

## $C_{6-n}B_nH_6^{(2-n)}$ i $C_{10-n}B_nH_8^{(4-n)}$ : estudi estructural

---

Estudiant: Marc Oriol Coronado

Grau en Química

Correu electrònic: markoriolcoronado@gmail.com

Tutora: Dra. Sílvia Simon i Rabasseda

Institució: Institut de Química Computacional i Catàlisi, Universitat de Girona

Vistiplau tutor:

Nom del tutor:

Empresa / institució:

Correu electrònic:

# Índex

Resum (Català).....	3
Resumen (Castellano).....	4
Abstract (English).....	5
Introducció.....	6
Aims (English) .....	9
Metodologia .....	10
El mètode computacional .....	10
La recol·lecció de dades i millora progressiva en la seva obtenció.....	10
Resultats i discussió.....	13
$C_{6-n}B_nH_6^{(2-n)}$ .....	13
$C_5BH_6^+$ .....	14
$C_4B_2H_6$ .....	14
$C_3B_3H_6^{1-}$ .....	15
$C_2B_4H_6^{2-}$ .....	15
$CB_5H_6^{3-}$ .....	16
$C_{10-n}B_nH_8^{(4-n)}$ .....	17
$C_9BH_8^{3+}$ .....	19
$C_8B_2H_8^{2+}$ .....	20
$C_7B_3H_8^+$ .....	21
$C_6B_4H_8$ .....	21
$C_5B_5H_8^{1-}$ .....	22
$C_4B_6H_8^{2-}$ .....	23
$C_3B_7H_8^{3-}$ .....	23
$C_2B_8H_8^{4-}$ .....	25
$CB_9H_8^{5-}$ .....	25
Taules de resultats $C_{10-n}B_nH_8^{(4-n)}$ .....	27
Taula de resultats $C_{6-n}B_nH_6^{(2-n)}$ .....	30
Conclusions (English) .....	31
Bibliografia.....	32

## Resum (Català)

Al llarg d'aquest treball s'ha realitzat un estudi computacional a nivell estructural dels sistemes  $C_{6-n}B_nH_6^{(2-n)}$  i  $C_{10-n}B_nH_8^{(4-n)}$ . L'objectiu d'aquest estudi és conèixer millor els compostos que presenten un o més carbonis hexacoordinats mitjançant la comparació de les posicions que ocupa preferentment el bor en els isòmers estructurals corresponents. Es parteix de la base de que els compostos amb carboni hipercoordinat són possibles perquè la ionització de certs sistemes carbonats provoca que els seus carbonis adoptin la configuració electrònica del bor i reproduïxin geometries que generalment estan prohibides per als compostos orgànics. Per aquesta raó es va plantejar la qüestió de si en un sistema amb una o més posicions hexacoordinades, format per àtoms de carboni, bor i hidrogen, els isòmers on el bor ocupa les posicions hipercoordinades demostrarien ser més estables que els altres.

Fent ús de les eines computacionals, es van optimitzar tots els possibles isòmers de cada possible número d'àtoms de bor "n" que poden presentar aquests complexos. A mesura que es realitzaven els càlculs, s'observaven els isòmers un per un i es recol·lectaven les energies d'aquells que conservaven la geometria i no presentaven freqüències negatives. Després, es comparaven aquestes energies per cada sèrie d'isòmers amb el mateix número de carbonis substituïts i es procedia a identificar-ne patrons de comportament.

Els resultats van demostrar que per al sistema  $C_{6-n}B_nH_6^{(2-n)}$  és molt més favorable que el bor ocupi la posició superior de la piràmide pentagonal i, a més, que quan presenta més d'un àtom de bor a la seva base aquests ho facin de forma no consecutiva, amb almenys un carboni entre bors. Per al sistema  $C_{10-n}B_nH_8^{(4-n)}$  els resultats mostraven també un augment de l'estabilitat al ocupar les dues posicions hexacoordinades. També s'observava que els isòmers més estables eren els que mostraven una perfecta simetria, pel que fa el nombre de bors a cada anell, i el màxim nombre de bors no consecutius en els dos cicles fusionats. Quan "n" és senar i no és possible conservar una total simetria, l'estabilitat dels isòmers depenia, a més dels patrons anteriors, de que el número d'àtoms de cada tipus per cicle fos igual o el més pròxim possible. Quan  $n=1$  i no era possible ocupar les dues posicions hexacoordinades simultàniament, el bor es situava en una posició compartida pels dos anells, accentuant la importància de l'últim factor d'estabilitat comentat.

## Resumen (Castellano)

A lo largo de este trabajo se ha realizado un estudio computacional a nivel estructural de los sistemas  $C_{6-n}B_nH_6^{(2-n)}$  y  $C_{10-n}B_nH_8^{(4-n)}$ . El objetivo de este estudio es conocer mejor los compuestos que presentan uno o más carbonos hexacoordinados mediante la comparación de las posiciones que ocupa el boro en los isómeros estructurales correspondientes. Se parte de la base de que los compuestos con carbono hipercoordinado son posibles porque la ionización de ciertos sistemas carbonados provoca que sus carbonos adopten la configuración electrónica del boro i reproduzcan geometrías que generalmente están prohibidas para los compuestos orgánicos. Por esta razón se planteó la cuestión de si en un sistema con una o más posiciones hexacoordinadas, formada por átomos de carbono, boro e hidrógeno, los isómeros dónde el boro ocupa las posiciones hipercoordinadas demostrarían ser más estables que las demás.

Haciendo uso de las herramientas computacionales, se optimizaron todos los posibles isómeros de cada número de átomos de boro "n" que pueden presentar estos complejos. A medida que se realizaban los cálculos, se observaban los isómeros uno por uno i se recolectaban las energías de aquellos que conservaban la geometría sin presentar frecuencias negativas. Después, se comparaban estas energías para cada serie de isómeros con el mismo número de carbonos sustituidos i se procedía a identificar sus patrones de comportamiento.

Los resultados demostraron que para el sistema  $C_{6-n}B_nH_6^{(2-n)}$  es más favorable que el boro ocupe la posición superior de la pirámide pentagonal y, además, que cuando presente más de un átomo de boro en su base lo haga de forma no consecutiva, con al menos un carbono entre ellos. Para el sistema  $C_{10-n}B_nH_8^{(4-n)}$  los resultados mostraron también el aumento de la estabilidad al ocupar las dos posiciones hexacoordinadas. También se observaba que los isómeros más estables eran los que mostraban una perfecta simetría, por lo que al número de boros por anillo se refiere, i el máximo número de boros no consecutivos en sus dos ciclos fusionados. Cuando "n" es impar y no es posible conservar una total simetría, la estabilidad dependía, además de los patrones anteriores, de que el número de átomos del mismo tipo por ciclo fuera igual o lo más cercano posible. Cuando  $n=1$  y no es posible ocupar las dos posiciones hipercoordinadas simultáneamente, el boro se sitúa en una posición compartida por ambos anillos, acentuando la importancia del último factor comentado.

## Abstract (English)

This work is based on a computational study at structural level of the systems  $C_{6-n}B_nH_6^{(2-n)}$  and  $C_{10-n}B_nH_8^{(4-n)}$ . The aim of this study is to know better the compounds that contain one or more hexacoordinated carbon atoms through the comparison of the positions boron atoms occupy on the more corresponding structural. We begin from the hypothesis that hypercoordinated carbon compounds are possible because the ionization of some organic systems make these carbon atoms adopt the electronic configuration of boron and make them show geometries that are forbidden for the organic compounds. For this reason, a question was made. In a system with one or more hexacoordinated positions, composed for carbon, boron and hydrogen, are the isomers with boron occupying hypercoordinated positions show more stability that the other ones?

Using computational tools, it was optimized every possible isomer for every number of boron atoms "n" that these complexes can show. During the data recollection, the isomers were observed one by one and the energies of those conserving the geometry without showing any negative frequencies were written down. Then, the energies were compared for every sequence of isomers with the same amount of substituted carbon atoms and the behaviour patterns were identified.

The results show that for the system  $C_{6-n}B_nH_6^{(2-n)}$  it's more suitable when the boron atoms occupy the top position of the pentagonal-pyramid and, also, when there is a more than a single boron atom on the base and they are distributed in a non-consecutive form, with at least a carbon atom between them. For the system  $C_{10-n}B_nH_8^{(4-n)}$  have shown more stability too when boron occupies both hexacoordinated positions. In addition, it is observed that the more stable isomers are the ones that show a perfect symmetry, referring to the number of boron atoms per ring, and the maximum number of non-consecutive boron atoms on the two fused cycles. When "n" is odd and a total symmetry is not possible, the stability depends of the patterns told before and that the number of atoms of each type per cycle remains the same or as close as possible. When  $n=1$ , and it's not possible for boron to occupy both hypercoordinated positions simultaneously, the boron atom it's located in a position shared by the two organic rings, giving more importance at the last pattern explained.

## Introducció

La química del carboni és àmpliament estudiada, fins al punt de ser una branca molt important de la química en general. Una de les seves característiques més coneguda a nivell mundial, tant per experts de la matèria com per no iniciats, és la seva capacitat de formar quatre enllaços, adoptant una geometria tetraèdrica quan aquests enllaços són senzills.

Gran part de la química orgànica està basada en aquest concepte, per això el món es va sorprendre quan, tal i com és explicat a l'introducció de l'article "The Pentagonal-Pyramidal Hexamethylbenzene Dication: Many Shades of Coordination Chemistry at Carbon", [Error! No se encuentra el origen de la referencia.] al 1973 es va proposar una estructura cristal·lina que contenia un carboni coordinat a sis àtoms. Era el dicatió de l'hexametilbenzè en forma de piràmide pentagonal,  $C_6(CH_3)_6^{2+}$ , proposada per Hogeveen i Kwant. [Error! No se encuentra el origen de la referencia.] Va ser confirmada recentment, al 2017, per Malischewski i Seppelt. [2]

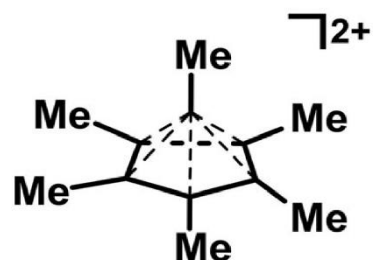
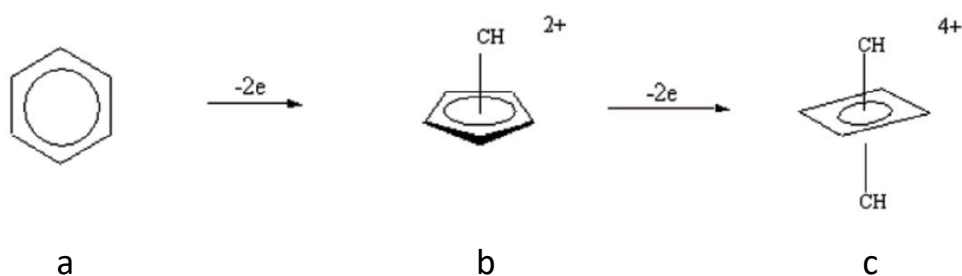


Figura 1. Descripció estructural del dicatió hexametilbenzè,  $C_6(CH_3)_6^{2+}$ . [Error! No se encuentra el origen de la referencia.]

