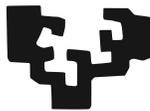


eman ta zabal zazu



Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea

EUSKAL HERRIKO UNIBERTSITATEA

EN COLABORACIÓN CON DIPC

KIMIKA FAKULTATEA / FACULTAD DE QUÍMICA

TRABAJO DE FINAL DE GRADO

Análisis de la aromaticidad con la teoría de Orbitales Moleculares de Hückel

Autor:

Markel Gonzalez de Txabarri
Ylla

Directores:

Eduard Matito Gras, Eloy Ramos
Cordoba y Xabier Lopez Pestaña

28 de junio de 2020

Índice general

1. Abstract	5
2. Introducción	7
3. Métodos	9
3.1. Hückel Molecular Orbital theory	9
3.2. Simetría $D_{(n/2)h}$	18
3.3. Índices de aromaticidad	23
3.3.1. Aromatic Fluctuation Index: FLU	23
3.3.2. I_{ring}	23
3.3.3. Multicenter Index: MCI [1]	24
3.3.4. para-Delocalization Index: PDI	25
3.4. Implementación Computacional	26
4. Resultados y análisis	37

4.1. Anulenos	37
4.1.1. Conjuntos de Orbitales Moleculares	37
4.1.2. Serie de anulenos neutros $4N$ y $4N + 2$	43
4.1.3. Serie de anulenos iónicos $4N$ y $4N+2$	50
4.2. Poliacenos	54
4.3. DFT	60
5. Conclusiones	65
6. Conclusions	67
7. Anexo	73
7.1. Código de ordenar átomos	73

Capítulo 1

Abstract

In this work, we review Hückel's Molecular Orbital theory (HMO) in order to study the behaviour of some aromaticity indices (FLU, I_{ring} , MCI and PDI) in annulenes and polyacenes in their ground state and their excited state. The simplicity of HMO enables us to understand the behaviour of these indices and to explain the aromaticity values obtained within this theory. To perform the calculations, we have created a program using Fortran language, which also has been useful to learn about the aromaticity indices and how programming works. The results obtained from this program have been analysed by representing the indices values against the molecule size, with the aim to test how aromaticity and antiaromaticity increase or decrease with the number of atoms in the molecule. In the case of annulenes, we have compared those results with Hückel's and Baird's rules predictions to see if they fit with our data. We have seen that Baird's rule seems not to be fulfilled in some cases. However, we have been able to see that Hückel's and Baird's rules fade away in a very similar way as we increase the ring size. Finally, because of the limitations of the HMO theory, we will show that the results have to be contrasted with more advanced calculations.

Capítulo 2

Introducción

La aromaticidad es una propiedad que poseen algunas moléculas cíclicas insaturadas, donde hay conjugación de electrones pi, que forman un circuito cerrado, y tiene un efecto estabilizante en la molécula. Es un concepto muy utilizado para explicar mecanismos de reacción y debe tenerse en cuenta sobre todo en síntesis orgánica [2]. Sin embargo, y a pesar de ser un concepto muy utilizado en el ámbito de la química, no existe un solo parámetro asignado a una propiedad específica para medir la aromaticidad [3]. Esto se debe a que no existe una definición física estricta para esta propiedad, por lo que no puede ser experimentalmente medida directamente y de una manera no ambigua. No obstante, se han desarrollado numerosos índices de aromaticidad que permiten medir y comparar esta propiedad en diferentes moléculas. Estos descriptores no siempre se corresponden entre ellos y en algunos casos se observan contradicciones [4]. No hay un índice mejor que otro, por ello es importante entender en qué se basa cada uno y como se comporta en diferentes casos, antes de poder sacar conclusiones claras sobre la aromaticidad.

En este trabajo se calcularán algunos índices de aromaticidad basándonos en la teoría de los Orbitales Moleculares de Hückel [5, 6] (HMO, de sus siglas en inglés Hückel Molecular Orbital), cuya simplicidad nos permitirá comprender el comportamiento de los índices, sabiendo qué es lo que estamos midiendo en cada uno de ellos y viendo por qué se comportan de una manera o de otra. En este marco utilizaremos el concepto de orden de enlace de Coulson (CBO, de sus siglas

en inglés Coulson Bond Order), que describe la compartición electrónica existente entre un par de átomos. Actualmente, dado que la teoría de HMO ha sido sustituida por otros métodos más precisos, este orden de enlace ha sido reemplazado por el ESI (Electron Sharing Index) [7, 8]. Puesto que trabajaremos con la teoría de Hückel, obtendremos este índice a partir del CBO.

De la teoría HMO se deriva la famosa regla de Hückel, que dicta que las moléculas cíclicas (con la multiplicidad de espín en estado singlete) con $4N+2$ electrones π son aromáticas mientras que las que tienen $4N$ electrones π son antiaromáticas (siendo $N=1,2,3,\dots$). Se sabe que esta regla pierde fuerza a medida que aumenta el tamaño de la molécula, como se explicará en la siguiente sección. En este mismo contexto existe la menos conocida regla de Baird, que rige sobre los estados triplete. En este caso las moléculas con $4N+2$ electrones π serían antiaromáticas mientras que las que contienen $4N$ electrones π serán aromáticas. Al igual que la regla de Hückel, se cree que esta también pierde fuerza con el aumento del tamaño de la molécula. Sin embargo, a diferencia de la de Hückel, la regla de Baird apenas ha sido estudiada. Por ello, será interesante estudiar ambos casos y ver lo que ocurre con los índices de aromaticidad a medida que aumenta el número de átomos del sistema, analizando hasta qué punto se cumplen estas dos reglas y si pierden fuerza de la misma manera.

