0.224674000
N	-0.705271000	-1.352246000	0.072602000
H	2.245877000	0.876731000	-1.042895000
H	-0.112295000	1.636656000	-1.329335000
H	0.691536000	-2.728189000	0.670410000
H	2.654898000	-1.367678000	-0.007471000
C	-2.321184000	2.927264000	0.858658000
H	-1.436617000	1.205056000	1.740304000
H	-3.022038000	1.592838000	2.362599000
C	-1.234335000	3.735336000	1.186911000
N	-3.296862000	3.349695000	0.055497000
C	-3.222215000	4.584343000	-0.430740000
C	-1.171351000	5.022116000	0.683744000
C	-2.189810000	5.463274000	-0.146415000
H	-2.184847000	6.459991000	-0.568800000
H	-4.035184000	4.888630000	-1.084095000

COMPLESSI DI Cu(I)

Cu(I)L1

B3LYP/6-311+G(d,p)

Cu	-1.296106000	0.926404000	-1.317976000
N	-3.105911000	-0.280742000	-1.229751000
N	-0.665067000	-0.243464000	0.493275000

N	0.583341000	0.293965000	-2.184713000
N	-1.272915000	2.671735000	0.054431000
C	-3.149804000	-0.649227000	0.210548000
C	-1.804221000	-1.140216000	0.777643000
H	-3.901919000	-1.434324000	0.381719000
H	-3.488535000	0.230413000	0.758291000
H	-1.577685000	-2.123279000	0.362438000
H	-1.932451000	-1.290109000	1.858444000
C	0.566532000	-0.924581000	0.040412000
C	1.362897000	-0.094582000	-0.976437000
H	0.282164000	-1.876421000	-0.409203000
H	1.234167000	-1.168076000	0.879093000
H	2.260983000	-0.659805000	-1.265927000
H	1.713552000	0.825961000	-0.505603000
C	-1.318655000	2.024959000	1.393238000
C	-0.416284000	0.789057000	1.518773000
H	-2.354512000	1.747500000	1.590293000
H	-1.035326000	2.744453000	2.175675000
H	-0.541392000	0.377846000	2.531073000
H	0.628075000	1.096372000	1.442230000
C	0.438800000	-0.861934000	-3.099265000
C	1.299839000	1.366144000	-2.914899000
C	-2.435292000	3.575001000	-0.102309000
C	-0.044210000	3.485082000	-0.080432000
C	-3.030817000	-1.496278000	-2.070982000
C	-4.340608000	0.451545000	-1.593630000
H	0.843680000	2.869319000	0.055508000
H	-0.020587000	4.293055000	0.664392000
H	-0.008385000	3.930873000	-1.074814000
H	1.420627000	2.239623000	-2.275799000
H	0.723351000	1.653889000	-3.794660000
H	2.292979000	1.030921000	-3.244351000
H	-0.056936000	-1.691128000	-2.598230000
H	1.419196000	-1.206533000	-3.456554000
H	-0.163198000	-0.571719000	-3.960612000
H	-2.148839000	-2.083400000	-1.821010000
H	-2.968518000	-1.210795000	-3.121199000
H	-3.919102000	-2.128218000	-1.931426000
H	-4.431788000	1.355936000	-0.993159000
H	-5.235273000	-0.166163000	-1.434488000
H	-4.298641000	0.735589000	-2.645609000
H	-3.363386000	3.014167000	0.003795000
H	-2.413837000	4.029330000	-1.093510000
H	-2.426128000	4.377137000	0.648790000

B3LYP/CC-PVTZ

Cu	-1.296314000	0.925267000	-1.322514000
N	-3.108270000	-0.282585000	-1.229934000
N	-0.665288000	-0.243076000	0.493245000
N	0.586501000	0.293085000	-2.185793000
N	-1.272884000	2.673757000	0.055637000
C	-3.146855000	-0.646761000	0.208254000
C	-1.803632000	-1.135667000	0.773836000
H	-3.896201000	-1.430052000	0.383397000
H	-3.484262000	0.231701000	0.753498000
H	-1.577957000	-2.116354000	0.359290000
H	-1.933600000	-1.285965000	1.851854000
C	0.561957000	-0.921638000	0.037118000
C	1.358559000	-0.094035000	-0.976175000
H	0.276345000	-1.869771000	-0.413323000
H	1.229645000	-1.167729000	0.871725000
H	2.255601000	-0.658495000	-1.260656000
H	1.707320000	0.824510000	-0.506087000
C	-1.317118000	2.023548000	1.389116000
C	-0.417243000	0.789818000	1.513051000

H	-2.350427000	1.746453000	1.585608000
H	-1.034132000	2.738654000	2.172115000
H	-0.541408000	0.382238000	2.524229000
H	0.624519000	1.096426000	1.435257000
C	0.443402000	-0.860144000	-3.098659000
C	1.304510000	1.362212000	-2.912203000
C	-2.433845000	3.573955000	-0.097836000
C	-0.047698000	3.486269000	-0.079698000
C	-3.033571000	-1.496038000	-2.068492000
C	-4.341504000	0.446837000	-1.591085000
H	0.839268000	2.872681000	0.051830000
H	-0.022746000	4.290092000	0.665877000
H	-0.014587000	3.934560000	-1.070289000
H	1.424854000	2.233435000	-2.274199000
H	0.732704000	1.650066000	-3.791847000
H	2.295975000	1.026738000	-3.238042000
H	-0.055701000	-1.686332000	-2.601475000
H	1.422418000	-1.206686000	-3.450069000
H	-0.151573000	-0.569312000	-3.961482000
H	-2.151867000	-2.080353000	-1.821996000
H	-2.976405000	-1.212325000	-3.116866000
H	-3.918028000	-2.128201000	-1.925459000
H	-4.432067000	1.349793000	-0.992970000
H	-5.233334000	-0.169730000	-1.428959000
H	-4.303073000	0.728290000	-2.641280000
H	-3.359181000	3.013508000	0.008376000
H	-2.414032000	4.029868000	-1.085570000
H	-2.424917000	4.372773000	0.653156000

M06/6-311+G(d,p)

Cu	-1.289540000	0.935189000	-1.307415000
N	-3.045669000	-0.255904000	-1.232394000
N	-0.663078000	-0.244943000	0.504358000
N	0.542531000	0.311121000	-2.152910000
N	-1.283016000	2.615593000	0.052529000
C	-3.133586000	-0.590416000	0.201163000
C	-1.820395000	-1.094089000	0.800353000
H	-3.913300000	-1.355112000	0.365419000
H	-3.470966000	0.310327000	0.723995000
H	-1.615446000	-2.102786000	0.426989000
H	-1.965499000	-1.203294000	1.886672000
C	0.535071000	-0.941368000	0.026286000
C	1.327456000	-0.111594000	-0.974412000
H	0.221562000	-1.880419000	-0.441049000
H	1.208690000	-1.221976000	0.852403000
H	2.216459000	-0.680911000	-1.295220000
H	1.703703000	0.796143000	-0.488138000
C	-1.288418000	1.999137000	1.394103000
C	-0.380058000	0.783990000	1.506345000
H	-2.318994000	1.712211000	1.626490000
H	-0.997232000	2.742844000	2.155198000
H	-0.465208000	0.378030000	2.528094000
H	0.664008000	1.095542000	1.392776000
C	0.370447000	-0.813933000	-3.081103000
C	1.257721000	1.378681000	-2.864955000
C	-2.451473000	3.491529000	-0.092316000
C	-0.079218000	3.436521000	-0.122506000
C	-2.953311000	-1.480901000	-2.034514000
C	-4.252150000	0.470031000	-1.647540000
H	0.824675000	2.837197000	0.009646000
H	-0.055251000	4.262225000	0.606689000
H	-0.068923000	3.862818000	-1.129341000
H	1.399830000	2.241364000	-2.210719000
H	0.674783000	1.691901000	-3.734645000

H	2.244372000	1.032841000	-3.211609000
H	-0.124631000	-1.652980000	-2.589516000
H	1.344103000	-1.158360000	-3.464357000
H	-0.246690000	-0.499728000	-3.926776000
H	-2.085924000	-2.075092000	-1.739220000
H	-2.850505000	-1.222772000	-3.091509000
H	-3.855624000	-2.100675000	-1.909383000
H	-4.351527000	1.395941000	-1.076614000
H	-5.157338000	-0.138270000	-1.492335000
H	-4.180450000	0.722676000	-2.708313000
H	-3.371657000	2.921512000	0.057852000
H	-2.466881000	3.922654000	-1.096768000
H	-2.429593000	4.312784000	0.641729000

M06/CC-PVTZ

Cu	-1.287993907	0.936203286	-1.307061969
N	-3.042348000	-0.254897000	-1.234731000
N	-0.662463000	-0.245007000	0.507169000
N	0.540672907	0.312146714	-2.153463031
N	-1.284209000	2.613112000	0.053834000
C	-3.130209000	-0.581181000	0.197993000
C	-1.822230000	-1.086589000	0.799046000
H	-3.910290000	-1.339765000	0.364485000
H	-3.462946000	0.320930000	0.713979000
H	-1.620562000	-2.092909000	0.427934000
H	-1.970062000	-1.192993000	1.881577000
C	0.529217000	-0.940421000	0.021295000
C	1.320541000	-0.110073000	-0.974564000
H	0.210905000	-1.872187000	-0.449292000
H	1.202833000	-1.227171000	0.840223000
H	2.208034000	-0.675639000	-1.293576000
H	1.692253000	0.795085000	-0.487987000
C	-1.285744000	1.995910000	1.392328000
C	-0.377428000	0.784810000	1.502749000
H	-2.312002000	1.707740000	1.625333000
H	-0.995395000	2.737977000	2.149964000
H	-0.459104000	0.382767000	2.522356000
H	0.662415000	1.096129000	1.384416000
C	0.369440907	-0.811277286	-3.079967031
C	1.260124907	1.375597714	-2.862527031
C	-2.452491000	3.486415000	-0.084817000
C	-0.083548000	3.433896000	-0.123359000
C	-2.948366000	-1.481470000	-2.029792000
C	-4.248461000	0.465904000	-1.651539000
H	0.818440000	2.836511000	0.002697000
H	-0.057935000	4.253877000	0.606914000
H	-0.077874000	3.862274000	-1.125408000
H	1.403392907	2.234755714	-2.209589031
H	0.682975907	1.689345714	-3.731262031
H	2.243292907	1.026402714	-3.204240031
H	-0.127082093	-1.646422286	-2.590849031
H	1.341183907	-1.156281286	-3.457328031
H	-0.241792093	-0.497266286	-3.925332031
H	-2.082702000	-2.071230000	-1.732957000
H	-2.847359000	-1.228895000	-3.084599000
H	-3.846907000	-2.099583000	-1.900450000
H	-4.348468000	1.390979000	-1.085936000
H	-5.148745000	-0.142063000	-1.492049000
H	-4.178928000	0.712281000	-2.710130000
H	-3.368207000	2.915928000	0.066489000
H	-2.471219000	3.919486000	-1.084378000
H	-2.428807000	4.302144000	0.649919000

Cu(I)L2

B3LYP/6-311+G(d,p)

Cu	-1.099155209	-0.302558774	-1.962320761
N	-3.002731000	-0.774250000	-1.496161000
N	-0.506210791	-0.942510226	0.193178761
N	0.859197000	-0.362581000	-2.436296000
C	-2.965730000	-1.138572000	-0.039583000
C	-1.664123000	-1.838343000	0.376048000
H	-3.827294000	-1.772100000	0.203149000
H	-3.076681000	-0.214663000	0.530141000
H	-1.513745000	-2.737633000	-0.225637000
H	-1.763625000	-2.172410000	1.418202000
C	0.760484000	-1.579889000	-0.214191000
C	1.562013000	-0.655930000	-1.141802000
H	0.535401000	-2.519200000	-0.724475000
H	1.387308000	-1.836532000	0.651148000
H	2.546448000	-1.092681000	-1.348454000
H	1.733434000	0.298079000	-0.640817000
C	1.112579000	-1.458674000	-3.412476000
C	1.375127000	0.910578000	-3.009049000
C	-3.448344000	-1.944854000	-2.302180000
C	-3.964582000	0.341382000	-1.709169000
H	1.166105000	1.735317000	-2.327611000
H	0.882742000	1.106390000	-3.961439000
H	2.457360000	0.852098000	-3.177332000
H	0.772549000	-2.412808000	-3.010175000
H	2.183578000	-1.532712000	-3.637831000
H	0.570242000	-1.257993000	-4.336069000
H	-2.780228000	-2.791522000	-2.145298000
H	-3.437529000	-1.685209000	-3.360430000
H	-4.465783000	-2.241513000	-2.019132000
C	-0.325413791	-0.032448226	1.334363761
H	-1.244879791	0.519586774	1.531623761
H	0.452522209	0.700525774	1.118412761
H	-0.045122791	-0.577950226	2.246887761
H	-3.637478000	1.223271000	-1.158244000
H	-4.968917000	0.060481000	-1.369504000
H	-4.009255000	0.584919000	-2.770548000

B3LYP/CC-PVTZ

Cu	-1.101151000	-0.305371000	-1.971750000
N	-3.001541000	-0.773214000	-1.499004000
N	-0.504824000	-0.941549000	0.199296000
N	0.856664000	-0.361942000	-2.438232000
C	-2.959804000	-1.131608000	-0.044274000
C	-1.663109000	-1.832408000	0.371564000
H	-3.820941000	-1.759725000	0.202688000
H	-3.065596000	-0.207353000	0.520984000
H	-1.512689000	-2.727957000	-0.231046000
H	-1.768449000	-2.170274000	1.409341000
C	0.756383000	-1.574499000	-0.217429000
C	1.553348000	-0.650521000	-1.142940000
H	0.530098000	-2.510203000	-0.728336000
H	1.387040000	-1.833910000	0.641179000
H	2.538259000	-1.081856000	-1.345375000
H	1.718192000	0.302583000	-0.643564000
C	1.112973000	-1.457953000	-3.408643000
C	1.373327000	0.906651000	-3.011661000
C	-3.447085000	-1.944041000	-2.298558000
C	-3.963425000	0.337769000	-1.712501000
H	1.165843000	1.731210000	-2.333684000
H	0.884172000	1.100942000	-3.963143000
H	2.453218000	0.846513000	-3.178086000
H	0.770640000	-2.408968000	-3.007932000
H	2.182730000	-1.533571000	-3.627143000

H	0.578136000	-1.258804000	-4.333925000
H	-2.778315000	-2.787276000	-2.143985000
H	-3.443245000	-1.687471000	-3.354974000
H	-4.460014000	-2.241668000	-2.010055000
C	-0.321892000	-0.042826000	1.344288000
H	-1.238042000	0.507986000	1.546757000
H	0.455778000	0.688543000	1.134418000
H	-0.042484000	-0.594170000	2.250624000
H	-3.639195000	1.219008000	-1.163962000
H	-4.964552000	0.055802000	-1.372329000
H	-4.010186000	0.579219000	-2.771678000

M06/6-311+G(d,p)

Cu	-1.094251000	-0.265965000	-1.926153000
N	-2.965166000	-0.757843000	-1.486777000
N	-0.508329000	-0.950548000	0.180958000
N	0.827588000	-0.353550000	-2.410073000
C	-2.944997000	-1.132580000	-0.046865000
C	-1.659663000	-1.835849000	0.365185000
H	-3.819842000	-1.759721000	0.181209000
H	-3.056560000	-0.209181000	0.531923000
H	-1.512884000	-2.739033000	-0.238653000
H	-1.756392000	-2.172670000	1.409675000
C	0.751177000	-1.578860000	-0.221701000
C	1.539511000	-0.654546000	-1.138559000
H	0.529016000	-2.521374000	-0.735723000
H	1.377205000	-1.838636000	0.646844000
H	2.527538000	-1.083109000	-1.363975000
H	1.715685000	0.299526000	-0.629818000
C	1.022628000	-1.454464000	-3.374439000
C	1.361533000	0.889640000	-2.996000000
C	-3.353803000	-1.920973000	-2.309056000
C	-3.942676000	0.324232000	-1.704757000
H	1.182869000	1.727380000	-2.317876000
H	0.860929000	1.091487000	-3.945408000
H	2.442342000	0.799187000	-3.177519000
H	0.650158000	-2.396483000	-2.963831000
H	2.089645000	-1.569947000	-3.614860000
H	0.473829000	-1.238000000	-4.293615000
H	-2.656164000	-2.748923000	-2.158954000
H	-3.338513000	-1.644378000	-3.365552000
H	-4.366385000	-2.258133000	-2.043228000
C	-0.332780000	-0.035613000	1.302722000
H	-1.254392000	0.519088000	1.495624000
H	0.444509000	0.700184000	1.082052000
H	-0.051597000	-0.573030000	2.222462000
H	-3.646020000	1.212638000	-1.142343000
H	-4.945428000	0.011680000	-1.379061000
H	-3.980062000	0.575458000	-2.766929000

M06/CC-PVTZ

Cu	-1.095960000	-0.283771000	-1.940968000
N	-2.964299000	-0.759451000	-1.492120000
N	-0.506844000	-0.951144000	0.186798000
N	0.824726000	-0.355555000	-2.414508000
C	-2.938252000	-1.121381000	-0.051362000
C	-1.660225000	-1.831261000	0.358986000
H	-3.815576000	-1.735532000	0.184455000
H	-3.035786000	-0.194782000	0.517972000
H	-1.515466000	-2.727967000	-0.248597000
H	-1.761987000	-2.173401000	1.397276000
C	0.747931000	-1.574560000	-0.227248000
C	1.529380000	-0.645147000	-1.138948000
H	0.524529000	-2.510511000	-0.745206000
H	1.376568000	-1.838842000	0.633237000

H	2.520494000	-1.060129000	-1.357977000
H	1.688442000	0.308804000	-0.632078000
C	1.039390000	-1.455263000	-3.372434000
C	1.351744000	0.888457000	-2.999394000
C	-3.367282000	-1.924998000	-2.299688000
C	-3.935487000	0.324857000	-1.712288000
H	1.164817000	1.723127000	-2.325681000
H	0.856941000	1.083564000	-3.949022000
H	2.430467000	0.803990000	-3.173725000
H	0.675979000	-2.397421000	-2.963839000
H	2.106582000	-1.557824000	-3.601018000
H	0.498828000	-1.247628000	-4.294093000
H	-2.678392000	-2.754984000	-2.147262000
H	-3.358513000	-1.658807000	-3.355075000
H	-4.377205000	-2.248972000	-2.022627000
C	-0.327801000	-0.050865000	1.316493000
H	-1.244964000	0.501591000	1.516922000
H	0.449495000	0.682214000	1.104428000
H	-0.047941000	-0.598255000	2.226423000
H	-3.633053000	1.211691000	-1.157703000
H	-4.934352000	0.018927000	-1.380857000
H	-3.976666000	0.568319000	-2.772344000

Cu(I)L3

B3LYP/6-311+G(d,p)

N	-3.232240000	0.797478000	-0.934227000
C	-4.613675000	0.430130000	-1.252014000
C	-2.954035000	2.235122000	-0.938031000
C	-2.206382000	-0.036486000	-1.563705000
C	-5.099263000	-0.798784000	-0.490815000
H	-4.770611000	0.277829000	-2.329058000
H	-5.253758000	1.269536000	-0.961154000
N	-4.620534000	-0.996553000	0.755810000
C	-6.052908000	-1.646146000	-1.049754000
C	-6.543057000	-2.713360000	-0.303124000
C	-6.056327000	-2.908631000	0.985281000
C	-5.094770000	-2.031817000	1.470042000
H	-4.682621000	-2.156015000	2.464545000
H	-6.405051000	-3.725085000	1.604607000
H	-7.286739000	-3.380950000	-0.721709000
H	-6.407713000	-1.467135000	-2.057960000
C	-0.975214000	-0.239301000	-0.687137000
H	-1.896193000	0.348384000	-2.545274000
H	-2.646959000	-1.022826000	-1.742481000
C	0.279258000	-0.428350000	-1.261966000
C	1.373881000	-0.695945000	-0.445391000
C	1.182913000	-0.758660000	0.931075000
C	-0.093993000	-0.544470000	1.433102000
N	-1.156218000	-0.290119000	0.649617000
H	2.356402000	-0.847915000	-0.876100000
H	0.393126000	-0.369027000	-2.338037000
H	-0.282161000	-0.574366000	2.499884000
H	2.002949000	-0.962108000	1.607771000
C	-3.465691000	2.949724000	0.308082000
H	-3.346827000	2.736669000	-1.833580000
H	-1.866622000	2.360654000	-0.964056000
C	-3.863631000	4.283010000	0.245931000
N	-3.459020000	2.266604000	1.472377000
C	-3.834466000	2.904563000	2.594386000
C	-4.246611000	4.938884000	1.412032000
C	-4.228793000	4.235945000	2.612281000
H	-4.519299000	4.701407000	3.545407000
H	-3.816877000	2.319620000	3.506449000
H	-4.556947000	5.976547000	1.382044000
H	-3.869101000	4.799647000	-0.706680000

Cu -3.054680000 0.254393000 1.250671000

B3LYP/CC-PVTZ

N -3.233011000 0.799159000 -0.943320000
C -4.609985000 0.425548000 -1.254251000
C -2.960191000 2.233727000 -0.938775000
C -2.204087000 -0.031065000 -1.563358000
C -5.094091000 -0.798373000 -0.489967000
H -4.769875000 0.267895000 -2.327500000
H -5.250229000 1.263188000 -0.967526000
N -4.618746000 -0.994125000 0.754579000
C -6.045125000 -1.644534000 -1.045968000
C -6.536331000 -2.706647000 -0.299957000
C -6.053269000 -2.898724000 0.986274000
C -5.094132000 -2.024213000 1.469149000
H -4.684717000 -2.146570000 2.462379000
H -6.403044000 -3.711611000 1.605497000
H -7.278130000 -3.373128000 -0.717445000
H -6.397300000 -1.468001000 -2.052951000
C -0.978531000 -0.235890000 -0.684396000
H -1.887654000 0.352995000 -2.540435000
H -2.642422000 -1.014865000 -1.746884000
C 0.273615000 -0.423557000 -1.255769000
C 1.364546000 -0.692639000 -0.441301000
C 1.172769000 -0.758542000 0.931089000
C -0.101063000 -0.545701000 1.431057000
N -1.159446000 -0.289275000 0.648931000
H 2.345247000 -0.843287000 -0.870594000
H 0.388403000 -0.361691000 -2.329181000
H -0.289563000 -0.577791000 2.495262000
H 1.990336000 -0.963422000 1.606491000
C -3.467045000 2.943965000 0.308252000
H -3.355778000 2.738684000 -1.828062000
H -1.875614000 2.362110000 -0.969097000
C -3.865309000 4.273386000 0.248091000
N -3.457334000 2.263494000 1.470201000
C -3.827981000 2.900059000 2.590497000
C -4.243946000 4.928054000 1.411701000
C -4.221520000 4.227711000 2.609033000
H -4.508555000 4.692505000 3.540777000
H -3.807373000 2.317105000 3.500913000
H -4.554348000 5.963204000 1.382164000
H -3.874549000 4.788336000 -0.702669000
Cu -3.055081000 0.254626000 1.246210000

M06/6-311+G(d,p)

N -3.230368000 0.792771000 -0.919074000
C -4.611339000 0.458561000 -1.216818000
C -2.918701000 2.210603000 -0.917167000
C -2.234995000 -0.062932000 -1.538879000
C -5.091392000 -0.770364000 -0.477106000
H -4.792911000 0.333698000 -2.297633000
H -5.235053000 1.304695000 -0.895480000
N -4.609338000 -0.983250000 0.759239000
C -6.036580000 -1.610534000 -1.045354000
C -6.514932000 -2.687357000 -0.315093000
C -6.025294000 -2.899064000 0.963486000
C -5.070900000 -2.026800000 1.455886000
H -4.652181000 -2.164585000 2.448812000
H -6.366982000 -3.728755000 1.571175000
H -7.256402000 -3.354809000 -0.741595000
H -6.393579000 -1.415605000 -2.051995000
C -1.004249000 -0.250706000 -0.679871000
H -1.936192000 0.291712000 -2.539733000
H -2.691680000 -1.051865000 -1.686151000

C 0.240805000 -0.430311000 -1.262604000
C 1.340272000 -0.674581000 -0.454530000
C 1.163900000 -0.722553000 0.918697000
C -0.106459000 -0.517582000 1.426944000
N -1.172172000 -0.287422000 0.653144000
H 2.322498000 -0.819794000 -0.891932000
H 0.341391000 -0.380848000 -2.342508000
H -0.285546000 -0.534965000 2.498323000
H 1.993729000 -0.907384000 1.590740000
C -3.441902000 2.925758000 0.308634000
H -3.276753000 2.723872000 -1.825511000
H -1.824041000 2.310332000 -0.918071000
C -3.842997000 4.250763000 0.234106000
N -3.452788000 2.248616000 1.469554000
C -3.849133000 2.883147000 2.577539000
C -4.247142000 4.904125000 1.387956000
C -4.247590000 4.208016000 2.585743000
H -4.557875000 4.675473000 3.512901000
H -3.846475000 2.298367000 3.493101000

M06/CC-PVTZ

N -3.232512000 0.797221000 -0.933114000
C -4.610882000 0.456491000 -1.219971000
C -2.924295000 2.212488000 -0.920368000
C -2.234053000 -0.058122000 -1.541178000
C -5.085322000 -0.769505000 -0.477451000
H -4.799407000 0.327743000 -2.295266000
H -5.232784000 1.299644000 -0.899310000
N -4.602065000 -0.981746000 0.754941000
C -6.029260000 -1.608848000 -1.039976000
C -6.504749000 -2.682061000 -0.309752000
C -6.013577000 -2.891696000 0.964521000
C -5.060625000 -2.021560000 1.452977000
H -4.640588000 -2.157447000 2.441850000
H -6.352872000 -3.718102000 1.571969000
H -7.244893000 -3.347760000 -0.732655000
H -6.387208000 -1.414945000 -2.042872000
C -1.009225000 -0.245855000 -0.678551000
H -1.928715000 0.291076000 -2.537784000
H -2.689640000 -1.043618000 -1.688745000
C 0.233974000 -0.429058000 -1.255547000
C 1.327956000 -0.675846000 -0.447249000
C 1.148467000 -0.723175000 0.921860000
C -0.118739000 -0.514296000 1.426202000
N -1.178574000 -0.280909000 0.650943000
H 2.307523000 -0.824128000 -0.881148000
H 0.336207000 -0.380462000 -2.331982000
H -0.300272000 -0.530516000 2.493694000
H 1.973471000 -0.910318000 1.593716000
C -3.444165000 2.921594000 0.306984000
H -3.282672000 2.731208000 -1.820853000
H -1.833218000 2.312572000 -0.923693000
C -3.841512000 4.244152000 0.237207000
N -3.455806000 2.244743000 1.464171000
C -3.846970000 2.876012000 2.572027000
C -4.241095000 4.894824000 1.389614000
C -4.240894000 4.198357000 2.582877000
H -4.547215000 4.663378000 3.508607000
H -3.844058000 2.290798000 3.483230000
H -4.552940000 5.929872000 1.354480000
H -3.832335000 4.755572000 -0.716672000
Cu -3.054921000 0.254325000 1.251404000

COMPLESSI DI Cu(II)-X IN VUOTO

Cu(II)L1-Cl

B3LYP/6-311+G(d,p)

Cu	0.056792000	-0.120655000	-0.380652000
N	-1.671304000	-1.471875000	-0.107190000
N	0.031858000	-0.023208000	1.733391000
N	2.222327000	-0.428609000	-0.117019000
N	-0.697718000	2.063317000	-0.212776000
C	-2.204347000	-1.083818000	1.218133000
C	-1.091709000	-0.875386000	2.244995000
H	-2.901222000	-1.842769000	1.601486000
H	-2.780800000	-0.168619000	1.082833000
H	-0.674051000	-1.841243000	2.528126000
H	-1.513779000	-0.441053000	3.157047000
C	1.355287000	-0.537345000	2.208561000
C	2.491464000	-0.083328000	1.300126000
H	1.305595000	-1.626013000	2.216570000
H	1.547391000	-0.219344000	3.240228000
H	3.432537000	-0.532699000	1.644272000
H	2.624064000	0.998351000	1.359442000
C	-1.082285000	2.185861000	1.208840000
C	-0.124957000	1.416960000	2.115495000
H	-2.099072000	1.807780000	1.321426000
H	-1.104417000	3.236578000	1.532013000
H	-0.458633000	1.487705000	3.157198000
H	0.860763000	1.879142000	2.070542000
C	2.496440000	-1.862203000	-0.387316000
C	3.079091000	0.381714000	-1.017195000
C	-1.837696000	2.371539000	-1.102771000
C	0.412495000	2.978491000	-0.554792000
C	-1.172643000	-2.867424000	-0.112727000
C	-2.730339000	-1.358470000	-1.138546000
H	1.263939000	2.821332000	0.107457000
H	0.099107000	4.027621000	-0.468152000
H	0.728726000	2.786359000	-1.579884000
H	2.902886000	1.442534000	-0.845855000
H	2.828417000	0.148874000	-2.049932000
H	4.138932000	0.163461000	-0.836759000
H	1.917060000	-2.501016000	0.278639000
H	3.561475000	-2.083525000	-0.244400000
H	2.216186000	-2.085351000	-1.415678000
H	-0.400173000	-3.010174000	0.642655000
H	-0.746799000	-3.085423000	-1.091503000
H	-1.988759000	-3.573445000	0.087753000
H	-3.123128000	-0.343661000	-1.161094000
H	-3.551294000	-2.054115000	-0.923997000
H	-2.304323000	-1.582065000	-2.114166000
H	-2.693689000	1.748646000	-0.844741000
H	-1.552935000	2.161323000	-2.133125000
H	-2.136170000	3.424686000	-1.015667000
Cl	0.131656000	-0.273931000	-2.600354000

M06/6-311+G(d,p)

Cu	0.049611000	-0.082335000	-0.801080000
N	-1.670441000	-1.366966000	-0.517577000
N	0.199828000	-0.187473000	1.287667000
N	2.159756000	-0.527293000	-0.760981000
N	-0.588144000	2.028651000	-0.388605000
C	-2.108306000	-1.054684000	0.848625000
C	-0.939910000	-0.986644000	1.814396000
H	-2.833793000	-1.803416000	1.208631000
H	-2.640216000	-0.098656000	0.811173000

H	-0.575992000	-1.996841000	2.022324000
H	-1.278003000	-0.580426000	2.776577000
C	1.502986000	-0.829367000	1.592382000
C	2.578813000	-0.356679000	0.640374000
H	1.374402000	-1.911593000	1.495636000
H	1.796869000	-0.636972000	2.634512000
H	3.517092000	-0.898783000	0.837156000
H	2.799710000	0.704776000	0.797588000
C	-0.810162000	2.080221000	1.061480000
C	0.187796000	1.209387000	1.792685000
H	-1.832026000	1.744431000	1.266474000
H	-0.743427000	3.113531000	1.439820000
H	-0.015108000	1.211608000	2.873119000
H	1.192648000	1.621724000	1.664877000
C	2.310472000	-1.926970000	-1.192965000
C	2.985253000	0.314758000	-1.641358000
C	-1.786922000	2.455793000	-1.117503000
C	0.524500000	2.898730000	-0.787969000
C	-1.232888000	-2.763754000	-0.639783000
C	-2.775837000	-1.149718000	-1.462155000
H	1.432605000	2.652072000	-0.230684000
H	0.281866000	3.956059000	-0.600462000
H	0.723051000	2.761022000	-1.854074000
H	2.882103000	1.365434000	-1.361313000
H	2.649039000	0.195876000	-2.672444000
H	4.043392000	0.026055000	-1.561721000
H	1.750678000	-2.600649000	-0.539744000
H	3.369976000	-2.221406000	-1.174276000
H	1.925194000	-2.028985000	-2.209818000
H	-0.423697000	-2.987349000	0.060277000
H	-0.870426000	-2.935958000	-1.656204000
H	-2.066976000	-3.452323000	-0.436447000
H	-3.106559000	-0.110452000	-1.421251000
H	-3.622332000	-1.807941000	-1.216791000
H	-2.431242000	-1.354778000	-2.476463000
H	-2.650006000	1.863323000	-0.802972000
H	-1.631336000	2.306654000	-2.188733000
H	-2.007457000	3.516772000	-0.924690000
Cl	-0.068022000	-0.004119000	-3.000960000

Cu(II)L1-Br

B3LYP/6-311+G(d,p)

Cu	-0.146640000	0.018896000	-0.096788000
N	0.313981000	-1.683782000	-1.442688000
N	1.948550000	0.384150000	-0.229358000
N	-0.302764000	2.200856000	-0.439230000
N	0.401816000	-0.628663000	2.074113000
C	1.753745000	-1.936681000	-1.204689000
C	2.561201000	-0.642801000	-1.132495000
H	2.176067000	-2.573057000	-1.995396000
H	1.837328000	-2.497223000	-0.273754000
H	2.636252000	-0.207129000	-2.128579000
H	3.584641000	-0.868471000	-0.814908000
C	2.118446000	1.760123000	-0.791175000
C	1.072847000	2.720166000	-0.240219000
H	2.020535000	1.693054000	-1.874496000
H	3.125621000	2.142303000	-0.585765000
H	1.194033000	3.702010000	-0.717046000
H	1.217644000	2.875092000	0.830372000
C	1.873760000	-0.753067000	2.030855000
C	2.506595000	0.328027000	1.159504000
H	2.121051000	-1.743855000	1.648239000
H	2.312173000	-0.691670000	3.037515000

H	3.592044000	0.181187000	1.114446000
H	2.342568000	1.301394000	1.620752000
C	-0.752621000	2.394480000	-1.841029000
C	-1.247559000	2.920512000	0.450684000
C	-0.220919000	-1.897786000	2.508572000
C	-0.022368000	0.434398000	3.010737000
C	0.058836000	-1.242242000	-2.834958000
C	-0.458701000	-2.927705000	-1.207674000
H	0.445363000	1.385729000	2.757192000
H	0.251266000	0.181442000	4.044033000
H	-1.104143000	0.552046000	2.949981000
H	-0.953725000	2.790335000	1.491120000
H	-2.246366000	2.510966000	0.317215000
H	-1.254718000	3.991613000	0.213615000
H	-0.069276000	1.911647000	-2.539034000
H	-0.803066000	3.463252000	-2.083777000
H	-1.740153000	1.951085000	-1.958393000
H	0.620250000	-0.337700000	-3.067829000
H	-1.003678000	-1.030593000	-2.948815000
H	0.347082000	-2.023826000	-3.549589000
H	-0.301323000	-3.278992000	-0.189447000
H	-0.143864000	-3.711430000	-1.908119000
H	-1.518722000	-2.722976000	-1.339786000
H	0.103538000	-2.714719000	1.864609000
H	-1.304197000	-1.808713000	2.436171000
H	0.054635000	-2.140749000	3.543466000
Br	-2.496935000	-0.338009000	-0.010856000

M06/6-311+G(d,p)

Cu	0.046890000	-0.084105000	-0.820987000
N	-1.680955000	-1.368366000	-0.520352000
N	0.200672000	-0.190132000	1.285238000
N	2.167059000	-0.528192000	-0.767680000
N	-0.587632000	2.035176000	-0.392070000
C	-2.106987000	-1.054650000	0.850172000
C	-0.935196000	-0.992123000	1.810684000
H	-2.832912000	-1.801865000	1.212651000
H	-2.637204000	-0.097639000	0.816140000
H	-0.571190000	-2.003804000	2.011113000
H	-1.271117000	-0.592937000	2.776880000
C	1.504769000	-0.826190000	1.588597000
C	2.576476000	-0.347898000	0.636176000
H	1.382064000	-1.909235000	1.493274000
H	1.801046000	-0.632149000	2.630031000
H	3.519948000	-0.879647000	0.836898000
H	2.786794000	0.716412000	0.789109000
C	-0.813897000	2.074361000	1.058220000
C	0.183846000	1.205165000	1.790178000
H	-1.834977000	1.733114000	1.257708000
H	-0.753645000	3.106197000	1.441993000
H	-0.023039000	1.207587000	2.870120000
H	1.187791000	1.620828000	1.666911000
C	2.324190000	-1.932282000	-1.184401000
C	3.013236000	0.304233000	-1.638198000
C	-1.786366000	2.478567000	-1.111636000
C	0.526772000	2.909900000	-0.776612000
C	-1.241354000	-2.765338000	-0.640192000
C	-2.806902000	-1.162903000	-1.443697000
H	1.435854000	2.648481000	-0.227860000
H	0.288043000	3.963976000	-0.566631000
H	0.722422000	2.794943000	-1.845935000
H	2.893684000	1.359276000	-1.381510000
H	2.713444000	0.164500000	-2.677558000
H	4.070260000	0.024545000	-1.519995000
H	1.749715000	-2.599372000	-0.537344000

