



UNIVERSITATEA BABEȘ-BOLYAI



Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică

Studii teoretice în chimia clusterilor.– Sau - Sinteză – o ajustare a Ph-ului în Ph.D.



Student: Adrian M.V. Brânzanic

Coordonator: Prof. Radu Silaghi-Dumitrescu

Rezumatul tezei de doctorat

Cluj-Napoca, 2020

Contents of summary

1	Introducere.....	1
	Cele patru stadii sapiențiale	1
	<i>Eide-le</i>	3
	Despre această teză	7
2	Elementele	9
3	Theoretical studies of hydrogen-rich metallaboranes.....	10
	Sisteme cu 5 vârfuri	10
	Sisteme cu 6 vârfuri	12
	Sisteme cu 7 vârfuri	14
	Sisteme cu 8 vârfuri	16
	Structuri calculate corespunzând metalaboranilor cunoscuți <i>a priori</i>	18
	Structuri prezise ale metalaboranilor și confirmate <i>a posteriori</i>	18
	Concluziile capitolului	21
4	Investigații teoretice ale situsului activ al sulfitei reductazei.....	22
	Pars energetica: Importanța modificării sirohemice	22
	Pars ballistica: De ce utilizează sulfitei reductaza sirohemele?	26
	Pars mecanistica: Mecanismul de reacție al SiR.....	28
	Chapter Conclusions	Error! Bookmark not defined.
5	Epilogue.....	32
6	Thesis references	Error! Bookmark not defined.

Keywords: *metallaboranes, heme, siroheme, sulfite reductase, electron transfer.*

Thesis's table of contents

1	Introduction	10
1.1	The four sapiential stages	11
1.2	The eide	13
1.3	About this thesis	16
1.3.1	Manifesto	16
1.3.2	Structure	16
1.4	Chapter Bibliography	18
2	The elements	19
2.1	Elements of Quantum Mechanics	20
2.2	Elements of Quale Mechanics	30
2.4	Elements of Computational Chemistry	37
2.4.1	Introduction	37
2.4.2	Molecular Mechanics	38
2.4.3	Quantum Chemistry	41
2.4.3.1	The wavefunction	42
2.4.3.2	The Hamiltonian	45
2.4.3.2.1	The Hartree-Fock method and the exchange interaction	45
2.4.3.2.2	Post Hartree-Fock methods	58
2.4.3.2.3	Semiempirical methods	61
2.4.3.2.4	Density functional theory	62
2.4.3.3	Variational vs. perturbational methods	67
2.4.3.4	Non-relativistic vs. relativistic methods	71
2.4.3.5	Standard vs. Periodic	88
2.4.3.6	Vacuum vs. Solvent environment	91
2.4.3.7	Stationary vs. Non-stationary / equilibrium vs. non-equilibrium	99
2.5	Chapter Bibliography	105

3	Theoretical studies of hydrogen-rich metallaboranes	106
3.1	Introduction	107
3.2	The Wade-Mingos rules	110
3.3	Theoretical methods	116
3.4	5 vertices	118
3.4.1	$\text{Cp}_2\text{M}_2\text{B}_3\text{H}_7$ (M = Pd, Pt) systems	120
3.4.2	$\text{Cp}_2\text{M}_2\text{B}_3\text{H}_7$ (M = Rh, Ir) systems	121
3.4.3	$\text{Cp}_2\text{M}_2\text{B}_3\text{H}_7$ (M=Ru,Os) systems	124
3.4.4	$\text{Cp}_2\text{Re}_2\text{B}_3\text{H}_7$ systems	125
3.4.5	$\text{Cp}_2\text{M}_2\text{B}_3\text{H}_7$ (M=Mo,W) systems	128
3.4.6	The single $\text{Cp}_2\text{Ta}_2\text{B}_3\text{H}_7$ structure	130
3.5	6 vertices	131
3.5.1	$\text{Cp}_2\text{Ir}_2\text{B}_4\text{H}_8$ systems	132
3.5.2	$\text{Cp}_2\text{M}_2\text{B}_4\text{H}_8$ (M = Ru, Os) systems	134
3.5.3	$\text{Cp}_2\text{Re}_2\text{B}_4\text{H}_8$ systems	137
3.5.4	$\text{Cp}_2\text{M}_2\text{B}_4\text{H}_8$ (M = Mo, W) systems	139
3.5.5	$\text{Cp}_2\text{Ta}_2\text{B}_4\text{H}_8$ systems	141
3.6	7 vertices	143
3.6.1	$\text{Cp}_2\text{Ir}_2\text{B}_5\text{H}_9$ systems	145
3.6.2	$\text{Cp}_2\text{M}_2\text{B}_5\text{H}_9$ (M = Ru, Os) systems	146
3.6.3	$\text{Cp}_2\text{Re}_2\text{B}_5\text{H}_9$ systems	148
3.6.4	$\text{Cp}_2\text{M}_2\text{B}_5\text{H}_9$ (M=Mo,W) systems	149
3.6.5	$\text{Cp}_2\text{Ta}_2\text{B}_5\text{H}_9$ systems	151
3.7	8 vertices	153
3.7.1	$\text{Cp}_2\text{M}_2\text{B}_6\text{H}_{10}$ (M = Pd, Pt) systems	154
3.7.2	$\text{Cp}_2\text{M}_2\text{B}_6\text{H}_{10}$ (M=Rh,Ir) systems	156
3.7.3	$\text{Cp}_2\text{M}_2\text{B}_6\text{H}_{10}$ (M = Ru, Os) systems	157

3.7.4	Cp ₂ Re ₂ B ₆ H ₁₀ systems	159
3.7.5	Cp ₂ M ₂ B ₆ H ₁₀ (M = Mo, W) systems	160
3.7.6	Cp ₂ Ta ₂ B ₆ H ₁₀ systems	162
3.8	Computed structures matching the a priori known metallaboranes	164
3.9	Predicted metallaborane structures confirmed a posteriori by experiments	164
3.10	Conclusions	167
4	Theoretical investigations of the sulfite reductase active site	168
4.1	Pars energetica: The importance of the siroheme modification	169
4.1.1	Introduction	169
4.1.2	Theoretical methods	172
4.1.2.1	Biological Models	172
4.1.2.2	Heme models of the sulfite reductase active site	173
4.1.2.3	Computational protocols	175
4.1.3	Results	177
4.1.3.1	Benchmarking	177
4.1.3.2	Difference in porphyrin conjugation	184
4.1.3.3	Spin-state energetics of the SiR models	186
4.1.3.4	Redox potentials	187
4.1.3.5	Fe(siro)heme–SCys bond length	188
4.1.3.6	Energy decomposition analysis (EDA)	188
4.1.3.7	Mayer bond order analysis	189
4.1.3.8	Correlation between distance, bond order and bond strength	192
4.1.4	Summary and conclusions	196
4.2	Pars ballistica: Why does sulfite reductase employ siroheme?	198
4.2.1	Introduction	198
4.2.2	Theoretical methods	200
4.2.2.1	SiR active site models	200

4.2.2.2	Electron-transport device models	200
4.2.2.3	Computational protocols	202
4.2.2.3.1	Donor–acceptor treatment	202
4.2.2.3.2	Non-equilibrium Green’s function coupled with DFT (NEGF-DFT).	202
4.2.2.3.2.1	Molecular junction treatment (explicit NEGF-DFT)	202
4.2.2.3.2.2	Electron route analysis (implicit NEGF-DFT)	203
4.2.3	Results	206
4.2.3.1	Intrinsic properties of the cubane cofactor	206
4.2.3.2	SiR active site as a donor–acceptor molecule	206
4.2.3.3	Explicit NEGF-DFT	209
4.2.3.4	Implicit NEGF-DFT	211
4.2.4	Conclusions	215
4.3	Pars mechanistica: SiR reaction mechanism	216
4.3.1	Introduction	216
4.3.2	Theoretical methods	218
4.3.2.1	Models	218
4.3.2.2	Computational protocols	219
4.3.3	Results	220
4.3.3.1	Linkage isomerism in the sulfite adducts	222
4.3.3.2	Linkage isomerism with SO ₂ and SO ₂ H	224
4.3.3.3	Linkage and redox isomerism with SO and SOH	226
4.3.3.4	Redox isomerism within the sulfide adducts	228
4.3.3.5	Crossroads along the SiR reaction mechanism	230
4.3.4	Conclusions	234
4.4	Chapter Conclusions	237
5	Epilogue	238
6	Appendix	241

6.1	Metallaboranes	242
6.1.1	5 vertices	242
6.1.1.1	$\text{Cp}_2\text{M}_2\text{B}_3\text{H}_7$ (M=Pd,Pt) systems	242
6.1.1.2	$\text{Cp}_2\text{M}_2\text{B}_3\text{H}_7$ (M=Rh,Ir) systems	245
6.1.1.3	$\text{Cp}_2\text{M}_2\text{B}_3\text{H}_7$ (M=Ru,Os) systems	248
6.1.1.4	$\text{Cp}_2\text{Re}_2\text{B}_3\text{H}_7$ systems	253
6.1.1.5	$\text{Cp}_2\text{M}_2\text{B}_3\text{H}_7$ (M=Mo,W) systems	257
6.1.1.6	$\text{Cp}_2\text{Ta}_2\text{B}_3\text{H}_7$ systems	264
6.1.2	6 vertices	266
6.1.2.1	$\text{Cp}_2\text{Ir}_2\text{B}_4\text{H}_8$ systems	266
6.1.2.2	$\text{Cp}_2\text{M}_2\text{B}_4\text{H}_8$ (M=Ru,Os) systems	269
6.1.2.3	$\text{Cp}_2\text{Re}_2\text{B}_4\text{H}_8$ systems	276
6.1.2.4	$\text{Cp}_2\text{M}_2\text{B}_4\text{H}_8$ (M=Mo,W) systems	281
6.1.2.5	$\text{Cp}_2\text{Ta}_2\text{B}_4\text{H}_8$ systems	286
6.1.3	7 vertices	289
6.1.3.1	$\text{Cp}_2\text{Ir}_2\text{B}_5\text{H}_9$ systems	289
6.1.3.2	$\text{Cp}_2\text{M}_2\text{B}_5\text{H}_9$ (M=Ru,Os) systems	293
6.1.3.3	$\text{Cp}_2\text{Re}_2\text{B}_5\text{H}_9$ systems	305
6.1.3.4	$\text{Cp}_2\text{M}_2\text{B}_5\text{H}_9$ (M=Mo,W) systems	309
6.1.3.5	$\text{Cp}_2\text{Ta}_2\text{B}_5\text{H}_9$ systems	319
6.1.4	8 vertices	323
6.1.4.1	$\text{Cp}_2\text{M}_2\text{B}_6\text{H}_{10}$ (M=Pd,Pt) systems	323
6.1.4.2	$\text{Cp}_2\text{M}_2\text{B}_6\text{H}_{10}$ (M=Rh,Ir) systems	329
6.1.4.3	$\text{Cp}_2\text{M}_2\text{B}_6\text{H}_{10}$ (M=Ru,Os) systems	339
6.1.4.4	$\text{Cp}_2\text{Re}_2\text{B}_6\text{H}_{10}$ systems	350
6.1.4.5	$\text{Cp}_2\text{M}_2\text{B}_6\text{H}_{10}$ (M=Mo,W) systems	356
6.1.4.6	$\text{Cp}_2\text{Ta}_2\text{B}_6\text{H}_{10}$ systems	363

6.2	Molecular orbital analysis of the high-spin ferric substrate-free models of the Sulfite reductase active site.	368
6.2.1	Heme, siroheme and cubane frontier orbitals	368
6.2.1.1	Cubane: vacuum vs. solvated MOs	368
6.2.1.2	Heme: vacuum vs. solvated MOs	370
6.2.1.3	Siroheme: vacuum vs. solvated MOs	372
6.2.1.4	Heme vs. siroheme	374
6.2.1.5	SiR active site as an electronic transport device	375
6.2.1.6	Conclusions	375
6.2.2	(Siro)heme-Cubane MO analysis	376
6.2.2.1	Heme-Cubane systems	376
6.2.2.1.1	Ferromagnetic coupled	376
6.2.2.1.1.1	Solvation influence on the vertical MOs	376
6.2.2.1.1.2	Solvation influence on the relaxed MOs	378
6.2.2.1.1.3	Relaxation effects	380
6.2.2.1.2	Antiferromagnetic coupled	382
6.2.2.1.2.1	Solvation influence on the vertical MOs	382
6.2.2.1.2.2	Solvation influence on the relaxed MOs	384
6.2.2.1.2.3	Relaxation effects	386
6.2.2.1.3	Ferromagnetic vs. Antiferromagnetic coupled systems	387
6.2.2.1.4	Conclusions	388
6.2.2.2	Siroheme-Cubane systems	388
6.2.2.2.1	Ferromagnetic coupled	388
6.2.2.2.1.1	Solvation influence on the vertical MOs	388
6.2.2.2.1.2	Solvation influence on the relaxed MOs	390
6.2.2.2.1.3	Relaxation effects	392
6.2.2.2.2	Antiferromagnetic coupled	394
6.2.2.2.2.1	Solvation influence on the vertical MOs	394

6.2.2.2.2	Solvation influence on the relaxed MOs	396
6.2.2.2.3	Relaxation effects	398
6.2.2.3	Ferromagnetic vs. Antiferromagnetic coupled systems	400
6.2.2.4	Conclusions	400
6.2.3	Heme vs. Siroheme in Cubane connected models	400
6.2.3.1	Conclusions	401
6.2.4	General conclusions	402
6.3	Sulfite Reductase	403
6.3.1	Correlation of bond parameters in two-parameters plots	403
6.3.2	Electron conductance in various conformers of SiR active site models	407
6.3.3	Bond distances within substrate-including models	414
6.3.4	Mulliken charge and spin analysis of the SiR intermediates	422
6.3.5	SiR reaction mechanism in vacuum	434
7	References	437

1 Introducere

Cele patru stadii sapiențiale

Cunoașterea poate fi relevată în diferite forme și, depinzând de ascuțimea gândului folosit pentru a deschide prăpastia adevărului, ea poate fi percepută la diferite niveluri de adâncime. În viziunea lui Platon, se definesc patru stadii prin care această percepție a cunoașterii se poate manifesta (cf. Figura 1). Stadiul cel mai superficial al cunoașterii este denumit εἰκασία (eikasia) și este reprezentat de starea care poate fi percepută doar prin imagini și reflexii. Termenul în sine derivă din cuvântul εἰκών (eikon), care poate fi tradus prin *imagine*, *față* sau *reflexie* (același cuvânt reprezintă rădăcina etimologică a cuvântului modern *icoană*). Ca prim pas implicat în actul de percepere a cunoașterii, el se ocupă de imagini și de generarea lor. Caracterul superficial al acestui stadiu este cel mai bine evidențiat prin cuvintele lui Platon când acesta menționează că „Universul vizibil este un εἰκών al celui inteligibil care cuprinde εἶδη-le (eide=idei)” și că „timpul este o imagine a eternității”. Al doilea pas implică percepția senzorială a imaginii și este asociat cu viziunea dezvoltată ca urmare a acestui proces. Acest stadiu de percepție este cunoscut prin termenul πίστις (pistis), ce poate fi tradus prin *credință*, *crezare*, *convingere* (etimologia cuvântului *pietate* își are originea în echivalentul latin al lui πίστις, *pietas*). Acești doi pași diferă de următorii doi în același mod în care a crede diferă de a înțelege.* Prin urmare, al treilea pas reprezintă înțelegerea și este denumit διάνοια (dianoia). De asemenea se referă și la gândirea discursivă și, în general, reprezintă acel tip de cunoaștere ce poate fi obținut cu ajutorul științelor. În cele din urmă, al patrulea pas este επιστήμη (episteme), care reprezintă adevărata natură a lucrurilor. Acest tip de cunoaștere este în opoziție cu δόξα (doxa), care reprezintă *opinii*, și, în continuare, Platon distinge επιστήμη de πρακτική (praktike = știința acțiunii) și de ποιητική (poietike = știința productivă, arta, poezia) ca fiind de o natură pur teoretică. El așează cei din urmă doi termeni la același nivel cu διάνοια, în timp ce pe primul dintre ei, δόξα, îl așează între actul de cunoaștere a lucrurilor adevărate, i.e. επιστήμη, și ignoranță, prin care se referă la actul de cunoaștere a lucrurilor neadevărate. Astfel, actul de realizare a unui tip de cunoaștere epistemic implică explorarea celor trei niveluri precedente de cunoaștere. Chiar dacă la nivelul dianoic apare o triplă degenerare, argumentarea lui Platon evidențiază nevoia de a trece prin

* Heisenberg, p.32 Cf. secțiunii 1.4 a tezei.