El descobriment d'aquest tipus de compostos va despertar l'atenció de molts científics i grups de recerca i existeixen moltes publicacions parlant de la naturalesa d'aquest àtom de carboni central amb sis enllaços. Algunes d'aquestes publicacions [Error! No se encuentra el origen de la referencia.] parlen de les analogies existents entre el carboni i el bor i han fet referència a la relació d'aquest carboni hexacoordinat i la capacitat del bor de formar de tres a set enllaços fàcilment, sent capaç de reproduir aquest tipus de geometries.

Per a que la geometria hexacoordinada del carboni sigui possible, és necessari que l'estructura perdi dos electrons per cada carboni hexacoordinat. D'aquesta manera, si un benzè perd dos electrons, convertint-se en el dicatió del benzè, un dels àtoms de carboni pot sortir del pla i es forma una piràmide pentagonal. Si el benzè perd quatre electrons, sent un tetracatió, és possible que dos carbonis surtin del pla i es col·loquin un a sobre i l'altre sota el pla, formant un octaedre. La substitució dels carbonis d'aquestes estructures per bor comporta la disminució d'una càrrega positiva a la càrrega total de la molècula per cada carboni substituït, per tant s'afegeix un electró més per a que siguin estables. Amb altres paraules, un suposat anió  $B_6H_6^{4-}$ , en forma de piràmide pentagonal, pot substituir un bor de la seva estructura per carboni i la càrrega formal ha d'augmentar una unitat si es desitja que es conservi la geometria. El carboni té sis protons i sis electrons i el bor cinc de cada, per tant, si un carboni perd un electró ja posseeix la mateixa configuració electrònica que el bor ( $1s^2, 2s^2, p^1$ ), però amb una càrrega positiva.



**Figura 2.** Quan el benzè (a) perd dos electrons pot presentar una geometria de piràmide pentagonal (b). Quan perd dos electrons més li és possible adquirir la geometria d'un octaedre, com fa el bor. [Error! No se encuentra el origen de la referencia.]

Quan és substituït un bor per aquest carboni a l'estructura, aquesta guanyarà aquesta càrrega. Donada aquesta relació, es dedueix que el carboni necessita adoptar la configuració electrònica del bor per poder hexacoordinar-se. El dicatió  $C_6H_6^{2+}$  és resultat de que els carbonis prenguin la configuració electrònica del bor i presentin la geometria de  $B_6H_6^{4-}$  (Figura 2).

Aquest raonament inclou tota la seqüència de complexos  $C_{6-n}B_nH_6^{(2-n)}$ . També ha fet plantejar-se la possibilitat de que l'estabilitat dels isòmers estructurals d'aquests sistemes de complexos presenti algun patró identificable, donat que la geometria que adopta el carboni hexacoordinat, tot i que presenti la mateixa configuració electrònica que el bor, no és la que mostra de forma usual a la natura en condicions normals, almenys en la immensa majoria dels casos. Per aquesta raó, s'espera que quan hi hagi bors a l'estructura, aquests ocupin favorablement les posicions que el carboni normalment no ocuparia per la geometria que ha d'adquirir al fer-ho.



## Aims

The main aim of this degree final project is to carry out a structural research of the complexes  $C_{6-n}B_nH_6^{(2-n)}$  and  $C_{10-n}B_nH_8^{(4-n)}$ , which include atoms on hexacoordinated positions. When  $n=0$ , the atom that coordinates with six another atoms simultaneously is carbon, which is supposed to bond with a maximum of another four atoms and to show a tetrahedral geometry when these bonds are simple. In presence of boron, the isomers of these molecular structures can be more or less stable depending on the location of boron atoms. So, the aim is:

- To design and perform the optimization of the molecular structures of every possible isomer that may show up in the complexes  $C_{6-n}B_nH_6^{(2-n)}$  and  $C_{10-n}B_nH_8^{(4-n)}$ .
- To observe the more stable isomers for every substituted carbon number of both complexes and to check the existence of behaviour patterns between the positions taken by boron and the stability of isomers in a every number of boron atoms sequence.
- To analyse the isomers of every number of boron sequence and the patterns that may have appeared to check if that patterns are fulfilled in every sequence of the same complex.
- To compare the isomers for each number of boron atoms and the patterns that could have been identified to check if they show the same behaviour case by case.
- To compare the patterns obtained between the complexes  $C_{6-n}B_nH_6^{(2-n)}$  and  $C_{10-n}B_nH_8^{(4-n)}$  to check if there is a genuine relation between them and the behaviour of this kind of complexes.

## Metodologia

Per realitzar un estudi estructural dels isòmers que conformen C<sub>6-n</sub>B<sub>n</sub>H<sub>6</sub><sup>(2-n)</sup> i C<sub>10-n</sub>B<sub>n</sub>H<sub>8</sub><sup>(4-n)</sup> han estat necessàries la planificació i aplicació d'un mètode que permeti el disseny, l'optimització i la recol·lecció de dades de manera eficient. Els resultats obtinguts i la seva veracitat depenien de correcta realització d'aquest mètode.

## El mètode computacional

Primer, un cop identificat el sistema d'estudi i abans de començar els càlculs computacionals, és necessari fer algunes proves per comprovar que els càlcul serà satisfactori, donada la possibilitat que les característiques de les molècules a optimitzar provoquessin un error de càlcul i no es completessin. Per tant cal escollir un mètode, conjunt de bases i extensions adients pel tipus d'estructures estudiades.

Es va tractar d'optimitzar alguns isòmers dels complex C<sub>6-n</sub>B<sub>n</sub>H<sub>6</sub><sup>4+</sup>, que no ha estat inclòs en aquest estudi, amb la combinació de mètode i conjunt de bases B3LYP<sup>[5]</sup> i 6-311++G(d,p)<sup>[6]</sup> respectivament, però el càlcul era llarg i en moltes ocasions no conservava la geometria desitjada o directament no finalitzava el càlcul. Es va afegir la extensió "calcall", que permetia el càlcul de la Hessiana o matriu de derivades segones de manera exacta, per si el problema provenia de no afinar prou el càlcul, però les optimitzacions van augmentar el temps en ser completades i presentaven el mateix desenvolupament. Finalment es va provar la combinació B3LYP<sup>[5]</sup> i def2tzvp<sup>[iError! No se encuentra el origen de la referencia.]</sup> amb el complex de prova i els objectes d'estudi eren completats en menys temps i satisfactòriament.

Les comandes per a cada optimització van ser:

```
#B3LYP/def2tzvp ginput pop=full opt freq
```

Aquestes permeten la optimització de l'estructura de la molècula i obtenir informació de l'energia, els orbitals i les freqüències que presenta cada possible isòmer.

Els càlculs van ser realitzats amb *Gaussian09*<sup>[iError! No se encuentra el origen de la referencia.]</sup> i el disseny d'isòmers i visualització de resultats amb *Chemcraft*.<sup>[iError! No se encuentra el origen de la referencia.]</sup> Tots els càlculs es van realitzar en singlet i la seva respectiva càrrega.

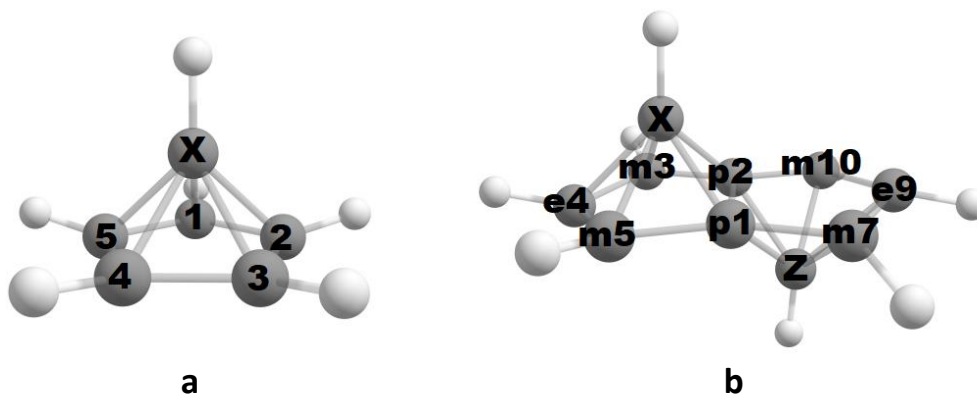
## La recol·lecció de dades i millora progressiva en la seva obtenció

Un cop es comencen a fer optimitzacions, i donada la quantitat de dades a obtenir, cal plantejar una forma eficient d'ordenar i identificar aquestes dades per treballar d'una forma més còmode. El primer pas per realitzar una optimització és definir les coordenades de cada àtom amb el programa *Chemcraft*.<sup>[iError! No se encuentra el origen de la referencia.]</sup>

Al principi, un cop optimitzada l'estructura amb només carbonis, que serveix com a base, durant aquest estudi es procedeix a canviar un d'aquests àtoms de carboni per bor en la situació desitjada, o en molts casos, substituir un bor per carboni per col·locar aquell bor a una altra posició. Després es recullen les coordenades i s'introdueixen al full de càlcul que s'envia al clúster per ser realitzat. Aquest procés pot ser tediós quan el número d'isòmers a calcular és molt gran.

