



Universitat de Girona

ÍNDIXOS DE LOCALITZACIÓ I DESLOCALITZACIÓ DERIVATS DE LA DENSITAT BIELECTRÒNICA: ANÀLISI I APLICACIONS EN ESTRUCTURA MOLECULAR, REACTIVITAT QUÍMICA I AROMATICITAT

Jordi POATER TEIXIDOR

ISBN: 84-688-8631-9

Dipòsit legal: Gi. I 125-2004

<http://hdl.handle.net/10803/8029>

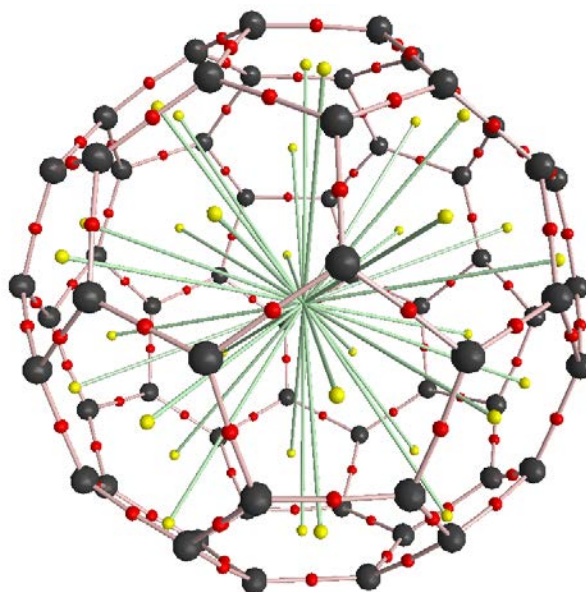
ADVERTIMENT. L'accés als continguts d'aquesta tesi doctoral i la seva utilització ha de respectar els drets de la persona autora. Pot ser utilitzada per a consulta o estudi personal, així com en activitats o materials d'investigació i docència en els termes establerts a l'art. 32 del Text Refós de la Llei de Propietat Intel·lectual (RDL 1/1996). Per altres utilitzacions es requereix l'autorització prèvia i expressa de la persona autora. En qualsevol cas, en la utilització dels seus continguts caldrà indicar de forma clara el nom i cognoms de la persona autora i el títol de la tesi doctoral. No s'autoritza la seva reproducció o altres formes d'explotació efectuades amb finalitats de lucre ni la seva comunicació pública des d'un lloc aliè al servei TDX. Tampoc s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant als continguts de la tesi com als seus resums i índexs.

ADVERTENCIA. El acceso a los contenidos de esta tesis doctoral y su utilización debe respetar los derechos de la persona autora. Puede ser utilizada para consulta o estudio personal, así como en actividades o materiales de investigación y docencia en los términos establecidos en el art. 32 del Texto Refundido de la Ley de Propiedad Intelectual (RDL 1/1996). Para otros usos se requiere la autorización previa y expresa de la persona autora. En cualquier caso, en la utilización de sus contenidos se deberá indicar de forma clara el nombre y apellidos de la persona autora y el título de la tesis doctoral. No se autoriza su reproducción u otras formas de explotación efectuadas con fines lucrativos ni su comunicación pública desde un sitio ajeno al servicio TDR. Tampoco se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al contenido de la tesis como a sus resúmenes e índices.

WARNING. Access to the contents of this doctoral thesis and its use must respect the rights of the author. It can be used for reference or private study, as well as research and learning activities or materials in the terms established by the 32nd article of the Spanish Consolidated Copyright Act (RDL 1/1996). Express and previous authorization of the author is required for any other uses. In any case, when using its content, full name of the author and title of the thesis must be clearly indicated. Reproduction or other forms of for profit use or public communication from outside TDX service is not allowed. Presentation of its content in a window or frame external to TDX (framing) is not authorized either. These rights affect both the content of the thesis and its abstracts and indexes.



**Índexos de Localització i Deslocalització
Derivats de la Densitat Bielectrònica: Anàlisi
i Aplicacions en Estructura Molecular,
Reactivitat Química i Aromaticitat**



Jordi Poater i Teixidor

Institut de Química Computacional

Departament de Química

Universitat de Girona

Girona, gener de 2003

Miquel Duran i Portas, professor Catedràtic d'Universitat de l'àrea de Química Física de la Universitat de Girona, i **Miquel Solà i Puig**, professor Titular d'Universitat de l'àrea de Química Física de la Universitat de Girona, certifiquem que:

En **Jordi Poater i Teixidor**, llicenciat en Química per la Universitat de Girona, ha realitzat sota la nostra direcció, en l'Institut de Química Computacional i en el Departament de Química de la Universitat de Girona, el treball d'investigació titulat:

**“Índexos de localització i deslocalització derivats de la densitat bielectrònica:
Anàlisi i aplicacions en estructura molecular, reactivitat química i aromaticitat”**

que es presenta en aquesta memòria per optar al grau de Doctor en Química.

I perquè consti a efectes legals, signem aquest certificat.

Girona, 7 de gener de 2003.

Miquel Duran i Portas

Miquel Solà i Puig

Sumari

Capítol 1	1
Introducció General	
Estructura de la tesi	5
Densitat bielectrònica	6
Teoria d'Àtoms en Molècules	8
Índexos de localització i deslocalització	15
Expressió física del model de Lewis	21
Objectius	22
Referències	26
Capítol 2	31
The calculation of electron localization and delocalization indices at the Hartree-Fock, density functional and post-Hartree-Fock levels of theory	
J. Poater, M. Solà, M. Duran, X. Fradera, <i>Theor. Chem. Acc.</i> 2002 , <i>107</i> , 362-371	
Abstract	33
Introduction	33
Methods	36
Results	36
Diatomic molecules	36
Hydrides	39
Polyatomic molecules	39
Discussion	40
Conclusions	40
References	41

Capítol 3 **43****New insights in chemical reactivity by means of electron pairing analysis**J. Poater, M. Solà, M. Duran, X. Fradera, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 2052-2063;*J. Phys. Chem. A* **2001**, *106*, 4794 (erratum)

Abstract	45
Introduction	45
Computational methods	47
Results and discussion	47
A. CNH \rightarrow HCN intramolecular rearrangement	47
B. H ₂ SO \rightarrow HSOH intramolecular rearrangement	50
C. CH ₃ Cl + F ⁻ \rightarrow Cl ⁻ + CH ₃ F nucleophilic substitution	51
D. HF + C ₂ H ₄ \rightarrow C ₂ H ₅ F electrophilic addition	52
E. C ₂ H ₄ + C ₄ H ₆ \rightarrow C ₆ H ₁₀ Diels-Alder cycloaddition	54
Conclusions	55
References and notes	55
Additions and corrections	57

Capítol 4 **59****Effects of solvation on the pairing of electrons in a series of simple molecules and in the Menshutkin reaction**J. Poater, M. Solà, M. Duran, X. Fradera, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 6249-6257

Abstract	61
Introduction	61
Methodology	62
Results and discussion	63
A. Analysis of three series of anionic, neutral, and cationic species	63
B. Analysis of the CH ₃ Cl + NH ₃ \rightarrow Cl ⁻ + CH ₃ NH ₃ ⁺ Menshutkin reaction	64
Gas-phase results	64
Continuum representation of the solvent	66
Discrete representation of the solvent	67
Conclusions	68
References and notes	69

Capítol 5 **71****On the electron-pair nature of the hydrogen bond in the framework of the atoms in molecules theory**

J. Poater, X. Fradera, M. Solà, M. Duran, S. Simon, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *369*, 248-255.

Abstract	73
Introduction	73
Methodology	74
Results and discussion	76
References	80

Capítol 6 **81****The delocalization index as an electronic aromaticity criterion: Application to a series of planar polycyclic aromatic hydrocarbons**

J. Poater, X. Fradera, M. Duran, M. Solà, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 400-406.

Abstract	83
Introduction	83
Computational methods	84
Results and discussion	85
Planar polycyclic aromatic hydrocarbons	85
Substituted cyclopentadienyl compounds	88
Conclusion	88
References	89

Capítol 7 **91****An insight into the local aromaticities of polycyclic hydrocarbons and fullerenes**

J. Poater, X. Fradera, M. Duran, M. Solà, *Chem. Eur. J.* **2003**, *acceptat.*

Abstract	93
Introduction	93
Computational methods	95
Results and discussion	95
The local aromaticities in buckybowls. From benzene to C ₆₀	95
The local aromaticities in C ₇₀ , C ₆₀ NH, and C ₆₀ F ₁₈	97
Conclusion	100

Capítol 8 **103****Molecular structure and bond characterization of the Fischer-type chromium-carbene complexes (CO)₅Cr=C(X)R (X = H, OH, OCH₃, NH₂, NHCH₃ and R = H, CH₃, CH=CH₂, Ph, C≡CH). II. Electron pairing analysis**

J. Poater, M. Cases, X. Fradera, M. Duran, M. Solà, *Organometallics*, **2003**, *enviat*.

Abstract	105
Introduction	106
Methods	109
Results and discussion	111
Summary and conclusions	116
References	118

Capítol 9 **135****Electron-pairing analysis from localization and delocalization indices in the framework of the atoms-in-molecules theory**

X. Fradera, J. Poater, S. Simon, M. Duran, M. Solà, *Theor. Chem. Acc.* **2002**, *108*, 214-224

Abstract	137
Introduction	137
Definition of localization and delocalization indices	138
Examples and applications	140
Diatomic molecules	140
Polyatomic molecules	142
Hydrogen bond	143
Chemical reactivity	144
Conclusions	146
References	146

Capítol 10 **149****Bielectronic densities: Analysis and applications in molecular structure and chemical reactivity**

J. Poater, M. Solà, M. Duran, J. Robles, X. Fradera, en *Reviews of Modern Quantum Chemistry. A Celebration of the Contributions of Robert G. Parr*, (Ed.: K. D. Sen), World Scientific, India, **2002**, pp. 831-870

Abstract	151
Introduction	152
Contracted bielectronic densities	154
Definitions	154
General properties and calculations for atoms and small molecules	158
Topological analysis of molecular intracule and extracule densities	159
An application example: H ₂ O ₂	163
Analysis of the two-electron density in the framework of the Atoms in Molecules theory	171
A quantitative vision of the Lewis model	171
Definition of the localization and delocalization indices	173
Application examples	175
Analysis of a series of diatomic molecules	176
Analysis of the enol and keto tautomers of 1-amino-3-propenal	179
Conclusions	184
References	185

Capítol 11 **191****The local aromaticities in buckybowls. From planar polycyclic aromatic hydrocarbons to C₆₀**

J. Poater, X. Fradera, M. Duran, M. Solà, en *The Exciting World of Nanocages and Nanotubes*, (Eds.: P. V. Kamt, K. M. Kadish, D. Guldi), The Electrochemical Society Inc., Pennington, Vol. 12, **2002**, pp. 707-719

Abstract	193
Introduction	193
Method of calculation	197
Results and discussion	198
Conclusions	202
References	202

Capítol 12	207
Resultats i Discussió	
Molècules diatòmiques	210
Molècules poliatòmiques	214
Estudi metodològic	216
Reactivitat química	220
Solvatació	223
Enllaç per pont d'hidrogen	228
Aromaticitat	232
Referències	240
Capítol 13	245
Conclusions Generals	
Conclusions Generals	248
Altres temes d'estudi	250
Objectius de futur	251
Llistat complet de publicacions	252
Capítol 14	263
Agraïments	

Capítol 1

Introducció General

Capítol 1

Introducció General

La present tesi doctoral s'emmarca dins el camp de la química teòrica i computacional, la qual ha sofert una expansió en els darrers anys gràcies a l'augment de potència dels ordinadors, i a la millora de la metodologia utilitzada. Cada dia són més els treballs de química que apareixen publicats en revistes d'elevat interès científic fent ús d'aquesta disciplina, ja sigui com a única forma, o en combinació amb la química experimental. En aquest punt també cal mencionar la importància de la química teòrica i computacional no només en la recerca universitària, sinó també en el món de l'empresa, on cada cop troba més aplicacions per tal d'ajudar a la química sintètica.

Avui en dia es poden calcular funcions d'ona o propietats moleculars aproximades de forma ràpida i rutinària per a molècules de mida petita o mitjana. Tot i això, és important no només la possibilitat de fer càlculs acurats de sistemes atòmics i moleculars, sinó l'anàlisi i la interpretació dels resultats. Tot i que la funció d'ona d'un sistema permet, en principi, obtenir tota la informació possible sobre la seva estructura electrònica, aquesta funció sol ser molt complexa i difícil d'analitzar, especialment per sistemes amb un elevat nombre d'electrons. D'altra banda, cal tenir en compte que la funció d'ona no és un observable, com tampoc ho són els orbitals moleculars. De fet, els mètodes d'Orbitals Moleculars normalment es basen en models que intenten aproximar el comportament dels electrons en àtoms i molècules; igual que per la Teoria de l'Enllaç

de València (VB) i les estructures ressonants corresponents. En qualsevol cas, ni els orbitals moleculars ni les estructures VB tenen una existència física independent de l'aproximació en què s'utilitzen, encara que són de molta utilitat en la interpretació de reaccions químiques.

L'alternativa a la interpretació directa de la funció d'ona o dels orbitals moleculars consisteix a analitzar només les dades que tenen un significat físic real, i que es poden contrastar, en principi, amb dades obtingudes experimentalment. Si el que interessa és estudiar l'estructura electrònica d'un sistema, les funcions de densitat electrònica de diferents ordres són les més adequades. Concretament, la funció densitat de primer ordre, que descriu la probabilitat de trobar un electró en cada punt de l'espai tridimensional, ha estat àmpliament estudiada en els darrers anys. Per exemple, l'anàlisi topològica de la densitat electrònica de primer ordre s'ha revelat com una eina molt potent. D'acord amb la teoria d'Àtoms en Molècules de Bader, la topologia de la densitat de primer ordre permet definir, sense cap hipòtesi prèvia, un àtom en una molècula. Això permet dividir qualsevol propietat molecular en les seves contribucions atòmiques.

Tot i l'èxit dels mètodes d'anàlisi basats en la funció densitat de primer ordre, cada vegada es planteja amb més força la necessitat d'analitzar densitats electròniques d'ordre més alt, concretament, la densitat de segon ordre o bielectrònica, perquè conté més informació. Per exemple, una de les qüestions fonamentals en la química quàntica és la correlació electrònica. De fet, la manera com es correlacionen entre ells els parells d'electrons del mateix o de diferent espín és el que determina que els electrons s'aparellin entre ells. D'altra banda, des d'un punt de vista físic, els diversos mètodes de càlcul *ab initio* utilitzats habitualment difereixen entre ells en el tractament que fan de la correlació entre electrons de diferent espín. Per aquestes raons, l'anàlisi de la funció densitat de segon ordre és important. L'anàlisi de la densitat bielectrònica és més complexa degut a la dependència de les coordenades de dos electrons, fent més difícil d'imaginar i representar gràficament. Degut a aquesta dificultat en l'anàlisi de la densitat bielectrònica, s'han desenvolupat diverses tècniques per extreure'n informació

rellevant i més fàcilment interpretable. En aquest treball ens centrarem en la teoria d'Àtoms en Molècules de Bader.

Estructura de la Tesi

Aquesta tesi doctoral pretén donar a conèixer la feina que he fet durant el meu treball com a doctorand a l'Institut de Química Computacional. Està fonamentalment basada en l'aplicació dels índexos de localització i deslocalització derivats de la teoria d'Àtoms en Molècules de Bader per tal de facilitar la comprensió de l'estructura electrònica de sistemes de diferent complexitat. Fins en el moment de començar la tesi, el model de Lewis, àmpliament utilitzat en les classes de química orgànica, em donava un esquema de la posició dels parells d'electrons en una molècula, estiguessin localitzats a sobre un àtom, o compartits entre dos. De totes maneres, es tractava d'un esquema qualitatiu, poc realista. I per això em va motivar la possibilitat de tenir una eina que em permetés quantificar el model de Lewis, dir quants electrons estan localitzats en un àtom, i quants compartits, sense la necessitat de ser múltiples enters de 2. Així doncs, un servidor es va posar a treballar i aquest n'és el resultat.

La present tesi doctoral està estructurada en un primer capítol d'introducció on vull donar a conèixer la metodologia utilitzada, juntament amb els principals conceptes teòrics en què es basa aquest treball, i finalment, els objectius plantejats quan es va iniciar, i alguns altres que han aparegut al llarg d'aquests anys. A continuació incloc els resultats obtinguts en els deu capítols següents, corresponents als deu articles que inclou aquesta tesi, presentada en format de compendi d'articles. Com que es tracta d'articles, aquests capítols estan escrits en anglès. El primer article (capítol 2) consisteix en un estudi metodològic per tal de calcular els índexos de localització i deslocalització al nivell de teoria del funcional de la densitat.¹ En el capítol 3 es tracta la reorganització electrònica al llarg d'una reacció química.² El capítol 4 analitza l'efecte del solvent sobre l'estructura electrònica d'un sistema.³ En el capítol 5 s'aprofundeix en l'estructura de l'enllaç per pont d'hidrogen.⁴ El capítol 6 presenta l'índex de deslocalització com

una nova mesura electrònica de l'aromaticitat.⁵ En el capítol 7 s'estudia l'aromaticitat d'una sèrie de ful·lerens.⁶ El capítol 8 analitza l'estructura electrònica d'una sèrie de carbens de Fischer.⁷ El capítol 9 consisteix en un article-revisió de les diferents aplicacions d'aquests índexos.⁸ I els capítols 10 i 11 consisteixen en dos capítols de llibres, en el primer es fa un anàlisi de les densitats bielectròniques, i el segon és un resum dels resultats que hem obtingut de l'aplicació de l'índex de deslocalització en l'estudi de l'aromaticitat.^{9,10} Seguidament, el capítol 12 consisteix en un resum global dels resultats i la discussió d'aquests. I per últim, el capítol 13 inclou les conclusions generals de tot el treball que inclou aquesta tesi doctoral.

Densitat Bielectrònica

La química quàntica moderna ofereix bones aproximacions a la comprensió detallada de molts aspectes intrínsecs que tenen a veure amb l'estructura i reactivitat dels sistemes químics. En els darrers 20 anys, de forma paral·lela al ràpid desenvolupament de mètodes quàntics acurats, hi ha hagut avenços importants en el disseny de mètodes auxiliars per interpretar les funcions d'ona. Un nombre significatiu d'eines interpretatives actualment a l'abast dels químics estan basades en l'anàlisi de la densitat de primer ordre o monoelectrònica, $\rho(\mathbf{r})$. Els estudis de les poblacions de Mulliken,¹¹ l'anàlisi topològica d'Àtoms en Molècules (AIM),¹²⁻¹⁶ els ordres d'enllaç,¹⁷⁻¹⁹ les poblacions naturals,²⁰ els càlculs de semblança molecular quàntica,^{21,22} i la funció de localització electrònica (ELF)²³ són, entre altres, les tècniques més utilitzades per interpretar les funcions d'ona que utilitzen la densitat monoelectrònica. Aquest interès en la densitat monoelectrònica per extreure la informació química rellevant no és sorprenent si considerem que, segons la teoria del funcional de la densitat (DFT),²⁴⁻²⁷ la densitat monoelectrònica conté tota la informació sobre les propietats de l'estat fonamental d'un sistema químic-quàntic.

Menor és el nombre d'eines interpretatives basades en la densitat bielectrònica o del parell d'electrons,²⁸⁻⁴⁰ tot i el fet que aquesta és la funció natural per examinar i

entendre fenòmens químic-quàntics importants com els efectes de correlació electrònica^{28-36,38} o la formació de parells localitzats α, β .^{41,42} La densitat bielectrònica es pot interpretar com la probabilitat que dos electrons es trobin simultàniament en les posicions \mathbf{r}_1 i \mathbf{r}_2 amb espins σ_1 i σ_2 , respectivament. Per recalcar que es coneix l'espín dels dos electrons en les posicions \mathbf{r}_1 i \mathbf{r}_2 , normalment utilitzem l'anotació $\Gamma^{\sigma_1 \sigma_2}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$. Després de la integració d'espín de $\Gamma(1,2)$, s'obté la densitat bielectrònica independent de l'espín, que es pot separar entre la densitat bielectrònica no correlacionada, i la part que engloba tots els efectes de correlació i bescanvi,

$$\Gamma(\bar{\mathbf{r}}_1, \bar{\mathbf{r}}_2) = \rho(\bar{\mathbf{r}}_1)\rho(\bar{\mathbf{r}}_2) + \Gamma_{\text{XC}}(\bar{\mathbf{r}}_1, \bar{\mathbf{r}}_2). \quad (1)$$

La component no correlacionada de la densitat bielectrònica donada pel producte $\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)$, dóna la probabilitat de trobar simultàniament dos electrons independents a les posicions \mathbf{r}_1 i \mathbf{r}_2 . La diferència entre $\Gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ i $\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)$ és la densitat de correlació-bescanvi,^{28-36,38,43} $\Gamma_{\text{XC}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, que és una mesura del grau que la densitat és exclosa de \mathbf{r}_2 degut a la presència d'un electró a \mathbf{r}_1 . Per tant, $\Gamma_{\text{XC}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ conté tota la informació necessària per l'estudi de la correlació electrònica i la formació del parell d'electrons. Donat el fet que la densitat monoelectrònica i la densitat bielectrònica estan normalitzades a N electrons i $N(N-1)$ parells d'electrons indistingibles, respectivament, la doble integració de la densitat de correlació-bescanvi, com en l'Eq. (1), dóna $-N$ electrons. Dividint $\Gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ per $\rho(\mathbf{r}_1)$ s'obté la densitat bielectrònica condicional,^{28,31,38,44,45} $P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, que dóna la probabilitat de trobar un electró en la posició \mathbf{r}_2 quan se sap que hi ha un electró a la posició de referència \mathbf{r}_1 ,

$$P(\bar{\mathbf{r}}_1, \bar{\mathbf{r}}_2) = \frac{\Gamma(\bar{\mathbf{r}}_1, \bar{\mathbf{r}}_2)}{\rho(\bar{\mathbf{r}}_1)}. \quad (2)$$

Des del moment que $\Gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ es pot separar en les contribucions dels electrons del mateix espín i de diferent espín,

$$\Gamma(\bar{\mathbf{r}}_1, \bar{\mathbf{r}}_2) = \Gamma^{\alpha\alpha}(\bar{\mathbf{r}}_1, \bar{\mathbf{r}}_2) + \Gamma^{\alpha\beta}(\bar{\mathbf{r}}_1, \bar{\mathbf{r}}_2) + \Gamma^{\beta\alpha}(\bar{\mathbf{r}}_1, \bar{\mathbf{r}}_2) + \Gamma^{\beta\beta}(\bar{\mathbf{r}}_1, \bar{\mathbf{r}}_2), \quad (3)$$

és possible escriure les contribucions $P^{\sigma\sigma}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ i $P^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ en la forma de la densitat bielectrònica condicional com

$$P^{\sigma\sigma}(\bar{\mathbf{r}}_1, \bar{\mathbf{r}}_2) = \rho^\sigma(\bar{\mathbf{r}}_2) + \rho_{\text{XC}}^{\sigma\sigma}(\bar{\mathbf{r}}_1, \bar{\mathbf{r}}_2), \quad (4)$$

$$P^{\sigma\sigma'}(\bar{\mathbf{r}}_1, \bar{\mathbf{r}}_2) = \rho^{\sigma'}(\bar{\mathbf{r}}_2) + \rho_{\text{XC}}^{\sigma\sigma'}(\bar{\mathbf{r}}_1, \bar{\mathbf{r}}_2). \quad (5)$$

En l'Eq. (4), el terme $\rho_{\text{XC}}^{\sigma\sigma}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_2)$ ($\sigma = \alpha, \beta$) és el forat de Fermi,^{28-36,38} que és un valor negatiu que determina la disminució en la probabilitat de trobar un altre electró del mateix espín en relació a una posició fixa de l'electró de referència localitzat a \mathbf{r}_1 . La seva integral sobre \mathbf{r}_2 dóna -1 , corresponent a l'extracció d'un electró del mateix espín de la densitat d'espín σ , $\rho^\sigma(\mathbf{r}_2)$. Cal remarcar que és l'efecte d'antisimetrització i no la correlació de Coulomb entre els electrons la principal font de correlació entre electrons del mateix espín. La correlació de Coulomb també té un paper important, encara que la correlació de bescanvi és molt més dominant. Amb electrons de diferent espín només tenim correlació de Coulomb, que es pot analitzar a partir del forat de Coulomb,^{28-36,38} $\rho_{\text{XC}}^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ ($\sigma, \sigma' = \alpha, \beta; \sigma \neq \sigma'$). Al nivell Hartree-Fock (HF), els moviments dels electrons de diferent espín no estan correlacionats, i $\rho_{\text{XC}}^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = 0$. Aquest terme també s'anul·la quan la funció d'ona s'agafa com un sol determinant d'orbitals Kohn-Sham obtinguts d'un càlcul DFT.

Teoria d'Àtoms en Molècules (AIM)

La teoria d'Àtoms en Molècules¹³ (AIM, Atoms in Molecules) constitueix la base teòrica per bona part dels mètodes d'anàlisi de densitats utilitzats en aquesta tesi. La idea central d'aquesta teoria consisteix en la possibilitat de fer una partició de la

densitat de càrrega d'una molècula (veure Figura 1), $\rho(\mathbf{r})$, en fragments atòmics. Això també permet fer una partició de totes les propietats moleculars en contribucions atòmiques. Donat que la partició de la densitat i de les propietats en contribucions atòmiques es fa sense assumir prèviament cap tipus d'estructura molecular, sinó només a partir de la topologia de la densitat electrònica, es pot considerar que la teoria d' AIM resol el conflicte entre la descripció molecular clàssica en termes d'àtoms connectats per enllaços i la descripció mecano-quàntica de les molècules, en la qual no hi apareixen els conceptes d'enllaç o de connectivitat molecular. D'altra banda, estant només basada en quantitats observables com les densitats de primer i de segon ordre, aconseguix evitar molts dels problemes associats amb altres mètodes que es basen en l'anàlisi dels orbitals moleculars, que no són observables físics. L'objectiu d'aquest apartat és introduir ràpidament els conceptes i definicions més importants de la teoria d' AIM, o els que són d'interès per aquesta tesi, sense la intenció d'aprofundir excessivament en els fonaments físics i matemàtics.