Sin embargo, la simplicidad de HMO conlleva varios errores derivados de las aproximaciones que se asumen en esta teoría, por lo que los resultados se compararán con cálculos más precisos obtenidos en el marco de la DFT (Density Functional Theory) [9] con el objetivo de definir bien los límites de la teoría HMO y cuales son las conclusiones reales que se pueden derivar de este estudio.

Para el cálculo de los órdenes de enlace y de los índices se ha desarrollado un programa en lenguaje Fortran en el que se han implementado las fórmulas que se desarrollarán en el siguiente capítulo. En la sección 3.4 (Implementación Computacional) se resumirá la estructura del programa y como se obtienen los resultados.

A continuación, en el capítulo tres, se expondrán y analizarán estos resultados obtenidos mayoritariamente mediante representaciones gráficas; lo que nos permitirá establecer patrones de aromaticidad para los diferentes casos analizados.

Capítulo 3

Métodos

3.1. Hückel Molecular Orbital theory

El método de los Orbitales Moleculares de Hückel, desarrollado por Erich Hückel, es el método más simple de aproximación de orbitales moleculares, siendo muy bajos tanto su complejidad como su coste computacional. Aunque hoy en día se utilizan otros métodos más sofisticados, para sistemas conjugados HMO funciona bastante bien y puede ser una buena opción para obtener resultados fácilmente [10]. Además la interpretación de estos se ve facilitada por la simplicidad de la teoría. En primer lugar asumiremos que tenemos un sistema de átomos de carbono, descartando el resto de átomos de la molécula, incluidos los de hidrógeno. También supondremos que podemos tratar por separado los electrones pi de los sigma. Esta suposición tiene sentido para las moléculas planas, ya que los orbitales sigma son perpendiculares a los orbitales pi y por lo tanto no hay superposición entre ellos. Suponiendo que la deslocalización se dará en los electrones pi, sólo trataremos este sistema para el análisis de la aromaticidad, ignorando el efecto del sistema sigma. A medida que aumenta el tamaño de la molécula, la planaridad desaparecerá para que los ángulos entre átomos sigan siendo óptimos, por lo que el sistema pierde aromaticidad. Por ello, el error que cometemos con esta aproximación aumentará a medida que tratemos moléculas más grandes.

Por otro lado, es necesario remarcar que esta teoría no contempla el espín del electrón, por lo que puede que estemos cometiendo un error al analizar diferentes multiplicidades. Este punto lo trataremos en los capítulos 3 y 4, después de analizar los resultados obtenidos.

A continuación, crearemos nuestro sistema asumiendo que en cada carbono del ciclo tendremos un orbital atómico p_z (basado en los orbitales p_z del átomo de carbono) y que los orbitales moleculares estarán compuestos por diferentes combinaciones de cada uno de estos orbitales p_z . Estas combinaciones estarán descritas por los coeficientes $c_{\mu l}$, donde μ será la posición del orbital atómico y l el orbital molecular (o el nivel energético) en el que nos encontramos. La expresión para cada orbital molecular será la siguiente:

$$\psi_l = \sum_{\mu=1}^n c_{\mu l} \phi_{\mu} \quad (3.1)$$

donde n es el número de átomos que tiene la molécula.

Nuestro objetivo será encontrar un conjunto de coeficientes $c_{\mu l}$ para los orbitales atómicos p_z que describirán los orbitales moleculares (OM) de la molécula. Estos coeficientes serán autovectores del Hamiltoniano, de manera que también obtendremos la energía de cada OM (autovalores).

Para empezar consideremos la representación matricial del Hamiltoniano en nuestras funciones de base formada por los orbitales p_z de los carbonos:

$$H_{\mu\nu} = \langle \phi_{\mu} | \hat{H} | \phi_{\nu} \rangle \quad (3.2)$$

Asociaremos el valor alfa a todos los elementos de la diagonal, suponiendo que todas las energías entre los orbitales atómicos p_z son iguales. Esto será cierto para moléculas simétricas como el benceno, pero no para otras moléculas, como veremos más adelante. Así que $H_{\mu\mu} = \alpha$

Además asociaremos un valor β a la energía entre átomos vecinos, es decir, $H_{\mu,\mu+1} = \beta$. Entre los otros orbitales atómicos (OAs) supondremos que el valor de la integral es nulo ($\langle \phi_{\mu} | \hat{H} | \phi_{\nu} \rangle = 0$). Sabiendo que el Hamiltoniano es un operador hermítico, $H_{\mu\nu} = H_{\nu\mu}^*$, tendremos la siguiente matriz:

$$H = \begin{pmatrix} \alpha & \beta & 0 & \dots & 0 & \beta \\ \beta & \alpha & \beta & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \beta & \alpha & \beta & \dots & 0 \\ 0 & \dots & \beta & \alpha & \beta & 0 \\ 0 & \dots & 0 & \beta & \alpha & \beta \\ \beta & 0 & \dots & 0 & \beta & \alpha \end{pmatrix} \quad (3.3)$$

También definiremos la matriz de solapamiento que, como su nombre indica, nos dará el valor de la superposición entre los orbitales atómicos de nuestro sistema. Tomando en consideración los orbitales p_z como ortonormales, esta matriz de solapamiento será una matriz diagonal:

$$S = \begin{pmatrix} 1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & 1 \end{pmatrix} \quad (3.4)$$

En el marco de la teoría HMO, la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo toma esta forma más simple:

$$\hat{H}\psi_l = E_l\psi_l \quad (3.5)$$

donde ψ_l es el orbital molecular l y E_l su energía o autovalor.