διάνοια pentru a atinge επιστήμη - și astfel ocolirea celorlalte două nivele, πρακτική and ποιητική. Cu alte cuvinte, o rupere a simetriei este necesară pentru a înlătura degenerarea dianoică astfel încât un nivel de cunoaștere epistemic să poată fi atins - o rupere a simetriei care face trimitere la faimosul (în chimia fizică modernă) efect Jahn-Teller. Dacă în cel din urmă caz geometria unei molecule este distorsionată de-a lungul uneia dintre axele sale de simetrie astfel încât o stare mai favorabilă din punct de vedere energetic este obținută, în cazul inițial, al treilea nivel de cunoaștere este distorsionat de-a lungul „axei dianoice” în așa fel încât o cunoaștere mai profundă (i.e. επιστήμη) să poată fi atinsă.

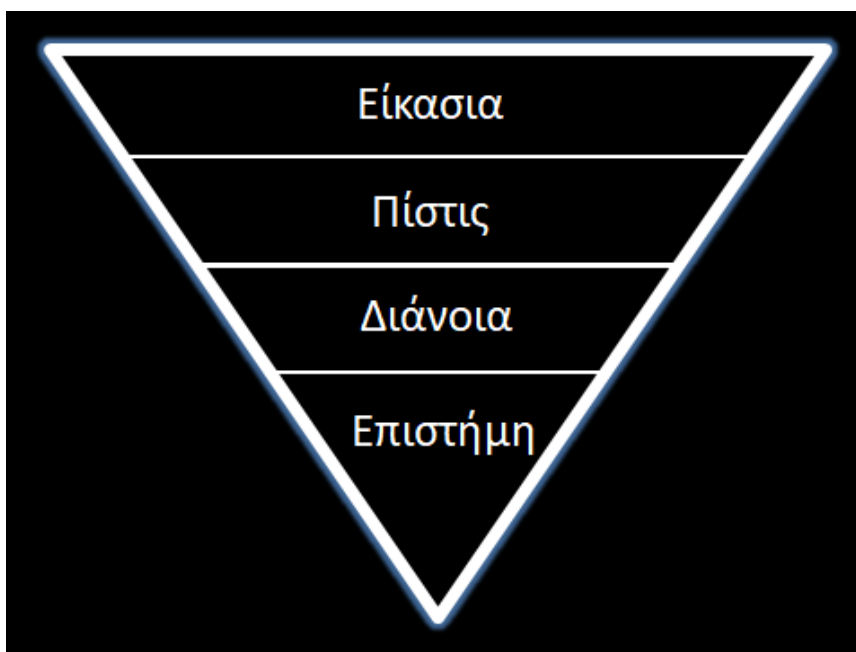


Figura 1. Cele patru stadii de percepție ale cunoașterii (conform lui Platon).

Subtila diferență dintre διάνοια și επιστήμη este exemplificată într-un iluminant mod de către Werner Heisenberg în a sa lucrare „*Philosophical Problems of Quantum Physics*, p.32”, unde notează: „*Luați în considerare un om pe care credem că îl cunoaștem bine și care, pe neașteptate, comite un soi de crimă ce pare de neconceput la prima vedere. Cei care cunosc toate detaliile cazului pot atunci să explice motivele din spatele acțiunilor sale. Astfel suntem într-o poziție din care suntem în măsură să facem față tuturor argumentelor, rând pe rând, până în momentul în care, în cele din urmă, după o minuțioasă investigație a acestor argumente vom*

putea înțelege greșeala pe care a comis-o. Această înțelegere este corespunzătoare lui *διάνοια*. Alternativ, brusc am putea realiza că acest om **a trebuit** să acționeze în modul în care a făcut-o. Acest fel de recunoaștere poate fi descris de către *επιστήμη*-ul lui Platon.” Este interesant cum prin prisma modului prin care rezultatul este relevat, brusca recunoaștere epistemică a adevărului, pe care Heisenberg o descrie în exemplul său, se aseamănă cu *spontana* rupere de simetrie caracteristică efectului Jahn-Teller. Astfel, într-un mod ludic, se poate afirma că epistemică metaforă Jahn-Teller discutată mai sus împărtășește același sol cu viziunea filozofică a lui Heisenberg. Cât despre rolul științei moderne, Heisenberg subliniază că explicația fizică a Naturii este o discuție ținută să diferențieze *διάνοια* de *επιστήμη*. Indiferent dacă ultimul stadiu este atins sau nu, este evidențiată excluderea primilor doi pași ai cunoașterii din domeniul în care raționamentul științific ar trebui să se manifeste.

Eide-le

Revenind la cel mai adânc nivel de percepție a lucrurilor, Platon credea că pentru a atinge nivelul epistemic de cunoaștere, adevărata natură a lucrurilor trebuie să fie cunoscută. În a sa viziune, eide-le (*εἶδη* =idei) constituie adevărata natură a lucrurilor care, precum în exemplul menționat mai devreme legat de Universul inteligibil, sunt ascunse în spatele aparenței. Conceptul *εἶδη*-lor, al entităților indivizibile și eterne ce se află în interiorul miezului lucrurilor, a fost dezvoltat în contrast cu filozofia presocratică care, avându-l pe Heraclit ca exponent, vedea schimbarea și fluctuația ca esență a Naturii (cf. faimosul aforism heraclitian *Πάντα ῥεῖ* = Totul curge). Prin urmarea acestei linii de gândire, din moment ce totul se află în schimbare nu există o adevărată natură a lucrurilor, singura constantă în Natură fiind însăși schimbarea. Această fluctuație restricționează realizarea nivelului de cunoaștere epistemic și constrânge viziunea asupra lumii între granițele iluziei și a adevărilor temporare ce sunt susceptibile a se ofili odată cu trecerea timpului. În acest cadru, cel mai înalt act de cunoaștere este reprezentat de o tranziție *πίστις* → *διάνοια*. Platon respinge acest cadru ca fiind viziunea fundamentală a lumii și concluzionează că, pentru a atinge adevărata formă a cunoașterii (i.e. *επιστήμη*), esența realității trebuie să nu fie supusă schimbării. În mod interesent, el respinge cumva asemanătoarea perspectiva atomistică a lui Democrit ca fiind materialistică și într-o metaforă sugestivă îi compară adeptii cu Titanii, în timp ce Olimpianii sunt reprezentați de căutătorii lui *επιστήμη* prin transcenderea către o imagine suprasensibilă a realității prin folosirea *εἶδη*-lor. Într-adevar, o

ciocnire zeiască ce a dislocat cel mai înalt act de cunoaștere de la o tranziție *πίστις* → *διάνοια* la una de tip *διάνοια* → *επιστήμη*...

Είδη -le reprezintă esența lucrurilor, sunt *ideile* ce stau la fundamentul fiecărui obiect. Ele sunt de natură suprasensibilă, aceasta însemnând că nu pot fi cuprinse prin simțuri/senzorial. În schimb, ele pot fi atinse prin diferite procese raționale, cum ar fi procesul de amintire (*ανάμνησις*) sau prin diferite forme de dialectică (*διαλεκτική*). De exemplu, una dintre primele forme de dialectică consta într-o regresie de la o ipoteză înspre un principiu neipotizat, *αρχή*. Mai târziu, procesul dialecticii implica reuniune (*συναγωγή*) ce era urmată de o primă diviziune (*διαίρεσις*) și continuată cu o a doua diviziune de natura specifică (*διαφορά*) descinzând înspre finalul, indivizibilul *εἶδος*. Exemple de eide pot fi găsite în fiecare clasă de lucruri cum ar fi în matematică, în obiecte naturale și artificiale, în relații sau chiar în etică, frumusețe, bunătate. Unele eide joacă un rol mai important. Spre exemplu, pentru Platon cele mai mărețe *εἶδη* sunt *Ființa, Asemănătorul, Diferitul, Mișcarea și Repausul*. Prin natura lor, *εἶδη*-le sunt transcendente și formează clasa obiectelor prin care cunoașterea epistemică poate fi relevată. Colecția lor formează *τόπος νοητός*, locul inteligibil - și sunt reprezentate ca prim cerc concentric în Figura 2.

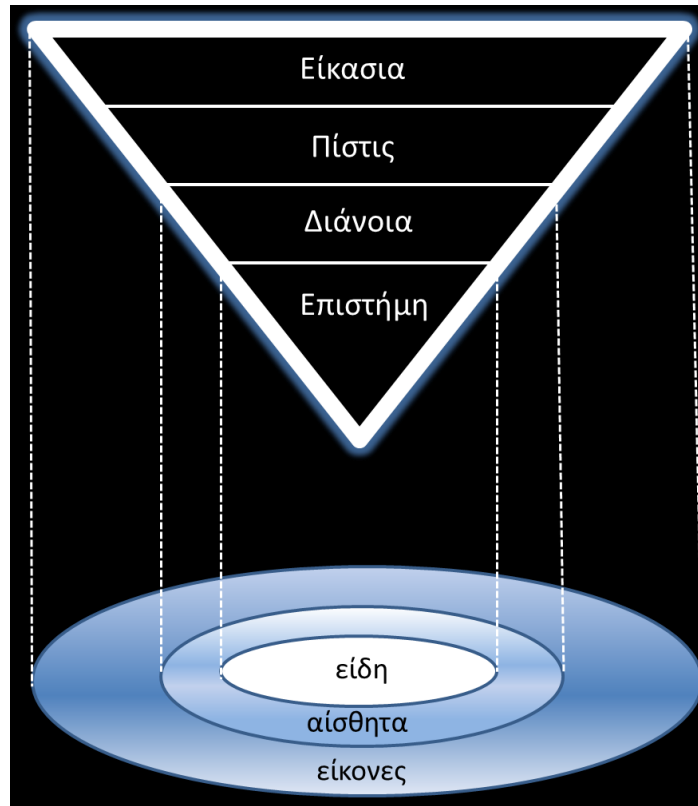


Figura 2. Clasele de obiecte caracteristice diferitelor tipuri de cunoaștere împreună cu toposul lor caracteristic: în alb - *τόπος νοητός*; în albastru - *κόσμος*-ul și extensia lui iluzorie.

Αἴσθησις (aisthesis) reprezintă natura sensibilă a lucrurilor, iar obiectele prin care ea poate fi percepută sunt denumite *αἰσθητά* (aistheta). Ele sunt sursa senzației care, în sinea ei, era văzută ca tranziția unei entități sensibile din potența sa (*δύναμις*) la al ei act (*ἐνέργεια*). Astfel, sensibilele - *αἰσθητά* - sunt obiecte care sunt capabile de a fi percepute. Ele nu pot duce la o cunoaștere epistemică ci sunt limitate la un nivel dianoic de cunoaștere (cf. Figura 2) și astfel pot exprima doar opinii. Ele pot, totuși, recupera un nivel mai adânc de cunoaștere decât cel obținut prin *εἰκόνες* (eikones), ceea ce reprezintă imaginile, reflexiile și umbrele lucrurilor și care prin urmare sunt restricționate din punctul de vedere al adevărului la nivelele *εἰκασία* and *πίστις*. Toposul sensibilelor (al doilea cerc concentric din Figura 2) poartă un nume ce, prin a sa semnificație modernă, mai și evidențiază alterația pe care conceptele grecilor antici a suferit-o de-a lungul vremii: *κόσμος* (cosmos).

Tranziția de la εἶδος la αἴσθησις este realizată prin clasa intermediară μέταξú (metaxy) care, similiar cu eidele, sunt și ele eterne. Procesul în sine este denumit μέθηξις (methexis), ceea ce se înseamnă *participare*. Diferența dintre eide și metaxy constă în pluralitatea celor din urmă. Astfel de obiecte metaxy sunt reprezentate de către obiectele algebrei și geometriei. De exemplu, numerele ideale (αριθμοὶ εἰδητικῆ) sunt de o astfel natură și pot modula tranziția dintre lumea suprasensibilelor și lumea materială. În anumite aspecte, această imagine nu este atât de diferită față de metoda științifică din zilele noastre, care pornește de la o investigație empirică a obiectelor materiale și apoi apelează la matematică astfel încât mai apoi să construiască modele care pot oferi predictibilitate. La acest pas, de cele mai multe ori similaritatea se termină. Procesul nu mai este descins înspre eide, ci mai degrabă, într-o manieră specifică boomerangului, este redirecționat înspre lumea materială. Probabil aceasta este una dintre diferențele cruciale dintre noi și antici. Deseori ne restrângem eforturile matematice la aspectele practice ale realității și la ai ei predictibilitate. Orbiți de către tentația scrierii a predicțiilor practice, ignorăm misterele inerente lumii suprasensibile; de prea multe ori *tăcem și calculăm*.

Despre această teză

„De aceea Lessing, cel mai cinstit dintre oamenii teoretici, a îndrăznit să dea pe față că urmărirea mai degrabă căutarea adevărului decât adevărul însuși. Prin această afirmație a fost dezvăluită taina fundamentală a științei, spre mirarea sau chiar necazul oamenilor aplecați spre știință. Acum, firește, alături de această recunoaștere izolată, un exces de onestitate, dacă nu de aroganță, se află o profundă obsesie, care a văzut pentru prima dată lumina zilei în persoana lui Socrate, acea credință de nezdruncinat că gândirea se întinde pe firul călăuzitor al cauzalității, pâna în cele mai adânci hăuri ale existenței și că gândirea este în stare nu numai să cunoască existența, ci chiar s-o corecteze. Această nobilă iluzie metafizică se adaugă ca un instinct științei și-o mână iarăși și iarăși spre limita ei, unde trebuie să se prefacă în artă; acesta și este adevăratul scop al întregului proces.”[†]

„Domeniile științelor sunt cu desăvârșire separate între ele. Felul în care ele își abordează ele obiectul este fundamental diferit. Această puzderie de discipline dezbinat nu își mai află astăzi o unitate decât datorită organizării tehnice a universităților și facultăților; ea nu își mai păstrează o semnificație decât prin caracterul practic al scopurilor pe care le urmăresc diferitele specialități. În schimb, a pierit înrădăcinarea științelor în temeiul estenței lor. Știința este astăzi, în toate domeniile ei, o chestiune tehnică, practică de dobândire și transmitere de cunoștințe. Din ea, ca știință, nu poate lua naștere nici o trezire a spiritului. Ea însăși are nevoie de o asemenea trezire.”[‡]

Această teză de doctorat reprezintă termenul zero al unei încercări îndreptate către o astfel de trezire. Ea poate fi văzută ca un efort de respirație ontologică în diastole și sistole. În pasul diastolic (partea stânga din Figura 3) o scufundare transcendentă este făcută în esența lucrurilor prin care, în pasul sistolic (partea dreaptă din Figura 3), o extracție transcedentală a adevărului disponibil este prezentată ca mijloc de justificare a contribuției originale către Știință pe care această teză de doctorat o oferă.

[†] Nietzsche, p. 73 (English). Cf. secțiunii 1.4 a tezei.

[‡] Heidegger, *Introduction to Metaphysics*, p. 51 (English). Cf. secțiunii 1.4 a tezei.

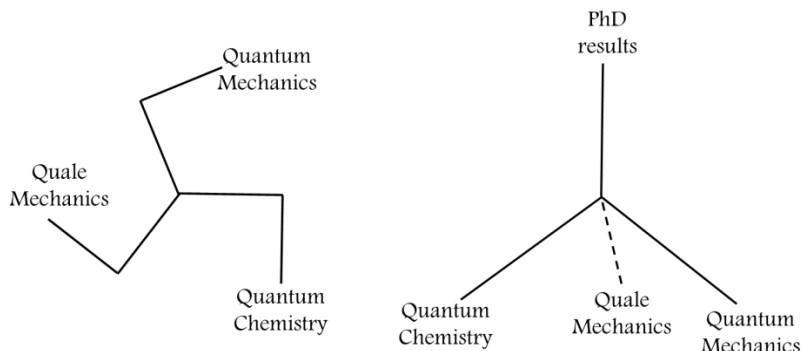


Figura 3. Schema respirației ontologice corespunzătoare acestei teze de doctorat.