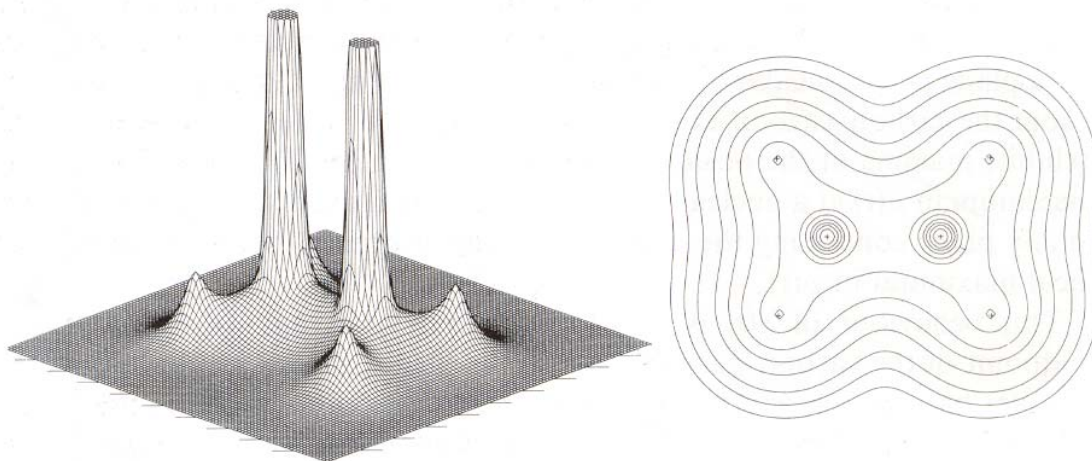


Figura 1. Representació de la densitat de càrrega electrònica de la molècula d'etilè en el pla que conté els nuclis. En el diagrama de l'esquerra, el valor de densitat es mostra com una projecció per sobre el pla geomètric; el diagrama de la dreta correspon al gràfic de contorn de $\rho(\mathbf{r})$.¹³

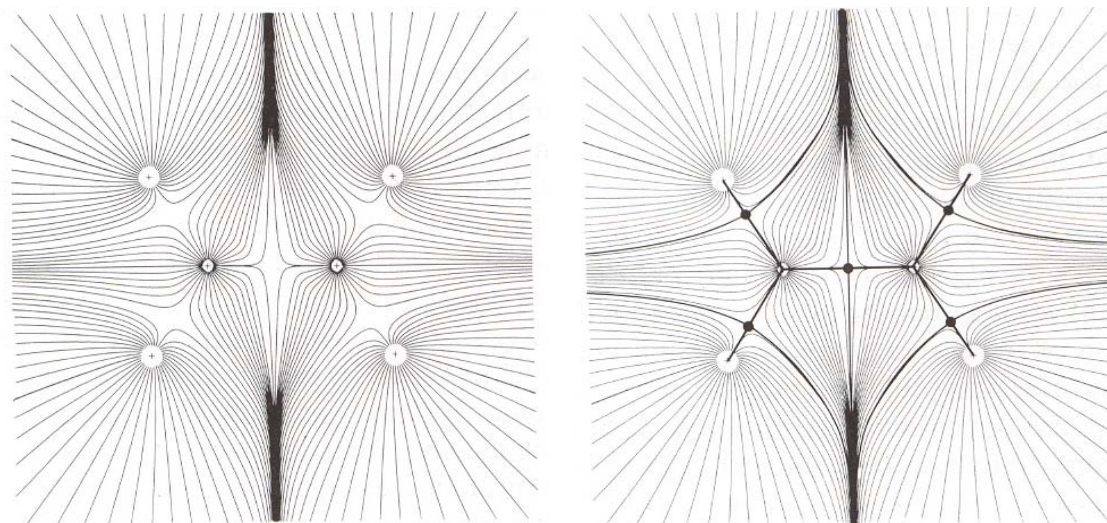


Figura 2. Mapes de gradient de la densitat de càrrega pel pla que conté els nuclis de la molècula d'etilè. Cada línia representa una trajectòria de $\nabla\rho(\mathbf{r})$. En el mapa de l'esquerra només es mostren les trajectòries que acaben en les posicions dels nuclis. El de la dreta afegeix les trajectòries que acaben i comencen en els punts crítics (3,-1).¹³

Cal començar per la condició de flux zero, que és la que permet la partició d'una molècula en àtoms. Així, es pot definir un subsistema quàntic obert, delimitat en l'espai tridimensional per una superfície de flux zero en el vector de gradient de la densitat electrònica (veure Figura 2),

$$\nabla\rho(\bar{\mathbf{r}})\cdot\mathbf{n}(\bar{\mathbf{r}}) = 0, \forall \bar{\mathbf{r}} \in S(\bar{\mathbf{r}}), \quad (6)$$

essent $S(\mathbf{r})$ la superfície que delimita el sistema i $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ el vector normal a aquesta superfície en el punt \mathbf{r} . Per un sistema estès en tot l'espai, aquesta condició es compleix en l'infinit, on $\nabla\rho(\mathbf{r})$ es fa zero. Quan s'aplica aquesta condició a la densitat d'una molècula, s'anomenen conques atòmiques a les regions de l'espai delimitades per aquestes superfícies de flux zero. En general, sempre es troba una conca atòmica

associada a cada un dels nuclis atòmics presents en la molècula, tot i que es poden trobar excepcions.⁴⁶ Els valors mitjans de les propietats d'un subsistema delimitat d'acord amb l'Eq. (6) es poden determinar fent servir les mateixes expressions utilitzades en el cas d'un sistema aïllat, però restringint la integració en l'espai de la conca atòmica. Delimitant un subsistema d'acord amb la condició de flux zero, hom s'assegura que s'hi mantingui el caràcter hermític dels operadors i que s'hi compleixi el teorema del virial, igual que per un sistema aïllat.

Una anàlisi topològica de la densitat monoelectrònica permet identificar diversos punts crítics en la molècula. Un punt crític es defineix com un punt en l'espai on les primeres derivades de $\rho(\mathbf{r})$ es fan zero. Els punts crítics es poden classificar d'acord amb els valors de la Hessiana en el mateix punt, convenientment diagonalitzada. El rang, ω , és el nombre de curvatures diferents de zero en la matriu Hessiana, i la signatura, σ , és la suma algebraica dels signes d'aquestes curvatures. D'acord amb aquesta nomenclatura, els tipus de punts crítics de rang 3, que són els que es poden trobar normalment en la densitat de primer ordre, són aquests:

(3,-3). Atractor. En aquests punts totes les curvatures de la Hessiana són negatives, indicant que es tracta d'un mínim de la densitat. Tot i que, degut a la condició de cúspide nuclear, els màxims de la densitat als nuclis atòmics no compleixen estrictament els requisits exigits a un punt (3,-3), a efectes pràctics els màxims nuclears es poden considerar com a atractors. Sempre es troba un, i només un, atractor o punt (3,-3) per cada conca atòmica. Així, es pot definir un àtom com la unió d'un atractor amb la seva conca.

(3,-1). Punt crític d'enllaç. En aquests punts, la densitat té una curvatura positiva en una direcció i dues curvatures negatives en les altres dues. Aquest tipus de punts es troba entre àtoms separats per superfícies de flux zero; el fet que dos àtoms comparteixin un punt d'enllaç i una superfície interatòmica és la condició per considerar que estan enllaçats. A més, els valors de la densitat electrònica i d'altres propietats en un punt crític d'enllaç aporten informació valuosa sobre el tipus d'interacció entre els dos àtoms (veure Figura 3).

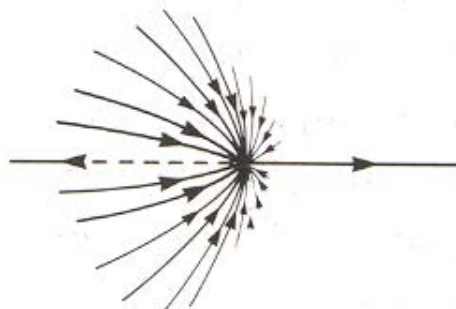


Figura 3. Representació de les trajectòries que acaben en un punt crític $(3,-1)$ i defineixen la superfície interatòmica, juntament amb les que defineixen el camí d'enllaç.¹³

(3,+1) Punt crític d'anell. Un punt crític d'anell té dues curvatures de la densitat positives i una de negativa. Aquest tipus de punts crítics es troben en el centre dels anells (veure Figura 4).

(3,+3). Punt de gàbia. Correspon a un mínim en la densitat electrònica. Com el seu nom indica, es pot trobar un punt crític d'aquest tipus només si hi ha un grup d'àtoms enllaçats entre ells formant una gàbia tancada (centre del C_{60}).

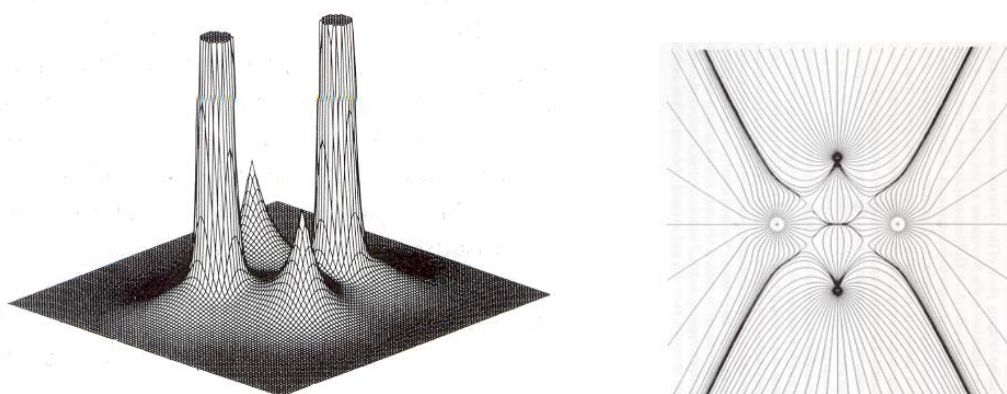


Figura 4. A l'esquerra, mapa de relleu de la densitat de càrrega electrònica de la molècula de diborà, en el pla que conté els dos bors i els dos protons pont. A la dreta, mapa del gradient de la densitat electrònica, mostrant les trajectòries originades a l'infinit o en el punt crític d'anell central $(3,+1)$.¹³

En els punts crítics de rang 2 (veure Figura 5) la curvatura de la densitat és zero en una direcció. Hi ha tres tipus possibles de punts crítics de rang 2: (2,-2), (2,0), i (2,+2). En realitat, és més adequat anomenar-los cercles crítics, ja que aquesta és la forma que presenten. D'altra banda, es poden anomenar esferes críiques a les dues estructures de rang 1 possibles: (1,-1) i (1,+1). Tot i que, fins ara, no s'han trobat cercles o esferes críiques en densitats monoelectròniques, aquestes estructures són freqüents en les topologies de les densitats intraculars i extraculars amb simetria cilíndrica o esfèrica, fins i tot per sistemes senzills, sobretot quan es té en compte la correlació de Coulomb.^{47,48}

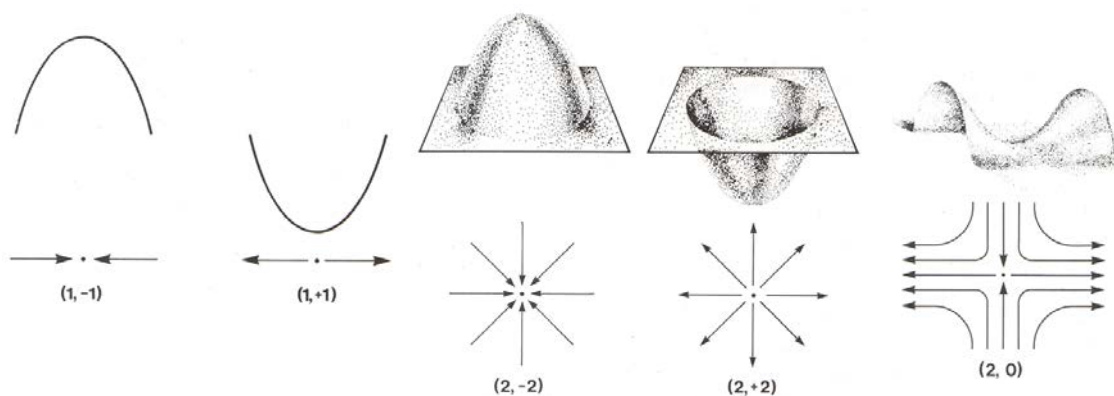


Figura 5. Representació de màxims i mínims en una i dues dimensions, i un punt de cadira.¹³

L'estudi de les funcions derivades de la densitat monoelectrònica també aporta dades d'interès. Per exemple, seguint les línies de flux del gradient de la densitat,

$$\nabla\rho(\vec{r}) = \left(\frac{\partial\rho(\vec{r})}{\partial x}, \frac{\partial\rho(\vec{r})}{\partial y}, \frac{\partial\rho(\vec{r})}{\partial z} \right), \quad (7)$$

es pot establir la connectivitat molecular: si dos àtoms estan enllaçats entre ells, hi ha d'haver línies de gradient que connectin un punt crític d'enllaç comú als dos àtoms amb

cada un dels atractors. Seguint aquestes línies de gradient per tots els atractors, es pot generar un graf molecular que indiqui de quina manera estan enllaçats els àtoms de la molècula. Les línies de gradient que no sorgeixen d'un punt (3,-1), poden sorgir de punts de tipus (3,+1) o (3,+3), o de l'infinit.

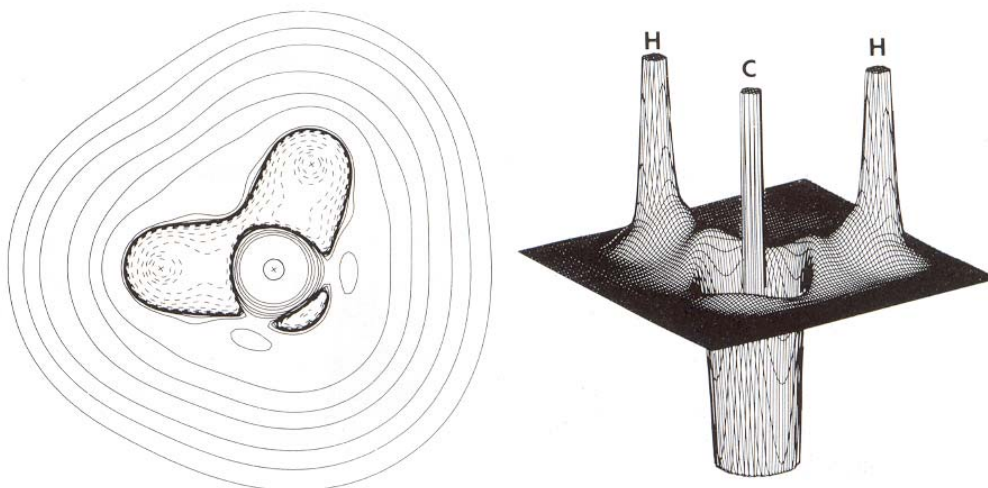


Figura 6. Mapes de contorn i relleu per la Laplaciana de la molècula de CH_4 , en el pla que conté els nuclis HCH. Les línies de contorn contínues representen valors positius de $\nabla^2\rho$, mentre les línies discontinües donen valors negatius. El mapa de relleu dóna la funció Laplaciana negativa.¹³

Una altra funció interessant és la Laplaciana de la densitat (veure Figura 6), $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$, que es defineix com

$$\nabla^2\rho(\bar{\mathbf{r}}) = \frac{\partial^2\rho(\bar{\mathbf{r}})}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\rho(\bar{\mathbf{r}})}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\rho(\bar{\mathbf{r}})}{\partial z^2}. \quad (8)$$

El signe de la Laplaciana de la densitat indica a on s'acumula densitat electrònica (signe negatiu), o a on n'hi ha un dèficit (signe positiu). L'estudi de la topologia de $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ revela informació important que no és evident en $\rho(\mathbf{r})$.^{49,50} Per exemple, l'estructura en capes d'àtoms aïllats i molècules es reflecteix en $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$. Per molècules, el valor de

$\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ en un punt crític d'enllaç és important per definir el caràcter de la interacció entre els àtoms connectats per aquest punt crític. Un valor negatiu implica que hi ha una acumulació de densitat electrònica en la zona de l'enllaç, i és característic d'àtoms amb una interacció de capa oberta o covalent. En canvi, un valor positiu vol dir que hi ha un dèficit de càrrega en aquesta zona, i és característic d'interaccions de capa tancada, com ara iòniques o de Van der Waals. A més, les acumulacions de càrrega degudes a parells electrònics no enllaçats també són detectables en la funció $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$.

Si bé fins ara només hem comentat el paper de la densitat monoelectrònica i funcions derivades d'ella, també la densitat bielectrònica juga un paper important en la teoria d'AIM, concretament, per determinar la localització dels parells electrònics de la molècula. El grau de localització i deslocalització dels electrons en diferents punts de l'espai es pot apreciar visualment mitjançant gràfiques de densitat de forat de Fermi,^{34,35,42,44,45,51} que descriu la probabilitat de trobar un electró del mateix espín al voltant d'un cert electró de referència.

Partint de la densitat bielectrònica, també es poden definir els índexos de localització ($\lambda(A)$) i deslocalització ($\delta(A,B)$) atòmics que mostren el grau de bescanvi-correlació entre electrons pertanyents a diferents àtoms d'una molècula.⁵² Aquests índexos estan definits en el següent apartat.

Índexos de Localització i Deslocalització

Una propietat important de la densitat del forat de Fermi és el seu valor màxim (quan $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$) que val $-\rho^\sigma(\mathbf{r}_2)$, així s'assegura l'extracció completa de tots els electrons del mateix espín en la posició de l'electró de referència.³⁷⁻³⁹ Si aquesta exclusió total de la densitat del mateix espín continua mentre \mathbf{r}_2 es desplaça respecte \mathbf{r}_1 , llavors el forat descriu una regió d'espai d'on tots els electrons del mateix espín estan exclosos. En aquesta situació, la localització del forat de Fermi és màxima. En el fons, el forat de Fermi té aproximadament la forma de l'orbital localitzat a les posicions de referència, on la majoria de la densitat total es pot adscriure a un orbital concret.²⁸⁻³⁵ En una

molècula de capa tancada, la localització espacial d'un electró en una certa regió implica el mateix comportament per un electró d'espín contrari, així es forma un parell α, β ⁴² en una regió limitada de l'espai.

Les dues metodologies que més s'han utilitzat recentment per particionar l'espai són la teoria d'Àtoms en Molècules (AIM) de Bader,¹²⁻¹⁶ i l'anàlisi topològic de la funció de localització electrònica (ELF).^{23,53-55} En ambdues aproximacions, els subsistemes (conques) es defineixen a partir del vector gradient de la funció involucrada, la densitat electrònica o l'ELF, respectivament. Hi ha altres particions existents possibles, com la de Mulliken en l'espai de Hilbert estès per les funcions de base. Arbitràriament, considerem que la partició d'AIM és la més realista i significativa físicament,^{56,57} per això és la que hem utilitzat.

En la teoria d'AIM,¹²⁻¹⁶ la partició de l'espai es fa a través de les conques atòmiques que es defineixen com les regions a l'espai real limitades per superfícies de flux zero en $\rho(\mathbf{r})$ o per infinit. Normalment, cada conca conté un nucli atòmic, que actua com un atractor topològic per la conca, així cada conca es pot associar a un dels àtoms de la molècula. Aquest esquema de partició fa que cada subsistema atòmic es comporti com un sistema obert.¹²⁻¹⁶ A més, les contribucions atòmiques a qualsevol propietat molecular es poden calcular integrant per les conques atòmiques. Per exemple, la població mitjana d'un àtom A es defineix com

$$\langle N \rangle_A = N(A) = \int_A \rho(\bar{\mathbf{r}}) d\bar{\mathbf{r}}, \quad (9)$$

on el subíndex A indica que la integració es fa per tot l'espai que correspon a la conca atòmica de l'àtom A. El sumatori de totes les poblacions atòmiques d'una molècula dóna el nombre total d'electrons, N.

Encara que la teoria d'AIM està majoritàriament basada en l'anàlisi topològica de la densitat monoelectrònica, la densitat bielectrònica, $\Gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, també es pot utilitzar per estudiar com els parells d'electrons estan distribuïts entre els àtoms en una molècula.^{51,52,58} Com que la localització o deslocalització d'un electró està determinada

per la corresponent localització o deslocalització del seu forat de Fermi, els índexos de localització (λ) i deslocalització (δ) es poden definir com⁵²

$$\lambda(A) = -\int_A \Gamma_{XC}(\bar{r}_1, \bar{r}_2) d\bar{r}_1 d\bar{r}_2, \quad (10)$$

$$\delta(A, B) = -\int_A \int_B \Gamma_{XC}(\bar{r}_1, \bar{r}_2) d\bar{r}_1 d\bar{r}_2 - \int_B \int_A \Gamma_{XC}(\bar{r}_1, \bar{r}_2) d\bar{r}_1 d\bar{r}_2 = -2 \int_A \int_B \Gamma_{XC}(\bar{r}_1, \bar{r}_2) d\bar{r}_1 d\bar{r}_2. \quad (11)$$

Els índexos de localització i deslocalització de les Eqs. (10) i (11) s'obtenen mitjançant la doble integral de la densitat del forat de Fermi sobre les conques dels àtoms A o B, corresponent a cada possible posició de l'electró de referència en la conca de l'àtom A, sospesada per la densitat de l'electró de referència. Degut al requeriment de trobar la mitjana amb la densitat de l'electró de referència, s'utilitza la densitat de correlació-bescanvi $\Gamma_{XC}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ en la definició dels índexos de localització i deslocalització, enlloc de la densitat del forat de Fermi. Els índexos de localització i deslocalització definits en les Eqs. (10) i (11) no s'afecten per transformacions unitàries del conjunt d'orbitals moleculars.

Cal mencionar que aquests índexos estan molt relacionats amb la fluctuació o variança de la població mitjana de la conca d'un àtom donat A, σ^2 , definida com^{59,60}

$$\sigma^2(N(A)) = \langle N^2 \rangle_A - \langle N \rangle_A^2, \quad (12)$$

on $\sigma^2[N(A)]$ representa la incertesa mecano-quàntica sobre $N(A)$ i està relacionada amb els índexos de localització i deslocalització segons^{55,59-61}

$$\sigma^2(N(A)) = N(A) - \lambda(A), \quad (13)$$

$$\sigma^2(N(A)) = \frac{1}{2} \sum_{B \neq A} \delta(A, B). \quad (14)$$

L'índex de localització, $\lambda(A)$, dona el nombre d'electrons que estan localitzats en l'àtom A. Per un cert àtom, l'índex de localització sempre és més petit o igual a la població atòmica, $N(A)$. De fet, la relació $100 \cdot [\lambda(A)/N(A)]$ és el percentatge de localització electrònica de l'àtom A. Només pot ser 100% per un àtom aïllat. A la pràctica, els valors propers al 100% s'obtenen per àtoms que només tenen interaccions de capa tancada amb els àtoms veïns. L'índex de deslocalització, $\delta(A,B)$, correspon al nombre d'electrons deslocalitzats o compartits entre els àtoms A i B. Tal com indica l'Eq. (14), la meitat de la suma de tots els índexos de deslocalització per un determinat àtom és la fluctuació de la població mitjana de l'àtom A. A causa de la condició de normalització de la densitat de correlació-bescanvi, la suma de tots els índexos de localització i deslocalització (aquest últim dividit per 2) dona el nombre total d'electrons en aquella molècula, N, que és

$$\sum_A \left(\lambda(A) + \frac{1}{2} \sum_{B \neq A} \delta(A,B) \right) = N \quad \text{i} \quad \lambda(A) + \frac{1}{2} \sum_{B \neq A} \delta(A,B) = N(A). \quad (15)$$

Les Eqs. (10) i (11) són totalment generals, i es poden utilitzar a qualsevol nivell de teoria, sempre i quan les densitats de primer i segon ordre siguin conegudes. De fet, la majoria dels mètodes teòrics *ab initio* actuals expandeixen la funció d'ona en funció d'orbitals moleculars. Així, per una molècula de capa tancada, $\lambda(A)$ i $\delta(A,B)$ es poden expressar com

$$\lambda(A) = - \sum_{i,j,k,l} D_{ijkl} S_{ij}(A) S_{kl}(A) + N(A)^2, \quad (16)$$

$$\delta(A,B) = -2 \sum_{i,j,k,l} D_{ijkl} S_{ij}(A) S_{kl}(B) + 2N(A)N(B), \quad (17)$$

respectivament, on $\{D_{ijkl}\}$ són els elements de la matriu densitat per la matriu densitat de segon ordre en una base d'orbitals moleculars, i $\{S_{ij}(A)\}$ són els solapaments entre els orbitals moleculars, integrats dins la conca de l'àtom A. Els sumatoris de quatre

índexos en les Eqs. (16) i (17) corren per tots els orbitals moleculars ocupats en la molècula. Aquestes equacions també es poden expressar en termes de funcions de base,

$$\lambda(A) = - \sum_{\mu, \nu, \lambda, \sigma} D_{\mu\nu\lambda\sigma} S_{\mu\nu}(A) S_{\lambda\sigma}(A) + N(A)^2, \quad (18)$$

$$\delta(A, B) = -2 \sum_{\mu, \nu, \lambda, \sigma} D_{\mu\nu\lambda\sigma} S_{\mu\nu}(A) S_{\lambda\sigma}(B) + 2N(A)N(B), \quad (19)$$

on $\{D_{\mu\nu\lambda\sigma}\}$ són els elements de la matriu densitat per la matriu densitat de segon ordre en la base d'orbitals atòmics, i $\{S_{\mu\nu}(A)\}$ són els solapaments entre les funcions de base, integrades dins la conca de l'àtom A.

Al nivell de teoria HF, la densitat bielectrònica es pot expressar en termes de la matriu densitat monoelectrònica,

$$\Gamma(\bar{\mathbf{r}}_1, \bar{\mathbf{r}}_2) = \begin{vmatrix} \rho(\bar{\mathbf{r}}_1, \bar{\mathbf{r}}_1) & \rho(\bar{\mathbf{r}}_1, \bar{\mathbf{r}}_2) \\ \rho(\bar{\mathbf{r}}_2, \bar{\mathbf{r}}_1) & \rho(\bar{\mathbf{r}}_2, \bar{\mathbf{r}}_2) \end{vmatrix}. \quad (20)$$

Llavors, les expressions pels índexos de localització i deslocalització al nivell HF es poden escriure com⁵²

$$\lambda(A) = \sum_{i,j} (S_{ij}(A))^2, \quad (21)$$

$$\delta(A, B) = 2 \sum_{i,j} S_{ij}(A) S_{ij}(B), \quad (22)$$

on els sumatoris corren per tots els espín-orbitals de la molècula.