Teniendo en cuenta la ecuación 3.1:

$$\hat{H} \sum_{\mu=1}^n c_{\mu l} \phi_{\mu} = E_l \sum_{\mu=1}^n c_{\mu l} \phi_{\mu} \quad (3.6)$$

Si multiplicamos 3.6 por ϕ_{ν}^* , integramos y lo expresamos en la notación de Dirac:

$$\langle \phi_\nu | \hat{H} | \sum_{\mu=1}^n c_{\mu l} | \phi_\mu \rangle = E_l \sum_{\mu=1}^n c_{\mu l} \langle \phi_\nu | \phi_\mu \rangle \quad (3.7)$$

Como se ha comentado anteriormente, los diferentes OAs se asumen que son ortonormales por lo que $\langle \phi_\nu | \phi_\mu \rangle = S_{\nu\mu}$. Teniendo esto en cuenta y sabiendo que el coeficiente $c_{\mu l}$ es constante respecto al Hamiltoniano reescribimos 3.7 de la siguiente manera:

$$\sum_{\mu=1}^n c_{\mu l} \underbrace{\langle \phi_\nu | \hat{H} | \phi_\mu \rangle}_{H_{\nu\mu}} = E_l \sum_{\mu=1}^n c_{\mu l} \underbrace{\langle \phi_\nu | \phi_\mu \rangle}_{S_{\nu\mu}} \quad (3.8)$$

Cogiendo el factor común obtendremos la ecuación secular:

$$\sum_{\mu=1}^n c_{\mu l} (\hat{H}_{\nu\mu} - E_l S_{\nu\mu}) = 0 \quad (3.9)$$

Sabemos que $S_{\nu\mu} = \delta_{\nu\mu}$, por lo que, para cada orbital ψ_l , tendremos la siguiente ecuación:

$$\begin{pmatrix} H_{11} - E_l & H_{12} & \cdots & H_{1N} \\ H_{21} & H_{22} - E_l & \cdots & H_{2N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{N1} & H_{N2} & \cdots & H_{NN} - E_l \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{1l} \\ c_{2l} \\ \vdots \\ c_{Nl} \end{pmatrix} = 0 \quad (3.10)$$

Para que esta ecuación se cumpla o los coeficientes son nulos (esta solución no nos interesa) o el determinante de la matriz es 0, es decir, $|H - E_l S| = 0$:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E_l & H_{12} & \cdots & H_{1N} \\ H_{21} & H_{22} - E_l & \cdots & H_{2N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{N1} & H_{N2} & \cdots & H_{NN} - E_l \end{vmatrix} = 0 \quad (3.11)$$

Anteriormente hemos definido que $H_{ii} = \alpha$ y que $H_{ij} = \beta$ siempre y cuando i y j sean vecinos. α físicamente representará la energía de un electrón en un OA $2p_z$, cuyo valor aproximado es -11.4eV .

Aunque dado que en la teoría de Hückel normalmente interesan las energías relativas a un sistema de referencia, a α se le puede dar un valor de 0. β en cambio se podría decir que representa la energía de un electrón deslocalizado entre dos orbitales p_z contiguos (o un OM pi). Normalmente se le da el valor de -2.5eV, que corresponde a la diferencia de energía del electrón deslocalizado en el OM pi comparado con estar localizado en un OA p_z . Estos valores son empíricos, y es por ello que la HMO se considera como un método empírico.

Como hemos asumido que la matriz de solapamiento solo tiene valor en la diagonal ($S_{ii} = 1$ y $S_{ij} = 0$) conseguimos simplificar el determinante de la siguiente manera:

$$\begin{vmatrix} \alpha - E_l S & \beta & 0 & \dots & 0 & \beta \\ \beta & \alpha - E_l S & \beta & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E_l S & \beta & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \beta & \alpha - E_l S & \beta & 0 \\ 0 & \dots & 0 & \beta & \alpha - E_l S & \beta \\ \beta & 0 & \dots & 0 & \beta & \alpha - E_l S \end{vmatrix} = 0 \quad (3.12)$$

Diagonalizando esta matriz obtendremos los orbitales moleculares del sistema y su energía (E):

$$E = \sum_{l=1}^n E_l \quad (3.13)$$

Como se ha mencionado anteriormente, esta energía estará cuantizada mediante el número entero l , que se corresponderá con la energía de cada orbital molecular ψ_l . Se obtendrán n niveles de energía, siendo n el número de carbonos de la molécula [10]:

$$E_l = \alpha + 2\beta \cos \frac{2\pi l}{n} \quad (3.14)$$

Cada orbital molecular (ψ_l) con energía l tendrá una combinación específica de coeficientes $c_{\mu l}$.