Despre această teză de doctorat se poate argumenta că implică o dualitate *Apolonică-Dionisiacă*. Un caracter apolonic este menținut în marea majoritate a textului (cel referitor la metalaborani, respectiv majoritatea studiului legat de sulfite reductază), în timp ce discuțiile filozofice, întâlnite în principal în primele două capitole ale acestei teze și în epilogul ei, au un caracter dionisiac. Rezultatul fuziunii apolonico-dionisiace este cel mai bine evidențiat în subcapitolul *Pars ballistica: De ce utilizează sulfite reductaza sirohemul?*, subcapitol care, prin dezvăluirea motivului din spatele alegerii sirohemului de către sulfite reductază, poate fi văzut, prin prisma Figurii 1 ca vârful acestei teze. Din punctul de vedere al nivelelor de adevăr depășite, întrebarea *de ce sulfite reductaza adoptă sirohemul?* a ajuns la nivelul în care, cu privire la adevărul disponibil rămas a fi dezvăluit (i.e. niciunul), i se poate atribui un caracter epistemic. Dionisiacul apare ca o teză care imediat după este complementată de o antiteză apolonică. De exemplu, în capitolul 4.2, rolul sirohemului în enzima sulfite reductază este preconizat (i.e. într-o manieră dionisiacă) în teza conform căreia sirohemul facilitează abilitatea enzimei de a transfera electroni; antiteza ei ar implica inhibarea acestor procese. Într-o manieră apolonică, abilitatea sulfite reductazei de a transfera electroni a fost calculată. Astfel, aflându-se că anumite rute de transfer electronic devin inhibitate în timp ce altele sunt promovate, s-a arătând că motivul din spatele alegerii sirohemului de către enzimă este un efect combinat atât al tezei cât și al antitezei. Așadar, o unire a unei teze și a unei antiteze a fost obținută ceea ce, tehnic vorbind, corespunde unei *sinteze*. Titlul tezei de doctorat evidențiază această dezvoltare. Mai departe, face aluzie la nevoia de a resuscita partea filozofică a travaliului științific și susține ca o astfel de renaștere este făcută în ale ei pagini. Astfel, *Ph-ul in Ph.D este ajustat*. Exprimăm acest lucru prin folosirea

metaforică a conceptului chimic de pH astfel încât titlul lucrării întruchipează „aciditatea” problematicii folosiri a Filozofiei în Știință.

2 Elementele

Capitolul în curs dezvoltă elementele constitutive menționate în partea stângă a Figurii 3. Începe cu o prezentare istorică a dezvoltării timpurii a mecanicii cuantice și îi discută sistemul ei axiomatic. Continuă cu o propunere originală de vizualizare a fenomenelor cuantice prin prisma metafizicii și denotă acest nou domeniu al cunoașterii sub numele de *Mecanică Qualică* (*Quale Mechanics*). Prezentată aici în faza ei incipientă, paralele între fundamentele *Mecanicii Cuantice* și *ale metafizici* sunt astfel discutate (i.e. Figura 6). *Chimia cuantică*, ca fiind înglobată în *Chimia computațională*, este mai apoi prezentată prin concentrarea asupra pilonilor ei.

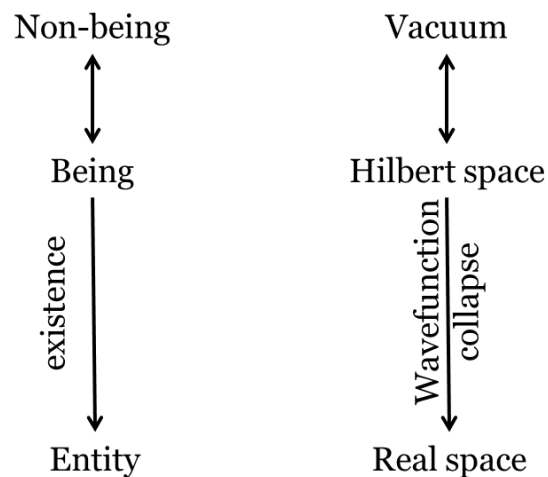


Figura 4. Paralelă între Metafizică (stânga) și Mecanică Cuantică (dreapta).

3 Theoretical studies of hydrogen-rich metallaboranes

Sisteme cu 5 vârfuri

Din punct de vedere istoric, pentaboranul a prezentat un mare interes de cercetare datorită posibilelor sale aplicații militare. După ce la începutul anilor 1930 Stone a sintetizat și caracterizat⁷ structura moleculei care conține 5 atomi de B, a devenit clar că pentaboranul conține și o cantitate suplimentară de atomi de H în structura sa moleculară. În mod similar cu diboranul, schema de legare 3c-2e B-H-B a fost adoptată și de către pentaboran. Cu toate acestea, în cel din urmă caz, 4 atomi suplimentari de H puntați au fost îngrămădiți pe fața pătrată deschisă a cadrului central format de o piramidă pătrată B_5H_5 (a se vedea partea stângă a Figurii 5). Acestea au dus la o formulă moleculară generală de tip nido, B_5H_9 , care a fost, de asemenea, denumită pentaboran-9. Pe lângă pentaboranul nido, în amestecul de reacție s-a găsit o altă specie de pentaboran. Această specie conținea 6 atomi de H în plus și astfel avea o stoechiometrie B_5H_{11} . Acest pentaboran-11, cum astfel a mai fost menționat, avea structura unei piramide pătrate care avea una dintre muchiile sale bazale eliminate. Acest lucru a determinat clusterul să devină și mai deschis și acum cei 6 atomi de H în plus au fost împărțiți în 3 atomi puntați și 3 atomi terminali. Structura generală a structurii arachno este descrisă în partea dreaptă a figurii 5. Ambele molecule au devenit de interes militar datorita cantității mari de H stocat, ceea ce le-a și făcut posibili candidați pentru combustibilii rachetelor care ard hidrogen. Datorită masei lor moleculare mai mici, ele au călduri de combustie mai mari decât hidrocarburile echivalente. Cu toate acestea, substanțele de evacuare au fost toxice - ceea ce, împreună cu stabilitatea scăzută a acestor molecule, a dus la abandonarea folosirii lor ca combustibili de rachetă. Cu toate acestea, până la acel moment, fuseseră deja obținute tone de pentaboran.

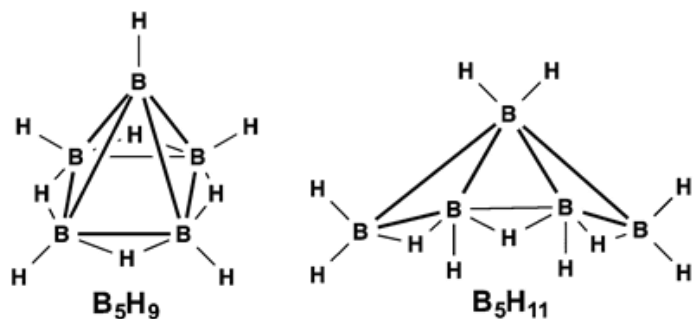


Figura 5. Structurile celor doi pentaborani, B_5H_9 and B_5H_{11} .

Relația structurală dintre poliedrele cu 5 vârfuri este prezentată în Figura 6. Cel mai sferic deltaedru cu 5 vârfuri este reprezentat de bipiramida trigonală (a se vedea partea stângă a figurii 6) și este adoptat de către molecula $C_2B_3H_5$ care conține 12 electroni scheletali.⁴³ Adăugarea a doi electroni scheletici suplimentari poate duce la formarea a două posibile geometrii nido. Prin îndepărtarea unei muchii ecuatorial-axiale, se poate obține tetraedrul cu punte pe muchie (partea de jos a mijlocului Figurii 6). Îndepărtarea unei muchii ecuatorial-ecuatorială urmată de o rearanjare a vârfurilor apicale inițiale poate duce la formarea unei piramide tetragonale (a se vedea partea de sus a figurii 6), similară cu cea adoptată de molecula de pentaboran-9. Adăugarea a încă 2 electroni scheletali suplimentari duce la îndepărtarea unei noi muchii de tip bază-bază și la formarea structurii deschise arachno, similară cu cea a moleculei de pentaboran-11 (a se vedea partea dreaptă a Figurii 6).

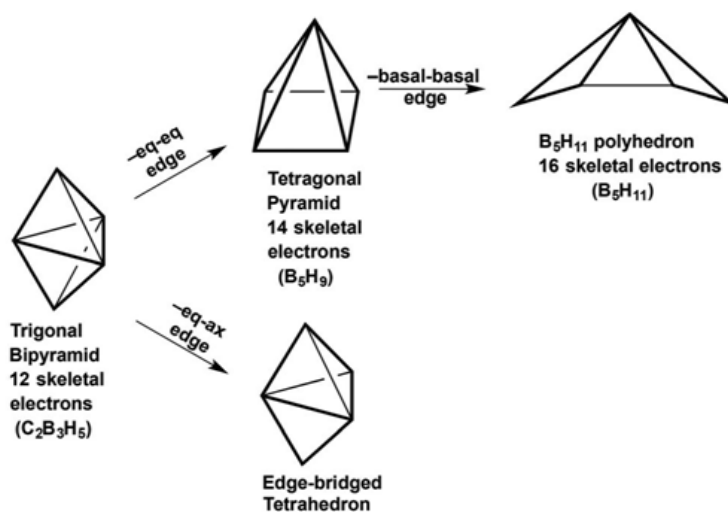


Figura 6. Relația dintre poliedrele de cinci vârfuri și numărul de electroni scheletali.

Pentagonul planar și piramida tetragonală au fost geometriile inițiale (a se vedea Figura 7) din care au fost construite structurile supuse calculelor de optimizare a geometriei. Vârfurile CpM au fost înlocuite în toate modurile posibile, iar cei patru atomi de hidrogen suplimentari au fost apoi încorporați ca atomi de punzare a muchiilor feței deschise a tetragonului / pentagonului sau pe muchia metal-metal. Acest lucru a dus la 35 de geometrii de pornire supuse optimizării pentru fiecare familie de metale.

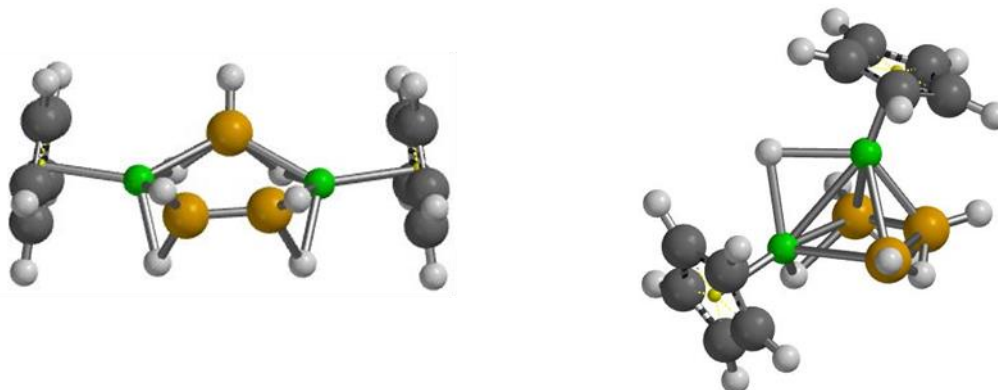


Figura 7. Geometriile inițiale ale structurilor $Cp_2M_2B_3H_7$ ($M = Pd, Pt$) și numărul izomerilor acestora. Stânga: pentagonul (32 izomeri). Dreapta: piramida tetragonală (3 izomeri).

Sisteme cu 6 vârfuri

Procesul de generare a unui poliedru nido cu n vârfuri prin îndepărtarea unui vârf de bor dintr-un deltaedru cu $(n + 1)$ vârfuri poate fi aplicat nu numai la celui mai sferic deltaedru clos, ci și deltaedrelod isocloso și oblatoclos cu $(n + 1)$ vârfuri. Figura 8 ilustrează astfel de proces de îndepărtare a unui vârf din deltaedre cu șapte vârfuri pentru a da diferite versiuni ale poliedrelor clos cu șase vârfuri. Astfel, bipiramida pentagonală este cel mai sferic deltaedru cu șapte vârfuri. Îndepărtarea unui vârf de gradul 5 din bipiramida pentagonală dă piramida pentagonală. Îndepărtarea unui vârf de gradul 4 din octaedrul acoperit (capped octahedron) dă o prismă tetragonală acoperită pe o față triunghiulară. Cel mai apropiat deltaedru cu șapte vârfuri de un deltaedru oblatoclos este o bipiramidă pentagonală distorsionată/comprimată ce are atomii metalici plasați în poziții antipodale de gradul 5. Îndepărtarea unui vârf de gradul 4 dintr-un astfel de deltaedru generează un tetraedru bicapat dacă bipiramida pentagonală inițială este

suficient de distorsionată/comprimită pentru a avea atomii de metal așezați în poziții axiale aflate la o distanță caracteristică legăturii lor.

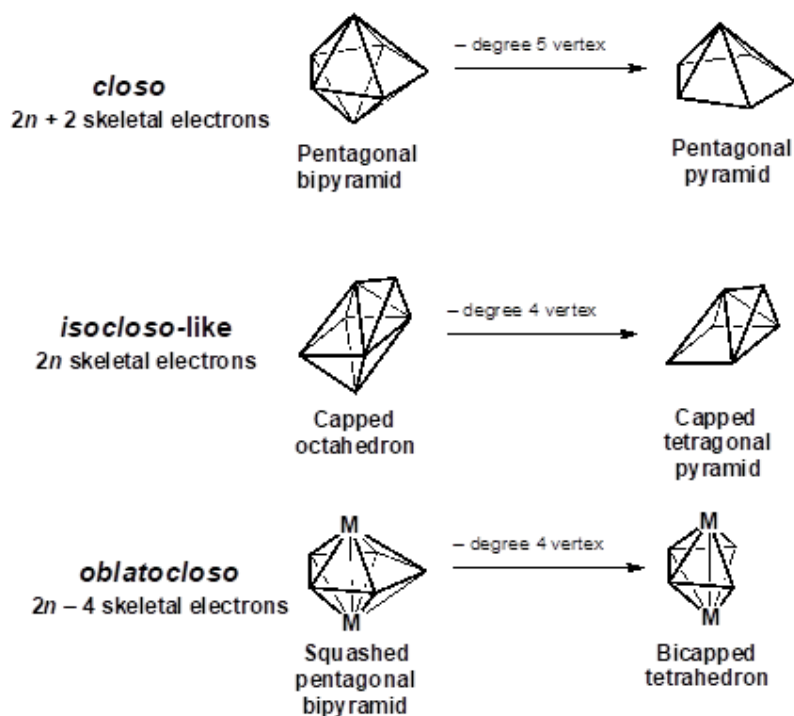


Figura 8. Îndepărtarea unui vârf în diverse moduri din deltahedre cu șapte vârfuri analoge cu deltahedrele closo, isocloso și oblatocloso.

Structurile inițiale $Cp_2M_2B_4H_8$ au fost construite prin substituția sistematică a celor doi atomi de metal pe vârfurile poliedrelor prezentate în Figura 9. Cei patru atomi de hidrogen suplimentari sunt considerați ca atomi de punte ai muchiilor feței deschise ale tetragonului / pentagonului sau ai muchiei metal-metal. Acest lucru duce la 45 de geometrii de pornire diferite, care trebuie optimizate pentru fiecare sistem metalic.

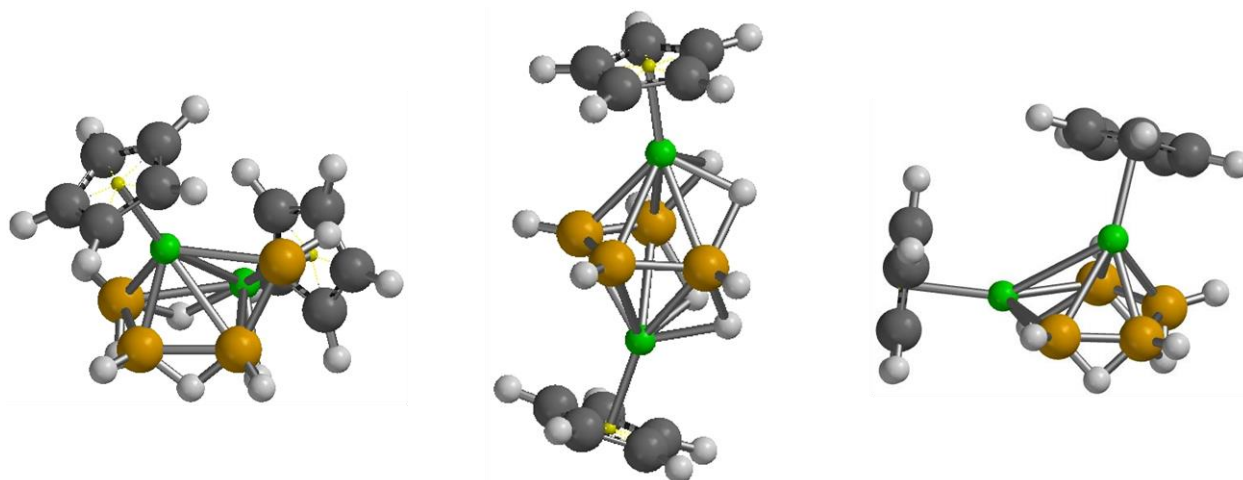


Figura 9. Geometriile inițiale ale structurilor $Cp_2M_2B_4H_8$ și numărul izomerilor acestora. Stânga: piramidă tetragonală capată (16 structuri). Mijloc: bipiramida pentagonală lipsită de un vârf (7 izomeri) Drept: piramida pentagonală (22 izomeri).

