



Estudi de l'aromaticitat en l'estat singlet i triplet de compostos de bifenilè fusionats amb anells de sis membres

Estudiant: Marina Vidal Sabench

Correu electrònic: marinavidal32@gmail.com

Grau en Química

Tutor: Miquel Solà Puig

Correu electrònic: miquel.sola@udg.edu

Data de dipòsit de la memòria a través de la plataforma de TFG: 05/07/2024

ÍNDEX

RESUM.....	i
RESUMEN	ii
ABSTRACT	iii
REFLEXIONS SOBRE ÈTICA, SOSTENIBILITAT I PERSPECTIVA DE GÈNERE.....	iv
1. INTRODUCCIÓ.....	1
1.1. REGLES DE L'AROMATICITAT	1
1.1.1. REGLA DE HÜCKEL	1
1.1.2. TEORIA DE BAIRD.....	1
1.1.3. REGLA DEL SEXTET π AROMÀTIC DE CLAR.....	2
1.1.4. COMBINACIÓ DE LES REGLES DE BAIRD I CLAR	3
1.2. PROPIETATS MAGNÈTIQUES.....	4
1.3. REPULSIONS ESTÈRIQUES EN PAHs	4
2. OBJECTIVES.....	6
3. METODOLOGIA.....	7
3.1. ÍNDEX NICS (1)	7
3.2. DENSITAT DE SPIN	7
4. RESULTATS I DISCUSSIÓ	8
4.1. ESTUDI DE L'AROMATICITAT	9
4.1.1. MOLÈCULA 1.....	9
4.1.2. MOLÈCULES 2, 3 i 4.....	10
4.1.3. MOLÈCULES 5-25	12
4.1.3.1. Quartet π de Baird en l'estat triplet.....	13
4.1.3.2. Octet π de Baird en l'estat triplet.....	16
4.1.3.3. Dodecatet π de Baird en l'estat triplet.....	19
4.1.3.4. Absència d'anells de Baird en l'estat triplet	21
4.2. VALIDACIÓ DEL MODEL DE RADENKOVIC PER A ENERGIES D'ESTAT TRIPLET	23
4.3. APLICACIÓ DE LA TEORIA DE LEYVA-PARRA A L'ESTUDI DE LA SEPARACIÓ D'ENERGIA SINGLET-TRIPLET.....	25
5. CONCLUSIONS	27
6. BIBLIOGRAFIA.....	28

RESUM

Els compostos π -conjugats formats per cicles fusionats amb $4n+2$ i $4n$ electrons π , són interessants per comprendre els límits de l'aromaticitat i l'antiaromaticitat. Aquests compostos en l'estat fonamental mostren propietats intermèdies entre sistemes aromàtics i antiaromàtics. No obstant això, en l'estat triplet el seu comportament no es coneix completament del tot.

Aquest estudi aprofundeix en les regles de l'aromaticitat, concretament les de Hückel i Baird, juntament amb la teoria dels sextets π de Clar. El treball combina aquestes regles per investigar amb profunditat l'energia de l'estat singlet i triplet de 25 molècules, les quals estan formades per compostos de bifenilè fusionats amb anells de sis membres, utilitzant càlculs de teoria funcional de la densitat (DFT) realitzats amb el programa Gaussian16. Per determinar l'aromaticitat de les molècules, s'ha analitzat l'índex NICS per identificar la presència de corrents diatròpics, indicatius d'aromaticitat, i paratròpics, indicatius d'antiaromaticitat, dins dels anells de les molècules. També, s'ha utilitzat la densitat de spin per localitzar els electrons desaparellats.

Els resultats indiquen que les molècules que presenten el major nombre d'anells de Baird combinats amb sextets π de Clar de capa tancada, amb tots els electrons aparellats, són particularment estables en l'estat triplet. Tot i això, els efectes estèrics poden augmentar l'energia de les molècules, disminuint la seva estabilitat aromàtica en ambdós estats electrònics. A més, s'ha validat el model de Radenkovic utilitzat per predir les energies d'estat triplet, i s'ha aplicat la teoria de Leyva-Parra per analitzar com el caràcter antiaromàtic de l'anell central en l'estat singlet fonamental influeix en la diferència d'energia entre els estats singlet (S_0) i triplet (T_1).

En conclusió, aquest treball demostra que l'ús conjunt de les regles de Baird i de Clar poden ajudar a una millor comprensió de com es comporten els compostos que contenen anells de $4n$ i $4n+2$ electrons π en els seus diferents estats electrònics, contribuint significativament a la química teòrica dels compostos aromàtics i antiaromàtics.

RESUMEN

Los compuestos π -conjugados formados por ciclos fusionados con $4n+2$ y $4n$ electrones π , son interesantes para comprender los límites de la aromaticidad y la antiaromaticidad. Estos compuestos en el estado fundamental muestran propiedades intermedias entre sistemas aromáticos y antiaromáticos. Sin embargo, en el estado triplete su comportamiento no se conoce completamente del todo.

Este estudio profundiza en las reglas de la aromaticidad, concretamente las de Hückel y Baird, junto con la teoría de los sextetos π de Clar. El trabajo combina estas reglas para investigar en profundidad la energía del estado triplete de 25 moléculas, las cuales están formadas por compuestos de bifenileno fusionados con anillos de seis miembros, utilizando cálculos de teoría funcional de la densidad (DFT) realizados con el programa Gaussian16. Para determinar la aromaticidad de las moléculas, se ha analizado el índice NICS para identificar la presencia de corrientes diatrópicas, indicativas de aromaticidad, y paratrópicas, indicativas de antiaromaticidad, dentro de los anillos de las moléculas. También, se ha utilizado la densidad de espín para localizar los electrones desapareados.

Los resultados indican que las moléculas que presentan el mayor número de anillos de Baird combinados con sextetos π de Clar de capa cerrada, con todos los electrones apareados, son particularmente estables en el estado triplete. Sin embargo, los efectos estéricos pueden aumentar la energía de las moléculas, disminuyendo su estabilidad aromática en ambos estados electrónicos. Además, se ha validado el modelo de Radenkovic utilizado para predecir las energías de estado triplete, y se ha aplicado la teoría de Leyva-Parra para analizar cómo el carácter antiaromático del anillo central en el estado singlete fundamental influye en la diferencia de energía entre los estados singlete (S_0) y triplete (T_1).

En conclusión, este trabajo demuestra que el uso conjunto de las reglas de Baird y de Clar pueden ayudar a una mejor comprensión de cómo se comportan los compuestos que contienen anillos de $4n$ y $4n+2$ electrones π en sus diferentes estados electrónicos, contribuyendo significativamente a la química teórica de los compuestos aromáticos y antiaromáticos.

ABSTRACT

π -Conjugated compounds formed by fused cycles with $4n+2$ and $4n$ π electrons are interesting for understanding the limits of aromaticity and antiaromaticity. These compounds in the ground state exhibit intermediate properties between aromatic and antiaromatic systems. However, their behaviour in the triplet state is not fully understood.

This study explores the rules of aromaticity, specifically Hückel's and Baird's rules, along with Clar's π -sextet theory. The research combines these rules to investigate the triplet state energy of 25 molecules, which are composed of biphenylene compounds fused with six-membered rings, using density functional theory (DFT) calculations performed with the Gaussian16 program. To determine the aromaticity of the molecules, the NICS index has been analysed to identify the presence of diatropic currents, indicative of aromaticity, and paratropic currents, indicative of antiaromaticity, within the rings of the molecules. Spin density has also been used to locate unpaired electrons.

The results indicate that molecules with the highest number of Baird rings combined with closed-shell Clar π -sextets, with all electrons paired, are particularly stable in the triplet state. However, steric effects can increase the energy of the molecules, decreasing their aromatic stability in both electronic states. Additionally, the Radenkovic model used to predict triplet state energies has been validated, and Leyva-Parra's theory has been applied to analyse how the antiaromatic character of the central ring in the ground singlet state influences the energy difference between the singlet (S_0) and triplet (T_1) states.

In conclusion, this work demonstrates that the combined use of Baird and Clar's rules can help to better understand the behaviour of compounds containing rings with $4n$ and $4n+2$ π electrons in their different electronic states, significantly contributing to the theoretical chemistry of aromatic and antiaromatic compounds.

REFLEXIONS SOBRE ÈTICA, SOSTENIBILITAT I PERSPECTIVA DE GÈNERE

REFLEXIÓ SOBRE ÈTICA

En el context de la recerca científica, especialment en estudis que utilitzen l'ús de càlculs de teoria funcional de la densitat, les consideracions ètiques juguen un paper important per garantir la integritat de les dades. Les temptacions de manipular els resultats per assegurar publicacions en revistes d'alt impacte és una realitat que cal tractar. La pràctica del "cherry picking", on només es seleccionen dades que recolzen la hipòtesis de l'investigador, pot comprometre la validesa de l'estudi. A més, la publicació de resultats negatius és poc freqüent, tot i que aquests resultats poden ser d'utilitat per a proporcionar una visió més completa i honesta del veritable progrés científic. Per tant, és essencial que els investigadors presentin amb responsabilitat i reproductibilitat els resultats per evitar conflictes d'interès i garantir l'objectiu de la investigació.

REFLEXIÓ SOBRE SOSTENIBILITAT

En l'estudi i síntesis de compostos químics, la sostenibilitat és un factor important donat l'impacte ambiental que poden generar aquests processos. Els estudis que utilitzen metodologies de càlcul teòric redueixen els residus químics que es generen en experiments pràctics. Aquest mètode redueix la generació de residus tòxics i beneficia la seguretat dels investigadors. Tot i això, si els compostos estudiats en aquest treball es produïssin a gran escala, seria imprescindible implementar un mètode de gestió de residus que assegurí un impacte ecològic mínim. Així doncs, la química teòrica és útil no només per l'estalvi de recursos, sinó també per ajudar a preveure i reduir els efectes ambientals dels productes químics abans que siguin fabricats, contribuint a la prevenció i control de la contaminació.

REFLEXIÓ SOBRE PERSPECTIVA DE GÈNERE

La perspectiva de gènere dins l'àmbit científic, concretament en la química, és essencial per gestionar i superar les desigualtats estructurals. La bretxa de gènere en la ciència resulta en una menor representació femenina. Un exemple destacat és el sostre de vidre, una barrera invisible que, malgrat l'experiència i la competència de moltes dones, impedeix que aquestes accedeixin a posicions de lideratge. És important aplicar polítiques que fomentin la inclusió i la diversitat, així com revisar els processos de selecció i promoció per garantir que són transparents i justos. La igualtat en el reconeixement acadèmic i professional, l'oportunitat d'obtenir finançament per projectes de recerca, i la visibilitat en publicacions són elements claus per a eliminar les barreres que es troben les dones en la ciència.

1. INTRODUCCIÓ

Molts dels compostos que es coneixen avui en dia són aromàtics. L'estudi d'aquests compostos va començar quan Michael Faraday va aconseguir aïllar per primer cop el benzè l'any 1825.^[1] Des de llavors, la investigació sobre els compostos aromàtics ha avançat significativament, i avui en dia continua sent un camp de gran interès en la química.

En aquest treball es du a terme un estudi de l'aromaticitat en l'estat singlet i triplet de 25 molècules constituïdes per acens i fenacens fusionats per un anell antiaromàtic, com el ciclobutadiè. Per tal de dur-lo a terme, s'ha seguit el model de l'estudi experimental d'Ayub et al.^[2], el qual estudien si les regles de Baird i de Clar es poden combinar per explicar l'energia de l'estat triplet d'hidrocarburs conjugats policíclics amb anells fusionats de $4n$ i $4n+2$ electrons π , però amb perímetres totals de $4n$ electrons π .

1.1. REGLES DE L'AROMATICITAT

1.1.1. REGLA DE HÜCKEL

Un pas important en la comprensió de l'aromaticitat va ser el plantejament de la regla de Hückel. L'any 1931, Erich Hückel^[3] va formular la regla $4n+2$, aquesta regla estableix que un compost és aromàtic si compleix amb la fórmula $4n+2$ (on n ha de ser un número enter) pel nombre d'electrons π . Segons aquesta regla els anells de 6, 10, 14... electrons π són aromàtics. El benzè, per exemple, té 6 electrons π i és, per tant, aromàtic.

En canvi, el ciclobutadiè amb 4 electrons π es considera antiaromàtic en l'estat fonamental segons Hückel. A diferència de compostos aromàtics com el benzè, que presenten una gran estabilitat energètica i aromàtica, el ciclobutadiè es molt inestable i reactiu.

Aquesta inestabilitat fa que el ciclobutadiè tingui tendència a dimeritzar-se instantàniament, fent que sigui gairebé impossible mantenir-lo en la seva forma original per a realitzar estudis prolongats. Mentre que l'aromaticitat es basa principalment en la deslocalització d'electrons π en l'anell cíclic, proporcionant una gran estabilitat energètica coneguda com a estabilització aromàtica, el ciclobutadiè no pot assolir aquesta estabilitat degut a la seva configuració antiaromàtica.^[4]

1.1.2. TEORIA DE BAIRD

L'any 1972 Colin Baird va crear la regla Baird^[5], aquesta regla ajuda a entendre l'antiaromaticitat en compostos químics i la diferència de comportament entre els estats fonamentals i excitats dels compostos amb cicles conjugats d'electrons π .