A arrel d'això, es va decidir dissenyar els isòmers directament al fitxer input d'entrada del *Gaussian09*.<sup>[Error! No se encuentra el origen de la referencia.]</sup> Per fer-ho, es va agafar com a referència una de les estructures ja optimitzades i observant les coordenades de cada àtom i els eixos que proporciona el programa *Chemcraft*.<sup>[Error! No se encuentra el origen de la referencia.]</sup>, es va poder identificar en quin ordre es col·locaven les posicions a les coordenades. Aquestes coordenades estan constituïdes per un llistat les files del qual comencen amb el nombre atòmic de l'àtom i tres números que representen la posició en cada eix de l'espai en les tres dimensions. Tenint en compte que només era necessària la substitució de carboni per bor i a la inversa, es va assignar un número del 1 al 10 a les coordenades que representaven els àtoms a substituir en el cas de  $C_{10-n}B_nH_8^{(4-n)}$ . Per l'estructura de  $C_{6-n}B_nH_6^{(2-n)}$  es va assignar directament la nomenclatura "x" per a la posició hexacoordinada i 1, 2, 3, 4 i 5 a les posicions de la base (veure Figura X). A partir d'aquest procediment és possible generar les noves coordenades només canviant un 6 per un 5 (els números atòmics) o viceversa, per generar l'isòmer amb la configuració i número de carbonis substituïts que es desitgi, a més d'assignar la càrrega correcta en la que aquest ió és possible i un nom o codi per l'arxiu d'entrada i de sortida que en permeti la correcta identificació un cop completat.

Per als complexos  $C_{10-n}B_nH_8^{(4-n)}$ , la seva estructura és prou complicada com per dificultar-ne la identificació si els noms dels arxius de sortida estan constituïts només per números. Per això, se li va assignar una nomenclatura especial, que definia millor cada isòmer i permetia la seva identificació casi a simple vista (veure Figura X). Els àtoms en les posicions hexacoordinades es van definir com a "x" i "z", sense cap número adjunt per simplificar (tot i així es coneixia la seva posició a la llista de coordenades, sent "x" la número sis i "z" la número vuit de la llista). Les posicions dels extrems esquerre i dret es van identificar com "e4" i "9" respectivament, amb el número fent referència a la seva posició a les coordenades. Les posicions centrals, que són els vèrtex que formen part dels dos cicles simultàniament, es van anomenar "p1" i "p2", també a conseqüència del seu ordre a la llista anteriorment citada. Per últim, a les posicions restants se les va anomenar "m3", "m5", "m7" i "m10". Quan més de una posició del mateix tipus, en els casos de "p" i "e", són ocupades per bors, la nomenclatura de l'isòmer és abreviada a "pp" i "ee" respectivament. Quan hi ha més d'una posició "m" ocupada per bor, la nomenclatura de l'isòmer està formada per la lletra "m" i els números d'aquestes unitats sense espais, ja que són fàcilment diferenciables i s'evita escriure "m" varies vegades, reduint la llargada del nom. Per exemple, "m310" o "m357". Quan l'estructura presenta varies posicions de diferent tipus ocupades per bor, el codi de l'isòmer conté totes les nomenclatures que s'han explicat juntes, sense espais. Per últim, al començament del codi s'escriu "b" i el número de carbonis substituïts per bors, per diferenciar fàcilment cada cas. Els àtoms d'hidrogen dels complexos no han sigut objecte d'estudi i no són substituïts, pel que no se'n fa referència.



**Figura 3.** Representació gràfica de les nomenclatures escollides per definir els isòmers dels sistemes C<sub>6-n</sub>B<sub>n</sub>H<sub>6</sub><sup>(2-n)</sup> (a) i C<sub>10-n</sub>B<sub>n</sub>H<sub>8</sub><sup>(4-n)</sup> (b).

Un cop definides les nomenclatures de cada cas és més fàcil recollir i estudiar les dades obtingudes.

Quan una optimització acaba, l'arxiu és obert al programa *Chemcraft*<sup>[9]</sup> on es comprova visualment que s'hagi conservat la geometria. Seguidament es comprova que la optimització hagi arribat a un mínim i que convergeixi. Després, abans d'apuntar l'energia, es comprova que l'isòmer no presenti freqüències negatives. Si es compleixen aquests requisits s'agafa l'energia del mínim de la PES (Superfície d'Energia Potencial) i s'agrega en una taula d'Excel. Un cop reunides les energies de tots els isòmers per a un número específic de carbonis substituïts, en aquell grup de complexes, s'ordenen de menor a major energia (de major a menor estabilitat) i es fa servir l'energia en kcal/mol del més estable per realitzar un segon càlcul: la distància energètica de cada isòmer al més estable de la sèrie. Només es compara entre isòmers amb la mateixa "n" perquè no és possible comparar molècules diferents entre elles. S'ha de complir que dues estructures tinguin el mateix número d'àtoms de cada tipus i la mateixa càrrega per a poder comparar les seves energies.

Si una optimització dona com a resultat una freqüència negativa, s'observa com es mou, es congela en el punt més allunyat de l'equilibri i aquestes coordenades es fan servir per tornar a optimitzar, per aconseguir l'estructura que representi un mínim en la superfície d'energia potencial. Si el càlcul torna a presentar freqüències negatives o trenca la geometria es considera que l'isòmer no és possible i no es té en compte per a l'estudi.

## Resultats i discussió

### $C_{6-n}B_nH_6^{(2-n)}$

**Taula 1.** Taula resum de les optimitzacions de l'estructura de  $C_{6-n}B_nH_6^{(2-n)}$ , realitzades amb el mètode B3LYP i el conjunt de bases def2tzvp. De dalt a baix, el número de carbonis substituïts per bor. D'esquerre a dreta, els possibles isòmers per cada cas en ordre d'estabilitat, el seu codi o nom i la diferència d'energia respecte el més estable de cada seqüència. Les esferes grises representen carbonis, les blaves i blanques bors i hidrògens respectivament.

Nº àtoms de B	Nom	Nom	Nom	Nom
	$\Delta E_{\text{kcal/mol}}$	$\Delta E_{\text{kcal/mol}}$	$\Delta E_{\text{kcal/mol}}$	$\Delta E_{\text{kcal/mol}}$
n=0	$C_6H_6^{2+}$			
n=1	bx	b1		
n=2	-	51,35		
	bx1	b13	b12	
n=3				
	-	37,23	58,93	
n=4	bx13	bx12	b124	b123
n=5	-	18,40	44,87	61,98
	bx124	bx123	b1234	
n=6				
	-	14,43	46,23	
n=5	bx1234	b12345		
n=6	-	32,90		
	$B_6H_6^{4-}$			
n=6				
	-			

Per a l'ió  $C_6H_6^{2+}$ , en forma de piràmide pentagonal, és l'exemple més senzill de estructures moleculars que contenen un carboni hexacoordinat i prové del benzè amb càrrega  $2^+$ . Aquesta càrrega, en singlet, permet a un dels carbonis de l'anell sortir del pla i situar-se al centre de la geometria, coordinant-se amb els cinc carbonis restants i l'hidrogen al que ja es trobava enllaçat. Es va dur a terme les optimitzacions d'aquesta estructura substituint els carbonis per bors progressivament i tenint en compte tots els possibles isòmers estructurals per a cada possible número de bors. La representació gràfica dels isòmers es troben a la Taula 1, referenciades amb el seu número de carbonis substituïts, nom i diferència energètica respecte el més estable.

### $C_5BH_6^+$

Ja que només hi ha un possible isòmer quan  $n=0$ , aquest catió no serà comentat. Quan  $n=1$  només hi ha dos possibles isòmers. La configuració més estable succeeix quan el bor es troba al cim de la piràmide (bx). És una posició central i per tant equidistant als àtoms de la base, permet un bon equilibri simètricament parlant. Quan el bor es troba a la base, sent indiferent el carboni el qual substitueixi, ens trobem el segon isòmer en ordre d'estabilitat (b1). Aquest isòmer és el mateix que en els casos b2, b3, b4 i b5, però per comoditat se l'anomena b1. En aquest cas es per la simetria i sembla lògic que l'energia resultant sigui més negativa.

Com s'observa a la Taula 1, la diferència d'energia entre els dos isòmers és notable, unes 51,35 kcal/mol, demostrant que el bor clarament prefereix ocupar la posició hexavalent en aquest cas.

### $C_4B_2H_6$

Per al cas  $n=2$ , contem amb tres possibles isòmers que no són equivalents entre si. Per al més estable dels tres els bors es troben un al cim de la piràmide i l'altre a la base (bx1). Qualsevol altre combinació, com bx2 o bx3 és totalment equivalent. És una continuació lògica del cas  $n=1$ , perquè l'únic isòmer que conté el bor hexavalent té l'energia més negativa amb diferència.

En segon trobem el cas de quan els dos bors es troben a la base de forma no consecutiva (b13). La nomenclatura "13" és la forma més senzilla de representar dos bors no consecutius amb la màxima separació entre ells en la base pentagonal, de manera que per un costat tinguin una separació d'un àtom i per l'altre de dos àtoms. Qualsevol altre combinació seguint aquesta norma, b24, b35, és totalment equivalent. Per últim, l'isòmer menys estable presenta els dos bors a la base pentagonal de forma consecutiva (b12). La nomenclatura "12" segueix el mateix raonament que per la "13", però en aquest cas per representar dos àtoms consecutius, per tant, les combinacions b23 o b45 també són equivalents.

Observant la Taula 1, podem observar que les diferències d'energia són també bastant notables respecte l'isòmer més estable. D'aquesta manera, a més de mantenir el cim de la piràmide com a posició predilecta per al bor, també podem extreure'n la hipòtesi de que, un cop ocupada aquella posició, les següents incorporacions es situarien a la base pentagonal de forma no consecutiva. Es podria deure a que és més estable que els bors es col·loquin allunyats l'un de l'altre o amb carbonis intercalats, per les repulsions electròniques que hi pugui haver entre ells i els canvis de distància d'enllaç.

**$C_3B_3H_6^{1-}$** 

Quan  $n=3$  el número d'isòmers no equivalents entre ells arriba a quatre. En primer lloc trobem el cas de quan un dels bors es troba al cim de la piràmide i els altres dos a la base de forma no consecutiva (bx13). Les altres formes de representar bors no consecutius a la base afegint la posició "x" són equivalents. El següent isòmer en ordre d'estabilitat presenta un dels bors al cim i els altres dos de forma consecutiva a la base de la piràmide pentagonal (bx12). Les altres formes de representar àtoms consecutius a la base també formen isòmers equivalents a aquest. Amb una energia menys negativa encara, quan els tres àtoms de bor es troben a la base pentagonal amb la màxima separació entre ells (b124). La nomenclatura "124" representa la distribució de bors amb màxima separació possible en una base pentagonal. Consisteix en dos bors consecutius separats del tercer per un àtom de carboni a cada costat. Els isòmers amb una nomenclatura que deixin aquesta geometria, com b235, són equivalents. Per últim, quan els tres àtoms de bor es troben a la base de manera consecutiva (b123). Les combinacions que esdevinguin 3 bors consecutius a la base, com b234 o b345, també són equivalents.