Sisteme cu 7 vârfuri

Deltaedrele cu opt vârfuri care, prin eliminarea unui vârf, pot fi folosite pentru a genera poliedre cu șapte vârfuri adecvate pentru sistemele bogate în hidrogen include bisdisfenoidul și bipiramida hexagonală (a se vedea figura 10).

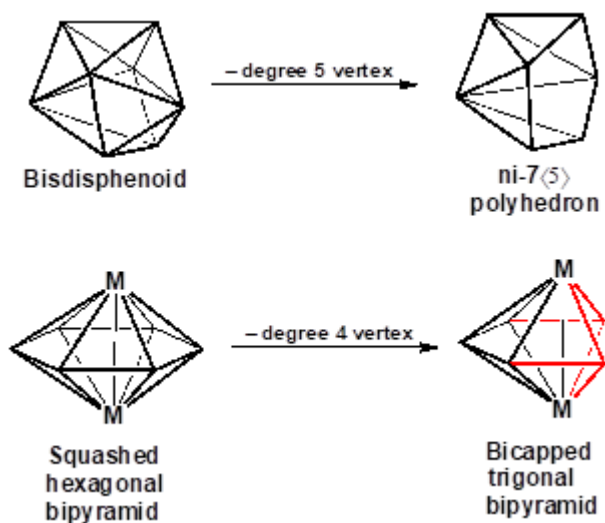


Figura 10. Generarea de poliedre cu șapte vârfuri pentru structurile $Cp_2M_2B_5H_9$ bogate în hidrogen prin îndepărtarea unui vârf dintr-un deltaedru cu opt vârfuri. Vârfurile de punțare și muchiile asociate bipiramidei trigonale bicapate sunt afișate în roșu pentru claritate. A se reține că vârfurile ecuatoriale ale bipiramidei trigonale M_2B_3 inerente formează un triunghi M_2B

incluzând interacțiunea M-M care a fost o legătură internă în bipiramida hexagonală oblato inițială.

Îndepărtarea unui vârf de gradul 5 dintr-un bisdisphenoid dă un poliedru având trei vârfuri de grad 3, trei vârfuri de grad 4, un vârf de grad 5 și o față deschisă pentagonală (a se vedea partea de sus a Figurii 10). Acest poliedru nu are un nume evident; va fi desemnat aici drept ni-7⟨5⟩ folosind nomenclatura Williams⁵³ pentru a desemna un poliedru nido (ni) cu șapte vârfuri cu o față deschisă pentagonală (⟨5⟩). Structura bipiramidală hexagonală, din care derivă poliedrul pentru unele dintre structurile $Cp_2M_2B_5H_9$, are atomii de metal plasați la cele două vârfuri antipodale de grad 6 și este strivită pentru a da un deltaedru oblat cu atomii de metale antipodale aflați în limita distanței de legătură. Îndepărtarea unui vârf ecuatorial de gradul 4 dintr-o bipiramidă hexagonală strivită aduce legătura metal-metal internă pe suprafața poliedrică (a se vedea partea de jos a Figurii 10). Prin urmare, poliedrul cu șapte vârfuri rezultat nu are o față deschisă, ci rămâne în schimb un deltaedru cu toate fețele triunghiulare. Acest deltaedru este o bipiramidă trigonală bicapată cu grupării BH care acoperă ambele fețe triunghiulare M_2B ale bipiramidei trigonale M_2B_3 interne.

Structurile inițiale $Cp_2M_2B_5H_9$ au fost construite prin substituția sistematică a doi atomi de metal în poliedrul ni-7⟨5⟩ și în bipiramida trigonală bicapată, precum și alte trei poliedre cu șapte vârfuri obținute prin îndepărtarea unui vârf al bipiramidei pentagonale și ai octaedrului bicapat (Figura 11). Cei patru atomi de hidrogen suplimentari sunt considerați ca atomi de punzare a muchiilor feței deschise tetragonale / pentagonale sau ai muchiei metal-metal. Acest lucru duce la 81 de geometrii diferite de pornire care trebuie optimizate pentru fiecare sistem metalic.

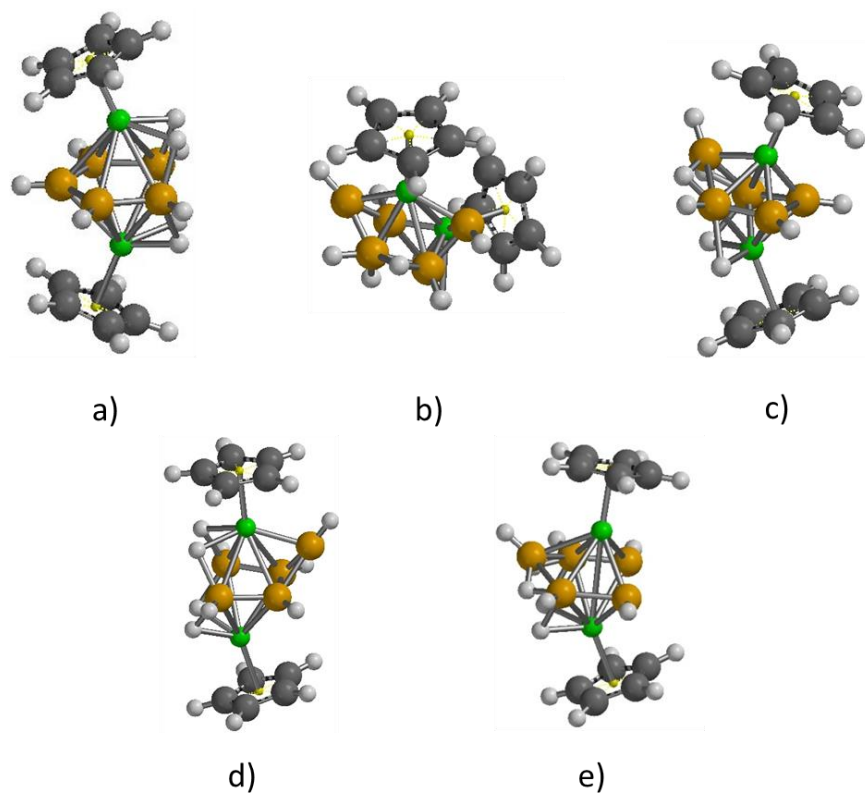


Figura 11. Geometriile inițiale ale structurilor $Cp_2M_2B_5H_9$ și numărul izomerilor acestora. a) bipiramida hexagonală lipsită de un vârf (10 structuri). b) octaedrul bicapat lipsit de un vârf (8 izomeri). c) bisdisphenoidul lipsit de un vârf (12 izomeri). d) bipiramida pentagonală lipsită de un vârf (21 izomeri). e) octaedru bicapat lipsit de un vârf (simetrie C_s) (14 izomeri).

Sisteme cu 8 vârfuri

Structurile inițiale $Cp_2M_2B_6H_{10}$ au fost construite prin substituția sistematică a celor doi atomi de metal pe vârfurile poliedrului ni-8 $\langle 5 \rangle$ și a cadrului B_8H_{12} (a se vedea Figura 12), precum și în alte trei poliedre cu opt vârfuri obținute prin îndepărtarea unui vârf din bipiramida pentagonală acoperită și din octaedrul bicapat (cf. Figura 13). Cei patru atomi de hidrogen suplimentari sunt considerați ca atomi de punctare a muchiilor feței deschise sau pe muchia metal-metal. Acest lucru duce la 187 de geometrii de pornire diferite care trebuie optimizate pentru fiecare sistem metalic.

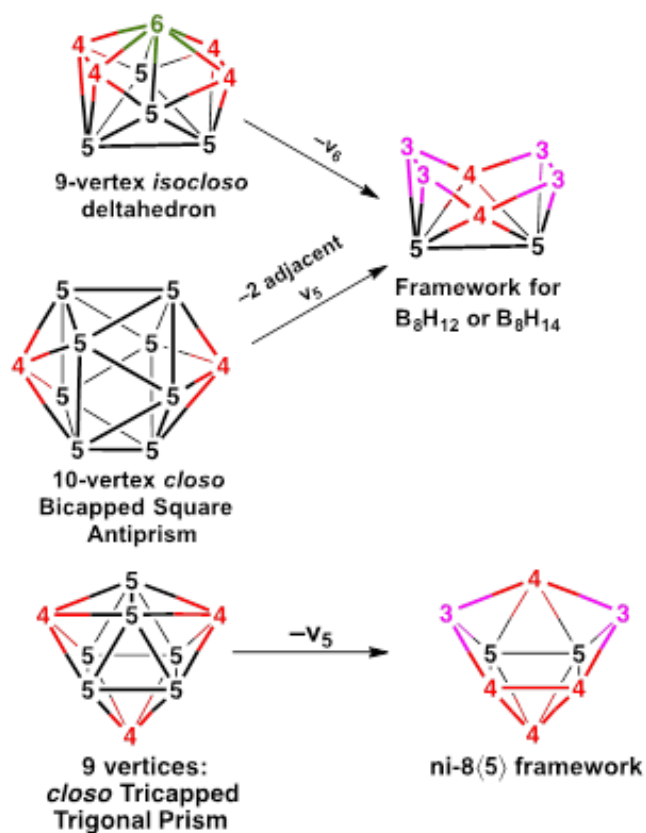


Figura 12. (a) Generarea cadrului cu 8 vertexuri fie pentru B_8H_{12} , fie pentru B_8H_{14} prin îndepărtarea vârfului de grad 6 din deltaedrul isocloso cu 9 vârfuri, fie prin îndepărtarea a două vârfuri de gradul 5 adiacente din deltaedrul cu 10 vârfuri, respectiv antiprisma pătrată bicapată; (b) Generarea cadrului ni-8(5) prin îndepărtarea unui vârf de grad 5 din deltaedrul closo cu 9 vârfuri - și anume prisma trigonală tricapată.

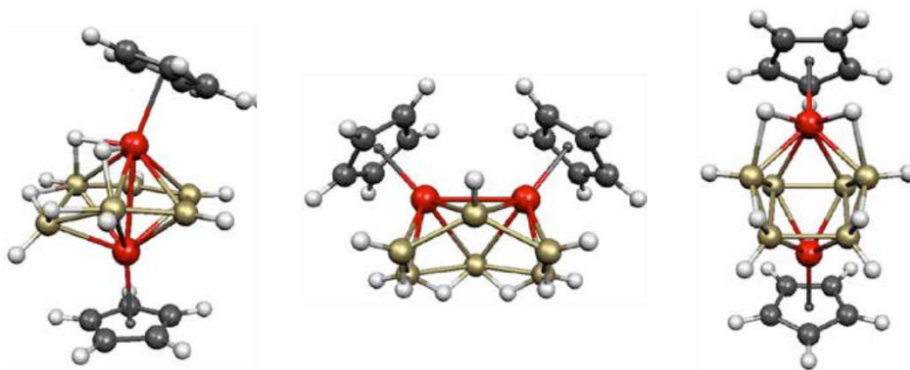


Figura 13. Geometriile inițiale ale structurilor $Cp_2M_2B_6H_{10}$ și numărul izomerilor acestora.

Structuri calculate corespunzând metalaboranilor cunoscuți *a priori*

De-a lungul acestui capitol au fost prezise 34 de structuri ale metallaboranilor bogăți în hidrogen: 10 structuri pentru sistemele cu 5 vârfuri, 7 structuri pentru sistemele cu 6 vârfuri, 7 structuri pentru sistemele cu 7 vârfuri și 10 structuri pentru sistemele cu 8 vârfuri. Până la momentul efectuării predicțiilor noastre, 8 structuri experimentale erau cunoscute. Tabelul 1 colectează aceste structuri ale metallaboranilor cunoscute anterior calculelor noastre, alături de stările lor de bază corespunzătoare (ground state), dezvăluite de calculele din acest capitol. Geometriile adoptate și lungimile legăturii metal-metal sunt prevăzute atât pentru structurile experimentale, cât și pentru cele teoretice. Mai mult, sunt furnizate și referințele care conduc la lucrările în care au fost publicate atât structuri experimentale, cât și cele determinate teoretic. Toate stările de bază calculate se potrivesc cu structurile dimetalaboranilor bogăți în hidrogen cunoscute experimental.

Tabelul 1. Structurile cunoscute *a priori* și stările de bază calculate corespunzătoare lor.

#	V	Metalaboran	Structuri experimentale determinate anterior			Structuri prezise în cadrul tezei prin calcule DFT		
			Geometrie	M-M (Å)	Ref.	Geometrie	M-M (Å)	Ref.
1	5	Cp* ₂ Rh ₂ B ₃ H ₇	Piramidă tetragonală	2.689	45	Piramidă tetragonală	2.689	59
2		Cp* ₂ Ir ₂ B ₄ H ₈	Piramidă pentagonală	2.738	48,49	Piramidă pentagonală	2.712	60
3	6	Cp* ₂ Ru ₂ B ₄ H ₈	Piramidă tetragonală capată	2.855	50	Piramidă tetragonală capată	2.828	60
4		Cp* ₂ Re ₂ B ₄ H ₈	Tetraedru bicapat	2.809	52	Tetraedru bicapat	2.832	60
5		Cp* ₂ Mo ₂ B ₅ H ₉	Bipiramidă trigonală bicapată	2.809	54,55,6 1	Bipiramidă trigonală bicapată	2.802	62
6	7	Cp* ₂ W ₂ B ₅ H ₉	Bipiramidă trigonală bicapată	2.817	56	Bipiramidă trigonală bicapată	2.836	62
7		Cp* ₂ Rh ₂ B ₆ H ₁₀	B ₈ H ₁₂	3.850	57	B ₈ H ₁₂	3.858	63
8	8	Cp* ₂ W ₂ B ₆ H ₁₀	Octaedru bicapat	2.959	58	Octaedru bicapat	2.970	63

Structuri prezise ale metalaboranilor și confirmate *a posteriori*

Primul studiu experimental referitor la sinteza de noi dimetalaborani bogăți în hidrogen (adică structuri care nu au fost cunoscute experimental atunci când au fost publicate rezultatele calculelor noastre) a apărut în 2017 în revista *Inorganic Chemistry*.⁶⁴ Aici, complexul Ir cu opt vârfuri, Cp*₂Ir₂B₆H₁₀, a fost sintetizat și structura sa a fost caracterizată prin cristalografie de

raze X și investigații RMN. Structura cristalelor obținute experimental corespunde stării de bază fundamentale $\text{Ir}_2\text{B}_6-1 \leftrightarrow \text{Ir}_2\text{B}_6-2$ care a fost calculată în articolul nostru din *Dalton Transaction* publicat în 2016.⁶³ Structura cristalului a dezvăluit că, similar omologului său Rh, $\text{Cp}^*_2\text{Ir}_2\text{B}_6\text{H}_{10}$ adoptă geometria moleculei B_8H_{12} și are vârfurile sale metalice plasate în vârfuri opuse. S-a constatat că atomii de legătură H, care au fost arătați în studiul nostru că provoacă o fluxionalitate a stării de bază prin mișcarea lor pe fața deschisă a poliedrului, ar fi atomi terminali conectați la vârfurile Ir. Acest lucru nu poate veni ca o mare surpriză, deoarece structurile noastre prezise au fost calculate în fază de gaz, în timp ce experimentele au fost făcute în soluție și în stare solidă. Astfel, diferența minimă de energie între stările înrudite cu diferite poziții ale atomilor H de punte care apar în faza gazoasă poate fi îndepărtată când este în soluție datorită interacțiunii moleculei cu mediul înconjurător.