Esto se puede representar mediante la siguiente matriz:

$$C = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & \dots & c_{1n} \\ c_{21} & c_{22} & \dots & c_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ c_{n1} & c_{n2} & \dots & c_{nn} \end{pmatrix} \quad (3.15)$$

En cada columna tendríamos los coeficientes correspondientes a cada orbital molecular. Los valores de estos coeficientes, cuya expresión se obtiene sustituyendo la energía de cada OM (ecuación 3.14) en la ecuación 3.10, vendrán dados por la siguiente ecuación [10]:

$$c_{\mu l} = \frac{1}{\sqrt{n}} \exp\left(\frac{2\pi i(\mu-1)l}{n}\right) \quad (3.16)$$

Recordando la ecuación 3.1, donde ϕ_μ es el orbital atómico p_z del átomo μ , dividiremos la molécula en dominios atómicos Ω_μ , donde $\mu = 1, 2, \dots, n$ (véase 3.1):

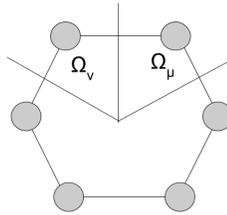


Figura 3.1: Dominios atómicos para el benceno

El solapamiento entre orbitales atómicos λ y ν en el espacio Ω_μ será el siguiente:

$$S_{\lambda\nu}(\Omega_\mu) = \int_{\Omega_\mu} \phi_\lambda \phi_\nu d\tau = \int_0^\infty \int_0^\pi \int_{\phi_\mu} \phi_\lambda \phi_\nu dr d\theta d\phi = \delta_{\lambda\nu} \delta_{\mu\nu} \quad (3.17)$$

Como anteriormente habíamos definido, la integral entre el OAs en la misma posición será 1 mientras que en diferentes posiciones será nulo.

Veamos lo que ocurre con el solapamiento de los orbitales moleculares utilizando las ecuaciones 3.1 y 3.17:

$$\int \psi_l^* \psi_m d\tau = \int \sum_{\mu=1, \nu=1}^n \phi_\mu^* c_{\mu l}^* \phi_\nu c_{\nu m} d\tau = \sum_{\mu=1, \nu=1}^n c_{\mu l}^* c_{\nu m} \int \phi_\mu^* \phi_\nu d\tau \quad (3.18)$$

Hemos visto que los OAs son ortonormales, lo que conlleva que $\int \phi_\mu^* \phi_\nu d\tau = \delta_{\mu\nu}$, por lo que podemos simplificar la ecuación 3.18:

$$\sum_{\mu=1, \nu=1}^n c_{\mu l}^* c_{\nu m} \delta_{\mu\nu} = \sum_{\mu=1}^n c_{\mu l}^* c_{\mu m} = \delta_{lm} \quad (3.19)$$

Estos orbitales, siendo diferentes soluciones del Hamiltoniano, serán ortonormales. Matemáticamente, al sumar desde 1 hasta n la multiplicación de los coeficientes $c_{\mu l}^* c_{\mu m}$ (que representa el solapamiento de OMs en cada posición μ), los valores se anulan siempre que l no sea igual a m . Sin embargo, el solapamiento en un solo espacio Ω_μ (ver figura 3.1) no será nulo. Como veremos más adelante, algunos índices se basarán en este solapamiento de orbitales moleculares en un mismo espacio. Si cogemos la ecuación 3.18 pero en vez de integrar en todo el espacio lo hacemos en Ω_μ :

$$\int_{\Omega_\mu} \psi_l^* \psi_m d\tau = \sum_{\lambda=1, \nu=1}^n c_{\lambda l}^* c_{\nu m} \int_{\Omega_\mu} \phi_\lambda^* \phi_\nu d\tau \quad (3.20)$$

En este caso, en la ecuación 3.17 hemos visto que $\int_{\Omega_\mu} \phi_\mu^* \phi_\nu d\tau = \delta_{\mu\nu}$, por lo que la ecuación anterior nos queda:

$$\sum_{\lambda=1, \nu=1}^n c_{\lambda l}^* c_{\nu m} \delta_{\lambda\nu} \delta_{\mu\nu} = c_{\mu l}^* c_{\mu m} \quad (3.21)$$

Otro concepto muy importante a la hora de calcular los índices de aromaticidad es el orden de enlace de Coulson (Coulson Bond Order, CBO), que ya se ha mencionado anteriormente. El CBO entre los átomos μ y ν se define de la siguiente manera:

$$P_{\mu\nu} = \frac{1}{2} \sum_{l=1}^n n_l (c_{\mu l}^* c_{\nu l} + c_{\nu l}^* c_{\mu l}) \quad (3.22)$$

En función del número de electrones presentes en ese OM, n_p será 0 si no hay ningún electrón (ningún orbital vacío influirá en el orden de enlace), 1 si hay un electrón, o 2 si ese OM está totalmente lleno. Así definimos la participación de cada ϕ_l en el orden de enlace.

Si analizamos la fórmula con lo expuesto hasta ahora, vemos claramente la operación que estamos realizando: se está considerando el solapamiento entre dos posiciones del mismo OM.

Consideremos como ejemplo el caso del benceno. Los coeficientes y la energía (en eV) para cada OM que se obtienen de resolver la ecuación 3.12 con los parámetros $\alpha = 0$ y $\beta = -2,5$ serán los siguientes (cuadro 3.1):

	c_{1l}	c_{2l}	c_{3l}	c_{4l}	c_{5l}	c_{6l}	$\Delta E_l (eV)$
$l=0$	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41	$E_0 = -5,00$
$l=1$	-0.29	0.29	0.58	0.29	-0.29	-0.58	$E_1 = -2,50$
$l=-1$	0.50	0.50	0.00	-0.50	-0.50	0.00	$E_{-1} = -2,50$
$l=2$	-0.50	0.50	0.00	-0.50	0.55	0.00	$E_2 = 2,50$
$l=-2$	0.29	0.29	-0.58	0.29	0.29	-0.58	$E_{-2} = 2,50$
$l=3$	-0.41	0.41	-0.41	0.41	-0.41	0.41	$E_3 = 5,00$

Cuadro 3.1: Coeficientes y energía para cada OM.