H	3.382691000	-2.228052000	-1.141542000
H	1.959761000	-2.044202000	-2.207864000
H	-0.421964000	-2.981837000	0.050089000
H	-0.891551000	-2.944177000	-1.659907000
H	-2.070810000	-3.454553000	-0.420564000
H	-3.130386000	-0.120466000	-1.417341000
H	-3.651142000	-1.810376000	-1.164195000
H	-2.490466000	-1.393088000	-2.461578000
H	-2.645818000	1.867593000	-0.823372000
H	-1.626283000	2.370145000	-2.186891000
H	-2.015702000	3.530492000	-0.882300000
Br	-0.081474000	-0.005583000	-3.167237000

Cu(II)L2-Cl

M06/6-311+G(d,p)

Cu	-0.002551000	-0.638276000	-0.381703000
N	-2.055042000	-0.537937000	-0.005791000
N	-0.001044000	1.351290000	0.085548000
N	2.050054000	-0.540583000	-0.006564000
C	-2.394098000	0.882380000	0.229332000
C	-1.229846000	1.608261000	0.864056000
H	-3.290927000	0.963263000	0.859604000
H	-2.650562000	1.332228000	-0.734681000
H	-1.060036000	1.244905000	1.883544000
H	-1.430481000	2.687065000	0.933031000
C	1.227835000	1.606077000	0.864549000
C	2.391124000	0.879120000	0.229287000
H	1.057356000	1.242199000	1.883751000
H	1.429857000	2.684571000	0.934255000
H	3.288071000	0.958420000	0.859567000
H	2.648092000	1.329264000	-0.734464000
C	2.229863000	-1.338743000	1.221770000
C	2.899372000	-1.090221000	-1.078798000
C	-2.234975000	-1.335106000	1.223148000
C	-2.905898000	-1.087076000	-1.077017000
H	2.701158000	-0.558534000	-2.013458000
H	2.664500000	-2.144532000	-1.224480000
H	3.959404000	-0.977026000	-0.812992000
H	1.609986000	-0.942810000	2.032796000
H	3.281645000	-1.317195000	1.538817000
H	1.929527000	-2.369688000	1.025853000
H	-1.613872000	-0.939632000	2.033458000
H	-1.936226000	-2.366577000	1.027545000
H	-3.286462000	-1.311932000	1.541068000
C	0.000133000	2.109990000	-1.178923000
H	-0.880525000	1.860075000	-1.774063000
H	0.880052000	1.857324000	-1.774039000
H	0.001820000	3.190266000	-0.979017000
H	-2.707234000	-0.556666000	-2.012303000
H	-3.965578000	-0.971816000	-0.810716000
H	-2.672913000	-2.141937000	-1.221822000
Cl	-0.004049000	-2.672540000	-1.146324000

Cu(II)L2-Br

M06/6-311+G(d,p)

Cu	-0.002540000	-0.644008000	-0.417356000
N	-2.058884000	-0.541755000	-0.009296000
N	-0.001063000	1.353485000	0.078659000
N	2.054100000	-0.544611000	-0.010058000
C	-2.391087000	0.880894000	0.224373000
C	-1.228153000	1.607526000	0.858308000

H	-3.288769000	0.963860000	0.853598000
H	-2.645937000	1.329094000	-0.740981000
H	-1.057594000	1.245101000	1.877879000
H	-1.432195000	2.685807000	0.927849000
C	1.226556000	1.605681000	0.858061000
C	2.388314000	0.877553000	0.223696000
H	1.055726000	1.243272000	1.877593000
H	1.432099000	2.683666000	0.927772000
H	3.286295000	0.959218000	0.852663000
H	2.643484000	1.325538000	-0.741675000
C	2.211752000	-1.331950000	1.228396000
C	2.943284000	-1.090003000	-1.052035000
C	-2.217130000	-1.328701000	1.229330000
C	-2.949225000	-1.086105000	-1.050839000
H	2.757293000	-0.577336000	-1.999534000
H	2.739746000	-2.151700000	-1.189010000
H	3.992752000	-0.947929000	-0.759191000
H	1.569955000	-0.936533000	2.022210000
H	3.255565000	-1.299078000	1.570438000
H	1.926742000	-2.367829000	1.034500000
H	-1.574487000	-0.934050000	2.022841000
H	-1.933609000	-2.364998000	1.035468000
H	-3.260765000	-1.294361000	1.571769000
C	-0.000612000	2.118576000	-1.181620000
H	-0.880897000	1.870682000	-1.778386000
H	0.879071000	1.869218000	-1.778667000
H	0.000316000	3.198134000	-0.977230000
H	-2.763067000	-0.573671000	-1.998432000
H	-3.998377000	-0.942755000	-0.757491000
H	-2.746997000	-2.148040000	-1.187891000
Br	-0.004134000	-2.764020000	-1.341895000

Cu(II)L2-Cl distorted (input)

M06/6-311+G(d,p)			
Cu	-0.000000000	-0.657340000	-0.307420000
N	-1.962200000	-0.630130000	-0.017000000
N	0.000000000	1.605800000	0.053220000
N	1.962200000	-0.630130000	-0.017000000
C	-2.320080000	0.808310000	0.113390000
C	-1.247260000	1.624930000	0.819540000
H	-3.283850000	0.900560000	0.636200000
H	-2.468950000	1.200270000	-0.898690000
H	-1.056380000	1.214790000	1.818170000
H	-1.621180000	2.650130000	0.970900000
C	1.247260000	1.624930000	0.819540000
C	2.320080000	0.808310000	0.113390000
H	1.056390000	1.214790000	1.818170000
H	1.621180000	2.650130000	0.970900000
H	3.283850000	0.900560000	0.636190000
H	2.468940000	1.200270000	-0.898700000
C	2.264170000	-1.344690000	1.239300000
C	2.744160000	-1.239560000	-1.108350000
C	-2.264170000	-1.344690000	1.239300000
C	-2.744160000	-1.239560000	-1.108350000
H	2.498250000	-0.756690000	-2.057000000
H	2.504510000	-2.302570000	-1.181180000
H	3.822100000	-1.131470000	-0.919570000
H	1.710540000	-0.906860000	2.073890000
H	3.340060000	-1.292780000	1.461620000
H	1.972330000	-2.392860000	1.143950000
H	-1.710540000	-0.906870000	2.073890000
H	-1.972330000	-2.392860000	1.143950000
H	-3.340060000	-1.292790000	1.461620000
C	-0.000000000	2.590320000	-1.022420000

H	-0.878940000	2.465070000	-1.659640000
H	0.878930000	2.465070000	-1.659640000
H	-0.000000000	3.619250000	-0.628590000
H	-2.498250000	-0.756680000	-2.057000000
H	-3.822100000	-1.131470000	-0.919570000
H	-2.504510000	-2.302570000	-1.181180000
Cl	-0.021670000	0.722220000	-2.013080000

Cu(II)L2-Br distorted (input)

M06/6-311+G(d,p)			
Cu	-0.000000000	-0.657340000	-0.307420000
N	-1.962200000	-0.630130000	-0.017000000
N	0.000000000	1.605800000	0.053220000
N	1.962200000	-0.630130000	-0.017000000
C	-2.320080000	0.808310000	0.113390000
C	-1.247260000	1.624930000	0.819540000
H	-3.283850000	0.900560000	0.636200000
H	-2.468950000	1.200270000	-0.898690000
H	-1.056380000	1.214790000	1.818170000
H	-1.621180000	2.650130000	0.970900000
C	1.247260000	1.624930000	0.819540000
C	2.320080000	0.808310000	0.113390000
H	1.056390000	1.214790000	1.818170000
H	1.621180000	2.650130000	0.970900000
H	3.283850000	0.900560000	0.636190000
H	2.468940000	1.200270000	-0.898700000
C	2.264170000	-1.344690000	1.239300000
C	2.744160000	-1.239560000	-1.108350000
C	-2.264170000	-1.344690000	1.239300000
C	-2.744160000	-1.239560000	-1.108350000
H	2.498250000	-0.756690000	-2.057000000
H	2.504510000	-2.302570000	-1.181180000
H	3.822100000	-1.131470000	-0.919570000
H	1.710540000	-0.906860000	2.073890000
H	3.340060000	-1.292780000	1.461620000
H	1.972330000	-2.392860000	1.143950000
H	-1.710540000	-0.906870000	2.073890000
H	-1.972330000	-2.392860000	1.143950000
H	-3.340060000	-1.292790000	1.461620000
C	-0.000000000	2.590320000	-1.022420000
H	-0.878940000	2.465070000	-1.659640000
H	0.878930000	2.465070000	-1.659640000
H	-0.000000000	3.619250000	-0.628590000
H	-2.498250000	-0.756680000	-2.057000000
H	-3.822100000	-1.131470000	-0.919570000
H	-2.504510000	-2.302570000	-1.181180000
Br	-0.021670000	0.722220000	-2.013080000

Cu(II)L2MeCN-Br

M06/6-311+G(d,p)

I1

Cu	-0.078243000	-0.641870000	0.143712000
N	-2.190367000	-0.337050000	0.050895000
N	-0.002070000	1.400566000	-0.021761000
N	2.051472000	-0.487790000	0.150986000
C	-2.419907000	1.132760000	0.056221000
C	-1.232989000	1.856038000	0.653731000

H	-3.333832000	1.371644000	0.613757000
H	-2.597772000	1.462064000	-0.971284000
H	-1.132599000	1.615988000	1.717022000
H	-1.349123000	2.945980000	0.556958000
C	1.225062000	1.768996000	0.711325000
C	2.384162000	0.962091000	0.168878000
H	1.058361000	1.539156000	1.768507000
H	1.422720000	2.847716000	0.621263000
H	3.285940000	1.136579000	0.768484000
H	2.632159000	1.275934000	-0.848891000
C	2.635336000	-1.147996000	1.333520000
C	2.596568000	-1.124603000	-1.062894000
C	-2.876403000	-0.953106000	1.201910000
C	-2.719564000	-0.935019000	-1.189464000
H	2.126086000	-0.700594000	-1.954665000
H	2.384520000	-2.194382000	-1.036691000
H	3.682534000	-0.967110000	-1.120187000
H	2.321876000	-0.629953000	2.240996000
H	3.731761000	-1.126961000	1.265100000
H	2.294224000	-2.184721000	1.374014000
H	-2.572854000	-0.456578000	2.124727000
H	-2.610780000	-2.011076000	1.256882000
H	-3.963989000	-0.855666000	1.079698000
C	0.047794000	1.886385000	-1.410777000
H	-0.829586000	1.558915000	-1.968584000
H	0.924443000	1.495798000	-1.927638000
H	0.087707000	2.984770000	-1.428560000
H	-2.177437000	-0.546364000	-2.056307000
H	-3.787591000	-0.701086000	-1.299085000
H	-2.585143000	-2.017117000	-1.155498000
Br	-0.159935000	-2.984785000	0.062284000
N	-0.137533000	-0.517338000	2.778458000
C	-0.197107000	-1.513816000	3.354674000
C	-0.272763000	-2.785201000	4.029585000
H	0.531445000	-3.435458000	3.674704000
H	-0.183456000	-2.655385000	5.110372000
H	-1.227545000	-3.266863000	3.802528000

I2

M06/6-311+G(d,p)			
Cu	0.036253000	-0.075305000	-0.786159000
N	-1.960063000	-0.630806000	-0.406632000
N	-0.483786000	1.707406000	0.230140000
N	2.004885000	0.422134000	-0.224457000
C	-2.636297000	0.576427000	0.112570000
C	-1.702573000	1.372957000	0.991243000
H	-3.547552000	0.296556000	0.661324000
H	-2.955329000	1.176281000	-0.746035000
H	-1.409026000	0.786409000	1.868481000
H	-2.196100000	2.283030000	1.362258000
C	0.669782000	2.001452000	1.101558000
C	1.947266000	1.792921000	0.325078000
H	0.630474000	1.325230000	1.962355000
H	0.614005000	3.027166000	1.494344000
H	2.826234000	1.987417000	0.957058000
H	2.000465000	2.492712000	-0.515293000
C	2.418599000	-0.534345000	0.820732000
C	2.975578000	0.376556000	-1.329921000
C	-1.933411000	-1.688725000	0.622183000
C	-2.681982000	-1.127682000	-1.589142000
H	2.653761000	1.052779000	-2.125861000
H	3.026398000	-0.638770000	-1.725857000
H	3.969643000	0.682600000	-0.974097000
H	1.703085000	-0.535629000	1.648207000

H	3.411071000	-0.264474000	1.208409000
H	2.449782000	-1.539190000	0.397488000
H	-1.384551000	-1.353356000	1.507035000
H	-1.426882000	-2.567864000	0.221708000
H	-2.958207000	-1.954077000	0.918010000
C	-0.743411000	2.844824000	-0.668813000
H	-1.556742000	2.613116000	-1.356144000
H	0.133444000	3.059984000	-1.279095000
H	-1.005394000	3.733675000	-0.077914000
H	-2.670550000	-0.364038000	-2.370848000
H	-3.723399000	-1.361938000	-1.326435000
H	-2.189165000	-2.026110000	-1.963536000
Br	0.642816000	-2.205087000	-1.677626000
N	-0.119321000	0.876060000	-2.913654000
C	0.045282000	0.438320000	-3.966507000
C	0.264412000	-0.163911000	-5.256205000
H	1.073631000	0.345111000	-5.784314000
H	0.536878000	-1.213469000	-5.108717000
H	-0.642384000	-0.111421000	-5.862679000

I3

M06/6-311+G(d,p)			
Cu	-1.113963000	0.615549000	-1.659545000
N	-2.998630000	-0.085299000	-1.152448000
N	-0.553286000	-0.072528000	0.282895000
N	0.868953000	0.255061000	-2.148124000
C	-2.966467000	-0.338836000	0.306967000
C	-1.646966000	-0.949979000	0.725595000
H	-3.806451000	-0.988993000	0.591795000
H	-3.120257000	0.620977000	0.809673000
H	-1.510129000	-1.935328000	0.267029000
H	-1.624103000	-1.096509000	1.815470000
C	0.745770000	-0.739234000	0.109730000
C	1.582416000	0.061747000	-0.864064000
H	0.569627000	-1.752212000	-0.268114000
H	1.272541000	-0.841231000	1.069900000
H	2.549821000	-0.429167000	-1.044437000
H	1.798467000	1.054219000	-0.456720000
C	0.904124000	-0.990263000	-2.938910000
C	1.521371000	1.331999000	-2.913277000
C	-3.204046000	-1.351650000	-1.881546000
C	-4.104339000	0.837041000	-1.464853000
H	1.445971000	2.271274000	-2.362748000
H	1.014726000	1.453753000	-3.872062000
H	2.575407000	1.078779000	-3.093373000
H	0.391475000	-1.800923000	-2.413667000
H	1.945018000	-1.291530000	-3.121518000
H	0.400304000	-0.832683000	-3.892012000
H	-2.377569000	-2.044615000	-1.701006000
H	-3.252161000	-1.153823000	-2.951881000
H	-4.139780000	-1.826732000	-1.555564000
C	-0.423106000	1.086278000	1.185171000
H	-1.360709000	1.639103000	1.241878000
H	0.321942000	1.787186000	0.808925000
H	-0.134629000	0.741730000	2.188451000
H	-3.929373000	1.798207000	-0.978492000
H	-5.057988000	0.407074000	-1.128357000
H	-4.146934000	0.999948000	-2.543015000
N	-1.680135000	0.477819000	-3.906585000
C	-1.948527000	1.294641000	-4.673734000
C	-2.273825000	2.368966000	-5.574793000
H	-2.214100000	3.310457000	-5.018971000
H	-1.569235000	2.397932000	-6.408839000
H	-3.285057000	2.247188000	-5.969123000

Br	-1.322830000	3.026887000	-1.646467000
----	--------------	-------------	--------------

I4

M06/6-311+G(d,p)

Cu	-1.174560000	0.184399000	-1.996730000
N	-3.117894000	0.163368000	-1.197018000
N	-0.623995000	-0.380150000	-0.015391000
N	0.883952000	0.557260000	-2.196815000
C	-3.051745000	-0.576515000	0.101681000
C	-1.736695000	-1.308992000	0.252614000
H	-3.881345000	-1.288334000	0.163894000
H	-3.198535000	0.136915000	0.918723000
H	-1.679988000	-2.119556000	-0.482161000
H	-1.651241000	-1.750299000	1.257625000
C	0.634530000	-1.075551000	-0.339763000
C	1.567819000	-0.121708000	-1.052372000
H	0.391881000	-1.915591000	-0.999747000
H	1.109991000	-1.478451000	0.567821000
H	2.445628000	-0.665377000	-1.416607000
H	1.944496000	0.643325000	-0.366133000
C	1.457502000	0.096831000	-3.475505000
C	1.056460000	2.018089000	-2.093688000
C	-4.125797000	-0.452490000	-2.080648000
C	-3.487183000	1.570880000	-0.958355000
H	0.559153000	2.396963000	-1.194981000
H	0.610229000	2.503130000	-2.962427000
H	2.122906000	2.277517000	-2.046796000
H	1.371716000	-0.987488000	-3.550412000
H	2.511317000	0.400968000	-3.540214000
H	0.902175000	0.536728000	-4.306064000
H	-3.887514000	-1.504918000	-2.236654000
H	-4.112997000	0.043403000	-3.053094000
H	-5.123845000	-0.350227000	-1.632698000
C	-0.440557000	0.564196000	1.091086000
H	-1.358732000	1.120826000	1.284890000
H	0.342046000	1.288435000	0.859895000
H	-0.158214000	0.029966000	2.010332000
H	-2.707411000	2.075309000	-0.378666000
H	-4.435940000	1.632027000	-0.407963000
H	-3.594892000	2.089331000	-1.911614000
N	-1.705067000	1.703901000	-3.521624000
C	-1.988184000	1.747912000	-4.637014000
C	-2.336896000	1.743324000	-6.033987000
H	-1.618359000	2.331303000	-6.609355000
H	-2.325727000	0.710523000	-6.395585000
H	-3.334845000	2.162539000	-6.180337000
Br	-1.349407000	-1.753654000	-3.460056000

Cu(II)L2MeCN-Cl

M06/6-311+G(d,p)

I1

Cu	-0.002551000	-0.638276000	-0.381703000
N	-2.055042000	-0.537937000	-0.005791000
N	-0.001044000	1.351290000	0.085548000
N	2.050054000	-0.540583000	-0.006564000
C	-2.394098000	0.882380000	0.229332000
C	-1.229846000	1.608261000	0.864056000
H	-3.290927000	0.963263000	0.859604000

H	-2.650562000	1.332228000	-0.734681000
H	-1.060036000	1.244905000	1.883544000
H	-1.430481000	2.687065000	0.933031000
C	1.227835000	1.606077000	0.864549000
C	2.391124000	0.879120000	0.229287000
H	1.057356000	1.242199000	1.883751000
H	1.429857000	2.684571000	0.934255000
H	3.288071000	0.958420000	0.859567000
H	2.648092000	1.329264000	-0.734464000
C	2.229863000	-1.338743000	1.221770000
C	2.899372000	-1.090221000	-1.078798000
C	-2.234975000	-1.335106000	1.223148000
C	-2.905898000	-1.087076000	-1.077017000
H	2.701158000	-0.558534000	-2.013458000
H	2.664500000	-2.144532000	-1.224480000
H	3.959404000	-0.977026000	-0.812992000
H	1.609986000	-0.942810000	2.032796000
H	3.281645000	-1.317195000	1.538817000
H	1.929527000	-2.369688000	1.025853000
H	-1.613872000	-0.939632000	2.033458000
H	-1.936226000	-2.366577000	1.027545000
H	-3.286462000	-1.311932000	1.541068000
C	0.000133000	2.109990000	-1.178923000
H	-0.880525000	1.860075000	-1.774063000
H	0.880052000	1.857324000	-1.774039000
H	0.001820000	3.190266000	-0.979017000
H	-2.707234000	-0.556666000	-2.012303000
H	-3.965578000	-0.971816000	-0.810716000
H	-2.672913000	-2.141937000	-1.221822000
Cl	-0.004049000	-2.672540000	-1.146324000
N	-0.085426957	-1.277595593	1.472313297
C	-0.179266031	-1.702743594	2.791977889
C	-0.263726598	-2.172704934	4.348315354
H	0.329277629	-2.717668701	4.789120138
H	-0.450867854	-1.577696265	5.225734131
H	-0.953225822	-2.849193461	4.512474526

I2

M06/6-311+G(d,p)

Cu	0.004828636	-0.662160034	-0.630457927
N	-2.051515364	-0.559907034	-0.222397927
N	0.006305636	1.335332966	-0.134442927
N	2.061468636	-0.562763034	-0.223159927
C	-2.383718364	0.862741966	0.011271073
C	-1.220784364	1.589373966	0.645206073
H	-3.281400364	0.945707966	0.640496073
H	-2.638568364	1.310941966	-0.954082927
H	-1.050225364	1.226948966	1.664777073
H	-1.424826364	2.667654966	0.714747073
C	1.233924636	1.587528966	0.644959073
C	2.395682636	0.859400966	0.010594073
H	1.063094636	1.225119966	1.664491073
H	1.439467636	2.665513966	0.714670073
H	3.293663636	0.941065966	0.639561073
H	2.650852636	1.307385966	-0.954776927
C	2.219120636	-1.350102034	1.015294073
C	2.950652636	-1.108155034	-1.265136927
C	-2.209761364	-1.346853034	1.016228073
C	-2.941856364	-1.104257034	-1.263940927
H	2.764661636	-0.595488034	-2.212635927
H	2.747114636	-2.169852034	-1.402111927
H	4.000120636	-0.966081034	-0.972292927
H	1.577323636	-0.954685034	1.809108073
H	3.262933636	-1.317230034	1.357336073

H	1.934110636	-2.385981034	0.821398073
H	-1.567118364	-0.952202034	1.809739073
H	-1.926240364	-2.383150034	0.822366073
H	-3.253396364	-1.312513034	1.358667073
C	0.006756636	2.100423966	-1.394721927
H	-0.873528364	1.852529966	-1.991487927
H	0.886439636	1.851065966	-1.991768927
H	0.007684636	3.179981966	-1.190331927
H	-2.755698364	-0.591823034	-2.211533927
H	-3.991008364	-0.960907034	-0.970592927
H	-2.730905157	-2.167487098	-1.375416389
N	0.103474389	0.117908336	-2.360129096
C	0.179795051	0.721434918	-3.698348369
C	0.259750030	1.353700860	-5.100292369
H	1.299621326	1.514151524	-5.406938299
H	-0.211643659	0.713174615	-5.854362433
H	-0.246577666	2.325245061	-5.129323422
Cl	-0.064088562	-2.953919903	-1.339744275

I3

//

I4

M06/6-311+G(d,p)			
Cu	-1.175372000	0.023072000	-2.093790000
N	-3.130085000	-0.043980000	-1.313847000
N	-0.629507000	-0.611644000	-0.162059000
N	0.892380000	0.353954000	-2.315986000
C	-3.056379000	-0.795915000	-0.024692000
C	-1.746020000	-1.542184000	0.096857000
H	-3.894927000	-1.497456000	0.044661000
H	-3.179721000	-0.088327000	0.800714000
H	-1.698742000	-2.335637000	-0.656573000
H	-1.650719000	-2.003539000	1.091767000
C	0.627806000	-1.308583000	-0.495265000
C	1.567267000	-0.338360000	-1.176660000
H	0.382435000	-2.130900000	-1.175737000
H	1.093020000	-1.733200000	0.407465000
H	2.455539000	-0.868099000	-1.537657000
H	1.926226000	0.417079000	-0.471007000
C	1.417091000	-0.154571000	-3.598367000
C	1.132999000	1.805391000	-2.241195000
C	-4.086011000	-0.698828000	-2.227579000
C	-3.572945000	1.339408000	-1.069301000
H	0.676791000	2.219743000	-1.336751000
H	0.687769000	2.296507000	-3.107363000
H	2.210813000	2.017840000	-2.225846000
H	1.278461000	-1.234225000	-3.652741000
H	2.481490000	0.102448000	-3.688773000
H	0.864730000	0.296798000	-4.424616000
H	-3.792585000	-1.735829000	-2.389203000
H	-4.074245000	-0.191778000	-3.194157000
H	-5.097540000	-0.646479000	-1.801654000
C	-0.439614000	0.317167000	0.959040000
H	-1.353935000	0.876574000	1.160770000
H	0.346057000	1.040340000	0.736452000
H	-0.159432000	-0.233698000	1.868599000
H	-2.835350000	1.872437000	-0.461366000
H	-4.539212000	1.348684000	-0.546439000
H	-3.679757000	1.864340000	-2.019448000
N	-1.693952000	1.477493000	-3.600153000
C	-1.972192000	1.497341000	-4.717107000

C	-2.320562000	1.461349000	-6.112948000
H	-2.563839772	2.374136120	-6.501351419
H	-1.427650395	1.091238371	-6.421661814
H	-3.135090470	1.054844808	-6.470891076
Cl	-1.333240000	-1.826421000	-3.464580000

Cu(II)L2DMSO-Br

I1

M06/6-311+G(d,p)			
Cu	0.583586000	-0.205623000	0.040985000
N	1.788997000	-0.126003000	1.783472000
N	2.413385000	-0.619558000	-0.937552000
N	-0.278638000	-1.231478000	-1.594669000
C	3.192459000	-0.176879000	1.325404000
C	3.324535000	-1.081963000	0.125058000
H	3.849536000	-0.510594000	2.142000000
H	3.500665000	0.841690000	1.068729000
H	3.048010000	-2.108540000	0.389784000
H	4.364503000	-1.108633000	-0.232891000
C	2.113550000	-1.674363000	-1.924146000
C	0.797542000	-1.367797000	-2.595715000
H	2.061798000	-2.633667000	-1.398684000
H	2.921249000	-1.757506000	-2.665808000
H	0.540919000	-2.146554000	-3.329666000
H	0.862174000	-0.421004000	-3.142293000
C	-0.724055000	-2.554277000	-1.121850000
C	-1.417187000	-0.526289000	-2.200970000
C	1.478425000	-1.307988000	2.609507000
C	1.574611000	1.089547000	2.582849000
H	-1.104358000	0.482328000	-2.482305000
H	-2.228563000	-0.459131000	-1.474268000
H	-1.769100000	-1.066940000	-3.091489000
H	0.097950000	-3.090544000	-0.638942000
H	-1.095710000	-3.155379000	-1.964284000
H	-1.519608000	-2.423055000	-0.386916000
H	1.614696000	-2.227361000	2.032840000
H	0.437550000	-1.260377000	2.931360000
H	2.136845000	-1.338144000	3.489448000
C	2.977569000	0.559592000	-1.616402000
H	3.123958000	1.374740000	-0.908518000
H	2.288104000	0.928107000	-2.374787000
H	3.937877000	0.295455000	-2.081648000
H	1.770261000	1.970548000	1.965175000
H	2.250207000	1.101327000	3.450356000
H	0.539330000	1.121260000	2.926300000
O	0.523576000	1.843740000	-0.804869000
S	-0.239449000	2.996855000	-0.131289000
C	-1.878357000	3.005745000	-0.886569000
H	-1.762076000	2.972746000	-1.973256000
H	-2.401717000	2.123692000	-0.514269000
H	-2.404038000	3.911942000	-0.575713000
C	0.400256000	4.460921000	-0.972450000
H	1.441582000	4.585734000	-0.673207000
H	0.331497000	4.301617000	-2.051202000
H	-0.180563000	5.333803000	-0.664781000
Br	-1.471010000	-0.054390000	1.258337000

I2

M06/6-311+G(d,p)			
Cu	0.583586000	-0.205623000	0.040985000

N	1.788997000	-0.126003000	1.783472000
N	2.413385000	-0.619558000	-0.937552000
N	-0.278638000	-1.231478000	-1.594669000
C	3.192459000	-0.176879000	1.325404000
C	3.324535000	-1.081963000	0.125058000
H	3.849536000	-0.510594000	2.142000000
H	3.500665000	0.841690000	1.068729000
H	3.048010000	-2.108540000	0.389784000
H	4.364503000	-1.108633000	-0.232891000
C	2.113550000	-1.674363000	-1.924146000
C	0.797542000	-1.367797000	-2.595715000
H	2.061798000	-2.633667000	-1.398684000
H	2.921249000	-1.757506000	-2.665808000
H	0.540919000	-2.146554000	-3.329666000
H	0.862174000	-0.421004000	-3.142293000
C	-0.724055000	-2.554277000	-1.121850000
C	-1.417187000	-0.526289000	-2.200970000
C	1.478425000	-1.307988000	2.609507000
C	1.574611000	1.089547000	2.582849000
H	-1.104358000	0.482328000	-2.482305000
H	-2.228563000	-0.459131000	-1.474268000
H	-1.769100000	-1.066940000	-3.091489000
H	0.097950000	-3.090544000	-0.638942000
H	-1.095710000	-3.155379000	-1.964284000
H	-1.519608000	-2.423055000	-0.386916000
H	1.614696000	-2.227361000	2.032840000
H	0.437550000	-1.260377000	2.931360000
H	2.136845000	-1.338144000	3.489448000
C	2.977569000	0.559592000	-1.616402000
H	3.123958000	1.374740000	-0.908518000
H	2.288104000	0.928107000	-2.374787000
H	3.937877000	0.295455000	-2.081648000
H	1.770261000	1.970548000	1.965175000
H	2.250207000	1.101327000	3.450356000
H	0.539330000	1.121260000	2.926300000
O	0.523576000	1.843740000	-0.804869000
S	-0.239449000	2.996855000	-0.131289000
C	-1.878357000	3.005745000	-0.886569000
H	-1.762076000	2.972746000	-1.973256000
H	-2.401717000	2.123692000	-0.514269000
H	-2.404038000	3.911942000	-0.575713000
C	0.400256000	4.460921000	-0.972450000
H	1.441582000	4.585734000	-0.673207000
H	0.331497000	4.301617000	-2.051202000
H	-0.180563000	5.333803000	-0.664781000
Br	-1.471010000	-0.054390000	1.258337000

I3

M06/6-311+G(d,p)			
Cu	-1.073344706	0.229231897	-1.859009990
N	-3.015663706	-0.250547103	-1.358155990
N	-0.558856706	-0.605051103	-0.090412990
N	0.902269294	-0.064267103	-2.388322990
C	-2.989617706	-0.738909103	0.047929010
C	-1.693456706	-1.457769103	0.333195010
H	-3.851363706	-1.393919103	0.232996010
H	-3.108567706	0.127882897	0.705104010
H	-1.635400706	-2.398020103	-0.225138990
H	-1.610919706	-1.710427103	1.398662010
C	0.679192294	-1.384751103	-0.329042990
C	1.618405294	-0.576566103	-1.191079990
H	0.395189294	-2.317565103	-0.828205990
H	1.151973294	-1.657955103	0.623778010
H	2.484932294	-1.177733103	-1.496416990

H	2.014161294	0.282210897	-0.641294990
C	0.837318294	-1.100475103	-3.440278990
C	1.599717294	1.125648897	-2.912307990
C	-3.384928706	-1.347367103	-2.280802990
C	-4.003637706	0.839099897	-1.466576990
H	1.571160294	1.928168897	-2.170582990
H	1.104755294	1.466586897	-3.821111990
H	2.645941294	0.878902897	-3.135004990
H	0.353030294	-2.007118103	-3.064377990
H	1.847069294	-1.361867103	-3.782891990
H	0.265981294	-0.719458103	-4.289842990
H	-2.685040706	-2.182781103	-2.187845990
H	-3.364844706	-0.986354103	-3.312256990
H	-4.396266706	-1.711949103	-2.058016990
C	-0.323997706	0.490711897	0.876667010
H	-1.233454706	1.078592897	1.015967010
H	0.457712294	1.161476897	0.514572010
H	-0.017113706	0.078539897	1.846332010
H	-3.666246706	1.707548897	-0.893592990
H	-4.976411706	0.511357897	-1.077272990
H	-4.139624706	1.117390897	-2.513902990
O	-1.305689706	1.424369897	-3.372143990
S	-2.406773706	1.793084897	-4.415176990
C	-1.467841706	1.925869897	-5.941870990
H	-0.612249706	2.583427897	-5.768402990
H	-1.145580706	0.922923897	-6.225962990
H	-2.123555706	2.332050897	-6.716749990
C	-2.697699706	3.541492897	-4.111977990
H	-3.218427706	3.633542897	-3.157417990
H	-1.733906706	4.054992897	-4.080717990
H	-3.328514706	3.931864897	-4.915065990
Br	-0.830037236	2.360441914	-0.782559648

I4

M06/6-311+G(d,p)			
Cu	-1.192343000	0.060502000	-2.191554000
N	-3.136258000	0.036508000	-1.329738000
N	-0.630586000	-0.801465000	-0.358896000
N	0.880178000	0.333433000	-2.384145000
C	-3.041424000	-0.783158000	-0.085771000
C	-1.807225000	-1.655271000	-0.112016000
H	-3.940773000	-1.399388000	0.024714000
H	-3.023084000	-0.110643000	0.777215000
H	-1.874099000	-2.378560000	-0.932163000
H	-1.698527000	-2.209573000	0.832515000
C	0.554914000	-1.559742000	-0.797074000
C	1.551141000	-0.614226000	-1.442401000
H	0.218756000	-2.298032000	-1.532209000
H	1.016273000	-2.093177000	0.048075000
H	2.301253000	-1.200069000	-1.982367000
H	2.099033000	-0.034640000	-0.691784000
C	1.375114000	0.124275000	-3.755421000
C	1.132570000	1.734621000	-2.000909000
C	-4.171735000	-0.534842000	-2.211987000
C	-3.497566000	1.424050000	-0.998667000
H	0.737467000	1.935562000	-1.001119000
H	0.625553000	2.391650000	-2.708925000
H	2.210170000	1.949779000	-2.005892000
H	1.158113000	-0.896655000	-4.073596000
H	2.456336000	0.316164000	-3.795460000
H	0.865792000	0.817977000	-4.425994000
H	-3.934020000	-1.574363000	-2.440103000
H	-4.203939000	0.013384000	-3.155086000
H	-5.152728000	-0.467810000	-1.720840000

C	-0.323255000	0.018443000	0.820613000
H	-1.124378000	0.729038000	1.030426000
H	0.592959000	0.588237000	0.667531000
H	-0.182961000	-0.623100000	1.702637000
H	-2.708290000	1.889489000	-0.400178000
H	-4.441502000	1.458075000	-0.436836000
H	-3.609649000	2.003353000	-1.916838000
O	-1.512865000	1.674655000	-3.461661000
S	-2.456433000	1.538136000	-4.682181000
C	-1.400400000	1.153973000	-6.089169000
H	-0.574817000	1.870073000	-6.119772000
H	-1.050080000	0.129485000	-5.946025000
H	-2.007081000	1.217989000	-6.996218000
C	-2.793361000	3.261659000	-5.084842000
H	-3.389779000	3.677576000	-4.271370000
H	-1.843004000	3.793616000	-5.168482000
H	-3.356126000	3.305868000	-6.020306000
Br	-1.474079000	-1.818979000	-3.821144000

Cu(II)L2DMSO-Cl

M06/6-311+G(d,p)

I1

//

I2

//

I3

M06/6-311+G(d,p)