Tabelul 2. Structuri determinate *a posteriori* împreună cu stările lor de bază corespunzătoare

#	V	Structuri prezise în cadrul tezei prin calcule DFT				Structuri experimentale determinate ulterior		
		Metalaboran	Geometrie	M-M (Å)	Ref.	Geometrie	M-M (Å)	Ref.
1	6	$\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{B}_4\text{H}_8$	Tetraedru bicapat	2.997	60	Tetraedru bicapat	N/A	65
2		$\text{Cp}^*_2\text{W}_2\text{B}_4\text{H}_8$	Tetraedru bicapat	2.632	60	Tetraedru bicapat	N/A	65
3	8	$\text{Cp}^*_2\text{Ir}_2\text{B}_6\text{H}_{10}$	B_8H_{12}	3.883	63	B_8H_{12}	3.851	64

Al doilea studiu care a investigat experimental unii dimetalaborani bogați în hidrogen necunoscuți anterioare a apărut în 2018 în revista *Organometallics*.⁶⁵ Autorii au reușit să sintetizeze sistemele Mo și W cu șase vârfuri, adică $\text{Cp}^*_2\text{M}_2\text{B}_4\text{H}_x$ cu $x = 8$ sau 10. Autorii susțin să fi obținut $\text{Cp}^*_2\text{M}_2\text{B}_4\text{H}_{10}$ $M = \text{Mo}, \text{W}$ saturat cu hidrogen (adică cu 6 atomi de „H extra”) și nu $\text{Cp}^*_2\text{M}_2\text{B}_4\text{H}_8$ ($M = \text{Mo}, \text{W}$) care era intermediar așteptat⁶⁶ în reacția lor studiată. Cu toate acestea, din cauza limitării experimentale, nu s-au putut furniza dovezi directe ale structurii metalaboranului bogat în hidrogen obținute. Concluzia citată se bazează pe determinarea structurală a unui precursor al $\text{Cp}^*_2\text{M}_2\text{B}_4\text{H}_x$ cu $x = 8 - 10$, adică a structurii moleculei $(\text{Cp}^*\text{MCO})_2\text{B}_4\text{H}_6$. Întregul argument al acestora se bazează pe presupunerea implicită că, odată

ce cele două grupuri CO se depărtează de cluster, diferența generată de 4 electroni ar trebui să fie echilibrată cu 4 electroni donați de 4 atomi H suplimentari. Prin urmare, concluzionează, numărul total de atomi de H cu formula moleculară ar trebui să fie 10. Cu toate acestea, autorii nu discută faptul că în niciun caz adăugarea a 4 atomi de H în plus nu este singura cale prin care clusterul își poate echilibra deficiența de 4 electroni cauzată de părăsirea celor 2 unități CO. Mai probabil, clusterul va forma o dublă legătură $M = M$ (obținând 2 electroni în plus pentru legarea clusterului) și va coordona doar 2 atomi de H în plus (care donează restul de 2 electroni care sunt necesari). Prezența legăturilor duble $M = M$ ($M = Mo, W$) în $Cp^*_2M_2B_4H_8$ ($M = Mo, W$) a fost deja prevăzută de studiul nostru referitor la aceste sisteme.⁶⁰ Mai mult, formarea acestei legături duble suplimentare este, de asemenea, în mod clar evidențiate de rezultatele calculelor lor. Întrucât acest lucru duce la contradicția concluziei lor, autorii ignoră pur și simplu rezultatul acestui rezultat. Stabilitatea termodinamică mai mare a $Cp^*_2M_2B_4H_{10}$ bazată pe diferența HOMO-LUMO mai mare este un argument artificial. Stabilitatea invocată este de fapt stabilitatea chimică a moleculei și nu oferă informații despre termodinamica reacției de formare. Diferența HOMO-LUMO oferă informații despre reactivitatea moleculei și nu despre formarea acesteia. Pornind de la clusterul lispit de CO, sistemul Mo va trebui să treacă prin formatul H8 pentru a ajunge la varianta H10. Știm deja că structura H8 este starea de bază a sistemelor Mo și, prin urmare, este de așteptat ca adăugarea celor 2 H suplimentari să necesite un cost energetic pentru a trece prin starea de tranziție. Astfel, nu este clar care dintre candidați este de fapt intermediarul reacției. Oricum, structura sa de bază este cea prevăzută de noi. Experimentaliștii nu oferă nicio dovadă concludentă că H10 este ceea ce s-a observat în experiment.

Tablelul 3. Numărul de electroni scheletali ai moleculelor $(\text{CpMoCO})_2\text{B}_4\text{H}_6$, $\text{Cp}_2\text{Mo}_2\text{B}_4\text{H}_8$ și $\text{Cp}_2\text{Mo}_2\text{B}_4\text{H}_{10}$.

Moleculă	Fragment	Nr. fragmente	e^- donați de fragment	Total e^- donați
$(\text{CpMoCO})_2\text{B}_4\text{H}_6$	CpMo	2	6-6-1=-1	-2
	BH	4	2	8
	H	2	1	2
	CO	2	2	4
	Mo=Mo	0	2	0
Electroni scheletali				12
$\text{Cp}_2\text{Mo}_2\text{B}_4\text{H}_8$	CpMo	2	6-6-1=-1	-2
	BH	4	2	8
	H	4	1	4
	CO	0	2	0
	Mo=Mo	1	2	2
Electroni scheletali				12
$\text{Cp}_2\text{Mo}_2\text{B}_4\text{H}_{10}$	CpMo	2	6-6-1=-1	-2
	BH	4	2	8
	H	6	1	6
	CO	0	2	0
	Mo=Mo	0	2	2
Electroni scheletali				12

Concluziile capitolului

Între anii 2014 și 2016 au fost publicate 4 lucrări referitoare la structurile dimetalaboranilor bogați în hidrogen ale sistemelor cu cinci vârfuri,⁵⁹ șase vârfuri,⁶⁰ șapte vârfuri⁶² și opt vârfuri⁶³ ai metalelor tranziționale Pt, Pd, Rh, Ir, Ru, Os, Re, Mo, W și Ta, raționalizând hipersuprafația lor izmometrică și indicând corelații între preferințele stării de bază și regulile structurale clasice, cum ar fi cele de tip Wade-Mingos. Din cele 34 de structuri prezise, 8 structuri au fost cunoscute experimental la data publicării noastre (a se vedea Tabelul 1.) și au fost găsite a fi stări fundamentale în suprafețele lor de potențiale corespunzătoare.

4 Investigații teoretice ale situsului activ al sulfitei reductazei

Pars energetica: Importanța modificării sirohemice

Sulfitei reductaza (SiR) este o metaloenzimă care conține sirohem și care catalizează reducerea sulfitei (SO_3^{2-}) la specii care conțin sulf într-o stare de oxidare mai mică, cum ar fi sulfura (S^{2-} sau SH^-), tritionitul ($\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$) sau tiosulfatul ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$),^{67,68} reducere care implică până la șase electroni. Pe baza utilizării produsului de reacție, enzimele SiR pot fi clasificate ca asimilatoare (atunci când sulfura este pregătită pentru încorporarea în aminoacizi și cofactori care conțin sulf) sau disimilatoare (când sulful este utilizat ca acceptor de electroni în etapa reducătoare finală a proceselor de respirație anaerobă). Sulfitei reductazele asimilatoare (ASiR) au o structură heterotrimerică $\alpha\beta\gamma$, au sulfura ca produs final de reacție și se găsesc în bacterii, arhebacterii, ciuperci și plante. Pe de altă parte, SiR-ul disimilator (DSiR) are o structură heterotetramerică $\alpha_2\beta_2$, poate reduce sulfitul la tritionit sau tiosulfat și se găsește în eubacterii și archaeobacterii.⁶⁹ În timp ce ASiR și DSiR diferă în ceea ce privește structura și produsul reacției de reducere, acestea au același tip de situs activ, constând dintr-o variantă de hem care aparține clasei izobacterioclorinelor, denumită sirohem, conectată printr-un rezidu endogen de cisteină la un cuban Fe_4S_4 . Sirohemul diferă de hem prin faptul că îi lipsesc două legături duble, fapt ce duce la reducerea conjugării sistemului porfirinic (a se vedea Figura 17). Electronii necesari pentru reducerea sulfitei în SiR sunt furnizați de flavoproteine și sunt inițial acumulați la cubanul de fier-sulf, care îi transmite mai departe fierului sirohemic, de care este legat substratul și care este ulterior redus.⁷⁰ În plus față de activitatea sa catalitică, SiR este de asemenea, cunoscută a juca un rol important în compactarea nucleoidelor din plastide prin legarea la ADN-ul cloroplastului,⁷¹ care poate acționa ca un senzor al stării redox a cloroplastului, ca protector al ADN-ului împotriva daunelor oxidative⁷² sau regulator global al transcripției nucleoidului⁷³ și replicării.⁷⁴

În ASiR, situsul activ este aproape de suprafață, la interfața celor trei monomeri.⁷⁵ După cum se vede în Figura 14, sirohemul este situat într-o cavitate hidrofilă expusă suprafeței, cu partea ecuatorială orientată spre solvent. Partea distală a hemei este captușită cu aminoacizi hidrofilii care ajută la legarea substratului, a sulfitei (în structurile cristaline, această poziție este adesea ocupată de o grupare fosfat, ca în figura 14). Pe partea proximală a hemului, un reziduu de cisteină puntează cofactorul cubanic, care nu mai este expus solventului.

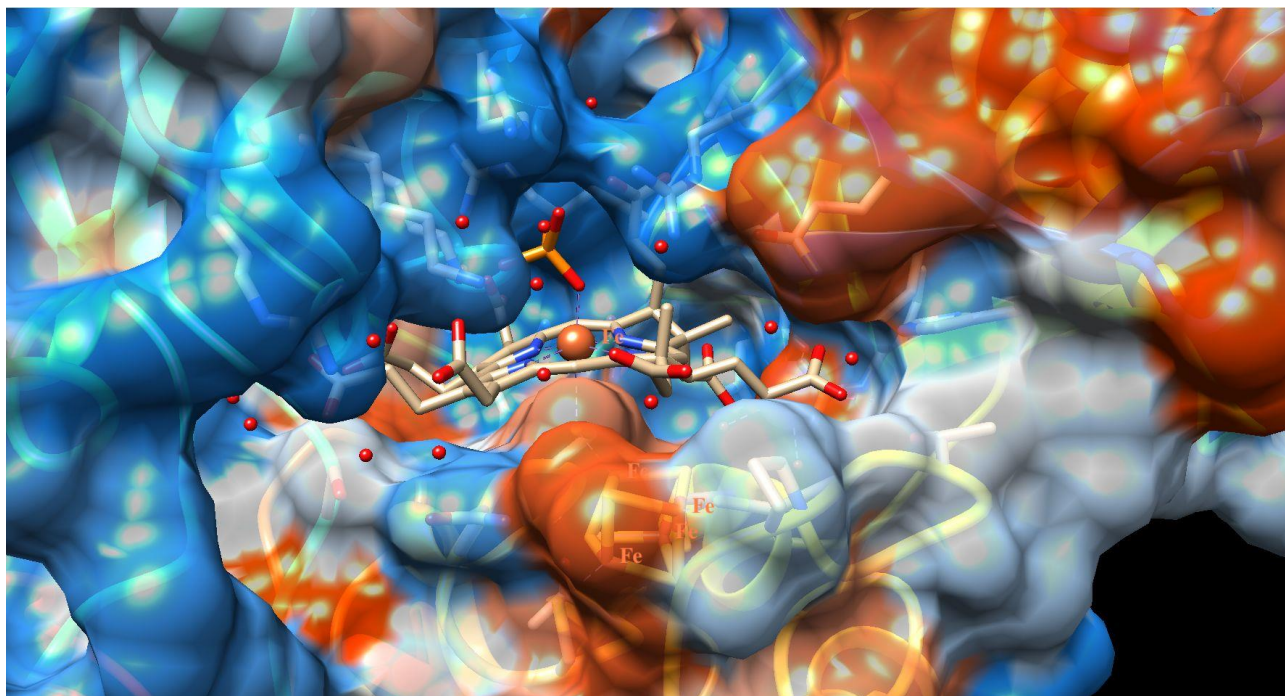


Figura 1. Site-ul activ ASiR. Lanțurile laterale ale aminoacizilor sunt date în reprezentare tip *ribbon* cu zonele hidrofobe colorate în roșu și cele hidrophile în albastru; sirohemul este prezentat în reprezentare tip *stick*. O grupare fosfat, după cum se găsește în starea de repaus a enzimei, este situată într-un buzunar hidrophil găsit pe partea distală a hemului. Cofactorul cubanic, de asemenea reprezentat într-o manieră *stick*, este îngropat în enzimă. Punctele roșii reprezintă molecule de apă.

Măsurătorile RES ale situsului activ SiR în starea ei de repaus dezvăluie o specie ferică de spin înalt ($S = 5/2$) asociată cu centrul sirohemic, care poate fi redusă la starea feroasă cu spin înalt ($S = 2$) la un potențial redox de -340 mV.⁷⁶ În spectrele Mössbauer⁷⁷ centrul Fe_4S_4 apare a avea o interacțiune antiferomagnetică între cele două fețe ale cubanului. Pe fiecare față se află câte un ion feros de spin înalt cuplat feromagnetic la un ion feric, cumulându-se un spin local $S = 9/2$ pe o parte și $-9/2$ pe cealaltă parte. O reprezentare schematică a alinierii magnetice a situsului activ SiR este prevăzută în Figura 15, unde orientarea excesului de spin localizat pe fiecare ion de fier este reprezentată cu o săgeată neagră. Nucleul clusterului cubanic are o sarcină totală $2+$ în starea oxidată și o sarcină totală de $2-$ după includerea liganzilor anionici.

Mecanismul catalitic al SiR a fost explorat atât experimental^{67,78} cât și computațional.⁷⁹⁻⁸² Cu toate acestea, studiile computaționale anterioare nu au furnizat vreo relație cantitativă a importanței grupării siroheme (în comparație cu hem) și nici asupra efectului participării cubanului cuplat la siroheme asupra reactivității acesteia.

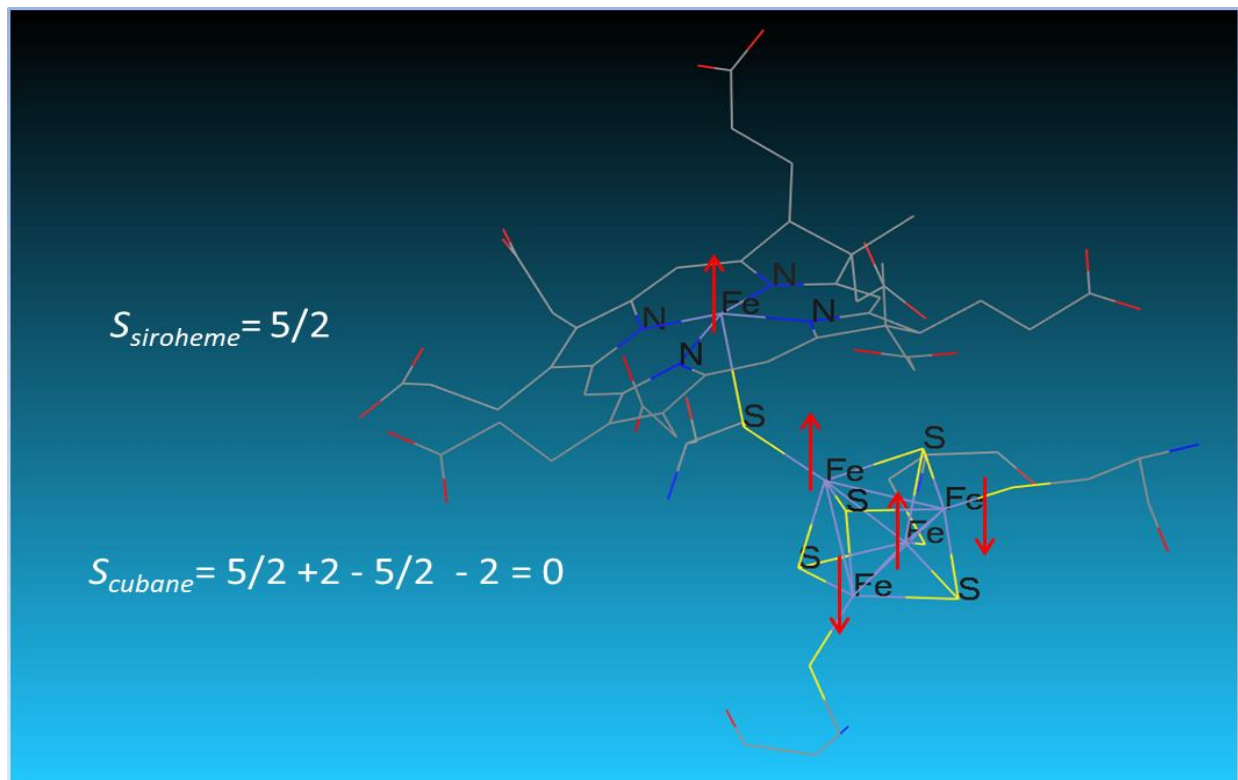


Figura 2. Situsul activ al SiR (aflat în starea oxidată) cuprinzând un factor sirohemic (jumătatea superioară) conectat printr-o cisteină (mijloc) la un cofactor $Fe_4S_4^{2+}$ (jumătatea inferioară). Săgețile roșii reprezintă orientarea populației locale de spin.