Com es pot apreciar a la Taula 1, La diferència d'energia entre els dos isòmers més estables és alta però menys que en casos anteriors. En canvi, entre el segon i el tercer més estables, la diferència torna a ser considerable. Això és degut a que els dos primers isòmers tenen un bor al cim de la piràmide i per tant tenen una energia considerablement més negativa que els altres. L'ordre d'estabilitat, per tant, és l'esperat. El bor a la posició "x" estabilitza l'ió, i els bors no consecutius a la base pentagonal també. Per altra banda, ha resultat que l'ió bx123 és molt més estable que el b124. Això demostra que l'efecte estabilitzant del bor a la posició "x" és més important que el dels bors consecutius o no consecutius a la base.

 **$C_2B_4H_6^{2-}$** 

Ens trobem tres possibles isòmers quan  $n=4$ . En aquest cas la configuració més estable la trobem quan un bor es troba al cim de la piràmide i els altres tres es distribueixen amb la màxima separació entre ells en la base pentagonal (bx124). Les altres formes de representar la màxima separació a la base pentagonal també són equivalents. Separats per una distància energètica més petita que en els altres casos, quan un bor es troba en la posició "x" i els altres tres a la base de forma consecutiva (bx123). Qualsevol forma de representar els bors de la base de forma consecutiva, com "bx234" és equivalent. Per últim, la configuració en la que els quatre bors es troben a la base pentagonal (b1234). Qualsevol altre forma de representar els bors consecutius, com b2345, és equivalent.

En aquest cas s'ha seguit complint l'ordre d'estabilitat observat en els altres casos, repetint-se la diferència d'energia més petita entre els dos isòmers que contenen un bor al cim de la piràmide, en relació amb el següent isòmer en ordre d'estabilitat, com apreciem a la Taula 1.

**$CB_5H_6^{3-}$** 

Per a  $n=5$  ens trobem només dos possibles isòmers. L'isòmer més estable està format per un bor en la posició "x" i els altres quatre de forma consecutiva a la base pentagonal (bx1234). Qualsevol altra manera de representar els quatre bors de la base és equivalent, com bx2345. Lògicament no era possible que més bors de la base es trobessin de forma no consecutiva. Per últim tenim el cas de quan tots els bors es col·loquen a la base, completant-la amb bors (b12345). En aquest cas no hi ha cap altre manera de representar aquest isòmer.

L'única conclusió d'aquestes possibilitats segueix sent la predisposició del bor per ocupar la posició "x". El patró contia amb una notable diferència de l'estabilitat quan aquest hi està present o no, tal i com mostra la Taula 1. La presència d'un carboni a la base, tot i que només separa dos dels bors que s'hi troben, segueix tenint un efecte estabilitzador.

L'ió  $B_6H_6^{4-}$  no es comenta perquè només hi ha una possible configuració i no es pot comparar amb cap altre.

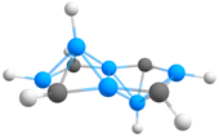
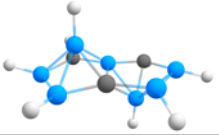
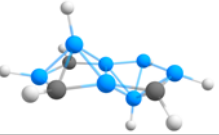

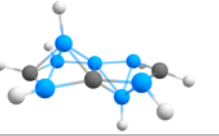
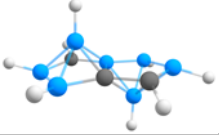
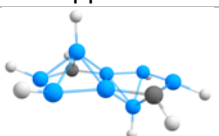
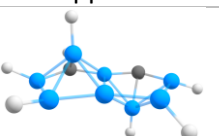
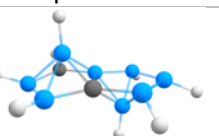
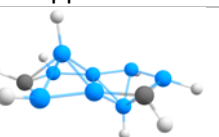
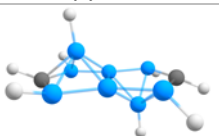
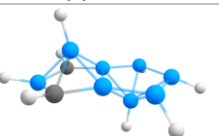
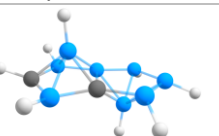
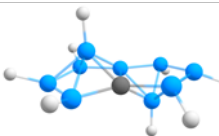
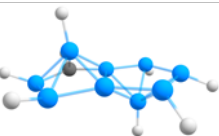
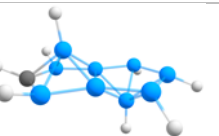
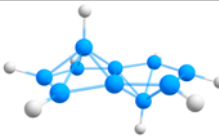


$C_{10-n}B_nH_8^{(4-n)}$

**Taula 2.** Part 1/2. Taula resum de les optimitzacions més estables per a l'estructura  $C_{10-n}B_nH_8^{(4-n)}$ , realitzades amb el mètode B3LYP i el conjunt de bases def2tzvp. De dalt a baix, el número de carbonis substituïts per bor. D'esquerra a dreta, els possibles isòmers per cada cas en ordre d'estabilitat, el seu codi o nom i la diferència d'energia respecte el més estable de cada seqüència. Les esferes grises representen carbonis, les blaves i blanques bors i hidrògens respectivament.

Nº àtoms de B	Nom	Nom	Nom	Nom
	$\Delta E_{\text{kcal/mol}}$	$\Delta E_{\text{kcal/mol}}$	$\Delta E_{\text{kcal/mol}}$	$\Delta E_{\text{kcal/mol}}$
n=0	$C_{10}H_8^{4+}$			
n=1	b1p1			
n=2	b2xz			
n=3	b3xzp2			
n=4	b4xzpp	b4xzp1e4	b4xzee	
	-	9,28	19,64	
n=5	b5xzp1ee	b5xzp1e4m10	b5xzppe4	b5xzp1m310
	-	2,57	6,10	8,10
	b5xzp1e4m7			
	19,36			

**Taula 2.** Part 2/2. Taula resum de les optimitzacions més estables per a l'estructura  $C_{10-n}B_nH_8^{(4-n)}$ , realitzades amb el mètode B3LYP i el conjunt de bases def2tzvp. De dalt a baix, el número de carbonis substituïts per bor. D'esquerra a dreta, els possibles isòmers per cada cas en ordre d'estabilitat, el seu codi o nom i la diferència d'energia respecte el més estable de cada seqüència. Les esferes grises representen carbonis, les blaves i blanques bors i hidrògens respectivament.

Nº àtoms de B	Nom	Nom	Nom	Nom
	$\Delta E$ (kcal/mol)	$\Delta E$ (kcal/mol)	$\Delta E$ (kcal/mol)	$\Delta E$ (kcal/mol)
n=6	b6xzppee			
				
n=7	b7xzp2eem57	b7xzppeeem10	b7xzppe4m710	b7xzp2m35710
				
	-	0,86	1,58	7,82
	b7xzp2eem510			
				
	9,87			
n=8	b8xzppeem510	b8xzppeem57	b8xzp2eem5710	b8xzppe9m3510
				
	-	1,71	2,59	4,23
	b8xzppm35710	b8xzppeem710	b8xzp2e9m35710	
				
	8,09	9,70	9,87	
n=9	b9xzp2eem35710	b9xzppeem5710	b9xzppe9m35710	
				
	-	1,62	6,79	
n=10	$B_{10}H_8^{6-}$			
				
	-			

L'ió  $C_{10}H_8^{4+}$  està format per dos piràmides pentagonals fusionades per una de les arestes de la base i presenta un dels cims de la piràmide orientat cap amunt i l'altre cap envall. Aquesta estructura prové del naftalé, la ionització del qual presentaria aquesta geometria preferentment, enlloc de dues piràmides fusionades amb el cim orientat en el mateix sentit, que és menys estable. L'afirmació de que és la geometria més estable pel catió és certa quan parlem de les estructures que pot formar amb càrrega positiva 4, en singlet i parlant exclusivament dels casos on dos carbonis s'hexacoordinen.

Al igual que amb el catió  $C_6H_6^{2+}$ , s'han realitzat càlculs d'optimització de tots els possibles isòmers estructurals per cada possible número de carbonis substituïts, "n", desde  $C_{10}H_8^{4+}$  a  $B_{10}H_8^{6-}$ . D'aquesta manera es preten observar i analitzar la estabilitat de cada possibilitat en funció del número d'àtoms de bor i les posició que ocupen, al igual que amb l'ió anterior a aquest. Es va escollir aquesta estructura per determinar possibles patrons de comportament del bor i el carboni en aquesta classe de compostos, que poguessin assemblar-se o diferir dels ja observats en l'estudi dels ions  $C_{6-n}B_nH_6^{2-n}$ .

El número d'optimitzacions necessaries per cobrir totes les variacions no equivalents dels isòmers de cada transmutació electrònica va ser de més de 270 (veure Taula 3), en comparació a les 16 requerides per a l'ió  $C_6H_6^{2+}$  (veure Taula 4), procedent del benzé. Per simplificar i accentuar la importància dels resultats més interessants només es comentaran les combinacions més estables i les que difereixin d'aquestes en menys de 10 kcal/mol per a cada grup, amb l'excepció de  $n=4$  i  $n=5$  (on  $n$  és el número de carbonis de la estructura original substituïts per bor), els quals contenen resultats interessants a comentar i no sobrepassen les 20 kcal/mol de diferència energètica respecte l'isòmer més estable. La representació gràfica dels isòmers es troben a la Taula 2, referenciades amb el seu número de carbonis substituïts, nom i diferència energètica respecte el més estable.

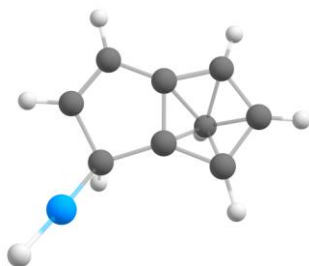
### $C_9BH_8^{3+}$

Per  $n=0$  no hi ha isòmers ni posicions que comentar. Quan  $n=1$ , l'isòmer més estable, i funcional, és el que conté el bor en la posició "p" (b1p1), en un dels dos vèrtex pels que es fusionen les dos piràmides pentagonals.

Segons les observacions fetes en l'estudi de  $C_{6-n}B_nH_6^{2-n}$  s'esperava que el bor es situés al cim d'una de les piràmides. De fet, la optimització amb l'energia més negativa va ser precisament la posició x (b1x)<sup>3</sup> (veure Taula 3), sent aquesta 6,22 kcal/mol més estable que l'isòmer amb bor a la posició "p", però aquesta contava amb una freqüència negativa, i per tant, no es tractava de un mínim de la PES (Superfície d'Energia Potencial).