Cu	-1.083466092	0.129870412	-1.905386325
N	-3.025785092	-0.349908588	-1.404532325
N	-0.568978092	-0.704412588	-0.136789325
N	0.892147908	-0.163628588	-2.434699325
C	-2.999739092	-0.838270588	0.001552675
C	-1.703578092	-1.557130588	0.286818675
H	-3.861485092	-1.493280588	0.186619675
H	-3.118689092	0.028521412	0.658727675
H	-1.645522092	-2.497381588	-0.271515325
H	-1.621041092	-1.809788588	1.352285675
C	0.669070908	-1.484112588	-0.375419325
C	1.608283908	-0.675927588	-1.237456325
H	0.385067908	-2.416926588	-0.874582325
H	1.141851908	-1.757316588	0.577401675
H	2.474810908	-1.277094588	-1.542793325
H	2.004039908	0.182849412	-0.687671325
C	0.827196908	-1.199836588	-3.486655325
C	1.589595908	1.026287412	-2.958684325
C	-3.395050092	-1.446728588	-2.327179325
C	-4.013759092	0.739738412	-1.512953325
H	1.561038908	1.828807412	-2.216959325
H	1.094633908	1.367225412	-3.867488325
H	2.635819908	0.779541412	-3.181381325
H	0.342908908	-2.106479588	-3.110754325
H	1.836947908	-1.461228588	-3.829268325
H	0.255859908	-0.818819588	-4.336219325
H	-2.695162092	-2.282142588	-2.234222325

H	-3.374966092	-1.085715588	-3.358633325
H	-4.406388092	-1.811310588	-2.104393325
C	-0.334119092	0.391350412	0.830290675
H	-1.243576092	0.979231412	0.969590675
H	0.447590908	1.062115412	0.468195675
H	-0.027235092	-0.020821588	1.799955675
H	-3.676368092	1.608187412	-0.939969325
H	-4.986533092	0.411996412	-1.123649325
H	-4.149746092	1.018029412	-2.560279325
O	-1.315811092	1.325008412	-3.418520325
S	-2.416895092	1.693723412	-4.461553325
C	-1.477963092	1.826508412	-5.988247325
H	-0.622371092	2.484066412	-5.814779325
H	-1.155702092	0.823562412	-6.272339325
H	-2.133677092	2.232689412	-6.763126325
C	-2.707821092	3.442131412	-4.158354325
H	-3.228549092	3.534181412	-3.203794325
H	-1.744028092	3.955631412	-4.127094325
H	-3.338636092	3.832503412	-4.961442325
Cl	-0.816611045	2.222656976	-0.761256620

I4

Cu	-1.090430897	0.193925754	-1.916761675
N	-3.157741892	0.424276177	-1.300695863
N	-0.609613075	-0.633659208	-0.079840684
N	0.844820273	0.709528540	-2.372046431
C	-3.031678914	-0.975841286	-0.069595617
C	-1.688126383	-1.592118540	0.254714597
H	-3.842116432	-1.691145557	0.135484344
H	-3.211565798	-0.106894081	0.569353136
H	-1.546869438	-2.505852740	-0.332130105
H	-1.631500419	-1.877847041	1.312775681
C	0.682161023	-1.319012749	-0.343135398
C	1.550934939	-0.486969764	-1.244622457
H	0.463004064	-2.276095066	-0.833073796
H	1.174806880	-1.550407101	0.610182317
H	2.489357008	-1.017243439	-1.456771961
H	1.820260869	0.472438560	-0.789731100
C	1.393945226	-0.200909418	-3.392357351
C	0.945130267	2.094426986	-2.866075025
C	-3.944982825	-0.581165531	-2.032937819
C	-3.732693163	1.758802185	-1.510995386
H	0.472028403	2.772206294	-2.152866750
H	0.431721239	2.162884227	-3.824807004
H	2.000278767	2.375990091	-2.991687127
H	1.379489086	-1.236781945	-3.043121067
H	2.429044897	0.071985754	-3.639688729
H	0.780367359	-0.131676883	-4.294168305
H	-3.559305978	-1.588578850	-1.853037787
H	-3.874384823	-0.384891189	-3.106214426
H	-5.002366964	-0.551980261	-1.732472743
C	-0.431572652	0.342531359	1.008523738
H	-1.350496741	0.888221036	1.205057219
H	0.352550836	1.057094601	0.765220798
H	-0.140976686	-0.194457100	1.926589749
H	-3.070312630	2.510806808	-1.083849242
H	-4.707189078	1.841867940	-1.016736433
H	-3.873692381	1.938565164	-2.570573823
O	-1.547844165	0.981226734	-3.664267687
S	-2.497731179	1.921264459	-4.412320027
C	-1.877995850	1.835439975	-6.098458565
H	-0.811306794	2.017058533	-6.077504620
H	-2.094390935	0.851866239	-6.486388188

H	-2.381423061	2.586990451	-6.697377631
C	-1.956660875	3.563094037	-3.965718843
H	-2.125694709	3.645043617	-2.892561943
H	-0.902210644	3.674724714	-4.194958940
H	-2.555149134	4.287077531	-4.518817998
Cl	-1.436684268	-1.778251895	-2.828147390

Cu(II)L3-Cl

M06/6-311+G(d,p)			
N	0.001438000	0.001072000	1.194952000
C	1.336743000	-0.450045000	1.619075000
C	-0.276698000	1.382868000	1.618912000
C	-1.057408000	-0.930772000	1.615671000
C	1.848923000	-1.542637000	0.721310000
H	1.330509000	-0.764045000	2.673813000
H	2.016791000	0.408971000	1.543700000
N	1.449414000	-1.469129000	-0.554633000
C	2.720198000	-2.524388000	1.158797000
C	3.202704000	-3.441506000	0.234308000
C	2.797047000	-3.351955000	-1.087572000
C	1.910374000	-2.349078000	-1.444382000
H	1.547748000	-2.223136000	-2.462110000
H	3.154663000	-4.049671000	-1.835583000
H	3.889188000	-4.221440000	0.547201000
H	3.019195000	-2.566280000	2.201428000
C	-2.258351000	-0.826162000	0.716425000
H	-1.327896000	-0.770364000	2.670287000
H	-0.653298000	-1.949060000	1.539414000
C	-3.544511000	-1.091830000	1.151991000
C	-4.579258000	-1.048876000	0.226755000
C	-4.297770000	-0.737976000	-1.093923000
C	-2.985665000	-0.469952000	-1.448649000
N	-1.993808000	-0.513076000	-0.558267000
H	-5.598116000	-1.254826000	0.538104000
H	-3.731021000	-1.333048000	2.193752000
H	-2.694607000	-0.215712000	-2.465397000
H	-5.080057000	-0.696728000	-1.842597000
C	0.414944000	2.373154000	0.722906000
H	-0.003421000	1.534177000	2.674153000
H	-1.360580000	1.542135000	1.542234000
C	0.826699000	3.618979000	1.161831000
N	0.555900000	1.990514000	-0.552543000
C	1.090336000	2.830098000	-1.440227000
C	1.382791000	4.495709000	0.239548000
C	1.513613000	4.099579000	-1.081807000
H	1.941551000	4.758303000	-1.828227000
H	1.166448000	2.453156000	-2.457684000
H	1.713120000	5.480405000	0.553688000
H	0.709382000	3.898843000	2.204023000
Cu	0.004259000	0.003060000	-0.913072000
Cl	0.007176000	0.004779000	-3.112818000

Cu(II)L3-Br

M06/6-311+G(d,p)			
N	0.000685000	0.001216000	1.186884000
C	1.338145000	-0.440728000	1.607941000
C	-0.286357000	1.380425000	1.607387000
C	-1.051084000	-0.937031000	1.604930000
C	1.851008000	-1.536821000	0.715537000
H	1.338363000	-0.750197000	2.664290000
H	2.014640000	0.420496000	1.526328000
N	1.450899000	-1.476277000	-0.561693000

C	2.722932000	-2.513068000	1.164388000
C	3.206354000	-3.441722000	0.252625000
C	2.799761000	-3.368120000	-1.069754000
C	1.913904000	-2.368973000	-1.438392000
H	1.554524000	-2.258412000	-2.459013000
H	3.156143000	-4.074768000	-1.809924000
H	3.892899000	-4.217556000	0.575343000
H	3.020795000	-2.541610000	2.207814000
C	-2.256051000	-0.831132000	0.711767000
H	-1.319949000	-0.785149000	2.661484000
H	-0.643308000	-1.953260000	1.520975000
C	-3.537987000	-1.099865000	1.158138000
C	-4.582781000	-1.052110000	0.245048000
C	-4.314147000	-0.732796000	-1.076055000
C	-3.005619000	-0.463487000	-1.442090000
N	-2.002199000	-0.511198000	-0.564235000
H	-5.598271000	-1.260164000	0.565838000
H	-3.712924000	-1.346558000	2.200637000
H	-2.728777000	-0.204050000	-2.461430000
H	-5.103318000	-0.686341000	-1.817167000
C	0.410241000	2.372628000	0.717963000
H	-0.022634000	1.534929000	2.664856000
H	-1.370062000	1.536083000	1.521222000
C	0.818101000	3.615879000	1.168196000
N	0.562754000	1.995766000	-0.558606000
C	1.107901000	2.842718000	-1.433307000
C	1.384033000	4.498818000	0.258343000
C	1.528773000	4.109616000	-1.063396000
H	1.965385000	4.771384000	-1.802072000
H	1.195999000	2.475633000	-2.453351000
H	1.711297000	5.481401000	0.582132000
H	0.689954000	3.888284000	2.211095000
Cu	0.002916000	0.003634000	-0.930734000
Br	0.005754000	0.006595000	-3.275152000

INIZIATORI ALOGENATI IN VUOTO

Allyl chloride (ALC)

M06/6-311+G(d,p)			
C	-4.740388000	0.119376000	-1.129340000
C	-4.101009000	0.543842000	-0.051675000
C	-2.837534000	1.327071000	0.004131000
H	-5.660152000	-0.447993000	-1.042497000
H	-4.369285000	0.321752000	-2.129069000
H	-4.504149000	0.320438000	0.937193000
Cl	-2.132471000	1.718351000	-1.600538000
H	-2.066468000	0.781265000	0.555909000
H	-2.995236000	2.282343000	0.513561000

Allyl bromide (ALB)

M06/6-311+G(d,p)			
C	-4.944269000	0.517495000	1.132482000
C	-4.217360000	0.769926000	0.056110000
C	-2.823900000	1.285778000	-0.011592000
H	-5.956984000	0.140574000	1.043252000
H	-4.556768000	0.677091000	2.133976000
H	-4.648787000	0.594546000	-0.931250000
Br	-1.979044000	1.626147000	1.709875000

H	-2.783122000	2.233506000	-0.555173000
H	-2.169045000	0.579246000	-0.528609000

Ethyl α -chloroisobutyrate (EtCliB)

M06/6-311+G(d,p)			
C	-2.179093386	3.083552853	-0.209001676
C	-0.799398386	2.813699853	0.319910324
H	-2.177648386	3.119215853	-1.301626676
H	-2.562890386	4.036482853	0.165599324
H	-2.862895386	2.291347853	0.107694324
O	0.050451614	3.880992853	-0.130766676
H	-0.390918386	1.865468853	-0.046052676
H	-0.770691386	2.780045853	1.414524324
C	1.331695614	3.800056853	0.223294324
O	1.786979614	2.938691853	0.923896324
C	2.154727614	4.941046853	-0.369311676
C	1.443986614	6.274265853	-0.305500676
H	0.484936614	6.244501853	-0.823431676
H	2.071252614	7.047774853	-0.757301676
H	1.267094614	6.542867853	0.743184324
C	3.526008614	4.989363853	0.258269324
H	4.129748614	5.757459853	-0.232120676
H	4.032387614	4.026326853	0.180336324
H	3.432213614	5.239522853	1.321050324
Cl	2.359815000	4.487512000	-2.137332000

Ethyl α -bromoisobutyrate (EtBriB)

M06/6-311+G(d,p)			
C	-2.183970000	3.105715000	-0.177356000
C	-0.794016000	2.807114000	0.307683000
H	-2.207841000	3.186376000	-1.267336000
H	-2.553225000	4.044259000	0.245118000
H	-2.865067000	2.304646000	0.122385000
O	0.052055000	3.886571000	-0.119676000
H	-0.400636000	1.872074000	-0.105878000
H	-0.740548000	2.728512000	1.398977000
C	1.340619000	3.786360000	0.207391000
O	1.800850000	2.897668000	0.870413000
C	2.161079000	4.936612000	-0.360104000
C	1.434824000	6.263573000	-0.335529000
H	0.490140000	6.223365000	-0.878307000
H	2.066150000	7.040492000	-0.775753000
H	1.225369000	6.541463000	0.705377000
C	3.512724000	5.009096000	0.309278000
H	4.124765000	5.780307000	-0.165699000
H	4.035657000	4.053038000	0.262092000
H	3.378852000	5.270114000	1.366092000
Br	2.449957000	4.422805000	-2.263917000

Methyl 2-chloropropionate (MCIP)

M06/6-311+G(d,p)			
C	0.789760000	2.089705000	-0.269309000
C	0.252419000	0.724733000	-0.593739000
H	0.119294000	2.856450000	-0.671787000
H	1.780759000	2.224539000	-0.707505000
H	0.851945000	2.227386000	0.812407000
C	-1.096522000	0.461897000	0.041955000
O	-1.519954000	1.036061000	1.005243000
O	-1.746699000	-0.499077000	-0.615456000
C	-3.004412000	-0.882144000	-0.063846000
H	-3.691971000	-0.033027000	-0.048485000

H	-2.876454000	-1.252211000	0.956170000
H	-3.387776000	-1.670849000	-0.708738000
H	0.192710000	0.534614000	-1.667718000
Cl	1.366131000	-0.556864000	0.049176000

B3LYP/6-311+G(d,p)

C	1.683173000	1.482418000	-0.325313000
C	0.835476000	0.241437000	-0.517497000
H	1.230404000	2.318723000	-0.866838000
H	2.688258000	1.318592000	-0.715640000
H	1.741838000	1.750316000	0.729466000
C	-0.564994000	0.383860000	0.070298000
O	-0.853680000	1.108215000	0.988361000
O	-1.436439000	-0.402951000	-0.580489000
C	-2.788534000	-0.402276000	-0.078727000
H	-3.212976000	0.600731000	-0.134591000
H	-2.805358000	-0.745358000	0.956303000
H	-3.334650000	-1.089048000	-0.720762000
H	0.759269000	-0.053800000	-1.561811000
Cl	1.608937000	-1.200230000	0.310437000

Methyl 2-Bromopropionate (MBrP)

M06/6-311+G(d,p)			
C	-4.641238000	1.883956000	0.038386000
C	-3.435860000	0.992646000	0.157187000
H	-4.570159000	2.699644000	0.766585000
H	-5.557748000	1.322516000	0.230855000
H	-4.694983000	2.326974000	-0.958546000
C	-2.144555000	1.708871000	-0.157462000
O	-2.059379000	2.697577000	-0.830962000
O	-1.108615000	1.093418000	0.417276000
C	0.173429000	1.646680000	0.130985000
H	0.231584000	2.682021000	0.475509000
H	0.369120000	1.620189000	-0.943700000
H	0.893625000	1.027685000	0.663176000
Br	-3.555555000	-0.492987000	-1.130560000
H	-3.358177000	0.502079000	1.129270000

B3LYP/6-311+G(d,p)

C	0.792058000	2.105919000	-0.285288000
C	0.271325000	0.712359000	-0.569833000
H	0.108950000	2.840778000	-0.724334000
H	1.779645000	2.243927000	-0.726247000
H	0.844406000	2.290793000	0.787332000
C	-1.076273000	0.433523000	0.076786000
O	-1.485358000	0.976860000	1.071589000
O	-1.760900000	-0.488302000	-0.620459000
C	-3.036587000	-0.877758000	-0.072956000
H	-3.700802000	-0.015306000	-0.007381000
H	-2.903629000	-1.308430000	0.920164000
H	-3.432640000	-1.618460000	-0.763384000
Br	1.534700000	-0.667960000	0.139354000
H	0.223241000	0.485887000	-1.631900000

CH₂BrCN

M06/6-311+G(d,p)			
C	-2.607760000	1.432515000	-0.037355000
C	-1.253369000	1.928979000	-0.014431000
N	-0.178495000	2.341651000	0.003164000
Br	-2.647379000	-0.513872000	0.020536000
H	-3.115034000	1.742676000	-0.951614000
H	-3.164912000	1.796572000	0.826609000

INIZIATORI ALOGENATI
IN MeCN

CH₂BrCN

M06/6-311+G(d,p)

C	-2.613684000	1.437773000	-0.037681000
C	-1.258070000	1.929131000	-0.014566000
N	-0.177064000	2.326406000	0.003667000
Br	-2.628835000	-0.510024000	0.020938000
H	-3.119691000	1.745650000	-0.952489000
H	-3.169606000	1.799585000	0.827041000

INIZIATORI ALOGENATI
IN DMSO

CH₂BrCN

M06/6-311+G(d,p)

C	-2.613751000	1.437842000	-0.037685000
C	-1.258138000	1.929164000	-0.014569000
N	-0.177036000	2.326195000	0.003674000
Br	-2.628605000	-0.509973000	0.020943000
H	-3.119752000	1.745678000	-0.952499000
H	-3.169668000	1.799613000	0.827045000

INIZIATORI RADICALICI
IN VUOTO

Allyl radical (ALrad)

M06/6-311+G(d,p)

C	1.2191470	0.1963370	-0.0000050
C	0.0000110	-0.4467790	0.0000140
C	-1.2192100	0.1963580	-0.0000310
H	2.1545350	-0.3512910	-0.0000140
H	1.2730700	1.2819080	-0.0000220
H	0.0001100	-1.5366430	0.0000550
H	-1.2728930	1.2819250	0.0001400
H	-2.1545080	-0.3513990	-0.0000230

Ethyl α -isobutyrate radical (EtiBrad)

M06/6-311+G(d,p)

C	-2.243788000	3.113632000	-0.084827000
C	-0.817230000	2.749109000	0.218671000
H	-2.345742000	3.471135000	-1.113380000
H	-2.597601000	3.900283000	0.587529000
H	-2.890599000	2.240655000	0.039475000
O	-0.025519000	3.925899000	0.041920000
H	-0.441895000	1.962065000	-0.445779000
H	-0.693713000	2.385429000	1.245445000
C	1.299927000	3.784798000	0.273715000
O	1.795728000	2.731251000	0.615309000
C	2.033505000	5.019786000	0.069354000
C	1.365579000	6.279768000	-0.334831000

H	0.451562000	6.103133000	-0.904358000
H	2.045767000	6.906860000	-0.922153000
H	1.081585000	6.870322000	0.550242000
C	3.488838000	5.029003000	0.335828000
H	4.049048000	5.282827000	-0.575514000
H	3.837292000	4.062827000	0.702938000
H	3.743087000	5.805548000	1.071247000

Methyl 2-propionate radical (MPrad)

M06/6-311+G(d,p)

C	-2.057058000	0.578981000	0.517634000
C	-0.664321000	0.547381000	0.043460000
H	-0.038145000	1.257160000	0.600511000
H	-0.595785000	0.849007000	-1.010340000
H	-0.240830000	-0.453474000	0.150460000
C	-2.697771000	-0.606795000	1.039596000
O	-2.182928000	-1.698839000	1.137757000
O	-3.971055000	-0.353944000	1.416372000
C	-4.681007000	-1.464837000	1.943044000
H	-4.185435000	-1.856172000	2.835955000
H	-4.749476000	-2.268895000	1.204932000
H	-5.675445000	-1.097840000	2.194153000
H	-2.639875000	1.495165000	0.487605000

B3LYP/6-311+G(d,p)

C	1.210713000	-0.659255000	0.000017000
C	2.534477000	0.005898000	-0.000004000
H	3.123828000	-0.293880000	-0.876543000
H	3.123684000	-0.293558000	0.876748000
H	2.428151000	1.090755000	-0.000192000
C	-0.022954000	0.098311000	0.000063000
O	-0.105892000	1.314872000	0.000039000
O	-1.113349000	-0.718033000	0.000065000
C	-2.387070000	-0.056239000	0.000081000
H	-2.495679000	0.568760000	-0.888198000
H	-2.495569000	0.568938000	0.888247000
H	-3.129009000	-0.852097000	0.000202000
H	1.136602000	-1.740588000	0.000024000

CH₂CN

M06/6-311+G(d,p)

C	-2.600574000	1.379082000	-0.054909000
C	-1.316105000	1.873401000	-0.024594000
N	-0.228154000	2.292312000	0.001197000
H	-3.422124000	1.972879000	0.325930000
H	-2.796192000	0.394345000	-0.459943000

INIZIATORI RADICALICI
IN MeCN

CH₂BrCN

M06/6-311+G(d,p)

C	-2.602283000	1.378389000	-0.055009000
C	-1.316391000	1.872958000	-0.024759000
N	-0.229026000	2.292260000	0.001314000
H	-3.421090000	1.975113000	0.326773000
H	-2.794360000	0.393299000	-0.460638000

INIZIATORI RADICALICI

IN DMSO

CH₂BrCN

M06/6-311+G(d,p)

C	-2.602297000	1.378386000	-0.055009000
C	-1.316401000	1.872955000	-0.024759000
N	-0.229034000	2.292256000	0.001313000
H	-3.421080000	1.975136000	0.326781000
H	-2.794338000	0.393287000	-0.460646000

FRAMMENTI PER ROTTURA
OMOLITICA
DERIVANTI DAL BROMURO IN
VUOTO

Cu(I)L1

M06/6-311+G(d,p)

Cu	0.053140000	-0.075219000	-0.665172000
N	-1.638656000	-1.420277000	-0.433227000
N	0.085032000	-0.125300000	1.448486000
N	2.181927000	-0.432562000	-0.476106000
N	-0.687218000	2.026442000	-0.329270000
C	-2.157457000	-1.091664000	0.901358000
C	-1.048320000	-0.959573000	1.927006000
H	-2.874299000	-1.858628000	1.239873000
H	-2.721272000	-0.157750000	0.811498000
H	-0.658106000	-1.950838000	2.174589000
H	-1.456427000	-0.551504000	2.861166000
C	1.392313000	-0.701230000	1.844195000
C	2.499631000	-0.202945000	0.944204000
H	1.317439000	-1.790269000	1.769935000
H	1.618244000	-0.470962000	2.895837000
H	3.449289000	-0.691558000	1.213632000
H	2.659185000	0.872251000	1.081581000
C	-1.000909000	2.090711000	1.103746000
C	-0.015760000	1.279720000	1.915245000
H	-2.018123000	1.713599000	1.251774000
H	-1.003552000	3.132896000	1.463527000
H	-0.286613000	1.299311000	2.980766000
H	0.976942000	1.732278000	1.840348000
C	2.417747000	-1.838660000	-0.846370000
C	3.045721000	0.412360000	-1.316769000
C	-1.857142000	2.404323000	-1.129159000
C	0.413510000	2.935832000	-0.670320000
C	-1.139057000	-2.800938000	-0.490837000
C	-2.714633000	-1.281954000	-1.426039000
H	1.297671000	2.724084000	-0.062601000
H	0.122147000	3.984147000	-0.502088000
H	0.676872000	2.803628000	-1.722988000
H	2.870409000	1.467521000	-1.094959000
H	2.814063000	0.236250000	-2.367953000
H	4.103828000	0.178142000	-1.129561000
H	1.831908000	-2.512803000	-0.217056000
H	3.482443000	-2.090659000	-0.733847000
H	2.119594000	-1.989204000	-1.886202000
H	-0.354538000	-2.968071000	0.251696000
H	-0.722423000	-2.989604000	-1.483300000
H	-1.952891000	-3.517483000	-0.302455000

H	-3.079139000	-0.252992000	-1.445723000
H	-3.548396000	-1.955982000	-1.179855000
H	-2.329408000	-1.523204000	-2.417300000
H	-2.708010000	1.766350000	-0.876069000
H	-1.629156000	2.277081000	-2.190001000
H	-2.140207000	3.451322000	-0.941004000

Cu(I)L2

M06/6-311+G(d,p)

Cu	-0.000003000	-0.649537000	-0.394961000
N	-2.056494000	-0.539540000	0.010332000
N	-0.000004000	1.358636000	0.055870000
N	2.056491000	-0.539544000	0.010346000
C	-2.389727000	0.887786000	0.211794000
C	-1.227416000	1.629344000	0.829377000
H	-3.287585000	0.984300000	0.838832000
H	-2.644706000	1.313919000	-0.763468000
H	-1.056798000	1.290129000	1.856894000
H	-1.432219000	2.708776000	0.874543000
C	1.227293000	1.629206000	0.829596000
C	2.389675000	0.887764000	0.212017000
H	1.056522000	1.289768000	1.857013000
H	1.432077000	2.708632000	0.875008000
H	3.287481000	0.984221000	0.839137000
H	2.644715000	1.314037000	-0.763169000
C	2.214456000	-1.298637000	1.266272000
C	2.946249000	-1.107681000	-1.018910000
C	-2.214427000	-1.298456000	1.266367000
C	-2.946261000	-1.107866000	-1.018820000
H	2.760082000	-0.616647000	-1.977765000
H	2.743474000	-2.172340000	-1.131937000
H	3.995563000	-0.958306000	-0.729165000
H	1.572235000	-0.885862000	2.050853000
H	3.258181000	-1.257329000	1.607665000
H	1.930201000	-2.338825000	1.095742000
H	-1.572208000	-0.885559000	2.050886000
H	-1.930152000	-2.338664000	1.095980000
H	-3.258150000	-1.257128000	1.607765000
C	0.000154000	2.095105000	-1.221347000
H	-0.879847000	1.833199000	-1.812522000
H	0.880122000	1.832956000	-1.812466000
H	0.000296000	3.178999000	-1.041361000
H	-2.760281000	-0.616808000	-1.977698000
H	-3.995567000	-0.958667000	-0.728961000
H	-2.743271000	-2.172481000	-1.131848000

Cu(I)L3

M06/6-311+G(d,p)

N	0.000400000	-0.000153000	1.188199000
C	-0.905608000	1.078954000	1.607814000
C	-0.481183000	-1.324266000	1.608004000
C	1.387707000	0.245022000	1.608384000
C	-0.764232000	2.280941000	0.715584000
H	-0.744730000	1.342356000	2.664403000
H	-1.933718000	0.702014000	1.524622000
N	-0.453735000	2.019041000	-0.561157000
C	-0.993375000	3.569802000	1.164034000
C	-0.914955000	4.613878000	0.252354000

C	-0.605736000	4.337460000	-1.069538000
C	-0.376905000	3.021796000	-1.437775000
H	-0.127746000	2.738771000	-2.458000000
H	-0.536232000	5.125905000	-1.809630000
H	-1.091574000	5.634793000	0.574761000
H	-1.233360000	3.750717000	2.207083000
C	2.358415000	-0.478591000	0.716750000
H	1.534930000	-0.025490000	2.665177000
H	1.575235000	1.323853000	1.524681000
C	3.589480000	-0.923942000	1.165044000
C	4.454535000	-1.513886000	0.253314000
C	4.060194000	-1.644326000	-1.068397000
C	2.806081000	-1.185481000	-1.436391000
N	1.976251000	-0.617328000	-0.559840000
H	5.427241000	-1.870777000	0.575623000
H	3.866369000	-0.806026000	2.207969000
H	2.435769000	-1.260661000	-2.456303000
H	4.708223000	-2.098768000	-1.808490000
C	-1.594003000	-1.802083000	0.716873000
H	-0.788384000	-1.317006000	2.664998000
H	0.358963000	-2.026425000	1.523165000
C	-2.595268000	-2.645206000	1.165586000
N	-1.523629000	-1.401371000	-0.559603000
C	-2.431276000	-1.835255000	-1.435694000
C	-3.539461000	-3.098775000	0.254286000
C	-3.455919000	-2.691654000	-1.067339000
H	-4.174093000	-3.025067000	-1.807116000
H	-2.311646000	-1.476715000	-2.455567000
H	-4.334930000	-3.762538000	0.576868000
H	-2.631089000	-2.944260000	2.208442000
Cu	0.000511000	-0.001114000	-0.929422000

Allyl(AL)

M06/6-311+G(d,p)			
C	-1.251842000	-0.191352000	0.000021000
C	-0.056669000	0.376324000	-0.000125000
C	1.275253000	-0.285793000	0.000057000
H	-2.153239000	0.411230000	0.000043000
H	-1.371910000	-1.270334000	0.000130000
H	0.015729000	1.465602000	0.000031000
H	1.854338000	-0.000427000	0.882416000
H	1.854628000	-0.001143000	-0.882342000

Ethyl α -isobutyrate (EtiB)

M06/6-311+G(d,p)			
C	-3.167665000	0.562787000	-0.023137000
C	-2.063860000	-0.451077000	0.077323000
H	-3.170236000	1.040489000	-1.006459000
H	-3.055385000	1.340872000	0.736913000
H	-4.136154000	0.077487000	0.125065000
O	-0.822834000	0.241851000	-0.131014000
H	-2.152969000	-1.239749000	-0.677752000
H	-2.034058000	-0.940084000	1.057090000
C	0.279786000	-0.506736000	-0.095520000
O	0.289706000	-1.681203000	0.152900000
C	1.528338000	0.307184000	-0.406864000
C	1.496168000	1.704302000	0.172708000
H	0.630233000	2.270402000	-0.171300000
H	2.406970000	2.242327000	-0.104676000
H	1.456192000	1.640291000	1.267643000
C	2.772377000	-0.450974000	-0.009582000

H	3.662845000	0.103265000	-0.317557000
H	2.794765000	-1.446601000	-0.454504000
H	2.791951000	-0.566795000	1.080883000

Methyl 2-propionate (MP)

M06/6-311+G(d,p)			
C	-2.467243000	0.021582000	0.147710000
C	-1.231645000	-0.723021000	-0.276963000
H	-2.408196000	0.255053000	1.216671000
H	-3.361207000	-0.579717000	-0.029824000
H	-2.554848000	0.963751000	-0.397883000
C	0.029452000	0.089295000	-0.105995000
O	0.069434000	1.287376000	-0.068566000
O	1.095806000	-0.706933000	-0.000220000
C	2.353461000	-0.043305000	0.097764000
H	2.384962000	0.592770000	0.985697000
H	2.528727000	0.574645000	-0.786184000
H	3.103573000	-0.829263000	0.166084000
H	-1.119075000	-1.688091000	0.220632000

FRAMMENTI PER ROTTURA OMOLITICA DERIVANTI DAL CLORURO IN VUOTO

Cu(I)L1

M06/6-311+G(d,p)			
Cu	0.054113000	-0.072625000	-0.647349000
N	-1.620555000	-1.428282000	-0.430764000
N	0.085959000	-0.122956000	1.448583000
N	2.176018000	-0.418907000	-0.474388000
N	-0.700361000	2.015630000	-0.326280000
C	-2.151393000	-1.105344000	0.899528000
C	-1.045929000	-0.961512000	1.928971000
H	-2.862621000	-1.878264000	1.236108000
H	-2.722332000	-0.175931000	0.807118000
H	-0.650117000	-1.948862000	2.183219000
H	-1.457736000	-0.549404000	2.859397000
C	1.396328000	-0.697026000	1.844156000
C	2.504027000	-0.197186000	0.943978000
H	1.322086000	-1.785954000	1.767792000
H	1.619625000	-0.467529000	2.896242000
H	3.452394000	-0.690868000	1.208260000
H	2.667707000	0.876632000	1.086538000
C	-1.009227000	2.090060000	1.106814000
C	-0.018052000	1.283047000	1.916281000
H	-2.025356000	1.712344000	1.261081000
H	-1.011018000	3.133725000	1.461896000
H	-0.283946000	1.300621000	2.982818000
H	0.973161000	1.738190000	1.836114000
C	2.414172000	-1.819670000	-0.861134000
C	3.013373000	0.439917000	-1.326923000
C	-1.872139000	2.370343000	-1.133701000
C	0.393864000	2.926666000	-0.682925000
C	-1.114666000	-2.805868000	-0.491892000
C	-2.677171000	-1.283818000	-1.442703000

H	1.277780000	2.734891000	-0.068128000
H	0.093680000	3.975709000	-0.536736000
H	0.660624000	2.773911000	-1.731959000
H	2.847157000	1.490855000	-1.080173000
H	2.743930000	0.282138000	-2.372302000
H	4.076842000	0.202142000	-1.179107000
H	1.847617000	-2.503301000	-0.224288000
H	3.482836000	-2.064500000	-0.773922000
H	2.094208000	-1.962537000	-1.895565000
H	-0.338807000	-2.975901000	0.259107000
H	-0.685818000	-2.984390000	-1.481016000
H	-1.927684000	-3.527287000	-0.319463000
H	-3.055787000	-0.260221000	-1.447441000
H	-3.506385000	-1.974542000	-1.229817000
H	-2.264799000	-1.495926000	-2.429907000
H	-2.724894000	1.746102000	-0.854419000
H	-1.647414000	2.204076000	-2.190032000
H	-2.150757000	3.424171000	-0.981036000

Cu(I)L2

M06/6-311+G(d,p)

Cu	-0.000057000	-0.644390000	-0.362720000
N	-2.052687000	-0.535603000	0.010070000
N	0.000167000	1.356587000	0.052960000
N	2.052409000	-0.535803000	0.010173000
C	-2.392638000	0.890112000	0.208344000
C	-1.228953000	1.632853000	0.824326000
H	-3.289649000	0.986718000	0.836138000
H	-2.649166000	1.314744000	-0.767023000
H	-1.059143000	1.296065000	1.852897000
H	-1.430244000	2.712958000	0.865361000
C	1.228728000	1.632158000	0.825359000
C	2.392584000	0.889725000	0.209324000
H	1.058249000	1.294637000	1.853590000
H	1.430094000	2.712213000	0.867210000
H	3.289350000	0.985825000	0.837521000
H	2.649489000	1.314968000	-0.765687000
C	2.232433000	-1.301846000	1.258758000
C	2.902281000	-1.112456000	-1.047332000
C	-2.232406000	-1.300855000	1.259164000
C	-2.902990000	-1.112752000	-1.046775000
H	2.703949000	-0.605219000	-1.995460000
H	2.668068000	-2.170320000	-1.165766000
H	3.962190000	-0.991794000	-0.784332000
H	1.612148000	-0.885459000	2.059159000
H	3.284134000	-1.271481000	1.575350000
H	1.932753000	-2.337690000	1.089489000
H	-1.611711000	-0.884201000	2.059105000
H	-1.933003000	-2.336857000	1.090340000
H	-3.283975000	-1.270104000	1.576171000
C	0.001160000	2.082358000	-1.230694000
H	-0.879223000	1.816618000	-1.819350000
H	0.881356000	1.814925000	-1.818909000
H	0.002161000	3.167439000	-1.058771000
H	-2.704443000	-0.606569000	-1.995416000
H	-3.962794000	-0.991284000	-0.783750000
H	-2.669346000	-2.170863000	-1.164226000

Cu(I)L3

M06/6-311+G(d,p)

N	0.000077000	0.000050000	1.196246000
C	-0.709307000	-1.218238000	1.619301000
C	1.409888000	-0.005071000	1.619174000
C	-0.700232000	1.223685000	1.619067000
C	-1.883059000	-1.499778000	0.722022000
H	-1.014913000	-1.150545000	2.674349000
H	-0.004144000	-2.056614000	1.542322000
N	-1.731869000	-1.121461000	-0.553540000
C	-3.019251000	-2.157082000	1.159481000
C	-4.015163000	-2.444700000	0.235341000
C	-3.847055000	-2.063516000	-1.086166000
C	-2.687020000	-1.395469000	-1.442952000
H	-2.491667000	-1.064135000	-2.460392000
H	-4.602850000	-2.273001000	-1.833901000
H	-4.916675000	-2.961269000	0.548218000
H	-3.119484000	-2.442964000	2.201814000
C	-0.357605000	2.380434000	0.721075000
H	-0.488081000	1.455146000	2.673830000
H	-1.778923000	1.032053000	1.543345000
C	-0.359677000	3.693175000	1.158351000
C	-0.110794000	4.699500000	0.234243000
C	0.136390000	4.363109000	-1.087054000
C	0.135628000	3.024372000	-1.443522000
N	-0.104846000	2.060146000	-0.554219000
H	-0.108049000	5.738555000	0.546941000
H	-0.557842000	3.922907000	2.200556000
H	0.325607000	2.689572000	-2.460845000
H	0.333111000	5.122213000	-1.834885000
C	2.240733000	-0.880060000	0.721424000
H	1.504098000	-0.304511000	2.673958000
H	1.783190000	1.024965000	1.543565000
C	3.379018000	-1.533817000	1.158671000
N	1.836674000	-0.939772000	-0.553810000
C	2.551404000	-1.630540000	-1.442914000
C	4.125773000	-2.253206000	0.234909000
C	3.710495000	-2.300225000	-1.086208000
H	4.269495000	-2.850580000	-1.833751000
H	2.166115000	-1.628205000	-2.460089000
H	5.024468000	-2.774672000	0.547716000
H	3.677479000	-1.476354000	2.200722000
Cu	-0.000075000	-0.000370000	-0.911781000