Como se observa en los valores de la energía, tenemos orbitales degenerados, que vienen dados por la simetría del sistema. Siempre tendremos $n - 2$ orbitales degenerados, siendo $l = 0$ y $l = n$ los únicos orbitales sin otro orbital de energía equivalente.

Si consideramos el estado singlete, la distribución de los electrones en cada OM será la siguiente (3.2):

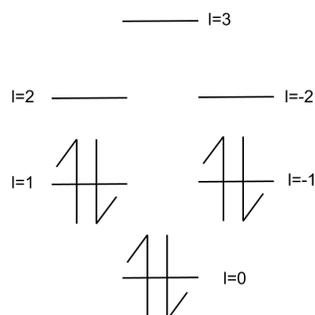


Figura 3.2: OMs del benceno en estado singlete

Obviamente, en el orden de enlace sólo influirán los orbitales $l = 0$, $l = 1$ y $l = -1$ (en los que $n_l = 2$); y todos ellos tendrán el mismo peso en el resultado final

Como se indica en la ecuación 3.22 el orden de enlace de Coulson entre los átomos 1 y 2 se calculará multiplicando los coeficientes de los átomos $\mu = 1$ y $\nu = 2$ del mismo OM para cada OM lleno o medio lleno:

$$P_{\mu\nu} = \frac{1}{2} \left[\begin{array}{c} 2 * (0,41 * 0,41 + 0,41 * 0,41) \\ + \\ 2 * (-0,29 * 0,29 + 0,29 * -0,29) \\ + \\ 2 * (0,50 * 0,50 + 0,50 * 0,50) \end{array} \right] = 0,667$$

Puesto que hoy en día el método de Hückel apenas se usa, el CBO (desarrollado únicamente en el marco de esta teoría) ha sido reemplazado por el Electron Sharing Index (ESI) [7, 8], que es el que se utiliza en cálculos más sofisticados, que emplean funciones de onda, como son los cálculos DFT.

$$\delta(A, B) = \sum_{\lambda \in A} \sum_{\omega \in B} (PS)_{\omega\lambda} (PS)_{\lambda\omega} \quad (3.23)$$

Básicamente lo que mide es hasta que punto comparten electrones un par de átomos. Sin embargo también se puede obtener una expresión para la teoría de Hückel basándonos en el CBO. Si consideramos las aproximaciones del método de Hückel teniendo en cuenta la ecuación 3.17 podemos definir el ESI de la siguiente manera [10]:

$$\delta(\mu, \nu) = P_{\mu\nu} P_{\nu\mu} \quad (3.24)$$

donde $P_{\mu\nu} = P_{\nu\mu}$, por lo que el ESI siempre será positivo, al contrario que el CBO que toma valores negativos para algunos pares de átomos.

Una vez definida la teoría HMO y las cantidades auxiliares que utilizaremos para analizar los sistemas, explicaremos una de las limitaciones de la teoría HMO observada antes de realizar los cálculos, y como se ha procedido para superarla.

3.2. Simetría $D_{(n/2)h}$

La teoría explicada en las secciones anteriores presenta una clara limitación a la hora de calcular la aromaticidad de las moléculas ya que solo estamos considerando simetrías que pertenecen al grupo puntual D_{nh} . Esto ocurre porque al construir el Hamiltoniano consideramos todos los átomos iguales (ver ecuación 3.3 en la sección HMO) lo que nos da una simetría de tipo D_{nh} , que corresponde a una molécula plana con todos los enlaces equivalentes por simetría.

Estos OMs no son adecuados para el estudio de los $4N$ singletes, ya que al considerar todos los enlaces iguales no somos capaces de distinguir las diferentes estructuras mesoméricas (ver figura 3.3), cosa que sabemos que ocurre en la realidad. El ejemplo más claro es el del ciclobutadieno: se sabe que es antiaromático porque siguiendo la regla de Hückel tiene 4 electrones pi (que es múltiplo de 4), pero al hacer los cálculos con los orbitales originales obtenemos que todos los enlaces son iguales, por lo que obtendremos valores de una molécula aromática:

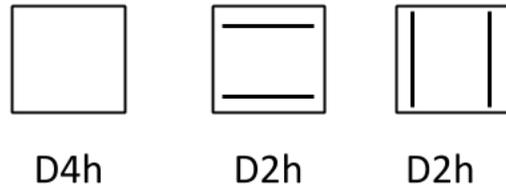


Figura 3.3: Estructuras mesoméricas (simetría D2h) y la estructura obtenida con los OMs originales (simetría D4h)

No obstante, se puede demostrar que cualquier combinación lineal de OMs degenerados nos dará otros OMs para los cuales los niveles de energía (los autovalores) serán los mismos.

Supongamos que dos orbitales, ψ_1 y ψ_2 , están degenerados, es decir, que $E_1 = E_2$:

$$\hat{H}\psi_1 = E_1\psi_1$$

$$\hat{H}\psi_2 = E_2\psi_2$$

Entonces cualquier combinación de ψ_1 y ψ_2 dará los mismos autovalores:

$$\hat{H}(\alpha\psi_1 + \beta\psi_2) = \alpha E_1\psi_1 + \beta E_2\psi_2 = E_1(\alpha\psi_1 + \beta\psi_2)$$

Por lo tanto, utilizando combinaciones de OMs degenerados se puede buscar un conjunto de orbitales que nos den las estructuras mesoméricas propias del $4N$ singlete (de simetría $D_{(n/2)h}$ con su correspondiente alternancia de los órdenes de enlace (Bond Order Alternation). Cabe mencionar que en el caso de los anulenos siempre tendremos orbitales degenerados por pares l y $-l$, con la excepción del más alto ($l = n/2$) y el más bajo ($l = 0$) en energía, que serán los únicos dos OMs no degenerados. Por ello, con estos dos orbitales no podremos realizar ninguna combinación.