Al nivell HF, els índexos de localització i deslocalització en les Eqs. (21) i (22) es redueixen a índexos de Wiberg⁶² si les integracions sobre conques atòmiques es substitueixen per un particionament de Mulliken de les integrals corresponents. Utilitzant aquesta aproximació, Ponec i col·laboradors^{41,63-66} han publicat càlculs

d'índexos de localització i deslocalització a nivells de teoria semiempírics i HF. A més, al nivell HF, les definicions d'ordre d'enllaç d'Ángyán i col·laboradors⁶⁷ i Fulton i Mixon^{68,69} són equivalents entre elles, i iguals a l'índex de deslocalització de l'Eq. (22). La fórmula de l'ordre d'enllaç proposada per Fulton⁶⁸ utilitzant productes de termes de la densitat monoelectrònica per descriure la compartició de càrrega electrònica entre dos centres és

$$B_{AB} = 2 \sum_{i,j} v_i^{1/2} v_j^{1/2} S_{ij}(A) S_{ij}(B), \quad (23)$$

on v_i és el nombre d'ocupació de l'orbital natural d'espín d'ordre i . Es pot demostrar que l'Eq. (23) es pot generar a partir de l'Eq. (11) utilitzant una aproximació a l'expressió exacta de la densitat bielectrònica correlacionada, encara que Fulton no va fer cap referència a la densitat bielectrònica en el seu treball original.⁶⁸

En les molècules que tenen un pla de simetria, els orbitals es poden classificar com σ o π , depenent del seu comportament simètric o antisimètric respecte a la reflexió en el pla. En aquest cas, les integrals de solapament $S_{ij}(A)$ es fan zero quan i i j pertanyen a diferents conjunts i , conseqüentment, la contribució dels electrons σ i π als índexos de localització i deslocalització es poden separar. De totes maneres, aquesta separació no es pot generalitzar a qualsevol conjunt d'orbitals que pertanyen a diferents representacions de simetria (per exemple A_1 i B_2 en molècules C_{2v}) ja que la partició en contribucions orbitalàries requereix que totes les integrals de solapament entre orbitals que pertanyen a diferents conjunts han de ser zero dins de cada conca atòmica.⁵²

Tal com expressa la densitat bielectrònica, la densitat de correlació-bescanvi també es pot separar en contribucions d'electrons del mateix espín i de diferent espín. Així, els índexos de localització i deslocalització es poden particionar entre components intraespín i interespín:⁵¹

$$\lambda(A) = \lambda^{\alpha\alpha}(A) + \lambda^{\beta\beta}(A) + \lambda^{\alpha\beta}(A) + \lambda^{\beta\alpha}(A), \quad (24)$$

$$\delta(A, B) = \delta^{\alpha\alpha}(A, B) + \delta^{\beta\beta}(A, B) + \delta^{\alpha\beta}(A, B) + \delta^{\beta\alpha}(A, B). \quad (25)$$

Al nivell HF, només les components $\alpha\alpha$ i $\beta\beta$ no són zero per ambdós índexos de localització i deslocalització.

Finalment, s'ha de mencionar que la definició de l'índex de deslocalització es pot generalitzar per estudiar enllaços de múltiples centres.⁷⁰⁻⁷³ Per exemple, per analitzar un enllaç de tres centres és possible definir un índex de deslocalització entre tres centres, que al nivell HF té la forma

$$\delta(A, B, C) = 2 \sum_{i,j,k} S_{ij}(A) S_{jk}(B) S_{ki}(C). \quad (26)$$

La generalització de $\delta(A,B,C)$ més enllà de l'aproximació HF, encara que és possible, és bastant difícil, des del moment que requeriria el coneixement de densitats correlacionades d'ordres alts.

Expressió Física del Model de Lewis

El model de Lewis descriu l'estructura electrònica d'una molècula per mitjà de parells d'electrons: enllaçants, no enllaçants, i de core. Per tant, la seva relació amb la física ha de ser a través de la densitat del parell electrònic, o també anomenada densitat bielectrònica. La formació de parells localitzats α, β és una conseqüència de la densitat bielectrònica que és antisimètrica respecte a l'intercanvi de les coordenades d'espai i d'espín de cada parell d'electrons, tal com requereix el principi d'exclusió de Pauli. L'exclusió és un resultat del forat de Fermi^{37,74} que és creat en la densitat bielectrònica degut al requeriment d'antisimetrització. El forat de Fermi té una interpretació física simple: es pot considerar una descripció de com la densitat d'un electró de cert espín, l'electró de referència e^* , s'escampa per tot l'espai, excloent la presència de la mateixa quantitat de densitat del mateix espín.⁵¹ Tal com s'ha puntualitzat recentment,⁴² totes les

mesures físiques de la localització o deslocalització d'un electró estan determinades per la corresponent localització o deslocalització del seu forat de Fermi.⁵¹ Com que aquest comportament s'obté separatament per un electró α i un electró β en un sistema de capa tancada, la densitat del forat de Fermi determina l'aparellament espacial dels electrons. Aquesta propietat de la distribució electrònica permet determinar el nombre de parells d'electrons que estan localitzats en un cert àtom i el nombre que estan compartits entre parells d'àtoms, que és la informació necessària per assignar una estructura de Lewis.

La determinació de les contribucions atòmiques a la correlació de Fermi total requereix, com la definició mecano-quàntica de qualsevol propietat física, que els àtoms estiguin definits com regions limitades de l'espai real, impedit l'ús de qualsevol definició basada en els orbitals. Aquesta condició es troba per àtoms definits com sistemes pròpiament oberts, una regió de l'espai limitada per una superfície de flux zero en el vector gradient de la densitat electrònica $\rho(\mathbf{r})$.^{13,75,76}

Tal com és d'esperar, el model de Lewis troba la seva més directa expressió al nivell de teoria HF, on la funció d'estat és descrita per un sol determinant, una suma antisimetritzada de productes dels $N/2$ orbitals ocupats per una molècula de capa tancada de N electrons. En aquest nivell de teoria, l'única correlació és entre els moviments dels electrons del mateix espín, resultat del requeriment d'antisimetria, tal com descriu la correlació de Fermi. En aquest model, cada electró es mou en el camp mitjà determinat auto-consistentment per la resta d'electrons. L'extensió de la funció d'estat de la forma mono- a la poli-determinantal mitjançant l'ús de càlculs d'interacció de configuracions (CI) va més enllà de l'aproximació del camp mitjà, descrivint les interaccions Coulòmbiques entre tant electrons del mateix espín com d'espins contraris, o sigui, introduint l'anomenada correlació de Coulomb.

Objectius

En aquest apartat vull intentar presentar els principals punts d'estudi de la present tesi, en altres paraules, els objectius. Alguns d'aquests objectius es varen

plantejar just abans d'iniciar la tesi, però d'altres han anat sorgint a mesura que s'anaven resolent els demés. O sigui, es parteix d'un problema inicial, se li troba una resposta, però alhora porta a un altre problema. Així doncs, el nombre d'objectius va creixent, senyal que el tema interessa i crea curiositat per aprofundir-hi.

El primer objectiu, que va ser el de partida, consistia a veure si els índexos bielectrònics derivats de la teoria AIM podien ser útils per estudiar la reorganització electrònica al llarg d'una reacció. De forma paral·lela es va plantejar un objectiu metodològic, el càlcul dels índexos mencionats a altres nivells de teoria, com podia ser DFT o CI. Tal com s'ha dit, i es veurà a continuació, aquests dos objectius varen portar a molts d'altres. Tot i així, molts objectius han quedat en el tinter, sobretot per manca de temps però, espero algun dia poder-los presentar en futurs treballs de recerca. Així doncs, els principals objectius en què s'ha basat la present tesi doctoral són:

- Objectiu 1. Estudi de la reorganització de parells d'electrons al llarg d'una reacció.

Segons el model de Lewis, els electrons de valència en àtoms i molècules de capa tancada s'organitzen en parells d'electrons compartits entre àtoms enllaçats i parells solitaris que pertanyen a un sol àtom. Amb aquest esquema, un enllaç iònic és fruit de la transferència d'electrons entre àtoms, mentre un enllaç covalent està relacionat amb la compartició d'electrons entre àtoms. Al llarg dels anys, aquest model simple ha esdevingut una eina molt útil per la descripció dels models d'enllaç en molts sistemes, i per descriure les reorganitzacions electròniques que tenen lloc al llarg de les reaccions químiques. Però, una descripció acurada des d'un punt de vista físic de l'aparellament d'electrons s'ha de basar en la densitat bielectrònica. A partir de la teoria d'Àtoms en Molècules podem definir els índexos de localització i deslocalització. El present objectiu es centra en la utilització d'aquests índexos derivats de la densitat bielectrònica per tal d'estudiar la reorganització de parells d'electrons al llarg d'una sèrie de reaccions. Per tant, volem presentar els índexos de localització i deslocalització com una eina eficaç per estudiar el canvi electrònic que pateixen els reactius al llarg de la coordenada de reacció, o sigui, per estudiar la reactivitat química.

- Objectiu 2. Efecte de la solvatació sobre l'estructura de parells d'electrons d'una molècula.

Els efectes de la solvatació en àtoms i molècules tenen una gran importància en estudis d'estructura molecular i reactivitat química. Concretament, el solvent pot modificar de forma important la superfície d'energia potencial de moltes reaccions, sobretot quan hi ha espècies carregades o polars involucrades. Respecte a un sistema en fase gas, la presència de solvent normalment condueix a una estabilització energètica del solut, juntament amb canvis en la geometria molecular i una redistribució de la densitat electrònica. En aquest punt volem aplicar els índexos de localització i deslocalització per estudiar l'efecte del solvent sobre la reorganització dels parells d'electrons d'una sèrie de molècules, i al llarg d'una reacció.

- Objectiu 3. Càlcul dels índexos de localització i deslocalització als nivells de teoria del funcional de la densitat i post-Hartree-Fock.

Els índexos de localització i deslocalització, derivats de la teoria d'Àtoms en Molècules, es poden calcular a qualsevol nivell de teoria, sempre i quan coneguem i disposem de les densitats monoelectrònica i bielectrònica. Concretament, existeixen diversos estudis que inclouen càlculs d'aquests índexos als nivells HF i interacció de configuracions de simples i dobles (CISD). De totes maneres, els índexos de localització i deslocalització no es poden calcular de forma exacta a partir de la teoria del funcional de la densitat (DFT), en què la densitat bielectrònica no està definida. En el present treball volem calcular aquests índexos de forma aproximada a nivell DFT mitjançant derivar la densitat de segon ordre com a nivell HF però, utilitzant els orbitals Kohn-Sham, i provar la seva precisió respecte als índexos a nivells HF i CISD.

- Objectiu 4. Caracterització de l'enllaç per pont d'hidrogen per mitjà de l'estructura dels parells d'electrons.

L'enllaç per pont d'hidrogen juga un paper fonamental en l'estabilització de molts complexos moleculars, sobretot en reconeixement molecular i solvatació en aigua.

En general, les energies d'interacció associades als enllaços per pont d'hidrogen es troben entre 2 i 40 kcal/mol. Segons aquesta energia d'interacció, els enllaços per pont d'hidrogen es poden classificar en forts, mitjans i dèbils. Des d'un punt de vista electrònic, el típic enllaç per pont d'hidrogen es pot considerar com una interacció entre un àtom d'hidrogen carregat parcialment positiu, que està unit a un àtom en la molècula donadora, i un àtom carregat parcialment negatiu en la molècula acceptora, que té un parell solitari en la direcció de l'àtom d'hidrogen. Concretament, hi ha hagut molts estudis per establir el grau de caràcter covalent o electrostàtic d'aquest enllaç. En aquest objectiu volem contribuir a l'elucidació de l'estructura electrònica de l'enllaç per pont d'hidrogen per mitjà dels índexos de localització i deslocalització.

- Objectiu 5. L'índex de deslocalització: nou criteri electrònic d'aromaticitat.

L'aromaticitat és un concepte d'importància capital en química orgànica. L'aromaticitat ha estat molt útil en la racionalització de l'estructura, estabilitat i reactivitat de moltes molècules. Tot i que ja fa més d'un segle que es va incorporar aquest concepte, avui encara no hi ha cap definició precisa i generalitzada establerta. L'aromaticitat no és un observable i per tant, com que no es pot mesurar, s'ha de definir per conveni. La seva avaluació s'ha fet principalment a partir de mesures estructurals, magnètiques, energètiques, i basades en la reactivitat. En aquest treball volem introduir l'índex de deslocalització com una nova mesura electrònica de l'aromaticitat, basant-se en la deslocalització cíclica dels electrons π en un sistema aromàtic.

Referències

- (1) Poater, J.; Solà, M.; Duran, M.; Fradera, X. *Theor. Chem. Acc.* **2002**, *107*, 362.
 - (2) Poater, J.; Solà, M.; Duran, M.; Fradera, X. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 2052.
 - (3) Poater, J.; Solà, M.; Duran, M.; Fradera, X. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 6249.
 - (4) Poater, J.; Fradera, X.; Solà, M.; Duran, M.; Simon, S. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *369*, 248.
 - (5) Poater, J.; Fradera, X.; Duran, M.; Solà, M. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 400.
 - (6) Poater, J.; Fradera, X.; Duran, M.; Solà, M. *Chem. Eur. J.* **2003**, ASAP.
 - (7) Poater, J.; Cases, M.; Fradera, X.; Duran, M.; Solà, M. *Organometallics* **2003**, *enviat*.
 - (8) Fradera, X.; Poater, J.; Simon, S.; Duran, M.; Solà, M. *Theor. Chem. Acc.* **2002**, *108*, 214.
 - (9) Poater, J.; Solà, M.; Duran, M.; Robles, J.; Fradera, X. In *Reviews of modern quantum chemistry. A celebration of the contributions of Robert G. Parr*; Sen, K. D., Ed.; World Scientific: Singapur, 2002, pp 831.
 - (10) Poater, J.; Fradera, X.; Duran, M.; Solà, M. In *Fullerenes: The exciting world of nanocages and nanotubes*; Kamat, P. V., Kadish, K. M., Guldi, D., Eds.; The Electrochemical Society Incl.: Pennington, 2002; Vol. 12, pp 707.
 - (11) Mulliken, R. S. *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1833.
 - (12) Bader, R. F. W. *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 9.
 - (13) Bader, R. F. W. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*; Clarendon: Oxford, 1990.
 - (14) Bader, R. F. W. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 893.
 - (15) Bader, R. F. W. *Can. J. Chem.* **1998**, *76*, 973.
 - (16) Bader, R. F. W. In *Encyclopedia of computational chemistry*; Schleyer, P. v. R., Ed.; Wiley: Chichester, 1998, pp 64.
-

-
- (17) Mayer, I. *Chem. Phys. Lett.* **1983**, *97*, 270.
- (18) Mayer, I. *Int. J. Quantum Chem.* **1986**, *24*, 477.
- (19) Zhan, C. G. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1993**, *101*, 193.
- (20) Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F. *Chem. Rev.* **1998**, *88*, 899.
- (21) Besalú, E.; Gironés, X.; Amat, L.; Carbó-Dorca, R. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 289.
- (22) Besalú, E.; Carbó, R.; Mestres, J.; Solà, M. *Top. Curr. Chem.* **1995**, *173*, 31.
- (23) Silvi, B.; Savin, A. *Nature* **1994**, *371*, 683.
- (24) Parr, R. G.; Yang, W. *Density-functional theory of atoms and molecules*; Oxford University Press: New York, 1989.
- (25) Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev. B* **1964**, *136*, 864.
- (26) Kohn, W.; Sham, L. J. *Phys. Rev. A* **1965**, *140*, 1133.
- (27) Ziegler, T. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 651.
- (28) Buijse, M. A.; Baerends, E. J. In *Density functional theory of molecules, clusters and solids*; Ellis, D. E., Ed.; Kluwer: Dordrecht, 1995, pp 1.
- (29) Tschinke, V.; Ziegler, T. *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 8051.
- (30) Baerends, E. J. *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *87*, 133004.
- (31) Baerends, E. J.; Gritsenko, O. V. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 5383.
- (32) Cooper, I. L.; Ponder, C. N. M. *Theor. Chim. Acta* **1973**, *47*, 51.
- (33) Doggett, G. *Mol. Phys.* **1977**, *34*, 1739.
- (34) Luken, W. L. *Croat. Chem. Acta* **1984**, *57*, 1283.
- (35) Luken, W. L.; Beratan, D. N. *Theor. Chim. Acta* **1982**, *61*, 265.
- (36) Davidson, E. R. *Reduced density matrices in quantum chemistry*; Academic: New York, 1976.
- (37) McWeeny, R. *Rev. Mod. Phys.* **1960**, *32*, 335.
- (38) McWeeny, R. *Methods of molecular quantum mechanics*; 2nd ed.; Academic: London, 1976.
-

- (39) Ernzerhof, M.; Burke, K.; Perdew, J. P. In *Recent developments and applications of modern density functional theory*; Seminario, J. M., Ed.; Elsevier: Amsterdam, 1996, pp 207.
- (40) Coleman, A. J. *Int. J. Quantum Chem.* **2001**, *85*, 196.
- (41) Ponec, R. *J. Math. Chem.* **1997**, *21*, 323.
- (42) Bader, R. F. W.; Johnson, S.; Tang, T. H.; Popelier, P. L. A. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 15398.
- (43) Fradera, X.; Duran, M.; Mestres, J. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 2530.
- (44) Gillespie, R. J.; Bayles, D.; Platts, J.; Heard, G. L.; Bader, R. F. W. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 3407.
- (45) Bader, R. F. W.; Heard, G. L. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 8789.
- (46) Cao, W. C.; Gatti, C.; McDougall, P. J.; Bader, R. F. W. *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *141*, 380.
- (47) Cioslowski, J. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 3401.
- (48) Cioslowski, J.; Liu, G. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 1882.
- (49) Sagar, R. P.; Ku, A. C. T.; Jr., V. H. S. *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 4387.
- (50) Bader, R. F. W.; Gillespie, R. J.; McDougall, P. J. *J. Chem. Phys.* **1998**, *110*, 7329.
- (51) Bader, R. F. W.; Stephens, M. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 7391.
- (52) Fradera, X.; Austen, M. A.; Bader, R. F. W. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 304.
- (53) Becke, A. D.; Edgecombe, K. E. *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 5397.
- (54) Savin, A.; Nesper, R.; Wengert, S.; Fässler, T. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1808.
- (55) Savin, A.; Silvi, B.; Colonna, F. *Can. J. Chem.* **1996**, *74*, 1088.
- (56) Lain, L.; Torre, A.; Bochicchio, R. C.; Ponec, R. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *346*, 283.
- (57) Molina Molina, J.; Dobado, J. A.; Heard, G. L.; Bader, R. F. W. *Theor. Chem. Acc.* **2001**, *105*, 365.
-

-
- (58) Bader, R. F. W.; Streitwieser, A.; Neuhaus, A.; Laidig, K. E.; Speers, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4959.
- (59) Bader, R. F. W. In *Localization and delocalization in quantum chemistry*; Chalvet, O., Daudel, R., Diner, S., Malrieu, J. P., Eds.; Reidel: Dordrecht, 1975; Vol. I, pp 15.
- (60) Claverie, P.; Diner, S. In *Localization and delocalization in quantum chemistry*; Chalvet, O., Daudel, R., Diner, S., Malrieu, J. P., Eds.; Reidel: Dordrecht, 1976; Vol. II, pp 395.
- (61) Noury, S.; Colonna, A.; Savin, A. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1998**, *450*, 59.
- (62) Wiberg, K. B. *Tetrahedron* **1968**, *24*, 1083.
- (63) Ponec, R.; Uhlik, F. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1997**, *391*, 159.
- (64) Ponec, R.; Duben, A. J. *J. Comput. Chem.* **1999**, *20*, 760.
- (65) Ponec, R.; Carbó-Dorca, R. *Int. J. Quantum Chem.* **1999**, *72*, 85.
- (66) Ponec, R. *Int. J. Quantum Chem.* **1997**, *62*, 171.
- (67) Ángyán, J. G.; Loos, M.; Mayer, I. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 5244.
- (68) Fulton, R. L. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 7516.
- (69) Fulton, R. L.; Mixon, S. T. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 7530.
- (70) Ponec, R.; Mayer, I. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 1738.
- (71) Bochicchio, R.; Lain, L.; Torre, A.; Ponec, R. *J. Math. Chem.* **2000**, *28*, 83.
- (72) Bochicchio, R.; Ponec, R.; Torre, A.; Lain, L. *Theor. Chem. Acc.* **2001**, *105*, 292.
- (73) Kar, T.; Ángyán, J. G.; Sannigrahi, A. B. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 9953.
- (74) McWeeny, R.; Sutcliffe, B. T. *Methods of molecular quantum mechanics*; Academic Press: London, 1969.
- (75) Bader, R. F. W. *Phys. Rev.* **1994**, *B49*, 13348.
- (76) Bader, R. F. W.; Popelier, P. L. A.; Keith, T. A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 620.
-

Capítol 2

**The calculation of electron
localization and delocalization
indices at the Hartree-Fock,
density functional and post-
Hartree-Fock levels of theory**

Jordi Poater, Miquel Solà, Miquel Duran, Xavier Fradera. "The calculation of electron localization and delocalization indices at the Hartree-Fock, density functional and post-Hartree-Fock levels of theory". *Theoretical Chemistry Account*. Vol. 107, number 6 (june 2002) : p. 362-371

DOI 10.1007/s00214-002-0356-8

Institut de Química Computacional and Departament de Química, Universitat de Girona, 17071 Girona, Catalonia, Spain

Received:13 February 2002 /Accepted:24 April 2002 /Published online:18 June 2002

Abstract:

Abstract. Localization, $u(A)$, and delocalization indices, $i(A,B)$, as defined in the atoms in molecules theory, are a convenient tool for the analysis of molecular electronic structure from an electron-pair perspective. These indices can be calculated at any level of theory, provided that first- and second-order electron densities are available. In particular, calculations at the Hartree-Fock (HF) and configuration interaction (CI) levels have been previously reported for many molecules. However, $u(A)$ and $i(A,B)$ cannot be calculated exactly in the framework of Kohn-Sham (KS) density functional theory (DFT), where the electron-pair density is not defined. As a practical workaround, one can derive a HF-like electron-pair density from the KS orbitals and calculate approximate localization and delocalization indices at the DFT level. Recently, several calculations using this approach have been reported. Here we present HF, CI and approximate DFT calculations of $u(A)$ and $i(A,B)$ values for a number of molecules. Furthermore, we also perform approximate CI calculations using the HF formalism to obtain the electron-pair density. In general, the approximate DFT and CI results are closer to the HF results than to the CI ones. Indeed, the approximate calculations take into account Coulomb electron correlation effects on the first-order electron density but not on the electron-pair density. In summary, approximate DFT and CI localization and delocalization indices are easy to calculate and can be useful in the analysis of molecular electronic structure; however, one should take into account that this approximation increases systematically the delocalization between covalently bonded atoms, with respect to the exact CI results.

Keywords:

Localization index - Delocalization index - Topological analysis - Electron-pair density - Density functional theory

Capítol 3

New insights in chemical reactivity by means of electron pairing analysis

Jordi Poater, Miquel Solà, Miquel Duran, and Xavier Fradera. "New insights in chemical reactivity by means of electron pairing analysis". *Journal of physical chemistry A*. Vol. 105, issue 10 (2001) : pp 2052 – 2063

Institut de Química Computacional, Universitat de Girona, 17071 Girona, Catalunya, Spain

DOI: [10.1021/jp003655v](https://doi.org/10.1021/jp003655v)

<http://pubs.acs.org/cgi-bin/article.cgi/jpcafh/2001/105/i10/pdf/jp003655v.pdf>

Received: October 5, 2000; In final form: December 11, 2000; Web release date: February 10, 2001

Journal of physical chemistry A. Vol. 106, issue 18 (2001) : p 4794 (erratum)

DOI: [10.1021/jp0204511](https://doi.org/10.1021/jp0204511)

<http://pubs.acs.org/cgi-bin/article.cgi/jpcafh/2002/106/i18/pdf/jp0204511.pdf>

Web Release Date: April 17, 2002

Abstract

According to the Lewis model, valence electrons in closed-shell atoms and molecules can be arranged into pairs of electrons shared between bonded atoms and lone pairs that belong to a single atom. Within this scheme, ionic bonding arises from the transfer of electrons between atoms, while covalent bonding is related to the sharing of electrons between atoms. Over the years, this simple model has proven to be extremely useful for the description of the bonding patterns in many molecules, and to describe the electronic rearrangements taking place during chemical reactions. However, a physically accurate description of the electron pairing in atoms and molecules has to be based on the electron-pair density. Within the theory of atoms in molecules, one can define atomic localization and delocalization indices which describe the intra- and interatomic distribution of the electron pairs in a molecule. Therefore, these indices can be considered as a physically sound and numerically accurate extension of the Lewis model. In this paper, we use localization and delocalization indices to study the electron-pair reorganization taking place in five different reactions: two intramolecular rearrangements, a nucleophilic substitution, an electrophilic addition, and a Diels-Alder cycloaddition. For each reaction, we perform a comparative analysis of the electron-pairing patterns in reactants, transition states, and products. The evolution of electron-pairing along the reaction path is also studied. In all cases, the use of localization and delocalization indices provides useful insights on the electronic rearrangements taking place during the reactions.