Al observar la freqüència del b1x s'apreciava com aquest bor oscil·lava notablement en la direcció on les pures posicions "p" són paral·leles. Seguidament, es van congelar les coordenades de la molècula quan el bor es trobava més lluny de l'equilibri i amb aquestes es va realitzar una optimització amb el mateix mètode i conjunt de bases. Com es pot veure en Figura 4, el resultat va ser que el bor es desplaça a un dels costats de l'estructura, i tot i que es tracta de l'isòmer més estable, l'enllaç d'aquest difereix molt de les estructures a estudiar, i com a conseqüència, no es va tenir en compte.

Aquest fet pot estar relacionat amb la coexistència de les dos piràmides. El fet de que al cim de l'altre piràmide s'hi trobi un carboni hexacoordinat i a l'altre un bor pot afectar l'equilibri de l'estructura, ja que es trenca la simetria que tenia. Tot i que l'ió  $C_{10}H_8^{4+}$  no té isòmers ni posicions a comentar, és estable, sense freqüències negatives, conservant les dues posicions hexacoordinades. Aquest equilibri, del que se'n pot parlar com a simetria entre cicles, pot ser la raó del fracàs de la norma general extreta de l'estudi de les transmutacions del  $C_6H_6^{2+}$ , de que els bors sempre prefereixen substituir aquestes posicions, per aquesta estructura concreta (la de  $C_{10}H_8^{4+}$ ).



**Figura 4.** Optimització, amb el mètode B3LYP i el conjunt de bases def2tzvp, de les coordenades congelades de la freqüència negativa de l'isòmer "bx" quan el bor es troba en el punt més llunya de l'equilibri. Les esferes de color gris representen els carbonis, mentres que les esferes blaves i blanques els bors i els hidrogens respectivament.

Per tant, el més estable dels isòmers, com s'ha dit, és el *b1p1*. Aquesta posició és la més propera del centre de masses de la molècula i li concedeix la màxima simetria al conservar el mateix nombre de bors i carbonis a cada cicle. També cal destacar que, aparentment, aquesta posició està coordinada a cinc àtoms simultàniament. Es podria fer la hipòtesis de que "p" és la segona posició més estable que pot substituir el bor.

### $C_8B_2H_8^{2+}$

Quan  $n=2$ , l'isòmer més estable és el que conté un bor a cada cim de la piràmide, a les posicions "x" i "z" (*b2xz*). Aquest isòmer difereix prou energia dels altres com per no tenir-los en compte. Amb aquest exemple torna a agafar força la conclusió extreta de l'estudi del  $C_6H_6^{2+}$ , que "x" (o "z") és la posició predilecta del bor, substituint uns carbonis que en la majoria dels casos evitarien coordinar-se d'aquesta manera.

En aquest isòmer les dues piràmides són iguals però invertides la una respecte l'altre, d'alguna manera retornant aquell equilibri estructural o simetria comentat per a  $n=1$ , que era la possible causa de inesperada posició més estable del bor.

**$C_7B_3H_8^+$** 

Quan el número de carbonis substituïts per bor és igual a tres, l'isòmer més estable és el que conté el bor situat als cims de les piràmides i el restant a un dels vèrtex que les fusionen (b3xzp2, anomenat així quan es va realitzar el càlcul d'optimització, però totalment equivalent a b3xzp1). La diferència d'energia entre aquest isòmer i els següents en estabilitat era prou gran com per no tenir aquests últims en compte.

Aquest resultat confirma que un cop ocupades les posicions "x" i "z", la següent opció més estable per al bor és una de les dos posicions "p", conclusió que s'havia predit tenint en compte els resultats de n=1.

 **$C_6B_4H_8$** 

Quan n=4, hi ha un isòmer força proper en energia al més estable i un altre tampoc massa llunyà que ofereix una comparativa que pot ser d'ajut per a la discussió de resultats. El més estable és el que conté bors en les dues posicions hexavalents "x" i "z" i en les dues posicions "p" (b4xzpp). El segon, a menys de 10 kcal/mol de distància, és l'isòmer que substitueix amb bor els dos cims de les piràmides, una posició "p" i una altra "e" (b4xzp1e4). Qualsevol altre combinació de "p" i "e" és equivalent, com b4xzp1e9 o b4xzp2e9. En tercer lloc, a menys de 20 kcal/mol de distància del més estable, es troba l'isòmer que substitueix les posicions "x" i "z" i les dues posicions "e" amb bor (bxzee).

Les dues primeres estructures van ser escollides per la seva petita diferència energètica, però la tercera es va representar a la Taula Z i és comentada excepcionalment degut a les conclusions que se'n poden extreure. Per començar, el fet de que la geometria més estable sigui la que conté les dues posicions "p" ocupades per bor ja és una senyal que la conclusió extreta a partir de n=1 i n=3 està ben encaminada i la posició "p" realment representa un efecte estabilitzador al tractar-se de bor. Per altre banda, l'ordre dels dos següents isòmers en energia també és interessant. El fet que b4xzp1e4 sigui més estable que b4xzee pot donar lloc a varies conclusions, que més endavant seran contrastades amb les següents variacions per a cada "n". Una d'elles és que després de l'ocupació de les posicions "x", "z" i "p" són les posicions "e" i no les "m" les que representen un factor que afavoreix l'estabilitat de la molècula. Tot i que b4xzee és més simètrica que b4xzp1e4, és la segona la que presenta energia més negativa, per tant, la posició "p" representa un factor d'estabilitat més important que la simetria o equilibri estructural de la molècula. En tercer lloc, no se li ha de restar importància a la simetria, ja que és un dels factors que fa que a n=1 el bor no ocupi la posició "x" i en aquest cas, que b4xzee ocupi la tercera posició en estabilitat. Per últim, però no menys important, des de la transmutació electrònica n=2, que concedeix la possibilitat que les dues piràmides pentagonals presentin un àtom de bor al seu vèrtex superior, no s'ha observat cap isòmer que no tingui aquesta característica, consolidant aquella conclusió.

$C_5B_5H_8^{1-}$ 

El cas  $n=5$  és el que presenta més isòmers propers en energia al més estable fins al moment. L'estructura més estable és la que presenta, ja com a patró consolidat, les posicions "x" i "z" substituïdes per bor, una posició "p" i les dues posicions "e" (b5xzp1ee). Aquest resultat sembla contrastar amb les conclusions extretes de  $n=4$ , el resultat més coherent hauria sigut, en un principi, b5xzppe4, però aquest ha quedat el tercer en energia negativa, a 6,10 kcal/mol del més estable. Per explicar-ho, ja no es pot recórrer a l'efecte estabilitzant que té la posició "p", predominant aquest sobre l'efecte de "e", però es pot recórrer a la simetria estructural. Cal tenir en compte que el número de bors a l'ió és cinc, senar, l'estructura d'aquest no permet la col·locació totalment simètrica dels carbonis i dels bors entre els dos cicles. Partint de l'isòmer més estable quan  $n=4$ , al voler substituir un altre carboni, la opció més lògica pensant en l'estabilitat de la molècula, és "e4" o "e9", totalment equivalents, però es trencaria la simetria al tenir un número diferent d'àtoms de bor a cada cicle. Com que "p" és una posició compartida per les dues piràmides pentagonals (o cicles), permet conservar la simetria. Col·locant dos bors als extrems, "e", aquests es compensen, després es situa un bor a "p", la posició més propera al centre de masses de l'ió, provocant que es trobi el mateix número d'àtoms de bor per cicle, i per tant, reduint la inestabilitat.

Tancat el tema de l'isòmer més estable, cal comentar els que el segueixen. El segon representa un resultat inesperat, ja que un dels bors ocupa la posició "m10", aquest cop sense equivalències (b5xzp1e4m10). A partir d'aquest resultat es pot formular la hipòtesi de que després de la posició "e", i sense comptar amb les dues posicions "p" ocupades simultàniament (quan "n" és senar i no és possible una simetria entre cicles), la propera posició a ocupar pel bor en ordre d'estabilitat és "m". Comparant les tres primeres estructures en energia, sent la tercera b5xzppe4, ens adonem que només difereixen en la posició d'un bor i aquestes perden estabilitat a mesura que el bor s'acosta a la posició "p". Gràcies això deduïm que, en aquesta situació en particular amb cinc bors, els que no es troben hexacoordinats tendeixen a trobar-se el més lluny possible els uns dels altres, alhora que tenen tendència a formar una estructura el més simètrica possible.

En quart lloc tenim l'estructura b5xzp1m310, per tant ocupa dues posicions "m" al mateix costat però en dos cicles diferents. Tenint en compte que es troba per sota de la diferència de 10 kcal/mol amb el més estable, i que les altres possibilitats més estables estaven cobertes, es dedueix que la configuració en forma de triangle que adopten els bors, en posicions no hexacoordinades, al voltant del centre de masses, és la raó de l'estabilitat d'aquest ió, ja que respecta el mateix número de bors per cicle però ocupa dues posicions "m", fet que augmenta l'energia. No és perfectament simètric, però representa un desenvolupament lògic tenint en compte la preferència del bor a no trobar-se de forma consecutiva amb si mateix, i preferiblement a distància els uns dels altres, quan  $n=5$ .

Per últim, una de les excepcions que es van afegir a la taula, és b5xzp1e4m7, a menys de 20 kcal/mol de l'isòmer més estable. Es va escollir aquest isòmer per mostrar per la seva semblança amb el segon isòmer més estable, ja que només varia la posició d'un bor i també es col·loca en una posició "m", en la mateixa piràmide pentagonal. La raó de la diferència d'energia entre dues estructures tant semblants és simplement la proximitat dels bors, perquè la posició "m7" és consecutiva a "p1". Amb l'ió  $C_6H_6^{2+}$  ja es va observar la pèrdua d'estabilitat al substituir carbonis de manera que s'obtenien bors consecutius.

Com a resum del cas  $n=5$ , aquest ha aportat informació nova i interessant, però s'ha de tenir en compte la seva peculiaritat.

Quan  $n=5$  les dues primeres posicions substituïdes són “x” i “z” com a cada cas vist, tots els seus isòmers estables els contenen. Els tres bors restants no es poden situar de forma que es distribueixin simètricament, com passava amb  $n=1$  i  $n=3$ , i opten per adoptar configuracions el més simètriques possible. Aquesta pot ser una de les causes de l'estabilitat de “p”, la proximitat al centre de masses que alleuja la diferència de càrrega d'extrem a extrem de la molècula. A més, és preferible que els bors es col·loquin lluny entre ells. D'aquesta manera observem una perfecta progressió entre els tres primers isòmers, tant per la distribució de càrregues com per la distància entre bors. El quart i cinquè isòmers també cobren sentit amb aquestes pautes d'estabilitat, ressaltant el fet de que dos bors consecutius són factor d'inestabilitat (sense tenir en compte els dels cims de les piràmides).