Allyl(AL)

M06/6-311+G(d,p)

C	1.249013000	-0.192815000	0.000151000
C	0.056846000	0.380838000	-0.000265000
C	-1.271916000	-0.287984000	0.000184000
H	2.153465000	0.404998000	-0.000783000
H	1.362198000	-1.272316000	0.000525000
H	-0.017540000	1.469303000	-0.001423000
H	-1.851403000	-0.000794000	-0.882213000
H	-1.850378000	-0.001418000	0.883470000

Ethyl α -isobutyrate (EtiB)

M06/6-311+G(d,p)

C	-3.174706000	0.556649000	-0.056996000
C	-2.067289000	-0.447866000	0.086898000
H	-3.174911000	0.995923000	-1.058066000
H	-3.068594000	1.364064000	0.672746000

H	-4.141853000	0.073408000	0.106023000
O	-0.828012000	0.242381000	-0.141616000
H	-2.149203000	-1.265085000	-0.637926000
H	-2.039387000	-0.898976000	1.084825000
C	0.276516000	-0.499025000	-0.079697000
O	0.293774000	-1.665074000	0.203338000
C	1.523730000	0.316656000	-0.410668000
C	1.510529000	1.692672000	0.216314000
H	0.637856000	2.268136000	-0.093847000
H	2.416685000	2.235149000	-0.067414000
H	1.495016000	1.595006000	1.308741000
C	2.772309000	-0.458969000	-0.069995000
H	3.654469000	0.103486000	-0.386842000
H	2.775099000	-1.437992000	-0.551078000
H	2.822192000	-0.612270000	1.013930000

Methyl 2-propionate (MP)

M06/6-311+G(d,p)			
C	-2.468036000	0.023007000	0.138820000
C	-1.232420000	-0.728010000	-0.269061000
H	-2.416396000	0.269039000	1.204753000
H	-3.359401000	-0.582004000	-0.039240000
H	-2.548355000	0.957146000	-0.421417000
C	0.030641000	0.089791000	-0.099625000
O	0.067806000	1.287331000	-0.062213000
O	1.096238000	-0.706004000	-0.001629000
C	2.355161000	-0.043233000	0.091672000
H	2.390892000	0.590448000	0.981135000
H	2.525856000	0.576877000	-0.791549000
H	3.105039000	-0.829797000	0.154198000
H	-1.122061000	-1.681652000	0.252023000

COMPLESSI Cu(I) COORDINATI CON SOLVENTE MeCN IN VUOTO

MeCN

M06/6-311+G(d,p)			
C	-4.988655000	2.677322000	-0.000010000
C	-3.552273000	2.852612000	-0.000016000
H	-5.280580000	1.934497000	0.745734000
H	-5.329952000	2.338662000	-0.980802000
H	-5.486418000	3.620784000	0.235070000
N	-2.409422000	2.992243000	0.000024000

Cu(I)L1AN

M06/6-311+G(d,p)			
Cu	-0.340183000	-0.010905000	-0.018102000
N	0.173980000	-1.630670000	-1.456085000
N	2.110888000	0.115742000	-0.100705000
N	0.012435000	2.159422000	-0.521553000
N	0.224069000	-0.604591000	2.066178000
C	1.503137000	-2.114473000	-1.076590000
C	2.540782000	-1.006408000	-0.932550000
H	1.874521000	-2.846959000	-1.817225000
H	1.392757000	-2.660420000	-0.133531000

H	2.797954000	-0.626266000	-1.926896000
H	3.467053000	-1.459508000	-0.542343000
C	2.396872000	1.433591000	-0.663451000
C	1.405636000	2.489749000	-0.206778000
H	2.366649000	1.354675000	-1.755260000
H	3.414479000	1.779858000	-0.411656000
H	1.684632000	3.461350000	-0.652817000
H	1.477073000	2.623855000	0.879427000
C	1.651448000	-0.944937000	2.105839000
C	2.516046000	0.005884000	1.297480000
H	1.766177000	-1.964909000	1.724331000
H	2.014019000	-0.965688000	3.148969000
H	3.567488000	-0.321133000	1.381321000
H	2.476309000	1.002592000	1.749517000
C	-0.264718000	2.360282000	-1.942816000
C	-0.885072000	3.015645000	0.250981000
C	-0.572089000	-1.748286000	2.506746000
C	-0.063977000	0.527751000	2.945723000
C	0.161496000	-1.151086000	-2.836140000
C	-0.799418000	-2.713376000	-1.330692000
H	0.530794000	1.400316000	2.664044000
H	0.155642000	0.284390000	3.999085000
H	-1.121803000	0.795626000	2.862476000
H	-0.732485000	2.856227000	1.321936000
H	-1.923228000	2.770758000	0.010779000
H	-0.719258000	4.082824000	0.026912000
H	0.408624000	1.762245000	-2.560176000
H	-0.149641000	3.419701000	-2.228418000
H	-1.290206000	2.048566000	-2.162924000
H	0.891263000	-0.350479000	-2.977095000
H	-0.829591000	-0.753471000	-3.075483000
H	0.396933000	-1.962209000	-3.545991000
H	-0.847326000	-3.059845000	-0.294266000
H	-0.540641000	-3.568562000	-1.977207000
H	-1.790056000	-2.349977000	-1.617053000
H	-0.384965000	-2.609758000	1.859197000
H	-1.635779000	-1.499428000	2.452716000
H	-0.332249000	-2.035021000	3.544413000
N	-2.378459000	-0.027493000	-0.016534000
C	-3.529558000	-0.060561000	-0.004326000
C	-4.972397000	-0.101187000	0.009748000
H	-5.363971000	0.631530000	0.719154000
H	-5.366096000	0.127323000	-0.983389000
H	-5.319308000	-1.094346000	0.304254000

Cu(I)L2AN1

M06/6-311+G(d,p)			
Cu	-1.211030000	-0.133176000	-2.348699000
N	-2.936809000	-1.260857000	-1.812999000
N	-0.657747000	-0.388216000	-0.192114000
N	0.753541000	-0.870773000	-2.713756000
C	-3.032811000	-1.030258000	-0.360219000
C	-1.711945000	-1.251493000	0.353658000
H	-3.810408000	-1.677144000	0.081169000
H	-3.361386000	0.006514000	-0.215340000
H	-1.402297000	-2.296113000	0.245886000
H	-1.852855000	-1.082872000	1.432902000
C	0.675968000	-0.999989000	-0.229389000
C	1.453645000	-0.556987000	-1.455027000
H	0.563463000	-2.089043000	-0.235011000
H	1.257063000	-0.756017000	0.673873000
H	2.457143000	-1.016199000	-1.448470000

H	1.600839000	0.529884000	-1.425606000
C	0.802596000	-2.306291000	-3.003892000
C	1.383784000	-0.144255000	-3.820412000
C	-2.828014000	-2.690270000	-2.116691000
C	-4.131665000	-0.727811000	-2.474742000
H	1.339757000	0.931417000	-3.630758000
H	0.849579000	-0.355849000	-4.750467000
H	2.437623000	-0.440518000	-3.945322000
H	0.325812000	-2.882369000	-2.207470000
H	1.841961000	-2.655299000	-3.115242000
H	0.265945000	-2.507817000	-3.934828000
H	-1.937596000	-3.121498000	-1.653358000
H	-2.746419000	-2.827178000	-3.198283000
H	-3.712002000	-3.242411000	-1.758645000
C	-0.634700000	0.916231000	0.465311000
H	-1.615339000	1.394723000	0.390297000
H	0.087676000	1.574463000	-0.025730000
H	-0.365389000	0.829957000	1.530530000
H	-4.219212000	0.343527000	-2.275875000
H	-5.044768000	-1.231392000	-2.118935000
H	-4.050365000	-0.875816000	-3.554849000
N	-1.583467000	1.627309000	-3.110529000
C	-1.811303000	2.642310000	-3.602356000
C	-2.097900000	3.913966000	-4.218826000
H	-1.201995000	4.309316000	-4.703150000
H	-2.882068000	3.798820000	-4.970799000
H	-2.435433000	4.629849000	-3.465716000

Cu(I)L2AN2

M06/6-311+G(d,p)			
Cu	-1.150993000	0.401587000	-1.698410000
N	-2.982258000	-0.721923000	-1.539211000
N	-0.547661000	-1.089891000	0.071598000
N	0.770846000	-0.253184000	-2.420467000
C	-2.985647000	-1.300217000	-0.187518000
C	-1.684811000	-2.000753000	0.159553000
H	-3.829159000	-2.003615000	-0.071956000
H	-3.159869000	-0.478094000	0.518171000
H	-1.520190000	-2.837772000	-0.527367000
H	-1.776917000	-2.443863000	1.165627000
C	0.699646000	-1.692452000	-0.389104000
C	1.503850000	-0.723550000	-1.236030000
H	0.465336000	-2.588973000	-0.972698000
H	1.325086000	-2.031806000	0.453749000
H	2.457147000	-1.194016000	-1.535401000
H	1.760194000	0.160995000	-0.639050000
C	0.647848000	-1.311971000	-3.423195000
C	1.480665000	0.880603000	-3.013881000
C	-3.070981000	-1.764098000	-2.562749000
C	-4.122675000	0.183623000	-1.684665000
H	1.559278000	1.691295000	-2.283933000
H	0.924386000	1.246654000	-3.880311000
H	2.495008000	0.594970000	-3.338671000
H	0.111438000	-2.172743000	-3.016326000
H	1.638170000	-1.648639000	-3.772718000
H	0.079153000	-0.936184000	-4.277255000
H	-2.232476000	-2.459996000	-2.481569000
H	-3.028745000	-1.302905000	-3.552736000
H	-4.010326000	-2.334682000	-2.471999000
C	-0.361792000	-0.333532000	1.300384000
H	-1.279681000	0.200618000	1.562798000
H	0.424076000	0.416440000	1.171033000

H	-0.084586000	-0.987166000	2.145273000
H	-4.055926000	0.984883000	-0.943158000
H	-5.078868000	-0.348440000	-1.548326000
H	-4.108768000	0.631491000	-2.681348000
C	-2.096848000	1.649779000	-4.994883000
C	-2.475087000	2.385976000	-6.179454000
H	-1.630065000	2.973029000	-6.545934000
H	-2.790052000	1.697737000	-6.966971000
H	-3.301887000	3.063821000	-5.956118000
N	-1.795908000	1.059279000	-4.052522000
N	-1.200422000	2.237091000	-0.970755000
C	-1.218068000	3.297204000	-0.523085000
C	-1.240369000	4.626980000	0.037045000
H	-2.253481000	5.034467000	0.004463000
H	-0.906131000	4.603691000	1.076881000
H	-0.578092000	5.286668000	-0.528386000

Cu(I)L2AN3

M06/6-311+G(d,p)			
Cu	0.802391000	-0.222294000	0.002499000
N	-0.051536000	0.144640000	1.930582000
N	-0.774979000	-1.954593000	0.005266000
N	-0.049085000	0.135305000	-1.929169000
C	-0.655157000	-1.137484000	2.324138000
C	-1.531890000	-1.732839000	1.237088000
H	-1.243121000	-1.015838000	3.251358000
H	0.167005000	-1.826492000	2.557767000
H	-2.367030000	-1.059553000	1.020735000
H	-1.975323000	-2.670538000	1.612856000
C	-1.529698000	-1.739455000	-1.229091000
C	-0.651224000	-1.149058000	-2.317447000
H	-2.365657000	-1.065586000	-1.017742000
H	-1.971901000	-2.679280000	-1.600946000
H	-1.237492000	-1.032435000	-3.246399000
H	0.171788000	-1.838774000	-2.546015000
C	-1.048741000	1.206314000	-1.909834000
C	1.007695000	0.489129000	-2.876118000
C	-1.050420000	1.216277000	1.905064000
C	1.004362000	0.502128000	2.877221000
H	1.773357000	-0.292023000	-2.888249000
H	1.474420000	1.427849000	-2.566502000
H	0.608274000	0.610606000	-3.897161000
H	-1.861501000	0.974196000	-1.217832000
H	-1.476325000	1.362532000	-2.914931000
H	-0.572593000	2.133432000	-1.580539000
H	-1.862670000	0.981390000	1.213390000
H	-0.573286000	2.141447000	1.571744000
H	-1.478856000	1.377634000	2.908976000
C	-0.088057000	-3.236008000	0.009276000
H	0.554700000	-3.321778000	0.890744000
H	0.555162000	-3.326892000	-0.871351000
H	-0.797986000	-4.081355000	0.011487000
H	1.769530000	-0.279428000	2.893683000
H	0.603812000	0.628440000	3.897232000
H	1.471968000	1.439170000	2.563906000
N	1.651113000	2.330006000	-0.004331000
C	2.301876000	3.280774000	-0.004280000
C	3.114621000	4.476214000	-0.004130000
H	3.044084000	4.981486000	-0.969914000
H	2.775941000	5.163413000	0.774358000
H	4.160694000	4.224180000	0.183060000
N	2.634168000	-0.943916000	0.001853000

C	3.690345000	-1.401290000	-0.001510000
C	5.014818000	-1.974637000	-0.005985000
H	5.493564000	-1.830633000	0.965410000
H	4.961021000	-3.045850000	-0.213719000
H	5.629825000	-1.500382000	-0.774310000
N	-4.073430000	0.512278000	-0.002730000
C	-5.188729000	0.798763000	-0.005608000
C	-6.588370000	1.158489000	-0.009288000
H	-6.850807000	1.645693000	-0.950895000
H	-7.207993000	0.266765000	0.107924000
H	-6.804277000	1.845171000	0.812119000

Cu(I)L3AN

M06/6-311+G(d,p)

N	-3.222085000	0.759789000	-0.787410000
C	-4.607917000	0.479007000	-1.079987000
C	-2.863781000	2.158388000	-0.806580000
C	-2.272126000	-0.123816000	-1.421204000
C	-5.097270000	-0.771843000	-0.392436000
H	-4.810060000	0.407283000	-2.164196000
H	-5.209516000	1.321941000	-0.711371000
N	-4.605778000	-1.038974000	0.823794000
C	-6.049155000	-1.583705000	-0.994377000
C	-6.519408000	-2.695062000	-0.313963000
C	-6.015274000	-2.968359000	0.947826000
C	-5.059611000	-2.114877000	1.470626000
H	-4.629518000	-2.295807000	2.453178000
H	-6.347757000	-3.829250000	1.516364000
H	-7.263849000	-3.342710000	-0.765563000
H	-6.413615000	-1.340153000	-1.987883000
C	-1.011476000	-0.288991000	-0.608728000
H	-2.011000000	0.193810000	-2.447100000
H	-2.741435000	-1.113209000	-1.516996000
C	0.214160000	-0.471654000	-1.234875000
C	1.345430000	-0.677643000	-0.462216000
C	1.219164000	-0.684790000	0.917984000
C	-0.037130000	-0.482707000	1.462182000
N	-1.132686000	-0.289472000	0.724473000
H	2.313226000	-0.823449000	-0.930923000
H	0.272959000	-0.451522000	-2.318996000
H	-0.181511000	-0.470860000	2.540216000
H	2.075979000	-0.836104000	1.564426000
C	-3.411856000	2.908044000	0.382754000
H	-3.173725000	2.666584000	-1.737798000
H	-1.767356000	2.227690000	-0.770335000
C	-3.793246000	4.237930000	0.265669000
N	-3.476557000	2.252853000	1.548457000
C	-3.912998000	2.911353000	2.624429000
C	-4.239171000	4.915944000	1.388367000
C	-4.300468000	4.239524000	2.596571000
H	-4.648235000	4.725587000	3.500833000
H	-3.953394000	2.338856000	3.548435000
H	-4.541421000	5.955871000	1.319540000
H	-3.738084000	4.730638000	-0.700455000
Cu	-3.023329000	0.160756000	1.627037000
N	-2.863183000	-0.327838000	3.588806000
C	-2.774838000	-0.606941000	4.702151000
C	-2.663894000	-0.957037000	6.098171000
H	-3.653428000	-0.983652000	6.560313000
H	-2.200391000	-1.940516000	6.204889000
H	-2.050883000	-0.221463000	6.624115000

Cu(I)L3AN

B3LYP/6-311+G(d,p)

N	-3.220969000	0.759522000	-0.783602000
C	-4.612365000	0.461516000	-1.093466000
C	-2.880067000	2.175082000	-0.809954000
C	-2.251374000	-0.113313000	-1.430787000
C	-5.109090000	-0.798690000	-0.403083000
H	-4.800081000	0.382534000	-2.175672000
H	-5.221616000	1.297646000	-0.734525000
N	-4.623446000	-1.067898000	0.821526000
C	-6.069601000	-1.608628000	-1.008710000
C	-6.554540000	-2.719550000	-0.326961000
C	-6.055495000	-2.994580000	0.942644000
C	-5.091882000	-2.144705000	1.470854000
H	-4.670406000	-2.325843000	2.453397000
H	-6.397280000	-3.849935000	1.511670000
H	-7.301759000	-3.360329000	-0.780168000
H	-6.429820000	-1.366935000	-2.001996000
C	-0.980525000	-0.284375000	-0.613873000
H	-1.989425000	0.220784000	-2.446858000
H	-2.710637000	-1.101433000	-1.539642000
C	0.248679000	-0.475274000	-1.244747000
C	1.385242000	-0.694861000	-0.473963000
C	1.260306000	-0.707745000	0.911983000
C	0.002242000	-0.498448000	1.462693000
N	-1.099721000	-0.291756000	0.725433000
H	2.349059000	-0.846516000	-0.945546000
H	0.308659000	-0.451581000	-2.326703000
H	-0.139266000	-0.492879000	2.537770000
H	2.115790000	-0.869664000	1.555539000
C	-3.431697000	2.932744000	0.387221000
H	-3.203125000	2.673535000	-1.737221000
H	-1.788511000	2.257176000	-0.779460000
C	-3.810645000	4.269763000	0.268163000
N	-3.491867000	2.279692000	1.561039000
C	-3.922634000	2.948552000	2.641625000
C	-4.250238000	4.957959000	1.393875000
C	-4.307303000	4.283019000	2.609522000
H	-4.647107000	4.773113000	3.513168000
H	-3.958576000	2.382538000	3.565838000
H	-4.547850000	5.997470000	1.321951000
H	-3.759518000	4.760628000	-0.696840000
Cu	-3.022495000	0.157778000	1.635822000
N	-2.861035000	-0.331266000	3.603046000
C	-2.770279000	-0.608917000	4.718834000
C	-2.655921000	-0.958948000	6.125192000
H	-3.645177000	-0.982320000	6.587226000
H	-2.193825000	-1.942872000	6.230115000
H	-2.040303000	-0.222344000	6.645845000

COMPLESSI Cu(I) COORDINATI CON SOLVENTE DMSO IN VUOTO

DMSO

M06/6-311+G(d,p)

S	-0.797028000	0.647002000	-2.128459000
O	0.230134000	-0.386497000	-1.776294000
C	-2.153895000	-0.247787000	-2.949009000
H	-1.772066000	-0.600906000	-3.907929000
H	-2.428496000	-1.101717000	-2.323814000
H	-3.004031000	0.420784000	-3.106934000
C	-1.721695000	0.983254000	-0.596247000
H	-2.581991000	1.623107000	-0.808564000
H	-2.031806000	0.026834000	-0.166673000
H	-1.037891000	1.489421000	0.086565000

Cu(I)L1DMSO

M06/6-311+G(d,p)

Cu	0.134551000	0.034263000	0.002236000
N	0.350602000	-1.421443000	-1.617279000
N	2.508246000	0.016243000	-0.198735000
N	0.484346000	2.186792000	-0.256227000
N	0.676949000	-0.819847000	1.974563000
C	1.660901000	-2.036597000	-1.370268000
C	2.793157000	-1.031151000	-1.175293000
H	1.930951000	-2.709789000	-2.205086000
H	1.559291000	-2.670554000	-0.483432000
H	3.024770000	-0.560498000	-2.136906000
H	3.698063000	-1.597540000	-0.899499000
C	2.822615000	1.375136000	-0.634613000
C	1.912149000	2.420183000	-0.008091000
H	2.725827000	1.415124000	-1.724861000
H	3.867791000	1.651812000	-0.411498000
H	2.211731000	3.420104000	-0.370078000
H	2.058792000	2.434495000	1.078411000
C	2.077950000	-1.250857000	1.908061000
C	2.970996000	-0.276437000	1.154621000
H	2.107528000	-2.230984000	1.419981000
H	2.487137000	-1.402622000	2.922883000
H	3.997853000	-0.682536000	1.144266000
H	3.026630000	0.665345000	1.710998000
C	0.118872000	2.567895000	-1.618855000
C	-0.321572000	2.975320000	0.675522000
C	-0.190304000	-1.946048000	2.311273000
C	0.496941000	0.218282000	2.989072000
C	0.303706000	-0.815108000	-2.947298000
C	-0.690980000	-2.443729000	-1.536828000
H	1.156594000	1.067972000	2.795583000
H	0.719588000	-0.166839000	3.998915000
H	-0.537547000	0.571826000	2.964394000
H	-0.065813000	2.717005000	1.705648000
H	-1.379435000	2.744543000	0.526193000
H	-0.160743000	4.056944000	0.531642000
H	0.715707000	2.021300000	-2.352065000
H	0.263565000	3.648903000	-1.787094000
H	-0.934952000	2.326359000	-1.793735000
H	1.081003000	-0.055365000	-3.055152000
H	-0.666848000	-0.332432000	-3.096524000
H	0.446886000	-1.571272000	-3.737940000
H	-0.724267000	-2.870469000	-0.530067000
H	-0.519478000	-3.257846000	-2.261275000
H	-1.663524000	-1.992510000	-1.758838000
H	-0.062707000	-2.751596000	1.581709000
H	-1.232756000	-1.614477000	2.289377000

H	0.036421000	-2.350074000	3.312565000
O	-1.998910000	0.220254000	0.495330000
S	-3.217598000	-0.053914000	-0.380096000
C	-4.138665000	-1.333892000	0.503994000
H	-5.108194000	-1.491657000	0.025400000
H	-3.545971000	-2.249670000	0.453153000
H	-4.255427000	-1.016243000	1.543576000
C	-4.344883000	1.317806000	-0.039717000
H	-3.910231000	2.214502000	-0.485317000
H	-5.319104000	1.115432000	-0.491309000
H	-4.424552000	1.433233000	1.044305000

Cu(I)L2DMSO1

M06/6-311+G(d,p)

Cu	-1.163305000	-0.269103000	-2.553723000
N	-2.969094000	-1.113830000	-2.033604000
N	-0.720512000	-0.250533000	-0.316617000
N	0.821697000	-0.867554000	-2.773567000
C	-3.103081000	-0.813226000	-0.591645000
C	-1.824237000	-1.063243000	0.191864000
H	-3.930329000	-1.401529000	-0.159740000
H	-3.384782000	0.243627000	-0.505727000
H	-1.545046000	-2.119950000	0.122250000
H	-2.020998000	-0.867054000	1.258816000
C	0.603794000	-0.874714000	-0.283979000
C	1.435695000	-0.471986000	-1.490854000
H	0.479476000	-1.962720000	-0.261427000
H	1.154662000	-0.609200000	0.633068000
H	2.449065000	-0.900603000	-1.407251000
H	1.550792000	0.618345000	-1.509604000
C	0.963149000	-2.309417000	-2.999454000
C	1.474209000	-0.146163000	-3.873490000
C	-2.952666000	-2.565065000	-2.264240000
C	-4.107154000	-0.539912000	-2.760174000
H	1.316119000	0.927456000	-3.752962000
H	1.030886000	-0.455449000	-4.823562000
H	2.554099000	-0.362228000	-3.902387000
H	0.486636000	-2.878319000	-2.197441000
H	2.024798000	-2.600626000	-3.053996000
H	0.477424000	-2.579699000	-3.940741000
H	-2.118395000	-3.030928000	-1.735734000
H	-2.828957000	-2.762347000	-3.332067000
H	-3.891845000	-3.029483000	-1.922852000
C	-0.710062000	1.087668000	0.255585000
H	-1.679311000	1.573649000	0.106005000
H	0.042445000	1.706317000	-0.241158000
H	-0.494624000	1.068531000	1.336937000
H	-4.125599000	0.546301000	-2.626071000
H	-5.062556000	-0.953671000	-2.399427000
H	-4.012356000	-0.766106000	-3.825715000
O	-0.974105000	1.749103000	-3.106592000
S	-2.148374000	2.732449000	-3.124184000
C	-2.664010000	2.803324000	-4.853556000
H	-1.782899000	2.995685000	-5.470589000
H	-3.091140000	1.829577000	-5.101476000
H	-3.417465000	3.584507000	-4.979873000
C	-1.362667000	4.353746000	-3.040812000
H	-0.935753000	4.457461000	-2.042226000
H	-0.574259000	4.390052000	-3.796527000
H	-2.112186000	5.130620000	-3.209388000

Cu(I)L2DMSO2

M06/6-311+G(d,p)

Cu	0.160899000	-0.472838000	0.025330000
N	0.435050000	-0.885245000	2.058852000
N	2.724598000	-0.397075000	0.170207000
N	0.664812000	-1.197824000	-1.872743000
C	1.804933000	-0.527830000	2.454837000
C	2.859510000	-1.021688000	1.480657000
H	2.020476000	-0.915698000	3.466350000
H	1.853956000	0.567217000	2.517139000
H	2.776929000	-2.107763000	1.367542000
H	3.856200000	-0.837311000	1.917334000
C	2.995107000	-1.256950000	-0.974657000
C	2.085566000	-0.938161000	-2.148042000
H	2.853568000	-2.300828000	-0.674743000
H	4.044169000	-1.174955000	-1.308830000
H	2.408946000	-1.506020000	-3.038280000
H	2.182567000	0.125334000	-2.403532000
C	0.374712000	-2.636033000	-1.901553000
C	-0.160625000	-0.529146000	-2.880196000
C	0.170951000	-2.313044000	2.272706000
C	-0.524386000	-0.111123000	2.846715000
H	-0.024604000	0.554336000	-2.813148000
H	-1.214214000	-0.750791000	-2.694533000
H	0.096289000	-0.866040000	-3.898281000
H	1.002528000	-3.169744000	-1.184248000
H	0.551370000	-3.056129000	-2.905843000
H	-0.667969000	-2.795289000	-1.616315000
H	0.876031000	-2.924991000	1.705202000
H	-0.836620000	-2.544327000	1.919175000
H	0.255596000	-2.575971000	3.340567000
C	3.446159000	0.858100000	0.093708000
H	3.120749000	1.538980000	0.886801000
H	3.256467000	1.353975000	-0.864603000
H	4.538004000	0.717338000	0.186965000
H	-0.393799000	0.957743000	2.648136000
H	-0.396055000	-0.292504000	3.926839000
H	-1.537106000	-0.398172000	2.554078000
O	-0.574372000	1.603827000	-0.171135000
S	0.364768000	2.778659000	0.094370000
C	-0.741027000	4.149106000	0.500356000
H	-1.515663000	4.205795000	-0.268952000
H	-1.186319000	3.926085000	1.472040000
H	-0.170965000	5.079532000	0.558826000
C	0.856634000	3.361172000	-1.545478000
H	1.484185000	2.582802000	-1.985803000
H	-0.044896000	3.503661000	-2.147290000
H	1.425580000	4.289651000	-1.453895000
C	-3.606993000	0.834363000	0.706840000
H	-4.491507000	1.388140000	0.382249000
H	-2.738835000	1.492869000	0.769483000
H	-3.789483000	0.329369000	1.659400000
H	-4.637832000	-1.795634000	0.745865000
C	-4.632349000	-1.460725000	-0.294437000
H	-5.539067000	-0.900090000	-0.535118000
H	-4.534550000	-2.316493000	-0.963307000
S	-3.184346000	-0.404079000	-0.541482000
O	-2.022795000	-1.197862000	0.044761000

Cu(I)L2DMSO3

M06/6-311+G(d,p)

Cu	0.058689000	-0.320174000	-0.012798000
N	-0.177167000	-0.908300000	2.176667000
N	0.590191000	-2.646518000	-0.190463000
N	-0.317224000	-0.524446000	-2.136358000
C	0.384709000	-2.262138000	2.212107000
C	-0.070973000	-3.098093000	1.035604000
H	0.130512000	-2.759193000	3.165010000
H	1.478338000	-2.174485000	2.189866000
H	-1.153000000	-2.981169000	0.910042000
H	0.121362000	-4.168647000	1.227989000
C	-0.174733000	-2.889745000	-1.418336000
C	0.183306000	-1.863570000	-2.478713000
H	-1.242393000	-2.813712000	-1.181985000
H	-0.001514000	-3.908520000	-1.807790000
H	-0.187225000	-2.178444000	-3.469785000
H	1.275301000	-1.798739000	-2.559607000
C	-1.705299000	-0.363156000	-2.554061000
C	0.481154000	0.508515000	-2.794667000
C	-1.524671000	-0.909998000	2.738193000
C	0.648374000	0.003629000	2.962443000
H	1.513881000	0.463065000	-2.432997000
H	0.072797000	1.489888000	-2.532933000
H	0.468102000	0.394684000	-3.892310000
H	-2.337431000	-1.172655000	-2.187670000
H	-1.777771000	-0.327584000	-3.654481000
H	-2.075233000	0.576765000	-2.133167000
H	-2.168614000	-1.600450000	2.196027000
H	-1.959145000	0.084086000	2.625377000
H	-1.490164000	-1.193882000	3.804460000
C	1.927395000	-3.213161000	-0.293824000
H	2.530257000	-2.953902000	0.582422000
H	2.450059000	-2.824294000	-1.172665000
H	1.895019000	-4.314477000	-0.370599000
H	1.626328000	0.119730000	2.486818000
H	0.778758000	-0.350045000	4.000662000
H	0.168567000	0.988202000	2.995524000
O	-0.440446000	1.864550000	0.154041000
S	0.340068000	3.035035000	0.740475000
C	-0.761704000	4.461895000	0.565926000
H	-1.027143000	4.522585000	-0.492689000
H	-1.650133000	4.275123000	1.169896000
H	-0.271356000	5.379369000	0.904050000
C	1.458724000	3.603806000	-0.570348000
H	2.283995000	2.893966000	-0.625350000
H	0.874536000	3.573934000	-1.496070000
H	1.809128000	4.615261000	-0.352542000
C	-4.303699000	1.713374000	-0.482160000
H	-4.700360000	2.032804000	-1.475618000
H	-3.324144000	2.156067000	-0.290553000
H	-4.996721000	1.965984000	0.318954000
H	-5.269222000	0.035093000	1.529451000
C	-5.255398000	-0.625695000	0.659413000
H	-6.225068000	-0.616218000	0.151301000
H	-5.003760000	-1.639365000	0.968364000
S	-3.946928000	-0.108591000	-0.496978000
O	-2.642184000	-0.297002000	0.268227000
O	2.282464000	0.515917000	0.051178000
S	3.624134000	-0.154247000	-0.236877000
C	4.568961000	1.049236000	-1.212948000

H	4.792622000	1.919007000	-0.590456000
H	5.489303000	0.594488000	-1.589341000
H	3.930332000	1.330429000	-2.053729000
C	4.586001000	0.039881000	1.284615000
H	4.424161000	1.071309000	1.611370000
H	4.202046000	-0.657132000	2.032767000
H	5.644485000	-0.160578000	1.101261000

Cu(I)L3DMSO

M06/6-311+G(d,p)

N	-1.970999000	0.424496000	-0.864715000
C	-2.714314000	1.006257000	0.232260000
C	-1.586609000	1.333466000	-1.918944000
C	-2.434752000	-0.869400000	-1.308676000
C	-2.434891000	0.309488000	1.544250000
H	-3.803126000	1.025448000	0.047979000
H	-2.401239000	2.054968000	0.333466000
N	-1.180439000	-0.107788000	1.758759000
C	-3.432519000	0.142936000	2.493644000
C	-3.119699000	-0.459737000	3.702762000
C	-1.820517000	-0.889075000	3.922255000
C	-0.885058000	-0.696193000	2.919259000
H	0.146247000	-1.025042000	3.027195000
H	-1.534344000	-1.373018000	4.849072000
H	-3.884160000	-0.599904000	4.460166000
H	-4.441927000	0.483319000	2.282585000
C	-1.316690000	-1.784093000	-1.754161000
H	-3.193018000	-0.797741000	-2.108789000
H	-2.934714000	-1.357497000	-0.460057000
C	-1.543797000	-2.748673000	-2.726564000
C	-0.532041000	-3.640114000	-3.044544000
C	0.680353000	-3.541133000	-2.379193000
C	0.831279000	-2.540605000	-1.435055000
N	-0.137106000	-1.673281000	-1.131852000
H	-0.688499000	-4.403063000	-3.800234000
H	-2.509390000	-2.798781000	-3.221086000
H	1.755018000	-2.420325000	-0.873025000
H	1.496713000	-4.223119000	-2.588274000
C	-0.526221000	2.315152000	-1.481874000
H	-2.443910000	1.887630000	-2.342495000
H	-1.170924000	0.733171000	-2.741221000
C	-0.541097000	3.622170000	-1.949173000
N	0.433473000	1.869187000	-0.655965000
C	1.391787000	2.723333000	-0.282147000
C	0.464616000	4.495149000	-1.567164000
C	1.453925000	4.036682000	-0.711958000
H	2.254997000	4.683300000	-0.372814000
H	2.139576000	2.333985000	0.406611000
H	0.469335000	5.520308000	-1.922618000
H	-1.342017000	3.946402000	-2.606710000
Cu	0.181965000	-0.032572000	0.160017000
O	1.962718000	-0.868112000	1.159135000
S	3.284742000	-0.109159000	1.216623000
C	4.030214000	-0.335597000	-0.417340000
H	5.009177000	0.149355000	-0.443963000
H	4.118521000	-1.405509000	-0.623783000
H	3.357524000	0.134706000	-1.138888000
C	4.405367000	-1.195172000	2.127419000
H	4.322988000	-2.199498000	1.704335000
H	5.425725000	-0.812015000	2.048974000
H	4.086323000	-1.198402000	3.170094000

COMPLESSI Cu(II) CON SOLO LEGANTE IN VUOTO

Cu(II)L1

M06/6-311+G(d,p)