Capítol 4

Effects of solvation on the pairing of electrons in a series of simple molecules and in the Menshutkin reaction

Jordi Poater, Miquel Solà, Miquel Duran and Xavier Fradera. "Effects of solvation on the pairing of electrons in a series of simple molecules and in the menshutkin reaction". *Journal of Physical Chemistry* . Vol. 105, issue 25 (2001) : pp. 6249-6257

Institut de Química Computacional, Universitat de Girona, 17071 Girona, Catalonia, Spain

DOI: [10.1021/jp010830e](https://doi.org/10.1021/jp010830e)

<http://pubs.acs.org/cgi-bin/article.cgi/jpcafh/2001/105/i25/pdf/jp0108364.pdf>

Received: March 5, 2001; In final form: April 10, 2001; Web Release Date: June 5, 2001

Abstract

The effects of solvation on the pairing of electrons in molecules have been analyzed in a series of molecules and in the Menshutkin reaction between ammonia and methyl chloride. Solvation in water and chloroform has been modeled by means of the polarizable continuum model. A comparative analysis of the electron-pair structure of all the molecules studied has been carried out in the framework of the atoms in molecules theory. In particular, atomic populations and localization and delocalization indices have been used for describing the electron-pair characteristics of all the molecules. In general, this analysis shows that solute-solvent interactions modify the electron-pair distribution of the solute increasing the polarization of the molecular bonds. The electron-pair characteristics of the different stationary points found in the Menshutkin reaction have been also analyzed in detail. The evolution of electron pairing along the reaction path has also been followed in vacuo and in water. Comparison of the results obtained reveal that the main difference between the reaction in gas phase and in water is the structural and electronic advance of the transition state towards the reactant side. Finally, the Menshutkin reaction with explicit representation of the solvent molecules has been studied to discuss the relevance of charge-transfer and specific interactions between the solvent and the solute.

Capítol 5

**On the electron-pair nature of the
hydrogen bond in the framework
of the atoms in molecules theory**

J.Poater, X.Fradera, M.Solà, M.Duran, S.Simon. "On the electron-pair nature of the hydrogen bond in the framework of the atoms in molecules theory". *Chemical physics letters*. Vol. 369, issues 1-2 (7 February 2003) : pp. 248-255

[http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2614\(02\)01928-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2614(02)01928-0)

Institut de Química Computacional, Departament de Química, Universitat de Girona, 17071-Girona, Catalonia, Spain

Received 12 July 2002; revised 19 November 2002. Available online 15 January 2003

Abstract

Delocalization indices, as defined in the atoms in molecules theory, have been calculated between hydrogen-bonded atoms in 20 molecular complexes that are formed between several H-donor and acceptor molecules. In general, the delocalization index associated to an intermolecular hydrogen bond depends on the interaction energy of the complex, but also on the nature of the H-donor and acceptor atoms. The intermolecular delocalization index appears to be strongly correlated to the orbital interaction energy term as obtained from an energy decomposition scheme based on conceptual Kohn–Sham theory. Both the atoms in molecules theory and the energy decomposition analysis allow for a characterization of the hydrogen bonds in these complexes. In general, both kinds of analysis reveal that hydrogen bonding in these systems is not an essentially electrostatic interaction.

Capítol 6

The delocalization index as an electronic aromaticity criterion: Application to a series of planar polycyclic aromatic hydrocarbons

Jordi Poater, Xavier Fradera, Miquel Duran, and Miquel Solà. "The delocalization index as an electronic aromaticity criterion: application to a series of planar polycyclic aromatic hydrocarbons". *Chemistry- A European Journal*. Vol. 9, issue 2 (January 20, 2003) : pp. 400-406

DOI: 10.1002/chem.200390041

<http://www3.interscience.wiley.com/cgi-bin/fulltext/102524990/HTMLSTART>

Institut de Química Computacional and Departament de Química Universitat de Girona, 17071 - Girona, Catalonia, Spain, Fax: (+34) 972-41-8356 email: Miquel Solà (miquel.sola@udg.es)

Received: 3 July 2002; Revised: 20 September 2002

Abstract

This work introduces a new local aromaticity measure, defined as the mean of Bader's electron delocalization index (DI) of *para*-related carbon atoms in six-membered rings. This new electronic criterion of aromaticity is based on the fact that aromaticity is related to the cyclic delocalized distribution of π -electrons. We have found that this DI and the harmonic oscillator model of aromaticity (HOMA) index are strongly correlated for a series of six-membered rings in eleven planar polycyclic aromatic hydrocarbons. The correlation between the DI and the nucleus-independent chemical shift (NICS) values is less remarkable, although in general six-membered rings with larger DI values also have more negative NICS indices. We have shown that this index can also be applied, with some modifications, to study of the aromaticity in five-membered rings.

Translated abstract

En aquest treball introduïm una nova mesura local d'aromaticitat, definida com la mitjana dels índexos de deslocalització de Bader (DI) entre carbonis en posició *para* en anells de sis membres. Aquest nou criteri d'aromaticitat es basa en el fet que aquesta propietat està relacionada amb la deslocalització cíclica dels electrons π . Hem trobat que aquest DI i l'índex del model de l'oscillador harmònic d'aromaticitat (HOMA) presenten una bona correlació pels anells de sis membres per a una sèrie d'onze hidrocarburs policíclics aromàtics plans. La correlació entre els DI i els valors del desplaçament químic independent del nucli (NICS) no és tan bona, encara que, en general, els anells de sis membres amb majors valors de DI també presenten NICS més negatius. Hem demostrat que, amb algunes modificacions, aquest índex també es pot aplicar a l'estudi de l'aromaticitat en anells de cinc membres

Keywords

aromaticity • atoms in molecules theory (AIM) • *para*-delocalization index (PDI) • planar polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH)

Capítol 7

**An insight into the local
aromaticities of polycyclic
hydrocarbons and fullerenes**

Jordi Poater, Xavier Fradera, Miquel Duran, and Miquel Solà. "An insight into the local aromaticities of polycyclic aromatic hydrocarbons and fullerenes". *Chemical – A European Journal*. Vol. 9, issue 5 (March 3, 2003) : pp. 1113-1122

DOI: 10.1002/chem.200390128

<http://www3.interscience.wiley.com/cgi-bin/fulltext/103020758/HTMLSTART>

Institut de Química Computacional and Departament de Química Universitat de Girona, 17071 - Girona, Catalonia, Spain, Fax: (+34) 972-41-8356 email: Miquel Solà (miquel.sola@udg.es)

Received: 7 October 2002; Published Online: March 3, 2003

Abstract

In this work we quantify the local aromaticity of six-membered rings in a series of planar and bowl-shaped polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and fullerenes. The evaluation of local aromaticity has been carried out through the use of structurally (HOMA) and magnetically (NICS) based measures, as well as by the use of a new electronically based indicator of aromaticity, the *para* delocalization index (PDI), which is defined as the average of all the Bader delocalization indices between *para*-related carbon atoms in six-membered rings. The series of PAHs selected includes C₁₀H₈, C₁₂H₈, C₁₄H₈, C₂₀H₁₀, C₂₆H₁₂, and C₃₀H₁₂, with benzene and C₆₀ taken as references. The change in the local aromaticity of the six-membered rings on going from benzene to C₆₀ is analyzed. Finally, we also compare the aromaticity of C₆₀ with that of C₇₀, open [5,6]- and closed [6,6]-C₆₀NH systems, and C₆₀F₁₈.

Translated abstract

En aquest treball quantifiquem l'aromaticitat local d'anells de sis membres en una sèrie d'hidrocarburs policíclics aromàtics plans i corbats (PAH), i fullerenes. L'avaluació de l'aromaticitat local s'ha dut a terme mitjançant mesures estructurals (HOMA) i magnètiques (NICS), i també amb un nou indicador electrònic d'aromaticitat, l'índex de deslocalització para (PDI), que es defineix com la mitjana de tots els índexos de deslocalització de Bader (DI) entre carbonis en posició para en anells de sis membres. La sèrie de PAHs escollida inclou C₁₀H₈, C₁₂H₈, C₁₄H₈, C₂₀H₁₀, C₂₆H₁₂, i C₃₀H₁₂, amb el benzè i el C₆₀ emprats com a referències. S'analitza l'evolució de l'aromaticitat local dels anells de sis membres quan anem del benzè al C₆₀. Finalment, també comparem l'aromaticitat del C₆₀ amb la del C₇₀, els sistemes obert [5,6]- i tancat [6,6]-C₆₀NH, i el C₆₀F₁₈.

Keywords

aromaticity • atoms in molecules theory • fullerenes • *para*-delocalization index • polycyclic aromatic hydrocarbons

Capítol 8

**Molecular structure and bond
characterization of the Fischer-
type chromium-carbene complexes
(CO)₅Cr=C(X)R (X = H, OH,
OCH₃, NH₂, NHCH₃ and R = H,
CH₃, CH=CH₂, Ph, C≡CH).**

II. Electron pairing analysis

Jordi Poater, Montserrat Cases, Xavier Fradera, Miquel Duran, and Miquel Solà. "Molecular structure and bond characterization of the fischer-type chromium-carbene complexes $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{X})\text{R}$ ($\text{X} = \text{H}, \text{OH}, \text{OCH}_3, \text{NH}_2, \text{NHCH}_3$ and $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{CH}=\text{CH}_2, \text{Ph}, \text{C}=\text{CH}$) II. Electron pairing analysis". *Organometallics*. 2003

Institut de Química Computacional and Departament de Química, Universitat de Girona, E-17071 Girona, Catalonia, Spain

Abstract:

The electron-pair density distributions of a series of 25 Fischer carbene complexes of the type $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{X})\text{R}$ ($\text{X} = \text{H}, \text{OH}, \text{OCH}_3, \text{NH}_2, \text{NHCH}_3$ and $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{CH}=\text{CH}_2, \text{Ph}, \text{C} \bullet \beta\text{CH}$) are analyzed using the Atoms in Molecules theory. Localization and delocalization indices are used to characterize the electron pairing taking place in the $\text{Cr}=\text{C}-\text{X}$ moiety in these complexes. Electron delocalization between the Cr and C atoms and between the C atom and the X group are related to the δ -donor strength of the X group and the degree of back-donation between the chromium pentacarbonyl and the carbene fragments. The results obtained with the Atoms in Molecules theory complement those obtained in a previous study by means of energy and charge decomposition analyses. Electron delocalization between the Cr atom and the X group, which is relatively weak, is consistent with the hypothesis of a 3-center 4-electron bonding interaction in the $\text{Cr}=\text{C}-\text{X}$ group of atoms. Except for $\text{X} = \text{H}$, $\ddot{\alpha}(\text{Cr},\text{X})$ increases with the decrease of the δ -donor character of the X group.

Keywords:

Fischer-Type Chromium-Carbene Complexes; Chemical Bonding; Atoms in Molecules; Electron Localization and Delocalization; Three-Center Bonding.

Capítol 9

**Electron-pairing analysis from
localization and delocalization
indices in the framework of the
atoms-in-molecules theory**

Xavier Fradera, Jordi Poater, Sílvia Simon, Miquel Duran, Miquel Solà. "Electron-pairing analysis from localization and delocalization indices in the framework of the atoms-in-molecules theory". *Theoretical chemistry accounts: theory, computation, and modeling (Theoretica Chimica Acta)*. Vol. 108, number 4 (2002) : pp. 214-224

DOI: 10.1007/s00214-002-0375-5

<http://www.springerlink.com/media/253X5250WG0UWM88MMA1/Contributions/F/X/7/B/FX7BLM8DG1U0RRRU.pdf>

Institut de Química Computacional and Departament de Química, Universitat de Girona, 17071 - Girona, Catalonia, Spain

Received: 8 April 2002 /Accepted:26 June 2002 /Published online: 6 September 2002

Abstract:

Abstract. This article presents an overview of recent advances in the study of electron pairing through the use of localization and delocalization indices obtained from double integration over atomic basins of the exchange-correlation density in the framework of the atoms-in-molecules theory. These localization and delocalization indices describe the intra- and interatomic distribution of the electron pairs in a molecule. The main results of the application of these second-order indices to the analysis of molecular structure and chemical reactivity are briefly reviewed. It is shown that localization and delocalization indices represent a powerful tool to describe the electron-pair structure of molecules, which, in turn, provides deeper insight into relevant chemical phenomena such as electron correlation effects and the formation of localized σ , π electron pairs.

Keywords:

Localization and delocalization indices - Electron pairing - Two-electron density - Fermi hole - Exchange-correlation density

Capítol 10

Bielectronic densities: Analysis and applications in molecular structure and chemical reactivity

Jordi Poater, Miquel Solà, Miquel Duran, Juvencio Robles and Xavier Fradera. “ Bielectronic densities: analysis and applications in molecular structure and chemical reactivity”. *Reviews of modern quantum chemistry. A celebration of the contributions of Robert G. Parr* (Ed.: K. D. Sen). India: World Scientific, 2002. pp. 831-870

Abstract

Electron-pair properties are important in modern electronic structure theory because of the problem of electron correlation. These electron-pair properties are based on the spinless two-electron density that it is a function of six variables and hence difficult to study in detail. For this reason, the spinless two-electron density has been simplified into functions which depend on less

coordinates, the so-called contracted functions, which are easier to visualize and analyze. The most significant contracted functions are the intracule and extracule densities, the Fermi holes, and the on-top pair density. In addition, from the Fermi hole it is possible to define second-order indices related to the Atoms in Molecules theory.

In the present study, the intracule and extracule densities have been applied to study the electron-pair properties of hydrogen peroxide. Moreover, an analysis of a series of diatomic molecules and a tautomeric equilibrium is carried out by means of the Atoms in Molecules theory. From this study, it is seen how contracted two-electron densities and second-order indices are useful for understanding chemical structure and reactivity. In particular, the accurate description of the molecular structure and electronic redistribution that take place during chemical reactions appear to be one of their most interesting applications.

Keywords

Electron-Pair Density, Intracule Density, Extracule Density, Localization Index, Delocalization Index, Atoms in Molecules Theory, Molecular Structure, Chemical Reactivity

Capítol 11

**The local aromaticities in
buckybowls. From planar
polycyclic aromatic hydrocarbons
to C₆₀**

Jordi Poater, Xavier Fradera, Miquel Duran, and Miquel Solà. "The local aromaticities in buckybowls. From planar polycyclic aromatic hydrocarbons to C60". The exciting world of nanocages and nanotubes (Eds.: P. V. Kant, K. M. Kadish, D. Guldi). Pennington: The Electrochemical Society, 2002. Vol. 12 : pp. 707-719

Institut de Química Computacional and Departament de Química, Universitat de Girona, E-17071 Girona, Catalonia, Spain

Abstract

The local aromaticities in a series of planar and bowl-shaped polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and buckminsterfullerene have been studied by means of *ab initio* methods. NICS, HOMA, and delocalization indices have been used to quantify the local aromaticity in six-membered rings. The series of PAHs selected includes C₆H₆, C₁₀H₈, C₁₄H₈, C₂₀H₁₀, C₂₆H₁₂, and C₃₀H₁₂, with C₆₀ taken as the fullerene reference. Changes in the local aromaticity of the six-membered rings when going from benzene to C₆₀ are discussed.

Capítol 12

Resultats i Discussió

Capítol 12

Resultats i Discussió

En el present capítol vull donar una visió general dels principals resultats obtinguts. No em centraré a comentar cadascun dels articles, sinó a englobar els anteriors resultats obtinguts en els articles en set grans temes, que principalment deriven dels objectius proposats a l'inici d'aquesta tesi doctoral. Aquests temes són:

- Molècules diatòmiques
- Molècules poliatòmiques
- Estudi metodològic
- Reactivitat química
- Solvatació
- Enllaç per pont d'hidrogen
- Aromaticitat

Els dos primers temes (molècules diatòmiques i molècules poliatòmiques) han de servir per a una millor comprensió de la metodologia utilitzada en aquesta tesi doctoral. Consisteixen en el càlcul dels índexos de localització i deslocalització per una sèrie de molècules senzilles per tal de poder entendre el significat de cadascuna d'aquestes quantitats abans d'abordar el gruix de la matèria que compon aquesta tesi doctoral. Els cinc temes restants engloben els resultats i discussió de l'aplicació dels

índexos de localització i deslocalització a temes més complexos dins el món de la química (reactivitat, solvatació, enllaç per pont d'hidrogen, i aromaticitat), i alhora inclouen una extensió del nivell de càlcul d'aquests índexos, que és la part metodològica d'aquesta tesi.

Molècules diatòmiques

La Taula 1 conté els índexos de localització i deslocalització d'una sèrie de molècules diatòmiques al nivell de càlcul HF/6-311++G(2d,2p). La molècula H_2 és un exemple representatiu d'un sistema amb un parell d'electrons equitativament compartit. En aquesta molècula, els dos electrons ocupen un orbital molecular enllaçant σ_g . La simetria $D_{\infty h}$ del sistema imposa la restricció que el solapament entre els orbitals moleculars σ_g sobre cada conca és $1/2$, i per tant, la contribució a l'índex de localització és $2 \cdot 1/2 \cdot 1/2 = 1/2$ per cada àtom, i la contribució deslocalitzada és $4 \cdot 1/2 \cdot 1/2 = 1$, que concorda perfectament amb el model de Lewis¹ per l'estructura electrònica de H_2 . Considerem ara l'estructura de Lewis per la molècula de N_2 . Segons el model de Lewis,¹ l'índex de localització hauria de tenir una contribució de 2 dels electrons de core $1s^2$, 2 del parell solitari, i 1.5 dels tres parells compartits, donant $\lambda(N) = 5.5$. A més, aquests 3 parells d'electrons compartits haurien de donar un índex de deslocalització de 3, assolint una contribució total de 14, que és el nombre d'electrons total. Si comparem aquests valors amb els que conté la Taula 1, veiem com són bastant similars. El fet que $\delta(N, N') > 3$ significa que hi ha certa deslocalització del parell no enllaçant del N sobre la conca de l'altre N.

Per enllaços moleculars amb parells d'electrons equitativament compartits, com H_2 o N_2 , normalment es troba una relació simple entre els índexos de deslocalització i el nombre de parells enllaçats de Lewis (ordre d'enllaç). De totes maneres, amb l'excepció dels parells equitativament compartits, l'índex de deslocalització no es pot identificar amb l'ordre d'enllaç.²⁻⁴ En el fons, en molècules com LiF, que presenta una transferència de càrrega important, el parell d'electrons no està equitativament

compartit, però està parcialment localitzat en l'àtom més electronegatiu (F), i com a conseqüència, $\lambda(A)$ augmenta a costa de $\delta(A,B)$ i $\lambda(B)$.^{2,3,5} Així, LiF presenta un $\delta(\text{Li},\text{F})$ de 0.18, i un $\lambda(\text{F})$ igual a 9.85 electrons. És important mencionar que l'índex de deslocalització de LiF no implica un enllaç de Lewis format per 0.18 parells d'electrons, sinó significa que aquesta molècula presenta un parell d'electrons d'enllaç molt poc equitativament compartit. Això pot ser completat amb la seqüència isoelectrònica N_2 , NO^+ , CN^- , i CO , totes aquestes molècules presenten un triple enllaç, i els índexos de deslocalització respectius disminueixen en l'ordre 3.04, 2.41, 2.21, i 1.57 electrons, respectivament. L'índex de deslocalització tendeix a disminuir amb l'increment de la diferència d'electronegativitat (major transferència de càrrega) dels àtoms que formen l'enllaç.

Existeixen treballs previs que, utilitzant índexos equivalents a l'índex de deslocalització a nivell HF, identificaven l'índex de deslocalització amb un ordre d'enllaç covalent.⁶⁻⁸ De totes maneres, fins i tot l'ús de l'índex de deslocalització com un ordre d'enllaç covalent pot ser criticat per diverses raons. Primer, els electrons estan deslocalitzats sobre cada parella d'àtoms d'una molècula, i no només aquells units per un enllaç.^{4,9,10} Segon, els àtoms enllaçats a A o B poden tenir una influència important en el valor de $\delta(A,B)$. Per exemple, en l'acetilè, la deslocalització d'electrons des de l'enllaç triple C-C als hidrògens fa disminuir $\delta(\text{C},\text{C}')$ de 3 a 2.86 electrons.¹⁰ Tercer, es poden obtenir índexos de deslocalització significatius fins i tot per estats electrònics dissociatius. Per exemple, la molècula de H_2 en l'estat singlet doble excitat σ_u^2 té $\delta(\text{H},\text{H}') = 1$, tot i ser un estat dissociatiu.¹¹ Això també és una indicació clara que l'índex de deslocalització per ell mateix no dona cap idea de l'energia associada a l'enllaç.¹² Finalment, s'ha de mencionar que pels àtoms que comparteixen un únic parell d'electrons en el model de Lewis no és possible obtenir un índex de deslocalització major que 1, un resultat que s'atribueix a la deslocalització dels parells d'electrons solitaris.

Recentment, Chesnut¹³⁻¹⁵ ha dit que els índexos de deslocalització reflecteixen els ordres d'enllaç formals esperats si es compara la relació de les quantitats moleculars enlloc del seu valor absolut. Tot i la importància d'aquests resultats, l'ús de relacions

per la definició de l'ordre d'enllaç és bastant arbitrari des del moment que cert enllaç d'una parella donada pot ser agafat com una referència per calcular ordres d'enllaç. En la nostra opinió, l'índex de deslocalització ha de ser només considerat com una mesura quantitativa del compartiment d'electrons entre dos àtoms.

Taula 1. Poblacions atòmiques, N , índexos de localització, λ , i índexos de deslocalització, δ , per una sèrie de molècules diatòmiques calculades al nivell de teoria Hartree-Fock (HF) amb la base 6-311++G(2d,2p).^a

molècula	àtom	N(A)	λ(A)	δ(A,B)
H₂	H	1.000	0.500	1.000
N₂	N	7.000	5.479	3.042
F₂	F	9.000	8.358	1.283
LiF	Li	2.060	1.971	0.178
	F	9.940	9.851	
CO	C	4.647	3.860	1.574
	O	9.354	8.567	
CN⁻	C	5.227	4.121	2.210
	N	8.773	7.668	
NO⁺	N	5.525	4.323	2.405
	O	8.475	7.273	

^a Extret de la Ref. 2.

Diferents autors han demostrat que, al nivell de teoria HF, els índexos de localització i deslocalització acostumen a tenir certa dependència amb la base de càlcul utilitzada, convergint suaument al valor límit apropiat amb l'extensió de la base, fins i tot si s'utilitza una partició de Mulliken de l'espai.^{2,6,16,17} Per exemple, $\delta(N,N')$ val 3.042, 3.037, 3.040, i 3.042 amb les bases 6-31G, 6-31G*, 6-311G(2d), i 6-311+G(2d), respectivament.² En general, els índexos de localització i deslocalització depenen de la partició de l'espai electrònic perquè estan definits per integracions sobre les conques. De totes maneres, Chesnut i Bartolotti¹⁸ han comparat recentment els índexos de

deslocalització que s'obtenen de la partició de l'espai a partir de la teoria d'Àtoms en Molècules, amb les poblacions de conques definides a partir d'ELF en una sèrie de ciclopentadienils substituïts. Varen concloure que les dues mesures són essencialment el mateix pels enllaços C-C no polars, i una mica diferents per enllaços polars i/o que tenen parells d'electrons solitaris propers. Per exemple, l'índex de deslocalització pel doble enllaç C-C en el catió ciclopentadienil és 1.65, i la població de la conca ELF és 1.64 electrons.

Taula 2. Contribucions α i β als índexos λ i δ per la molècula de O_2 , calculats al nivell ROHF/6-311++G(2d,2p).^a

simetria	$\lambda(O)$			$\delta(O,O')$		
	total	α	β	total	α	β
total	6.853	4.113	2.740	2.294	0.775	1.519
σ	4.480	2.240	2.240	1.038	0.519	0.519
π	2.372	1.872	0.500	1.255	0.255	1.000

^a Extret de la Ref. 11.

Els resultats per la molècula de O_2 recollits en la Taula 2 donen un estudi més profund de l'efecte dels electrons desaparellats sobre els índexos de localització i deslocalització. Cada àtom d'oxigen té 4.5 electrons α i 3.5 electrons β . La contribució σ a l'índex de deslocalització és 1.04, corresponent a un parell d'electrons perfectament deslocalitzat més una contribució petita d'electrons d'orbitals no enllaçants. Els dos electrons β amb simetria π també estan perfectament compartits entre els dos àtoms, contribuint exactament amb 1.0 electró a $\delta(O,O')$. Per altra banda, la deslocalització interatòmica dels quatre electrons α amb simetria π és de només 0.26 electrons en total. Les ocupacions dels orbitals $[\sigma(2)\sigma^*(2)\sigma(2)\sigma^*(2)\sigma(2)\pi(2)\pi(2)\pi^*(1)\pi^*(1)]$ donen l'explicació de les diferències en les deslocalitzacions dels electrons α i β . Per cada conjunt π_x i π_y , hi ha un electró α en un orbital enllaçant i un altre en un orbital antienllaçant, més un electró β en un orbital enllaçant. No hi ha cap solapament entre els

orbitals d'espín de diferent simetria (σ o π) o entre els orbitals de diferent espín, ni tampoc entre els electrons que estan en orbitals π_x i π_y . Així doncs, cada electró β en els orbitals enllaçants π_x i π_y no interacciona directament amb altres electrons i està perfectament deslocalitzat entre els dos àtoms d'oxigen. Per contra, la repulsió mútua entre els electrons α en els orbitals enllaçants i antienllaçants π_x o π_y donen una elevada localització d'aquests electrons α .

Molècules poliatòmiques

En general, l'anàlisi d'Àtoms en Molècules esdevé més complicat per molècules poliatòmiques, ja que el nombre d'interaccions interatòmiques augmenta geomètricament amb el nombre d'àtoms. Mentre la deslocalització electrònica entre àtoms distants és generalment petita, en alguns casos, els índexos de deslocalització entre àtoms no enllaçats poden ser rellevants, indicant interaccions a través de l'espai entre aquests àtoms. A més, els resultats obtinguts amb la teoria d'AIM per aquestes molècules són sovint difícils d'interpretar amb el model de Lewis, fins i tot al nivell de teoria HF. Relacionat amb aquest problema, les molècules que presenten les interaccions d'enllaç anomenades de 3-centres 4-electrons (3c-4e) o 3-centres 2-electrons (3c-2e) són casos interessants per analitzar.¹⁹ La Taula 3 conté els resultats per les molècules de CO_2 i B_2H_6 ,^{2,20} com a exemples de les interaccions 3c-4e i 3c-2e. El valor de $\delta(\text{C},\text{O})$ pel CO_2 s'acosta a la unitat, tot i que l'estructura electrònica és consistent amb la presència de quatre parells d'electrons de Lewis formant els enllaços. Cada orbital π_u enllaçant contribueix amb 0.26 electrons a $\delta(\text{C},\text{O})$, mentre la contribució dels orbitals σ_g i σ_u és de 0.51 electrons. El valor elevat de deslocalització entre dos àtoms d'oxigen no enllaçats ($\delta(\text{O},\text{O}') = 0.3 \text{ e}$) prové de l'orbital π_g del CO_2 (veure Figura 1).² Sembla que un valor elevat de l'índex de deslocalització entre dos àtoms no enllaçats pot ser una indicació clara de l'existència d'un enllaç de 3c-4e. L'elevat valor de $\delta(\text{F},\text{F}')$ entre àtoms de fluor no enllaçats en les molècules FHF^- i FFF^- ^{19,21} confirmen

aquest fet. Per la molècula de B_2H_6 , s'ha trobat que $\delta(B,H)$ és major pels hidrògens terminals que pels hidrògens pont. També és interessant assenyalar que la deslocalització electrònica entre els dos hidrògens pont és significativament major (0.24 e) que la present entre els dos àtoms de bor (0.05 e). Aquest petit valor de $\delta(B,B')$ s'ha atribuït a la baixa densitat electrònica al voltant de cada àtom de bor.² De totes maneres, cal un estudi més exhaustiu per poder generalitzar la possibilitat que els enllaços de 3c-2e s'identifiquin, en general, per índexos de deslocalització baixos entre àtoms terminals, contrari als enllaços de 3c-4e. Finalment, s'ha de destacar que Ponec i col·laboradors^{17,22,23} han caracteritzat recentment l'enllaç de tres centres mitjançant l'índex de l'enllaç de tres centres, donat per l'Eq. (26) (veure Introducció). Els autors han trobat que aquest índex permet diferenciar fàcilment els enllaços de 3c-2e dels 3c-4e, sent aquest índex positiu pels primers i negatiu pels últims.