A continuación procederemos a obtener estos nuevos OMs forzando la aparición de estructuras mesoméricas, en las que l y $-l$ contribuirán a una forma mesomérica u otra respectivamente (como se observará más adelante). Recordamos que hay que tener en cuenta que con los orbitales no degenerados ($l = n/2$ y $l = 0$) no podremos aplicar esta propiedad. Partiremos de los coeficientes

que deberíamos tener en cada OM de este tipo para la aparición de estas estructuras. En el caso del ciclobutadieno tendrían la siguiente forma:

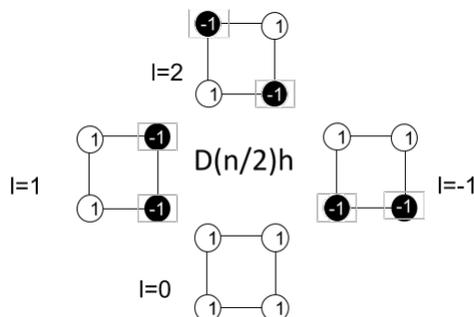


Figura 3.4: OMs de simetría D_{2h} del ciclobutadieno

En la imagen 3.4 los coeficientes aparecen divididos por la constante de normalización de los OMs originales $\frac{1}{\sqrt{n}}$ (ecuación 3.16). Sin embargo al realizar las combinaciones entre estos OMs, necesitaremos otra constante de normalización además de la anterior. Se ha calculado que la constante de normalización es de $1/2$ [11], por lo que en la imagen habría que dividir cada coeficiente entre dos.

Ahora buscaremos los valores de a , b , a' y b' con los que se obtienen los nuevos coeficientes de los OMs que permitirán distinguir estructuras mesoméricas:

$$\Phi_l = a\psi_{-l} + b\psi_l$$

$$\Phi_{-l} = a'\psi_l + b'\psi_{-l}$$

Estas combinaciones solo se podrán realizar con los OMs degenerados l y $-l$. Los OMs $l = 0$ y $l = n/2$ permanecerán iguales en cualquier simetría ya que, al ser no degenerados, no podremos realizar ninguna combinación de ellos.

En la ecuación 3.16 hemos visto cuales son los coeficientes de los orbitales moleculares originales, por lo que es fácil calcular los coeficientes que obtendríamos con estos orbitales para $l = 1$ y $l = -1$. Con estos valores podemos plantear el siguiente sistema de ecuaciones para Φ_l :

$$\begin{aligned}\frac{1}{2} &= a\frac{1}{2} + b\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} &= a\frac{-i}{2} + b\frac{i}{2} \\ -\frac{1}{2} &= a\frac{-1}{2} + b\frac{-1}{2} \\ \frac{1}{2} &= a\frac{i}{2} + b\frac{-i}{2}\end{aligned}$$

De aquí se obtiene que:

$$a + b = 1$$

$$a - b = i$$

Y finalmente obtenemos:

$$a = \frac{1+i}{2}$$

$$b = \frac{1-i}{2}$$

Planteando el mismo sistema pero para Φ_{-l} obtenemos los valores a y b:

$$a' = \frac{1-i}{2}$$

$$b' = \frac{1+i}{2}$$

Por lo que el nuevo conjunto de OMs nos queda:

$$\Phi_l = \frac{1}{2}[(1+i)\psi_{-l} + (1-i)\psi_l] \quad (3.25)$$

$$\Phi_{-l} = \frac{1}{2}[(1-i)\psi_{-l} + (1+i)\psi_l] \quad (3.26)$$

Además de Φ_0 y $\Phi_{l/2}$, que no cambian con respecto a su valor original:

$$\Phi_0 = \psi_0 \quad (3.27)$$

$$\Phi_{l/2} = \psi_{l/2} \quad (3.28)$$

Ahora se puede obtener la expresión para los nuevos coeficientes sustituyendo la ecuación de los orbitales originales (3.1 y 3.16) en las ecuaciones 3.25 y 3.26 :

$$\begin{aligned}\Phi_l &= \frac{1}{2} \left[(1+i) \sum_{\mu=1}^n \phi_{\mu} c_{\mu l} + (1-i) \sum_{\mu=1}^n \phi_{\mu} c_{\mu-l} \right] = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\mu=1}^n \phi_{\mu} (c_{\mu l} + i c_{\mu l} + c_{\mu-l} - i c_{\mu-l}) = \\ &= \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_{\mu=1}^n \phi_{\mu} \left[\exp\left(\frac{2\pi i(\mu-1)l}{n}\right) + i \exp\left(\frac{2\pi i(\mu-1)l}{n}\right) + \exp\left(-\frac{2\pi i(\mu-1)l}{n}\right) - i \exp\left(-\frac{2\pi i(\mu-1)l}{n}\right) \right]\end{aligned}$$

Y utilizando la formula de Euler de $e^{i\phi} = \cos \phi + i \sin \phi$ conseguimos simplificar hasta:

$$\Phi_l = \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_{\mu=1}^n \phi_{\mu} \left[\cos\left(\frac{2\pi l(\mu-1)}{n}\right) - \sin\left(\frac{2\pi l(\mu-1)}{n}\right) \right] \quad (3.29)$$

Y análogamente:

$$\Phi_{-l} = \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_{\mu=1}^n \phi_{\mu} \left[\sin\left(\frac{2\pi l(\mu-1)}{n}\right) + \cos\left(\frac{2\pi l(\mu-1)}{n}\right) \right] \quad (3.30)$$

Estas dos expresiones se han utilizado para hacer el cálculo de los anulenos 4N singlete en el programa de Fortran, que será explicado a continuación .