Cu	-1.258607000	0.674736000	-1.284136000
N	-3.081847000	-0.203708000	-1.040001000
N	-0.660165000	-0.331917000	0.412959000
N	0.587123000	0.355336000	-2.030229000
N	-1.266185000	2.562774000	-0.183742000
C	-3.080387000	-0.825556000	0.316020000
C	-1.707274000	-1.346416000	0.686772000
H	-3.817591000	-1.639867000	0.348542000
H	-3.420627000	-0.071323000	1.030024000
H	-1.466710000	-2.238452000	0.100738000
H	-1.691233000	-1.650233000	1.741644000
C	0.670069000	-0.916228000	0.101208000
C	1.427492000	-0.019709000	-0.857461000
H	0.511000000	-1.904947000	-0.337471000
H	1.254481000	-1.072034000	1.016933000
H	2.346030000	-0.514723000	-1.202326000
H	1.737323000	0.907860000	-0.366442000
C	-1.468931000	1.969524000	1.155977000
C	-0.579750000	0.757163000	1.430513000
H	-2.526745000	1.711250000	1.252407000
H	-1.266097000	2.718585000	1.936764000
H	-0.834904000	0.347595000	2.416391000
H	0.464647000	1.076006000	1.492903000
C	0.433879000	-0.796964000	-2.953702000
C	1.223186000	1.457280000	-2.785363000
C	-2.374988000	3.488232000	-0.499971000
C	-0.025843000	3.362295000	-0.193771000
C	-3.062402000	-1.252975000	-2.091680000
C	-4.318187000	0.587596000	-1.221424000
H	0.845061000	2.756712000	0.063851000
H	-0.098336000	4.179278000	0.537178000
H	0.121355000	3.805042000	-1.180853000
H	1.387239000	2.317167000	-2.137943000
H	0.584392000	1.745559000	-3.623605000
H	2.191108000	1.127120000	-3.183177000
H	0.002654000	-1.659794000	-2.442361000
H	1.413929000	-1.086637000	-3.354479000
H	-0.209441000	-0.514864000	-3.791580000
H	-2.199509000	-1.911889000	-1.975405000
H	-3.030433000	-0.784723000	-3.079806000
H	-3.972775000	-1.863321000	-2.030964000
H	-4.430913000	1.308308000	-0.410898000
H	-5.191467000	-0.076808000	-1.210836000
H	-4.289615000	1.111254000	-2.180252000
H	-3.329582000	2.963382000	-0.501234000
H	-2.212908000	3.929455000	-1.485602000
H	-2.423660000	4.298858000	0.239402000

Cu(II)L2

M06/6-311+G(d,p)

Cu	-1.050860000	-0.360758000	-1.789414000
N	-2.924333000	-0.778734000	-1.410503000
N	-0.535310000	-0.988692000	0.053422000
N	0.830987000	-0.378429000	-2.324685000
C	-2.968580000	-1.252410000	0.010238000
C	-1.656342000	-1.905360000	0.393536000
H	-3.805877000	-1.948576000	0.141787000
H	-3.176914000	-0.386259000	0.644476000
H	-1.502155000	-2.841719000	-0.153569000
H	-1.636958000	-2.146313000	1.464486000
C	0.775025000	-1.646188000	-0.198350000
C	1.609809000	-0.764369000	-1.104309000
H	0.578835000	-2.619894000	-0.660163000
H	1.293200000	-1.833974000	0.751175000
H	2.535092000	-1.272649000	-1.401835000
H	1.906603000	0.155626000	-0.593035000
C	0.928020000	-1.433914000	-3.369015000
C	1.328095000	0.908649000	-2.871013000
C	-3.273301000	-1.881761000	-2.346260000
C	-3.860599000	0.355551000	-1.607896000
H	1.192337000	1.704855000	-2.134675000
H	0.783565000	1.157079000	-3.784963000
H	2.394940000	0.823432000	-3.112325000
H	0.598000000	-2.399659000	-2.974699000
H	1.967512000	-1.529663000	-3.706745000
H	0.309889000	-1.162618000	-4.229523000
H	-2.615195000	-2.742175000	-2.192490000
H	-3.182065000	-1.534849000	-3.379454000
H	-4.310171000	-2.198843000	-2.178528000
C	-0.427893000	0.147719000	0.992264000
H	-1.380574000	0.674146000	1.072350000
H	0.330698000	0.856554000	0.655760000
H	-0.146308000	-0.227138000	1.984824000
H	-3.566446000	1.197585000	-0.976214000
H	-4.879463000	0.048004000	-1.341471000
H	-3.853004000	0.662835000	-2.656254000

Cu(II)L3

M06/6-311+G(d,p)

N	-3.222494000	0.768047000	-0.819513000
C	-4.629432000	0.473930000	-1.179926000
C	-2.886691000	2.209700000	-0.889780000
C	-2.242931000	-0.098829000	-1.515983000
C	-5.113370000	-0.771664000	-0.490741000
H	-4.723393000	0.397478000	-2.271823000
H	-5.239436000	1.328430000	-0.860056000
N	-4.571587000	-1.020587000	0.717996000
C	-6.091982000	-1.581766000	-1.032994000
C	-6.539825000	-2.672560000	-0.298181000
C	-5.985837000	-2.924717000	0.947076000
C	-4.997256000	-2.080047000	1.417985000
H	-4.529757000	-2.251649000	2.382910000
H	-6.306659000	-3.766976000	1.548587000
H	-7.310906000	-3.321928000	-0.699319000
H	-6.502713000	-1.361137000	-2.013029000
C	-0.991248000	-0.261718000	-0.699001000
H	-2.028168000	0.311708000	-2.512100000
H	-2.713255000	-1.079545000	-1.662930000
C	0.242206000	-0.491310000	-1.276802000
C	1.337682000	-0.708113000	-0.450193000
C	1.166667000	-0.674818000	0.924872000
C	-0.094882000	-0.421557000	1.431695000

N	-1.155616000	-0.224430000	0.638200000
H	2.316671000	-0.895507000	-0.878712000
H	0.345213000	-0.506156000	-2.357079000
H	-0.266853000	-0.374462000	2.502807000
H	1.997129000	-0.836132000	1.601977000
C	-3.436548000	2.949396000	0.298222000
H	-3.254174000	2.629403000	-1.836208000
H	-1.792562000	2.295577000	-0.899138000
C	-3.789120000	4.283617000	0.238047000
N	-3.513456000	2.243219000	1.443562000
C	-3.937428000	2.852405000	2.558312000
C	-4.216597000	4.915141000	1.399441000
C	-4.289945000	4.189506000	2.578117000
H	-4.621135000	4.645931000	3.503394000
H	-3.993911000	2.247226000	3.458126000
H	-4.494991000	5.963614000	1.380250000
H	-3.725645000	4.823632000	-0.701205000
Cu	-3.066221000	0.289748000	1.102277000

COMPLESSI Cu(II) COORDINATI CON SOLVENTE MeCN IN VUOTO

Cu(II)L1MeCN

M06/6-311+G(d,p)

Cu	-0.122982000	0.046742000	-0.057261000
N	0.065935000	-1.539354000	-1.495791000
N	1.925897000	0.088680000	-0.094711000
N	0.000837000	2.164181000	-0.369196000
N	0.131623000	-0.755498000	1.992235000
C	1.384947000	-2.110848000	-1.160652000
C	2.423863000	-1.027313000	-0.957929000
H	1.720425000	-2.798577000	-1.952460000
H	1.261104000	-2.713781000	-0.255493000
H	2.717257000	-0.602765000	-1.921497000
H	3.333915000	-1.458878000	-0.525326000
C	2.329732000	1.417536000	-0.634591000
C	1.419468000	2.502996000	-0.113992000
H	2.274552000	1.369626000	-1.725843000
H	3.377188000	1.628397000	-0.380230000
H	1.674702000	3.467150000	-0.577383000
H	1.542624000	2.638829000	0.965659000
C	1.572409000	-1.071706000	2.073473000
C	2.383942000	-0.048505000	1.318066000
H	1.731018000	-2.072691000	1.659951000
H	1.905134000	-1.114241000	3.121473000
H	3.451093000	-0.305107000	1.331706000
H	2.293681000	0.928951000	1.799410000
C	-0.357697000	2.449757000	-1.772635000
C	-0.862482000	2.982052000	0.501373000
C	-0.659089000	-1.952370000	2.316483000
C	-0.219536000	0.298654000	2.959837000
C	0.054651000	-0.996678000	-2.866361000
C	-0.958358000	-2.594008000	-1.413736000
H	0.397211000	1.188619000	2.811139000
H	-0.071277000	-0.052642000	3.990748000
H	-1.269648000	0.576909000	2.835964000
H	-0.661438000	2.762461000	1.551912000
H	-1.911343000	2.770858000	0.286538000
H	-0.682533000	4.050960000	0.323296000

H	0.300909000	1.919007000	-2.462752000
H	-0.280591000	3.526505000	-1.975943000
H	-1.386294000	2.132505000	-1.960429000
H	0.835586000	-0.245069000	-3.000710000
H	-0.914663000	-0.531941000	-3.066297000
H	0.217282000	-1.797673000	-3.601098000
H	-1.039595000	-2.969313000	-0.391315000
H	-0.704494000	-3.429796000	-2.080000000
H	-1.925116000	-2.192304000	-1.722321000
H	-0.407837000	-2.770670000	1.637240000
H	-1.724843000	-1.728827000	2.227427000
H	-0.460705000	-2.286506000	3.344668000
N	-2.120896000	0.034497000	-0.040075000
C	-3.270417000	0.004908000	-0.020055000
C	-4.708429000	-0.032291000	0.003491000
H	-5.085349000	0.567573000	0.836171000
H	-5.108683000	0.368556000	-0.931624000
H	-5.054603000	-1.062281000	0.124139000

Cu(II)L2MeCN

M06/6-311+G(d,p)

Cu	-1.114290000	-0.160554000	-1.965850000
N	-3.025064000	-0.762031000	-1.473078000
N	-0.593033000	-0.813763000	-0.130659000
N	0.880896000	-0.374268000	-2.444496000
C	-3.008342000	-1.153158000	-0.037860000
C	-1.664000000	-1.730824000	0.331039000
H	-3.813509000	-1.871668000	0.165068000
H	-3.228931000	-0.260712000	0.555398000
H	-1.506904000	-2.700309000	-0.153105000
H	-1.587808000	-1.894727000	1.414076000
C	0.719344000	-1.493356000	-0.261019000
C	1.605068000	-0.694096000	-1.184998000
H	0.539036000	-2.496801000	-0.660442000
H	1.186350000	-1.617513000	0.724944000
H	2.530196000	-1.240334000	-1.411946000
H	1.905429000	0.250594000	-0.721932000
C	0.896781000	-1.529113000	-3.370330000
C	1.518330000	0.787564000	-3.094541000
C	-3.255103000	-1.940596000	-2.338619000
C	-4.093891000	0.230868000	-1.697816000
H	1.402911000	1.676230000	-2.468134000
H	1.059158000	0.966497000	-4.067338000
H	2.588024000	0.593726000	-3.245269000
H	0.471373000	-2.416595000	-2.892707000
H	1.926085000	-1.758175000	-3.675767000
H	0.312430000	-1.293506000	-4.263564000
H	-2.500861000	-2.711371000	-2.154925000
H	-3.207060000	-1.641607000	-3.388921000
H	-4.246170000	-2.369897000	-2.141865000
C	-0.494800000	0.378660000	0.742898000
H	-1.451543000	0.903432000	0.783908000
H	0.256428000	1.072812000	0.360508000
H	-0.212840000	0.076845000	1.759530000
H	-3.867383000	1.153042000	-1.155847000
H	-5.054515000	-0.164429000	-1.343584000
H	-4.181042000	0.447436000	-2.763036000
N	-1.617896000	0.882530000	-3.574230000
C	-1.906115000	1.547748000	-4.467495000
C	-2.266147000	2.376235000	-5.584384000
H	-1.469846000	3.098070000	-5.786225000

H	-2.420164000	1.757605000	-6.473031000
H	-3.189109000	2.919882000	-5.364236000

Cu(II)L3MeCN

M06/6-311+G(d,p)

N	-3.208264000	0.721441000	-0.627477000
C	-4.611527000	0.471299000	-1.018530000
C	-2.848810000	2.150195000	-0.745829000
C	-2.266841000	-0.147026000	-1.365032000
C	-5.117330000	-0.790099000	-0.382103000
H	-4.702912000	0.439513000	-2.113287000
H	-5.214522000	1.319181000	-0.668830000
N	-4.581534000	-1.086529000	0.813614000
C	-6.098104000	-1.574114000	-0.962126000
C	-6.549553000	-2.693343000	-0.276544000
C	-5.998349000	-2.997698000	0.958843000
C	-5.012691000	-2.170716000	1.465763000
H	-4.544745000	-2.378921000	2.423280000
H	-6.320060000	-3.866222000	1.521229000
H	-7.319544000	-3.324996000	-0.706916000
H	-6.503209000	-1.310919000	-1.933979000
C	-0.985474000	-0.302921000	-0.599616000
H	-2.091724000	0.250519000	-2.374566000
H	-2.738717000	-1.130992000	-1.483178000
C	0.228284000	-0.533454000	-1.221446000
C	1.355171000	-0.725746000	-0.434304000
C	1.233711000	-0.669720000	0.945827000
C	-0.012806000	-0.422178000	1.491134000
N	-1.102578000	-0.245904000	0.737405000
H	2.319696000	-0.910670000	-0.895370000
H	0.289242000	-0.564272000	-2.304599000
H	-0.150865000	-0.357123000	2.566250000
H	2.091331000	-0.808483000	1.593397000
C	-3.414736000	2.931506000	0.403573000
H	-3.184283000	2.549341000	-1.713298000
H	-1.753809000	2.224199000	-0.728486000
C	-3.754591000	4.268040000	0.297904000
N	-3.530678000	2.255018000	1.558378000
C	-3.984444000	2.894624000	2.640893000
C	-4.216068000	4.930261000	1.427004000
C	-4.333113000	4.232718000	2.619618000
H	-4.695362000	4.713309000	3.520688000
H	-4.072555000	2.307334000	3.550008000
H	-4.487885000	5.979226000	1.373389000
H	-3.657182000	4.782260000	-0.652872000
Cu	-3.046311000	0.230938000	1.345886000
N	-2.888528000	-0.248333000	3.271061000
C	-2.797780000	-0.525777000	4.382449000
C	-2.683992000	-0.873203000	5.773862000
H	-3.677853000	-0.947122000	6.222933000
H	-2.174749000	-1.834794000	5.878326000
H	-2.110707000	-0.108371000	6.304206000

COMPLESSI Cu(II) COORDINATI CON SOLVENTE DMSO IN VUOTO

Cu(II)L1DMSO

M06/6-311+G(d,p)

Cu	0.221577000	0.056206000	-0.000286000
N	0.228846000	-1.405604000	-1.603278000
N	2.267268000	0.060125000	-0.241854000
N	0.381365000	2.186632000	-0.185122000
N	0.656396000	-0.902476000	1.922981000
C	1.550674000	-2.034536000	-1.405037000
C	2.644788000	-1.004054000	-1.218895000
H	1.799776000	-2.682294000	-2.260316000
H	1.474293000	-2.688005000	-0.530241000
H	2.874947000	-0.523769000	-2.173589000
H	3.568373000	-1.500500000	-0.898737000
C	2.651155000	1.412379000	-0.732409000
C	1.825622000	2.481982000	-0.058152000
H	2.487823000	1.436686000	-1.813788000
H	3.723605000	1.586994000	-0.571298000
H	2.060182000	3.467657000	-0.486278000
H	2.061770000	2.547225000	1.008975000
C	2.090576000	-1.245797000	1.862264000
C	2.853811000	-0.184617000	1.106226000
H	2.194250000	-2.219480000	1.372606000
H	2.510504000	-1.362068000	2.872617000
H	3.911596000	-0.459287000	1.002229000
H	2.829834000	0.757045000	1.661314000
C	-0.112588000	2.579299000	-1.516116000
C	-0.370782000	2.939864000	0.832450000
C	-0.144196000	-2.098335000	2.216024000
C	0.402893000	0.086343000	2.985366000
C	0.142696000	-0.777574000	-2.933706000
C	-0.804310000	-2.449286000	-1.522781000
H	1.033884000	0.969162000	2.853774000
H	0.616120000	-0.342702000	3.974658000
H	-0.644579000	0.394688000	2.949591000
H	-0.028988000	2.668267000	1.833060000
H	-1.432126000	2.699702000	0.756283000
H	-0.233155000	4.020672000	0.691206000
H	0.464709000	2.097611000	-2.307855000
H	-0.046465000	3.667984000	-1.649727000
H	-1.158887000	2.280046000	-1.623818000
H	0.921871000	-0.023713000	-3.064615000
H	-0.830825000	-0.293524000	-3.048986000
H	0.254476000	-1.530231000	-3.727222000
H	-0.838279000	-2.873117000	-0.516230000
H	-0.600057000	-3.256480000	-2.240296000
H	-1.779283000	-2.023641000	-1.773155000
H	0.041723000	-2.874253000	1.468495000
H	-1.203910000	-1.832209000	2.205819000
H	0.107511000	-2.508153000	3.204484000
O	-1.697302000	0.148374000	0.464422000
S	-2.991881000	-0.057318000	-0.374556000
C	-3.899494000	-1.302780000	0.554492000
H	-4.900914000	-1.397893000	0.126658000
H	-3.366681000	-2.249974000	0.455077000
H	-3.947689000	-0.989140000	1.600467000
C	-4.003990000	1.369550000	0.049507000
H	-3.583606000	2.247746000	-0.443075000
H	-5.017102000	1.196154000	-0.322906000
H	-4.000164000	1.487544000	1.136150000

Cu(II)L2DMSO

M06/6-311+G(d,p)

Cu	-1.095141000	0.038311000	-1.955442000
N	-3.037460000	-0.441468000	-1.454588000
N	-0.580653000	-0.795972000	-0.186845000
N	0.880473000	-0.255188000	-2.484755000
C	-3.011414000	-0.929830000	-0.048503000
C	-1.715253000	-1.648690000	0.236763000
H	-3.873160000	-1.584840000	0.136564000
H	-3.130364000	-0.063038000	0.608672000
H	-1.657197000	-2.588941000	-0.321571000
H	-1.632716000	-1.901348000	1.302230000
C	0.657396000	-1.575672000	-0.425475000
C	1.596609000	-0.767487000	-1.287512000
H	0.373393000	-2.508486000	-0.924638000
H	1.130177000	-1.848876000	0.527346000
H	2.463136000	-1.368654000	-1.592849000
H	1.992365000	0.091290000	-0.737727000
C	0.815522000	-1.291396000	-3.536711000
C	1.577921000	0.934728000	-3.008740000
C	-3.406725000	-1.538288000	-2.377235000
C	-4.025434000	0.648179000	-1.563009000
H	1.549364000	1.737248000	-2.267015000
H	1.082959000	1.275666000	-3.917544000
H	2.624145000	0.687982000	-3.231437000
H	0.331234000	-2.198039000	-3.160810000
H	1.825273000	-1.552788000	-3.879324000
H	0.244185000	-0.910379000	-4.386275000
H	-2.706837000	-2.373702000	-2.284278000
H	-3.386641000	-1.177275000	-3.408689000
H	-4.418063000	-1.902870000	-2.154449000
C	-0.345794000	0.299791000	0.780235000
H	-1.255251000	0.887672000	0.919535000
H	0.435916000	0.970556000	0.418140000
H	-0.038910000	-0.112381000	1.749900000
H	-3.688043000	1.516628000	-0.990025000
H	-4.998208000	0.320437000	-1.173705000
H	-4.161421000	0.926470000	-2.610335000
O	-1.327486000	1.233449000	-3.468576000
S	-2.428570000	1.602164000	-4.511609000
C	-1.489638000	1.734949000	-6.038303000
H	-0.634046000	2.392507000	-5.864835000
H	-1.167377000	0.732003000	-6.322395000
H	-2.145352000	2.141130000	-6.813182000
C	-2.719496000	3.350572000	-4.208410000
H	-3.240224000	3.442622000	-3.253850000
H	-1.755703000	3.864072000	-4.177150000
H	-3.350311000	3.740944000	-5.011498000

Cu(II)L3DMSO

M06/6-311+G(d,p)

N	-1.576040000	0.163904000	1.131301000
C	-2.075756000	-1.205934000	1.373892000
C	-1.084710000	0.804614000	2.365385000
C	-2.575768000	1.003528000	0.439684000
C	-2.002631000	-2.022948000	0.115291000
H	-3.096652000	-1.177241000	1.779933000
H	-1.438114000	-1.666526000	2.139332000
N	-1.002533000	-1.700497000	-0.719552000

C	-2.876939000	-3.060007000	-0.156961000
C	-2.701010000	-3.790093000	-1.324652000
C	-1.670156000	-3.451091000	-2.188392000
C	-0.845972000	-2.393029000	-1.850392000
H	-0.038522000	-2.066724000	-2.500290000
H	-1.511911000	-3.990700000	-3.114643000
H	-3.370854000	-4.609786000	-1.562474000
H	-3.681705000	-3.292228000	0.533238000
C	-1.902300000	2.124268000	-0.298973000
H	-3.325141000	1.376354000	1.152161000
H	-3.105601000	0.368408000	-0.282186000
C	-2.524069000	3.332512000	-0.557353000
C	-1.847086000	4.279962000	-1.313284000
C	-0.573263000	3.992346000	-1.780533000
C	-0.015583000	2.765189000	-1.470293000
N	-0.665430000	1.853448000	-0.742979000
H	-2.310643000	5.235945000	-1.533270000
H	-3.522246000	3.526353000	-0.177957000
H	0.976076000	2.479804000	-1.809943000
H	-0.017320000	4.708155000	-2.374412000
C	0.257259000	0.254641000	2.752604000
H	-1.815249000	0.687279000	3.178475000
H	-0.990934000	1.880961000	2.170828000
C	0.668419000	0.197032000	4.073283000
N	1.043095000	-0.146647000	1.739013000
C	2.259782000	-0.622322000	2.027123000
C	1.938632000	-0.279805000	4.360446000
C	2.749771000	-0.700674000	3.317584000
H	3.743059000	-1.094282000	3.498464000
H	2.858464000	-0.970343000	1.189294000
H	2.286034000	-0.333116000	5.386855000
H	0.000497000	0.521957000	4.864679000
Cu	0.034859000	0.002071000	-0.125659000
O	1.426361000	-0.016823000	-1.510186000
S	2.875268000	-0.580385000	-1.475953000
C	3.899640000	0.898084000	-1.417552000
H	4.949534000	0.608367000	-1.510605000
H	3.603733000	1.563658000	-2.232460000
H	3.731075000	1.371492000	-0.447550000
C	3.158486000	-1.047819000	-3.187736000
H	2.831070000	-0.223888000	-3.826234000
H	4.223606000	-1.254553000	-3.319698000
H	2.581536000	-1.950863000	-3.390206000

COMPLESSI DI Cu(I) RILASSATI IN MeCN

Cu(I)L1

M06/6-311+G(d,p)

Cu	0.027034000	-0.037400000	-0.635521000
N	-1.588895000	-1.400089000	-0.460650000
N	0.019380000	-0.065237000	1.613983000
N	2.060530000	-0.576417000	-0.477744000
N	-0.511437000	2.037941000	-0.398795000
C	-2.165926000	-1.035014000	0.846455000
C	-1.129993000	-0.904497000	1.962172000
H	-2.919327000	-1.783264000	1.149573000
H	-2.703318000	-0.091266000	0.711870000
H	-0.763351000	-1.899252000	2.234575000
H	-1.645750000	-0.518718000	2.855145000
C	1.336216000	-0.627030000	1.926562000

C	2.396425000	-0.215736000	0.915302000
H	1.247716000	-1.717609000	1.944146000
H	1.684420000	-0.330572000	2.929184000
H	3.362502000	-0.666261000	1.199458000
H	2.540607000	0.870103000	0.948058000
C	-0.972018000	2.137877000	1.000337000
C	-0.114893000	1.346393000	1.975965000
H	-2.005018000	1.778738000	1.039371000
H	-0.998844000	3.194729000	1.315153000
H	-0.545069000	1.456886000	2.984976000
H	0.887068000	1.785703000	2.023918000
C	2.266276000	-2.012482000	-0.698148000
C	2.934357000	0.154000000	-1.402633000
C	-1.580373000	2.469074000	-1.304279000
C	0.646309000	2.911458000	-0.616012000
C	-1.164911000	-2.803675000	-0.456178000
C	-2.594022000	-1.229248000	-1.513973000
H	1.463178000	2.654130000	0.061705000
H	0.377959000	3.966961000	-0.446178000
H	0.999639000	2.801561000	-1.644761000
H	2.806134000	1.230796000	-1.275803000
H	2.677394000	-0.110745000	-2.431324000
H	3.992741000	-0.098626000	-1.227957000
H	1.668165000	-2.603405000	-0.003085000
H	3.326613000	-2.279059000	-0.560298000
H	1.965917000	-2.272212000	-1.716436000
H	-0.441338000	-2.989865000	0.339880000
H	-0.697273000	-3.049809000	-1.412739000
H	-2.028347000	-3.470531000	-0.299646000
H	-2.932967000	-0.191619000	-1.548367000
H	-3.466938000	-1.879063000	-1.339484000
H	-2.155117000	-1.485140000	-2.481591000
H	-2.474654000	1.860379000	-1.151471000
H	-1.251223000	2.355892000	-2.340572000
H	-1.846550000	3.524656000	-1.131577000

Cu(I)L2

M06/6-311+G(d,p)

Cu	0.000000000	-0.650165000	-0.347669000
N	-1.958238000	-0.625737000	-0.026113000
N	0.000000000	1.606970000	0.052899000
N	1.958238000	-0.625737000	-0.026113000
C	-2.319187000	0.809359000	0.112889000
C	-1.245829000	1.623991000	0.818686000
H	-3.279052000	0.896377000	0.643684000
H	-2.473445000	1.204080000	-0.896984000
H	-1.053517000	1.211724000	1.815276000
H	-1.620536000	2.649067000	0.969433000
C	1.245829000	1.623991000	0.818686000
C	2.319187000	0.809358000	0.112888000
H	1.053517000	1.211724000	1.815276000
H	1.620536000	2.649066000	0.969433000
H	3.279052000	0.896376000	0.643684000
H	2.473445000	1.204080000	-0.896984000
C	2.221252000	-1.344031000	1.234683000
C	2.758014000	-1.236672000	-1.099234000
C	-2.221252000	-1.344031000	1.234684000
C	-2.758014000	-1.236672000	-1.099234000
H	2.537469000	-0.745614000	-2.049507000
H	2.507978000	-2.296540000	-1.181181000
H	3.832423000	-1.139207000	-0.883622000

H	1.640991000	-0.909118000	2.052010000
H	3.290782000	-1.293421000	1.488014000
H	1.928912000	-2.390451000	1.123861000
H	-1.640991000	-0.909118000	2.052010000
H	-1.928912000	-2.390451000	1.123862000
H	-3.290782000	-1.293420000	1.488015000
C	0.000000000	2.583686000	-1.025929000
H	-0.879832000	2.454020000	-1.661023000
H	0.879831000	2.454020000	-1.661023000
H	0.000000000	3.614767000	-0.635232000
H	-2.537469000	-0.745614000	-2.049507000
H	-3.832424000	-1.139207000	-0.883622000
H	-2.507979000	-2.296540000	-1.181181000

Cu(I)L3

M06/6-311+G(d,p)

N	-3.230947000	0.792121000	-0.916806000
C	-4.609053000	0.453817000	-1.223152000
C	-2.927041000	2.211746000	-0.922227000
C	-2.232587000	-0.056048000	-1.542532000
C	-5.090711000	-0.769810000	-0.478023000
H	-4.781292000	0.320991000	-2.303370000
H	-5.238480000	1.299349000	-0.912895000
N	-4.613705000	-0.977752000	0.761012000
C	-6.033367000	-1.614414000	-1.046016000
C	-6.511722000	-2.688699000	-0.313037000
C	-6.026122000	-2.895123000	0.968950000
C	-5.075463000	-2.019224000	1.461561000
H	-4.659729000	-2.150825000	2.456440000
H	-6.367455000	-3.723483000	1.578532000
H	-7.249846000	-3.359513000	-0.739972000
H	-6.384656000	-1.423604000	-2.055011000
C	-1.006175000	-0.249382000	-0.680572000
H	-1.931989000	0.309323000	-2.537658000
H	-2.684826000	-1.044760000	-1.701602000
C	0.241719000	-0.424744000	-1.260553000
C	1.338379000	-0.672140000	-0.450311000
C	1.158233000	-0.728808000	0.923037000
C	-0.113773000	-0.528479000	1.428727000
N	-1.176798000	-0.294346000	0.651724000
H	2.322114000	-0.812695000	-0.885695000
H	0.344033000	-0.367069000	-2.339485000
H	-0.297516000	-0.552339000	2.499061000
H	1.986046000	-0.915816000	1.596850000
C	-3.441258000	2.924976000	0.307047000
H	-3.298030000	2.719536000	-1.827047000
H	-1.833675000	2.320452000	-0.934933000
C	-3.845611000	4.249961000	0.234590000
N	-3.444541000	2.249566000	1.468961000
C	-3.836396000	2.882877000	2.579797000
C	-4.245271000	4.902145000	1.389999000
C	-4.238243000	4.206603000	2.589163000
H	-4.545938000	4.672985000	3.517654000
H	-3.827106000	2.297463000	3.494759000
H	-4.564308000	5.938439000	1.353131000
H	-3.843515000	4.758861000	-0.723969000
Cu	-3.053835000	0.249966000	1.263011000

COMPLESSI DI Cu(I)

RILASSATI IN DMSO

Cu(I)L1

M06/6-311+G(d,p)

Cu	0.027031000	-0.037376000	-0.635546000
N	-1.588991000	-1.399921000	-0.460718000
N	0.019412000	-0.065293000	1.613993000
N	2.060510000	-0.576475000	-0.477695000
N	-0.511391000	2.037904000	-0.398796000
C	-2.165897000	-1.035075000	0.846511000
C	-1.129853000	-0.904712000	1.962133000
H	-2.919186000	-1.783455000	1.149581000
H	-2.703400000	-0.091364000	0.712143000
H	-0.763085000	-1.899513000	2.234205000
H	-1.645555000	-0.519188000	2.855248000
C	1.336307000	-0.626913000	1.926642000
C	2.396409000	-0.215585000	0.915295000
H	1.247961000	-1.717499000	1.944449000
H	1.684488000	-0.330212000	2.929199000
H	3.362571000	-0.665938000	1.199415000
H	2.540403000	0.870276000	0.947918000
C	-0.972039000	2.137841000	1.000314000
C	-0.114973000	1.346328000	1.975974000
H	-2.005046000	1.778737000	1.039298000
H	-0.998820000	3.194692000	1.315136000
H	-0.545227000	1.456781000	2.984953000
H	0.886968000	1.785663000	2.024010000
C	2.266236000	-2.012567000	-0.697875000
C	2.934264000	0.153887000	-1.402666000
C	-1.580266000	2.468932000	-1.304365000
C	0.646366000	2.911385000	-0.616026000
C	-1.164837000	-2.803437000	-0.456513000
C	-2.594256000	-1.229006000	-1.513864000
H	1.463180000	2.654174000	0.061791000
H	0.377970000	3.966905000	-0.446324000
H	0.999773000	2.801349000	-1.644735000
H	2.805918000	1.230687000	-1.275987000
H	2.677333000	-0.111025000	-2.431321000
H	3.992684000	-0.098565000	-1.227903000
H	1.668008000	-2.603360000	-0.002800000
H	3.326543000	-2.279189000	-0.559777000
H	1.965994000	-2.272422000	-1.716166000
H	-0.441072000	-2.989581000	0.339363000
H	-0.697340000	-3.049360000	-1.413198000
H	-2.028170000	-3.470415000	-0.299872000
H	-2.933281000	-0.191400000	-1.548081000
H	-3.467114000	-1.878898000	-1.339285000
H	-2.155472000	-1.484775000	-2.481569000
H	-2.474555000	1.860267000	-1.151519000
H	-1.251045000	2.355598000	-2.340619000
H	-1.846432000	3.524546000	-1.131785000

Cu(I)L2

M06/6-311+G(d,p)

Cu	0.000000000	-0.650314000	-0.347018000
N	-1.958393000	-0.625658000	-0.025889000
N	0.000000000	1.606841000	0.053137000
N	1.958393000	-0.625658000	-0.025889000
C	-2.319239000	0.809459000	0.113101000
C	-1.245799000	1.623990000	0.818908000

H	-3.279071000	0.896519000	0.643948000
H	-2.473540000	1.204270000	-0.896726000
H	-1.053430000	1.211666000	1.815464000
H	-1.620414000	2.649112000	0.969662000
C	1.245799000	1.623990000	0.818908000
C	2.319239000	0.809459000	0.113101000
H	1.053430000	1.211666000	1.815464000
H	1.620414000	2.649112000	0.969662000
H	3.279071000	0.896519000	0.643947000
H	2.473540000	1.204270000	-0.896726000
C	2.222244000	-1.343980000	1.234709000
C	2.757623000	-1.236418000	-1.099485000
C	-2.222244000	-1.343980000	1.234710000
C	-2.757623000	-1.236418000	-1.099484000
H	2.536326000	-0.745457000	-2.049641000
H	2.507730000	-2.296348000	-1.181220000
H	3.832158000	-1.138709000	-0.884530000
H	1.642747000	-0.908959000	2.052503000
H	3.292003000	-1.293505000	1.487131000
H	1.929620000	-2.390341000	1.124128000
H	-1.642747000	-0.908959000	2.052503000
H	-1.929620000	-2.390340000	1.124129000
H	-3.292003000	-1.293505000	1.487132000
C	0.000000000	2.582986000	-1.026133000
H	-0.879813000	2.452914000	-1.661171000
H	0.879813000	2.452914000	-1.661171000
H	0.000000000	3.614284000	-0.635965000
H	-2.536327000	-0.745457000	-2.049640000
H	-3.832158000	-1.138709000	-0.884529000
H	-2.507731000	-2.296348000	-1.181219000

Cu(I)L3

M06/6-311+G(d,p)

Cu	0.000000000	-0.650314000	-0.347018000
N	-1.958393000	-0.625658000	-0.025889000
N	0.000000000	1.606841000	0.053137000
N	1.958393000	-0.625658000	-0.025889000
C	-2.319239000	0.809459000	0.113101000
C	-1.245799000	1.623990000	0.818908000
H	-3.279071000	0.896519000	0.643948000
H	-2.473540000	1.204270000	-0.896726000
H	-1.053430000	1.211666000	1.815464000
H	-1.620414000	2.649112000	0.969662000
C	1.245799000	1.623990000	0.818908000
C	2.319239000	0.809459000	0.113101000
H	1.053430000	1.211666000	1.815464000
H	1.620414000	2.649112000	0.969662000
H	3.279071000	0.896519000	0.643947000
H	2.473540000	1.204270000	-0.896726000
C	2.222244000	-1.343980000	1.234709000
C	2.757623000	-1.236418000	-1.099485000
C	-2.222244000	-1.343980000	1.234710000
C	-2.757623000	-1.236418000	-1.099484000
H	2.536326000	-0.745457000	-2.049641000
H	2.507730000	-2.296348000	-1.181220000
H	3.832158000	-1.138709000	-0.884530000
H	1.642747000	-0.908959000	2.052503000
H	3.292003000	-1.293505000	1.487131000
H	1.929620000	-2.390341000	1.124128000
H	-1.642747000	-0.908959000	2.052503000
H	-1.929620000	-2.390340000	1.124129000
H	-3.292003000	-1.293505000	1.487132000
C	0.000000000	2.582986000	-1.026133000

H	-0.879813000	2.452914000	-1.661171000
H	0.879813000	2.452914000	-1.661171000
H	0.000000000	3.614284000	-0.635965000
H	-2.536327000	-0.745457000	-2.049640000
H	-3.832158000	-1.138709000	-0.884529000
H	-2.507731000	-2.296348000	-1.181219000

COMPLESSI DI Cu(I) RILASSATI IN H₂O

Cu(I)L1

M06/6-311+G(d,p)