Segons la teoria de Baird, els compostos que contenen $4n$ electrons π (on n és un nombre enter) en l'estat triplet excitat més baix en energia són aromàtics, mentre que aquells amb $4n+2$ electrons π esdevenen antiaromàtics. Es basa en el fet que els triplets $4n$ generen una situació de semicapa ocupada que dona estabilitat addicional a la molècula. Això és contrari a la regla de Hückel, que determina que en l'estat fonamental, els compostos amb $4n+2$ electrons π són aromàtics i els compostos amb $4n$ electrons π són antiaromàtics.^[6]

La Figura 1 il·lustra la distribució dels orbitals moleculars i els electrons en diferents tipus de compostos aromàtics.

La part (a) representa els compostos aromàtics de Hückel que compleixen la regla dels $4n + 2$ electrons π . Es mostra com els 10 electrons π omplen els orbitals moleculars formant una estructura de capa tancada estable.

La part (b) fa referència als compostos amb $4n$ electrons π aromàtics de Baird. La imatge mostra un compost de 8 electrons π en el seu estat triplet, ja que té dos electrons desaparellats, formant una semicapa ocupada que li proporciona una estructura aromàtica estable.

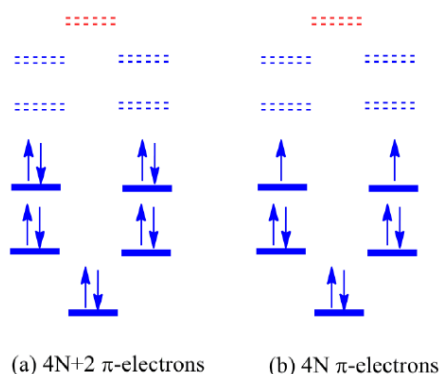


Figura 1. Distribució dels orbitals moleculars i dels electrons en (a) compostos aromàtics de Hückel, (b) compostos aromàtics en l'estat triplet de Baird. Imatge extreta de Solà, M. (2018).

Així doncs, la regla de Baird explica la formació d'anells aromàtics de $4n$ electrons π en l'estat triplet, però no tot els anells de $4n$ electrons π són igual d'estables. Un anell de 4 electrons π és més estable que un de 8 o un de 12 electrons π . Això es deu al fet que els electrons ocupen orbitals amb energia més baixa, cosa que proporciona una estabilitat major i una aromaticitat més pronunciada en l'estat excitat. Per tant, l'estabilitat dels anells de Baird depèn de la distribució dels electrons en els orbitals moleculars, essent els sistemes de 4 electrons π els més estables i aromàtics.

1.1.3. REGLA DEL SEXTET π AROMÀTIC DE CLAR

La regla del sextet π aromàtic de Clar, va ser formulada per Erich Clar el 1972^[7]. Aquesta regla és essencial per comprendre el caràcter aromàtic de hidrocarburs aromàtics policíclics (PAHs). Els sextets π es defineixen com sis electrons π localitzats en un sol anell de benzè separat d'anells de benzè adjacents per enllaços C-C senzills. Segons Clar, les estructures més estables són aquelles que tenen el major nombre de sextets π aromàtics disjunts.^[8]

La Figura 2, mostra dues estructures de ressonància del fenantrè i les seves estructures de Clar corresponents amb sextets π aromàtics. L'estructura de Clar 1 conté un sextet π aromàtic en l'anell central, mentre que l'estructura 2 té dos sextets π aromàtics en els anells externs. L'estructura de Clar més estable és la que conté el nombre màxim de sextets π de Clar disjunts, que en aquest cas és l'estructura 2. Així, l'estructura 2 és la més adequada per descriure les propietats físiques i químiques del fenantrè.

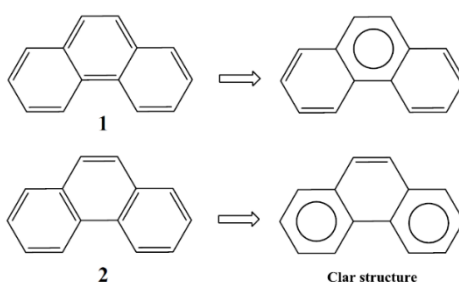


Figura 2. Estructures de ressonància del fenantrè i els seus corresponents sextets π aromàtics de Clar. Imatge extreta de Solà, M. (2013).

La Figura 3 presenta tres estructures de ressonància possibles per a l'antracè amb les seves corresponents estructures de Clar. Les diferents estructures de Clar tenen sextets π aromàtics en els diferents anells de la molècula. Per tant, no hi ha una única estructura de Clar amb sextets π fixos sinó que poden migrar entre els anells, creant el que es coneix com un sextet migratori, indicat amb una fletxa l'estructura de Clar. Aquest sextet migratori dona una aromaticitat similar entre tots els anells.

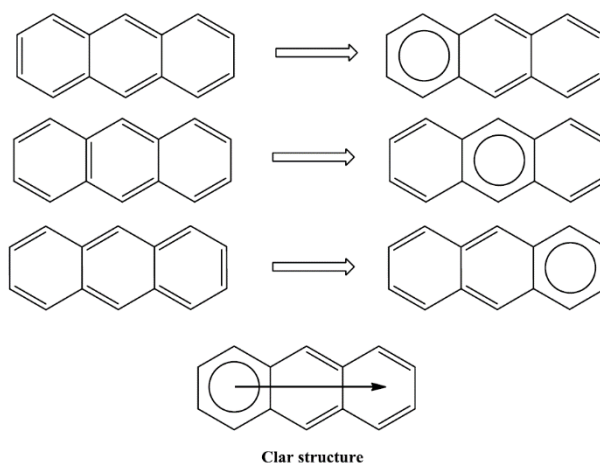


Figura 3. Estructures de ressonància de l'antracè i els seus corresponents sextets π aromàtics de Clar. Imatge extreta de Solà, M. (2013).

1.1.4. COMBINACIÓ DE LES REGLES DE BAIRD I CLAR

Els compostos π -conjugats formats per cicles fusionats amb $4n+2$ i $4n$ electrons π , són interessants per a aplicacions en electrònica orgànica i molecular, i també són de gran importància per entendre els límits de l'aromaticitat i l'antiaromaticitat.

Aquests compostos en l'estat fonamental mostren propietats intermèdies entre sistemes aromàtics i antiaromàtics. Tot i això, en l'estat triplet, el seu comportament i les seves propietats no estan tan clares, i es desconeix si es poden entendre de manera simple. Entendre aquestes propietats seria útil per identificar nous compostos amb característiques beneficioses.^[2]

Així, Ayoub et al.^[2] proposa la combinació de les regles de Baird i Clar per comprovar si es poden explicar les propietats de l'estat excitat triplet. La hipòtesis és que quan més anells aromàtics tingui el compost, tindrà una energia més baixa en l'estat T_1 . Això vol dir, que ha de tenir el major nombre possible d'anells disjunts aromàtics de Baird ($4n$) i anells disjunts de sextets π aromàtics

de Hückel en estat singlet de capa tancada, els quals es comporten de manera molt estable amb tots els seus electrons π aparellats (sextets π de Clar).

1.2. PROPIETATS MAGNÈTIQUES

Les molècules aromàtiques, presenten un corrent d'anell provocat pel moviment dels electrons π deslocalitzats quan s'aplica un camp magnètic perpendicular al pla del sistema aromàtic. Aquest efecte és important en espectroscòpia RMN, ja que afecta als desplaçaments químics dels protons de l'anell.

En el benzè, els protons de l'anell experimenten desapantallament degut a que el camp magnètic induït té la mateixa direcció que el camp extern i el seu desplaçament químic és 7.3 ppm en comparació amb els 5.6 ppm d'un protó vinílic en ciclohexè. En canvi, els protons situats dins els anells aromàtics es troben apantallats perquè el camp magnètic intern va en direcció oposada al camp extern.^[9]

En compostos antiaromàtics passa el contrari, els protons interns tenen desplaçaments molt alts a l'estar desapantallats, i els protons exteriors estan apantallats.

Així doncs, les direccions dels corrents d'anell dels sistemes aromàtics i antiaromàtics és oposada. En els aromàtics el corrent és diatròpic mentre que en els antiaromàtics és paratròpic.

L'any 1996, Paul von Ragué Schleyer^[10] va definir el desplaçament químic independent del nucli (NICS) com una mesura per determinar l'aromaticitat d'un compost. El NICS es calcula al centre de l'anell aromàtic. Un valor negatiu de NICS indica que el compost és aromàtic, mentre que un valor positiu suggereix que no ho és. En sistemes amb múltiples anells no mesura l'aromaticitat global sinó la de cada anell per separat.

1.3. REPULSIONS ESTÈRIQUES EN PAHs

Els compostos aromàtics policíclics (PAHs) normalment pateixen repulsions estèriques a causa de la seva estructura complexa, aquestes poden afectar a l'estabilitat de la molècula augmentant la seva energia fins a 2-3 kcal/mol per a cada repulsió. Les repulsions es causen per la disposició dels àtoms de carboni en certes regions de la molècula.

Les regions badia ("bay regions"), es formen quan els àtoms de carboni es disposen formant un patró que recorda les potes d'una butaca, per això es coneix també com "armchair edges". La fusió d'anells de benzè crea una configuració semblant a una badia, que afecta les propietats electròniques i òptiques dels PAHs.

Les regions cova ("cove regions"), es formen quan els anells de benzè estan fusionats de manera que creen una configuració semblant a una cova. Els PAHs que contenen aquestes regions experimentar una topologia no planar a causa de l'impediment estèric, cosa que també afecta les seves propietats electròniques i òptiques.

I finalment, les regions fiord ("fjord regions") es formen quan els anells benzoics es fusionen formant un patró orto. Aquesta disposició orto dels anells de benzè crea una tensió estèrica que pot arribar a desplaçar els anell fora del pla, contribuint a la no-planaritat de la molècula.^[11]

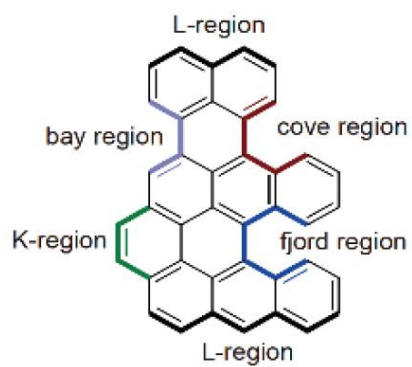


Figura 4. Representació de les repulsions estèriques típiques dels PAHs. Imatge extreta de Wang, X.-Y. (2019).

2. OBJECTIVES

The main objective of this work is to study the stability of 25 molecules composed of biphenylene compounds fused with six-membered rings, in both singlet and triplet states, considering the Hückel and Baird aromatic islands that can be generated in each case.

One specific objective is to validate the hypothesis that the most stable triplet state is achieved by having the highest number of aromatic rings, combining Baird aromatic rings and closed-shell Clar π -sextets. Additionally, the singlet state of these molecules is studied to determine if it is well represented by Clar's π -sextet theory. Moreover, the impact of steric effects on the stability of both singlet and triplet state is examined, considering how molecular repulsions might influence the stability and the aromaticity. To achieve this objective, the molecules are optimized, and the energies and NICS values in the singlet (S_0) and triplet (T_1) states are calculated, as well as the spin density in the triplet state.

Furthermore, it is verified whether the formula established by the Radenkovic model, which predicts triplet state energies based on the electronic topology of the molecules and the relative position of the fused rings, applies to the studied molecules.

Finally, Leyva-Parra's theory, which postulates that the energy difference between the singlet and triplet states decreases as the antiaromatic character of the central ring in the singlet ground state increases, is applied to see if it holds true for the studied molecules.

3. METODOLOGIA

Tots els càlculs es realitzen mitjançant la teoria del funcional de la densitat (DFT). Els càlculs de l'estructura electrònica de totes les molècules es duen a terme mitjançant el programa Gaussian16.^[12] Per a dissenyar les molècules i per la visualització de resultats s'utilitza el programa Chemcraft.^[13]

Com a mètode de càlcul per optimitzar les molècules, es fa servir el funcional B3LYP^[14] i la base 6-311G(d,p)^[15]. Es verifica que totes les estructures optimitzades representen mínims energètics, assegurant-se que no presenten freqüències imaginàries en els càlculs de freqüències vibracionals.

Per a representar els estats singlets i triplet de les molècules s'utilitza el programa ChemSketch.^[16]

3.1. ÍNDEX NICS (1)

Es calcula el valor NICS^[10] per avaluar l'aromaticitat de les diferents molècules. Es calcula a 1 Å sobre el pla de l'anell per reduir possibles interferències de corrents diamagnètics i paramagnètics locals i proporcionar una millor indicació de la deslocalització dels electrons π .