În afară de enzimele care sunt implicate în propria lui biosinteză⁹⁴⁻⁹⁷, sirohemeul nu este niciodată prezent singur în niciun situs activ al vreunei enzime: este întotdeauna cuplat la o grupare fier-sulf.^{78,98-100} În schimb, nu există exemple de cubani cuplați la alte tipuri de hem în proteine, chiar dacă grupurile heminice și centrele de fier-sulf apar adesea împreună în transferul de electroni (de exemplu, dehidrogenaza-N¹⁰¹ are un lanț lung de 90 Å de centri redox care cuprinde, printre altele, cinci cubani Fe_4S_4 și două grupari hem; este interesant că, în acest caz, cubanul este situat de-a lungul planului hemului, în timp ce în SiR cubanul este aliniat

perpendicular pe sirohem). Cu toate acestea, s-au construit variante sintetice ale sistemelor hem-cuban. Deși în încercările anterioare nu a fost observat niciun semn de activitate catalitică,^{102,103} s-a arătat recent că prin reglarea primei sfere de interacțiune, astfel încât mediul SiR să fie reprodus, sistemul hem-cuban ar putea cataliza reducerea sulfitului în mod similar cu sirohem-cubantul nativ prezent în situsul activ al SiR.¹⁰⁴ Astfel, arătând că sirohemul nu este crucial pentru ca SiR să funcționeze corect, a devenit și mai interesantă întrebarea de ce această enzimă folosește sirohemul și nu omniprezentul hem de tip *b*.

Efectul acestei modificări sirohemice în cadrul sitului activ SiR, precum și efectul cubanului asupra sistemului (siro)hemic (accesibilitate diferitelor stări de spin, modificarea energetică a interacțiunii siroheme-cisteină sau influența asupra mecanismului de reacție) rămâneau încă a fi explorate pe deplin la începutul studiului nostru. Ipotezele posibile includ controlul stării de spin a fierului (siro)hemic legat cu substratul, modularea efectului trans al cisteinatlui (legat de Fe₄S₄) sau modularea potențialului redox. Prin urmare, în studiul de față, aceste probleme sunt examinate folosind metodologia DFT. Totuși, găsirea unui protocol de calcul care să funcționeze acceptabil în toate situațiile de spin întâlnite în sisteme complexe cu multiple interacțiuni magnetice și multiple oportunități de izomerism redox, cum ar fi situsul activ al SiR, nu este o sarcină banală. Prin urmare, un test de referință a mai multor metode DFT a fost efectuat folosind un set de patru centri bioinorganici, accentul punându-se pe problema dificilă a prezicerii corecte a preferinței stării de spin și a geometriei stării de bază.

Astfel, modelele care descriu situsul activ al sulfit reductazei (SiR) au fost utilizate într-o investigație computațională pentru a evalua rolul cubanului [4Fe-4S] și cofactorului sirohem adoptate de SiR asupra proprietăților situsului său activ. Pentru a găsi o metodă DFT adecvată care să poată gestiona structura electronică complexă asociată sitului activ SiR, unsprezece funcționale DFT au fost testate pe patru modele de situs activ conținând fier relevant biologic. Funcționalele B97-D, B3LYP și M06-L au oferit cele mai bune performanțe, iar ultimele două au fost utilizate în continuare în calcule noastre.

În concluziile studiului nostru privind proprietățile structurale ale situsului SiR în geometria de echilibru în absența substratului, se arată că prin înlocuirea hemului cu sirohem sunt afectate aspecte cruciale legate de funcționalitatea SiR. Prin reducerea conjugării porfirinei, interacțiunile dintre Fe-ul central și atomii N din jur sunt reduse în sistemele siroheme.

Coroborat cu distribuția asimetrică a sarcinii între atomii de N, acest lucru duce la o stabilizare a stărilor cu spin înalț asociate cu Fe porfirinic. Mai mult, potențialul redox al acestui centru devine mai negativ. Efectul indus de sirohem asupra legăturii interfactoriale este totuși antagonist el depinzând de starea de oxidare a fierului: în timp ce legătura devine mai puternică în sistemele feroase, ea slăbește în cele ferice.

Pars ballistica: De ce utilizează sulfit reductaza sirohemul?

Așa cum s-a discutat și în secțiunile anterioare, deși grupările hem și cuban sunt cunoscute ca fiind utilizate simultan de către unele enzime,¹⁰¹ cu excepția situsului activ al SiR, cei doi cofactori nu sunt niciodată conectați covalent între ei direct. Dimpotrivă, sirohemul nu este niciodată prezent singur în niciun situs activ al enzimei (în afară de enzimele implicate în biosinteza proprie) - ci este întotdeauna cuplat la un cuban Fe_4S_4 .^{78,98-100} În timp ce rolul principal al cubanului în SiR constă în furnizarea de electroni pentru reacția catalizată (șase electroni sunt necesari pentru a reduce sulfitul la S^{2-}), alegerea sirohemului vs. a hemului în SiR nu a fost pe deplin raționalizată până la lucrarea raportată în prezenta teză.

În acest capitol este studiat modul în care, în comparație cu hemul, sirohemul modifică proprietățile de transfer electronic ale situsului activ al SiR prin utilizarea metodelor computaționale, oferind o explicație plauzibilă motivului din spatele folosirii sirohemului de către SiR și nu a hemului.

Tratând situsul activ al SiR ca o joncțiune moleculară (a se vedea figura 19), formalismul NEGF-DFT (Non-Equilibrium Greens Function coupled with DFT), poate fi utilizat pentru a calcula proprietățile sale relevante pentru transport de electroni.^{156,158,166} Utilizând această abordare, s-a efectuat o analiză a căilor electronice pe patru rute prin care electronii pot fi transferați de la cuban la cofactorul (siro)hemic (a se vedea figura 20).

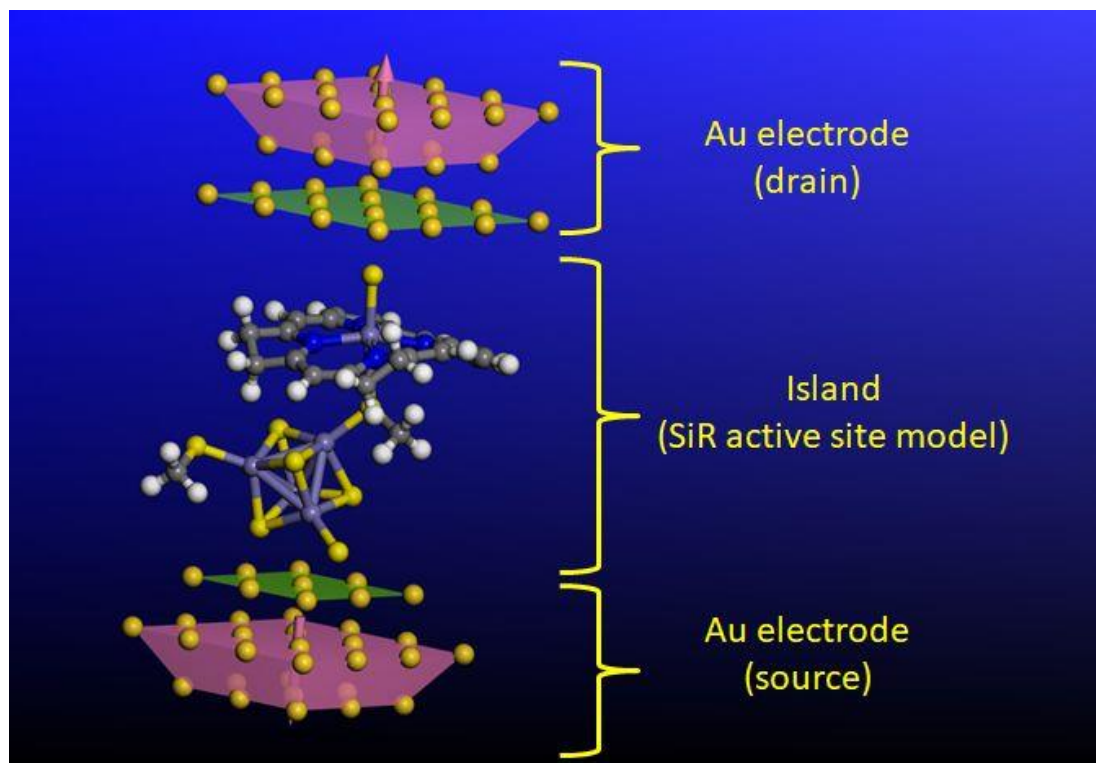


Figura 3. Sitosul activ al SiR ca o joncțiune moleculară care conectează doi electrozi de Au. Au atomii sunt descriși în galben închis, Fe în violet, N în albastru, S în galben, O în roșu, C în gri și H în alb.

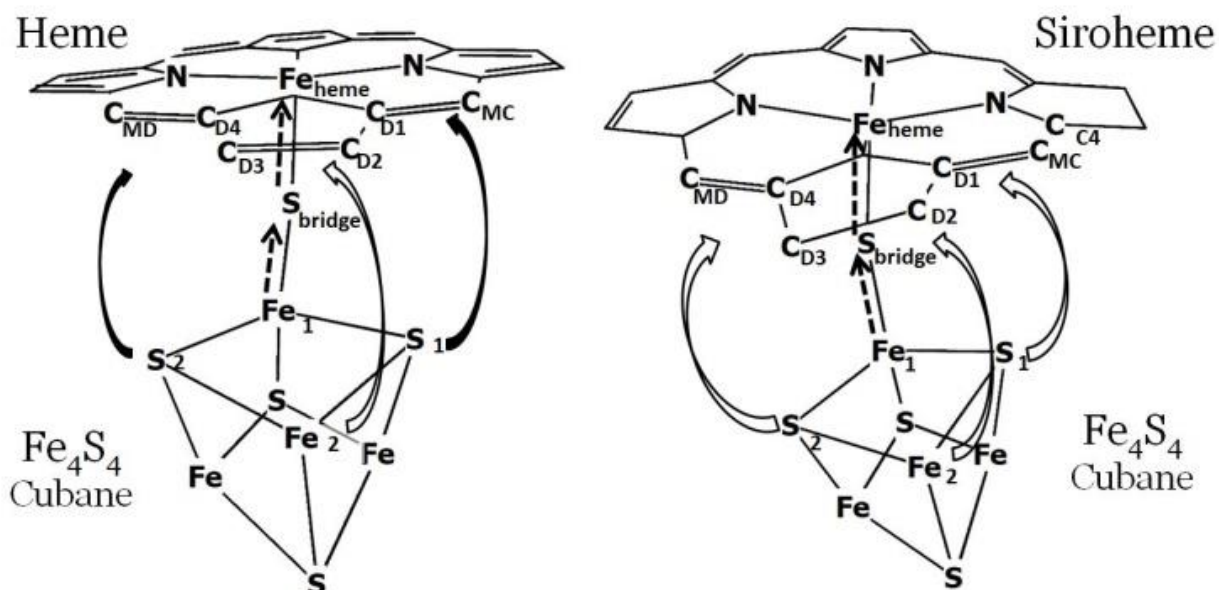


Figura 4. Rute electronice cercetate în sistemele hem-cuban (stânga) și siroheme-cuban (dreapta). Traseul punctat este reprezentat cu săgeți în linii, în timp ce traseele directe sunt arătate

cu săgeți solide. Conductanța ridicată este reprezentată în negru, în timp ce conductanța scăzută este în alb.

Sirohemul modifică transferul de electroni de la cofactorul cubanic la substrat astfel încât, în comparație cu varianta hemica a situsului activ SiR, stările asociate transferului de sarcină prin vid sunt inhibate, în timp ce stările implicate în transferul electronic prin punte transferul sunt modificat în așa fel încât transmisia electronilor crește (vezi Figura 21). Astfel, rolul sirohemului este de a bloca întârziatorul pas porfirină \rightarrow Fe_{hem} pentru a crește per total transferul de electroni proveniți de la cuban. Mai mult, sirohemul reduce riscul ca porfirina să dobândească un caracter parțial radicalic, care vine ca efect al electronilor transmiși de la cuban pe căi care implică periferia sistemului π porfirinic. Prin evitarea acestor canale de transfer ale electronilor, macrociclul este protejat împotriva atacurilor radicalice nedorite (cu posibila degradare suicidală a situsului activ).

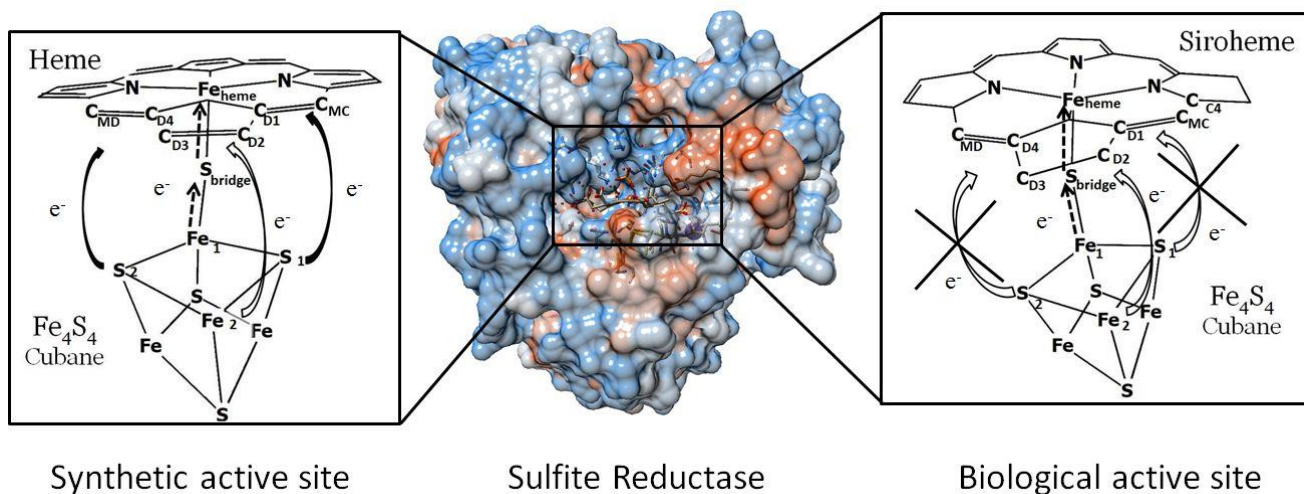


Figura 5. Spre deosebire de hem, sirohemul inhibă transferul de electroni proveniți de la cuban prin rutele directe.

Pars mecanistica: Mecanismul de reacție al SiR

Mecanismul de reacție prin care SiR reduce sulfitul (SO_3^{2-}) la sulfură (S^{2-}) a fost propus anterior⁸² pe baza datelor experimentale referitoare la intermediarii cunoscuți și prin completarea

informațiilor cunoscute cu date obținute prin calcule teoretice făcute asupra intermediarilor nevăzuți experimental. Cu toate acestea, acest mecanism de reacție SiR propus anterior a fost construit pe baza unor modele ale intermediarilor care au neglijat complet cofactorul cubanic. Pentru a permite costul computațional pe care le-a cerut situsul activ complet, s-a presupus că rolul cofactorului cubanic în situsul activ SiR este limitat la furnizarea de electroni și nu influențează mecanismul de reacție. În acest capitol extindem efortul computațional asupra mecanismului de reducere a sulfitului în SiR și oferim informații noi asupra funcționării sale. Începem prin recalcularea acestor modele fără cuban la un nivel DFT, care produce rezultatele coerente cu restul acestui capitol. Încorporăm apoi modele care conțin cofactorul cubanic, dar și un set intermediar de modele în care cofactorul $[\text{Fe}_4\text{S}_4]^{2+}$ este înlocuit cu un ion Zn^{2+} diamagnetic. Aceasta permite diferențierea influențelor magnetice și metalice a efectului trans asupra mecanismului de reacție. Mai mult, sunt atribuite diferite stări electronice fiecărui model și, de asemenea, este investigat izomerismul de legătură (acolo unde este posibil). Rezultatul acestui efort este prezentat în Figura 23.