El cas  $n=4$  entra en conflicte amb aquesta idea dels bors consecutius, però al tractar-se d'un número parell de bors, sent possible conservar la simetria entre cicles, aquests opten per situar-se a prop del centre de masses, per l'estabilitat de la posició “p”. Encara que l'isòmer més estable de  $n=5$  no ha ocupat les dues posicions “p”, per raons que ja s'han discutit, cap dels isòmers estables és possible sense almenys ocupar un cop aquella posició, un cop ocupades “x” i “z”.

### $C_4B_6H_8^{2-}$

Quan substituïm sis carbonis per bor a l'estructura principal aquests es col·loquen a les posicions “x”, “z”, les dues “p” i les dues “e” (b6xzppee). Aquest és un exemple senzill que il·lustra molt bé com l'estabilitat depèn de les distàncies entre bors (no hexacoordinats) i de la distribució dels bors per conservar la simetria estructural. Al ser una quantitat de bors amb nombre parell, és possible tenir el mateix número de bors a cada cicle i el resultat és la inexistència d'isòmers que s'apropin en energia menys de 10 kcal/mol al més estable, perquè aquesta distribució és amb diferència la més idònia, seguint totes les conclusions abans extretes.

L'isòmer b6xzm35710 (Taula 3) també compliria amb la majoria dels requisits d'estabilitat pel que fa la distribució de bors i distàncies entre ells, però incompleix la proximitat al centre de masses, no ocupa posicions “p” (més estables), fent que aquest quedi en quarta posició a més de 27 kcal/mol del més estable. Aquest fet ressalta la importància de les posicions “p”, que s'ocupen simultàniament quan “x” i “z” ja estan ocupades però el número d'àtoms de carboni substituïts per bor és parell. En canvi, però, quan “n” és imparell només s'ocupa una de les dues “p” pel fet de que és una posició compartida entre cicles i permet certa simetria.

### $C_3B_7H_8^{3-}$

Quan arribem al cas  $n=7$  els isòmers comencen a semblar familiars, perquè alguns són quasi l'oposat d'alguns dels que ja s'han estudiat (exceptuant les posicions “x” i “z”, gairebé sempre ocupades per bor). L'isòmer més estable substitueix “x”, “z”, “p2”, les dues posicions “e” i dues posicions “m” al mateix costat en diferents piràmides (b7xzp2eem57). Aquest isòmer és totalment equivalent a b7xzp1eem310, que sembla més familiar per la determinació “p1”, però va ser denominat així durant el seu càlcul. Per entendre l'estabilitat d'aquest isòmer cal puntualitzar que el número de bors és senar i per tant es veuran els mateixos patrons que  $n=5$ , que poc a poc s'unifiquen amb els patrons dels casos on “n” és parell.

Com es pot observar a la Taula 2, una posició “p” es troba substituïda però separada de les altres per carboni, el qual esperàvem. La novetat d'aquest isòmer és la incorporació de les posicions “m” al més estable, fet inevitable un cop substituït aquest percentatge de la molècula.

Si aquestes dues posicions, enlloc de col·locar-se al mateix costat i diferent piràmide es col·loquen en diagonal, formant una configuració “m37” o “m510”, es compensen totes les càrregues excepte “p”, cosa que pot semblar encara més favorable, però eliminem un dels carbonis de distància que separa el bor “p” dels altres. Aquest, de fet, és el cinquè isòmer més estable (b7xzp2eem510). Això últim destaca la importància de les intercalacions de carbonis entre bors, especialment quan el bor es troba a “p”. Si s’observa el cas  $n=5$  observem que, si no tenim en compte “x” i “z”, els bors de l’isòmer b5xzp1m310, el quart més estable, formen el mateix patró de triangle al voltant del centre de masses que forma el carboni en el més estable de  $n=7$ , distribuint els bors entre cicles de la forma més simètrica possible.

Seguidament, el segon isòmer en estabilitat torna a tenir les dues posicions “p” ocupades. És com l’isòmer estable de  $n=6$ , que ja era molt estable, afegint un altre bor, inevitablement a una posició “m”, equivalent en qualsevol d’elles. Cal dir que és molt proper en energia al primer, és el que té menys distància energètica respecte el primer de la seva classe de tots els isòmers estudiats, concretament 0,86 kcal/mol. Aquest fet suggereix que en realitat es troben degenerats o gairebé degenerats, però realment podria ser més inestable per l’ocupació d’una posició “m”, consecutiva a una “p”, no respectant la distància entre bors.

De forma similar a l’isòmer estable, el tercer isòmer formà un triangle amb els carbonis al voltant del centre de masses, però aquest cop ho fa fent que les posicions no ocupades siguin “e9” i “m35” (b7xzppe4m710). La combinació de l’altra posició “e” i les dos posicions “m” de la piràmide oposada és totalment equivalent, parlant dels carbonis no substituïts. En aquest cas les dues posicions “p” estan ocupades per bors i en els dos casos almenys un bor “p” es troba de manera consecutiva un altre bor en la posició “m” d’una de les piràmides. El cas anterior no hi havia simetria estructural, pròpiament dita, però el número de bors a cada cicle només diferia una unitat. A més, només una de les seves posicions “p” era un bor consecutiu a una posició “m”, motiu de inestabilitat, sent la possible raó de la diferència entre les dues configuracions.

Per últim, perquè el cinquè isòmer ja ha estat comentat, tenim un isòmer amb les posicions “x”, “z”, “p2” i totes les posicions “m” ocupades (b7xzp2m35710). La posició “p1” hagués estat equivalent. Aquest és un altre exemple de bona distribució d’àtoms de bor per cicle, on “n” és senar, però es veu desestabilitzat perquè la posició “p” està directament unida a dos bors (sense contar mai “x” i “z”).

Com a resum del cas  $n=7$ , segueix força bé les pautes extrems dels casos anteriors tot i que la seva complexitat (parlant de la distribució dels bors) genera forces opcions raonablement estables. Si comparem amb  $n=3$  (pel fet de tenir una proporció d’àtoms de cada tipus de 7:3) s’obtenen molts més isòmers propers en energia i fàcilment no es segueix un únic patró. Un altre dels patrons novament observats és que el número de bors de les posicions “p” directament units a bors de les posicions “m” és inversament proporcional a l’estabilitat, tot i que en ocasions intervenen altres factors.



### $C_2B_8H_8^{4-}$

Quan  $n=8$  parlar de les posicions del bor és molt complicat uns isòmers respecte els altres, per això es parla a partir de la posició dels carbonis en seu lloc quan sigui possible. L'isòmer més estable ha deixat sense substituir els carbonis a les posicions "m3" i "m7" (b8xzzppee510). Les posicions "m5" i "m10" per als carbonis hagués sigut equivalent. Aquesta distribució permet la total simetria estructural (número d'àtoms de bor per cicle), ja que ens tornem a trobar en un escenari on "n" és parell i torna a ser possible.

La resta d'isòmers són diferents combinacions de la posició dels carbonis per compensar la simetria de forma efectiva. Segueixen els patrons que s'han anat comentant en els altres casos. L'isòmer que representa un resultat interessant per discutir, per la seva posició en energia, és el b8xzzppee510. Aquest és el cinquè en energia tot i tenir una perfecta simetria estructural com fa el més estable. La diferència radica en que les dues posicions "p" estan ocupades per bor i cada bor està en contacte amb els dos bors de les posicions "m". Per tant, deduïm que tot i que la simetria és un factor important, el contacte de bors "p" amb bors "m" segueix sent decisiu per definir quin és l'isòmer més estable. Cal complir el màxim de requisits per a que l'isòmer tingui l'energia més negativa, i per  $n=8$ , l'isòmer b8xzzppee510 (el més estable), a part de ser simètric, només entra en contacte amb un bor "m" per cada bor "p", mentre que el cinquè isòmer ho fa amb totes les posicions "m". Queda clar que "m" és la posició més inestable pel bor. Una altra forma de veure-ho és que el carboni ocupa les posicions que el bor preferentment no ocupa.

El cas  $n=8$  és el que ha generat més isòmers propers en energia al més estable. Aquest augment d'isòmers progressiu pot ser degut al número d'isòmers que contenen la posició "m" (factor d'inestabilitat) substituïda amb bor en relació amb el número total d'isòmers de cada cas. Quan  $n=6$  es genera una excepció, perquè al ser parell i permetre la perfecta simetria i separació dels bors en cada cicle, cap altre isòmer s'hi acosta massa en energia. Per la resta de casos, es genera un augment d'isòmers raonablement estables (menys de 10 kcal/mol de diferència del que té l'energia més negativa) de manera proporcional al número de carbonis substituïts: per  $n=4$  hi ha un isòmer proper en energia; per  $n=5$  n'hi ha tres (no es compten les excepcions afegides a la discussió de  $n=4$  i  $n=5$ ); per  $n=7$  n'hi ha quatre; per  $n=8$  n'hi ha sis. Com es veu a la Taula 2,  $n=9$  només presenta dos isòmers propers al més estable, però cal tenir en compte que les combinacions possibles en aquell cas és només de quatre, per tant el 75% dels isòmers de  $n=9$  es troben propers en energia.

### $CB_9H_8^{5-}$

Aquest exemple il·lustra perfectament el patrons observats anteriorment. En aquest cas només hi ha un carboni, i aquest es col·loca on no ho vol fer el bor per estabilitat. L'isòmer més estable és, com s'esperaria, el que conté el carboni a una posició "p" (b9bxzp2eem35710), per la mateixa raó relacionada amb la simetria ja observada en els altres casos on "n" és senar. L'altra posició "p" és equivalent.

El segueix l'isòmer que permet més distància entre bors, prioritzant la quantitat de bors "p" consecutius a "m", quedant així l'isòmer amb el carboni en "m" segon en energia. Qualsevol altre posició "m" és equivalent. En tercer lloc la posició "e" per al carboni, la que menys respecta la simetria i distància entre carbonis "p" i "m". Tot i que dels isòmers estables és la que menys patrons compleix al observar el carboni, segueix sent propera en energia per els patrons que compleixen els bors.