Per calcular el valor de NICS(1) al centre dels diferents anells de les molècules, s'extreuen les coordenades dels carbonis que formen l'anell i es fa la mitjana de les seves posicions. A la coordenada resultant, s'hi suma 1 Å en la direcció perpendicular al pla de l'anell per obtenir els resultats a 1 Å sobre el pla. Un cop obtingudes totes les mitjanes per a tots els anells de la molècula, aquestes coordenades s'afegeixen a les coordenades ja optimitzades de la molècula i es realitza un càlcul puntual d'energia amb el mateix funcional i base que en els càlculs anteriors.

Els valors negatius de NICS(1) indiquen una major aromaticitat, mentre que els valors positius indiquen antiaromaticitat.

3.2. DENSITAT DE SPIN

Es calcula també, amb els mateix funcional i base, la densitat de spin en l'estat triplet de les molècules. Aquesta informació és important per entendre on es localitzen els electrons no aparellats en l'estat excitat a la molècula, facilitant l'estudi de l'aromaticitat.

4. RESULTATS I DISCUSSIÓ

Els resultats d'aquest treball es divideixen en tres parts.

- **Estudi de l'aromaticitat:** Es realitza l'anàlisi de l'aromaticitat de les 25 molècules presentades en la Figura 5, tant en l'estat fonamental singlet (S_0) com en l'estat excitat triplet (T_1). Per fer-ho s'optimitzen totes les molècules utilitzant el mètode B3LYP^[14] i la base 6-311G(d,p)^[15], per tal d'obtenir les energies en els diferents estats. A més, s'avalua l'índex NICS en ambdós estats i en tots els anells, i finalment s'analitza la densitat de spin en l'estat triplet. S'intenta explicar l'estabilitat dels diferents isòmers en S_0 i T_1 en base a les illes d'aromaticitat de Hückel i Baird que es poden generar en cada cas.

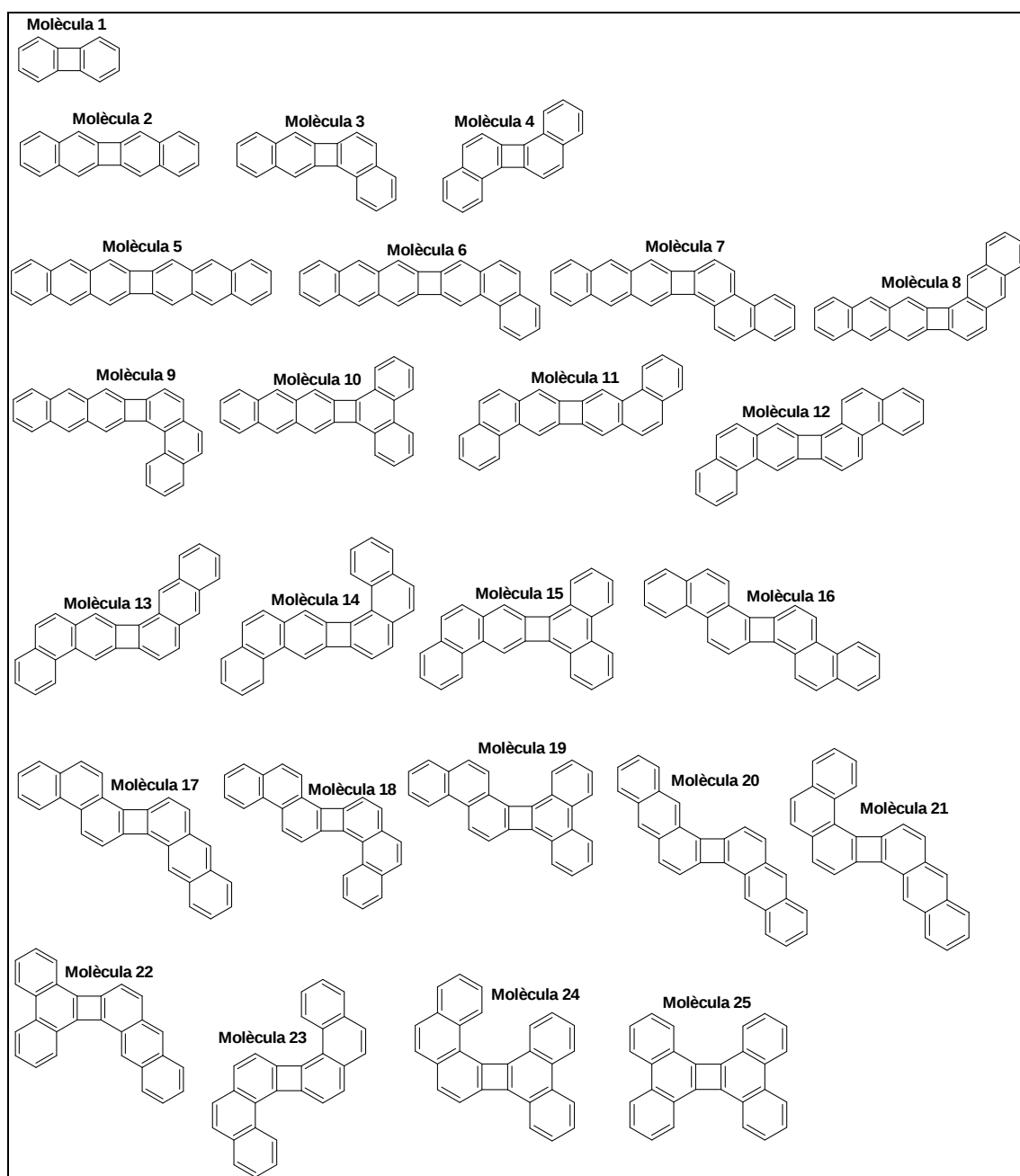


Figura 5. Representació de les 25 molècules estudiades en aquest treball.

- **Validació del model de Radenkovic:** Aquesta part del treball es centra en comprovar si el model proposat per Radenkovic i col·laboradors en l'article "*Effect of Benzo-Annellation on Triplet State Energies in Polycyclic Conjugated Hydrocarbons*"^[17] és aplicable a les molècules estudiades en aquest treball. Així, mateix s'avalua si la fórmula que s'hi presenta és útil per predir l'energia $\Delta E_{S/T} = E(T_1) - E(S_0)$.
- **Aplicació del model de Leyva-Parra:** S'analitza si el model de Leyva-Parra i col·laboradors en l'article "*New Perspectives on Delocalization Pathways in Aromatic Molecular Chameleons*"^[18] sobre la separació d'energia singlet-triplet es pot aplicar en les 25 molècules estudiades de la Figura 5.

Els anells de les diferents molècules s'etiqueten de manera que l'anell central de ciclobutadiè sempre sigui l'anell A. En el cas dels anells de benzè, els anells B, C i D són els de l'esquerra del ciclobutadiè i els anells B', C' i D' els de la dreta, tal com es mostra a la Figura 6.

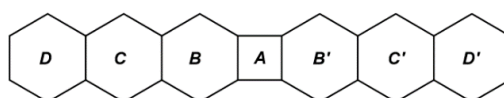


Figura 6. Etiquetatge dels diferents anells.

4.1. ESTUDI DE L'AROMATICITAT

4.1.1. MOLÈCULA 1

La molècula 1 és el bifenilè i conté 12 electrons π . La diferència d'energia entre l'estat triplet i singlet és de 1,91 eV.

En l'estat fonamental la molècula 1 presenta propietats antiaromàtiques en l'anell central A i aromàtiques febles en els anell laterals B i B', tal i com mostren els valors de l'índex NICS que per l'anell central és de 8,8 ppm i pels anells laterals de -5,5 ppm. Per tant, en l'estat singlet la molècula 1 presenta dos sextets π de Clar als anells laterals que li donen certa estabilitat (Figura 7A).

Quan la molècula 1 es troba en l'estat triplet hi ha una variació considerable de les propietats aromàtiques. Els valors de NICS canvien a -15,1 ppm per l'anell A i -8,2 ppm per als anell B i B', indicant un augment global de l'aromaticitat en la molècula. Si ens fixem en la densitat de spin podem veure que està deslocalitzada al llarg del perímetre de la molècula (Figura 7B), per tant està indicant que pot haver-hi un π dodecatet (12 electrons π) de Baird (Figura 7C).



Figura 7. (A) Representació de la molècula 1 en l'estat S_0 . (B) Densitat de spin de la molècula 1 en l'estat T_1 . (C) Estructura de la molècula 1 en l'estat T_1 .

En resum, la molècula 1 presenta un singlet estable, amb dos sextets π de Clar, i un triplet que no ho és tant. Això es deu al fet que el dodecatet de Baird no és particularment aromàtic a causa de la seva gran mida, que involucra 12 electrons π .

4.1.2. MOLÈCULES 2, 3 i 4

Les molècules 2, 3 i 4 (Figura 8) són isòmers, per tant la seva aromaticitat es pot estudiar conjuntament.

Taula 1. Energies relatives de l'estat S_0 i T_1 , i la diferència d'energia entre aquests dos.

	$\Delta E(S_0)$ (kcal/mol)	$\Delta E(T_1)$ (kcal/mol)	$\Delta E_{S/T}$ (eV)
Molècula 2	0,0	26,7	2,74
Molècula 3	4,1	6,2	1,68
Molècula 4	12,3	0,0	1,05

Taula 2. Índex NICS (1) de l'estat S_0 i T_1 .

	ÍNDEX NICS en S_0 (ppm)		
	Molècula 2	Molècula 3	Molècula 4
C	-10,1	-9,6	-8,2
B	-6,3	-3,5	-7,4
A	5,2	8,7	16,2
B'	-6,3	-8,6	-7,2
C'	-10,1	-9,6	-8,3

	ÍNDEX NICS en T_1 (ppm)		
	Molècula 2	Molècula 3	Molècula 4
C	-3,2	-10,7	-10,2
B	1,4	-12,5	-5,6
A	-3,1	-9,9	-13,4
B'	1,4	1,9	-5,6
C'	-3,2	-6,9	-10,2

En la Taula 1 es mostren les energies relatives tant de l'estat singlet com de l'estat triplet i la diferència d'energia entre aquests dos.

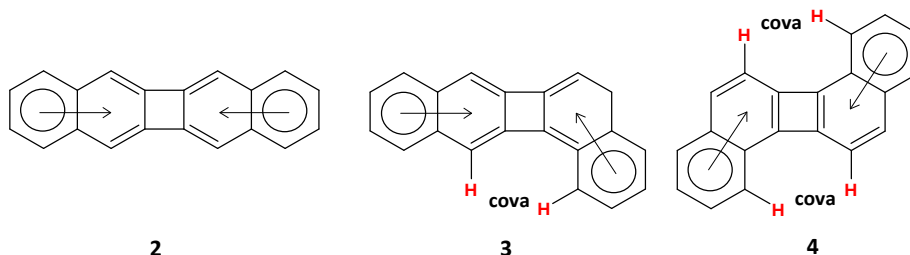


Figura 8. Representació de l'estat S_0 de les molècules 2, 3 i 4.

Els valors NICS (Taula 2) de l'estat fonamental, indiquen que totes tres molècules formen dos sextets π de Clar migratoris en els anells C i C', mentre que l'anell central A té caràcter antiaromàtic.

En l'estat excitat triplet la situació varia.

En la molècula 2, segons els valors NICS de la Taula 2, l'aromaticitat dels anells B disminueix, i en els anells C disminueix encara més, tornant-se antiaromàtics. La densitat de spin es localitza majoritàriament en els anells B. Tot i que l'anell central presenta certa aromaticitat, aquesta és

relativament baixa. Per tant, es pot considerar que, en l'estat triplet, es mantenen afeblits els dos sextets π de Clar en els anells C i C'.

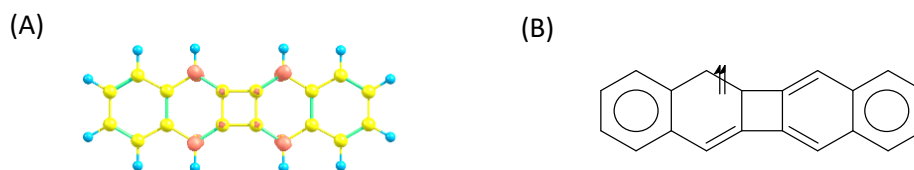


Figura 9. (A) Densitat de spin de la molècula 2 en l'estat T_1 . (B) Una de les possibles estructures ressonants de la molècula 2 en l'estat T_1 .

Segons els valors NICS de la Taula 2, en la molècula 3, augmenta l'aromaticitat en els anells C, B i A, mentre que en l'anell B' disminueix, tornant-se no aromàtic. A més, l'anell C' disminueix lleugerament la seva aromaticitat, però continua sent aromàtic. Considerant tant els valors de l'índex NICS com la distribució de la densitat de spin, es pot concloure que la molècula 3 en l'estat T_1 es pot entendre a partir de dues formes ressonants, tal com es mostra en la Figura 10. En una d'elles es forma un quartet π de Baird. Així, podem dir que en la molècula 3, en l'estat triplet, es forma mig quartet π de Baird i es mantenen els dos sextets π de Clar als anells C i C'.