Cu	0.027029000	-0.037343000	-0.635579000
N	-1.589122000	-1.399690000	-0.460810000
N	0.019457000	-0.065370000	1.614007000
N	2.060486000	-0.576555000	-0.477624000
N	-0.511329000	2.037852000	-0.398800000
C	-2.165859000	-1.035159000	0.846589000
C	-1.129664000	-0.905003000	1.962082000
H	-2.918994000	-1.783717000	1.149593000
H	-2.703512000	-0.091499000	0.712516000
H	-0.762725000	-1.899867000	2.233708000
H	-1.645290000	-0.519824000	2.855389000
C	1.336430000	-0.626756000	1.926754000
C	2.396390000	-0.215386000	0.915289000
H	1.248293000	-1.717353000	1.944866000
H	1.684582000	-0.329725000	2.929222000
H	3.362665000	-0.665512000	1.199359000
H	2.540136000	0.870504000	0.947733000
C	-0.972065000	2.137791000	1.000283000
C	-0.115081000	1.346241000	1.975985000
H	-2.005082000	1.778739000	1.039197000
H	-0.998783000	3.194643000	1.315111000
H	-0.545440000	1.456640000	2.984920000
H	0.886836000	1.785607000	2.024135000
C	2.266184000	-2.012686000	-0.697504000
C	2.934141000	0.153737000	-1.402704000
C	-1.580125000	2.468737000	-1.304481000
C	0.646439000	2.911290000	-0.616053000
C	-1.164737000	-2.803111000	-0.456971000
C	-2.594577000	-1.228673000	-1.513716000
H	1.463185000	2.654236000	0.061894000
H	0.377980000	3.966831000	-0.446529000
H	0.999947000	2.801065000	-1.644709000
H	2.805622000	1.230541000	-1.276231000
H	2.677256000	-0.111403000	-2.431313000
H	3.992609000	-0.098473000	-1.227821000
H	1.667800000	-2.603301000	-0.002411000
H	3.326449000	-2.279370000	-0.559075000
H	1.966097000	-2.272708000	-1.715798000
H	-0.440707000	-2.989190000	0.338655000
H	-0.697430000	-3.048746000	-1.413826000
H	-2.027925000	-3.470259000	-0.300183000
H	-2.933711000	-0.191099000	-1.547687000
H	-3.467353000	-1.878671000	-1.339020000
H	-2.155957000	-1.484269000	-2.481540000
H	-2.474424000	1.860112000	-1.151581000
H	-1.250812000	2.355194000	-2.340684000
H	-1.846278000	3.524395000	-1.132071000

Cu(I)L1

B3LYP/6-311+G(d,p)

Cu	0.015485000	-0.047649000	-0.641753000
N	-1.755344000	-1.299028000	-0.468243000
N	0.018880000	-0.087070000	1.605483000
N	2.058266000	-0.749232000	-0.491864000
N	-0.340802000	2.130507000	-0.398771000
C	-2.255677000	-0.936711000	0.884704000
C	-1.162877000	-0.894837000	1.968723000
H	-3.030858000	-1.648139000	1.207384000
H	-2.739375000	0.036243000	0.801818000
H	-0.829067000	-1.911416000	2.179661000
H	-1.626892000	-0.525057000	2.893224000
C	1.318810000	-0.709004000	1.932331000
C	2.410151000	-0.375351000	0.905817000
H	1.177912000	-1.788867000	1.976615000
H	1.681486000	-0.403093000	2.923721000
H	3.342896000	-0.872154000	1.210560000
H	2.609631000	0.697504000	0.916258000
C	-0.839117000	2.211270000	0.999920000
C	-0.056972000	1.336079000	1.989094000
H	-1.888446000	1.916987000	0.993952000
H	-0.806555000	3.251535000	1.356504000
H	-0.518220000	1.451096000	2.980583000
H	0.961792000	1.716054000	2.078617000
C	2.185879000	-2.210642000	-0.685551000
C	2.980127000	-0.080460000	-1.436621000
C	-1.355886000	2.676228000	-1.324837000
C	0.891828000	2.931642000	-0.553216000
C	-1.441269000	-2.742751000	-0.535243000
C	-2.794183000	-1.008149000	-1.479905000
H	1.665899000	2.587879000	0.130426000
H	0.697631000	3.994205000	-0.346638000
H	1.261921000	2.836989000	-1.574288000
H	2.910889000	1.000627000	-1.328151000
H	2.706518000	-0.347995000	-2.457805000
H	4.021506000	-0.386750000	-1.261334000
H	1.555281000	-2.750660000	0.017626000
H	3.226189000	-2.534968000	-0.538905000
H	1.875153000	-2.471055000	-1.697520000
H	-0.704272000	-3.011961000	0.218539000
H	-1.033997000	-2.981424000	-1.517790000
H	-2.344027000	-3.348103000	-0.368381000
H	-3.054818000	0.049094000	-1.458168000
H	-3.704518000	-1.597516000	-1.298289000
H	-2.412491000	-1.254051000	-2.471441000
H	-2.289677000	2.124319000	-1.227917000
H	-0.998578000	2.582606000	-2.351005000
H	-1.555888000	3.737780000	-1.118648000

COMPLESSI DI Cu(I), COORDINATI
CON MeCN
RILASSATI IN MeCN

Cu(I)L1MeCN

M06/6-311+G(d,p)

Cu	-0.336416000	-0.015468000	-0.018682000
N	0.188576000	-1.640835000	-1.449655000
N	2.103585000	0.126136000	-0.094440000
N	0.001827000	2.159678000	-0.530738000
N	0.215881000	-0.595821000	2.070116000
C	1.518951000	-2.113103000	-1.063353000
C	2.546233000	-0.995709000	-0.920146000
H	1.899512000	-2.843727000	-1.801477000
H	1.409894000	-2.656851000	-0.119246000
H	2.802559000	-0.616906000	-1.915065000
H	3.473510000	-1.439476000	-0.522157000
C	2.386992000	1.442335000	-0.661973000
C	1.391447000	2.497471000	-0.213003000
H	2.360910000	1.358541000	-1.753238000
H	3.402260000	1.792256000	-0.405683000
H	1.668308000	3.466858000	-0.665757000
H	1.459453000	2.637998000	0.872275000
C	1.644142000	-0.928142000	2.115326000
C	2.504540000	0.025233000	1.305727000
H	1.765929000	-1.948486000	1.737686000
H	2.004157000	-0.940672000	3.159567000
H	3.557337000	-0.296351000	1.392336000
H	2.457221000	1.023559000	1.752850000
C	-0.274284000	2.348594000	-1.952518000
C	-0.905605000	3.007848000	0.236536000
C	-0.579921000	-1.740307000	2.505798000
C	-0.084976000	0.538503000	2.941228000
C	0.175154000	-1.162130000	-2.828751000
C	-0.780889000	-2.724975000	-1.321029000
H	0.509491000	1.412237000	2.663661000
H	0.126522000	0.297758000	3.997388000
H	-1.143189000	0.800905000	2.846780000
H	-0.752220000	2.854995000	1.308276000
H	-1.940630000	2.750239000	-0.004100000
H	-0.748857000	4.076006000	0.006860000
H	0.407336000	1.755304000	-2.565216000
H	-0.168308000	3.408663000	-2.241804000
H	-1.296211000	2.025168000	-2.172321000
H	0.900562000	-0.357853000	-2.969718000
H	-0.818361000	-0.771263000	-3.069327000
H	0.417651000	-1.974014000	-3.536248000
H	-0.821932000	-3.073930000	-0.285261000
H	-0.520388000	-3.578127000	-1.970790000
H	-1.774023000	-2.363803000	-1.601657000
H	-0.379972000	-2.604512000	1.866186000
H	-1.643885000	-1.496119000	2.436853000
H	-0.349872000	-2.018798000	3.548568000
N	-2.362664000	-0.039805000	-0.026555000
C	-3.513547000	-0.072182000	-0.015174000
C	-4.954205000	-0.111814000	-0.001348000
H	-5.341671000	0.624782000	0.705367000
H	-5.343713000	0.113120000	-0.996237000
H	-5.297959000	-1.104131000	0.297400000

Cu(I)L2MeCN

M06/6-311+G(d,p)

Cu	-1.203003000	-0.162525000	-2.373516000
N	-2.936996000	-1.264992000	-1.823731000
N	-0.656633000	-0.373899000	-0.211725000
N	0.761885000	-0.896962000	-2.718192000

C	-3.030390000	-1.018256000	-0.373600000
C	-1.708808000	-1.234342000	0.339902000
H	-3.807216000	-1.660873000	0.075068000
H	-3.357281000	0.020194000	-0.239845000
H	-1.398042000	-2.278731000	0.236497000
H	-1.849367000	-1.057738000	1.418014000
C	0.680838000	-0.976441000	-0.233202000
C	1.457722000	-0.551546000	-1.465629000
H	0.576925000	-2.065951000	-0.216596000
H	1.257529000	-0.707277000	0.665588000
H	2.463901000	-1.004449000	-1.448249000
H	1.595377000	0.536620000	-1.458590000
C	0.821143000	-2.336499000	-2.980291000
C	1.380534000	-0.184985000	-3.838886000
C	-2.840415000	-2.696649000	-2.115909000
C	-4.122334000	-0.723652000	-2.492365000
H	1.323891000	0.893465000	-3.670128000
H	0.846125000	-0.421971000	-4.762773000
H	2.437871000	-0.472667000	-3.959298000
H	0.364399000	-2.901056000	-2.164521000
H	1.863777000	-2.674481000	-3.099326000
H	0.271528000	-2.560836000	-3.898304000
H	-1.961803000	-3.134613000	-1.637790000
H	-2.745357000	-2.840275000	-3.195494000
H	-3.736191000	-3.234276000	-1.763694000
C	-0.646495000	0.942214000	0.418950000
H	-1.629624000	1.412574000	0.328105000
H	0.075884000	1.594297000	-0.080172000
H	-0.383510000	0.875913000	1.487676000
H	-4.195616000	0.350849000	-2.305836000
H	-5.041724000	-1.212630000	-2.130603000
H	-4.040753000	-0.885612000	-3.570524000
N	-1.576562000	1.598539000	-3.127140000
C	-1.812817000	2.632388000	-3.573486000
C	-2.110815000	3.925775000	-4.131780000
H	-1.197980000	4.388816000	-4.511643000
H	-2.824165000	3.821707000	-4.951837000
H	-2.543960000	4.571212000	-3.365002000

Cu(I)L2(MeCN)₂

M06/6-311+G(d,p)

Cu	-1.445828000	0.175036000	-2.609966000
N	-3.399229000	-0.593387000	-2.932163000
N	-0.992978000	-1.945219000	-1.920323000
N	0.302747000	-0.082605000	-3.787770000
C	-3.446547000	-1.763613000	-2.037576000
C	-2.237306000	-2.668229000	-2.190963000
H	-4.370145000	-2.341629000	-2.213583000
H	-3.495942000	-1.386143000	-1.008664000
H	-2.198462000	-3.067863000	-3.209157000
H	-2.353798000	-3.536401000	-1.522443000
C	0.149967000	-2.340329000	-2.746123000
C	1.030241000	-1.148908000	-3.076758000
H	-0.222298000	-2.794857000	-3.669687000
H	0.761985000	-3.109293000	-2.247746000
H	1.899329000	-1.480029000	-3.671019000
H	1.423469000	-0.713332000	-2.149779000
C	0.023295000	-0.461608000	-5.175366000
C	1.106095000	1.142172000	-3.784971000
C	-3.662768000	-0.975749000	-4.321633000
C	-4.405256000	0.385190000	-2.513470000
H	1.289431000	1.464654000	-2.756180000

H	0.566910000	1.934018000	-4.311785000
H	2.075007000	0.983837000	-4.286942000
H	-0.571141000	-1.377274000	-5.216088000
H	0.959284000	-0.625656000	-5.734713000
H	-0.550769000	0.335027000	-5.655280000
H	-2.929392000	-1.706553000	-4.669783000
H	-3.586384000	-0.090201000	-4.957058000
H	-4.669955000	-1.412374000	-4.425345000
C	-0.663538000	-1.944594000	-0.500581000
H	-1.497323000	-1.542065000	0.081739000
H	0.203863000	-1.305369000	-0.312658000
H	-0.438051000	-2.961286000	-0.137193000
H	-4.203219000	0.712321000	-1.489735000
H	-5.420298000	-0.043299000	-2.557440000
H	-4.365611000	1.254422000	-3.175552000
C	-2.192027000	2.984176000	-4.210501000
C	-2.118650000	4.037150000	-3.225161000
H	-1.112646000	4.080661000	-2.799849000
H	-2.349332000	4.999823000	-3.685771000
H	-2.835556000	3.847801000	-2.422123000
N	-2.251296000	2.146374000	-5.000895000
N	-1.295373000	1.492112000	-1.166393000
C	-1.187094000	2.230854000	-0.290384000
C	-1.056855000	3.177005000	0.786841000
H	-1.805889000	2.976973000	1.555676000
H	-0.062137000	3.105463000	1.231294000
H	-1.202472000	4.190245000	0.404278000

Cu(I)L3MeCN

M06/6-311+G(d,p)

N	-3.222183000	0.760022000	-0.780723000
C	-4.605245000	0.472154000	-1.084545000
C	-2.875353000	2.162369000	-0.809921000
C	-2.266651000	-0.112972000	-1.423271000
C	-5.096232000	-0.774393000	-0.391581000
H	-4.795617000	0.392575000	-2.169189000
H	-5.213945000	1.314741000	-0.727680000
N	-4.621738000	-1.026328000	0.835054000
C	-6.035321000	-1.598826000	-0.997588000
C	-6.508970000	-2.704684000	-0.310509000
C	-6.023304000	-2.960615000	0.962952000
C	-5.079585000	-2.096380000	1.490367000
H	-4.664851000	-2.262495000	2.482197000
H	-6.360031000	-3.815740000	1.537518000
H	-7.242500000	-3.362028000	-0.765813000
H	-6.385306000	-1.369084000	-1.999186000
C	-1.010038000	-0.286778000	-0.607399000
H	-2.003057000	0.220315000	-2.442305000
H	-2.731636000	-1.102466000	-1.535654000
C	0.219881000	-0.458883000	-1.229239000
C	1.346483000	-0.675805000	-0.452697000
C	1.212990000	-0.706339000	0.927313000
C	-0.046248000	-0.513446000	1.468330000
N	-1.137030000	-0.307825000	0.725380000
H	2.317079000	-0.812572000	-0.918267000
H	0.283911000	-0.420537000	-2.312245000
H	-0.196622000	-0.520813000	2.545667000
H	2.065701000	-0.868336000	1.576478000
C	-3.415764000	2.911825000	0.382313000
H	-3.199453000	2.662504000	-1.739357000
H	-1.779494000	2.242030000	-0.785727000
C	-3.811369000	4.238019000	0.264750000

N	-3.459059000	2.262645000	1.552533000
C	-3.885010000	2.921328000	2.633673000
C	-4.247848000	4.916551000	1.390976000
C	-4.284900000	4.246010000	2.604416000
H	-4.623137000	4.732989000	3.511725000
H	-3.904903000	2.353944000	3.561612000
H	-4.561357000	5.953089000	1.321332000
H	-3.774971000	4.725186000	-0.704704000
Cu	-3.024886000	0.167014000	1.619587000
N	-2.864299000	-0.323307000	3.576312000
C	-2.774738000	-0.604808000	4.683027000
C	-2.662112000	-0.958817000	6.075134000
H	-3.653331000	-1.001269000	6.530850000
H	-2.184242000	-1.935491000	6.174388000
H	-2.061207000	-0.214827000	6.601933000

COMPLESSI DI Cu(I), COORDINATI CON DMSO RILASSATI IN DMSO

Cu(I)L1DMSO

M06/6-311+G(d,p)			
Cu	0.115300000	0.035048000	0.016161000
N	0.282050000	-1.385745000	-1.633758000
N	2.486978000	0.017892000	-0.253669000
N	0.477267000	2.199441000	-0.210584000
N	0.725277000	-0.877308000	1.952858000
C	1.601013000	-2.003943000	-1.447347000
C	2.737947000	-1.002807000	-1.266964000
H	1.841659000	-2.652585000	-2.310051000
H	1.531012000	-2.662442000	-0.576006000
H	2.932916000	-0.505844000	-2.223100000
H	3.651676000	-1.575135000	-1.036482000
C	2.799152000	1.385143000	-0.661888000
C	1.910511000	2.416361000	0.014877000
H	2.677148000	1.455310000	-1.747770000
H	3.850834000	1.649196000	-0.454262000
H	2.208102000	3.424602000	-0.325912000
H	2.080380000	2.397149000	1.097884000
C	2.121847000	-1.307592000	1.828818000
C	2.991593000	-0.313161000	1.075017000
H	2.134316000	-2.273914000	1.314116000
H	2.563027000	-1.485260000	2.826196000
H	4.015772000	-0.722411000	1.018273000
H	3.068207000	0.612529000	1.655231000
C	0.086985000	2.608115000	-1.557948000
C	-0.302153000	2.974926000	0.751573000
C	-0.134480000	-2.009603000	2.284448000
C	0.580716000	0.136444000	2.994717000
C	0.190768000	-0.742296000	-2.943873000
C	-0.750876000	-2.417082000	-1.551146000
H	1.229383000	0.993369000	2.797177000
H	0.841857000	-0.271787000	3.986896000
H	-0.454771000	0.486590000	3.017267000
H	-0.041465000	2.680764000	1.771338000
H	-1.366174000	2.775041000	0.602734000
H	-0.117158000	4.056994000	0.636774000
H	0.667882000	2.074466000	-2.312787000
H	0.236951000	3.692074000	-1.705264000
H	-0.971177000	2.375986000	-1.717196000

H	0.966034000	0.018193000	-3.057489000
H	-0.783553000	-0.255556000	-3.045868000
H	0.307140000	-1.479214000	-3.757149000
H	-0.753211000	-2.873221000	-0.557124000
H	-0.590930000	-3.208532000	-2.303207000
H	-1.732092000	-1.968941000	-1.734934000
H	-0.028559000	-2.797020000	1.532637000
H	-1.177601000	-1.679447000	2.298434000
H	0.120631000	-2.437361000	3.269766000
O	-1.985129000	0.251084000	0.627779000
S	-3.149478000	-0.023750000	-0.327528000
C	-4.073856000	-1.359610000	0.459079000

Cu(I)L2DMSO

M06/6-311+G(d,p)			
Cu	-1.119200000	-0.300555000	-2.599310000
N	-2.944409000	-1.123296000	-2.074695000
N	-0.726272000	-0.206963000	-0.360129000
N	0.873001000	-0.912117000	-2.748814000
C	-3.104335000	-0.787943000	-0.644459000
C	-1.834971000	-1.006000000	0.161460000
H	-3.929712000	-1.376241000	-0.209464000
H	-3.399497000	0.266572000	-0.587593000
H	-1.550437000	-2.062657000	0.130966000
H	-2.043815000	-0.771285000	1.218181000
C	0.596822000	-0.825822000	-0.268345000
C	1.458199000	-0.470015000	-1.468209000
H	0.473887000	-1.911953000	-0.206246000
H	1.123932000	-0.520334000	0.650193000
H	2.467851000	-0.897940000	-1.345142000
H	1.576101000	0.618889000	-1.525385000
C	1.005247000	-2.362083000	-2.916982000
C	1.556438000	-0.240708000	-3.857944000
C	-2.922877000	-2.577769000	-2.273004000
C	-4.063661000	-0.562719000	-2.837813000
H	1.422304000	0.839709000	-3.773142000
H	1.123555000	-0.571377000	-4.805857000
H	2.633104000	-0.477332000	-3.860032000
H	0.510628000	-2.896157000	-2.102999000
H	2.066413000	-2.661010000	-2.940796000
H	0.532400000	-2.662239000	-3.855821000
H	-2.101859000	-3.032938000	-1.715497000
H	-2.775954000	-2.796454000	-3.333862000
H	-3.870786000	-3.032816000	-1.942094000
C	-0.732824000	1.152174000	0.159794000
H	-1.692331000	1.635958000	-0.046642000
H	0.045332000	1.747711000	-0.326133000
H	-0.559063000	1.171727000	1.249108000
H	-4.102073000	0.521514000	-2.699087000
H	-5.024007000	-0.990839000	-2.507359000
H	-3.929191000	-0.780000000	-3.900822000
O	-1.040449000	1.634947000	-3.424395000
S	-2.155512000	2.655855000	-3.136038000
C	-2.904243000	2.970812000	-4.745461000
H	-2.110398000	3.223597000	-5.452190000
H	-3.412210000	2.054518000	-5.050340000
H	-3.625397000	3.785160000	-4.650174000
C	-1.284460000	4.222676000	-2.964200000
H	-0.709001000	4.173507000	-2.039290000
H	-0.623190000	4.344486000	-3.825353000
H	-2.015901000	5.031509000	-2.908493000

Cu(I)L2(DMSO)₂

M06/6-311+G(d,p)

Cu	0.240566000	-0.448038000	0.041025000
N	0.545385000	-0.734005000	2.103996000
N	2.730547000	-0.198573000	0.138902000
N	0.748677000	-1.294452000	-1.818428000
C	1.883448000	-0.232737000	2.450076000
C	2.961770000	-0.698172000	1.488262000
H	2.145977000	-0.534477000	3.479782000
H	1.835719000	0.863495000	2.440571000
H	2.988482000	-1.792497000	1.462435000
H	3.943345000	-0.376973000	1.877527000
C	3.077312000	-1.112521000	-0.941286000
C	2.145610000	-0.955774000	-2.128987000
H	3.024401000	-2.139373000	-0.564102000
H	4.115716000	-0.961878000	-1.285858000
H	2.506088000	-1.572501000	-2.971066000
H	2.163836000	0.085869000	-2.471794000
C	0.561393000	-2.745525000	-1.743475000
C	-0.128927000	-0.754049000	-2.856912000
C	0.415123000	-2.160083000	2.412623000
C	-0.467888000	0.003528000	2.857739000
H	-0.057644000	0.337387000	-2.871168000
H	-1.163941000	-1.029706000	-2.639773000
H	0.139442000	-1.148001000	-3.851942000
H	1.223674000	-3.180979000	-0.991476000
H	0.770344000	-3.222399000	-2.716515000
H	-0.469884000	-2.955711000	-1.449683000
H	1.153341000	-2.745276000	1.859511000
H	-0.579774000	-2.498032000	2.113373000
H	0.553082000	-2.345806000	3.491866000
C	3.301724000	1.120398000	-0.055735000
H	2.937396000	1.814064000	0.707777000
H	3.014039000	1.525926000	-1.031078000
H	4.405747000	1.101302000	-0.007991000
H	-0.432831000	1.064604000	2.591891000
H	-0.309525000	-0.097845000	3.944920000
H	-1.456048000	-0.386783000	2.603217000
O	-0.668548000	1.494566000	-0.298009000
S	0.102606000	2.795461000	-0.038527000
C	-1.179192000	3.981897000	0.410917000
H	-1.979356000	3.917698000	-0.331048000
H	-1.547388000	3.702049000	1.399374000
H	-0.747644000	4.984384000	0.443087000
C	0.461206000	3.448485000	-1.682046000
H	1.181233000	2.773075000	-2.148134000
H	-0.468706000	3.470367000	-2.255712000
H	0.894538000	4.446424000	-1.587489000
C	-3.581088000	0.602218000	0.772751000
H	-4.460956000	1.145948000	0.421314000
H	-2.728088000	1.274921000	0.876178000
H	-3.791493000	0.078274000	1.709014000
H	-4.603992000	-2.023724000	0.721083000
C	-4.547258000	-1.678255000	-0.314254000
H	-5.442381000	-1.116544000	-0.590870000
H	-4.410590000	-2.521665000	-0.991908000
S	-3.100161000	-0.607558000	-0.478887000
O	-1.950619000	-1.404094000	0.137290000

Cu(I)L3DMSO

M06/6-311+G(d,p)

N	-1.920697000	0.231931000	-0.968979000
---	--------------	-------------	--------------

C	-2.748921000	0.924420000	-0.005489000
C	-1.520224000	1.012479000	-2.117839000
C	-2.335338000	-1.119762000	-1.268792000
C	-2.513142000	0.437017000	1.404503000
H	-3.824348000	0.861438000	-0.244338000
H	-2.489430000	1.991676000	-0.038880000
N	-1.259604000	0.102452000	1.737543000
C	-3.553136000	0.377366000	2.322117000
C	-3.285490000	-0.024105000	3.621710000
C	-1.985533000	-0.363499000	3.965681000
C	-1.006730000	-0.288937000	2.988901000
H	0.027843000	-0.553735000	3.196551000
H	-1.731461000	-0.688552000	4.968114000
H	-4.083817000	-0.078584000	4.354746000
H	-4.559451000	0.642802000	2.012967000
C	-1.174239000	-2.033726000	-1.578294000
H	-3.071411000	-1.166451000	-2.089958000
H	-2.843293000	-1.522400000	-0.381215000
C	-1.326082000	-3.092549000	-2.464156000
C	-0.267115000	-3.962822000	-2.666213000
C	0.917586000	-3.748185000	-1.977512000
C	0.992373000	-2.661318000	-1.123844000
N	-0.023748000	-1.816895000	-0.928250000
H	-0.364461000	-4.796356000	-3.354183000
H	-2.269621000	-3.226488000	-2.984302000
H	1.895471000	-2.447965000	-0.556711000
H	1.772005000	-4.403608000	-2.101373000
C	-0.503300000	2.071169000	-1.770752000
H	-2.375221000	1.481626000	-2.635034000
H	-1.058188000	0.328695000	-2.844048000
C	-0.528949000	3.303815000	-2.408800000
N	0.432065000	1.766024000	-0.856701000
C	1.358125000	2.686853000	-0.567225000
C	0.441208000	4.246423000	-2.110293000
C	1.407504000	3.932444000	-1.167277000
H	2.182937000	4.637292000	-0.890851000
H	2.091280000	2.413546000	0.189171000
H	0.437142000	5.214950000	-2.599258000
H	-1.310543000	3.514531000	-3.131891000
Cu	0.181556000	-0.026488000	0.190346000
O	1.889116000	-0.702739000	1.406060000
S	3.179385000	0.126373000	1.375869000
C	3.925549000	-0.224328000	-0.231538000
H	4.878131000	0.305083000	-0.305323000
H	4.068539000	-1.303225000	-0.331254000
H	3.232187000	0.144109000	-0.991242000
C	4.348441000	-0.808132000	2.381531000
H	4.332822000	-1.847285000	2.043925000
H	5.342762000	-0.370558000	2.269647000
H	4.020262000	-0.734757000	3.418498000

COMPLESSI DI Cu(I), COORDINATI
CON DMSO
VIA ZOLFO (SODM) IN VUOTO

Cu(I)L1SODM

M06/6-311+G(d,p)

Cu	-0.012166000	0.000049000	-0.069094000
N	0.457547000	-1.850407000	-1.220727000
N	2.379383000	-0.018695000	0.029874000
N	0.399454000	2.006299000	-0.872705000

N	0.280730000	-0.197105000	2.128197000
C	1.715997000	-2.336241000	-0.641012000
C	2.808887000	-1.276475000	-0.578046000
H	2.094523000	-3.200324000	-1.217025000
H	1.486791000	-2.708681000	0.363333000
H	3.173529000	-1.073111000	-1.590537000
H	3.666684000	-1.707815000	-0.037691000
C	2.762893000	1.182506000	-0.710244000
C	1.787913000	2.326112000	-0.498589000
H	2.809063000	0.930871000	-1.775055000
H	3.772595000	1.533592000	-0.436693000
H	2.137613000	3.208510000	-1.062230000
H	1.783586000	2.622163000	0.556539000
C	1.665264000	-0.648867000	2.330647000
C	2.671655000	0.079668000	1.459300000
H	1.703774000	-1.724138000	2.123576000
H	1.951816000	-0.529777000	3.390237000
H	3.678640000	-0.311238000	1.683743000
H	2.693105000	1.138075000	1.738328000
C	0.258723000	2.010562000	-2.331559000
C	-0.484903000	3.040965000	-0.320298000
C	-0.631788000	-1.167028000	2.738789000
C	0.058900000	1.099660000	2.784061000
C	0.608780000	-1.593102000	-2.652787000
C	-0.577188000	-2.866083000	-1.042359000
H	0.753325000	1.850371000	2.399279000
H	0.212282000	1.018096000	3.872554000
H	-0.963912000	1.431887000	2.586061000
H	-0.426581000	3.047839000	0.769671000
H	-1.523981000	2.838597000	-0.589504000
H	-0.211473000	4.037657000	-0.702106000
H	0.936286000	1.289056000	-2.791720000
H	0.474980000	3.007614000	-2.748809000
H	-0.763045000	1.735012000	-2.608523000
H	1.390465000	-0.852909000	-2.835178000
H	-0.329811000	-1.201850000	-3.057738000
H	0.869949000	-2.513899000	-3.200511000
H	-0.748435000	-3.050675000	0.022500000
H	-0.300748000	-3.818327000	-1.524228000
H	-1.512323000	-2.518881000	-1.493663000
H	-0.558684000	-2.132243000	2.225932000
H	-1.657044000	-0.792078000	2.672105000
H	-0.397180000	-1.322202000	3.804490000
O	-2.833759000	1.027626000	1.097478000
S	-2.510492000	0.041934000	0.014127000
C	-3.567103000	-1.405613000	0.313468000
H	-3.575600000	-2.059649000	-0.561422000
H	-3.175226000	-1.937779000	1.181579000
H	-4.568566000	-1.023864000	0.531134000
C	-3.365587000	0.588264000	-1.488266000
H	-2.947824000	1.554784000	-1.775134000
H	-3.202821000	-0.144760000	-2.284124000
H	-4.429423000	0.700113000	-1.262394000

COMPLESSI DI Cu(I), COORDINATI
CON DMSO
VIA ZOLFO (SODM), RILASSATI IN
DMSO

Cu(I)L1SODM

M06/6-311+G(d,p)

Cu	-0.022697000	-0.022244000	-0.067585000
N	0.480599000	-1.776972000	-1.300340000
N	2.382623000	0.039317000	0.005146000
N	0.352698000	2.062771000	-0.747304000
N	0.316745000	-0.337993000	2.113614000
C	1.779584000	-2.249001000	-0.800711000
C	2.834346000	-1.157089000	-0.701957000
H	2.165369000	-3.052008000	-1.454259000
H	1.604210000	-2.704357000	0.179346000
H	3.150497000	-0.869843000	-1.709811000
H	3.725596000	-1.591353000	-0.221269000
C	2.735980000	1.297984000	-0.646946000
C	1.732346000	2.395809000	-0.354532000
H	2.788749000	1.125596000	-1.726517000
H	3.735622000	1.654261000	-0.345352000
H	2.053355000	3.323068000	-0.860128000
H	1.724995000	2.619807000	0.718131000
C	1.714117000	-0.770833000	2.265069000
C	2.691681000	0.038538000	1.433390000
H	1.770584000	-1.828051000	1.986034000
H	2.013275000	-0.714271000	3.326487000
H	3.707808000	-0.350798000	1.615104000
H	2.699461000	1.073985000	1.788771000
C	0.208621000	2.145041000	-2.203582000
C	-0.549692000	3.042906000	-0.136842000
C	-0.565189000	-1.361214000	2.676763000
C	0.081732000	0.912874000	2.841846000
C	0.567323000	-1.417330000	-2.717137000
C	-0.491987000	-2.860585000	-1.162811000
H	0.751488000	1.700124000	2.489063000
H	0.253969000	0.775508000	3.922556000
H	-0.950992000	1.234466000	2.680198000
H	-0.492163000	2.983645000	0.952276000
H	-1.582759000	2.845507000	-0.432174000
H	-0.292215000	4.067249000	-0.452451000
H	0.903328000	1.468251000	-2.703181000
H	0.402381000	3.169712000	-2.561331000
H	-0.805305000	1.859456000	-2.496158000
H	1.317942000	-0.641123000	-2.877018000
H	-0.399897000	-1.034571000	-3.056137000
H	0.839182000	-2.291895000	-3.331346000
H	-0.636793000	-3.111115000	-0.108233000
H	-0.158772000	-3.765827000	-1.696634000
H	-1.448784000	-2.553054000	-1.591860000
H	-0.469077000	-2.297294000	2.118571000
H	-1.602451000	-1.017257000	2.628456000
H	-0.322199000	-1.559046000	3.734045000
O	-3.009137000	0.916106000	1.188806000
S	-2.531461000	0.043436000	0.050597000
C	-3.495368000	-1.484734000	0.169595000
H	-3.397982000	-2.058693000	-0.753527000
H	-3.120128000	-2.059983000	1.016619000
H	-4.534539000	-1.189137000	0.336886000
C	-3.322651000	0.659059000	-1.454315000
H	-2.977476000	1.680702000	-1.619367000

Cu(I)L2SODM

M06/6-311+G(d,p)

Cu	-1.179264000	0.119520000	-2.491293000
N	-3.002500000	-0.779275000	-1.975779000
N	-0.681023000	-0.068145000	-0.341319000
N	0.696591000	-0.810268000	-2.828380000
C	-3.109626000	-0.455054000	-0.538156000

C	-1.838357000	-0.776187000	0.225790000
H	-3.962455000	-0.991330000	-0.089880000
H	-3.325400000	0.618469000	-0.463987000
H	-1.645010000	-1.852609000	0.193920000
H	-1.982735000	-0.520238000	1.285997000
C	0.569732000	-0.840807000	-0.341691000
C	1.410792000	-0.532782000	-1.565896000
H	0.323280000	-1.906744000	-0.317286000
H	1.163713000	-0.639543000	0.562867000
H	2.350618000	-1.108579000	-1.527276000
H	1.684190000	0.529178000	-1.572935000
C	0.584968000	-2.252697000	-3.068887000
C	1.430795000	-0.206053000	-3.946427000
C	-3.001276000	-2.230124000	-2.196918000
C	-4.144789000	-0.205814000	-2.694976000
H	1.503041000	0.875770000	-3.802616000
H	0.901503000	-0.409180000	-4.881673000
H	2.446173000	-0.626578000	-4.023414000
H	0.055289000	-2.747639000	-2.252621000
H	1.581511000	-2.711840000	-3.168289000
H	0.023688000	-2.423580000	-3.991147000
H	-2.167214000	-2.706821000	-1.678485000
H	-2.898087000	-2.432028000	-3.266075000
H	-3.939899000	-2.680972000	-1.837837000
C	-0.500280000	1.244017000	0.277461000
H	-1.424012000	1.824574000	0.202897000
H	0.287018000	1.801861000	-0.237131000
H	-0.231687000	1.151716000	1.341937000
H	-4.191301000	0.872207000	-2.523431000
H	-5.091808000	-0.652307000	-2.352708000
H	-4.036171000	-0.391634000	-3.766738000
O	0.193758000	2.974096000	-3.168460000
S	-1.108052000	2.236026000	-3.344721000
C	-1.501034000	2.239680000	-5.101543000
H	-1.494086000	3.273097000	-5.457204000
H	-0.729592000	1.653629000	-5.603464000
H	-2.479933000	1.774402000	-5.241793000
C	-2.414203000	3.341183000	-2.780433000
H	-2.330476000	3.425814000	-1.696156000
H	-2.254490000	4.312724000	-3.255395000
H	-3.384724000	2.924624000	-3.058353000

Cu(I)L3SODM

M06/6-311+G(d,p)			
N	-0.231012000	0.992955000	-1.741043000
C	-0.011227000	-0.051729000	-2.719702000
C	-1.575104000	1.526214000	-1.727508000
C	0.805808000	2.001780000	-1.694149000
C	1.121681000	-0.960375000	-2.317122000
H	0.174996000	0.347452000	-3.731442000
H	-0.928679000	-0.652630000	-2.787852000
N	1.281132000	-1.207031000	-1.009154000
C	1.953363000	-1.520425000	-3.277215000
C	2.975448000	-2.365887000	-2.878217000
C	3.151021000	-2.609412000	-1.524895000
C	2.285776000	-2.004603000	-0.629838000
H	2.410652000	-2.147043000	0.442535000
H	3.948289000	-3.247379000	-1.161695000
H	3.635591000	-2.815436000	-3.612656000
H	1.796599000	-1.285123000	-4.325170000
C	0.974986000	2.584729000	-0.313565000
H	0.639097000	2.813209000	-2.422440000
H	1.757393000	1.530433000	-1.975184000
C	1.394449000	3.898805000	-0.153437000