Hemos comprobado que el solapamiento entre estos nuevos OMs se corresponde con la ecuación 3.21, es decir que $c_{\mu l}^* c_{\mu m} = \int \Phi_l^* \Phi_m$. Podría haberse dado el caso de que la multiplicación de estos nuevos coeficientes no se correspondiera con el solapamiento de los OMs, por lo que las expresiones para los índices que calcularemos en la siguiente sección no habrían sido válidos para estos OMs. Al no ser así, podemos recalculer los índices de aromaticidad con estos nuevos coeficientes utilizando las mismas ecuaciones que para los orbitales D_{nh} .

3.3. Índices de aromaticidad

Como se ha comentado en la introducción, los índices de aromaticidad se han desarrollado con el objetivo de cuantificar esta propiedad. En esta sección se presentarán los índices utilizados en el estudio, siempre en el marco de la HMO, y se explicará brevemente en que se basa cada expresión.

Para ello, primero definiremos un anillo o anuleno (que representaremos con la letra R , de ring en inglés) de n átomos de carbono de la siguiente manera:

$$R = (A_1, A_2 \dots A_n) \quad (3.31)$$

Siendo A_i un átomo en la posición i del anillo. Una vez definida la notación procederemos a definir los índices de aromaticidad que han sido utilizados en este estudio:

3.3.1. Aromatic Fluctuation Index: FLU

Este índice se basa en la comparación del ESI entre la molécula que se está estudiando y una molécula de referencia que sea aromática (normalmente el benceno) [12]:

$$FLU(R) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left[\left(\frac{V(A_i)}{V(A_{i-1})} \right)^\alpha \left(\frac{\delta(A_i, A_{i-1}) - \delta_{ref}(A_i, A_{i-1})}{\delta_{ref}(A_i, A_{i-1})} \right) \right]^2 \quad (3.32)$$

donde $V(A)$ es la valencia de cada átomo, es decir:

$$V(A) = \sum_{B \neq A} \delta(A, B) \quad (3.33)$$

3.3.2. I_{ring}

Este índice se basa en el solapamiento entre OMs en un mismo átomo o dominio atómico [13]:

$$I_{ring}(R) = \sum_{l_1, l_2, \dots, l_n}^{occ} S_{l_1 l_2}(\Omega_1) S_{l_2 l_3}(\Omega_2) \dots S_{l_n l_1}(\Omega_n) \quad (3.34)$$

Con *occ* estamos indicando que hacemos la suma sólo sobre los orbitales ocupados.

En la ecuación 3.18 hemos visto que el solapamiento de dos OMs en una misma región del espacio era igual que la multiplicación de sus coeficientes. Por lo tanto se puede reescribir la ecuación del I_{ring} (3.34) de la siguiente manera:

$$I_{ring}(R) = \sum_{l_1, l_2 \dots l_n}^{occ} c_{1l_1}^* c_{1l_2} c_{2l_2}^* c_{2l_3} \dots c_{nl_n}^* c_{nl_1} = \sum_{l_1=1}^{occ} c_{1l_1}^* c_{nl_1} \sum_{l_2=1}^{occ} c_{2l_2}^* c_{1l_2} \sum_{l_3=1}^{occ} c_{2l_3} c_{3l_3}^* \dots \sum_{l_n=1}^{occ} c_{nl_n}^* c_{(n-1)l_n} \quad (3.35)$$

Y si nos fijamos en la ecuación del CBO (3.22), teniendo en cuenta que *occ* se refiere a la suma sobre los orbitales ocupados, en la teoría HMO se obtiene que el I_{ring} no es más que la multiplicación de los órdenes de enlace de la molécula según su conectividad:

$$I_{ring} = P_{1n} P_{12} P_{23} \dots P_{n(n-1)} \quad (3.36)$$

Cuanto más alto sea este valor más aromática será la molécula. En otros estudios se ha demostrado que tanto este índice como el siguiente (MCI) son dependientes del tamaño de la molécula, por lo que conviene normalizarlo [14]. Para ello se recomienda utilizar $I_{ring}^{1/n}$. Así obtendremos el valor de la aromaticidad por átomo del anillo.

3.3.3. Multicenter Index: MCI [1]

Este índice se podría decir que es una corrección al I_{ring} , ya que se basa en la suma de todos los valores I_{ring} que se obtienen de todas las permutaciones posibles de los átomos de la molécula. Ya hemos visto que el CBO no solo tiene valor entre los átomos enlazados (estructura de Kekulé, ver la figura 3.5), por lo que también tenemos que tener en cuenta la deslocalización de electrones entre átomos no enlazados (estructuras no-Kekulé), cosa que en el I_{ring} no ocurre ya que sólo estamos teniendo en cuenta una única estructura. Cabe destacar que el mayor peso en este índice lo tendrá la estructura de Kekulé, por lo que los valores no variarán mucho con respecto al I_{ring} .

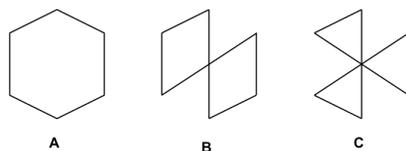


Figura 3.5: Estructura de Kekulé (A) y no-Kekulé (B y C) del benceno

La ecuación del MCI se describe de la siguiente manera:

$$MCI(R) = \sum_{P(R)} I_{ring}(R) \quad (3.37)$$

Donde $P(A)$ representa todas las combinaciones que se obtienen de permutar el orden de los átomos de cada anillo R . Es decir, además de la estructura Kekulé, tenemos que añadir los valores del I_{ring} de las demás estructuras no-Kekulé.