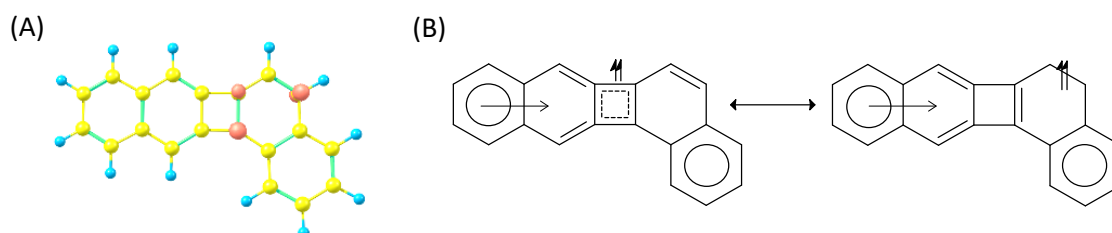


Figura 10. (A) Densitat de spin de la molècula 3 en l'estat T_1 . (B) Estructures ressonants de la molècula 3 en l'estat T_1 .

La molècula 4 té valors de NICS més negatius, per tant més aromàtics, en els anells C i C', i en l'anell central A. El mapa de densitat de la molècula mostra com clarament la distribució de la densitat de spin es localitza en l'anell A. Per tant, es pot deduir que es forma un quartet π de Baird a l'anell central, i dos sextets π de Clar als anells laterals C i C'.

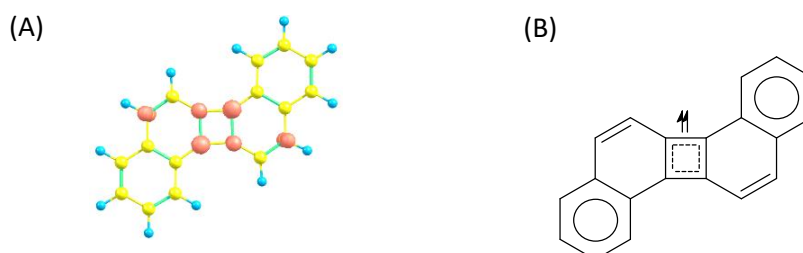


Figura 11. (A) Densitat de spin de la molècula 4 en l'estat T_1 . (B) Estructura de la molècula 4 en l'estat T_1 .

La Figura 12, representa l'energia relativa dels tres isòmers tant en l'estat singlet, com en l'estat triplet. Es considera la molècula 2 com a referència amb energia zero tant en l'estat T_1 com en el S_0 .

Com es pot veure en la Figura 12, en l'estat singlet les molècules 3 i 4 presenten una energia d'aproximadament 4 kcal/mol i 12 kcal/mol més alta que la molècula 1, respectivament. Aquest increment energètic es deu a la reducció d'aromaticitat i a les àrees de repulsió estèrica entre hidrògens, les quals contribueixen a la no-planaritat de la molècula, augmentant la tensió interna i disminuint la seva estabilitat. La molècula 3 conté una regió cova, mentre que la molècula 4 en conté dues, fet que les fa energèticament menys estables en comparació a la molècula 2, que és lineal i, per tant, no experimenta aquestes repulsió estèriques.

En l'estat triplet, la situació s'inverteix, ja que les molècules 3 i 4 són més estables, amb energies d'aproximadament 20 i 26 kcal/mol més baixes, respectivament. Això es degut a que l'estat triplet és més estable com més anells contingui la molècula, ja siguin sextets de Clar o quartets de Baird. Així, la molècula 4 és la més estable, ja que presenta un quartet π de Baird i dos sextets π de Clar. La molècula 3 és menys estable que la 4 però més que la 2, ja que conté mig quartet π de Baird i dos sextets π de Clar. Finalment, la molècula 2 és la menys estable en l'estat triplet, ja que només conté dos sextets π de Clar.

La $\Delta E_{S/T}$ de la Taula 1 mostra que la molècula 2 té la major diferència d'energia entre els estats singlet i triplet, mentre la molècula 4 presenta la menor diferència. Aquests resultats són coherents amb els de la figura 12. La molècula 2 té l'estat singlet més estable i el triplet més inestable, cosa que resulta una gran diferència d'energia. En canvi, la molècula 4 té l'estat singlet més inestable i l'estat triplet més estable, la qual cosa significa una menor diferència d'energia.

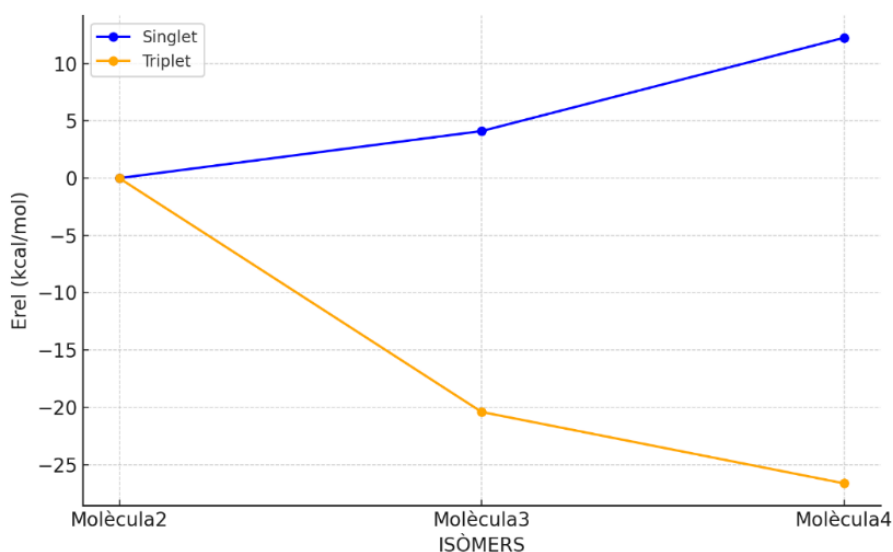


Figura 12. Gràfic de les energies relatives de les molècules 2, 3 i 4.

4.1.3. MOLÈCULES 5-25

Les molècules de la 5 a la 25 també són isòmers i es comenten conjuntament. En l'estat triplet, algunes d'aquestes molècules formen quartets, octets o dodecatets π de Baird, mentre que d'altres no formen cap illa de Baird i només presenten sextets π de Clar. Per tal de classificar els resultats obtinguts, les molècules es classifiquen segons el tipus d'anell de Baird que formen.

4.1.3.1. Quartet π de Baird en l'estat triplet

Les molècules 9, 10, 20, 22 i 25 (Figura 13) formen un quartet π de Baird en l'estat triplet.

Taula 3. Energies relatives de l'estat S_0 i T_1 , i la diferència d'energia entre aquests dos.

	$\Delta E(S_0)$ (kcal/mol)	$\Delta E(T_1)$ (kcal/mol)	$\Delta E_{S/T}$ (eV)
Molècula 9	0,0	15,2	1,91
Molècula 10	1,4	10,4	1,64
Molècula 20	18,5	3,1	0,58
Molècula 22	15,5	0,9	0,86
Molècula 25	12,3	0,0	0,62

Taula 4. Índex NICS (1) de l'estat S_0 i T_1 .

	ÍNDIX NICS en S_0 (ppm)				
	Molècula 9	Molècula 10	Molècula 20	Molècula 22	Molècula 25
D	-10,2	-10,2	-8,4	-9,7	-9,6
C	-10,5	-10,1	-10,5	-9,9	-9,8
B	-3,2	-2,3	-8,1	-7,7	-8,1
A	6,9	7,4	21,1	20,7	19,9
B'	-8,3	-7,6	-8,2	-8,4	-8,1
C'	-7,7	-10,6	-10,5	-10,4	-9,8
D'	-11,3	-10,6	-8,4	-8,2	-9,8
	ÍNDIX NICS en T_1 (ppm)				
	Molècula 9	Molècula 10	Molècula 20	Molècula 22	Molècula 25
D	-10,1	-10,1	-10,7	-9,4	-8,7
C	-13,3	-13,5	-10,5	-9,2	-8,7
B	-12,1	-11,7	-4,0	-4,7	-3,5
A	-8,6	-8,1	-10,4	-10,3	-11,4
B'	4,2	3,9	-4,0	-2,5	-3,5
C'	-8,0	-4,3	-10,5	-9,5	-8,7
D'	-9,0	-4,3	-10,7	-10,6	-8,7

A la Taula 3 es pot observar que les molècules 9 i 10 són les que tenen l'estat singlet més estable i les més aromàtiques en S_0 , ja que presenten tres sextets π de Clar. La molècula 9 només té una regió fiord, mentre que la molècula 10 té dues regions cova i una badia. Tot i això, aquesta última té un singlet molt estable perquè les regions cova generen menys repulsió entre els hidrògens que les regions badia o fiord. La molècula 22 també compta amb tres sextets π de Clar, però és més inestable a causa de les majors repulsions estèriques. Encara que la molècula 25 té quatre sextets π de Clar i hauria de ser la més estable segons el model de Clar, la seva conformació corbada provoca més repulsions estèriques, disminuint així la seva estabilitat. Finalment, la molècula 20, amb només dos sextets π de Clar, és la que presenta l'estat singlet més inestable.

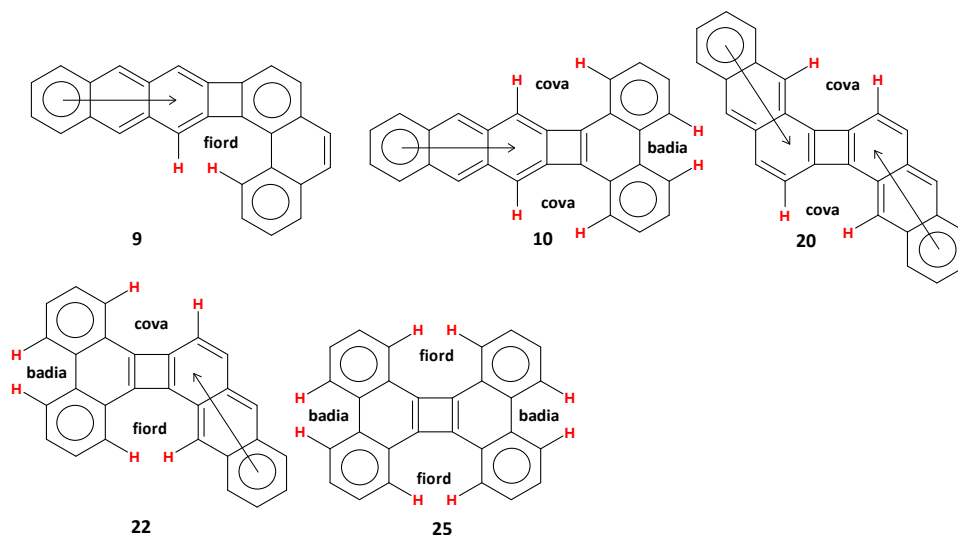


Figura 13. Representació de l'estat S_0 de les molècules 9, 10, 20, 22, 25, d'esquerre a dreta.

En l'estat triplet, tant la molècula 10 com la 22 presenten un quartet π de Baird i tres sextets π de Clar. Si ens fixem en els valors de NICS de la Taula 4, s'observa que en totes dues, l'anell A passa de ser antiaromàtic en l'estat singlet a aromàtic en l'estat triplet. A més, considerant la densitat de spin, es veu que es localitza majoritàriament en l'anell central en ambdues molècules, indicant que aquest anell central és on es forma el quartet π de Baird.

Tot i així, la molècula 22 té un triplet bastant més estable que la molècula 10. Això es deu al fet que la molècula 22 mostra una distribució de spin més concentrada i definida en l'anell central, la qual cosa augmenta la seva estabilitat. A més, els anells C' i D' de la molècula 10 són feblement aromàtics, amb valors de NICS de -4,3 ppm, contribuint menys a l'estabilitat global de la molècula en comparació amb la molècula 22.