C	1.610035000	4.391415000	1.122616000
C	1.391089000	3.556360000	2.207889000
C	0.959820000	2.265490000	1.962793000
N	0.752370000	1.780447000	0.735072000
H	1.938973000	5.414946000	1.268836000
H	1.548250000	4.522116000	-1.028635000
H	0.771277000	1.584968000	2.789404000
H	1.542718000	3.895007000	3.226019000
C	-2.562551000	0.571458000	-1.108986000
H	-1.923773000	1.822232000	-2.731681000
H	-1.571088000	2.442725000	-1.121084000
C	-3.881673000	0.549920000	-1.542026000
N	-2.129917000	-0.213632000	-0.112023000
C	-3.011130000	-1.027466000	0.477302000
C	-4.787215000	-0.292348000	-0.919834000
C	-4.343644000	-1.100608000	0.115881000
H	-5.009828000	-1.781679000	0.632094000
H	-2.630764000	-1.655374000	1.278819000
H	-5.822440000	-0.323412000	-1.242870000
H	-4.185240000	1.192222000	-2.362568000
Cu	-0.047633000	-0.164145000	0.343665000
O	1.856689000	-1.408778000	2.707883000
S	0.394845000	-1.418151000	2.325411000
C	-0.539848000	-1.083469000	3.832673000
H	-1.607879000	-1.175471000	3.623019000
H	-0.222139000	-1.799225000	4.595229000
H	-0.307579000	-0.064669000	4.145093000
C	-0.074438000	-3.150236000	2.133760000
H	0.260516000	-3.691026000	3.022707000

MeCN RILASSATO IN MeCN

M06/6-311+G(d,p)			
C	1.170682000	0.000016000	0.000020000
C	-0.273236000	0.000046000	-0.000007000
H	1.546677000	1.024875000	-0.009524000
H	1.546606000	-0.520681000	-0.882810000
H	1.546497000	-0.504207000	0.892407000
N	-1.425577000	-0.000073000	0.000001000

DMSO RILASSATO IN DMSO

M06/6-311+G(d,p)			
S	-0.818870000	0.654555000	-2.128336000
O	0.230161000	-0.386767000	-1.776247000
C	-2.151674000	-0.252819000	-2.951459000
H	-1.764803000	-0.600319000	-3.910049000
H	-2.433295000	-1.101819000	-2.323269000
H	-2.999742000	0.416211000	-3.113223000
C	-1.718004000	0.981970000	-0.591591000
H	-2.575206000	1.625011000	-0.802996000
H	-2.036770000	0.027163000	-0.165603000
H	-1.030562000	1.490307000	0.085416000

COMPLESSI Cu(II) COORDINATI CON SOLVENTE MeCN RILASSATI IN MeCN

Cu(II)L1MeCN

M06/6-311+G(d,p)

Cu	-0.115932000	0.048494000	-0.063137000
N	0.094436000	-1.527358000	-1.499036000
N	1.922259000	0.108884000	-0.073608000
N	-0.018181000	2.160834000	-0.352154000
N	0.109502000	-0.774985000	1.975096000
C	1.412043000	-2.089865000	-1.149645000
C	2.439091000	-0.998458000	-0.933890000
H	1.761224000	-2.771208000	-1.940315000
H	1.283116000	-2.695056000	-0.247739000
H	2.737072000	-0.567762000	-1.892502000
H	3.345600000	-1.422789000	-0.489631000
C	2.318741000	1.442749000	-0.603048000
C	1.393027000	2.515952000	-0.086208000
H	2.275220000	1.399307000	-1.694312000
H	3.359587000	1.661227000	-0.333909000
H	1.638785000	3.481899000	-0.549248000
H	1.506341000	2.650879000	0.993932000
C	1.552020000	-1.068536000	2.079733000
C	2.360650000	-0.029971000	1.343509000
H	1.732582000	-2.064303000	1.664618000
H	1.866016000	-1.107324000	3.133050000
H	3.429113000	-0.275693000	1.369340000
H	2.250598000	0.942625000	1.828908000
C	-0.375795000	2.440946000	-1.754647000
C	-0.901450000	2.954035000	0.516720000
C	-0.671912000	-1.982492000	2.268004000
C	-0.280637000	0.267686000	2.936320000
C	0.093228000	-0.980490000	-2.865464000
C	-0.930230000	-2.578751000	-1.424895000
H	0.329807000	1.164674000	2.810546000
H	-0.152183000	-0.091891000	3.967259000
H	-1.330307000	0.532403000	2.784899000
H	-0.694570000	2.738519000	1.566346000
H	-1.944030000	2.714593000	0.301858000
H	-0.742813000	4.026039000	0.336967000
H	0.296570000	1.924391000	-2.441462000
H	-0.314730000	3.519864000	-1.951713000
H	-1.396960000	2.103223000	-1.945039000
H	0.872006000	-0.226056000	-2.990641000
H	-0.876740000	-0.521036000	-3.071502000
H	0.269628000	-1.781877000	-3.596627000
H	-1.014592000	-2.959407000	-0.405334000
H	-0.671132000	-3.409121000	-2.096198000
H	-1.895482000	-2.171744000	-1.730355000
H	-0.381002000	-2.794900000	1.598575000
H	-1.737054000	-1.777223000	2.138365000
H	-0.500768000	-2.311565000	3.303220000
N	-2.087644000	0.020861000	-0.061128000
C	-3.235015000	-0.012006000	-0.044800000
C	-4.669302000	-0.054127000	-0.024494000
H	-5.041345000	0.522745000	0.824453000
H	-5.062061000	0.371480000	-0.950027000
H	-5.004813000	-1.088917000	0.067825000

Cu(II)L2MeCN

M06/6-311+G(d,p)

Cu	-1.098123000	-0.130261000	-1.937368000
N	-3.020510000	-0.706259000	-1.462603000
N	-0.584310000	-0.836009000	-0.123512000

N	0.889567000	-0.326652000	-2.424021000
C	-2.996768000	-1.171641000	-0.052311000
C	-1.655375000	-1.779794000	0.271495000
H	-3.805238000	-1.893869000	0.117134000
H	-3.201596000	-0.310217000	0.588680000
H	-1.502663000	-2.708094000	-0.287302000
H	-1.577810000	-2.021275000	1.338982000
C	0.730186000	-1.502417000	-0.276820000
C	1.609271000	-0.664068000	-1.170787000
H	0.555929000	-2.489637000	-0.714176000
H	1.196433000	-1.655981000	0.704064000
H	2.543436000	-1.189761000	-1.406270000
H	1.884565000	0.274088000	-0.681369000
C	0.909217000	-1.463238000	-3.367002000
C	1.509631000	0.852599000	-3.050169000
C	-3.309653000	-1.826664000	-2.381567000
C	-4.043758000	0.341073000	-1.622160000
H	1.390383000	1.721171000	-2.398457000
H	1.035229000	1.053719000	-4.010949000
H	2.578670000	0.667070000	-3.215441000
H	0.458791000	-2.348642000	-2.910612000
H	1.942898000	-1.696043000	-3.653217000
H	0.341461000	-1.202618000	-4.262801000
H	-2.580072000	-2.629842000	-2.253616000
H	-3.265495000	-1.473298000	-3.413735000
H	-4.313096000	-2.224083000	-2.182347000
C	-0.495359000	0.301581000	0.816450000
H	-1.449496000	0.826386000	0.874008000
H	0.260552000	1.012325000	0.480475000
H	-0.226689000	-0.065268000	1.814423000
H	-3.764352000	1.223541000	-1.041631000
H	-5.014604000	-0.031560000	-1.271430000
H	-4.132276000	0.614641000	-2.673731000
N	-1.602094000	0.833673000	-3.574518000
C	-1.907721000	1.425563000	-4.509290000
C	-2.292806000	2.165922000	-5.675717000
H	-1.506683000	2.877788000	-5.934968000
H	-2.448583000	1.478940000	-6.509928000
H	-3.219616000	2.707483000	-5.475765000

Cu(II)L3MeCN

COMPLESSI Cu(II) COORDINATI
CON SOLVENTE DMSO RILASSATI
IN DMSO

Cu(II)L1DMSO

M06/6-311+G(d,p)

Cu	0.219049000	0.061163000	-0.012728000
N	0.203989000	-1.449541000	-1.558611000
N	2.260105000	0.029284000	-0.246663000
N	0.411674000	2.183253000	-0.218840000
N	0.628088000	-0.859006000	1.939135000
C	1.524889000	-2.079248000	-1.363125000
C	2.622592000	-1.049650000	-1.210385000
H	1.760201000	-2.740284000	-2.211357000
H	1.456827000	-2.717869000	-0.477753000
H	2.836440000	-0.583557000	-2.174995000
H	3.548450000	-1.542210000	-0.893673000
C	2.666368000	1.367877000	-0.751910000

C	1.858439000	2.456220000	-0.089114000
H	2.504484000	1.383654000	-1.832924000
H	3.740110000	1.524796000	-0.589092000
H	2.107731000	3.432619000	-0.528641000
H	2.093006000	2.526548000	0.977399000
C	2.051385000	-1.237114000	1.878824000
C	2.838508000	-0.207301000	1.105091000
H	2.128539000	-2.219448000	1.403783000
H	2.471203000	-1.344819000	2.889857000
H	3.887667000	-0.511052000	1.005255000
H	2.838765000	0.743481000	1.643838000
C	-0.070377000	2.562740000	-1.557011000
C	-0.334097000	2.958430000	0.783013000
C	-0.204392000	-2.024258000	2.252472000
C	0.399307000	0.156263000	2.977061000
C	0.106072000	-0.840526000	-2.895501000
C	-0.830578000	-2.487185000	-1.452780000
H	1.048485000	1.021669000	2.826973000
H	0.607728000	-0.259303000	3.973674000
H	-0.641804000	0.484509000	2.936673000
H	0.001236000	2.697583000	1.788307000
H	-1.398086000	2.733595000	0.704291000
H	-0.177776000	4.034312000	0.623660000
H	0.501493000	2.058329000	-2.337735000
H	0.021930000	3.647925000	-1.702290000
H	-1.120942000	2.283287000	-1.664218000
H	0.881800000	-0.087196000	-3.042544000
H	-0.869788000	-0.362002000	-3.006690000
H	0.216533000	-1.607853000	-3.674820000
H	-0.846243000	-2.909887000	-0.446118000
H	-0.637114000	-3.295382000	-2.172181000
H	-1.809107000	-2.061803000	-1.687044000
H	-0.040629000	-2.817898000	1.519862000
H	-1.256257000	-1.729755000	2.235068000
H	0.039001000	-2.420041000	3.249332000
O	-1.680941000	0.208485000	0.455420000
S	-2.966484000	-0.043259000	-0.385376000
C	-3.851586000	-1.270741000	0.584048000
H	-4.856553000	-1.375256000	0.170768000
H	-3.314162000	-2.215825000	0.497004000
H	-3.881346000	-0.929868000	1.621424000
C	-3.987563000	1.381755000	0.010082000
H	-3.564521000	2.250843000	-0.494054000
H	-4.996025000	1.193631000	-0.363514000
H	-3.983216000	1.513560000	1.094508000

Cu(II)L2DMSO

M06/6-311+G(d,p)			
Cu	-1.081980000	0.084648000	-1.924564000
N	-3.026445000	-0.408415000	-1.457121000
N	-0.573881000	-0.802484000	-0.183154000
N	0.879121000	-0.230550000	-2.484021000
C	-3.003299000	-0.928669000	-0.065362000
C	-1.713901000	-1.663433000	0.200855000
H	-3.868188000	-1.583447000	0.102069000
H	-3.113439000	-0.075991000	0.610108000
H	-1.656744000	-2.580052000	-0.393418000
H	-1.639797000	-1.951972000	1.257063000
C	0.658794000	-1.578490000	-0.446167000
C	1.594125000	-0.753793000	-1.295011000
H	0.370602000	-2.497478000	-0.965032000
H	1.136916000	-1.869856000	0.497699000
H	2.462762000	-1.347378000	-1.607884000

H	1.979127000	0.101548000	-0.733590000
C	0.788273000	-1.259562000	-3.537654000
C	1.580954000	0.952249000	-3.006578000
C	-3.395146000	-1.480357000	-2.405092000
C	-4.005356000	0.688335000	-1.539834000
H	1.562440000	1.748533000	-2.258754000
H	1.081549000	1.302368000	-3.909366000
H	2.622722000	0.694367000	-3.238487000
H	0.279455000	-2.151503000	-3.162986000
H	1.793293000	-1.540193000	-3.879017000
H	0.223273000	-0.861953000	-4.382937000
H	-2.714475000	-2.329559000	-2.307004000
H	-3.336509000	-1.105056000	-3.429601000
H	-4.419809000	-1.821128000	-2.208353000
C	-0.337621000	0.250856000	0.825947000
H	-1.239893000	0.846233000	0.971442000
H	0.457762000	0.922057000	0.498937000
H	-0.050807000	-0.207977000	1.780078000
H	-3.651545000	1.546634000	-0.963623000
H	-4.973772000	0.358187000	-1.142583000
H	-4.153274000	0.979333000	-2.581132000
O	-1.309450000	1.325311000	-3.395921000
S	-2.414711000	1.572907000	-4.463869000
C	-1.469524000	1.648776000	-5.987434000
H	-0.631278000	2.332445000	-5.836236000
H	-1.122669000	0.639027000	-6.208132000
H	-2.128562000	1.999598000	-6.783903000
C	-2.766995000	3.322182000	-4.263123000
H	-3.262869000	3.443898000	-3.299250000
H	-1.821163000	3.867052000	-4.287088000
H	-3.430886000	3.636511000	-5.070828000

Cu(II)L2DMSO2

M06/6-311+G(d,p)			
Cu	-0.625799000	-0.329477000	-0.019772000
N	-1.094717000	-0.694449000	-2.013043000
N	-2.338327000	0.810514000	0.008444000
N	-0.960390000	-0.600270000	2.011591000
C	-2.210000000	0.216126000	-2.351800000
C	-3.128008000	0.376946000	-1.165699000
H	-2.760578000	-0.163131000	-3.223523000
H	-1.778773000	1.179735000	-2.640308000
H	-3.605788000	-0.575312000	-0.915892000
H	-3.927250000	1.098208000	-1.380388000
C	-3.020439000	0.521604000	1.289532000
C	-1.990820000	0.394656000	2.384299000
H	-3.583337000	-0.408865000	1.175874000
H	-3.745402000	1.310799000	1.526167000
H	-2.463987000	0.112265000	3.335108000
H	-1.481746000	1.350590000	2.548452000
C	-1.471738000	-1.976707000	2.154068000
C	0.211827000	-0.430005000	2.878700000
C	-1.520511000	-2.103651000	-2.093905000
C	0.025853000	-0.475857000	-2.936464000
H	0.693635000	0.527519000	2.670208000
H	0.925688000	-1.235949000	2.702522000
H	-0.088259000	-0.465546000	3.934729000
H	-2.362568000	-2.125210000	1.539351000
H	-1.725352000	-2.179941000	3.203447000
H	-0.703883000	-2.677773000	1.821085000
H	-2.388335000	-2.282290000	-1.455070000
H	-0.701683000	-2.742276000	-1.758335000
H	-1.785523000	-2.358982000	-3.129133000
C	-2.020091000	2.246234000	-0.085040000

H	-1.443339000	2.454043000	-0.986825000
H	-1.429858000	2.559090000	0.777802000
H	-2.949064000	2.829749000	-0.109001000
H	0.436680000	0.526108000	-2.788132000
H	-0.312681000	-0.587257000	-3.975769000
H	0.800957000	-1.216522000	-2.737469000
O	0.981367000	1.139410000	-0.235901000
S	1.417574000	2.611361000	-0.143588000
C	2.968060000	2.656564000	-1.058441000
H	3.645143000	1.906044000	-0.642568000
H	2.731859000	2.438799000	-2.101356000
H	3.395767000	3.657753000	-0.975501000
C	2.112656000	2.778742000	1.511385000
H	1.282608000	2.769896000	2.220456000
H	2.788760000	1.936969000	1.685377000
H	2.641292000	3.732164000	1.577669000
C	3.174398000	-1.195135000	-1.225882000
H	4.239223000	-1.103254000	-1.000985000
H	2.805530000	-0.280134000	-1.690067000
H	2.980705000	-2.065945000	-1.856626000
H	2.653850000	-3.710673000	-0.059221000
C	2.881737000	-3.027022000	0.760939000
H	3.956751000	-2.969525000	0.944053000
H	2.361781000	-3.330761000	1.670856000
S	2.288289000	-1.386693000	0.326194000
O	0.822140000	-1.696381000	-0.098396000

Cu(II)L3DMSO

M06/6-311+G(d,p)

COMPLESSI Cu(II) – Br RILASSATI IN MeCN

Cu(II)L1-Br

M06/6-311+G(d,p)

Cu	0.048278000	-0.086953000	-0.810199000
N	-1.673970000	-1.364493000	-0.522382000
N	0.200969000	-0.191293000	1.272725000
N	2.160132000	-0.527004000	-0.767253000
N	-0.587404000	2.029473000	-0.396916000
C	-2.106651000	-1.046986000	0.848889000
C	-0.937168000	-0.988676000	1.807311000
H	-2.832221000	-1.795492000	1.205155000
H	-2.635957000	-0.090361000	0.812480000
H	-0.574788000	-1.999161000	2.011427000
H	-1.266892000	-0.579792000	2.769663000
C	1.501898000	-0.833334000	1.585370000
C	2.574910000	-0.353541000	0.640136000
H	1.376087000	-1.915456000	1.493852000
H	1.787499000	-0.634058000	2.627190000
H	3.514138000	-0.892839000	0.832341000
H	2.790810000	0.707980000	0.796969000
C	-0.812099000	2.069298000	1.056951000
C	0.191409000	1.205376000	1.780916000
H	-1.831154000	1.726268000	1.258446000
H	-0.750538000	3.101636000	1.435569000
H	-0.009529000	1.200406000	2.860116000
H	1.194089000	1.620974000	1.653594000
C	2.320329000	-1.929831000	-1.187174000
C	3.007472000	0.310006000	-1.629623000

C	-1.788324000	2.475700000	-1.107608000
C	0.525592000	2.907354000	-0.777371000
C	-1.236497000	-2.763828000	-0.633583000
C	-2.800426000	-1.163957000	-1.443026000
H	1.433611000	2.648623000	-0.227129000
H	0.281661000	3.959005000	-0.562834000
H	0.723772000	2.798310000	-1.846746000
H	2.879842000	1.364200000	-1.375003000
H	2.722467000	0.163807000	-2.671987000
H	4.064312000	0.036471000	-1.499463000
H	1.755692000	-2.600469000	-0.536649000
H	3.380548000	-2.217977000	-1.149663000
H	1.951314000	-2.043387000	-2.208629000
H	-0.423876000	-2.981569000	0.062637000
H	-0.882513000	-2.949810000	-1.650409000
H	-2.071136000	-3.445676000	-0.413653000
H	-3.119491000	-0.120121000	-1.428121000
H	-3.646511000	-1.802515000	-1.150053000
H	-2.491081000	-1.415862000	-2.457898000
H	-2.646790000	1.863449000	-0.820718000
H	-1.631487000	2.379740000	-2.184494000
H	-2.016351000	3.525573000	-0.868011000
Br	-0.085520000	0.005123000	-3.198410000

Cu(II)L2MeCN-Br

I1

M06/6-311+G(d,p)

Cu	-0.082428000	-0.644015000	0.114053000
N	-2.187240000	-0.340096000	0.029381000
N	-0.003499000	1.390399000	-0.008536000
N	2.041132000	-0.497475000	0.132495000
C	-2.417963000	1.132109000	0.057068000
C	-1.234370000	1.843017000	0.669419000
H	-3.333755000	1.357788000	0.615154000
H	-2.589951000	1.475752000	-0.965796000
H	-1.139302000	1.593234000	1.730133000
H	-1.344070000	2.933064000	0.581773000
C	1.222836000	1.750888000	0.730152000
C	2.378910000	0.953561000	0.174386000
H	1.057670000	1.509386000	1.784176000
H	1.417200000	2.829722000	0.651238000
H	3.280713000	1.111585000	0.776757000
H	2.625293000	1.282093000	-0.838176000
C	2.620052000	-1.174910000	1.307320000
C	2.597193000	-1.107766000	-1.088356000
C	-2.871392000	-0.970420000	1.173462000
C	-2.726899000	-0.909864000	-1.218149000
H	2.124496000	-0.674740000	-1.973912000
H	2.403400000	-2.181079000	-1.076710000
H	3.680550000	-0.933172000	-1.137188000
H	2.320178000	-0.658640000	2.219540000
H	3.715840000	-1.166393000	1.232852000
H	2.266090000	-2.207387000	1.346935000
H	-2.578603000	-0.476275000	2.100111000
H	-2.597515000	-2.026288000	1.228361000
H	-3.958590000	-0.880549000	1.045768000
C	0.049619000	1.893488000	-1.393130000
H	-0.828365000	1.576251000	-1.954427000
H	0.925431000	1.506702000	-1.912630000
H	0.092974000	2.990730000	-1.389919000
H	-2.180207000	-0.515560000	-2.078864000
H	-3.790453000	-0.654835000	-1.319837000

H	-2.614766000	-1.994630000	-1.198452000
Br	-0.166284000	-3.021228000	-0.074340000
N	-0.143726000	-0.595313000	2.680380000
C	-0.191879000	-1.536118000	3.344118000
C	-0.251654000	-2.739864000	4.131487000
H	0.618383000	-3.363895000	3.912275000
H	-0.260547000	-2.499990000	5.196467000
H	-1.158921000	-3.295774000	3.882067000

I2

M06/6-311+G(d,p)			
Cu	0.079625000	-0.240594000	-0.686870000
N	-1.927126000	-0.740048000	-0.313065000
N	-0.459312000	1.646688000	0.080218000
N	2.025134000	0.314831000	-0.121148000
C	-2.613979000	0.525897000	0.030519000
C	-1.704057000	1.414250000	0.839033000
H	-3.543710000	0.314892000	0.576891000
H	-2.899277000	1.016781000	-0.904869000
H	-1.441505000	0.936583000	1.788183000
H	-2.197368000	2.366315000	1.077869000
C	0.664525000	2.055652000	0.945238000
C	1.961537000	1.748659000	0.242295000
H	0.592888000	1.501637000	1.886225000
H	0.596094000	3.124081000	1.191324000
H	2.821780000	2.016739000	0.871206000
H	2.046785000	2.331979000	-0.679579000
C	2.397891000	-0.489412000	1.057790000
C	3.030779000	0.124488000	-1.177204000
C	-1.953086000	-1.658586000	0.841191000
C	-2.610904000	-1.371109000	-1.451790000
H	2.736732000	0.684154000	-2.068298000
H	3.096225000	-0.934865000	-1.428758000
H	4.012000000	0.480851000	-0.833460000
H	1.643956000	-0.391965000	1.843331000
H	3.369007000	-0.155165000	1.448355000
H	2.460617000	-1.539293000	0.770952000
H	-1.413720000	-1.227029000	1.688412000
H	-1.465702000	-2.594455000	0.566719000
H	-2.991652000	-1.856642000	1.140053000
C	-0.684603000	2.659234000	-0.965964000
H	-1.485311000	2.347193000	-1.636247000
H	0.212934000	2.793963000	-1.569480000
H	-0.955067000	3.615463000	-0.498865000
H	-2.563207000	-0.709491000	-2.319858000
H	-3.663551000	-1.563290000	-1.201056000
H	-2.117214000	-2.312971000	-1.694856000
Br	0.715803000	-2.528158000	-1.241253000
N	0.002945000	0.402692000	-2.853410000
C	0.032695000	0.472178000	-4.001121000
C	0.067689000	0.564939000	-5.437946000
H	0.847619000	1.263921000	-5.745973000
H	0.277745000	-0.415559000	-5.869421000
H	-0.895037000	0.919495000	-5.811073000

I3

M06/6-311+G(d,p)			
Cu	-1.104908000	0.745445000	-1.563772000
N	-3.025451000	0.014926000	-1.117084000
N	-0.558831000	-0.096299000	0.265150000
N	0.889902000	0.372620000	-2.124978000
C	-2.980419000	-0.340093000	0.317875000

C	-1.666382000	-0.999795000	0.649377000
H	-3.824853000	-0.995974000	0.572236000
H	-3.103679000	0.584129000	0.891049000
H	-1.554016000	-1.938502000	0.099691000
H	-1.608561000	-1.242207000	1.718270000
C	0.703659000	-0.822688000	0.004591000
C	1.591387000	0.025081000	-0.869545000
H	0.460942000	-1.766859000	-0.492038000
H	1.204603000	-1.071227000	0.949231000
H	2.533322000	-0.494486000	-1.093781000
H	1.851359000	0.959923000	-0.363911000
C	0.907457000	-0.768386000	-3.058516000
C	1.549262000	1.524488000	-2.756834000
C	-3.275822000	-1.182126000	-1.940144000
C	-4.095212000	0.995838000	-1.349308000
H	1.488113000	2.389579000	-2.093639000
H	1.047879000	1.765753000	-3.695964000
H	2.601796000	1.288026000	-2.965923000
H	0.380840000	-1.627964000	-2.638017000
H	1.944212000	-1.058441000	-3.277719000
H	0.415421000	-0.486706000	-3.989755000
H	-2.485898000	-1.924153000	-1.803599000
H	-3.305914000	-0.901691000	-2.993595000
H	-4.238150000	-1.634428000	-1.663361000
C	-0.350666000	0.911604000	1.322472000
H	-1.267903000	1.472734000	1.498316000
H	0.414573000	1.627590000	1.024829000
H	-0.044749000	0.404657000	2.246911000
H	-3.879504000	1.909534000	-0.791947000
H	-5.061563000	0.582207000	-1.029282000
H	-4.148903000	1.236888000	-2.412435000
N	-1.633377000	1.040107000	-3.509660000
C	-1.930557000	1.374716000	-4.567180000
C	-2.301744000	1.795707000	-5.890239000
H	-2.390196000	2.883652000	-5.917992000
H	-1.540582000	1.478828000	-6.605819000
H	-3.259680000	1.350067000	-6.164981000
Br	-1.203865000	3.260205000	-1.019747000

I4

M06/6-311+G(d,p)			
Cu	-1.164107000	0.120785000	-1.979775000
N	-3.132585000	0.079997000	-1.200660000
N	-0.638868000	-0.356360000	-0.065551000
N	0.910196000	0.477887000	-2.210778000
C	-3.054745000	-0.570938000	0.143448000
C	-1.726867000	-1.272676000	0.331169000
H	-3.874759000	-1.286918000	0.256916000
H	-3.206548000	0.192258000	0.911042000
H	-1.666903000	-2.153072000	-0.316004000
H	-1.598635000	-1.595113000	1.373934000
C	0.655924000	-1.038143000	-0.264182000
C	1.588823000	-0.113887000	-1.016765000
H	0.464034000	-1.943326000	-0.848432000
H	1.090174000	-1.330466000	0.702123000
H	2.482884000	-0.661149000	-1.331544000
H	1.937824000	0.698616000	-0.374310000
C	1.447965000	-0.116124000	-3.447600000
C	1.123923000	1.936079000	-2.255166000
C	-4.065451000	-0.658712000	-2.070052000
C	-3.605941000	1.470572000	-1.073335000
H	0.658123000	2.417003000	-1.391432000
H	0.678287000	2.343234000	-3.163993000
H	2.197866000	2.164914000	-2.255284000

H	1.347388000	-1.200776000	-3.408614000
H	2.504950000	0.160568000	-3.560236000
H	0.886479000	0.253054000	-4.308524000
H	-3.761110000	-1.703515000	-2.132270000
H	-4.048557000	-0.232585000	-3.075477000
H	-5.083538000	-0.586241000	-1.664210000
C	-0.505918000	0.747351000	0.901395000
H	-1.443511000	1.291066000	1.006741000
H	0.254714000	1.458308000	0.582360000
H	-0.221071000	0.344317000	1.882437000
H	-2.888499000	2.067919000	-0.505227000
H	-4.577475000	1.498102000	-0.562373000
H	-3.718607000	1.910521000	-2.065345000
N	-1.676774000	1.198639000	-3.607057000
C	-1.973846000	1.678881000	-4.606893000
C	-2.345514000	2.278477000	-5.858536000
H	-1.572465000	2.981235000	-6.175216000
H	-2.458628000	1.502225000	-6.618041000
H	-3.291411000	2.811738000	-5.745975000
Br	-1.222985000	-2.263675000	-3.154621000

Cu(II)L3-Br

M06/6-311+G(d,p)			
N	0.001334000	0.001069000	1.159834000
C	1.342873000	-0.426778000	1.592462000
C	-0.301210000	1.376691000	1.591080000
C	-1.040144000	-0.948108000	1.588778000
C	1.858009000	-1.523473000	0.708228000
H	1.332998000	-0.730029000	2.648093000
H	2.015752000	0.436073000	1.511251000
N	1.448624000	-1.480764000	-0.567368000
C	2.734551000	-2.493602000	1.163703000
C	3.209425000	-3.435631000	0.263773000
C	2.789454000	-3.384442000	-1.056698000
C	1.902603000	-2.390833000	-1.431548000
H	1.534857000	-2.303613000	-2.450599000
H	3.135487000	-4.104931000	-1.788051000
H	3.897250000	-4.207076000	0.593186000
H	3.035795000	-2.505722000	2.205652000
C	-2.246535000	-0.843907000	0.703833000
H	-1.298438000	-0.790669000	2.644546000
H	-0.629058000	-1.962028000	1.505404000
C	-3.525275000	-1.119276000	1.157527000
C	-4.577783000	-1.056930000	0.256871000
C	-4.322234000	-0.715066000	-1.062403000
C	-3.017968000	-0.442938000	-1.435419000
N	-2.003567000	-0.507373000	-0.570587000
H	-5.590142000	-1.267773000	0.584670000
H	-3.687065000	-1.376961000	2.198660000
H	-2.757762000	-0.165302000	-2.453499000
H	-5.118534000	-0.652438000	-1.794304000
C	0.393949000	2.371533000	0.709847000
H	-0.038896000	1.520218000	2.647868000
H	-1.384604000	1.527593000	1.504792000
C	0.792963000	3.615920000	1.167082000
N	0.567006000	1.995792000	-0.565018000
C	1.131687000	2.844162000	-1.426712000
C	1.374823000	4.498504000	0.269691000
C	1.546593000	4.109172000	-1.050006000
H	2.000502000	4.769237000	-1.779368000
H	1.244695000	2.482176000	-2.445259000
H	1.696994000	5.480116000	0.600377000
H	0.647960000	3.882624000	2.208385000

Cu	0.004292000	0.003097000	-0.919740000
Br	0.007428000	0.005794000	-3.304224000

COMPLESSI Cu(II) – Br RILASSATI IN DMSO

Cu(II)L1-Br

M06/6-311+G(d,p)			
Cu	0.048177000	-0.086846000	-0.810014000
N	-1.673718000	-1.364603000	-0.522368000
N	0.200817000	-0.191239000	1.272582000
N	2.159886000	-0.526995000	-0.767411000
N	-0.587308000	2.029614000	-0.396951000
C	-2.106824000	-1.046781000	0.848753000
C	-0.937593000	-0.988155000	1.807423000
H	-2.832377000	-1.795319000	1.204915000
H	-2.636252000	-0.090260000	0.811943000
H	-0.575438000	-1.998545000	2.012360000
H	-1.267445000	-0.578500000	2.769376000
C	1.501524000	-0.833899000	1.585030000
C	2.574697000	-0.354030000	0.640092000
H	1.375301000	-1.915923000	1.492984000
H	1.787114000	-0.635241000	2.626940000
H	3.513769000	-0.893638000	0.832080000
H	2.790812000	0.707376000	0.797234000
C	-0.811898000	2.069356000	1.056996000
C	0.191736000	1.205473000	1.780755000
H	-1.830900000	1.726256000	1.258582000
H	-0.750360000	3.101692000	1.435546000
H	-0.008972000	1.200561000	2.859969000
H	1.194440000	1.620902000	1.653173000
C	2.320047000	-1.929729000	-1.187672000
C	3.007373000	0.310204000	-1.629422000
C	-1.788328000	2.475938000	-1.107379000
C	0.525614000	2.907647000	-0.777312000
C	-1.235868000	-2.763887000	-0.632901000
C	-2.800071000	-1.164645000	-1.443218000
H	1.433627000	2.649075000	-0.227004000
H	0.281524000	3.959245000	-0.562711000
H	0.723879000	2.798706000	-1.846686000
H	2.879903000	1.364324000	-1.374427000
H	2.722481000	0.164339000	-2.671870000
H	4.064168000	0.036510000	-1.499261000
H	1.755430000	-2.600509000	-0.537301000
H	3.380255000	-2.217878000	-1.150127000
H	1.951089000	-2.043075000	-2.209172000
H	-0.423350000	-2.981103000	0.063584000
H	-0.881652000	-2.950269000	-1.649580000
H	-2.070364000	-3.445822000	-0.412737000
H	-3.119194000	-0.120813000	-1.428903000
H	-3.646161000	-1.803049000	-1.149952000
H	-2.490647000	-1.417200000	-2.457910000
H	-2.646735000	1.863544000	-0.820631000
H	-1.631556000	2.380443000	-2.184324000
H	-2.016442000	3.525699000	-0.867384000
Br	-0.085749000	0.005377000	-3.198958000

Cu(II)L2DMSO-Br

M06/6-311+G(d,p)

Cu	-1.220744000	0.614101000	-2.108597000
N	-3.216377000	0.033470000	-1.584465000
N	-0.820559000	-1.369274000	-1.809976000
N	0.896558000	0.748627000	-2.374979000
C	-3.225439000	-1.452540000	-1.483108000
C	-2.060643000	-2.040741000	-2.245007000
H	-4.173499000	-1.850341000	-1.863239000
H	-3.180153000	-1.730838000	-0.427370000
H	-2.172429000	-1.859267000	-3.318715000
H	-1.992142000	-3.125521000	-2.079058000
C	0.316549000	-1.624698000	-2.715500000
C	1.422429000	-0.645089000	-2.397976000
H	-0.040996000	-1.478917000	-3.739114000
H	0.669078000	-2.660805000	-2.610505000
H	2.230302000	-0.729664000	-3.133747000
H	1.870568000	-0.864993000	-1.425954000
C	1.213718000	1.414404000	-3.648861000
C	1.512348000	1.507572000	-1.274067000
C	-4.172294000	0.460433000	-2.618066000
C	-3.609768000	0.634412000	-0.299165000
H	1.235142000	1.068956000	-0.312031000
H	1.155331000	2.538252000	-1.303270000
H	2.606885000	1.498268000	-1.370451000
H	0.815530000	0.824674000	-4.474948000
H	2.302896000	1.514351000	-3.754203000
H	0.756068000	2.405800000	-3.662050000
H	-3.966618000	-0.071753000	-3.547999000
H	-4.080130000	1.535493000	-2.784215000
H	-5.196941000	0.226654000	-2.297813000
C	-0.482922000	-1.734171000	-0.423909000
H	-1.299067000	-1.485552000	0.252996000
H	0.397570000	-1.191859000	-0.082373000
H	-0.282995000	-2.812436000	-0.359187000
H	-2.873863000	0.390367000	0.471397000
H	-4.594173000	0.257512000	0.011128000
H	-3.655408000	1.719134000	-0.407623000
O	-1.516179000	0.266404000	-4.373264000
S	-2.289257000	1.148315000	-5.365432000
C	-2.863126000	-0.022330000	-6.611692000
H	-2.007496000	-0.608006000	-6.955794000
H	-3.602189000	-0.667727000	-6.133933000
H	-3.323586000	0.528301000	-7.434366000
C	-1.037977000	1.962159000	-6.378297000
H	-0.547760000	2.714403000	-5.759325000
H	-0.322688000	1.213570000	-6.728220000
H	-1.541091000	2.445803000	-7.218431000
Br	-1.618347000	2.979380000	-2.043603000

I2

M06/6-311+G(d,p)

Cu	0.582731000	-0.229590000	0.044774000
N	1.792622000	-0.111550000	1.768084000
N	2.395244000	-0.619261000	-0.941539000
N	-0.282845000	-1.245776000	-1.579615000
C	3.198366000	-0.175622000	1.306257000
C	3.313916000	-1.087734000	0.112916000
H	3.849358000	-0.513748000	2.123970000
H	3.515173000	0.838437000	1.046309000
H	3.030901000	-2.111131000	0.380216000
H	4.347760000	-1.119769000	-0.258188000
C	2.106870000	-1.665925000	-1.941314000
C	0.783879000	-1.365301000	-2.596959000