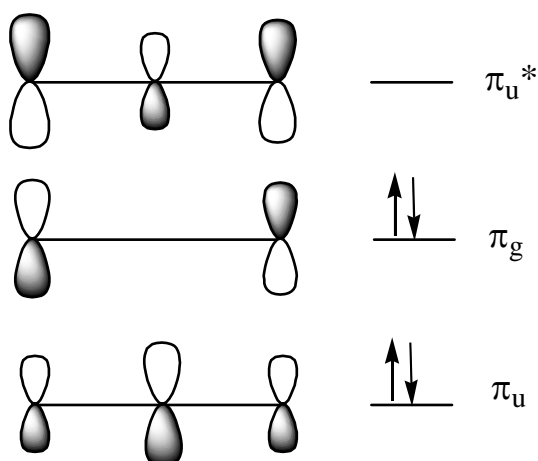
Taula 3. N , λ , i δ per les molècules CO_2 i B_2H_6 als nivells HF i CI amb simples i dobles excitacions, utilitzant la base 6-31G**.^a

molècula	àtom	N(A)		$\lambda(A)$		$\delta(A,B)$			
		HF	CI	HF	CI	parella	HF	CI	
CO_2	C	3.243	3.518	2.187	2.443	C,O	1.056	1.075	
	O	9.378	9.241	8.660	8.547	O,O	0.380	0.313	
B_2H_6	B	2.881	2.993	2.103	2.207	B ₁ ,B ₂	0.047	0.033	
	H ₃	1.699	1.660	1.257	1.235	B ₁ ,H ₃	0.473	0.477	
	H ₅	B ₁ ,H ₅	1.719	1.685	1.103	1.100	B ₁ ,H ₅	0.264	0.282
		B ₁ ,H ₇					0.017	0.009	
	H ₃ ,H ₄	0.134	0.120						
	H ₅ ,H ₆	0.237	0.194						
	H ₃ ,H ₅	0.116	0.103						
	H ₃ ,H _{7(c)}	0.011	0.021						
H ₃ ,H _{8(t)}	0.015	0.017							

^a Extret de la Ref. 2.

Els índexos de deslocalització entre àtoms no enllaçats són d'interès particular en la molècula de benzè,^{2,18,24,25} on la deslocalització de la densitat és major entre carbonis en posició *para*, $\delta(C,C') = 0.10$ e, que entre carbonis en posició *meta*, $\delta(C,C') = 0.07$ e. Sembla que els índexos de deslocalització en molècules aromàtiques es puguin utilitzar com un criteri d'aromaticitat. En el fons, Chesnut i Bartolotti varen trobar una bona correlació entre els índexos de deslocalització dels enllaços simples d'una sèrie de ciclopentadienils substituïts amb la corresponent energia de ressonància homomolecular-homodesmòtica. I alhora nosaltres hem aplicat l'índex de deslocalització per l'estudi de l'aromaticitat d'anells de sis membres per una sèrie de hidrocarburs policíclics aromàtics i ful·lerens (veure Capítols 6 i 7).

Figura 1. Esquema dels orbitals π en la molècula de CO_2 .



Estudi metodològic

Tal com s'ha dit en la Introducció, dos electrons α o β ja s'eviten un a l'altre a nivell HF degut a l'antisimetria de la seva funció d'ona. Com que aquest és el principal origen del forat de Fermi, els canvis en els índexos de localització i deslocalització deguts a la correlació de Coulomb es pot predir que seran relativament petits.²⁶ La Taula

4 conté els índexos de localització i deslocalització calculats amb els mètodes d'interacció de configuracions amb simples i dobles excitacions (CISD), i HF(DFT) (*vide infra*) de la mateixa sèrie de molècules estudiada a la Taula 1. A partir dels valors CISD es pot concloure que en sistemes equitativament compartits (H_2 , N_2 , i F_2), la correlació de Coulomb provoca la transferència de densitat electrònica de la zona interatòmica per ser concentrada en cada conca atòmica, amb una disminució del nombre de parells d'electrons compartits entre els dos àtoms, i un augment de l'aparellament dins de cada conca.² Per tant, els índexos de deslocalització a nivell HF representen una cota superior al nombre de parells d'electrons compartits entre els àtoms.^{2,4} Per altra banda, en sistemes de capa tancada o iònics (LiF), on la densitat està molt localitzada dins la conca de cada àtom, l'efecte de la correlació de Coulomb en l'aparellament d'electrons dins de cada conca atòmica és mínim. En interaccions polars compartides (CO , CN^- , i NO^+), la transferència de densitat de la regió interatòmica a les conques atòmiques és menor respecte les molècules homonuclears. Agafant els càlculs HF com a referència, la correlació de Coulomb provoca un augment en la població de l'àtom menys electronegatiu, d'acord amb una reducció de la ionicitat de l'enllaç. De totes formes, la disminució de l'índex de deslocalització és menor que l'observada en els sistemes homonuclears. És important mencionar que en alguns casos la introducció de la correlació de Coulomb és essencial per obtenir una representació correcta del procés químic. Aquest és el cas de la dissociació de H_2 , on al llarg del procés la funció d'ona HF manté l'índex de deslocalització de 1,¹¹ reflectint la deficiència del mètode HF per tractar dissociacions d'enllaç. En canvi, l'addició de correlació dona el valor esperat de zero per l'índex de deslocalització a llargues distàncies internuclears.

S'han publicat recentment diversos estudis que contenen càlculs d'índexos de localització i deslocalització a nivell DFT.^{6,13-15,18,27-30} En la present tesi s'ha analitzat la precisió dels índexos de localització i deslocalització calculats a partir de la densitat DFT utilitzant les expressions HF, mètode que s'ha anomenat HF(DFT).^{6,20} En general, s'ha vist que els índexos de deslocalització calculats al nivell HF(DFT) (amb el funcional B3LYP),³¹⁻³³ són majors que els obtinguts amb el mètode HF, que a la vegada són majors que els calculats amb el mètode CISD. Per tant, tot i que la densitat de

primer ordre DFT és clarament millor que la HF,³⁴⁻³⁶ la densitat de segon ordre DFT calculada amb el formalisme HF no millora la HF. Això era d'esperar donat el fet que la densitat de segon ordre DFT calculada a partir del formalisme HF és formalment derivada d'una funció d'ona monodeterminantal aproximada, construïda amb els orbitals de Kohn-Sham, que és, almenys des d'un punt de vista energètic, pitjor que la funció d'ona HF.

Taula 4. N , λ , i δ d'una sèrie de molècules diatòmiques a nivell d'interacció de configuracions de simples i dobles excitacions (CI), i a nivell de teoria aproximat del funcional de la densitat (DFT), utilitzant la base 6-311++G(2d,2p).

molècula	àtom	N(A)		λ (A)		δ (A,B)	
		DFT ^a	CI ^b	HF(DFT) ^a	CI ^b	HF(DFT) ^a	CI ^b
H ₂	H	1.000	1.000	0.500	0.575	1.000	0.849
N ₂	N	7.000	7.000	5.477	5.891	3.046	2.219
F ₂	F	9.000	9.000	8.361	8.498	1.279	1.005
LiF	Li	2.079	2.067	1.969	1.973	0.221	0.193
	F	9.921	9.932	9.810	9.838		
CO	C	4.853	4.794	3.946	4.072	1.814	1.443
	O	9.147	9.206	8.240	8.484		
CN ⁻	C	5.512	5.434	4.286	4.490	2.451	1.888
	N	8.488	8.566	7.262	7.621		
NO ⁺	N	5.857	5.803	4.529	4.837	2.656	1.934
	O	8.143	8.197	6.815	7.231		

^a Extret de la Ref. 20. ^b Extret de la Ref. 2.

Encara que al nivell de teoria HF les definicions d'ordre d'enllaç donades per Ángyán i col·laboradors,¹⁶ i Fulton i Mixon^{12,25} són equivalents entre elles i a l'índex de deslocalització definit en l'Eq. (11) (veure Introducció), hi ha diferències importants quan s'utilitzen funcions d'ona correlacionades. La Taula 5 compara els índexos a nivell

CISD/6-311++G(2d,2p) obtinguts a partir de l'Eq. (19) (veure Introducció) utilitzant la densitat bielectrònica correlacionada, i els índexos a partir de l'Eq. (23) (veure Introducció). Els resultats mostren com en ambdós casos els índexos de deslocalització disminueixen quan passem de HF a CI.^{2,12} També es pot veure com, en general, els ordres d'enllaç de Fulton són bones aproximacions als índexos de deslocalització exactes, amb l'avantatge que el càlcul d'ordres d'enllaç de Fulton no requereix l'ús de les densitats de segon ordre. A més, a diferència de la definició d'ordre d'enllaç d'Ángyán i col·laboradors,¹⁶ la suma dels índexos d'enllaç de Fulton equival a N en tots els nivells de teoria. Cioslowski i Mixon⁸ també han definit un ordre d'enllaç utilitzant productes d'integrals de solapament definits sobre conques atòmiques, però la seva definició no és invariant a la transformació unitària dels orbitals moleculars. Existeixen alguns estudis comparatius entre els índexos de Fulton, de Cioslowski i Mixon, o d'Ángyán i col·laboradors.^{16,25}

Taula 5. δ calculats a partir de les Eqs. (11) i (18) (veure Introducció) per una sèrie de molècules diatòmiques amb el mètode d'interacció de configuracions de simples i dobles excitacions, utilitzant la base 6-311++G(2d,2p).

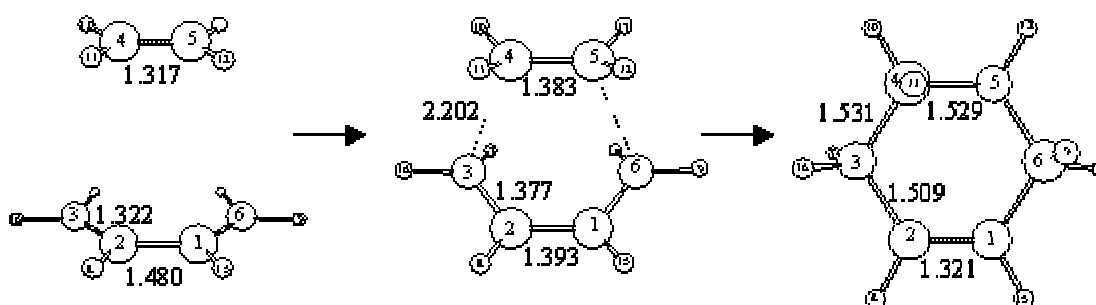
molècula	$\delta(A,B)$	
	exacte ^a	Fulton
H₂	0.849	0.844
N₂	2.219	2.419
F₂	1.005	0.969
LiF	0.193	0.187
CO	1.443	1.474
CN⁻	1.888	1.975
NO⁺	1.934	2.084

^a Extret de la Ref. 2.

Reactivitat

Les anàlisis de població de parells electrònics i d'ordre d'enllaç s'han aplicat a l'estudi de la reorganització electrònica al llarg de reaccions químiques.^{5,37,38} Com a exemple, en la present secció discutim els resultats obtinguts per la reacció de Diels-Alder (DA) entre la molècula de butadiè i la d'etilè per donar el ciclohexè, reacció moltes vegades presa com el prototip d'una reacció concertada pericíclica. En la Figura 2 es pot veure la geometria dels reactius, estat de transició (TS), i producte involucrats en aquesta reacció.

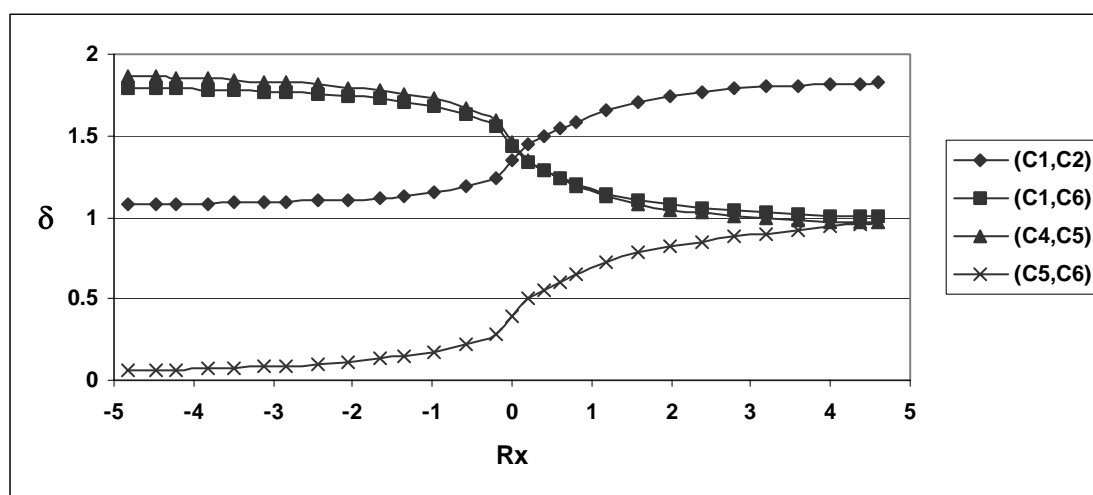
Figura 2. Geometries optimitzades pels reactius, estat de transició, i producte per la reacció de Diels-Alder entre el butadiè i l'etilè. Les distàncies d'enllaç estan donades en Angstroms i els angles en graus.



La Taula 6 conté els índexos de deslocalització pels parells d'àtoms, no equivalents, més rellevants. Els índexos $\delta(\text{C,H})$ tenen valors entre 0.9 i 1.0 electrons, corresponent a un compartiment d'electrons bastant apolar entre els àtoms de carboni i hidrogen, i es manté força constant al llarg de la reacció. En el fons, els canvis més significatius al llarg de la reacció DA es troben en els índexos $\delta(\text{C,C})$. Per les tres estructures, els parells de carbonis units formalment per un enllaç simple tenen valors de $\delta(\text{C,C})$ entre 1.0 i 1.1 electrons, mentre els carbonis units per un doble enllaç corresponen a valors de $\delta(\text{C,C})$ d'entre 1.8 i 1.9 electrons. Pels reactius, cal destacar que $\delta(\text{C,C})$ entre carbonis units per un doble enllaç són més baixos pel butadiè (1.83 e) que

per l'etilè (1.92 e), mentre els $\delta(\text{C,C})$ entre àtoms de carboni units per un enllaç simple en el butadiè són lleugerament majors que 1 (1.07 e), mostrant, tal com s'esperava, que els enllaços C-C del butadiè presenten un caràcter intermedi entre un enllaç senzill i un típic doble enllaç. A més, els índexos de deslocalització entre àtoms de carboni no enllaçats en el butadiè mostren que la deslocalització 1,4 ($\delta(\text{C}_3, \text{C}_6)=0.072$ e) és lleugerament més important que la 1,3 ($\delta(\text{C}_1, \text{C}_3)=0.067$ e). Els $\delta(\text{C,C})$ per reactius i productes són consistents amb la formació d'un nou enllaç entre els àtoms C_5 i C_6 (i els àtoms equivalents C_4 i C_3). Al mateix temps, l'enllaç senzill $\text{C}_1\text{-C}_2$ del butadiè esdevé un doble enllaç en el ciclohexè, mentre el doble enllaç $\text{C}_4\text{-C}_5$ de l'etilè i els dobles enllaços $\text{C}_1\text{-C}_6$ i $\text{C}_2\text{-C}_3$ del butadiè passen a ser enllaços senzills en el ciclohexè. La Figura 3 representa l'evolució dels índexos de deslocalització $\text{C}_1\text{-C}_2$, $\text{C}_1\text{-C}_6$, $\text{C}_4\text{-C}_5$, i $\text{C}_5\text{-C}_6$ al llarg del camí intrínsec de reacció (IRP). Encara que els índexos de deslocalització canvien gradualment al llarg de l'IRP, els majors canvis en la reorganització dels parells d'electrons tenen principalment lloc en una regió petita al voltant de l'estat de transició.

Figura 3. Evolució dels índexos de deslocalització més rellevants al llarg de la coordenada de reacció de la reacció Diels-Alder entre el butadiè i l'etilè. Els valors negatius i positius de la coordenada de reacció, R_x , corresponen als reactius i producte, respectivament. L'estat de transició correspon a $R_x = 0$.



Taula 6. δ per reactius, estat de transició, i producte de la reacció Diels-Alder entre el butadiè i l'etilè, calculats al nivell HF/6-31G*. *o*, *m*, i *p* s'utilitzen per designar parelles d'àtoms que es troben en posicions orto, meta, i para, respectivament, en l'estat de transició.^a

	Reactius		Estat de transició	Producte
	Butadiè	Etilè		
$\delta(\text{C}_1, \text{C}_2)$ <i>o</i>	1.068		1.347	1.828
$\delta(\text{C}_1, \text{C}_6)$ <i>o</i>	1.839		1.438	1.008
$\delta(\text{C}_4, \text{C}_5)$ <i>o</i>		1.924	1.455	0.978
$\delta(\text{C}_5, \text{C}_6)$ <i>o</i>			0.397	0.976
$\delta(\text{C}_1, \text{H}_{15})$	0.959		0.961	0.963
$\delta(\text{C}_5, \text{H}_{12})$		0.972	0.960	0.945
$\delta(\text{C}_5, \text{H}_{13})$		0.972	0.959	0.951
$\delta(\text{C}_6, \text{H}_9)$	0.972		0.967	0.946
$\delta(\text{C}_6, \text{H}_{14})$	0.965		0.942	0.941
$\delta(\text{C}_1, \text{C}_3)$ <i>m</i>	0.067		0.073	0.043
$\delta(\text{C}_1, \text{C}_4)$ <i>p</i>			0.086	0.009
$\delta(\text{C}_1, \text{C}_5)$ <i>m</i>			0.050	0.059
$\delta(\text{C}_3, \text{C}_6)$ <i>p</i>	0.072		0.103	0.014
$\delta(\text{C}_4, \text{C}_6)$ <i>m</i>			0.042	0.059

^a Extret de la Ref. 38.

L'estat de transició d'aquesta reacció correspon a una estructura no plana amb els sis carbonis formant un anell. Normalment, aquesta estructura és considerada aromàtica, i càlculs teòrics de susceptibilitats magnètiques i acoblaments químics d'¹H corroboren aquest punt de vista.^{39,40} En el fons, segons els índexos de localització i deslocalització de la Taula 6, aquest estat de transició és clarament aromàtic. Primer de tot, s'ha de tenir present que hi ha tres àtoms de carboni no equivalents (C₁, C₅, i C₆), per tant, existeixen les següents parelles no equivalents de carbonis: 4 parelles de carbonis en posició *orto*, tres parelles en *meta*, i dues parelles en *para*. Per les parelles

en *orto*, els índexos $\delta(C,C)$ presenten valors aproximats de 1.4 e, excepte per $\delta(C_5,C_6)$, i l'equivalent $\delta(C_3,C_4)$, que són 0.4 e. Per tant, des d'un punt de vista electrònic, aquesta estructura és gairebé equivalent a la de la molècula de benzè. A més, els valors de $\delta(C,C)$ associats a parells de carbonis en posició *meta* són bastant petits (de 0.04 a 0.07 e), mentre els àtoms en posició *para* presenten valors de $\delta(C,C)$ lleugerament majors (de 0.09 a 0.10 e). Tal com s'ha dit, el fet que hi ha més deslocalització electrònica entre els àtoms en posició *para* que entre àtoms en *meta*, tot i la major distància interatòmica entre carbonis en *para*, és característic de sistemes aromàtics. Per tant, segons aquests valors de $\delta(C,C)$, es pot considerar que l'estat de transició té un conjunt de sis electrons π deslocalitzats entre els sis àtoms de carboni, encara que el caràcter no pla d'aquesta estructura impedeix separar estrictament els electrons entre conjunts σ i π . A més, el fet que existeixen diferents distàncies C-C (al voltant de 1.4 Å pels enllaços σ , i al voltant de 2.2 Å per les parelles C₃-C₄ i C₅-C₆) porta a deslocalitzacions lleugerament diferents per les diferents parelles en *orto*, *meta*, i *para*. En el fons, s'ha de remarcar que el principal model de deslocalització electrònica associat amb l'aromaticitat té lloc tot i les llargues distàncies C₃-C₄ i C₅-C₆.

Solvatació

També s'ha analitzat els canvis en l'estructura electrònica de molècules degut als efectes de solvatació, a través dels índexos derivats de la densitat de segon ordre. La Taula 7 conté els resultats per tres sèries de molècules estudiades: OH⁻, H₂O, i H₃O⁺; NH₂⁻, NH₃, i NH₄⁺; i HS⁻, H₂S, i H₃S⁺.⁴¹ Alternativament, aquestes molècules es poden separar en espècies neutres, aniòniques i catióniques. Per tant, estudiarem tant l'efecte de la solvatació en les tres sèries, com els efectes en les molècules neutres, anions, i cations.

Primer de tot comentem breument els resultats obtinguts al buit per les tres molècules neutres (H_2O , NH_3 , i H_2S). L'anàlisi d'Àtoms en Molècules mostra que cada àtom d'hidrogen de les molècules de H_2O i NH_3 transfereix 0.6 i 0.4 electrons als àtoms d'oxigen i nitrogen, respectivament. A més, $\lambda(\text{H})$ és bastant petit en ambdós casos (18% i 28% de la població electrònica en l'H, respectivament). Finalment, $\delta(\text{O,H})$ i $\delta(\text{N,H})$ són 0.65 i 0.86 electrons, respectivament, que són característics d'interaccions polars compartides, sent els enllaços de H_2O més polars que els de NH_3 . Per contra, la interacció S-H de H_2S és clarament covalent: no s'aprecia transferència de càrrega entre els dos àtoms, i $\delta(\text{S,H})$ és molt proper a 1 (1.081).

Taula 7. Energies relatives respecte en fase gas (ΔE), distàncies interatòmiques (r), angles interatòmics (α), poblacions atòmiques (N), i índexos de localització (λ) i deslocalització (δ) per les molècules de les tres sèries estudiades, calculades al buit, en cloroform i en aigua.

a) OH^+ , H_2O , i H_3O^+

	OH^+			H_2O			H_3O^+		
	buit	clorof.	aigua	buit	clorof.	aigua	buit	clorof.	aigua
ΔE^a	0.0	-74.7	-111.7	0.0	-2.5	-7.5	0.0	-68.4	-107.9
r	0.954	0.950	0.970	0.948	0.950	0.955	0.969	0.976	0.995
α				106.5	105.9	105.6	112.4	110.2	109.4
$N(\text{O})$	9.436	9.508	9.614	9.200	9.225	9.266	9.196	9.211	9.261
$N(\text{H})$	0.564	0.492	0.386	0.400	0.387	0.367	0.268	0.263	0.246
$\lambda(\text{O})$	9.008	9.120	9.294	8.554	8.594	8.660	8.505	8.530	8.616
$\lambda(\text{H})$	0.136	0.105	0.066	0.073	0.069	0.062	0.034	0.033	0.029
$\delta(\text{O,H})$	0.856	0.775	0.640	0.647	0.631	0.605	0.461	0.454	0.430
$\delta(\text{H,H})$				0.007	0.006	0.006	0.004	0.003	0.003

^a Energies absolutes per les molècules en fase gas: OH^+ , -75.37668 ua; H_2O , -76.01789 ua; H_3O^+ , -76.29103 ua.

b) NH_2^- , NH_3 , i NH_4^+

	NH_2^-			NH_3			NH_4^+		
	buit	clorof.	aigua	buit	clorof.	aigua	buit	clorof.	aigua
ΔE^b	0.0	-64.6	-96.0	0.0	-1.9	-5.0	0.0	-54.6	-80.3
r	1.019	1.013	1.016	1.002	1.003	1.005	1.013	1.014	1.018
α	103.5	104.1	107.0	108.0	107.4	107.2	109.5	109.5	109.5
N(N)	8.399	8.487	8.650	8.147	8.169	8.217	8.171	8.177	8.198
N(H)	0.801	0.756	0.675	0.618	0.610	0.595	0.457	0.456	0.450
$\lambda(N)$	7.361	7.482	7.709	6.855	6.886	6.953	6.777	6.786	6.819
$\lambda(H)$	0.269	0.242	0.195	0.172	0.168	0.160	0.099	0.098	0.096
$\delta(N,H)$	1.037	1.005	0.940	0.861	0.855	0.842	0.697	0.695	0.690
$\delta(H,H)$	0.027	0.025	0.020	0.015	0.014	0.014	0.007	0.007	0.007

^b Energies absolutes per les molècules en fase gas: NH_2^- , -55.51857 ua; NH_3 , -56.18991 ua; NH_4^+ , -56.53188 ua.

c) SH^- , H_2S , H_3S^+

	SH^-			H_2S			H_3S^+		
	buit	clorof.	aigua	buit	clorof.	aigua	buit	clorof.	aigua
ΔE^c	0.0	-52.1	-74.0	0.0	0.0	-0.6	0.0	-56.5	-87.2
r	1.340	1.335	1.333	1.327	1.327	1.328	1.331	1.335	1.357
α				94.4	94.5	94.9	96.9	97.0	96.8
N(S)	16.863	16.889	16.968	16.014	16.036	16.079	15.563	15.629	15.818
N(H)	1.138	1.112	1.032	0.993	0.982	0.961	0.813	0.790	0.732
$\lambda(S)$	16.261	16.292	16.382	14.933	14.958	15.006	14.102	14.183	14.422
$\lambda(H)$	0.536	0.513	0.447	0.437	0.427	0.410	0.308	0.291	0.250
$\delta(S,H)$	1.204	1.197	1.171	1.081	1.078	1.073	0.973	0.964	0.934
$\delta(H,H)$				0.031	0.031	0.029	0.018	0.017	0.015

^c Energies absolutes per les molècules en fase gas: HS^- , -398.10699 ua; H_2S , -398.66823 ua; H_3S^+ , -398.94288 ua.