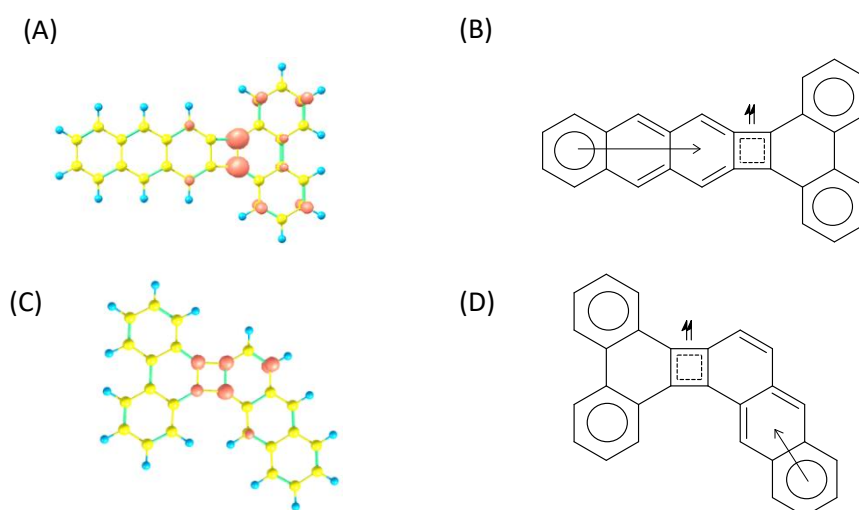


Figura 14. (A) Densitat de spin de la molècula 10 en l'estat T_1 . (B) Estructura de la molècula 10 en l'estat T_1 . (C) Densitat de spin de la molècula 22 en l'estat T_1 . (D) Estructura de la molècula 22 en l'estat T_1 .

La molècula 9, en l'estat triplet, presenta mig quartet π de Baird i dos sextets π de Clar. La densitat de spin es localitza en l'anell central A i en l'anell B', de manera que es repeteix el mateix

cas que en la molècula 3, on l'estat triplet es pot representar amb dues formes ressonants, i en una d'elles es forma un quartet π de Baird. Els valors de NICS són força negatius en els anells dels extrems, indicant aromaticitat i, per tant, la formació dels sextets π de Clar, mentre que el valor positiu en l'anell B' indica antiaromaticitat.

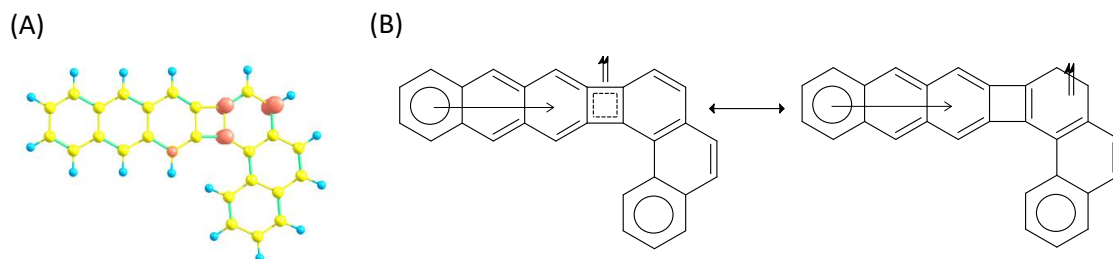


Figura 15. (A) Densitat de spin de la molècula 9 en l'estat T1. (B) Estructures ressonants de la molècula 9 en l'estat T1.

Les molècules 20 i 25 presenten un quartet π de Baird i dos i quatre sextets π de Clar, respectivament, en l'estat triplet. La seva densitat de spin es localitza en l'anell A, fent que aquest experimenti valors de NICS negatius. La molècula 25, amb quatre sextets π de Clar i el quartet π de Baird, és molt més estable en l'estat triplet.

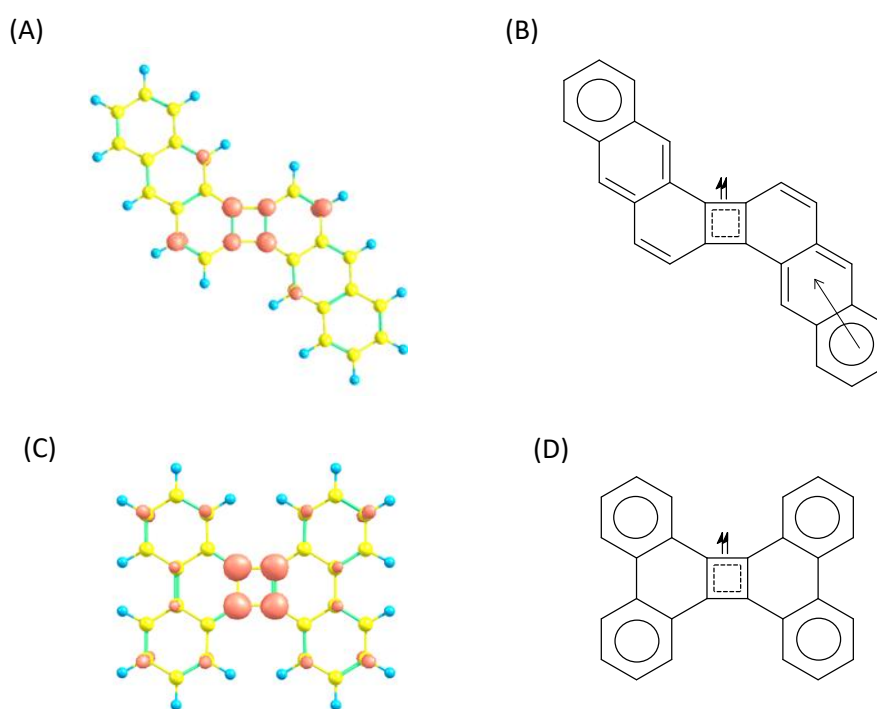


Figura 16. (A) Densitat de spin de la molècula 20 en l'estat T1. (B) Estructura de la molècula 20 en l'estat T1. (C) Densitat de spin de la molècula 25 en l'estat T1. (D) Estructura de la molècula 25 en l'estat T1.

Així doncs, les molècules 20, 22 i 25, en l'estat excitat triplet guanyen un quartet π de Baird i mantenen els sextets π de Clar que ja tenien en l'estat fonamental. Això fa que l'estat triplet sigui molt estable i que hi hagi poca diferència energètica entre l'estat singlet i l'estat triplet, com es pot veure a la Taula 3.

La molècula 10 presenta un singlet molt estable, com ja s'ha comentat anteriorment. Tot i guanyar un quartet π de Baird en l'estat triplet i mantenir els sextets π de Clar de l'estat fonamental, aquesta no és tant estable com les anteriors, ja que els sextets π de Clar que es formen als anells C' i D' són feblement aromàtics. Així, amb un singlet molt estable i un triplet menys estable, la diferència entre aquests dos estats és considerable.

Finalment, la molècula 9 presenta també un singlet molt estable, però el seu triplet és el més inestable energèticament, ja que perd un sextet π de Clar i guanya només mig quartet π de Clar. Per aquest motiu, la diferència energètica entre l'estat singlet i triplet és la més gran.

4.1.3.2. Octet π de Baird en l'estat triplet

Les molècules 12,14,15, 17, 19, 21 i 24 (Figura 17) formen un octet π de Baird en l'estat triplet.

Taula 5. Energies relatives de l'estat S_0 i T_1 , i la diferència d'energia entre aquests dos.

	$\Delta E(S_0)$ (kcal/mol)	$\Delta E(T_1)$ (kcal/mol)	$\Delta E_{S/T}$ (eV)
Molècula 12	0,9	9,1	1,71
Molècula 14	0,0	7,4	1,67
Molècula 15	2,3	3,2	1,39
Molècula 17	12,1	1,2	0,88
Molècula 19	9,0	0,9	1,00
Molècula 21	11,3	0,0	0,86
Molècula 24	11,8	3,0	0,97

L'octet es localitza en l'anell central A i en l'anell consecutiu B o B', formant així un anell de Baird de 8 electrons π .

Com es pot veure a la Figura 19, les molècules 19 i 24 mostren clarament que la densitat de spin es localitza majoritàriament en els anells A i B, formant l'octet π de Baird. Els valors de NICS de la Taula 6 confirmen la formació de l'octet aromàtic.

En canvi, en les molècules 12, 14, 15, 17 i 21, la densitat de spin es localitza majoritàriament en els anells A i B', però els valors de NICS indiquen que l'anell B' és feblement aromàtic i, fins i tot, en alguns casos no aromàtic. Per contra, els valors de NICS dels anells A i B són força negatius, indicant aromaticitat. A més, les distàncies d'enllaç en l'anell B són una mica més grans que en l'anell B'. Això suggereix que l'octet es forma en els anells A i B, ja que l'octet és aromàtic i, per tant, la distància d'enllaç varia entre la d'un enllaç simple i un de doble.

Així doncs, s'interpreta que l'octet π de Baird es localitza en els anells A i B, però s'admeten més interpretacions i la representació de les molècules en l'estat triplet de la Figura 18 no és la única vàlida.

Taula 6. Índex NICS (1) de l'estat S_0 i T_1 .

	ÍNDIX NICS en S_0 (ppm)						
	Molècula 12	Molècula 14	Molècula 15	Molècula 17	Molècula 19	Molècula 21	Molècula 24
D	-10,0	-10,9	-10,8	-10,6	-10,6	-10,7	-11,0
C	-9,1	-9,0	-9,2	-5,8	-5,5	-5,7	-5,6
B	-4,1	-3,9	-2,9	-5,4	-5,7	-5,5	-5,7
A	9,5	9,9	10,9	16,7	16,2	17,2	16,4
B'	-7,6	-7,7	-7,8	-8,6	-8,0	-8,5	-8,1
C'	-7,3	-7,2	-10,5	-11,2	-10,1	-11,2	-10,9
D'	-11,0	-11,1	-10,5	-8,9	-10,2	-8,9	-10,3
	ÍNDIX NICS en T_1 (ppm)						
	Molècula 12	Molècula 14	Molècula 15	Molècula 17	Molècula 19	Molècula 21	Molècula 24
D	-10,3	-10,4	-10,7	-11,1	-10,9	-11,4	-11,4
C	-5,3	-5,6	-6,5	-9,1	-9,4	-9,0	-9,5
B	-11,7	-11,9	-11,2	-8,9	-7,5	-9,0	-8,1
A	-14,3	-13,9	-11,2	-9,4	-12,4	-9,3	-12,8
B'	-2,0	-2,0	0,9	-0,2	-1,8	-0,2	-2,3
C'	-9,2	-8,7	-6,2	-7,5	-7,7	-7,8	-9,2
D'	-10,0	-10,3	-6,3	-10,1	-8,0	-10,2	-7,9

El singlet més estable es troba en la molècula 14, ja que presenta quatre sextets π de Clar i poques repulsions estèriques en l'estat singlet. En canvi, el singlet menys estable correspon a les molècula 17 i 21 que presenten tres sextets π de Clar.

Cal destacar, que la molècula 24 no és completament plana a causa de les repulsions estèriques dels hidrògens en la regió fiord. Per aquest motiu, tot i tenir quatre sextets π de Clar, l'estat singlet és força inestable amb una energia alta.

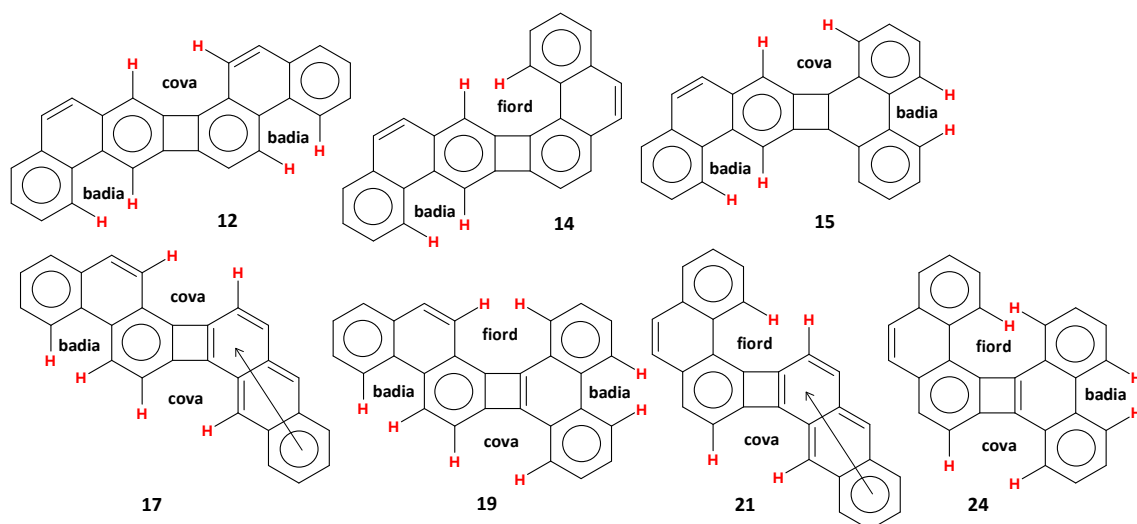


Figura 17. Representació de l'estat S_0 de les molècules 12, 14, 15, 17, 19, 21 i 24, d'esquerra a dreta.

Les molècules 12 i 14 passen de tenir 4 sextets π de Clar en l'estat fonamental, a tenir 2 sextets π de Clar i un octet π de Baird a l'estat excitat triplet. Al perdre 2 sextets π de Clar, l'estat triplet esdevé inestable. Com s'ha mencionat anteriorment, el singlet d'aquestes molècules és bastant estable, de manera que hi ha un gran separació entre els dos estats.