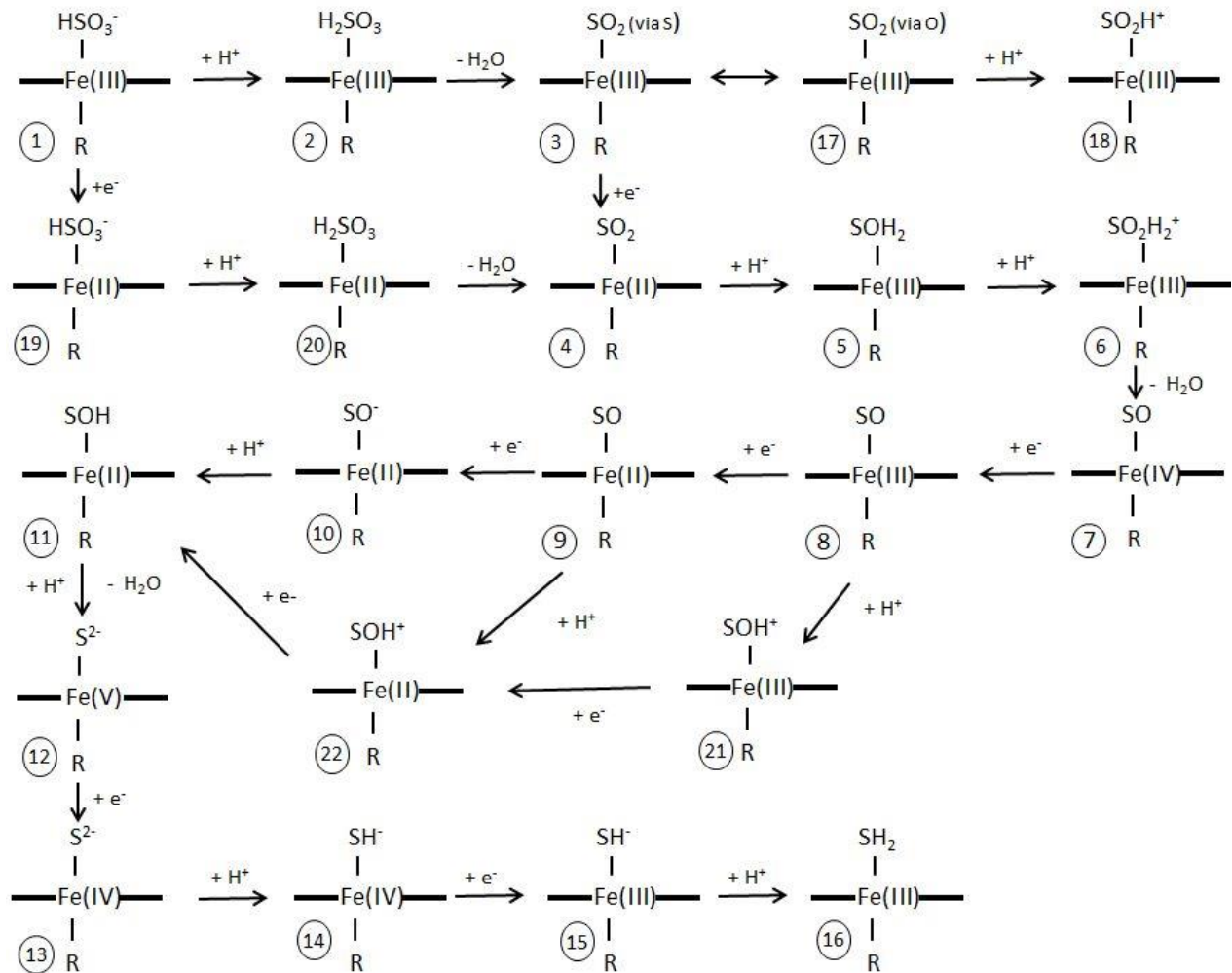


Figura 6. Mecanismul de reacție al sulfit reductazei.

Concluziile capitolului

Am arătat că modificarea specifică a porfirinei pe care o are sirohemele, în comparație cu omniprezentul hem, induce efecte care pot fi exploatate de enzima sulfită reductază. Am arătat mai întâi că, prin reducerea conjugării inelului său porfirinic, sirohemele reduce interacțiunea dintre atomul său central de Fe și atomii N vicinali. Distribuția încărcăturii electrice pe cei din urmă atomi devine asimetrică, distanțele ligand-ligand și ligand-metal sunt crescute și, în general, toate aceste aspecte conduc la o acomodare mai bună a speciilor de Fe cu spinul înalt în inelul porfirinei. De asemenea, potențialul de reducere al sirohemei Fe devine mai negativ. Pars

energetica: Subcapitolul *Pars energetica*: , care se ocupă de aceste aspecte *dianoice* a fost publicat în *Journal of Inorganic Biochemistry*.¹⁷⁷

O tranziție *διάνοια* → *επιστήμη* a fost efectuată în urmatorul subcapitol. Aici s-a arătat că motivul final din spatele adoptării sirohemului de către SiR constă în capacitățile sale de ajustare a transferului de electroni proveniți de la cofactorul cubanic. Astfel, prin inhibarea rutelor care implică marginea porfirinei, viteza de transfer electronic de la cuban la Fe_{sirohem} central este crescută și porfirina este menținută într-o stare non-radicalică ceea ce, mai departe, o face mai puțin sensibilă față de reacția ei cu radicalii intermediari și cu moleculele de solvent. Subcapitolul *Pars ballistica: De ce sulfat reductaza folosește sirohem?* care se ocupă de acest rezultat *epistemic* a fost publicat în revista *Chemical Communications*.¹⁸⁰

De asemenea, s-a arătat că cofactorul cubanic influențează mecanismul de reacție al SiR. Astfel, pe lângă furnizarea electronilor necesari pentru reducerea substratului, cubanul stabilizează de asemenea intermediarii SiR și, în unele cazuri, corectează legarea aducțiilor care sunt susceptibili de a se implica în izomerie de legătură. Prin promovarea posibilității substratului de a se lega prin atomul de S de (siro)hem, sulfurul este reținut la situsul activ până când este redus complet la sfârșitul ciclului catalitic. *Pars mechanistica*: sunt pregătite în prezent pentru publicare; până acum, a fost publicată o lucrare despre un număr foarte mic de modele fără cluster ale intermediarilor.⁸⁰

5 Epilog

În perioada doctoratului am reușit să publicăm 9 articole, citate de 18 ori. Cea mai recentă, lucrarea publicată în *ChemComm*, după doar trei luni de la publicarea sa, a fost citată de un articol de recenzie când discuta despre grupul prostetic sirohem (ca motiv pentru adoptarea sa).

Forța motrice din spatele începerii acestei teze a fost înțelegerea legăturii chimice. Am ajuns să înțelegem că legătura chimică aparține acelei clase de lucruri care nu sunt. În consecință, toți ceilalți inorogi¹⁸² derivați din aceasta, cum ar fi rezonanța, conjugarea, hiperconjugarea, legătura covalentă, legătura donor-acceptor, interacțiunile agostice, legarea π etc., au aceeași inexistență. Din punct de vedere mecanic cuantic, legăturile chimice pur și simplu nu există, deoarece niciun operator nu este asociat cu această cantitate și, prin urmare, nici o cantitate observabilă. În cel mai bun caz, informațiile referitoare legăturilor chimice sunt tăiate din funcția de undă. Este mult mai precis să afirmăm că legătura chimică este o *εικόν* a funcției de undă - ea fiind rezultatul proiecției funcției de undă pe limbajul chimic. Un raționament mai profund presupune vizualizarea lor ca un stabilizat *Fermi heap* local (cf. secțiunea 2.4.3.2.1). În general, un sistem chimic este mai bine văzut ca o densitate electronică perturbată de prezența nucleelor pozitive. Perturbația fundamentală cauzată de doparea densității electronice cu nuclee pozitive se regăsește în comportamentul energetic al sistemului: dacă în absența nucleelor electronii au adoptat un spectru continuu de stări energetice, în prezența lor electronii vor adopta un spectru discret de stări energetice. Acest lucru, coroborat cu cerințele de simetrie impuse de statistica spinului a lui Pauli, marchează punctul de la începutul chimiei.

Pentru a sublinia caracterul iluzoriu pe care îl deține conceptul tradițional al legăturii chimice o vom compara în continuare, într-o manieră ludică, cu Bătălia celor 300 de campioni. Luptată în 546 î.Hr. între statele-oraș grecești Argos și Sparta, această bătălie are un rezultat disputat, deoarece ambii beligeranți au revendicat victoria la sfârșitul ei. În loc să se angajeze într-o luptă cu forță deplină, armatele combatante au convenit ca fiecare să își desfășoare cei mai buni 300 de soldați într-un meci de moarte în care victoria va fi aclamată de partea care, la sfârșitul luptei, vor avea soldați supraviețuitori care vor putea spune rezultatul ei. Ambele armate s-au retras în orașele lor (astfel încât niciuna dintre părți nu a putut interveni în luptă), iar cei 600

de campioni au fost lăsați singuri pentru a lupta pe câmpul de luptă din Thyrea. La sfârșitul luptei, erau doar doi soldați din Argos în picioare - și, prin urmare, s-au retras acasă, clamând victoria. Ceea ce au trecut cu vederea, însă, a fost un spartan rănit care, după ce i-a văzut plecați, a reușit să supraviețuiască suficient pentru a ajunge acasă și să revendice și el victoria. Afirmarea faptului că legătura chimică, de exemplu, în molecula O_2 este rezultatul a 4 electroni care formează două legături covalente este similar cu a afirma că Bătălia celor 300 de campioni a fost luptată de cei 3 hopliți supraviețuitori. În ambele cazuri, contribuția altor electroni / hopliți este neglijată. Similar cum rezultatul bătăliei este o consecință a sângelui vărsat, la fel și legătura chimică este o consecință a funcției de undă anihilate. Densitatea electronică prezentă între cei doi atomi care formează molecula O_2 depășește cu mult cantitatea necesară de prezența a 4 electroni. Excesul nemanifestat pur și simplu se anihilează prin faptul că funcția de undă are semn de opus în regiunea respectivă. Dar acest lucru nu înseamnă că nu este acolo; manifestarea ei în termenii a ceea ce noi numim legătură chimică este pur și simplu anihilată. Alocarea unei legături $O=O$ moleculei O_2 aduce aminte de sângele uitat al celor ce au urmat să devină ostașii necunoscuți care au luptat la Thyrea, în timp ce „=” în $O = O$ aduce aminte de numele reținute în istorie ale soldaților supraviețuitori. Într-adevăr, un comportament antropic și, prin urmare, nimic mai mult decât un construct antropic.

În spiritul motto-ului acestui capitol, nu vom vorbi despre lucruri care nu au fost terminate, ci doar le vom menționa ca direcții pentru viitor. Astfel, studiile noastre ulterioare, izvorâte din această teză, sunt axate pe două direcții. Din perspectiva metalaboranilor, avem în pregătire rezultate ale sistemelor care conțin 9 și 10 vârfuri. Mai mult, intenționăm să investigăm posibilitatea lor aplicabilitate ca joncțiuni monomoleculare. Din perspectiva sulfitei reductazei, avem în pregătire o investigație *Pars magnetica* în care sunt studiate interacțiunile magnetice interfactoriale. Mai mult, intenționăm să investigăm efectul pe care modificarea sirohemică îl are asupra entanglementului cuantic interfactorial. De asemenea, o linie de studiu este în lucru, în care reacțiile de sulfat cu sisteme legate de (siro)heme sunt investigate la nivelul DFT - în colaborare cu experimențiști. Acestea sunt perspective pe care le așteptăm să le explorăm în continuare, atât din cauza implicațiilor lor practice, cât și din cauza provocărilor pe care le oferă la nivel fundamental și care, în sine, oferă o motivație puternică celor care împărtășesc o pasiune în știință, chiar și atunci când aplicațiile practice nu sunt imediat evidente; la urma urmei, așa cum a spus odată Bertrand Russell, *este multă plăcere de câștigat din cunoștințe inutile*.

6 Referințele tezei

1. B. E. Sernelius, *Int. J. Mod. Phys. A*, **2009**, 24, 1804–1812.
2. D. Frauchiger and R. Renner, *Nat. Commun.*, **2018**, 9, 1–10.
3. V. R. I. Kaila, *J. R. Soc. Interface*, **2018**, 15.
4. P. Pyykko and J. P. Desclaux, *Acc. Chem. Res.*, **1979**, 12, 276–281.
5. G. Gamow, *Nature*, **1928**, 122, 805–806.
6. R. B. King, *Chem. Rev.*, **2001**, 101, 1119–1152.
7. A. Stock, *Hydrides of boron and silicon*, Cornell University Press, Ithaca, NY, **1933**.
8. W. Dilthey, *Zeitschrift für Angew. Chemie*, **1921**, 34, 596.
9. H. C. Longuet-Higgins, *Proc. Roy. Soc.*, **1945**, 183, 357.
10. W. N. Lipscomb, *Boron Hydrides*, W. A. Benjamin, New York, **1963**.
11. K. Hedberg and V. Schomaker, *J. Am. Chem. Soc.*, **1951**, 73, 1482–1487.
12. K. S. Pitzer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1945**, 67, 1126–1132.
13. W. H. Eberhardt, B. Crawford and W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.*, **1954**, 22, 989–1001.
14. R. E. Williams, *Inorg. Chem.*, **1971**, 10, 210–214.
15. H. C. Longuet-Higgins and M. de V. Roberts, *Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci.*, **1955**, 230, 110–119.
16. A. R. Pitochelli and M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.*, **1960**, 82, 3228–3229.
17. M. F. Hawthorne and A. R. Pitochelli, *J. Am. Chem. Soc.*, **1959**, 81, 5519.
18. J. A. Wunderlich and W. N. Lipscomb, *J. Am. Chem. Soc.*, **1960**, 82, 4427–4428.
19. A. Kaczmarczyk, R. D. Dobrott and W. N. Lipscomb, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **1962**, 48, 729–733.
20. F. Klanberg, D. R. Eaton, L. J. Guggenberger and E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.*, **1967**, 6, 1271.
21. R. B. King and A. J. W. Duijvestijn, *Inorganica Chim. Acta*, **1990**, 178, 55–57.
22. I. Shapiro, D. C. Good and R. E. Williams, **1962**, 84, 3837.
23. I. Shapiro, R. E. Williams and D. C. Good, *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 3167–3171.
24. R. B. King and D. H. Rouvray, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 99, 7834–7840.
25. J. Aihara, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, 100, 3339–3342.
26. A. J. Stone and M. J. Alderton, *Inorg. Chem.*, **1982**, 21, 2297–2302.
27. K. Wade, *Chem. Commun.*, **1971**.
28. D. M. P. Mingos, *Acc. Chem. Res.*, **1984**, 17, 311–319.
29. R. Hoffman, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1982**, 27, 711–800.
30. J. D. Kennedy, *The Borane-Carborane-Carbocation Continuum*, Wiley, New York, **1998**.
31. S. Ghosh, M. Shang, Y. Li and T. P. Fehlner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 1125–1128.
32. R. B. King, *Inorg. Chem.*, **2006**.
33. S. H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, *Can. J. Phys.*, **1980**, 58, 1200–1211.
34. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **1993**, 98, 5648–5652.
35. C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, **1988**, 37, 785–789.
36. D. Andrae, U. Häußermann, M. Dolg, H. Stoll and H. Preuß, *Theor. Chim. Acta*, **1990**, 77, 123–141.
37. Y. Zhao and D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.*, **2008**, 120, 215–241.
38. P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski and M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.*, **1994**, 98, 11623–11627.
39. 2013 Frisch, M. J. et al. Gaussian 09, Revision E.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, .

40. F. Weinhold and C. R. Landis, *Valency and Bonding: A Natural Bond Order Donor-Acceptor Perspective*, Cambridge University Press, Cambridge, **2005**.
41. A. Lupan and R. Bruce King, *Inorganica Chim. Acta*, **2013**, 397, 83–87.
42. H. Wang, Y. Xie, R. B. King and H. F. Schaefer, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 11376–11384.
43. E. A. McNeill, K. L. Gallaher, F. R. Scholer and S. H. Bauer, *Inorg. Chem.*, **1973**, 12, 2108.
44. P. T. Brain, D. Hnyk, D. W. H. Rankin, M. Bühl and P. von Ragué Schleyer, *Polyhedron*, **1994**.
45. H. Yan, A. M. Beatty and T. P. Fehlner, *Organometallics*, **2002**, 21, 5029–5037.
46. A. Lupan and R. B. King, *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 7609–7616.
47. A. Lupan and R. B. King, *Organometallics*, **2013**, 32, 4002–4008.
48. X. Lei, M. Shang and T. P. Fehlner, *Chem. - A Eur. J.*, **2006**, 6, 2653.
49. X. Lei, M. Shang and T. P. Fehlner, *Organometallics*, **2000**, 19, 118–120.
50. X. Lei, M. Shang and T. P. Fehlner, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 1275–1287.
51. R. Mason, K. M. Thomas and D. M. P. Mingos, **1973**, 95, 3802–3804.
52. S. Ghosh, M. Shang and T. P. Fehlner, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 614–615, 92–98.
53. R. E. Williams, *Chem. Rev.*, **1992**, 92, 177–207.
54. H. Janet Bullick, P. D. Grebenik, M. L. H Green, A. K. Hughes, C. B. John LeachC and P. C. McGowanb, *J. CHEM. SOC. Dalt. TRANS*, **1995**, 67–75.
55. D. Y. Kim and G. S. Girolami, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 10969–10977.
56. A. S. Weller, M. Shang and T. P. Fehlner, *Organometallics*, **1988**, 18, 53–64.
57. D. K. Roy, S. K. Bose, R. S. Anju, V. Ramkumar and S. Ghosh, *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 10715–10722.
58. S. K. Bose, S. Ghosh, B. C. Noll, J.-F. Halet, J.-Y. Saillard and A. Vega, *Organometallics*, **2007**, 26, 5377–5385.
59. A. M. V. Brânzanic, A. Lupan and R. B. King, *Dalt. Trans.*, **2015**, 44, 7355–7363.
60. A. M. V. Brânzanic, A. Lupan and R. B. King, *Organometallics*, **2014**, 33, 6433–6451.
61. S. Aldridge, H. Hashimoto, K. Kawamura, M. Shang and T. P. Fehlner, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 928–940.
62. A. M. V Brânzanic, A. Lupan and R. B. King, *J. Organomet. Chem.*, **2015**, 792, 74–80.
63. A. M. V. Brânzanic, A. Lupan and R. B. King, *Dalt. Trans.*, **2016**, 45, 9354–9362.
64. R. Borthakur, S. Kar, S. K. Barik, S. Bhattacharya, G. Kundu, B. Varghese and S. Ghosh, *Inorg. Chem.*, **2017**, 56, 1524–1533.
65. B. Mondal, R. Bag and S. Ghosh, *Organometallics*, **2018**, 37, 2419–2428.
66. S. Aldridge, M. Shang and T. P. Fehlner, *J. Am. Chem. SOC*, **1998**, 120, 2586–2598.
67. B. R. Crane, L. M. Siegel and E. D. Getzoff, *Biochemistry*, **1997**, 36, 12120–12137.
68. H. D. Peck, T. Lissolo and J. A. Cole, *Symposium of the Society of General Microbiology – The Nitrogen and Sulfur Cycles*, Cambridge University Press, Cambridge, **1988**.
69. A. Messerschmidt, R. Huber, T. Poulos and K. Wieghardt, *Handbook of Metalloproteins*, Wiley, 2001, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, **2001**.
70. T. Akashi, T. Matsumura, T. Ideguchi, K. Iwakiri, T. Kawakatsu, I. Taniguchi and T. Hase, *J. Biol. Chem.*, **1999**, 274, 29399–29405.
71. K. Sekine, M. Fujiwara, M. Nakayama, T. Takao, T. Hase and N. Sato, *FEBS J.*, **2007**, 274, 2054–2069.
72. N. Sato, M. Nakayama and T. Hase, *FEBS Lett.*, **2001**, 487, 347–350.