Per les dues molècules amb enllaços més polars, H_2O i NH_3 , l'extracció d'un protó per donar els anions OH^- i NH_2^- augmenta la deslocalització de les interaccions O-H i N-H. Per contra, els enllaços dels cations H_3O^+ i NH_4^+ són més localitzats que els corresponents en les molècules neutres, H_2O i NH_3 , respectivament. Aquesta tendència es fa evident en els índexos de deslocalització de les dues sèries: $\delta(\text{O,H})$ és 0.86, 0.65, i 0.46 per OH^- , H_2O , i H_3O^+ , respectivament, mentre $\delta(\text{N,H})$ és 1.04, 0.86, i 0.70 per NH_2^- , NH_3 , i NH_4^+ , respectivament. S'obtenen tendències semblants per les poblacions atòmiques i els índexos de localització. Finalment, la sèrie SH^- , H_2S , i H_3S^+ també presenta algunes tendències interessants. Primer, la interacció S-H en H_2S i H_3S^+ sembla molt similar. Per exemple, la càrrega positiva de H_3S^+ es distribueix uniformement entre el S (+0.44) i els tres H (+0.19 cada un). A més, $\delta(\text{S,H})$ en H_3S^+ es manté proper a 1 (0.97 e). Per SH^- , la càrrega negativa està majoritàriament localitzada sobre l'àtom de S (-0.86). De totes maneres, $\delta(\text{S,H})$ augmenta fins a 1.2 en aquesta molècula. Des del moment que el valor màxim de $\delta(\text{A,B})$ per un parell d'electrons compartit entre dos àtoms és 1, és clar que hi ha més d'un parell d'electrons que contribueixen a la deslocalització entre aquests dos àtoms. En el fons, una anàlisi de les contribucions σ i π a $\delta(\text{S,H})$ revela que hi ha una contribució π total de 0.182 e, mentre la contribució σ és de 1.022 electrons. Alhora, els tres parells solitaris del S, que estan representats en part per orbitals difusos sp que s'estenen en la conca de l'H, donen la deslocalització interatòmica de la densitat π . De totes maneres, la contribució σ a l'índex de deslocalització és encara lleugerament superior a 1, probablement a causa d'una petita deslocalització dels electrons de core del S en l'àtom d'H. El fet que H_2S tingui un valor de $\delta(\text{S,H})$ de 1.081 també es pot justificar per la deslocalització dels dos parells solitaris en aquesta molècula. Però, com que H_2S no és lineal, no és possible fer una separació de les contribucions σ i π de $\delta(\text{S,H})$ en aquest cas.

Un cop hem descrit l'estructura electrònica d'aquestes molècules al buit, seguirem amb l'anàlisi dels efectes de solvatació en cloroform i aigua. Des d'un punt de vista energètic, totes les molècules són més estables en solució que en fase gas. En tots els casos, l'estabilització és significativament major en aigua que en cloroform. Per les

tres molècules neutres, l'energia de solvatació és bastant petita, sobretot per H₂S. Per les sèries de H₂O i NH₃, la solvatació en aigua o cloroform és més favorable per l'anió que pel catió, mentre s'observa la tendència contrària per la sèrie de H₂S.⁴² La polaritzabilitat major de l'àtom de S pot explicar les diferències entre l'energia d'estabilització per l'anió i el catió en la sèrie de H₂S, comparada amb les altres dues. En general, per les espècies neutres i catióniques, la solvatació en aigua condueix a majors distàncies d'enllaç entre els àtoms pesats i els hidrògens. Per altra banda, pels anions, la solvatació escurça els enllaços, ja que provoca una contracció notable del volum molecular degut a la concentració de la densitat de càrrega de l'exterior a l'interior de la molècula, augmentant la interacció solut-solvent, i donant una millor solvatació.⁴³ S'ha de dir que el sistema OH⁻ no segueix aquest comportament en el present estudi. Càlculs addicionals amb un mètode més elevat de càlcul (CCSD(T)) i una base més gran han demostrat que aquest efecte està causat per una limitació del mètode o la base. La cavitat estàndard generada pel programa Gaussian 98 localitza una esfera en cada àtom pesat, però no en els hidrògens. Per veure si aquesta pogués ser la causa del comportament anòmal de OH⁻, vàrem portar a terme més càlculs PCM amb Gaussian 98, però aplicant un radi d'esfera donat externament ($r_0 = 1.40 \text{ \AA}$ i $r_H = 1.20 \text{ \AA}$). Amb això vàrem reproduir el comportament usual pels anions, i s'observa la disminució usual de la distància d'enllaç. Per tant, podem atribuir el comportament anòmal de OH⁻ a la manera amb què el Gaussian 98 construeix la cavitat de solvatació.

La comparació dels valors de N , λ , i δ pels càlculs al buit i amb solvent mostren algunes tendències generals compartides per totes les molècules i en ambdós solvents. Així, la solvatació augmenta la transferència de càrrega de l'hidrogen a l'àtom pesat, i augmenta la localització electrònica en els àtoms de O, N, i S, al mateix temps que $\lambda(H)$ i la deslocalització entre els àtoms pesats i els hidrògens disminueix. Totes aquestes tendències són consistents amb un augment de la polarització dels enllaços de les molècules en solvent, d'acord amb les observacions prèvies.^{43,44} De totes maneres, les principals característiques d'aparellament electrònic de les molècules en fase gas es mantenen en solvatació, especialment per les molècules neutres i les espècies catióniques. Tal com s'esperava, aquesta polarització és més acusada en aigua que en

cloroform, i és molt més important per espècies aniòniques que per les corresponents espècies neutres o catióniques. En general, els reordenaments de parells d'electrons induïts pel cloroform en molècules neutres i cations són negligibles.

El fet que els efectes de solvatació en l'estructura electrònica siguin generalment més importants pels anions està d'acord amb la seva estabilització energètica i els seus majors valors de polarització associats. Per altra banda, la solvatació induïx canvis electrònics similars a les espècies neutres i cations, tot i que els cations sofreixen una major estabilització energètica. Això es pot atribuir al fet que els cations són menys polaritzables, i la redistribució electrònica en aquestes espècies sigui més difícil.

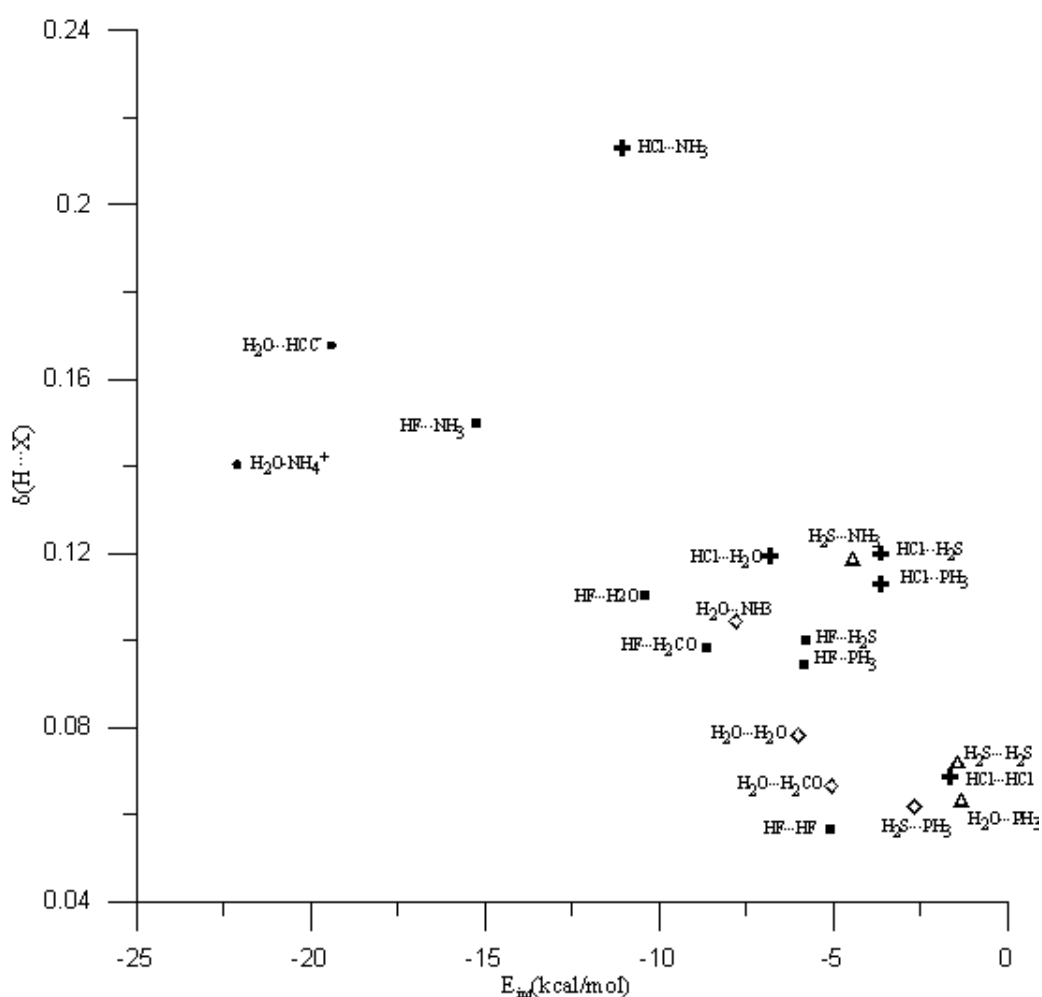
Enllaç per pont d'hidrogen

Recentment ha sorgit cert interès per la caracterització d'enllaços per pont d'hidrogen des del punt de vista de la teoria d'Àtoms en Molècules. En concret, Koch i Popelier⁴⁵ han presentat un conjunt de criteris topològics que un enllaç ha de complir per tal de ser considerat un enllaç per pont d'hidrogen. A més, Espinosa i col·laboradors^{46,47} han intentat fer una classificació d'enllaços per pont d'hidrogen fent ús de propietats topològiques i energètiques de punts crítics d'enllaç (BCP) intermoleculars derivats de densitats electròniques experimentals. També, Fulton i Perhacs⁴⁸ han investigat la naturalesa dels enllaços per pont d'hidrogen en alguns complexos representatius fent servir l'índex de deslocalització definit per un enllaç de tres centres. Fuster i Silvi⁴⁹ han analitzat la funció de localització electrònica (ELF) en diversos complexos per pont d'hidrogen i han establert una sèrie de criteris topològics per distingir entre ponts d'hidrogen dèbils, mitjans, i forts. Finalment, Muñoz i col·laboradors⁵⁰ han investigat ponts d'hidrogen impropis que es desplacen al blau per mitjà d'índexos de localització i deslocalització.

En el nostre grup de recerca hem portat a terme un estudi preliminar de la relació entre la deslocalització interatòmica i l'energia d'interacció (E_{int}) per diferents tipus d'enllaços per pont d'hidrogen amb el mètode B3LYP/6-31++G** utilitzant l'esquema

HF(DFT) (*vide infra*) per calcular els índexos de deslocalització.⁵¹ L'energia d'interacció del complex per pont d'hidrogen es defineix com l'energia despresa quan els dos monòmers, a la geometria que tenen en el complex i separats a distància infinita, són portats a la posició que tenen en el complex.

Figura 4. $\delta(H,X)$ enfront ΔE_{HB} . (■) és per HF com a donador, (◇) és per H₂O com a donador, (+) és per HCl com a donador, (△) és per H₂S com a donador, i (●) és per sistemes carregats.

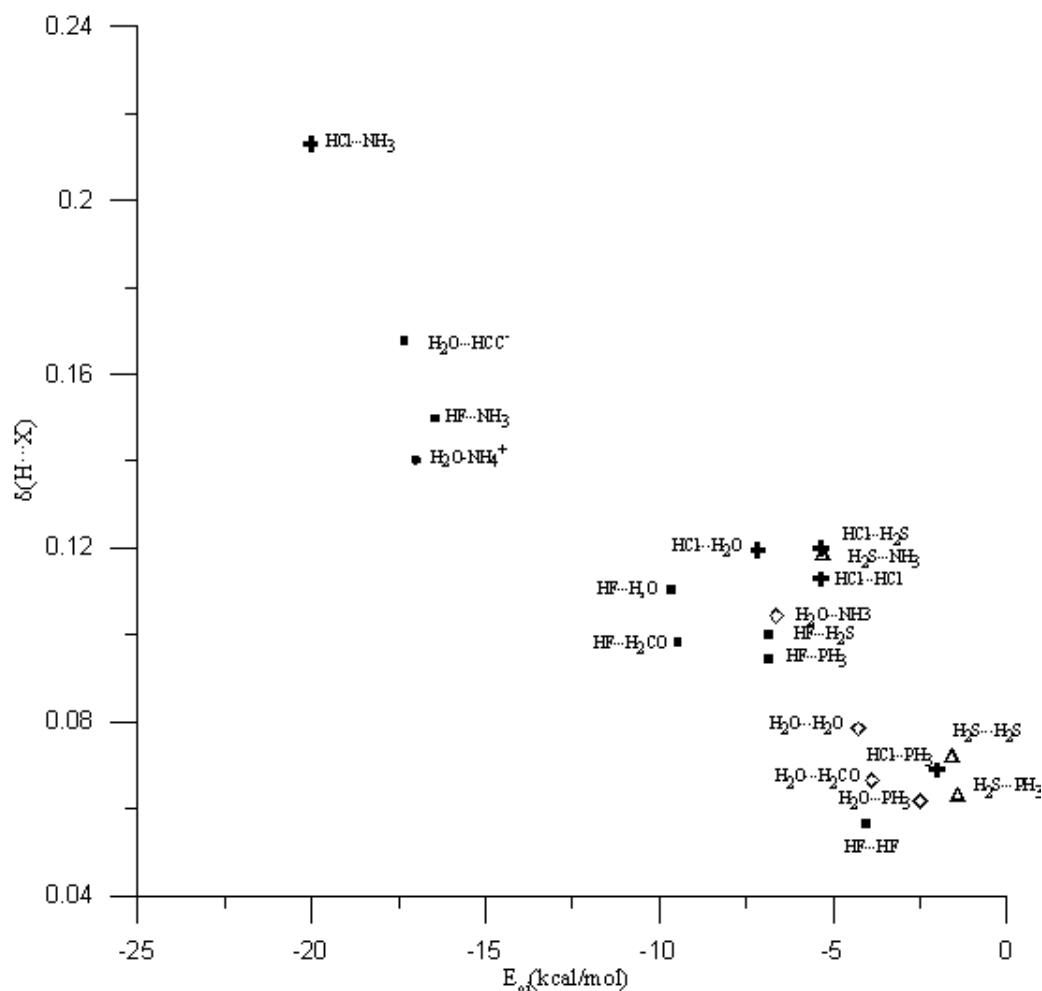


Els valors de $\delta(H,X)$ donen molta informació sobre la naturalesa electrònica de l'enllaç per pont d'hidrogen. En general, segons estudis anteriors, pels enllaços formats

per dos àtoms que comparteixen un parell d'electrons, l'índex de deslocalització entre els dos àtoms està relacionat amb la polaritat de l'enllaç. En aquests casos, l'índex de deslocalització pren valors entre 1, per un parell d'electrons perfectament compartit (H_2), i proper a zero per un enllaç totalment iònic (LiF). Pel conjunt de molècules estudiades, $\delta(H,X)$ pren valors entre 0.06 i 0.21 electrons. En general, es podria esperar que els complexos amb majors energies d'interacció haurien de presentar majors deslocalitzacions intermoleculars, però la Figura 4 mostra que no existeix una correlació clara entre E_{HB} i $\delta(H,X)$. En el fons, els valors de $\delta(H,X)$ també depenen dels àtoms acceptors i donadors de l'enllaç $A-H\cdots X$. Per exemple, el complex $HCl-NH_3$ és només $0.6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ més estable que el $HF-H_2O$, però el valor de $\delta(H,X)$ del primer és doble que el del segon. Per tant, l'enllaç per pont d'hidrogen en $HCl-NH_3$ implica un compartiment significatiu d'electrons entre els àtoms de H i N, mentre no hi ha pràcticament compartiment d'electrons entre els àtoms de H i O en $HF-H_2O$. En aquest punt seria interessant portar a terme una anàlisi de descomposició de l'energia per aquests dos complexos (veure Capítol 5). Tant les interaccions electrostàtiques com orbitalàries són majors per $HCl-NH_3$, comparat amb $HF-H_2O$. De fet, és el terme de repulsió de Pauli que fa que l'enllaç per pont d'hidrogen de $HF-H_2O$ sigui més fort que en $HCl-NH_3$. Per tant, es pot considerar que el pont d'hidrogen del primer complex és més covalent que el del segon, coincidint amb el major grau de compartiment electrònic intermolecular en $HCl-NH_3$.

La Figura 5 representa $\delta(H,X)$ enfront l'energia d'interacció orbitalària (E_{oi}). És interessant observar la bona relació entre els dos termes. En la teoria DFT, E_{oi} està relacionada bàsicament amb interaccions orbitalàries de transferència de càrrega i de donador-acceptor, i es pot considerar com una mesura del caràcter covalent de l'enllaç intermolecular.⁵²⁻⁵⁴ Per tant, la relació entre $\delta(H,X)$ i E_{oi} revela que la contribució covalent a l'energia d'interacció és directament proporcional al nombre d'electrons compartits entre els àtoms X i H. S'ha de ressaltar que, a diferència del que s'acostuma a pensar, l'enllaç per pont d'hidrogen en molts sistemes no és un fenomen essencialment electrostàtic. La interaccions de transferència de càrrega i de donador-acceptor són del mateix ordre de magnitud que el terme electrostàtic.⁵²⁻⁵⁴

Figura 5. $\delta(H,X)$ enfront l'energia d'interacció orbitalària (ΔE_{OI}). (\blacksquare) és per HF com a donador, (\diamond) és per H_2O com a donador, (\blackplus) és per HCl com a donador, (\triangle) és per H_2S com a donador, i (\bullet) és per sistemes carregats.



Aquest estudi preliminar mostra com l'anàlisi de parells d'electrons derivat de la teoria d'AIM es pot utilitzar per caracteritzar ponts d'hidrogen en base al nombre d'electrons compartits entre els àtoms involucrats en el pont d'hidrogen. Més informació es podria obtenir mitjançant l'anàlisi de la transferència de càrrega entre aquests àtoms. És important remarcar que els resultats de l'anàlisi d'AIM i de l'anàlisi de

descomposició de l'energia, que estan basats en diferents conceptes teòrics, són consistents entre ells, almenys des d'un punt de vista qualitatiu.

Aromaticitat

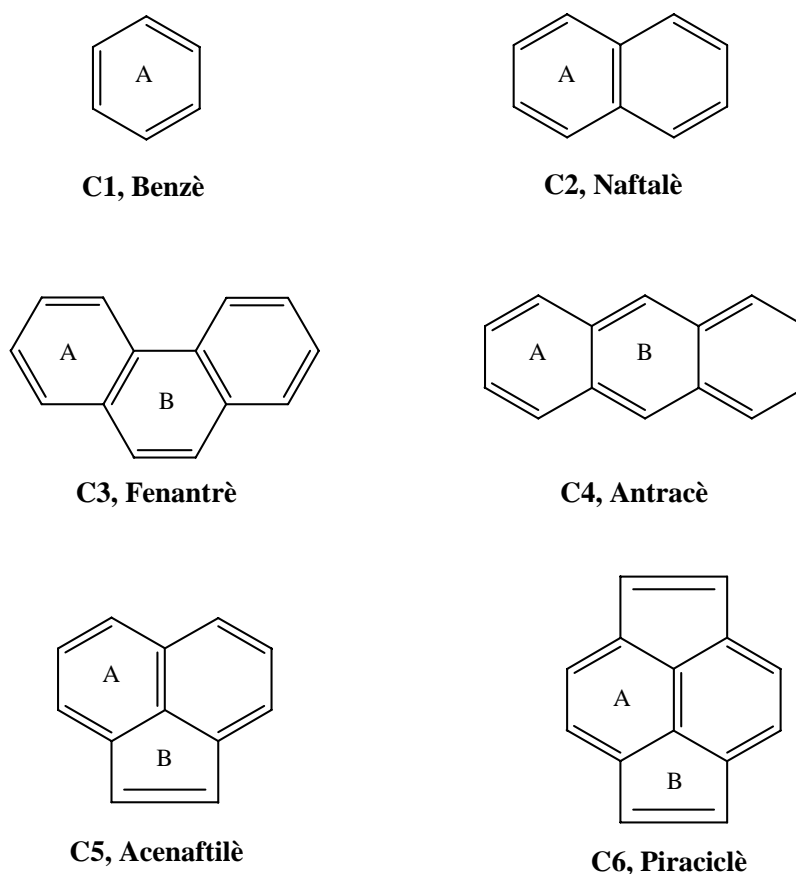
L'aromaticitat és un concepte important en química.^{55,56} Degut a les seves múltiples manifestacions, no existeix una definició quantitativa única d'aromaticitat. L'avaluació de l'aromaticitat està normalment basada en els criteris clàssics d'aromaticitat, com ara estructurals, magnètics, energètics, i mesures basades en la reactivitat.⁵⁷ Les mesures estructurals d'aromaticitat es basen en la idea que una mostra de l'aromaticitat dels sistemes π és la igualació de les distàncies d'enllaç i simetria.⁵⁸ Kruszewski i Krygowski varen definir l'índex del model d'aromaticitat de l'oscil·lador harmònic (HOMA) com:^{59,60}

$$\text{HOMA} = 1 - \frac{\alpha}{n} \sum_{i=0}^n (R_{\text{opt}} - R_i)^2 \quad (1)$$

L'HOMA és un dels índexos d'aromaticitat estructurals més utilitzats actualment. En aquesta equació, n és el nombre d'enllaços del sumatori, i α és una constant empírica fixada per tal de donar $\text{HOMA} = 0$ per un sistema com el 1,3-butadiè, i $\text{HOMA} = 1$ per un sistema com el benzè amb totes les distàncies d'enllaç iguals al valor òptim R_{opt} . Els índexos magnètics d'aromaticitat estan basats en el corrent d'anell dels electrons π , induït quan el sistema s'exposa a camps magnètics exteriors. Històricament, l'exaltació de la susceptibilitat magnètica (Λ) i els desplaçaments químics característics de la Ressonància Magnètica Nuclear de protó han estat criteris magnètics importants per quantificar l'aromaticitat.^{57,58,61} Més recentment, Schleyer i col·laboradors^{62,63} han proposat un nou índex magnètic d'aromaticitat, el desplaçament químic independent del nucli (NICS). Està definit com el valor negatiu de l'acoblament absolut calculat al centre de l'anell o en algun altre punt interessant del sistema. Els anells que presenten

NICS negatius estan considerats aromàtics. Com més negatiu és el NICS, més aromàtic és l'anell. Finalment, els índexos d'aromaticitat que agafen l'energia com a criteri es basen en el fet que els compostos cíclics amb electrons π conjugats són més estables que les respectives estructures en cadena.^{56,64} Mentre els índexos basats en la reactivitat es basen en què els sistemes aromàtics prefereixen reaccions de substitució enlloc d'addició per mantenir la seva estructura π .⁶⁵

Figura 6. Etiquetes per les molècules i anells llistats en la Taula 8.



L'ús de mesures electròniques com a criteri d'aromaticitat és menys comú. Entre aquestes mesures electròniques podem destacar la diferència energètica HOMO-LUMO, la duresa, el potencial electrostàtic, i la polaritzabilitat.⁶¹ Recentment, l'índex de

deslocalització, $\delta(A,B)$, derivat de la teoria d'Àtoms en Molècules de Bader,⁶⁶⁻⁶⁸ s'ha proposat com un nou criteri d'aromaticitat.^{18,69,70} $\delta(A,B)$ dóna una idea quantitativa del nombre d'electrons deslocalitzats o compartits entre els àtoms A i B,^{2,38} per tant, aquest índex està clarament relacionat amb la idea de deslocalització electrònica, molt usual en les definicions d'aromaticitat de molts llibres de química orgànica. En el fons, la deslocalització cíclica d'electrons π és un punt clau de l'aromaticitat. Pel benzè s'ha trobat que la deslocalització de la densitat és major entre els carbonis en posició *para*, $\delta(C,C') = 0.10$ electrons, que pels carbonis en posició *meta*, $\delta(C,C') = 0.07$ electrons, indicant que les estructures de Dewar que connecten carbonis en *para* són més importants que les que els connecten en *meta*.^{2,24} Es veu com existeix una bona correlació entre els NICS, HOMA, i susceptibilitats magnètiques, amb el valor mig de tots els índexos de deslocalització entre carbonis en posició *para* (PDI) d'un anell, pel cas d'una sèrie d'hidrocarburs policíclics aromàtics plans.⁶⁹ La Taula 8 conté els valors mencionats. S'observa una bona correspondència entre els diferents índexos, els compostos que tenen valors més negatius de NICS també tenen majors valors d'HOMA i PDI, amb les excepcions dels anells 6B del C4 i l'anell 6A del C6, pels quals els NICS semblen predir una aromaticitat massa gran i massa petita, respectivament. Concretament, el NICS del piraciclè (C6) dóna un caràcter no-aromàtic per aquesta molècula, en contradicció amb l'aromaticitat mitjana que li donen els índexos PDI i HOMA. Cal dir que Diogo i col·laboradors, per mitjà d'estudis termoquímics, estructurals i de RMN tampoc han obtingut una resposta clara per l'aromaticitat d'aquesta molècula.⁷¹ També cal mencionar que Chesnut i Bartolotti¹⁸ també han trobat una bona correlació entre els índexos de deslocalització de l'enllaç senzill C-C d'una sèrie de ciclopentadienils substituïts, i la corresponent energia de ressonància homomolecular-homodesmòtica.