H	2.075673000	-2.632672000	-1.430223000
H	2.910459000	-1.720530000	-2.688220000
H	0.522467000	-2.141993000	-3.329795000
H	0.831625000	-0.414797000	-3.137598000
C	-0.697352000	-2.577718000	-1.104979000
C	-1.436302000	-0.557159000	-2.175024000
C	1.489336000	-1.279151000	2.616416000
C	1.589962000	1.119931000	2.544210000
H	-1.145095000	0.459394000	-2.449595000
H	-2.247601000	-0.511305000	-1.447142000
H	-1.779183000	-1.097506000	-3.068742000
H	0.137524000	-3.094459000	-0.624071000
H	-1.057634000	-3.185346000	-1.947069000
H	-1.495546000	-2.462513000	-0.370492000
H	1.608493000	-2.206262000	2.049440000
H	0.455962000	-1.217555000	2.958539000
H	2.164565000	-1.298760000	3.483155000
C	2.945019000	0.575341000	-1.607233000
H	3.049413000	1.397120000	-0.899799000
H	2.270172000	0.915312000	-2.391217000
H	3.923601000	0.331906000	-2.042512000
H	1.782215000	1.988157000	1.908169000
H	2.276273000	1.145443000	3.402480000
H	0.559868000	1.159638000	2.902075000
O	0.459586000	1.799384000	-0.790083000
S	-0.304073000	2.957357000	-0.125001000
C	-1.881650000	3.039934000	-0.993965000
H	-1.686401000	3.039916000	-2.069432000
H	-2.453945000	2.159255000	-0.697909000
H	-2.403829000	3.949259000	-0.688748000
C	0.444631000	4.422908000	-0.858905000
H	1.466282000	4.486474000	-0.482504000
H	0.439789000	4.308258000	-1.945283000
H	-0.123888000	5.303152000	-0.551641000
Br	-1.511617000	-0.086091000	1.297982000

I3

M06/6-311+G(d,p)

Cu	-1.120207000	0.505073000	-1.705497000
N	-3.030716000	-0.352362000	-1.462376000
N	-0.617598000	-0.582273000	0.010338000
N	0.889303000	0.218393000	-2.242044000
C	-3.026288000	-0.948692000	-0.109293000
C	-1.691461000	-1.585160000	0.180839000
H	-3.837880000	-1.684496000	-0.016743000
H	-3.234411000	-0.146916000	0.606502000
H	-1.500677000	-2.410699000	-0.511062000
H	-1.670200000	-2.002164000	1.196256000
C	0.695338000	-1.209030000	-0.262597000
C	1.568940000	-0.236395000	-1.012521000
H	0.529147000	-2.113422000	-0.854702000
H	1.172847000	-1.521450000	0.675174000
H	2.539140000	-0.691704000	-1.258232000
H	1.772162000	0.649204000	-0.401249000
C	0.926548000	-0.816767000	-3.289139000
C	1.543419000	1.431884000	-2.745628000
C	-3.184624000	-1.392226000	-2.494722000
C	-4.144084000	0.599602000	-1.563377000
H	1.423979000	2.241713000	-2.021855000
H	1.079414000	1.723466000	-3.688377000
H	2.612388000	1.242364000	-2.918409000
H	0.456561000	-1.740359000	-2.943407000
H	1.966396000	-1.033458000	-3.571647000
H	0.378681000	-0.455782000	-4.160583000

H	-2.399321000	-2.145840000	-2.403885000
H	-3.103958000	-0.934688000	-3.482418000
H	-4.161618000	-1.885382000	-2.394623000
C	-0.524867000	0.265475000	1.213660000
H	-1.468256000	0.781552000	1.390747000
H	0.243132000	1.027533000	1.082104000
H	-0.277792000	-0.361430000	2.080495000
H	-3.971052000	1.441737000	-0.889247000
H	-5.090863000	0.104232000	-1.306074000
H	-4.222242000	0.975243000	-2.585233000
O	-1.484688000	1.002533000	-3.625272000
S	-2.275032000	2.267403000	-4.067167000
C	-2.854513000	1.770607000	-5.695692000
H	-2.008196000	1.374694000	-6.260734000
H	-3.617740000	1.004380000	-5.552371000
H	-3.288075000	2.642406000	-6.189372000
C	-1.014425000	3.438276000	-4.591067000
H	-0.496596000	3.769779000	-3.689822000
H	-0.335325000	2.939839000	-5.286922000
H	-1.515841000	4.282168000	-5.070067000
Br	-1.299074000	2.927706000	-0.819286000

I4

M06/6-311+G(d,p)			
Cu	-1.194551000	0.117944000	-2.150174000
N	-3.144552000	0.064220000	-1.295887000
N	-0.647467000	-0.808598000	-0.408917000
N	0.891003000	0.357711000	-2.375503000
C	-3.048822000	-0.795981000	-0.079211000
C	-1.816821000	-1.669084000	-0.144956000
H	-3.948596000	-1.413109000	0.014281000
H	-3.023242000	-0.154231000	0.805206000
H	-1.897162000	-2.384154000	-0.970329000
H	-1.681476000	-2.229299000	0.790795000
C	0.553128000	-1.556652000	-0.825779000
C	1.555048000	-0.593047000	-1.432534000
H	0.236965000	-2.291387000	-1.572672000
H	0.993503000	-2.092012000	0.027249000
H	2.328413000	-1.158917000	-1.960302000
H	2.072805000	-0.017991000	-0.659652000
C	1.357583000	0.118989000	-3.749976000
C	1.184144000	1.758172000	-2.019395000
C	-4.171246000	-0.485036000	-2.198036000
C	-3.519156000	1.440665000	-0.929776000
H	0.810746000	1.985766000	-1.018023000
H	0.685361000	2.414886000	-2.733967000
H	2.266393000	1.943525000	-2.046415000
H	1.121981000	-0.903808000	-4.047799000
H	2.441275000	0.288885000	-3.809596000
H	0.853051000	0.811277000	-4.425068000
H	-3.928019000	-1.517535000	-2.450574000
H	-4.209429000	0.094645000	-3.122090000
H	-5.153788000	-0.440571000	-1.708501000
C	-0.355020000	0.038619000	0.761464000
H	-1.155103000	0.756642000	0.940642000
H	0.566012000	0.598890000	0.612892000
H	-0.236189000	-0.592769000	1.651921000
H	-2.746719000	1.891910000	-0.301530000
H	-4.473166000	1.448542000	-0.385519000
H	-3.621232000	2.043484000	-1.833885000
O	-1.525647000	1.594213000	-3.462067000
S	-2.453650000	1.476957000	-4.704607000
C	-1.352093000	1.147055000	-6.087912000
H	-0.544405000	1.883011000	-6.081517000

H	-0.977465000	0.129526000	-5.956458000
H	-1.938899000	1.218437000	-7.006604000
C	-2.804230000	3.203204000	-5.059934000
H	-3.439589000	3.580218000	-4.258165000
H	-1.858063000	3.747158000	-5.095484000
H	-3.330633000	3.259638000	-6.014641000
Br	-1.497724000	-1.916129000	-3.866408000

Cu(II)L3-Br

M06/6-311+G(d,p)			
N	0.000421000	0.001884000	1.160282000
C	1.342375000	-0.425550000	1.591995000
C	-0.300865000	1.377624000	1.592211000
C	-1.041254000	-0.947222000	1.589003000
C	1.857047000	-1.522737000	0.708259000
H	1.333974000	-0.727150000	2.648078000
H	2.014984000	0.437376000	1.508781000
N	1.447314000	-1.480563000	-0.567256000
C	2.734305000	-2.492278000	1.163694000
C	3.210213000	-3.433682000	0.263645000
C	2.790240000	-3.382715000	-1.056809000
C	1.901997000	-2.390264000	-1.431368000
H	1.534013000	-2.303587000	-2.450338000
H	3.137273000	-4.102502000	-1.788382000
H	3.899151000	-4.204230000	0.592857000
H	3.035363000	-2.504395000	2.205647000
C	-2.247331000	-0.843216000	0.703587000
H	-1.300615000	-0.790782000	2.644621000
H	-0.630182000	-1.961068000	1.505267000
C	-3.525859000	-1.119128000	1.157534000
C	-4.578313000	-1.059387000	0.256705000
C	-4.322990000	-0.719034000	-1.063007000
C	-3.019049000	-0.445293000	-1.436130000
N	-2.004577000	-0.507407000	-0.571092000
H	-5.590399000	-1.271246000	0.584628000
H	-3.687508000	-1.375271000	2.199075000
H	-2.759187000	-0.168235000	-2.454483000
H	-5.119265000	-0.658484000	-1.795108000
C	0.394667000	2.371619000	0.710450000
H	-0.037043000	1.520734000	2.648748000
H	-1.384262000	1.529012000	1.507191000
C	0.796607000	3.615055000	1.167701000
N	0.565661000	1.996020000	-0.564796000
C	1.129999000	2.844115000	-1.426992000
C	1.378074000	4.497287000	0.269758000
C	1.546830000	4.108485000	-1.050467000
H	2.000260000	4.768354000	-1.780312000
H	1.241108000	2.482418000	-2.445860000
H	1.702168000	5.478279000	0.600414000
H	0.654356000	3.881144000	2.209531000
Cu	0.002863000	0.003699000	-0.918787000
Br	0.006129000	0.006432000	-3.303685000

IONI CU(II) CON UNA MOLECOLA DI SOLVENTE IN VUOTO

Cu(II) MeCN

M06/6-311+G(d,p)			
Cu	0.281142000	1.003412000	-0.002770000
N	1.701687000	2.180671000	-0.160126000

C	2.530437000	3.007756000	-0.095286000
C	3.557212000	3.955789000	-0.098462000
H	4.251641000	3.798896000	0.743766000
H	3.145837000	4.981427000	-0.159008000
H	4.166903000	3.843389000	-1.034105000

Cu(II)DMSO

M06/6-311+G(d,p)

Cu	1.718353000	2.404387000	0.859055000
O	2.606463000	3.976513000	1.239350000
S	2.467589000	5.598173000	1.538392000
C	3.700369000	6.181543000	0.337855000
H	3.839114000	7.241656000	0.594222000
H	3.265499000	6.093775000	-0.659528000
H	4.626658000	5.614318000	0.458636000
C	3.459837000	5.659091000	3.059263000
H	2.865566000	5.225052000	3.865513000
H	3.605434000	6.734122000	3.237939000
H	4.411149000	5.146211000	2.897073000

Cu(II)SODM

M06/6-311+G(d,p)

O	1.814935000	5.231861000	0.086226000
S	2.611359000	6.498337000	0.681568000
C	4.312967000	6.125380000	0.117431000
H	4.952137000	6.872437000	0.605087000
H	4.331052000	6.225326000	-0.970749000
H	4.530799000	5.104382000	0.447773000
C	2.651667000	6.068581000	2.461033000
H	1.628974000	6.132904000	2.841044000
H	3.306330000	6.816165000	2.926842000
H	3.058798000	5.054063000	2.524343000
Cu	1.542841000	8.517657000	-0.026930000

IONI CU(II) CON UNA MOLECOLA DI SOLVENTE IN SOLVENTE

Cu(II) MeCN in MeCN

M06/6-311+G(d,p)

Cu	0.273058000	0.951827000	-0.041306000
N	1.682523000	2.233540000	-0.082304000
C	2.530669000	3.004234000	-0.106907000
C	3.586403000	3.963140000	-0.137935000
H	4.225353000	3.826075000	0.737239000
H	3.161606000	4.969308000	-0.127760000
H	4.175249000	3.823216000	-1.047019000

Cu(II)DMSO in DMSO

M06/6-311+G(d,p)

Cu	1.606940000	2.582506000	0.883538000
O	2.734260000	3.944064000	1.244338000
S	2.501401000	5.527407000	1.527773000
C	3.695812000	6.173265000	0.349276000
H	3.775157000	7.242536000	0.561956000

H	3.286279000	6.013103000	-0.647242000
H	4.646138000	5.658240000	0.493620000
C	3.457550000	5.655665000	3.044987000
H	2.890638000	5.153966000	3.828137000
H	3.537103000	6.725080000	3.256858000
H	4.434752000	5.199009000	2.884529000

Cu(II)DMSO in DMSO(b)

M06/6-311+G(d,p)

Cu	2.638326000	2.562914000	0.979664000
O	2.004644000	4.279699000	1.156441000
S	2.480723000	5.704407000	1.485708000
C	3.773298000	6.122713000	0.315955000
H	4.127004000	7.116559000	0.597584000
H	3.316847000	6.144761000	-0.673258000
H	4.567704000	5.377458000	0.386177000
C	3.306086000	5.640193000	3.075637000
H	2.562261000	5.335475000	3.811506000
H	3.652005000	6.655589000	3.278485000
H	4.137133000	4.935072000	3.013872000

Cu(II)SODM in DMSO

M06/6-311+G(d,p)

O	1.829895000	5.161931000	0.095211000
S	2.584885000	6.469458000	0.662098000
C	4.275633000	6.124420000	0.123499000
H	4.869231000	6.917619000	0.587765000
H	4.291970000	6.203865000	-0.962476000
H	4.543326000	5.132145000	0.486922000
C	2.644984000	6.068537000	2.423747000
H	1.624317000	6.112990000	2.800809000
H	3.261908000	6.862165000	2.855733000
H	3.098693000	5.082405000	2.523962000
Cu	1.717018000	8.511s558000	0.096400000

IONI CU(I) CON UNA MOLECOLA DI SOLVENTE IN VUOTO

Cu(I) MeCN

M06/6-311+G(d,p)

Cu	0.290086000	0.967682000	-0.041884000
N	1.671655000	2.223177000	-0.081921000
C	2.521136000	2.995109000	-0.106547000
C	3.582759000	3.959855000	-0.137864000
H	4.226954000	3.829285000	0.735585000
H	3.164989000	4.969966000	-0.127936000
H	4.177282000	3.826266000	-1.045423000

Cu(I)DMSO

M06/6-311+G(d,p)

Cu	1.60783	2.67847	0.86163
O	2.86337	4.00501	1.28163
S	2.40276	5.45368	1.51327
C	3.65391	6.13981	0.37536
H	3.77368	7.22532	0.57242
H	3.30397	6.01026	-0.66961
H	4.63804	5.63741	0.49201

C	3.42828	5.64684	3.01063
H	2.91526	5.16229	3.86691
H	3.54598	6.72654	3.23848
H	4.43295	5.18921	2.88504

Cu(I)SODM

M06/6-311+G(d,p)			
O	1.728493000	5.232454000	0.025120000
S	2.532698000	6.306913000	0.621434000
C	4.257882000	6.153698000	0.141675000
H	4.840031000	6.940312000	0.629495000
H	4.308913000	6.243153000	-0.944365000
H	4.590694000	5.159274000	0.452235000
C	2.655477000	6.098577000	2.402211000
H	1.646158000	6.151487000	2.812737000
H	3.290651000	6.887076000	2.815070000
H	3.081712000	5.107409000	2.581165000
Cu	1.809151000	8.366738000	0.156893000

IONI CU(I) CON UNA MOLECOLA DI SOLVENTE IN SOLVENTE

Cu(I)MeCN in MeCN

M06/6-311+G(d,p)			
Cu	0.289429000	0.966977000	-0.041153000
N	1.672567000	2.224113000	-0.082439000
C	2.521550000	2.995607000	-0.107202000
C	3.583518000	3.960477000	-0.137918000
H	4.225806000	3.828873000	0.734967000
H	3.165180000	4.968775000	-0.127832000
H	4.176809000	3.826519000	-1.044414000

Cu(I)DMSO in DMSO

M06/6-311+G(d,p)			
Cu	1.449999000	2.612258000	0.834260000
O	2.800968000	3.871764000	1.255052000
S	2.551385000	5.388865000	1.513396000
C	3.694034000	6.173180000	0.370196000
H	3.735328000	7.240678000	0.595620000
H	3.307038000	6.018883000	-0.636885000
H	4.672885000	5.703489000	0.488004000
C	3.463842000	5.677011000	3.033561000
H	2.926697000	5.173260000	3.836986000
H	3.496186000	6.752064000	3.221657000
H	4.467668000	5.263388000	2.915923000

Cu(I)DMSOb in DMSO

M06/6-311+G(d,p)			
Cu	2.880237000	2.721993000	1.034042000
O	1.901997000	4.339074000	1.149987000
S	2.364286000	5.781144000	1.481229000
C	3.740696000	6.095573000	0.368930000
H	4.165477000	7.071740000	0.611682000
H	3.340964000	6.106226000	-0.645058000
H	4.486270000	5.305009000	0.488800000
C	3.293872000	5.632006000	3.012268000
H	2.591456000	5.330476000	3.789274000

H	3.720267000	6.607657000	3.254275000
H	4.080508000	4.883942000	2.882341000

Cu(I)SODM in DMSO

M06/6-311+G(d,p)			
Cu	1.449999000	2.612258000	0.834260000
O	2.800968000	3.871764000	1.255052000
S	2.551385000	5.388865000	1.513396000
C	3.694034000	6.173180000	0.370196000
H	3.735328000	7.240678000	0.595620000
H	3.307038000	6.018883000	-0.636885000
H	4.672885000	5.703489000	0.488004000
C	3.463842000	5.677011000	3.033561000
H	2.926697000	5.173260000	3.836986000
H	3.496186000	6.752064000	3.221657000
H	4.467668000	5.263388000	2.915923000

PUNTO D'INTERSEZIONE

REAGENTI

CU(I)L2DMSOANBr in VUOTO

M06/6-311+G(d,p)			
Cu	0.513409000	-0.289900000	-0.007464000
N	0.520393000	-0.694019000	2.052391000
N	2.684114000	-1.059370000	0.082218000
N	0.385594000	-1.512885000	-1.724814000
C	1.944297000	-0.826742000	2.420035000
C	2.748156000	-1.641057000	1.421017000
H	2.036986000	-1.272070000	3.425444000
H	2.360050000	0.186251000	2.484802000
H	2.356382000	-2.662884000	1.375072000
H	3.786229000	-1.723911000	1.784941000
C	2.731765000	-2.019059000	-1.023530000
C	1.793392000	-1.618282000	-2.149387000
H	2.460044000	-3.009639000	-0.645387000
H	3.752409000	-2.117423000	-1.426655000
H	1.887056000	-2.336276000	-2.983213000
H	2.085734000	-0.634529000	-2.539497000
C	-0.188902000	-2.834740000	-1.451441000
C	-0.388032000	-0.872213000	-2.793107000
C	-0.211337000	-1.939745000	2.312982000
C	-0.081686000	0.382045000	2.841839000
H	-0.026106000	0.147123000	-2.951742000
H	-1.441149000	-0.825534000	-2.505734000
H	-0.308189000	-1.439590000	-3.734468000
H	0.361031000	-3.341620000	-0.655243000
H	-0.166958000	-3.469500000	-2.352546000
H	-1.226467000	-2.727653000	-1.122788000
H	0.228865000	-2.769660000	1.756088000
H	-1.248093000	-1.834133000	1.980959000
H	-0.201167000	-2.188594000	3.386681000
C	3.638123000	0.023943000	-0.101187000
H	3.505295000	0.787726000	0.671102000
H	3.478568000	0.504702000	-1.071734000
H	4.680601000	-0.334427000	-0.058905000
H	0.429026000	1.327331000	2.628243000
H	-0.006282000	0.179591000	3.922686000
H	-1.137949000	0.486458000	2.577407000

O	0.400604000	1.686924000	-0.711876000
S	1.004227000	2.895635000	0.016310000
C	-0.420911000	3.897712000	0.492044000
H	-1.061659000	4.019285000	-0.385349000
H	-0.952648000	3.355396000	1.276017000
H	-0.079096000	4.863364000	0.872878000
C	1.600042000	3.956479000	-1.315730000
H	2.454969000	3.455168000	-1.771763000
H	0.795600000	4.075364000	-2.045656000
H	1.909359000	4.919330000	-0.902041000
Br	-2.486185000	0.773392000	-0.131391000
C	-4.146326000	-0.227890000	0.138287000
H	-4.838460000	0.054033000	-0.655337000
H	-4.562360000	0.056894000	1.105679000
C	-3.834383000	-1.635772000	0.104414000
N	-3.527480000	-2.745987000	0.080465000

CU(I)L2DMSOANBr in DMSO

M06/6-311+G(d,p)			
Cu	0.494140000	-0.357519000	-0.016814000
N	0.473943000	-0.552081000	2.073418000
N	2.614275000	-1.177782000	0.146353000
N	0.364078000	-1.566332000	-1.731846000
C	1.892900000	-0.701103000	2.452966000
C	2.661282000	-1.634408000	1.534396000
H	1.969898000	-1.056951000	3.494316000
H	2.343945000	0.297903000	2.424571000
H	2.234669000	-2.641469000	1.585170000
H	3.697831000	-1.716777000	1.901303000
C	2.605058000	-2.240471000	-0.858759000
C	1.771967000	-1.852312000	-2.066612000
H	2.199893000	-3.150094000	-0.403669000
H	3.625093000	-2.488635000	-1.195647000
H	1.825896000	-2.648579000	-2.828742000
H	2.186289000	-0.945279000	-2.523357000
C	-0.375906000	-2.800535000	-1.454049000
C	-0.266229000	-0.878194000	-2.861297000
C	-0.299170000	-1.743853000	2.440022000
C	-0.091712000	0.605638000	2.770035000
H	0.231669000	0.079074000	-3.034313000
H	-1.317761000	-0.687162000	-2.633171000
H	-0.208264000	-1.489116000	-3.777045000
H	0.078077000	-3.346915000	-0.624409000
H	-0.396720000	-3.457233000	-2.339847000
H	-1.404087000	-2.552807000	-1.173909000
H	0.101417000	-2.632709000	1.948014000
H	-1.336531000	-1.615888000	2.117394000
H	-0.282501000	-1.904731000	3.530691000
C	3.620499000	-0.165059000	-0.137389000
H	3.530189000	0.671350000	0.562157000
H	3.480562000	0.236445000	-1.145416000
H	4.642422000	-0.574135000	-0.061678000
H	0.463930000	1.509356000	2.501119000
H	-0.037173000	0.476686000	3.863293000
H	-1.138557000	0.735066000	2.482810000
O	0.419551000	1.635856000	-0.756750000
S	1.104826000	2.787363000	0.004082000
C	-0.236819000	3.931782000	0.378660000
H	-0.799742000	4.114139000	-0.540217000
H	-0.870045000	3.454352000	1.128848000
H	0.184418000	4.856748000	0.777684000
C	1.901433000	3.756986000	-1.287761000
H	2.722230000	3.156483000	-1.681501000
H	1.163960000	3.964627000	-2.066544000

H	2.287894000	4.679938000	-0.850472000
Br	-2.400758000	0.798869000	-0.268596000
C	-4.163632000	0.022719000	0.071611000
H	-4.791842000	0.222309000	-0.796427000
H	-4.583622000	0.511740000	0.950445000
C	-4.024913000	-1.395651000	0.290017000
N	-3.896458000	-2.527803000	0.462742000

CU(I)L2MeCNANBr in VUOTO

M06/6-311+G(d,p)			
Cu	0.391732000	-0.231190000	-0.249059000
N	0.406270000	-0.949969000	1.762067000
N	2.421419000	-1.233503000	-0.347846000
N	0.044813000	-1.305604000	-2.062320000
C	1.840684000	-1.139731000	2.042352000
C	2.554723000	-1.907743000	0.947089000
H	1.976351000	-1.653782000	3.009453000
H	2.288156000	-0.143176000	2.146680000
H	2.132353000	-2.914394000	0.864827000
H	3.611997000	-2.038859000	1.227997000
C	2.322881000	-2.136240000	-1.498749000
C	1.405068000	-1.569440000	-2.564436000
H	1.939816000	-3.102819000	-1.155959000
H	3.311557000	-2.335876000	-1.942156000
H	1.367192000	-2.254525000	-3.428819000
H	1.808748000	-0.617199000	-2.931180000
C	-0.693568000	-2.555353000	-1.853782000
C	-0.677259000	-0.489042000	-3.042184000
C	-0.335090000	-2.204565000	1.926566000
C	-0.136057000	0.043817000	2.692984000
H	-0.154823000	0.460173000	-3.190919000
H	-1.685095000	-0.279298000	-2.675040000
H	-0.756281000	-1.006325000	-4.011978000
H	-0.198366000	-3.185637000	-1.111321000
H	-0.786319000	-3.123971000	-2.793165000
H	-1.694888000	-2.330995000	-1.478486000
H	0.024985000	-2.968075000	1.232937000
H	-1.392675000	-2.036442000	1.709575000
H	-0.241218000	-2.590043000	2.954648000
C	3.459771000	-0.225984000	-0.540362000
H	3.446370000	0.494353000	0.282621000
H	3.280572000	0.331522000	-1.464181000
H	4.462818000	-0.680411000	-0.593209000
H	0.387445000	0.995577000	2.565837000
H	-0.024165000	-0.285971000	3.738463000
H	-1.198202000	0.199174000	2.487520000
Br	-2.955588000	0.275862000	0.018927000
C	-4.440450000	-0.976014000	0.272694000
H	-5.115279000	-0.862282000	-0.576178000
H	-4.954315000	-0.694860000	1.192359000
C	-3.910663000	-2.314891000	0.350941000
N	-3.441136000	-3.365400000	0.407068000
C	0.219210000	2.869963000	-0.523540000
N	0.289802000	1.725456000	-0.422460000
C	0.134493000	4.304044000	-0.650911000
H	1.115750000	4.717597000	-0.895385000
H	-0.566835000	4.571431000	-1.444778000
H	-0.209647000	4.746711000	0.286709000

CU(I)L2MeCNANBr in MeCN

M06/6-311+G(d,p)			
Cu	0.388144000	-0.271816000	-0.233764000

N	0.423575000	-0.998128000	1.779468000
N	2.431146000	-1.206627000	-0.348603000
N	0.055344000	-1.337904000	-2.063525000
C	1.865030000	-1.155255000	2.046252000
C	2.590363000	-1.891807000	0.937349000
H	2.020162000	-1.677855000	3.005577000
H	2.286177000	-0.148843000	2.159204000
H	2.194482000	-2.908226000	0.845881000
H	3.652675000	-1.995834000	1.210109000
C	2.361485000	-2.098313000	-1.509834000
C	1.423903000	-1.551261000	-2.568147000
H	2.014104000	-3.081550000	-1.178001000
H	3.355715000	-2.255680000	-1.957305000
H	1.407904000	-2.228911000	-3.438889000
H	1.793300000	-0.581690000	-2.924201000
C	-0.642858000	-2.610215000	-1.866542000
C	-0.691027000	-0.533492000	-3.034298000
C	-0.288288000	-2.267630000	1.944303000
C	-0.131378000	-0.018586000	2.717311000
H	-0.205343000	0.437782000	-3.162249000
H	-1.709739000	-0.370848000	-2.673308000
H	-0.740384000	-1.039339000	-4.012484000
H	-0.108676000	-3.242442000	-1.153829000
H	-0.741715000	-3.159412000	-2.817333000
H	-1.641937000	-2.419112000	-1.464395000
H	0.108006000	-3.028256000	1.267788000
H	-1.346860000	-2.125284000	1.708320000
H	-0.201702000	-2.638614000	2.978823000
C	3.433171000	-0.161199000	-0.531021000
H	3.394553000	0.550026000	0.298782000
H	3.234499000	0.397371000	-1.449935000
H	4.450133000	-0.583573000	-0.587384000
H	0.356745000	0.949366000	2.574129000
H	0.016185000	-0.342232000	3.760642000
H	-1.202783000	0.099140000	2.536705000
Br	-2.769801000	0.216278000	0.021698000
C	-4.433079000	-0.785965000	0.262861000
H	-5.070281000	-0.584026000	-0.597812000
H	-4.910671000	-0.422361000	1.172437000
C	-4.129005000	-2.191474000	0.363799000
N	-3.866441000	-3.310656000	0.442232000
C	0.171675000	2.819884000	-0.531554000
N	0.250132000	1.677937000	-0.411881000
C	0.075722000	4.248507000	-0.682015000
H	1.070644000	4.674100000	-0.827630000
H	-0.544360000	4.491414000	-1.547230000
H	-0.371590000	4.688680000	0.211406000

PRODOTTI

CU(II)L2DMSOBrAN I2 in VUOTO

M06/6-311+G(d,p)			
Cu	0.630813000	-0.360394000	0.086359000
N	1.858116000	-0.251956000	1.801947000
N	2.483813000	-0.527970000	-0.929588000
N	-0.184920000	-1.353728000	-1.551544000
C	3.252729000	-0.129375000	1.335282000
C	3.462752000	-0.948652000	0.088500000
H	3.949097000	-0.434968000	2.130043000
H	3.447982000	0.929372000	1.134655000
H	3.305892000	-2.011902000	0.300697000
H	4.490852000	-0.841773000	-0.285009000
C	2.241573000	-1.571573000	-1.952327000

C	0.881382000	-1.355800000	-2.577579000
H	2.286033000	-2.549938000	-1.462076000
H	3.029044000	-1.556244000	-2.718575000
H	0.673583000	-2.124924000	-3.336210000
H	0.849026000	-0.385448000	-3.083495000
C	-0.520185000	-2.728279000	-1.134033000
C	-1.386829000	-0.722131000	-2.118987000
C	1.676654000	-1.523268000	2.534154000
C	1.568725000	0.868799000	2.713821000
H	-1.173045000	0.329213000	-2.324071000
H	-2.210802000	-0.797455000	-1.411192000
H	-1.679064000	-1.234175000	-3.046432000
H	0.353892000	-3.231194000	-0.709545000
H	-0.883084000	-3.308865000	-1.993850000
H	-1.302100000	-2.691247000	-0.372957000
H	1.877241000	-2.377839000	1.882003000
H	0.646917000	-1.595895000	2.882664000
H	2.361079000	-1.563116000	3.393564000
C	2.941869000	0.714919000	-1.578922000
H	3.060452000	1.508357000	-0.839719000
H	2.203684000	1.062118000	-2.299858000
H	3.903793000	0.534195000	-2.078254000
H	1.653738000	1.813349000	2.167543000
H	2.285379000	0.869551000	3.548289000
H	0.557976000	0.781587000	3.105316000
O	0.315660000	1.645406000	-0.834566000
S	-0.353367000	2.827565000	-0.127555000
C	-2.079923000	2.757397000	-0.652355000
H	-2.103455000	2.660114000	-1.741542000
H	-2.509550000	1.873595000	-0.174067000
H	-2.595479000	3.663548000	-0.325441000
C	0.140753000	4.252905000	-1.120512000
H	1.214145000	4.392475000	-0.981642000
H	-0.081697000	4.038686000	-2.168894000
H	-0.395807000	5.140656000	-0.776981000
Br	-1.393799000	-0.327651000	1.402850000
C	-4.751469000	-0.405813000	0.990769000
H	-4.825450000	0.674080000	0.932130000
H	-4.741601000	-0.883955000	1.962664000
C	-4.546517000	-1.158731000	-0.147525000
N	-4.345551000	-1.790551000	-1.103423000

CU(II)L2DMSOBrAN in DMSO

M06/6-311+G(d,p)			
Cu	-0.461489000	-0.446281000	0.143304000
N	1.093609000	-1.230472000	-1.039561000
N	-1.664044000	-1.809724000	-0.908035000
N	-1.954458000	-0.578116000	1.617263000
C	0.456393000	-2.100572000	-2.054170000
C	-0.731806000	-2.811096000	-1.460150000
H	1.188297000	-2.818882000	-2.448290000
H	0.146710000	-1.469110000	-2.891923000
H	-0.419297000	-3.472554000	-0.646038000
H	-1.232573000	-3.434411000	-2.213888000
C	-2.586786000	-2.388705000	0.087509000
C	-3.088534000	-1.289410000	0.987301000
H	-2.041300000	-3.142205000	0.663930000
H	-3.422180000	-2.900911000	-0.409022000
H	-3.760380000	-1.688599000	1.760263000
H	-3.661091000	-0.555321000	0.412086000
C	-1.411884000	-1.365564000	2.738802000
C	-2.422117000	0.723764000	2.113231000
C	1.961814000	-2.035664000	-0.161101000
C	1.897736000	-0.203435000	-1.716264000

H	-2.751290000	1.332638000	1.267809000	C	2.897471000	-0.504084000	-0.470437000
H	-1.603736000	1.233742000	2.623805000	H	2.969101000	0.219838000	0.340514000
H	-3.257060000	0.583231000	2.814192000	H	2.799358000	0.058878000	-1.397956000
H	-1.018856000	-2.322272000	2.384518000	H	3.819135000	-1.100390000	-0.505227000
H	-2.197567000	-1.553456000	3.483893000	H	0.780106000	1.427192000	2.161735000
H	-0.594186000	-0.812039000	3.202020000	H	0.245550000	0.626269000	3.665679000
H	1.375080000	-2.790642000	0.368461000	H	-0.951259000	1.131119000	2.438489000
H	2.428313000	-1.384388000	0.579471000	Br	-2.413030000	0.274235000	-0.021930000
H	2.739672000	-2.535945000	-0.754944000	C	-3.376446000	-3.154241000	0.391225000
C	-2.426319000	-1.168920000	-1.994510000	H	-3.957326000	-3.005639000	-0.510671000
H	-1.754320000	-0.664749000	-2.687986000	H	-3.774606000	-2.835378000	1.346604000
H	-3.096350000	-0.410499000	-1.592670000	C	-2.166511000	-3.815072000	0.332859000
H	-3.008761000	-1.930693000	-2.530053000	N	-1.129687000	-4.346126000	0.279791000
H	1.249578000	0.406143000	-2.351214000	C	0.888101000	2.826387000	-0.583009000
H	2.672346000	-0.674329000	-2.338120000	N	0.741258000	1.691614000	-0.463749000
H	2.370891000	0.438792000	-0.970732000	C	1.072131000	4.247040000	-0.732505000
O	-1.261810000	1.274282000	-0.968288000	H	2.132434000	4.474957000	-0.857089000
S	-0.513941000	2.605137000	-1.158540000	H	0.525729000	4.601738000	-1.608581000
C	-1.182402000	3.705539000	0.103991000	H	0.697566000	4.764857000	0.152619000
H	-2.273646000	3.654992000	0.065052000				
H	-0.806099000	3.352820000	1.065648000				
H	-0.828343000	4.720031000	-0.091285000				
C	-1.341239000	3.348114000	-2.576396000				
H	-1.101975000	2.736673000	-3.447096000				
H	-2.417658000	3.350580000	-2.390246000				
H	-0.961357000	4.362455000	-2.714793000				
Br	1.048104000	0.877709000	1.545266000				
C	4.558364000	0.577965000	1.014280000				
H	4.381884000	0.187594000	2.008921000				
H	4.342640000	1.617404000	0.799863000				
C	5.125339000	-0.225098000	0.045497000				
N	5.593229000	-0.906215000	-0.776371000				

CU(II)L2MeCNBrAN in MeCN

Cu	-0.097158000	-0.421958000	-0.184776000
N	0.162776000	-0.574937000	1.924791000
N	1.740905000	-1.395628000	-0.275041000
N	-0.246570000	-0.961124000	-2.241119000
C	1.519655000	-1.136390000	2.128871000
C	1.850366000	-2.100948000	1.018009000
H	1.581439000	-1.628513000	3.108533000
H	2.232478000	-0.307607000	2.147953000
H	1.141219000	-2.936848000	1.007053000
H	2.857908000	-2.520565000	1.145216000
C	1.612414000	-2.325392000	-1.415422000
C	1.056001000	-1.572708000	-2.597616000
H	0.934547000	-3.133511000	-1.116821000
H	2.584307000	-2.777931000	-1.656355000
H	0.937436000	-2.235029000	-3.465398000
H	1.736081000	-0.772975000	-2.903099000
C	-1.318731000	-1.950229000	-2.452069000
C	-0.506222000	0.205209000	-3.098514000
C	-0.831910000	-1.488415000	2.515262000
C	0.054139000	0.732837000	2.588790000
H	0.274684000	0.953904000	-2.952954000
H	-1.471486000	0.640540000	-2.832474000
H	-0.523448000	-0.099057000	-4.154367000
H	-1.116745000	-2.854829000	-1.875654000
H	-1.373075000	-2.213438000	-3.517362000
H	-2.271986000	-1.528752000	-2.130735000
H	-0.730647000	-2.486197000	2.084573000
H	-1.836076000	-1.113521000	2.313618000
H	-0.674324000	-1.553108000	3.600650000