Les molècules 15, 17, 19, 21 i 24, en canvi, perden només un sextet π de Clar al passar a l'estat triplet. Les molècules 15, 19 i 24 presenten 3 sextets π de Clar i un octet π de Baird, de manera que el triplet hauria de ser més estable que el de les molècules 17 i 21, que enlloc de tres, presenten dos sextets π de Clar. No obstant això, a causa de la seva conformació més corbada, experimenten més impediments estèrics, cosa que fa que augmentin la seva energia. Per tant, l'estat triplet de les molècules 17 i 21 és més estable, tot i tenir un sextet π de Clar menys.

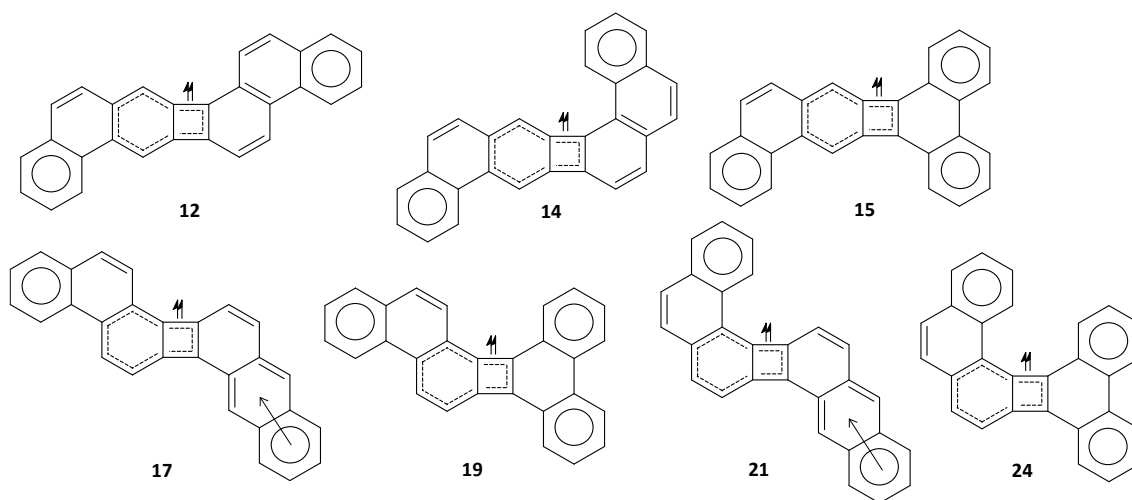


Figura 18. Representació de l'estat T1 de les molècules 12, 14, 15, 17, 19, 21 i 24, d'esquerre a dreta.

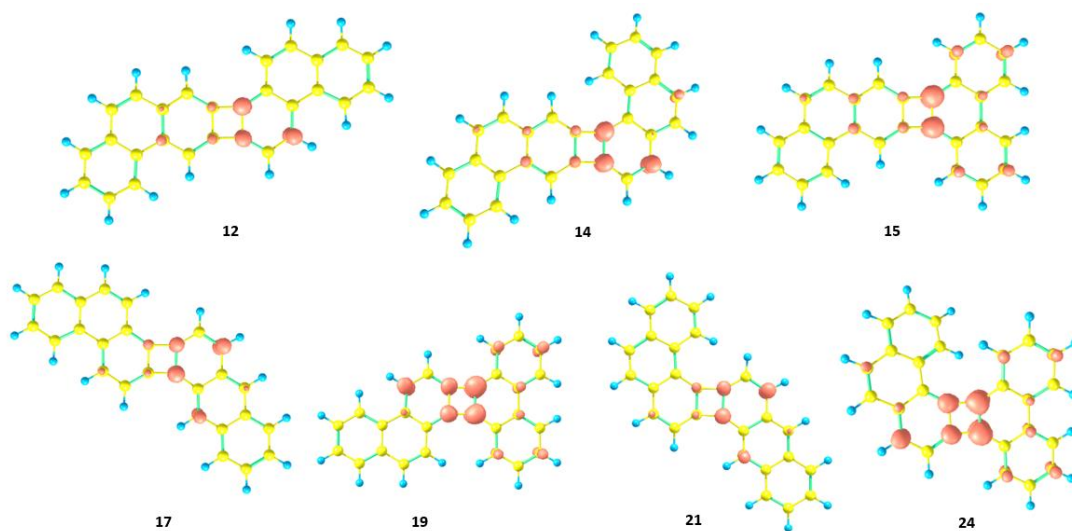


Figura 19. Representació de la densitat de spin de les molècules 12, 14, 15, 17, 19, 21 i 24, d'esquerre a dreta.

4.1.3.3. Dodecatet π de Baird en l'estat triplet

Les molècules 11, 16, 18 i 23 (Figura 20) formen un dodecatet π de Baird en l'estat triplet.

Taula 7. Energies relatives de l'estat S_0 i T_1 , i la diferència d'energia entre aquests dos.

	$\Delta E(S_0)$ (kcal/mol)	$\Delta E(T_1)$ (kcal/mol)	$\Delta E_{S/T}$ (eV)
Molècula 11	0,0	11,6	2,06
Molècula 16	6,6	0,0	1,27
Molècula 18	7,9	2,7	1,33
Molècula 23	7,1	1,1	1,29

Totes les molècules que formen en l'estat triplet el dodecatet de Baird són estructures de ciclobutadiè unides a dos fenantrens. El dodecatet es localitza en l'anell central A i en els anells laterals B i B', formant així un anell de Baird de 12 electrons π . A la Figura 22 es pot veure com la densitat de spin es concentra majoritàriament en aquests anells. A més, els valors de NICS són força negatius, especialment en l'anell central A, indicant aromaticitat.

Taula 8. Índex NICS (1) de l'estat S_0 i T_1 .

	ÍNDEx NICS en S_0 (ppm)			
	Molècula 11	Molècula 16	Molècula 18	Molècula 23
D	-11,1	-10,8	-10,8	-10,9
C	-9,0	-6,4	-6,4	-6,
B	-5,8	-6,5	-6,4	-6,5
A	6,9	13,7	14,1	14,5
B'	-5,8	-6,5	-6,6	-6,5
C'	-9,0	-6,4	-6,4	-6,3
D'	-11,1	-10,8	-10,9	-10,9
	ÍNDEx NICS en T_1 (ppm)			
	Molècula 11	Molècula 16	Molècula 18	Molècula 23
D	-9,1	-10,6	-10,7	-11,1
C	-2,4	-9,5	-9,5	-9,4
B	-9,4	-6,1	-6,3	-6,4
A	-16,7	-14,6	-14,4	-14,2
B'	-9,4	-6,1	-6,2	-6,4
C'	-2,4	-9,5	-9,3	-9,4
D'	-9,1	-10,6	-11,0	-11,1

En l'estat fonamental singlet, les quatre molècules presenten quatre sextets π de Clar. La molècula 11 és la més estable en aquest estat i la més inestable és la molècula 18. Com es pot veure a la Figura 20, les molècules que contenen regions fiord són menys estables, això significa que en aquestes regions hi ha més repulsions entre hidrògens, augmentant així l'energia de la molècula.

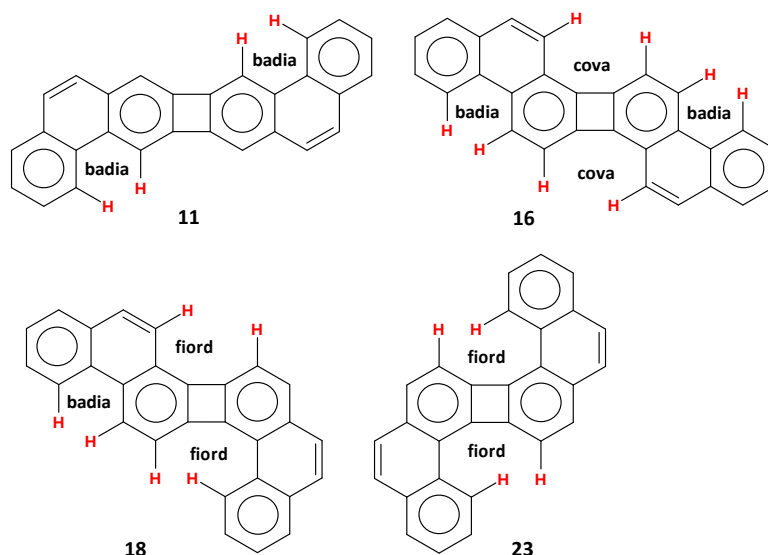


Figura 20. Representació de l'estat S0 de les molècules 11, 16, 18 i 23, d'esquerre a dreta.

En l'estat triplet, totes perden dos sextets π de Clar en formar el dodecatet π de Baird. La molècula 11 és la que té el triplet menys estable, ja que la densitat de spin no es localitza únicament en els anells que formen el dodecatet π de Baird, sinó que també s'observa en els anell C i C'. Com es pot veure a la Taula 8, els anell C i C', en tenir certa densitat de spin, presenten una aromaticitat molt baixa, cosa que provoca una certa inestabilitat en l'estat triplet de la molècula.

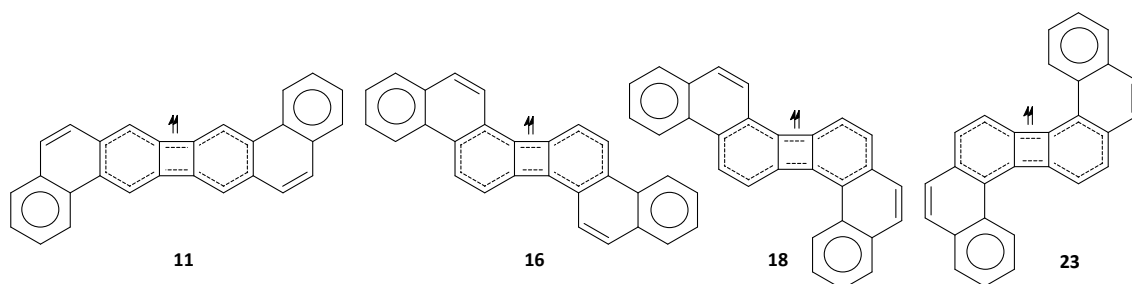


Figura 21. Representació de l'estat T1 de les molècules 11, 16, 18 i 23, d'esquerre a dreta.

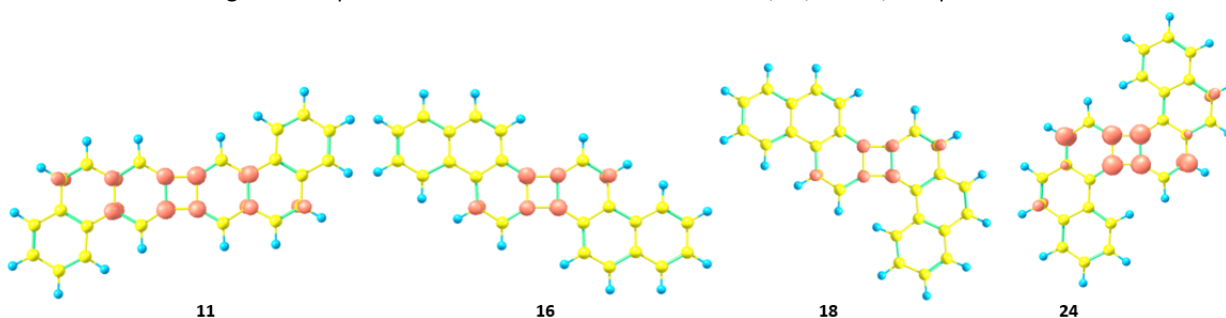


Figura 22. Representació de la densitat de spin de les molècules 11, 16, 18 i 23, d'esquerre a dreta.

La molècula 11 mostra una gran diferència entre l'estat singlet i el triplet, això és perquè, com ja es comenta anteriorment, és la que té el singlet més estable i el triplet més inestable.

4.1.3.4. Absència d'anells de Baird en l'estat triplet

Les molècules 5, 6, 7, 8 i 13 (Figura 23) no presenten aromaticitat de Baird en l'estat triplet. Totes elles tenen un mínim d'un fragment d'antracè unit al ciclobutadiè.

Taula 9. Energies relatives de l'estat S_0 i T_1 , i la diferència d'energia entre aquests dos.

	$\Delta E(S_0)$ (kcal/mol)	$\Delta E(T_1)$ (kcal/mol)	$\Delta E_{S/T}$ (eV)
Molècula 5	2,3	6,4	1,65
Molècula 6	0,0	9,1	1,86
Molècula 7	2,0	14,1	1,99
Molècula 8	6,7	3,6	1,33
Molècula 13	7,0	0,0	1,16

Com es pot veure en la Taula 10, l'anell central A en l'estat triplet és antiaromàtic o feblement aromàtic. A més, la densitat de spin representada en la Figura 25 mostra que, en cap cas, esta localitzada en l'anell central A, sinó que es troba en els anells laterals.