El següent estudi es basa en l'anàlisi de l'aromaticitat d'una sèrie de ful·lerens. Els criteris d'aromaticitat es poden dividir entre aquells que s'apliquen per descriure l'aromaticitat local d'un anell, com l'HOMA, el NICS, i el PDI, i aquells, com la susceptibilitat magnètica (Λ), que donen una descripció global de l'aromaticitat de tota la molècula. S'ha demostrat que la reactivitat en els ful·lerens és un fenomen local,⁷²⁻⁷⁴

tenint l'addició a un enllaç [6,6] un efecte petit en les successives addicions a altres enllaços [6,6]. Per tant, hem decidit analitzar les aromaticitats locals dels anells de sis membres en comptes de l'aromaticitat global, per tal de poder relacionar la reactivitat d'un enllaç [6,6] amb l'aromaticitat dels dos anells contigus connectats per aquest enllaç. Per tal de dur-ho a terme, hem utilitzat els tres índexos d'aromaticitat local: NICS, HOMA, i PDI, degut al caràcter multidimensional de l'aromaticitat senyalat per Krygowski i col·laboradors.^{57,58,75-77} Així doncs, els sistemes aromàtics són aquells que segueixen tots els principals criteris d'aromaticitat, pel contrari només es poden considerar com parcialment aromàtics.

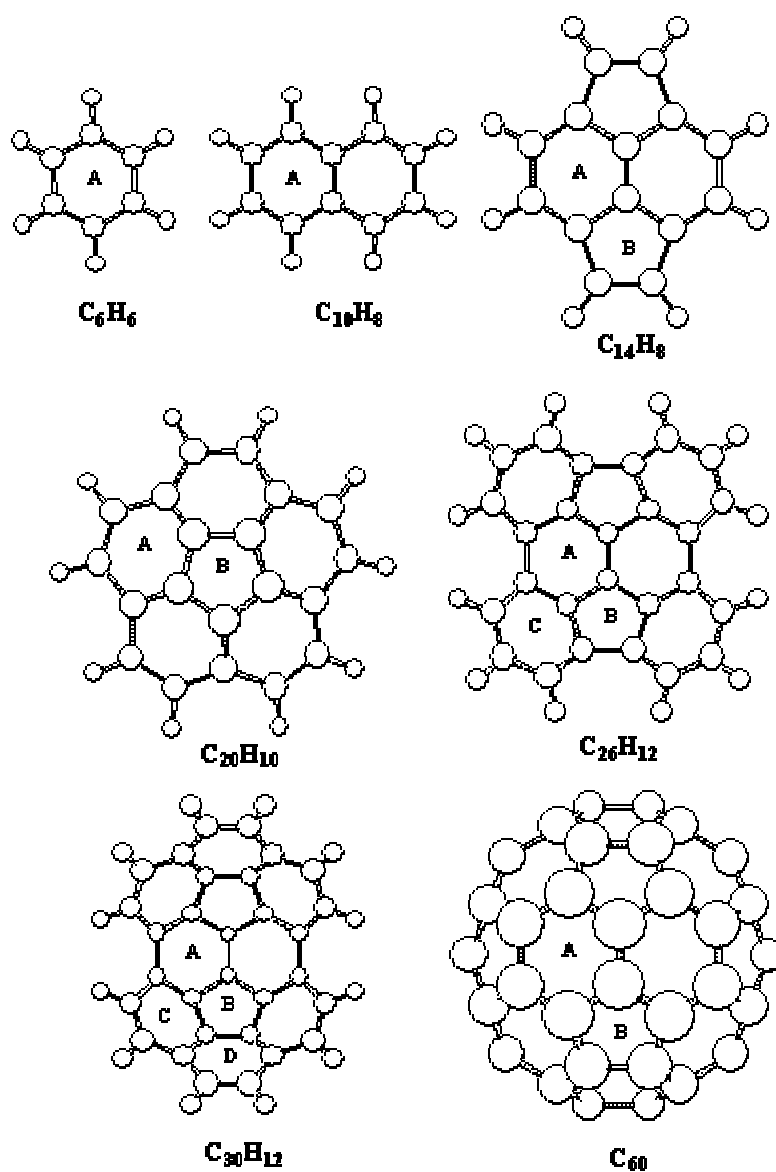
Taula 8. Índexos NICS i exaltacions magnètiques (Λ) calculats al nivell de teoria HF/6-31G*, valors d'HOMA al nivell B3LYP/6-31G*, i índexos de deslocalització para (PDI) per la sèrie de hidrocarburs policíclics aromàtics plans.^a

molècula	anell	NICS ^b	Λ^b	HOMA ^c	PDI ^d
C1	6A	-9.7	-13.4	0.981	0.101
C2	6A	-9.9	-28.2	0.769	0.073
C3	6A	-10.2	-47.9	0.854	0.082
	6B	-6.5		0.433	0.044
C4	6A	-8.2	-49.8	0.616	0.061
	6B	-13.3		0.692	0.067
C5	6A	-8.6	-32.5	0.834	0.070
	5B	2.9		0.142	
C6	6A	-0.1	-8.4	0.755	0.067
	5B	12.8		-0.164	

^a Veure la Figura 5 per les etiquetes de les molècules i els anells. En tots els casos els càlculs s'han fet a les geometries optimitzades a nivell B3LYP/6-31G*. ^b Valors extrets de la Ref. 63. Les unitats dels NICS són ppm i per Λ són ppm-cgs. ^c $R_{opt}=1.388 \text{ \AA}$ i $\alpha=257.7$. ^d Les unitats són electrons.

La Taula 9 conté els valors de NICS, HOMA, i PDI a nivell HF/6-31G**//AM1, i la mitjana dels angles de piramidalització de diversos anells per a una sèrie d'hidrocarburs policíclics aromàtics corbats i el C₆₀. També conté les barreres d'entalpia AM1 de la cicloaddició Diels-Alder del 1,3-butadiè a l'enllaç [6,6] central de cada sistema, excepte pel corannulè, que no té cap enllaç central [6,6].

Figura 7. Molècules llistades en la Taula 9 juntament amb les etiquetes dels anells.



Taula 9. Valors de NICS, HOMA, índexos de deslocalització para (PDI), i mitjana dels angles de piramidalització dels carbonis en un anell (Pyr), a nivell HF/6-31G**/AM1; i barreres d'entalpia AM1 per l'addició del 1,3-butadiè a l'enllaç [6,6] central d'una sèrie d'hidrocarburs políciclics aromàtics.^a

molècula	anell	NICS ^b	HOMA ^c	PDI ^d	Pyr ^e	$\Delta H^{\ddagger f}$
C₆H₆	6A	-11.7	0.987	0.101	0.0	41.8 ^g
C₁₀H₈	6A	-11.3	0.807	0.074	0.0	55.3 ^h
C₁₄H₈	6A	-2.7	0.603	0.067	0.0	42.3
	5B	13.1	-0.205		0.0	
C₂₀H₁₀	6A	-8.6	0.652	0.058	4.6	
	5B	7.6	0.357		9.1	
C₂₆H₁₂	6A	-5.6	0.474	0.037	6.9	21.9 ^h
	5B	3.9	-0.142		6.3	
	6C	-10.0	0.746	0.078	2.8	
C₃₀H₁₂	6A	-6.5	0.390	0.043	9.2	19.3 ^h
	5B	6.8	0.113		10.1	
	6C	-9.4	0.652	0.061	5.1	
	6D	-8.1	0.614	0.057	4.6	
C₆₀	6A	-6.8	0.256	0.046	11.6	16.2 ⁱ
	5B	6.3	-0.485		11.6	

^a Veure la Figura 6 per les etiquetes dels anells. ^b Les unitats són ppm. ^c $R_{opt}=1.388 \text{ \AA}$ i $\alpha=257.7$. ^d Les unitats són electrons. ^e Les unitats són kcal·mol⁻¹. ^f Extret de la Ref. 78. ^g Extret de la Ref. 79. ⁱ Extret de la Ref. 80.

Els valors per les molècules C₆H₆ (C1), C₁₀H₈ (C2), i C₁₄H₈ (C6) de les Taules 8 i 9 permeten fer una comparació entre els índexos d'aromaticitat NICS, HOMA, i PDI calculats a dos nivells de teoria diferents. Els PDI i HOMA són pràcticament iguals amb les geometries optimitzades als nivells B3LYP/6-31G* i AM1, excepte pel piraciclè, que presenta certa diferència entre els HOMA de l'anell hexagonal. Finalment, l'ordre

d'aromaticitat donat pels NICS és idèntic en ambdues metodologies, encara que existeixen diferències quantitatives, sent els NICS HF/6-31G*//AM1 2 ppm majors que els HF/6-31G*//B3LYP/6-31G*. En general, els índexos d'aromaticitat NICS, HOMA, i PDI calculats a partir de la geometria AM1 no són significativament diferents d'aquells obtinguts amb la geometria B3LYP/6-31G*.

L'ordre d'aromaticitat local dels anells de sis membres donat pels NICS és $C_6H_6 > C_{10}H_8 > C_{26}H_{12} (C) > C_{30}H_{12} (C) > C_{20}H_{10} > C_{30}H_{12} (D) > C_{60} > C_{30}H_{12} (A) > C_{26}H_{12} (A) > C_{14}H_8$. Els PDI reproduïen aquest ordre, excepte pel $C_{26}H_{12} (C)$, que presenta una aromaticitat lleugerament superior que $C_{10}H_8$, i el $C_{14}H_8$ que es troba després del $C_{10}H_8$. Els índexos HOMA donen el mateix ordre pels anells de sis membres, excepte pel $C_{14}H_8$, que el considera més aromàtic que el $C_{26}H_{12} (A)$, i el C_{60} que és el menys aromàtic. Tots els mètodes concorden donant un caràcter clarament aromàtic als anells hexagonals del benzè i el naftalè, i als anells de sis membres exteriors dels $C_{26}H_{12}$, $C_{30}H_{12} (C \text{ i } D)$, i $C_{20}H_{10}$, mentre els anells de sis membres interiors dels $C_{26}H_{12}$, $C_{30}H_{12}$, i C_{60} són considerats com moderadament aromàtics. El grau d'aromaticitat dels anells de sis membres en el piraciclè és molt dependent del mètode utilitzat per quantificar-la.

Els valors de la Taula 9 mostren com els anells de cinc membres d'aquesta sèrie presenten un caràcter antiaromàtic,⁸¹⁻⁸⁴ mentre que els anells de sis membres presenten aromaticitats locals significatives, amb la possible excepció del piraciclè. És interessant mencionar que els anells de sis membres en contacte amb dos anells de cinc membres, com en el piraciclè, sempre tenen menors aromaticitats que els anells de sis membres en contacte a un o cap anell de cinc membres. Per exemple, en el $C_{30}H_{12}$, l'anell A és menys aromàtic que els anells C o D. La presència dels anells de cinc redueixen la deslocalització π (efecte de Mills-Nixon).⁸⁵ Això també es veu a la Taula 8 si es comparen els valors dels NICS i PDI del naftalè, l'acenaftilè, i el piraciclè. Hi ha una lleugera disminució de l'aromaticitat local dels anells de sis membres quan es passa del naftalè a l'acenaftilè. La introducció d'un segon anell pentagonal en l'acenaftilè per donar el piraciclè dóna una disminució significativa de l'aromaticitat local dels anells hexagonals, tal com els NICS indiquen. La pèrdua d'aromaticitat local dels anells de sis quan es passa del naftalè a l'acenaftilè, i al piraciclè, és més gradual segons els índexos

HOMA i PDI. El fet que els valors de NICS d'anells de sis membres propers a un anell de cinc siguin lleugerament menys negatius que aquells sense contacte amb un anell de cinc s'ha mencionat recentment en un estudi d'aromaticitat de compostos de pirens ciclopentafusionats.⁸⁴ El mateix estudi assenyalava que l'aromaticitat global d'aquests compostos ciclopentafusionats disminuïa amb l'augment del nombre d'anells de cinc fusionats. Pels sistemes $C_{26}H_{12}$ i $C_{30}H_{12}$, que presenten diferents tipus d'anells de sis membres, es veu com els que estan localitzats a la zona exterior, amb àtoms d'hidrogen enllaçats, són més aromàtics que els del centre. Partint del la molècula plana de benzè i fins el C_{60} , existeix una certa convergència no-lineal dels índexos NICS, HOMA, PDI pels anells de sis membres més interiors.

En general, l'aromaticitat local augmenta quan la curvatura del sistema π disminueix. Els carbonis dels anells centrals presenten els majors angles de piramidalització, i la curvatura decreix en direcció la zona exterior. Com a tendència general, els anells de sis membres més piramidalitzats són els que presenten la menor aromaticitat local, amb l'excepció del piraciclè que, tot i ser una molècula plana presenta una aromaticitat petita.

La Taula 9 també conté les barreres d'entalpia AM1 per la cicloaddició Diels-Alder del 1,3-butadiè a la sèrie de sistemes considerats que presenten un enllaç [6,6] central, i que presenten simetria estructural respecte a l'enllaç que s'ataca. S'observa com els valors de ΔH^\ddagger no estan significativament influenciats per l'aromaticitat local dels anells de sis membres connectats per l'enllaç [6,6]. Així, els anells de sis membres en el C_{60} són més aromàtics que els anells A del $C_{30}H_{12}$ o $C_{26}H_{12}$, segons els índexos NICS i PDI, i al mateix temps són més aromàtics.

Referències

- (1) Lewis, G. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1916**, *38*, 762.
 - (2) Fradera, X.; Austen, M. A.; Bader, R. F. W. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 304.
 - (3) Bader, R. F. W.; Matta, C. F. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5603.
 - (4) Bader, R. F. W.; Bayles, D. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 5579.
 - (5) Poater, J.; Solà, M.; Duran, M.; Robles, J.; Fradera, X. In *Reviews of modern quantum chemistry. A celebration of the contributions of Robert G. Parr*; Sen, K. D., Ed.; World Scientific: Singapur, 2002, pp 831.
 - (6) Kar, T.; Ángyán, J. G.; Sannigrahi, A. B. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 9953.
 - (7) Ángyán, J. G.; Rosta, E.; Surján, P. R. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *299*, 1.
 - (8) Cioslowski, J.; Mixon, S. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4142.
 - (9) Bader, R. F. W. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 7314.
 - (10) Molina Molina, J.; Dobado, J. A.; Heard, G. L.; Bader, R. F. W. *Theor. Chem. Acc.* **2001**, *105*, 365.
 - (11) Fradera, X.; Solà, M. *J. Comput. Chem.* **2002**, *23*, 1347.
 - (12) Fulton, R. L. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 7516.
 - (13) Chesnut, D. B. *Heteroatom Chem.* **2002**, *13*, 53.
 - (14) Chesnut, D. B. *Chem. Phys.* **2001**, *271*, 9.
 - (15) Chesnut, D. B. *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 1702.
 - (16) Ángyán, J. G.; Loos, M.; Mayer, I. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 5244.
 - (17) Ponec, R.; Mayer, I. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 1738.
 - (18) Chesnut, D. B.; Bartolotti, L. *J. Chem. Phys.* **2000**, *257*, 175.
 - (19) Molina Molina, J.; Dobado, J. A. *Theor. Chem. Acc.* **2001**, *105*, 328.
 - (20) Poater, J.; Solà, M.; Duran, M.; Fradera, X. *Theor. Chem. Acc.* **2002**, *107*, 362.
 - (21) Kar, T.; Marcos, E. S. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *192*, 14.
-

-
- (22) Bochicchio, R.; Lain, L.; Torre, A.; Ponec, R. *J. Math. Chem.* **2000**, *28*, 83.
- (23) Bochicchio, R.; Ponec, R.; Torre, A.; Lain, L. *Theor. Chem. Acc.* **2001**, *105*, 292.
- (24) Bader, R. F. W.; Streitwieser, A.; Neuhaus, A.; Laidig, K. E.; Speers, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4959.
- (25) Fulton, R. L.; Mixon, S. T. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 7530.
- (26) Gillespie, R. J.; Bayles, D.; Platts, J.; Heard, G. L.; Bader, R. F. W. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 3407.
- (27) Poater, J.; Duran, M.; Solà, M. *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 1666.
- (28) Dobado, J. A.; García, H. M.; Molina Molina, J.; Sundberg, M. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1144.
- (29) El-Bergmi, R.; Dobado, J. A.; Portal, D.; Molina Molina, J. *J. Comput. Chem.* **2000**, *21*, 322.
- (30) Dobado, J. A.; Molina Molina, J.; Ugglà, R.; Sundberg, M. R. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2831.
- (31) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- (32) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- (33) Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623.
- (34) Solà, M.; Mestres, J.; Carbó, R.; Duran, M. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 636.
- (35) Wang, J.; Eriksson, L. A.; Boyd, R. J.; Shi, Z.; Johnson, B. G. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 1844.
- (36) Wang, J.; Shi, Z.; Boyd, R. J.; Gonzalez, C. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 6988.
- (37) Ponec, R. *Int. J. Quantum Chem.* **1997**, *62*, 171.
- (38) Poater, J.; Solà, M.; Duran, M.; Fradera, X. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 2052.
- (39) Morao, I.; Cossío, F. P. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 1868.
-

-
- (40) Herges, R.; Jiao, H.; Schleyer, P. v. R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1376.
- (41) Poater, J.; Solà, M.; Duran, M.; Fradera, X. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 6249.
- (42) Pearson, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6109.
- (43) Mestres, J.; Solà, M.; Carbó, R.; Luque, F. J. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 606.
- (44) Worsnop, S. K.; Boyd, J.; Elorza, R. J. M.; Sarasola, C.; Ugalde, J. M. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 1113.
- (45) Koch, U.; Popelier, P. L. A. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 9747.
- (46) Espinosa, E.; Lecomte, C.; Molins, E. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *300*, 745.
- (47) Espinosa, E.; Souhassou, M.; Lachekar, H.; Lecomte, C. *Acta Crystallogr. Sect. B* **1999**, *55*, 563.
- (48) Fulton, R. L.; Perhacs, P. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 9001.
- (49) Fuster, F.; Silvi, B. *Theor. Chem. Acc.* **2000**, *104*, 13.
- (50) Muñoz, J.; Fradera, X.; Orozco, M.; Luque, F. J. In *Reviews in modern quantum chemistry. A celebration of the contributions of R. G. Parr*; Sen, K. D., Ed.; World Scientific: Singapore, 2002, pp 1615.
- (51) Poater, J.; Fradera, X.; Solà, M.; Duran, M.; Simon, S. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *369*, 248.
- (52) Fonseca-Guerra, C.; Bickelhaupt, F. M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 2942.
- (53) Fonseca-Guerra, C.; Bickelhaupt, F. M.; Baerends, E. J. *Cristal Growth & Des.* **2002**, *2*, 239.
- (54) Fonseca-Guerra, C.; Bickelhaupt, F. M.; Snijders, J. G.; Baerends, E. J. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3581.
- (55) Schleyer, P. v. R. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1115.
- (56) Minkin, V. I.; Glukhovtsev, M. N.; Simkin, B. Y. *Aromaticity and Antiaromaticity: Electronic and Structural Aspects*; John Wiley & Sons: New York, 1994.
-

-
- (57) Katritzky, A. R.; Jug, K.; Oniciu, D. C. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1421.
- (58) Krygowski, T. M.; Cyrański, M. K. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1385.
- (59) Kruszewski, J.; Krygowski, T. M. *Tetrahedron Lett.* **1972**, 3839.
- (60) Krygowski, T. M. *J. Chem. Inf. Comp. Sci.* **1993**, *33*, 70.
- (61) De Proft, F.; Geerlings, P. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1451.
- (62) Schleyer, P. v. R.; Jiao, H. *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 209.
- (63) Schleyer, P. v. R.; Maerker, C.; Dransfeld, A.; Jiao, H.; van Eikema Hommes, N. J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317.
- (64) Slayden, S. W.; Liebman, J. F. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1541.
- (65) Bühl, M.; Hirsch, A. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1153.
- (66) Bader, R. F. W. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*; Clarendon: Oxford, 1990.
- (67) Bader, R. F. W. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 893.
- (68) Bader, R. F. W. *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 9.
- (69) Poater, J.; Fradera, X.; Duran, M.; Solà, M. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 400.
- (70) Poater, J.; Fradera, X.; Duran, M.; Solà, M. *Chem. Eur. J.* **2003**, ASAP.
- (71) Diogo, H. P.; Kiyobayashi, T.; Minas de Piedade, M. E.; Burlak, N.; Rogers, D. W.; McMasters, D.; Persy, G.; Wirz, J.; Liebman, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2065.
- (72) Solà, M.; Duran, M.; Mestres, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8920.
- (73) Bo, C.; Costas, M.; Poblet, J. M. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 5914.
- (74) Balch, A. L.; Lee, J. W.; Olmstead, M. M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1356.
- (75) Cyrański, M. K.; Krygowski, T. M.; Katritzky, A. R.; Schleyer, P. v. R. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1333.
- (76) Katritzky, A. R.; Karelson, M.; Sild, S.; Krygowski, T. M.; Jug, K. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 5228.
- (77) Howard, S. T.; Krygowski, T. M. *Can. J. Chem.* **1997**, *75*, 1174.
- (78) Solà, M.; Mestres, J.; Martí, J.; Duran, M. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *231*, 325.
-

- (79) Mestres, J.; Solà, M. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 7556.
- (80) Mestres, J.; Duran, M.; Solà, M. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 7449.
- (81) Steiner, E.; Fowler, P. W.; Jenneskens, L. W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 362.
- (82) Bühl, M. *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 734.
- (83) Melchor Ferrer, S.; Molina Molina, J. *J. Comput. Chem.* **1999**, *20*, 1412.
- (84) Havenith, R. W. A.; Jiao, H.; Jenneskens, L. W.; van Lenthe, J. H.; Sarobe, M.; Schleyer, P. v. R.; Kataoka, M.; Necula, A.; Scott, L. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2363.
- (85) Mills, W. M.; Nixon, I. G. *J. Chem. Soc.* **1930**, 2510.
-

Capítol 13

Conclusions Generals

Capítol 13

Conclusions Generals

Ens trobem en el Capítol 13, el que posa punt i final a aquesta tesi doctoral. En aquest pretenc extreure les principals conclusions generals dels darrers deu capítols de resultats presentats en forma de publicacions. Alhora complemento aquest capítol explicant una mica per sobre altres temes d'estudi que he dut a terme de forma paral·lela amb la temàtica que ens ocupa. Tampoc vull oblidar mencionar els objectius de futur, que el temps s'encarregarà de dir si algun dia es faran realitat o no. I acabaré amb el meu llistat complet de publicacions, incloent els "abstracts" respectius.

Conclusions Generals

Conclusió 1. La consideració de la correlació electrònica és important per la descripció correcta de les interaccions atòmiques a partir dels índexos de localització i deslocalització. El mètode Hartree-Fock (HF) sobreestima de forma acusada la deslocalització interatòmica entre àtoms enllaçats en interaccions de capa oberta, respecte al nivell de teoria d'interacció de configuracions (CI). En canvi, el mètode HF dona bons resultats per interaccions de capa tancada o per sistemes no enllaçats, els quals presenten una correlació interatòmica petita. Les diferències entre HF i CI s'atribueixen als efectes de la correlació electrònica de Coulomb en la densitat monoelectrònica. Generalment HF exagera la transferència de càrrega entre àtoms enllaçats, mentre CI considera de forma adequada la correlació entre electrons de diferent espín, donant una disminució significativa de la deslocalització interatòmica.

Conclusió 2. Actualment no és possible calcular índexos de localització i deslocalització al nivell de teoria del funcional de la densitat (DFT). Per tant, la utilització del formalisme Hartree-Fock amb els orbitals de Kohn-Sham (HF(DFT)) és l'única manera per calcular aquests índexos en aquest nivell de teoria. S'ha demostrat que els índexos HF(DFT) són bons descriptors de l'estructura de parells d'electrons d'una molècula però, s'ha de tenir en compte que sobreestimen la deslocalització electrònica entre àtoms enllaçats.

Conclusió 3. Els índexos de localització i deslocalització derivats de la teoria d'AIM són una eina molt útil per descriure de forma acurada els canvis en la reorganització de parells d'electrons que tenen lloc al llarg del camí de reacció d'una sèrie de reaccions químiques en fase gas. També s'ha de ressaltar que, per algunes reaccions estudiades, els majors canvis en la topologia de la densitat de càrrega i en l'estructura de parells d'electrons tenen lloc en diferents punts del camí de reacció. Per tant, aquests índexos aporten informació molt important que no es pot obtenir a partir d'una simple anàlisi de densitat de càrrega.

Conclusió 4. Els índexos de localització i deslocalització reflecteixen de forma precisa els efectes de solvatació en les densitats monoelectrònica i bielectrònica. En general, la solvatació en aigua o cloroform provoca una polarització dels enllaços de la molècula, donant una major transferència de càrrega entre els àtoms electronegatius i electropositius, un augment de la localització electrònica de l'àtom electropositiu, i una disminució de la deslocalització electrònica entre els àtoms enllaçats.

Conclusió 5. Els índexos de deslocalització també han demostrat ser una eina eficaç per l'estudi de l'estructura de parells d'electrons de l'enllaç per pont d'hidrogen. En general, l'índex de deslocalització associat a un enllaç per pont d'hidrogen intermolecular depèn de l'energia d'interacció del complex, però també de la naturalesa dels àtoms del donador de l'hidrogen i de l'acceptor. També, l'índex de deslocalització intermolecular presenta una bona correlació amb l'energia d'interacció orbitalària obtinguda a partir d'un estudi de descomposició d'energia. Es demostra com l'enllaç per pont d'hidrogen no és una interacció essencialment electrostàtica.

Conclusió 6. L'índex de deslocalització, una propietat derivada del parell d'electrons, ha demostrat ser una nova mesura electrònica de l'aromaticitat, propietat que sempre s'ha associat a la deslocalització cíclica d'electrons. S'ha vist com l'índex de deslocalització *para* (PDI) descriu de forma precisa l'aromaticitat local d'anells de sis membres, mentre la diferència d'índexos de deslocalització (Δ DI) ho fa per anells de cinc membres. En general, l'índex de deslocalització ha demostrat correlacionar amb altres mesures de l'aromaticitat com el NICS (criteri magnètic) i el HOMA (criteri geomètric). Les diferències de comportament entre PDI, NICS i HOMA s'associen al caràcter multidimensional de l'aromaticitat.