Cal comentar, que l'únic isòmer que no s'ha acostat en estabilitat al més estable és el que conté el carboni en posició "x" o "z", equivalents. Això recorda la importància del patró, donat per vàlid i per suposat en els altres casos, que les primeres posicions que ocupa el bor són preferiblement els cims de les piràmides pentagonals. Tot i així, i recordant  $n=1$  on la configuració "bx" no generava un isòmer estructural objecte d'estudi, l'ocupació d'una única posició hexacoordinada incompleix tots els patrons d'estabilitat que s'han observat en els altres casos: la simetria estructural lligada al número de bors per cicle i les distàncies entre bors prioritzant la no connectivitat de bors "p" i "m".

### Taules de resultats C<sub>10-n</sub>B<sub>n</sub>H<sub>8</sub><sup>(4-n)</sup>

Taula 3. Part 1/7. Taula resum de l'energia dels isòmers per a cada nombre de carbonis substituïts (n) i la seva diferència energètica respecte el més estable del sistema C<sub>10-n</sub>B<sub>n</sub>H<sub>8</sub><sup>(4-n)</sup>. Els isòmers que presentaven una freqüència negativa s'han ressaltat en vermell. No s'han inclòs els que no han obtingut un mínim de la PES (superfície d'energia potencial) a l'optimització.

Nom	n	E <sub>Hartrees</sub>	ΔE <sub>kcal/mol</sub>
C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> <sup>4+</sup>	0	-383,505983	-
x	1	-371,207359	-
p	1	-371,197454	6,2
m	1	-371,130836	48,0
e	1	-371,118522	55,7
xz	2	-358,708272	-
xp1	2	-358,662672	28,6
pp	2	-358,653984	34,1
xe9	2	-358,626113	51,6
xm7	2	-358,623059	53,5
p1m3	2	-358,602199	66,6
xm3	2	-358,599093	68,5
e4p1	2	-358,598485	68,9
p2m3	2	-358,570154	86,7
m37	2	-358,551367	98,5
e4m7	2	-358,549656	99,5
ee	2	-358,547247	101,0
m35	2	-358,543980	103,1
m310	2	-358,539329	106,0
xzp1	3	-345,942402	-
xze4	3	-345,900883	26,1
xzm3	3	-345,898173	27,8
xpp	3	-345,894231	30,2
ppe4	3	-345,850511	57,7
xp1e4	3	-345,840068	64,2
m35z	3	-345,839559	64,5
xp1m3	3	-345,837146	66,0
xee	3	-345,828576	71,4
p1ee	3	-345,825667	73,3
ppm3	3	-345,823926	74,3
xe4m7	3	-345,823865	74,4
xm37	3	-345,821303	76,0
xe4m3	3	-345,821287	76,0
xm310	3	-345,819469	77,1
xp2m3	3	-345,819061	77,4
p1m310	3	-345,818121	78,0
p1m37	3	-345,794057	93,1
e9m35	3	-345,781257	101,1

Taula 3. Part 2/7. Continuació. Taula resum de l'energia dels isòmers per a cada nombre de carbonis substituïts (n) i la seva diferència energètica respecte el més estable del sistema C<sub>10-n</sub>B<sub>n</sub>H<sub>8</sub><sup>(4-n)</sup>. Els isòmers que presentaven una freqüència negativa s'han ressaltat en vermell. No s'han inclòs els que no han obtingut un mínim de la PES (superfície d'energia potencial) a l'optimització.

Nom	n	E <sub>Hartrees</sub>	ΔE <sub>kcal/mol</sub>
m357	3	-345,777182	103,7
p1m35	3	-345,774986	105,1
xm35	3	-345,774615	105,3
p1e4m3	3	-345,771861	107,0
p2m310	3	-345,752872	118,9
p2e4m3	3	-345,734417	130,5
e4m310	3	-345,734342	130,6
xzpp	4	-332,956727	-
xzp1e4	4	-332,941936	9,3
xzee	4	-332,925428	19,6
xze4m7	4	-332,920678	22,6
xe9pp	4	-332,918855	23,8
xzm37	4	-332,915039	26,2
xzp1m5	4	-332,912296	27,9
xzm310	4	-332,910184	29,2
xzm35	4	-332,892901	40,1
xppm7	4	-332,891013	41,2
xeep1	4	-332,890407	41,6
xe9m3p1	4	-332,888157	43,0
ppee	4	-332,883366	46,0
xm310p1	4	-332,878743	48,9
xe4pp	4	-332,876335	50,4
xe4m710	4	-332,863292	58,6
xe9m3p2	4	-332,859361	61,1
xze4m5	4	-332,858637	61,6
xm37p2	4	-332,856458	62,9
ppe4m7	4	-332,854890	63,9
xm37p1	4	-332,854336	64,3
xm3710	4	-332,851363	66,1
xm3pp	4	-332,848974	67,6
xm35e9	4	-332,835707	75,9
zm3ee	4	-332,830773	79,0
ppm37	4	-332,827534	81,1
xe9m37	4	-332,825975	82,0
p1e4m710	4	-332,824563	82,9
ppm310	4	-332,820330	85,6
xm310p2	4	-332,820258	85,6
xe9m310	4	-332,817934	87,1
xe4m35	4	-332,815761	88,5

Taula 3. Part 3/7. Continuació. Taula resum de l'energia dels isòmers per a cada nombre de carbonis substituïts (n) i la seva diferència energètica respecte el més estable del sistema C<sub>10-n</sub>B<sub>n</sub>H<sub>8</sub><sup>(4-n)</sup>. Els isòmers que presentaven una freqüència negativa s'han ressaltat en vermell. No s'han inclòs els que no han obtingut un mínim de la PES (superfície d'energia potencial) a l'optimització.

Nom	n	E <sub>Hartrees</sub>	ΔE <sub>kcal/mol</sub>
xm3ee	4	-332,805430	94,9
xe4m37	4	-332,804115	95,8
p1e4m310	4	-332,803660	96,1
m35710	4	-332,803103	96,4
ppm35	4	-332,799047	98,9
p1m5ee	4	-332,789941	104,7
xe4m310	4	-332,789800	104,7
ppe4m3	4	-332,788329	105,7
p1e4m510	4	-332,787332	106,3
xe9m710	4	-332,785802	107,3
p1e4m37	4	-332,781109	110,2
m37ee	4	-332,746204	132,1
xzp1ee	5	-319,783612	-
xzp1e4m10	5	-319,779515	2,6
xzppe4	5	-319,773898	6,1
xzp1m310	5	-319,770710	8,1
xzp1e4m7	5	-319,752758	19,4
xze9m35	5	-319,751217	20,3
xzp1m37	5	-319,748854	21,8
xzppm3	5	-319,748041	22,3
xppee	5	-319,743448	25,2
xzm357	5	-319,737625	28,9
xzeem3	5	-319,724015	37,4
xzp1m35	5	-319,723066	38,0
xzp1e4m3	5	-319,719168	40,4
xzp2m310	5	-319,718380	40,9
xppe9m3	5	-319,716601	42,0
xze4m37	5	-319,716195	42,3
xze4m510	5	-319,716195	42,3
xppe4m7	5	-319,714405	43,4
xp2e4m710	5	-319,714225	43,5
xp1eem10	5	-319,712431	44,7
xze4m310	5	-319,709480	46,5
xp1m3710	5	-319,704593	49,6
xp1e9m310	5	-319,701285	51,7
xzp1e4m5	5	-319,695500	55,3
xppe9m7	5	-319,694627	55,8
xp1eem7	5	-319,686953	60,7
xp1e9m37	5	-319,682287	63,6

Taula 3. Part 4/7. Continuació. Taula resum de l'energia dels isòmers per a cada nombre de carbonis substituïts (n) i la seva diferència energètica respecte el més estable del sistema C<sub>10-n</sub>B<sub>n</sub>H<sub>8</sub><sup>(4-n)</sup>. Els isòmers que presentaven una freqüència negativa s'han ressaltat en vermell. No s'han inclòs els que no han obtingut un mínim de la PES (superfície d'energia potencial) a l'optimització.

Nom	n	E <sub>Hartrees</sub>	ΔE <sub>kcal/mol</sub>
xp1e9m510	5	-319,680847	64,5
xm35710	5	-319,680700	64,6
xp1e9m35	5	-319,679778	65,2
xp1m5710	5	-319,677530	66,6
xp1eem3	5	-319,675333	67,9
xp2m357	5	-319,668367	72,3
ppeem3	5	-319,665501	74,1
xp1e4m310	5	-319,662366	76,1
xe4m357	5	-319,661472	76,6
xe9m357	5	-319,661472	76,6
xe4m3710	5	-319,655666	80,3
xeem710	5	-319,655633	80,3
xp1m357	5	-319,654916	80,8
xp2eem3	5	-319,651817	82,7
xp1e4m37	5	-319,649719	84,0
xp2e4m37	5	-319,646282	86,2
xze4m35	5	-319,642984	88,2
xe9m3710	5	-319,641133	89,4
p1e4m3710	5	-319,640544	89,8
xeem37	5	-319,639528	90,4
xp1e9m710	5	-319,639316	90,5
p1m35710	5	-319,637740	91,5
ppm357	5	-319,636771	92,1
ppe4m37	5	-319,636610	92,2
xeem310	5	-319,631357	95,5
ppe4m310	5	-319,629398	96,8
ppe4m35	5	-319,624455	99,9
p1eem37	5	-319,618675	103,5
xppe4m3	5	-319,617993	103,9
p1e4m5710	5	-319,614399	106,2
xp2e4m310	5	-319,610229	108,8
p1eem310	5	-319,603015	113,3
p1eem35	5	-319,603015	113,3
e4m35710	5	-319,593671	119,2
p1e4m3510	5	-319,592106	120,2
p1eem57	5	-319,586525	123,7
eem357	5	-319,572410	132,5
xzppee	6	-306,443041	-
xzp2e9m35	6	-306,412385	19,2

Taula 3. Part 5/7. Continuació. Taula resum de l'energia dels isòmers per a cada nombre de carbonis substituïts (n) i la seva diferència energètica respecte el més estable del sistema  $C_{10-n}B_nH_8^{(4-n)}$ . Els isòmers que presentaven una freqüència negativa s'han ressaltat en vermell. No s'han inclòs els que no han obtingut un mínim de la PES (superfície d'energia potencial) a l'optimització.