Les molècules 8 i 13 mostren certa aromaticitat en l'anell central A, la qual podria ser atribuïda a una extensió parcial de l'aromaticitat de l'anell B', que té valors molt negatius de NICS, cap a l'anell A.

Taula 10. Índex NICS (1) de l'estat S_0 i T_1 .

	ÍNDEX NICS en S_0 (ppm)				
	Molècula 5	Molècula 6	Molècula 7	Molècula 8	Molècula 13
D	-10,4	-10,3	-10,3	-10,1	-10,8
C	-11,8	-11,4	-10,6	-10,0	-9,1
B	-6,1	-5,0	-3,4	-2,3	-2,7
A	3,4	4,8	6,6	7,5	11,2
B'	-6,2	-6,9	-8,1	-8,6	-8,7
C'	-11,8	-8,8	-7,8	-12,2	-11,9
D'	-10,3	-11,1	-11,2	-9,8	-9,5
	ÍNDEX NICS en T_1 (ppm)				
	Molècula 5	Molècula 6	Molècula 7	Molècula 8	Molècula 13
D	-7,3	-1,0	0,4	-10,6	-11,1
C	-2,4	6,9	7,8	-13,1	-8,1
B	2,1	1,8	1,9	-9,2	-10,7
A	5,5	6,4	8,7	-2,4	-5,8
B'	2,2	-4,4	-7,4	4,0	2,6
C'	-2,3	-9,5	-6,2	-0,7	-4,0
D'	-7,2	-10,9	-10,8	-7,1	-8,7

En l'estat singlet, les molècules 5 i 8 contenen dos sextets π de Clar, mentre que les molècules 6, 7 i 13 en contenen tres.

El singlet més estable és el de la molècula 6, ja que conté més sextets π de Clar i, a més, és força lineal, de manera que només presenta una regió badia. La molècula 8 és poc estable perquè conté dos sextets π de Clar i, a més, presenta una regió cova. En canvi, la molècula 13 és la més inestable en l'estat singlet. Tot i tenir 3 sextets π de Clar, conté una regió badia i una cova i, segons els valors de NICS és poc aromàtica en l'estat singlet, ja que l'anell central A és força antiaromàtic.

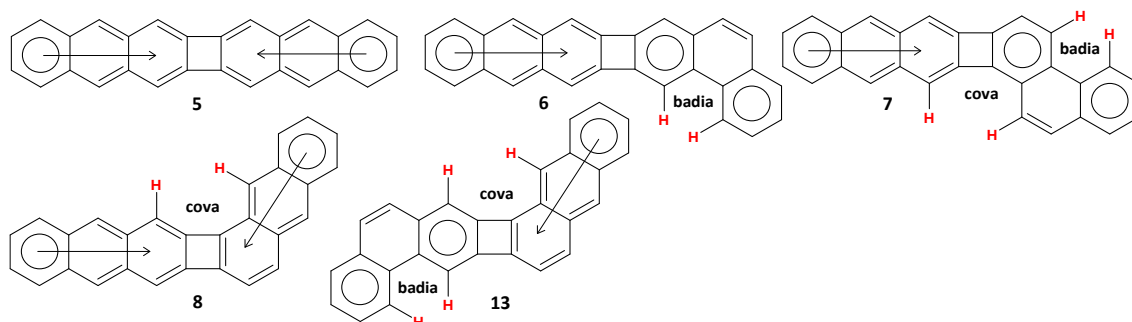


Figura 23. Representació de l'estat S_0 de les molècules 5, 6, 7, 8 i 13, d'esquerra a dreta.

En l'estat triplet, les molècules 5, 8 i 13 mantenen els mateixos sextets π de Clar que en l'estat fonamental singlet, i són les que tenen una $\Delta E_{S/T}$ més petita.

En el cas de la molècula 5, s'observa un increment en el valor de NICS en l'estat triplet respecte a l'estat singlet. Aquest fenomen es deu al fet que no hi ha densitat de spin en l'anell central A, sinó que està repartida als anells B, B', C i C', reduint significativament la seva aromaticitat respecte a l'estat singlet.

Les molècules 6 i 7, en passar de l'estat singlet al triplet perden un sextet π i a més es forma una illa antiaromàtica de 14 electrons π en els anells B, C i D. Aquesta illa es forma ja que la densitat de spin es distribueix entre aquests anells, fent-los antiaromàtics en l'estat triplet com es pot veure en els valors de NICS. Així doncs, aquestes molècules passen d'un singlet estable a un triplet bastant inestable, per la qual cosa la diferència entre els dos estats és elevada.

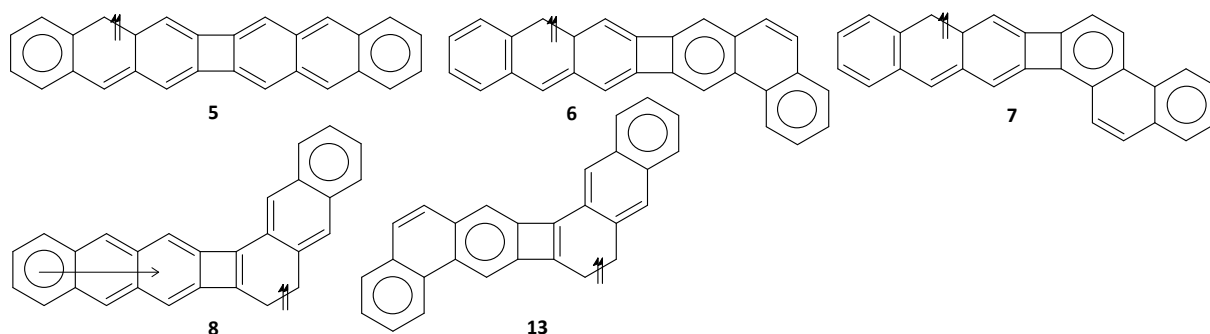


Figura 24. Una de les possibles estructures ressonants de l'estat T_1 de les molècules 5, 6, 7, 8 i 13, d'esquerra a dreta.

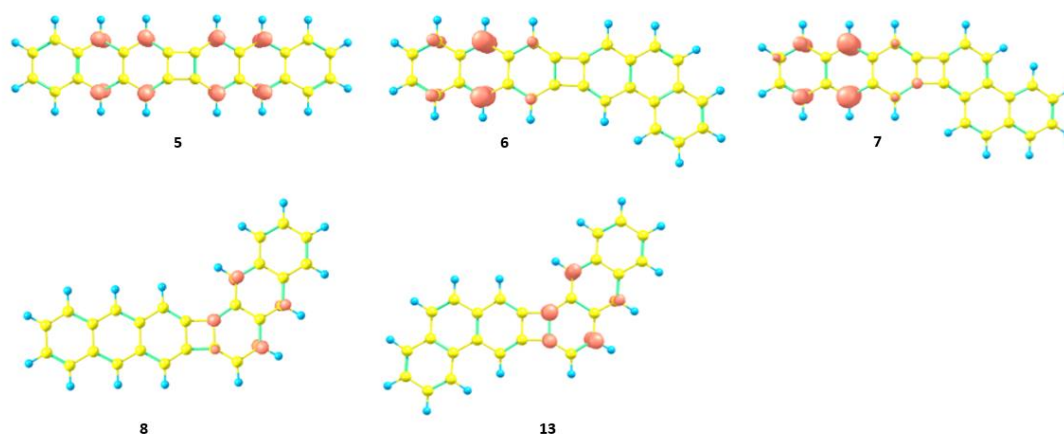


Figura 25. Representació de la densitat de spin de les molècules 5, 6, 7, 8 i 13, d'esquerre a dreta.

En resum, l'estat fonamental singlet (S_0) de les 25 molècules estudiades es pot explicar mitjançant la teoria dels sextets π de Clar. No obstant això, les molècules que presenten regions amb repulsions estèriques entre els hidrògens es veuen afectades en la seva estabilitat.

En l'estat excitat triplet (T_1), la molècula més estable és la molècula 25, ja que presenta quatre sextets π de Clar i, a més, un quartet π de Baird. La combinació d'anells aromàtics de Baird i de Clar li proporcionen una gran estabilitat. En canvi, la molècula amb el triplet més inestable és la molècula 7, que presenta en l'estat triplet dos sextets π de Clar i una illa antiaromàtica formada per 14 electrons π , cosa que incrementa la seva energia fent-la extremadament inestable en l'estat triplet.

4.2. VALIDACIÓ DEL MODEL DE RADENKOVIC PER A ENERGIES D'ESTAT TRIPLET

Radenkovic et al. en l'article "Effect of Benzo-Annellation on Triplet State Energies in Polycyclic Conjugated Hydrocarbons"^[17] proposa una fórmula de regressió (Equació 1), que s'utilitza per predir les energies relatives de l'estat triplet ($\Delta E_{S/T}$) de diferents derivats benzoics, en funció de la topologia electrònica de les molècules i la posició relativa dels anells fusionats.

$$E(T1) = a + b \cdot LA + c \cdot AA + d \cdot GA \quad (\text{eq. 1})$$

On:

- LA (linear annelation): Nombre d'unions lineals.
- AA (angular annelation): Nombre d'unions angulars.
- GA (geminal annelation): Nombre d'unions geminals.
- a, b, c i d són paràmetres de regressió que varien segons el tipus de molècula. (a=1,9997; b=0,4290; c=-0,4556 i d=-0,6690).

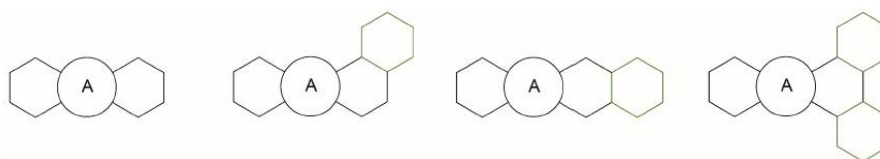


Figura 26. Diferents maneres que es pot unir un nou anell de benzè (color verd) respecte a l'anell A de la molècula progenitora. Imatge extreta de Radenković, S. (2024).

L'article estudia tres tipus diferents de compostos policíclics conjugats, els derivats d'antracè, de fluorantè i de bifenilè.

Les molècules d'aquest treball s'ajusten als compostos derivats del bifenilè.

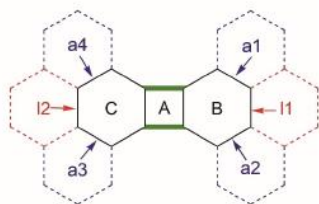


Figura 27. Etiquetatge de les posicions d'unió al bifenilè: a=angular (en blau), l=lineal (en vermell). Imatge extreta de Radenković, S. (2024).

De totes les molècules estudiades, les que encaixen correctament amb el model proposat són la molècula 1, la 2, la 3, la 4 i la 25 (Figura 28).

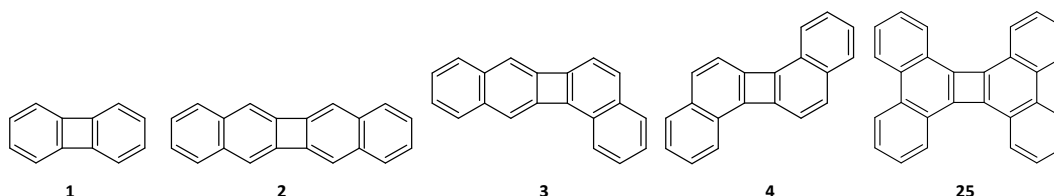


Figura 28. Molècules 1, 2, 3, 4 i 25, d'esquerre a dreta.

Taula 11. Comparació entre $\Delta E_{S/T}$ experimental i $\Delta E_{S/T}$ calculada a partir de l'equació 2.

	$\Delta E_{S/T}$ (eV)	$\Delta E_{S/T}$ (eV) calculada amb l'eq.1	Error Absolut
Molècula 1	1,91	2,00	0,09
Molècula 2 (2LA)	2,74	2,86	0,12
Molècula 3 (LA, AA)	1,68	1,97	0,30
Molècula 4 (2AA)	1,05	1,09	0,04
Molècula 25 (2GA)	0,69	0,66	0,03

Com s'observa en la Taula 12, la majoria dels errors absoluts calculats són petits, amb l'excepció de la molècula 3 que presenta un error de 0,30 eV. Aquest error podria ser degut a possibles diferències en les condicions de càlcul utilitzats.

Tot i això, l'error absolut mitjà és de 0,11 eV, un valor raonablement baix que indica que el model proporciona una estimació bastant precisa de les energies d'excitació de l'estat triplet respecte l'estat singlet per a les molècules estudiades.

4.3. APLICACIÓ DE LA TEORIA DE LEYVA-PARRA A L'ESTUDI DE LA SEPARACIÓ D'ENERGIA SINGLET-TRIPLET

La teoria de Leyva-Parra et al. proposa en l'article "New Perspectives on Delocalization Pathways in Aromatic Molecular Chameleons"^[18], que la diferència d'energia entre singlet i triplet disminueix a mesura que augmenta el caràcter antiaromàtic de l'anell central en l'estat fonamental singlet.