73. K. Sekine, T. Hase and N. Sato, *J. Biol. Chem.*, **2002**, 277, 24399–24404.
74. G. C. Cannon, L. N. Ward, C. I. Case and S. Heinhorst, *Plant Mol. Biol.*, **1999**, 39, 835–845.
75. B. R. Crane, L. M. Siegel and E. D. Getzoff, *Science*, **1995**, 270, 59–67.
76. L. M. Siegel, D. C. Rueger, M. J. Barber, R. J. Krueger, N. R. Orme-Johnson and W. H. Orme-Johnson, *J. Biol. Chem.*, **1982**, 257, 6348–6350.
77. J. A. Christner, E. Munch, P. A. Janick and L. M. Siegel, *J. Biol. Chem.*, **1981**, 256, 2089–2101.
78. B. R. Crane, L. M. Siegel and E. D. Getzoff, *Biochemistry*, **1997**, 36, 12101–12119.
79. M. Surducan, D. Lup, A. Lupan, S. V. Makarov and R. Silaghi-Dumitrescu, *J. Inorg. Biochem.*, **2013**, 118, 13–20.
80. M. Surducan, A. M. V. Brânzanic and R. Silaghi-Dumitrescu, *Int. J. Quantum Chem.*, **2018**, 118, 2–10.
81. M. Surducan, S. V. Makarov and R. Silaghi-Dumitrescu, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2014**, 34, 5827–5837.
82. R. Silaghi-Dumitrescu and S. V. Makarov, *Int. J. Quantum Chem.*, **2012**, 112, 900–908.
83. E. Sigfridsson, M. H. M. Olsson and U. Ryde, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105, 5546–5552.
84. E. Sigfridsson, M. H. M. Olsson and U. Ryde, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 2509–2519.
85. J. Ballmann, A. Albers, S. Demeshko, S. Dechert, E. Bill, E. Bothe, U. Ryde and F. Meyer, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **2008**, 47, 9537–9541.
86. J. Ballmann, S. Dechert, E. Bill, U. Ryde and F. Meyer, *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 1586–1596.
87. M. G. G. Fuchs, F. Meyer and U. Ryde, *J. Biol. Inorg. Chem.*, **2010**, 15, 203–212.
88. M. G. G. Fuchs, S. Dechert, S. Demeshko, U. Ryde and F. Meyer, *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 5853–5858.
89. C. Greco, M. Bruschi, J. Heimdal, P. Fantucci, L. De Gioia and U. Ryde, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 7256–7258.
90. U. Ryde, C. Greco and L. De Gioia, *J Am Chem Soc*, 132, 4512–4513.
91. M. Bruschi, C. Greco, M. Kaukonen, P. Fantucci, U. Ryde and L. De Gioia, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **2009**, 48, 3503–3506.
92. C. Greco, P. Fantucci, L. De Gioia, R. Suarez-Bertoa, M. Bruschi, J. Talarmin and P. Schollhammer, *Dalt. Trans*, 39, 7320–7329.
93. C. Greco, M. Bruschi, P. Fantucci, U. Ryde and L. Dea Gioia, *Chem. - A Eur. J.*, **2011**, 17, 1954–1965.
94. K. Haufschildt, S. Schmelz, T. M. Kriegler, A. Neumann, J. Streif, H. Arai, D. W. Heinz and G. Layer, *J. Mol. Biol.*, **2014**, 426, 3272–3286.
95. H. L. Schubert, E. Raux, A. A. Brindley, H. K. Leech, K. S. Wilson, C. P. Hill and M. J. Warren, *EMBO J.*, **2002**, 21, 2068–2075.
96. M. E. Stroupe, H. K. Leech, D. S. Daniels, M. J. Warren and E. D. Getzoff, *Nat. Struct. Biol.*, **2003**, 10, 1064–1073.
97. B. Kushkuley and S. S. Stavrov, *Biophys J*, **1997**, 72, 899–912.
98. R. Schnell, T. Sandalova, U. Hellman, Y. Lindqvist and G. Schneider, *J. Biol. Chem.*, **2005**, 280, 27319–27328.
99. S. Nakano, M. Takahashi, A. Sakamoto, H. Morikawa and K. Katayanagi, *Protein Sci.*, **2012**, 21, 383–395.
100. T. F. Oliveira, C. Vornrhein, P. M. Matias, S. S. Venceslau, I. A. C. Pereira and M. Archer,

- J. Biol. Chem.*, **2008**, 283, 34141–34149.
101. M. Jormakka, S. Törnroth, B. Byrne and S. Iwata, *Science (80-)*, **2002**, 295, 1863–1868.
 102. Zhou; Cai; Holm; *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 2767.
 103. L. Cai and R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 7177–7188.
 104. E. N. Mirts, I. D. Petrik, P. Hosseinzadeh, M. J. Nilges and Y. Lu, *Science (80-)*, **2018**, 361, 1098 LP – 1101.
 105. K. Kitaura and K. Morokuma, **1976**, X, 325–340.
 106. K. Morokuma, *J. Chem. Phys.*, **1971**, 55, 1236–1244.
 107. I. Mayer, *Chem. Phys. Lett.*, **1983**, 97, 270–274.
 108. B. a Wittenberg, L. Kampa, J. B. Wittenberg, W. E. Blumberg and J. Peisach, *J. Biol. Chem.*, **1968**, 243, 1854–1862.
 109. B. a Wittenberg, L. Kampa, J. B. Wittenberg, W. E. Blumberg and J. Peisach, *J. Biol. Chem.*, **1968**, 243, 1863–1870.
 110. J. Peisach, W. E. Blumberg, B. A. Wittenberg and J. B. Wittenberg, *J. Biol. Chem.*, **1968**, 243, 1871–1880.
 111. M. D. Clay, C. A. Cosper, F. E. Jenney, M. W. Adams and M. K. Johnson, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2003**, 100, 3796–3801.
 112. P. A. M. Dirac, *R. Soc.*, **1929**, 123, 714–733.
 113. J. C. Slater, *Phys. Rev.*, **1951**, 81, 385–390.
 114. P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.*, **1964**, 136, B864–B871.
 115. L. J. Sham and W. Kohn, *Phys. Rev.*, **1965**, 140, A1133–A1138.
 116. J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B*, **1992**, 45, 244–249.
 117. A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, **1988**, 38, 3098–3100.
 118. R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn and C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.*, **1989**, 162, 165–169.
 119. J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov and G. E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.*, **2003**, 91, 146401–146404.
 120. S. Grimme, *J. Comput. Chem.*, **2006**, 27, 1787–1799.
 121. A. V. Krukau, G. E. Scuseria, J. P. Perdew and A. Savin, *J. Chem. Phys.*, **2008**, 129, 1–8.
 122. J. P. Perdew, M. Ernzerhof and K. Burke, *J. Chem. Phys.*, **1996**, 105, 9982–9985.
 123. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **1993**, 98, 1372–1377.
 124. S. Grimme, *J. Chem. Phys.*, **2006**, 124, 034108.
 125. O. Treutler and R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, **1995**, 102, 346–354.
 126. K. Eichkorn, M. Htiser, R. Ahlrichs, K. Eichkorn, O. Treutler, H. Marco and R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.*, **1995**, 240, 283–290.
 127. K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler and R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Accounts Theory, Comput. Model. (Theoretica Chim. Acta)*, **1997**, 97, 119–124.
 128. A. Schäfer, H. Horn and R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, **1992**, 97, 2571–2577.
 129. S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich and H. Krieg, *J. Chem. Phys.*, **2010**, 132.
 130. A. Schäfer, H. Horn and R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, **1994**, 100, 5821–5835.
 131. P. Deglmann, K. May, F. Furche and R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, 384, 103–107.
 132. A. Klamt and G. Schüürmann, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1993**, 799–805.
 133. A. Klamt, V. Jonas, T. Bürger and J. C. W. Lohrenz, *J. Phys. Chem. A*, **1998**, 102, 5074–5085.
 134. E. Sigfridsson and U. Ryde, *J. Comput. Chem.*, **1998**, 19, 377–395.
 135. L. Noodleman, *J. Chem. Phys.*, **1981**, 74, 5737.

136. L. Noodleman, T. Lovell, T. Liu, F. Himo and R. A. Torres, *Curr. Opin. Chem. Biol.*, **2002**, 6, 259–273.
137. S. I. Gorelsky, *J. Chem. Theory Comput.*, **2012**, 8, 908–914.
138. T. Lu and F. Chen, *J. Comput. Chem.*, **2012**, 33, 580–592.
139. L. Noodleman, W.-G. Han Du, J. A. Fee, A. W. Götz, R. C. Walker, W.-G. H. Du, J. A. Fee, A. W. Götz and R. C. Walker, *Inorg. Chem.*, **2014**, 53, 6458–6472.
140. P. Su and H. Li, *J. Chem. Phys.*, **2009**, 131.
141. T. Ziegler and A. Rauk, *Theor. Chim. Acta*, **1977**, 46, 1–10.
142. M. Mitoraj and A. Michalak, *J. Mol. Model.*, **2007**, 13, 347–355.
143. M. P. Mitoraj, A. Michalak and T. Ziegler, *J. Chem. Theory Comput.*, **2009**, 5, 962–975.
144. A. Michalak, M. Mitoraj and T. Ziegler, *J. Phys. Chem. A*, **2008**, 112, 1933–1939.
145. P. A. Janick and L. M. Siegel, *Biochemistry*, **1983**, 22, 504–515.
146. H. Nagao, M. Nishino, Y. Shigeta, T. Soda, Y. Kitagawa, T. Onishi, Y. Yoshioka and K. Yamaguchi, *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, 198, 265–295.
147. E. Koch, in *Correlated Electrons. From Models to Materials*, eds. E. Pavarini, E. Koch, F. Anders and M. Jarell, Forschungszentrum Jülich GmbH Institute for Advanced Simulation, Jülich, **2012**, p. 31.
148. M. Swart and M. Costas, *Spin States in Biochemistry and Inorganic Chemistry: Influence on Structure and Reactivity*, **2015**.
149. L. Noodleman, D. A. Case, J.-M. Mouesca and B. Lamotte, *J. Biol. Inorg. Chem.*, **1996**, 1, 177–182.
150. L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, New York, **1960**.
151. R. Dronskowski, *Computational Chemistry of Solid State Materials*, Wiley, Weinheim, **2005**.
152. M. Kaupp, B. Metz and H. Stoll, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2000**, 39, 4607–4609.
153. M. Boggio-Pasqua, A. I. Voronin, P. Halvick and J. C. Rayez, *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, **2000**, 531, 159–167.
154. A. Zerr, G. Miehe, G. Serghiou, M. Schwarz, E. Kroke, R. Riedel, H. Fueß, P. Kroll and R. Boehler, *Lett. to Nat.*, **1999**, 400, 340–342.
155. A. Pecchia, G. Penazzi, L. Salvucci and A. Di Carlo, *New J. Phys.*, **2008**, 10.
156. A. Pecchia and A. Di Carlo, *Reports Prog. Phys.*, **2004**, 67, 1497–1561.
157. J. C. Cuevas and E. Scheer, *Molecular Electronics. An Introduction to Theory and Experiment*, World Scientific, Singapore, **2010**.
158. K. Yoshizawa, *Acc. Chem. Res.*, **2012**, 45, 1612–1621.
159. S. Priyadarshy, S. S. Skourtis, S. M. Risser and D. N. Beratan, *J. Chem. Phys.*, **1996**, 104, 9473–9481.
160. A. Nitzan, *J. Phys. Chem. A*, **2001**, 105, 2677–2679.
161. B. Delley, *J. Chem. Phys.*, **1990**, 92, 508–517.
162. 2017 Dassault Systèmes BIOVIA, Materials Studio, 2017, San Diego: Dassault Systèmes.
163. 2017. L.V. Skripnikov, Chemissian Version 4.53, Visualization Computer Program, www.chemissian.com, .
164. F. T. J. C. C. 2004 O.-12. <http://www.rbvi.ucsf.edu/chimer>. . UCSF Chimera--a visualization system for exploratory research and analysis. Pettersen EF, Goddard TD, Huang CC, Couch GS, Greenblatt DM, Meng EC, .
165. L. Noodleman and D. A. Case, *Adv. Inorg. Chem.*, **1992**, 38, 423.
166. J. P. Launay and M. Verdaguer, *Electrons in Molecules*, Oxford University Press, Oxford,

- revised ed., **2018**.
167. J. J. Warren, M. E. Ener, A. Vlček, J. R. Winkler and H. B. Gray, *Coord. Chem. Rev.*, **2012**, 256, 2478–2487.
 168. J. Geng, K. Dornevil, V. L. Davidson and A. Liu, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **2013**, 110, 9639–9644.
 169. N. A. Tarboush, L. M. R. Jensen, E. T. Yukl, J. Geng, A. Liu, C. M. Wilmot and V. L. Davidson, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **2011**, 108, 16956–16961.
 170. P. L. Dutton, C. C. Page, C. C. Moser and X. Chen, *Nature*, **1999**, 402, 47–52.
 171. C. C. Moser, S. E. Chobot, C. C. Page and P. L. Dutton, *Biochim. Biophys. Acta - Bioenerg.*, **2008**, 1777, 1032–1037.
 172. R. Pietri, E. Román-Morales and J. López-Garriga, *Antioxid. Redox Signal.*, **2010**, 15, 393–404.
 173. B. B. Ríos-González, E. M. Román-Morales, R. Pietri and J. López-Garriga, *J. Inorg. Biochem.*, **2014**, 133, 78–86.
 174. H. D. Arbelo-Lopez, N. A. Simakov, J. C. Smith, J. Lopez-Garriga and T. Wymore, *J. Phys. Chem. B*, **2016**, 120, 7319–7331.
 175. J. A. Berzofsky, J. Peisach and J. A. Alben, *J. Biol. Chem.*, **1972**, 247, 3774–3782.
 176. P. R. O. de Montellano, *Curr. Opin. Chem. Biol.*, **2000**, 221–227.
 177. A. M. V Brânzanic, U. Ryde and R. Silaghi-dumitrescu, *J. Inorg. Biochem.*, **2020**, 203, 110928.
 178. R. Silaghi-Dumitrescu, *Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem.*, **2007**, 52, 127–130.
 179. R. Silaghi-Dumitrescu, *J. Biol. Inorg. Chem.*, **2004**, 9, 471–476.
 180. A. M. V. Brânzanic, U. Ryde and R. Silaghi-Dumitrescu, *Chem. Commun.*, **2019**, 55, 14047–14049.
 181. D. A. Bryant, C. N. Hunter and M. J. Warren, *J. Biol. Chem.*, **2020**, 295, 6888–6925.
 182. G. Frenking and A. Krapp, *J. Comput. Chem.*, **2007**, 28, 15–24.