Nom	n	$E_{\text{Hartrees}}$	$\Delta E_{\text{kcal/mol}}$
xzp2e9m57	6	-306,401053	26,3
xzm35710	6	-306,399927	27,1
xzppm510	6	-306,391657	32,2
xze9m3510	6	-306,386010	35,8
xzp2e9m510	6	-306,384223	36,9
xzp2e9m37	6	-306,381685	38,5
xzp2m3710	6	-306,377198	41,3
zppeem5	6	-306,374131	43,2
xzeem510	6	-306,372208	44,4
xzppm710	6	-306,366620	48,0
xzeem57	6	-306,366246	48,2
xzeem710	6	-306,356259	54,5
xppm5710	6	-306,344202	62,0
zp2e4m5710	6	-306,343265	62,6
zp2eem57	6	-306,342781	62,9
zppe4m57	6	-306,342072	63,4
zp2eem35	6	-306,341360	63,8
zppe4m710	6	-306,341016	64,0
xze9m5710	6	-306,340127	64,6
zppeem10	6	-306,339030	65,3
zp2m35710	6	-306,335926	67,2
zp2eem510	6	-306,326651	73,0
zp1eem5710	6	-306,325336	73,9
ze4m35710	6	-306,320411	77,0
zp1e4m5710	6	-306,319491	77,5
xzp2e9m710	6	-306,311624	82,5
zppe9m510	6	-306,310179	83,4
xppe9m35	6	-306,307964	84,8
zppe4m35	6	-306,307964	84,8
zppm5710	6	-306,307614	85,0
zppe9m57	6	-306,304681	86,8
ppeem510	6	-306,303900	87,3
zeem3510	6	-306,302819	88,0
ppe9m3510	6	-306,299827	89,9
ppm35710	6	-306,297275	91,5
zp1eem57	6	-306,297067	91,6
ze9m35710	6	-306,288560	96,9
zp2eem710	6	-306,285276	99,0
zppeem710	6	-306,283833	99,9

Taula 3. Part 6/7. Continuació. Taula resum de l'energia dels isòmers per a cada nombre de carbonis substituïts (n) i la seva diferència energètica respecte el més estable del sistema  $C_{10-n}B_nH_8^{(4-n)}$ . Els isòmers que presentaven una freqüència negativa s'han ressaltat en vermell. No s'han inclòs els que no han obtingut un mínim de la PES (superfície d'energia potencial) a l'optimització.

Nom	n	$E_{\text{Hartrees}}$	$\Delta E_{\text{kcal/mol}}$
zeem5710	6	-306,278994	102,9
p2e9m35710	6	-306,266064	111,1
zp1e9m5710	6	-306,256505	117,1
zppe9m710	6	-306,253340	119,0
p2eem3710	6	-306,249957	121,2
ppe9m3710	6	-306,248509	122,1
eem35710	6	-306,243500	125,2
xzp2eem310	7	-292,901458	-
xzppeem10	7	-292,900080	0,9
xzppe4m710	7	-292,898942	1,6
xzp2m35710	7	-292,888991	7,8
xzp2eem510	7	-292,885727	9,9
xzppe9m510	7	-292,874074	17,2
xzppe9m510	7	-292,870478	19,4
xzppm5710	7	-292,869950	19,8
xzp2eem710	7	-292,868300	20,8
xze9m35710	7	-292,866182	22,1
xzp1eem57	7	-292,861300	25,2
xzeem5710	7	-292,858665	26,9
xzp2e9m5710	7	-292,854453	29,5
xppeem710	7	-292,851748	31,2
zppeem35	7	-292,851748	31,2
zppeem510	7	-292,837802	39,9
zppeem57	7	-292,833463	42,7
zppe4m5710	7	-292,832503	43,3
zppe9m3510	7	-292,830974	44,2
zp2e4m35710	7	-292,826993	46,7
zppm35710	7	-292,826758	46,9
zppe4m3510	7	-292,820322	50,9
xzppe9m710	7	-292,810279	57,2
zp2eem5710	7	-292,805273	60,4
zeem35710	7	-292,798354	64,7
zp2e9m35710	7	-292,794027	67,4
zppeem710	7	-292,787800	71,3
zp1eem5710	7	-292,783976	73,7
pppeem5710	7	-292,782833	74,4
ppe9m35710	7	-292,776467	78,4
p2eem35710	7	-292,766355	84,8

Taula 3. Part 7/7. Continuació. Taula resum de l'energia dels isòmers per a cada nombre de carbonis substituïts ( $n$ ) i la seva diferència energètica respecte el més estable del sistema  $C_{10-n}B_nH_8^{(4-n)}$ . Els isòmers que presentaven una freqüència negativa s'han ressaltat en vermell. No s'han inclòs els que no han obtingut un mínim de la PES (superfície d'energia potencial) a l'optimització.

Nom	n	$E_{\text{Hartrees}}$	$\Delta E_{\text{kcal/mol}}$
zppe9m5710	7	-292,754526	92,2
xzppeem510	8	-279,237343	-
xzppeem57	8	-279,234617	1,7
xzp2eem5710	8	-279,233219	2,6
xzppe9m3510	8	-279,230609	4,2
xzppm35710	8	-279,224450	8,1
xzppeem710	8	-279,221878	9,7
xzp2e9m35710	8	-279,221621	9,9
xzeem35710	8	-279,216208	13,3
xzp1eem5710	8	-279,215136	13,9
xzppe9m5710	8	-279,192587	28,1
zppeem3510	8	-279,189743	29,9
zppe4m35710	8	-279,182572	34,4
zp2eem35710	8	-279,168355	43,3
zppeem5710	8	-279,160604	48,2
zppe9m35710	8	-279,151913	53,6
ppeem35710	8	-279,139127	61,6
xzpeem35710	9	-265,449224	-
xzppeem357	9	-265,446636	1,6
xzppem35710	9	-265,438404	6,8
zppeem35710	9	-265,400503	30,6
$B_{10}H_8^{6-}$	10	-251,552054	-

### Taula de resultats $C_{6-n}B_nH_6^{(2-n)}$

Taula 4. Taula resum de l'energia dels isòmers i la diferència d'energia per a cada nombre de bors substituïts per la família de complexos  $C_{6-n}B_nH_6^{(2-n)}$ .

Nom	n	$E_{\text{Hartrees}}$	$\Delta E_{\text{kcal/mol}}$
$C_6H_6^{2+}$	0	-231,440969	-
x	1	-218,783290	-
b1	1	-218,701462	51,35
bx1	2	-205,797165	-
b13	2	-205,737831	37,23
b12	2	-205,703262	58,93
bx13	3	-192,604916	-
bx12	3	-192,575586	18,40
b124	3	-192,533411	44,87
b123	3	-192,506149	61,98
bx124	4	-179,198352	-
bx123	4	-179,175361	14,43
b1234	4	-179,124687	46,23
bx1234	5	-165,613219	-
b12345	5	-165,560792	32,90
$B_6H_6^{4-}$	6	-151,892019	-

## Conclusions

The computational structural research made for the systems  $C_{6-n}B_nH_6^{(2-n)}$  and  $C_{10-n}B_nH_8^{(4-n)}$  has provided general information about the stability of these systems in particular and hexacoordinated carbon complexes. These are the final conclusions:

- For the complexes  $C_{6-n}B_nH_6^{(2-n)}$  and  $C_{10-n}B_nH_8^{(4-n)}$  the most suitable position occupied by boron is the hexacoordinated position. In the second complex, when  $n=1$ , that pattern doesn't work due to the symmetry breaking that the occupation of a single position "x" or "z" would have caused. This symmetry, meaning the number of boron and atoms per cycle, is preserved when the occupied position by boron is "p". In the rest of cases, where the structures show a minimum of two boron atoms, the most stable isomer, and the ones more close in energy, always have both hexacoordinated positions occupied by boron, without any exception.
- For  $C_{6-n}B_nH_6^{(2-n)}$ , the next stability condition, after the occupation of the "x" position, is to show the maximal separation between the boron atoms that form the pentagonal pyramid, in other words, the minimal number of consecutive boron atoms.
- For  $C_{10-n}B_nH_8^{(4-n)}$ , when the number of substituted carbon atoms is even, it is observed how the most stable isomer shows a perfect symmetry, by the occupation of boron atoms in the positions "x" and "z", both "p" positions, both "e" positions and two "m" positions diagonally to the plane of symmetry, when the number of boron atoms allows it. When "n" is odd, at the time the occupation of more positions is possible, is more suitable for the boron atoms to substitute the carbon ones on the positions "x" and "z" when  $n>2$ . The next positions to be occupied are a single "p" position, then both "e" positions and the combination of "m" positions that allow the maximum number of carbon atoms between boron atoms on the base of the molecule, shaped by two cycles. The reason of the stability of the only "p" position when "n" is odd is the same one that in the  $n=1$  case, explained before in the first point of these conclusions.
- Both systems show the same basic stability patterns, the occupation of hexacoordinated positions first, by boron, and then the minimum number of consecutive boron atoms on the base (molecular plane). Consequently, the hypothesis that explains that the existence of hexacoordinated carbon atoms is due to these atoms acquiring the electronic configuration of boron, is reinforced. For that reason the substitution of these hypercoordinated positions with boron is so stable.

## Bibliografia

1. J. E. M. N. Klein, R. W. A. Havenith, G. Knizia, "The Pentagonal-Pyramidal Hexamethylbenzene Dication: Many Shades of Coordination Chemistry at Carbon", *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 1-7.
2. H. Hogeveen, P. W. Kwant, "Direct observation of a remarkably stable dication of unusual structure:  $(CCH_3)_6^{2+}$ ", *Tetrahedron Lett.* **1973**, *14*, 1665.
3. M. Malischewski, K. Seppelt, *Angew.*, "Crystal Structure Determination of the Pentagonal-Pyramidal Hexamethylbenzene Dication  $C_6(CH_3)_6^{2+}$ ", *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 374-376.
4. J. Poater, M. Solà, C. Viñas, F. Teixidor, "A Simple Link between Hydrocarbon and Borohydride Chemistries", *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 4169 – 4175.
5. A. D. Becke, "Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange," *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652.
6. M. J. Frisch, J. A. Pople, J. S. Binkley, *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 3265-3269.
7. F. Weigend and R. Ahlrichs, "Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy," *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297-3305.
8. Gaussian 09, Revision E.01,  
M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria,  
M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci,  
G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian,  
A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada,  
M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima,  
Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr.,  
J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers,  
K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand,  
K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi,  
M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross,  
V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann,  
O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski,  
R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth,  
P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels,  
O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski,  
and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2013**.
9. Chemcraft - graphical software for visualization of quantum chemistry computations.  
<https://www.chemcraftprog.com>