Per validar aquesta hipòtesi en les molècules del treball, es compara el valor de NICS de l'anell de ciclobutadiè en l'estat singlet de totes les molècules i la diferència d'energia entre els estats singlet i triplet que presenten. A mesura que augmenta el valor NICS indica una major antiaromaticitat, així doncs s'ordenen els valors de NICS de les diferents molècules de menor a major per observar com varia $\Delta E_{S/T}$.

Taula 12. Comparació entre l'índex NICS (1) de l'anell A en l'estat fonamental, i $\Delta E_{S/T}$ (eV) per les diferents molècules.

	ÍNDEX NICS (1) anell A en S_0 (ppm)	$\Delta E_{S/T}$ (eV)		ÍNDEX NICS (1) anell A en S_0 (ppm)	$\Delta E_{S/T}$ (eV)
Molècula 5	3,4	1,65	Molècula 13	11,2	1,16
Molècula 6	4,8	1,86	Molècula 16	13,7	1,33
Molècula 2	5,2	2,74	Molècula 18	14,1	1,29
Molècula 7	6,5	1,99	Molècula 23	14,5	1,27
Molècula 9	6,9	1,91	Molècula 4	16,2	1,05
Molècula 11	6,9	2,06	Molècula 19	16,2	1,00
Molècula 10	7,4	1,64	Molècula 24	16,4	0,97
Molècula 8	7,5	1,33	Molècula 17	16,7	0,88
Molècula 3	8,7	1,68	Molècula 21	17,2	0,86
Molècula 1	8,8	1,91	Molècula 25	19,9	0,69
Molècula 12	9,5	1,71	Molècula 22	20,7	0,62
Molècula 14	9,9	1,67	Molècula 20	21,1	0,58
Molècula 15	10,9	1,39			

En general, les molècules amb un valor de NICS més gran, per tant més antiaromàtiques, tendeixen a tenir una diferència d'energia entre els estats singlet i triplet més baixa. Per exemple, la molècula 20, amb un NICS de 21,1 ppm, presenta una $\Delta E_{S/T}$ molt baixa de 0,58 eV en comparació amb la molècula 2, amb un NICS de 5,2 ppm i una $\Delta E_{S/T}$ de 2,74 eV. Així doncs, quan l'antiaromaticitat de l'anell de ciclobutadiè és més gran a l'estat singlet, l'energia és més alta, fent-la més inestable, mentre que l'estat triplet presenta més aromaticitat, resultant en una energia més baixa i, per tant, menor $\Delta E_{S/T}$. Aquestes dades suggereixen una correlació entre una major antiaromaticitat i una menor diferència d'energia entre els estats singlet i triplet.

Les molècules amb NICS superiors a 16 ppm presenten $\Delta E_{S/T}$ inferiors a 1 eV, confirmant així la hipòtesis. En canvi, les molècules amb NICS menors o iguals a 10 ppm mostren valors de $\Delta E_{S/T}$ majors però que no segueixen una tendència clara. Això pot ser degut a factors estructurals que l'índex NICS no té en compte, com els efectes estèrics.

En la Figura 29, es representen les dades la Taula 13 en un gràfic. S'observa com la tendència general si que es compleix. Així doncs, es demostra una correlació inversa entre la diferència d'energia singlet-triplet i el caràcter antiaromàtic del ciclobutadiè.

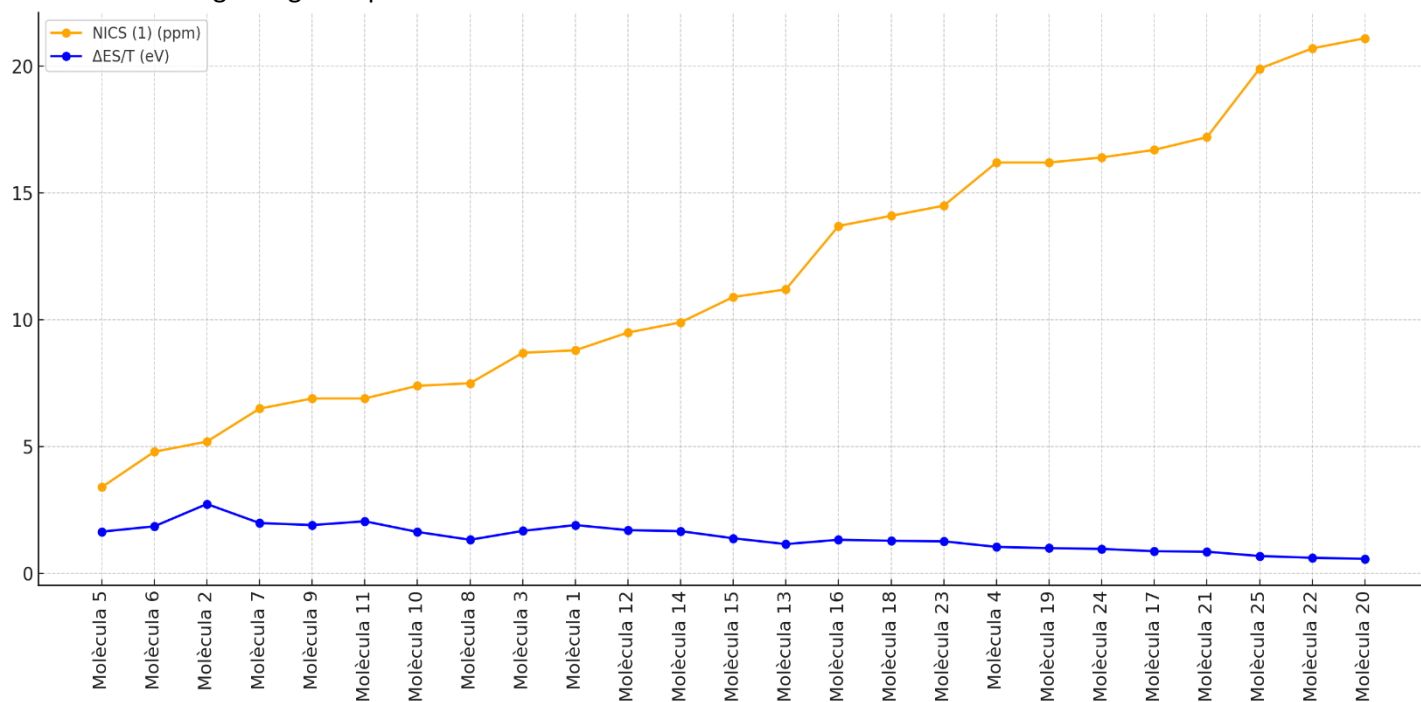


Figura 29. Representació gràfica de l'índex NICS (1) de l'anell A en S_0 i de $\Delta E_{S/T}$ (eV) de les diferents molècules.

5. CONCLUSIONS

The study carried out on the aromaticity in the triplet state of 25 molecules composed of biphenylene compounds fused with six-membered rings, has demonstrated that the aromaticity in the singlet state of these molecules follows Clar's model. However, it has been shown that in the triplet state, the combination of Clar's and Baird's rules offers a more comprehensive understanding of aromaticity.

Clar's rule, which identifies closed-shell π sextets, is complemented by Baird's rule, which predicts the formation of aromatic rings in the triplet state when they have $4n$ π electrons. Molecules that can form Baird rings in the triplet state are more stable, especially when these rings combine with Clar π sextets.

The magnetic properties, evaluated using the NICS index, have allowed the determination of the aromaticity and antiaromaticity of the rings of the molecules in both electronic states. Negative NICS values indicate aromaticity, while positive values indicate antiaromaticity. The distribution of spin density in the triplet state has revealed the location of unpaired electrons, significantly influencing the aromaticity and stability of the molecules.

In addition, steric repulsions have notably influenced the stability of the molecules. The bay, cove, and fjord regions, formed by the arrangement of carbon atoms, have caused different degrees of steric strain affecting the aromaticity. Often, aromatic rings that should be very stable have had their stability reduced due to steric repulsions.

The validation of the Radenkovic model has proven to be applicable for predicting the triplet state energies of the studied molecules, with a reasonably low mean absolute error. Although the error was higher than expected, possibly due to different calculation conditions, this confirms that the model is a precise tool for predicting the excitation energy of the triplet state relative to the singlet state.

On the other hand, the application of Leyva-Parra's theory has shown that the energy difference between the singlet and triplet states decreases as the antiaromatic character of the central ring in the singlet ground state increases. Although there are exceptions, which could be due to structural factors not accounted for by the NICS values, the overall trend is consistent, and this inverse correlation has been confirmed by the data obtained in the study.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] Faraday, M. (1825). On new compounds of carbon and hydrogen, and on certain other products obtained during the decomposition of oil by heat. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 115, 440-466. <https://doi.org/10.1098/rstl.1825.0022>
- [2] Ayub, R., Bakouri, O. E., Jorner, K., Solà, M., & Ottosson, H. (2017). Can Baird's and Clar's Rules Combined Explain Triplet State Energies of Polycyclic Conjugated Hydrocarbons with Fused $4n\pi$ - and $(4n+2)\pi$ -Rings? *The Journal of Organic Chemistry*, 82(12), 6327-6340. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.7b00906>
- [3] Hückel, E. (1931). Quantentheoretische Beiträge zum Benzolproblem. *Zeitschrift für Physik*, 72, 310-337. <https://doi.org/10.1007/BF01339530>
- [4] Mitchell Crow, J. (2024, April 29). Illuminating antiaromaticity. *Chemistry World*. <https://www.chemistryworld.com/features/illuminating-antiaromaticity/4019362.article>
- [5] Baird, N. C. (2002). Quantum organic photochemistry. II. Resonance and aromaticity in the lowest $3\pi\pi^*$ state of cyclic hydrocarbons. *Journal of the American Chemical Society*, 94(14), 4941-4948. <https://doi.org/10.1021/ja00769a025>
- [6] Solà, M. (2018). Connecting and combining rules of aromaticity: Towards a unified theory of aromaticity. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 8(5), e1404. <https://doi.org/10.1002/wcms.1404>
- [7] Clar, E. (1972). *The Aromatic Sextet*. Wiley.
- [8] Solà, M. (2013). Forty years of Clar's aromatic π -sextet rule. *Frontiers in Chemistry*, 1. <https://doi.org/10.3389/fchem.2013.00022>
- [9] Chen, Z., Wannere, C. S., Corminboeuf, C., Puchta, R., & Schleyer, P. v. R. (2005). Nucleus-Independent Chemical Shifts (NICS) as an Aromaticity Criterion. *Chemical Reviews*, 105(10), 3842-3888. <https://doi.org/10.1021/cr030088+>
- [10] Schleyer, P. V. R., Maerker, C., Dransfeld, A., Jiao, H., & van Eikema Hommes, N. J. R. (1996). Nucleus-Independent Chemical Shifts: A Simple and Efficient Aromaticity Probe. *Journal of the American Chemical Society*, 118(26), 6317-6318. <https://doi.org/10.1021/ja960582d>
- [11] Wang, X.-Y., Yao, X., & Müllen, K. (2019). Polycyclic aromatic hydrocarbons in the graphene era. *Science China Chemistry*, 62(9), 1099-1144. <https://doi.org/10.1007/s11426-019-9491-2>
- [12] Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Li, X., Caricato, M., Marenich, A. V., Bloino, J., Janesko, B. G., Gomperts, R., Mennucci, B., Hratchian, H. P., Ortiz, J. V., ... Fox, D. J. (2016). Gaussian 16, Revision C.01. Gaussian, Inc., Wallingford CT.
- [13] Zhurko, G. A. (2005). Chemcraft - graphical program for visualization of quantum chemistry computations. Ivanovo, Russia. <https://chemcraftprog.com>
- [14] Stephens, P. J., Devlin, F. J., Chabalowski, C. F., & Frisch, M. J. (1994). Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields. *The Journal of Physical Chemistry*, 98(45), 11623-11627. <https://doi.org/10.1021/j100096a001>
- [15] Krishnan, R., Binkley, J. S., Seeger, R., & Pople, J. A. (1980). Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions. *The Journal of Chemical Physics*, 72(1), 650-654. <https://doi.org/10.1063/1.438955>

- [16] Advanced Chemistry Development, Inc. (ACD/Labs). (2022). ChemSketch (Version 2022.1.2) [Computer software]. Toronto, ON, Canada. <http://www.acdlabs.com>
- [17] Radenković, S., Đorđević, S., & Nikolendžić, M. (2024). Effect of Benzo-Annulation on Triplet State Energies in Polycyclic Conjugated Hydrocarbons. *Chemistry – A European Journal*, 30(29), e202400361. <https://doi.org/10.1002/chem.202400361>
- [18] Leyva-Parra, L., Casademont-Reig, I., Pino-Ríos, R., Ruiz, L., Alonso, M., & Tiznado, W. (2024). New Perspectives on Delocalization Pathways in Aromatic Molecular Chameleons. *ChemPhysChem*, 25(12), e202400271. <https://doi.org/10.1002/cphc.202400271>