Conclusió 7. Els índexos d'aromaticitat PDI, NICS i HOMA han permès un estudi acurat de l'aromaticitat local dels anells de sis membres d'una sèrie d'hidrocarburs policíclics aromàtics i ful·lerens. Normalment, els anells de sis membres presenten aromaticitats locals notables, però aquesta es veu disminuïda quan entren en contacte amb anells de cinc membres. A més, els anells de sis membres localitzats a la part exterior són més aromàtics que els del centre.

Altres temes d'estudi

La present tesi ha estat totalment centrada amb els índexos de localització i deslocalització derivats de la densitat de segon ordre a partir de la teoria d'Àtoms en Molècules del professor Bader. Ara bé, de forma paral·lela a aquesta temàtica he fet algun estudi relacionat amb la teoria del funcional de la densitat. Els estudis principals han estat:

- Els paràmetres semiempírics a_0 , a_x , i a_c del funcional híbrid B3LYP de Becke es varen optimitzar mitjançant la minimització de la diferència entre la densitat donada per aquest mètode i la densitat QCISD utilitzant mesures de semblança molecular quàntica. Els paràmetres optimitzats per la sèrie de 16 molècules estudiades segueixen dues tendències generals: a) els valors de correcció del gradient pel bescanvi i correlació són semblants ($a_c \approx a_x$); i b) a major bescanvi exacte, menor correcció del gradient pel bescanvi ($a_0 \approx 1 - a_x$).

- Es va estudiar una sèrie d'onze reaccions químiques en fase gas per avaluar la dependència de les geometries de l'estat de transició, barreres d'energia, i diferències d'energia entre reactius i productes amb el paràmetre a_0 del funcional híbrid B3LYP. Hem anat canviant el paràmetre a_0 però, mantenint les relacions: $a_x = 1 - a_0$ i $a_c = a_x$. En general, els càlculs B3LYP amb els paràmetres originals menyspreen les barreres d'energia, i això és corregit amb majors valors de a_0 .

- I un tercer estudi ha estat fruit de la meva estada en el grup del professor Evert Jan Baerends, de la Vrije Universiteit d'Amsterdam. L'estudi va consistir en l'aplicació

d'un nou potencial de correlació-bescanvi depenent dels orbitals, SAOP, al càlcul de desplaçaments químics de RMN d'una sèrie de molècules simples que contenen H, C, N, O i F. Es va veure com els desplaçaments químics obtinguts amb SAOP eren bastant millors que els obtinguts a partir dels funcionals VWN i BP86, sobretot pels àtoms de N i O. Aquesta millora del SAOP s'atribueix a la disminució del forat HOMO-LUMO, corregint l'excessiva contribució paramagnètica. A partir de la recent estada en el mateix grup, s'ha decidit continuar aquests càlculs mitjançant l'aplicació del potencial SAOP a àtoms més pesats, per veure si també millora el càlcul dels desplaçaments químics.

Objectius de futur

Al llarg del treball recopilat en aquesta tesi han anat sorgint possibles estudis de cares al futur, tant metodològics com d'aplicacions dels índexos. Alguns d'aquests temes ja s'han iniciat, d'altres estan plantejats, i d'altres possiblement quedaran en el tinter. Però, evidentment, en un punt havia de posar fi a la matèria per ser inclosa en la present tesi. I a partir d'ara, ja sigui a través de la meva persona, o les joves promeses que em precedeixen, aquest treball pot tenir una continuïtat. Els principals temes serien:

- Seria interessant poder extreure la densitat de segon ordre a nivells més elevats de teoria, com podrien ser QCISD o CCSD, i observar quin efecte tindria la introducció de major correlació electrònica en els índexos de localització i deslocalització.

- Convindria aprofundir més en l'estudi de la funció de localització electrònica (ELF) per tal de ser un bon complement a la teoria d'Àtoms en Molècules a l'hora d'estudiar la formació o trencament d'enllaços al llarg d'una reacció.

- Els índexos de deslocalització han demostrat ser una eina molt eficaç com una nova mesura electrònica de l'aromaticitat pel cas d'anells de sis i cinc membres. Caldria estendre la seva aplicació a altres tipus d'anells, incloent heteroàtoms.

- I un munt de coses més que segur aniran sortint...

Llistat complet de publicacions

#1

Títol: “New insights in chemical reactivity by means of electron pairing analysis”

Autors: **Jordi Poater**, Miquel Solà, Miquel Duran i Xavier Fradera

Referència: Journal of Physical Chemistry A **2001**, *105*, 2052-2063;

Journal of Physical Chemistry A **2002**, *106*, 4794 (*Erratum*).

Abstract: According to the Lewis model, valence electrons in closed-shell atoms and molecules can be arranged into pairs of electrons shared between bonded atoms and lone pairs that belong to a single atom. Within this scheme, ionic bonding arises from the transfer of electrons between atoms, while covalent bonding is related to the sharing of electrons between atoms. Over the years, this simple model has proven to be extremely useful for the description of the bonding patterns in many molecules, and to describe the electronic rearrangements taking place during chemical reactions. However, a physically accurate description of the electron pairing in atoms and molecules has to be based on the electron-pair density. Within the theory of Atoms in Molecules, one can define atomic localization and delocalization indices which describe the intra- and interatomic distribution of the electron pairs in a molecule. Therefore, these indices can be considered as a physically sound and numerically accurate extension of the Lewis model. In this paper, we use localization and delocalization indices to study the electron-pair reorganization taking place in five different reactions: two intramolecular rearrangements, a nucleophilic substitution, an electrophilic addition, and a Diels-Alder cycloaddition. For each reaction, we perform a comparative analysis of the electron-pairing patterns in reactants, transition states, and products. The evolution of electron-pairing along the reaction path is also studied. In all cases, the use of localization and delocalization indices provides useful insights on the electronic rearrangements taking place during the reactions.

#2

Títol: “Effects of solvation on the pairing of electrons in a series of simple molecules and in the Menshutkin reaction”

Autors: **Jordi Poater**, Miquel Solà, Miquel Duran i Xavier Fradera

Referència: Journal of Physical Chemistry A **2001**, *105*, 6249-6257.

Abstract: The effects of solvation on the pairing of electrons in molecules have been analyzed in a series of molecules and in the Menshutkin reaction between ammonia and methyl chloride. Solvation in water and chloroform has been modeled by means of the Polarizable Continuum model. A comparative analysis of the electron pair structure of all the molecules studied has been carried out in the framework of the Atoms in Molecules theory. In particular, atomic populations and localization and delocalization indices have been used for describing the electron-pair characteristics of all the molecules. In general, this analysis shows that solute-solvent interactions modify the electron-pair distribution of the solute increasing the polarization of the molecular bonds. The electron-pair characteristics of the different stationary points found in the Menshutkin reaction have been also analyzed in detail. The evolution of electron-pairing along the reaction path has also been followed, in vacuo and in water. Comparison of the results obtained reveal that the main difference between the reaction in gas phase and in water is the structural and electronic advance of the transition state towards the reactant side. Finally, the Menshutkin reaction with explicit representation of the solvent molecules has been studied to discuss the relevance of charge-transfer and specific interactions between the solvent and the solute.

#3

Títol: “Parametrization of the Becke3-LYP hybrid functional for a series of small molecules using quantum molecular similarity techniques”

Autors: **Jordi Poater**, Miquel Duran i Miquel Solà

Referència: Journal of Computational Chemistry **2001**, 22, 1666-1678.

Abstract: The a_0 , a_x , and a_c semiempirical parameters of the original Becke three-parameter method have been optimized by minimizing the difference between the density given by this method and the singles and doubles quadratic configuration interaction (QCISD) generalized density using quantum molecular similarity measures. The optimization is performed including the non-local energy functional in a self-consistent fashion and employing the relaxed geometry at each set of a_0 , a_x , and a_c parameters. This method has been applied to a series of 16 small molecules with different bonding patterns. Results show that, at least in diatomic molecules, it is possible to obtain a set of parameters that reproduces almost exactly the QCISD electron density. The optimized parameters for the studied molecules follow two main general trends: a) the parameters governing the amount of gradient corrections for exchange and correlation have similar values ($a_c \approx a_x$); and b) the larger the exact exchange included, the smaller the nonlocal exchange correction needed ($a_0 \approx 1-a_x$). Especially interesting are the values obtained for the a_0 parameter, which reflect how much exact exchange should be included in the description of a particular system. Finally, for H_2 and LiH, we have carried out a search for other possible local minima on the quadratic error integral surface concluding that for these molecules there is not a unique set of parameters that produces a B3LYP density of QCISD quality.

#4

Títol: “Analysis of the effect of changing the a_0 parameter of the Becke3-LYP hybrid functional on the transition state geometries and energy barriers in a series of prototypical reactions”

Autors: **Jordi Poater**, Miquel Solà, Miquel Duran i Juvencio Robles

Referència: Physical Chemistry Chemical Physics **2002**, 4, 722-731.

Abstract: A series of eleven gas-phase chemical reactions have been examined to assess the dependence of transition state geometries and energy barriers, as well as energy differences between reactants and products, on the a_0 B3LYP functional parameter. Throughout the study we have changed the a_0 parameter from 0.1 to 0.9 and for the a_c and a_x parameters we have followed the relationships $a_x = 1 - a_0$ and $a_c = a_x$. By comparing with the QCISD transition state geometries and energy barriers, our systematic study allows us to identify the influence of the a_0 parameter in the reactions studied. In general, B3LYP calculations with the original parameters underestimate energy barriers, this trend being corrected when the a_0 parameter increases. Our study also shows that the fraction of Hartree-Fock (HF) exchange needed to predict accurate barrier heights differs from the optimal fraction needed to predict thermochemical properties and geometries.

#5

Títol: “The calculation of electron localization and delocalization indices at the Hartree-Fock, density functional and post-Hartree-Fock levels of theory”

Autors: **Jordi Poater**, Miquel Solà, Miquel Duran i Xavier Fradera

Referència: Theoretical Chemistry Accounts **2002**, *107*, 362-371.

Abstract: Localization, $\lambda(A)$, and delocalization indices, $\delta(A,B)$, as defined in the Atoms in Molecules theory, are a convenient tool for the analysis of molecular electronic structure from an electron-pair perspective. These indices can be calculated at any level of theory, provided that first- and second-order electron densities are available. In particular, calculations at the Hartree-Fock (HF) and Configuration Interaction (CI) levels have been previously reported for many molecules. However, $\lambda(A)$ and $\delta(A,B)$ cannot be calculated exactly in the framework of Kohn-Sham Density Functional Theory (KS-DFT), where the electron-pair density is not defined. As a practical workaround, one can derive a HF-like electron-pair density from the KS orbitals and calculate approximate localization and delocalization indices at the DFT level. Recently, several calculations using this approach have been reported. Here we present HF, CI, and approximate DFT calculations of $\lambda(A)$ and $\delta(A,B)$ values for a number of molecules. Furthermore, we perform also approximate CI calculations using the HF formalism to obtain the electron-pair density. In general, the approximate DFT and CI results are closer to the HF results than to the CI ones. Indeed, the approximate calculations take into account Coulomb electron correlation effects on the first-order electron density but not on the electron-pair density. In summary, approximate DFT and CI localization and delocalization indices are easy to calculate and can be useful in the analysis of molecular electronic structure. However, one should take into account that this approximation increases systematically the delocalization between covalently bonded atoms, with respect to the exact CI results.

#6

Títol: “Electron-pairing analysis from localization and delocalization indices in the framework of the atoms-in-molecules theory”

Autors: Xavier Fradera, **Jordi Poater**, Sílvia Simon, Miquel Duran i Miquel Solà

Referència: Theoretical Chemistry Accounts **2002**, *108*, 214-224.

Abstract: This paper presents an overview of recent advances on the study of electron pairing through the use of localization and delocalization indices obtained from double integration over atomic basins of the exchange-correlation density in the framework of the Atoms in Molecules (AIM) theory. These localization and delocalization indices describe the intra- and interatomic distribution of the electron pairs in a molecule. The main results of the application of these second-order indices to the analysis of molecular structure and chemical reactivity are briefly reviewed. It is shown that localization and delocalization indices represent a powerful tool to describe the electron-pair structure of molecules that, in turn, provides a deeper insight into relevant chemical phenomena such as electron correlation effects and the formation of localized α,β electron pairs.

#7

Títol: “Bielectronic densities: Analysis and applications in molecular structure and chemical reactivity”

Autors: **Jordi Poater**, Miquel Solà, Miquel Duran, Juvencio Robles i Xavier Fradera

Referència: “Reviews of modern quantum chemistry. A celebration of the contributions of Robert G. Parr”, editat per K. D. Sen, World Scientific, Singapur, **2002**, pp. 831-870.

Abstract: Electron-pair properties are important in modern electronic structure theory because of the problem of electron correlation. These electron-pair properties are based on the spinless two-electron density that it is a function of six variables and hence difficult to study in detail. For this reason, the spinless two-electron density has been simplified into functions which depend on less coordinates, the so-called contracted functions, which are easier to visualize and analyze. The most significant contracted functions are the intracule and extracule densities, the Fermi holes, and the on-top pair density. In addition, from the Fermi hole it is possible to define second-order indices related to the Atoms in Molecules theory. In the present study, the intracule and extracule densities have been applied to study the electron-pair properties of hydrogen peroxide. Moreover, an analysis of a series of diatomic molecules and a tautomeric equilibrium is carried out by means of the Atoms in Molecules theory. From this study, it is seen how contracted two-electron densities and second-order indices are useful for understanding chemical structure and reactivity. In particular, the accurate description of the molecular structure and electronic redistribution that take place during chemical reactions appear to be one of their most interesting applications.

#8

Títol: “The local aromaticities in buckybowls. From planar polycyclic aromatic hydrocarbons to C₆₀”

Autors: **Jordi Poater**, Xavier Fradera, Miquel Duran i Miquel Solà

Referència: “Fullerenes: The exciting world of nanocages and nanotubes”, editat per P. V. Kamat, K. M. Kadish i D. Guldi, The Electrochemical Society Inc., Pennington, Vol. 12, **2002**, pp. 707-719.

Abstract: The local aromaticities in a series of planar and bowl-shaped polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and buckminsterfullerene have been studied by means of *ab initio* methods. NICS, HOMA, and delocalization indices have been used to quantify the local aromaticity in six-membered rings. The series of PAHs selected includes C₆H₆, C₁₀H₈, C₁₄H₈, C₂₀H₁₀, C₂₆H₁₂, and C₃₀H₁₂, with C₆₀ taken as the fullerene reference. Changes in the local aromaticity of the six-membered rings when going from benzene to C₆₀ are discussed.

#9

Títol: “The delocalization index as an electronic aromaticity criterion: Application to a series of planar polycyclic aromatic hydrocarbons”

Autors: **Jordi Poater**, Xavier Fradera, Miquel Duran i Miquel Solà

Referència: Chemistry European Journal **2003**, 9, 400-406.

Abstract: In this work, a new local aromaticity measure defined as the mean of Bader’s electron delocalization index (DI) of *para*-related carbon atoms in six-membered rings is introduced. This new electronic criterion of aromaticity is founded on the fact that aromaticity is related to the cyclic delocalized distribution of π electrons. We have found that this DI and the harmonic oscillator model of aromaticity (HOMA) index are strongly correlated for a series of six-membered rings in eleven planar polycyclic aromatic hydrocarbons. The correlation between the DI and the nucleus independent chemical shift (NICS) values is less remarkable, although in general six-membered rings with larger DI values have also more negative NICS indices. We have shown that, with some modifications, this index can also be applied to study the aromaticity in five-membered rings.

#10

Títol: “An insight into the local aromaticities of polycyclic aromatic hydrocarbons and fullerenes”

Autors: **Jordi Poater**, Xavier Fradera, Miquel Duran i Miquel Solà

Referència: Chemistry European Journal **2003**, acceptat.

Abstract: In this work, we quantify the local aromaticity of six-membered rings in a series of planar and bowl-shaped polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and fullerenes. The evaluation of local aromaticity has been carried out using structural (HOMA) and magnetic (NICS) based measures, as well as a new electronic-based indicator of aromaticity, the *para* delocalization index (PDI), which is defined as the average of all Bader delocalization indices between *para*-related carbons in six-membered rings. The series of PAHs selected includes C₁₀H₈, C₁₂H₈, C₁₄H₈, C₂₀H₁₀, C₂₆H₁₂, and C₃₀H₁₂, with benzene and C₆₀ taken as references. The change in the local aromaticity of the six-membered rings when going from benzene to C₆₀ is analyzed. Finally, we also compare the aromaticity of C₆₀ with that of C₇₀, open [5,6]- and closed [6,6]-C₆₀NH systems, and C₆₀F₁₈.

#11

Títol: “On the electron-pair nature of the hydrogen bond in the framework of the atoms in molecules theory”

Autors: **Jordi Poater**, Xavier Fradera, Miquel Solà, Miquel Duran i Sílvia Simon

Referència: Chemical Physics Letters **2003**, 369, 248-255.

Abstract: Delocalization indices, as defined in the Atoms in Molecules Theory, have been calculated between hydrogen-bonded atoms in 20 molecular complexes that are formed between several H-donor and acceptor molecules. In general, the delocalization index associated to an intermolecular hydrogen bond depends on the interaction energy of the complex, but also on the nature of the H-donor and acceptor atoms. The intermolecular delocalization index appears to be strongly correlated to the orbital interaction energy term as obtained from an energy decomposition scheme based on conceptual Kohn-Sham theory. Both the Atoms in Molecules theory and the energy decomposition analysis allow for a characterization of the hydrogen bonds in these complexes. In general, both kinds of analysis reveal that hydrogen bonding in these systems is not an essentially electrostatic interaction.

#12

Títol: “Nuclear magnetic resonance (NMR) chemical shifts with the statistical average of orbital-dependent model potentials (SAOP) in Kohn-Sham DFT”

Autors: **Jordi Poater**, Erik van Lenthe i Evert Jan Baerends

Referència: Journal of Chemical Physics **2003**, acceptat.

Abstract: In this paper, an orbital-dependent Kohn-Sham exchange-correlation potential, the so-called statistical average of (model) orbital potentials (SAOP), is applied to the calculation of NMR chemical shifts of a series of simple molecules containing H, C, N, O and F. It is shown that the use of the SAOP potential leads to isotropic chemical shifts which are substantially improved over both local (VWN) and gradient-corrected (BP86) functionals, especially for nitrogen and oxygen atoms. This improvement in NMR calculations by SAOP can be attributed to the increase in the HOMO-LUMO gap, thus correcting the excessively large paramagnetic contributions, which have been identified to give deficient chemical shifts with LDA and GGA functionals. This is in keeping with the improvement of SAOP for response properties in general and for excitation energies in particular. The SAOP results are comparable in accuracy to those previously reported with self-interaction corrected functionals by Patchovskii et al., but still inferior to those obtained with accurate Kohn-Sham potentials by Wilson and Tozer. However, the SAOP calculations are computationally expedient and routinely applicable to all systems, requiring virtually the same computational effort as LDA and GGA calculations.

#13

Títol: “Molecular structure and bond characterization of the Fischer-type chromium-carbene complexes $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{X})\text{R}$ ($\text{X} = \text{H}, \text{OH}, \text{OCH}_3, \text{NH}_2, \text{NHCH}_3$ and $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{CH}=\text{CH}_2, \text{Ph}, \text{C}\equiv\text{CH}$). II. Electron pairing analysis”

Autors: **Jordi Poater**, Montserrat Cases, Xavier Fradera, Miquel Duran i Miquel Solà

Referència: Organometallics **2003**, enviat.

Abstract: The electron-pair density distributions of a series of 25 Fischer carbene complexes of the type $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{X})\text{R}$ ($\text{X} = \text{H}, \text{OH}, \text{OCH}_3, \text{NH}_2, \text{NHCH}_3$ and $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{CH}=\text{CH}_2, \text{Ph}, \text{C}\equiv\text{CH}$) are analyzed using the Atoms in Molecules theory. Localization and delocalization indices are used to characterize the electron pairing taking place in the $\text{Cr}=\text{C}-\text{X}$ moiety in these complexes. Electron delocalization between the Cr and C atoms and between the C atom and the X group are related to the π -donor strength of the X group and the degree of back-donation between the chromium pentacarbonyl and the carbene fragments. The results obtained with the Atoms in Molecules theory complement those obtained in a previous study by means of energy and charge decomposition analyses. Electron delocalization between the Cr atom and the X group, which is relatively weak, is consistent with the hypothesis of a 3-center 4-electron bonding interaction in the $\text{Cr}=\text{C}-\text{X}$ group of atoms. Except for $\text{X} = \text{H}$, $\delta(\text{Cr},\text{X})$ increases with the decrease of the π -donor character of the X group.

#14

Títol: “Study of the overall electronic delocalization in the buckminsterfullerene C_{60} by means of electron pairing analysis”

Autors: **Jordi Poater**, Xavier Fradera, Miquel Duran i Miquel Solà

Referència: **2003**, en preparació.

#15

Títol: “A deeper insight into the multidimensional character of aromaticity”

Autors: **Jordi Poater**, Xavier Fradera, Miquel Duran i Miquel Solà

Referència: **2003**, en preparació.

Capítol 14

Agraïments

Capítol 14

Agraïments

Em trobo a les darreres pàgines d'aquesta tesi doctoral. Per tant, primer de tot he d'agrair a tots aquells que heu aguantat llegir-la fins a aquest punt, perquè té mèrit. Per això entenc perfectament a tota aquella gent que quan se'ls posa una tesi a les mans, la primera cosa que fan és buscar l'apartat d'Agraïments, potser per la curiositat de saber si l'autor s'ha oblidat de mencionar-lo/la (aquell sentiment d'egocentrisme); o potser perquè acostuma a ser l'apartat que es llegeix de forma més amena, sense entrar en tota una sèrie de tecnicismes, incompresos per la majoria dels mortals. Continuant amb això, si se m'acudís fer una altra tesi, cosa poc probable, intentaria fer comprensible tot allò que m'he dedicat a fer durant aquests darrers anys de la meua vida, evitant que la gent em miri com a un ésser d'un altre planeta cada vegada que els parlo de "química teòrica i computacional".

En primer lloc he d'agrair especialment al Dr. Miquel Solà, que va ser qui em va començar a seduir amb tot això de la Química Física quan jo només era un estudiant de primer de Química. Però no va ser fins al darrer curs que em va acabar de convèncer que la meua vocació per la química estava estretament lligada amb la Física i els ordinadors, ben lluny dels laboratoris, i així va ser quan vaig entrar a col·laborar amb l'Institut de Química Computacional sota la seva supervisió, lloc que no he deixat fins al dia d'avui. Miquel, gràcies tant des d'un punt de vista acadèmic com personal, perquè

avui puc optar al grau de doctor en Química, títol amb el qual tant temps he estat somniant.

Seguint amb la supervisió de la tesi, en aquest punt també he d'agrair al Prof. Miquel Duran, l'altre co-director de la meua tesi, que tot i la seva dedicació "estressant" en el camp de la política universitària, sempre ha trobat moments per suggerir-me noves idees, o per millorar l'anglès de les meves publicacions abans d'optar a ser publicades. Alhora li he d'agrair ser el precursor de les famoses "cutxipandes" i poder-ne formar part, sense oblidar el finançament que m'ha permès aportar el meu granet de ciència en diversos esdeveniments internacionals (tot combinat amb una mica de turisme).

No puc tancar l'apartat de la supervisió sense agrair al Dr. Xavier Fradera permetre'm continuar amb la temàtica de la seva tesi doctoral, i ensenyar-me-la pas a pas. Infinita ha estat la teua paciència en les repetides vegades que he hagut d'acudir a tu per resoldre'm el munt de problemes que m'han anat sorgint. Reconec la meua mancança en el camp de la programació, potser per falta de motivació, tot i que gràcies a tu ara la sento una mica més a prop. Però sobretot t'he d'agrair la teua ajuda en el moment d'escriure bona part dels articles que formen part d'aquesta tesi, i elucidar tot allò referent a la teoria "Atoms in Molecules".

Deixant a banda la part acadèmica, ara em toca agrair a tots aquells membres de l'IQC, passats i presents, amb els quals he compartit un munt de coses durant aquest temps. Realment, el bon ambient que se sent a l'IQC fa que ningú se senti sol en cap moment (ni tan sols durant els caps de setmana o vacances), ajudant, sense cap mena de dubte, a no fer de la feina un càstig. Primer de tot, gràcies als companys de despatx, sinó amics, que m'han hagut d'aguantar en el dia a dia: Xavier, Josep M^a, Marta, Pedro, Montse, Miquel, Josep, David, Albert i Eduard. Aquest agraïment l'he de fer extensiu als "matxaques" del grup B (carinyosament parlant): Xavier (Giro), Ana, Lluís, Albert, David, Julián, Joaquim i Joan Manel. Tampoc em puc oblidar dels tres doctors que em varen acollir quan vaig començar a fer els primers passos a l'IQC: Sílvia, Emili i Pep; ni del primer Ramon y Cajal de l'Institut: Lluís; ni d'en Joan. Sempre m'han aconsellat portar-me bé amb les secretaries, així doncs, gràcies Pilar i Carme. I he d'acabar aquest apartat agraïnt al director de l'IQC durant aquests anys, el Prof. Ramon Carbó-Dorca.

Sincerament he de dir que m'he sentit en família durant aquests anys i, tot i que d'aquí poc faré la petició amistosa de divorci, desitjaria un dia que la "família IQC" em tornés a acollir, perquè enlloc com a casa..., però no sóc jo, sinó el temps qui s'encarregarà de decidir-ho.

Sense cap mena de dubte, tampoc estaria aquí sense el suport constant de la meva família, amb qui més he compartit les il·lusions i les angoixes de tots aquests anys, tot i que tampoc mai han acabat d'entendre ben bé què feia tot el dia davant d'un ordinador. Sobretot he d'agrair a la meva mare, qui sempre m'ha donat una empenta i ànims per tal que arribés el dia d'avui i obtenir aquestes dues lletres. Alhora he d'agrair la companyia del dia a dia de l'Albert, qui inconscientment se li va donar per seguir els meus passos dins el món de la química.

I l'últim agraïment, no per això menys important, sinó perquè m'agrada sempre guardar el més dolç per les postres, l'he de dedicar a la Carolina. Ets la responsable de molta de la il·lusió dipositada en aquest treball, donant-me les ganes per donar el millor de mi mateix en el dia a dia gràcies a les teves paraules que sempre m'arriben molt endins, combinades amb un toc de somriure. Podria continuar de forma infinita donant-te les gràcies, però ja ho faré en persona, cada dia.

Una abraçada a tothom,

Jordi Poater i Teixidor