Como se observará en el apartado 3.4, el cálculo de estas permutaciones tiene un coste computacional muy alto a medida que aumenta el número de carbonos, por lo que solo calcularemos el MCI con anillos de menos de diez carbonos.

3.3.4. para-Delocalization Index: PDI

Este índice solo es válido para anillos de seis átomos. Se basa en el alto valor de ESI que se obtiene entre los átomos en posición *para* cuando la molécula es aromática. Cuanto más alto sea el PDI más aromática será la molécula [15].

$$PDI(R) = \frac{\delta(A_1, A_4) + \delta(A_2, A_5) + \delta(A_3, A_6)}{3} \quad (3.38)$$

3.4. Implementación Computacional

Para este TFG necesitábamos un programa que realizara los cálculos del CBO y de los índices de aromaticidad de manera rápida, puesto que pese a que el método HMO es bastante sencillo en cuanto a cálculos, llevaría mucho tiempo realizarlos manualmente hasta obtener los índices de aromaticidad. Además, a medida que aumentamos el número de átomos de la molécula, la cantidad de operaciones matemáticas necesarias para obtener los resultados aumenta considerablemente. Por ello, resulta mucho más sencillo y rápido programar estos cálculos de manera que sean válidos para el estudio de cualquier molécula (dentro de las limitaciones de la HMO, en la que sólo consideramos moléculas cíclicas con átomos de carbono). Así, solamente con las coordenadas de la molécula, obtendremos primero los OMs y sus energías; y después de insertar el número de electrones pi y su disposición en estos orbitales, el programa calculará los CBO, ESI y demás índices de aromaticidad (FLU, PDI, I_{ring} , MCI) de manera prácticamente inmediata. A este programa hemos decidido llamarlo ACHMOT, de las siglas en inglés Aromaticity Calculations within the Hückel Molecular Orbital Theory.

Para programar estos cálculos, se ha utilizado el lenguaje de Fortran⁷⁷. FORTRAN, acrónimo de FORMula TRANslator, fue el primer lenguaje de programación llamado de alto nivel, especialmente adaptado al cálculo numérico. Este tipo de lenguajes permiten al programador comunicarse con la máquina de forma más literal y adecuada a la manera de pensar humana que con los llamados lenguajes de bajo nivel, en los que el nivel de abstracción entre el hardware y el lenguaje de programación resulta menor. Otros ejemplos de lenguaje de alto nivel son Phyton, Java, ...

Creado en 1954, fue ampliamente adoptado por la comunidad científica, ya que permite tratar con matrices, fórmulas, variables, etc. de forma bastante intuitiva. Actualmente todavía se utiliza en ciertos trabajos, aunque ha quedado bastante desfasado. Hoy en día existen lenguajes mucho más desarrollados y funcionales, pero en este TFG se ha optado por utilizar Fortran, ya que dada su simplicidad, resulta idóneo para introducirse en el mundo de la programación desde la base [16]. Además, aún hoy en día hay muchos programas de química computacional que utilizan Fortran.

Para la construcción del programa se partió desde uno ya existente extraído de la página web del grupo de química teórica de la universidad de Friburgo [17]. Este programa, partiendo de las

coordenadas de una estructura cíclica de carbonos, crea y diagonaliza la matriz 3.12 (ver sección 3.1) obteniendo las energías de los orbitales moleculares y sus coeficientes. Para ello, como se ha mencionado en la sección 3.1, da un valor de -2.5 a β y un valor de 0 a α (en eV).

A continuación se le añadieron varios apartados más: el *input* para el número y la disposición de los electrones π (que variará según la multiplicidad del espín que queramos estudiar), el cálculo del CBO teniendo en cuenta ese *input*, y el cálculo de los demás índices (FLU, PDI, I_{ring} , y MCI).

De esta manera sólo podíamos estudiar anulenos (moléculas de un solo ciclo), además de no poder obtener las estructuras mesoméricas del $4N$ singlete. Para evitar estas limitaciones se le añadieron varias partes al programa.

Por un lado se creó un algoritmo que encuentra todos los anillos posibles de la molécula, necesario para poder trabajar con moléculas policíclicas (buscar y ordenar anillos según conectividad). También se ha tenido que añadir que en caso de encontrar más de un anillo repita los cálculos para cada uno de ellos. De esta manera se obtienen resultados de aromaticidad para los diferentes anillos de la misma molécula.

Por otro lado se añadió el conjunto de OMs de simetría $D_{(n/2)h}$ (con los que se consiguen las estructuras mesoméricas de los anulenos $4N$ singlete), haciendo repetir el proceso de cálculo del CBO y demás índices de aromaticidad con estos nuevos orbitales. Como se ha visto en el capítulo 3.2, estos OMs se han obtenido considerando anulenos, por lo que fue necesario primero introducir una secuencia que detectara si la molécula es un anuleno para en caso afirmativo repetir los cálculos con esta nueva simetría.

Finalmente, viendo la multitud de datos que se obtenían de cada molécula, se programó un output final en el que se exponen todos los datos obtenidos para cada caso (diferentes anillos o simetría).

En la figura 3.6 se puede ver el esquema general del programa. En azul aparecen resaltadas las partes que ya existían en el programa original.

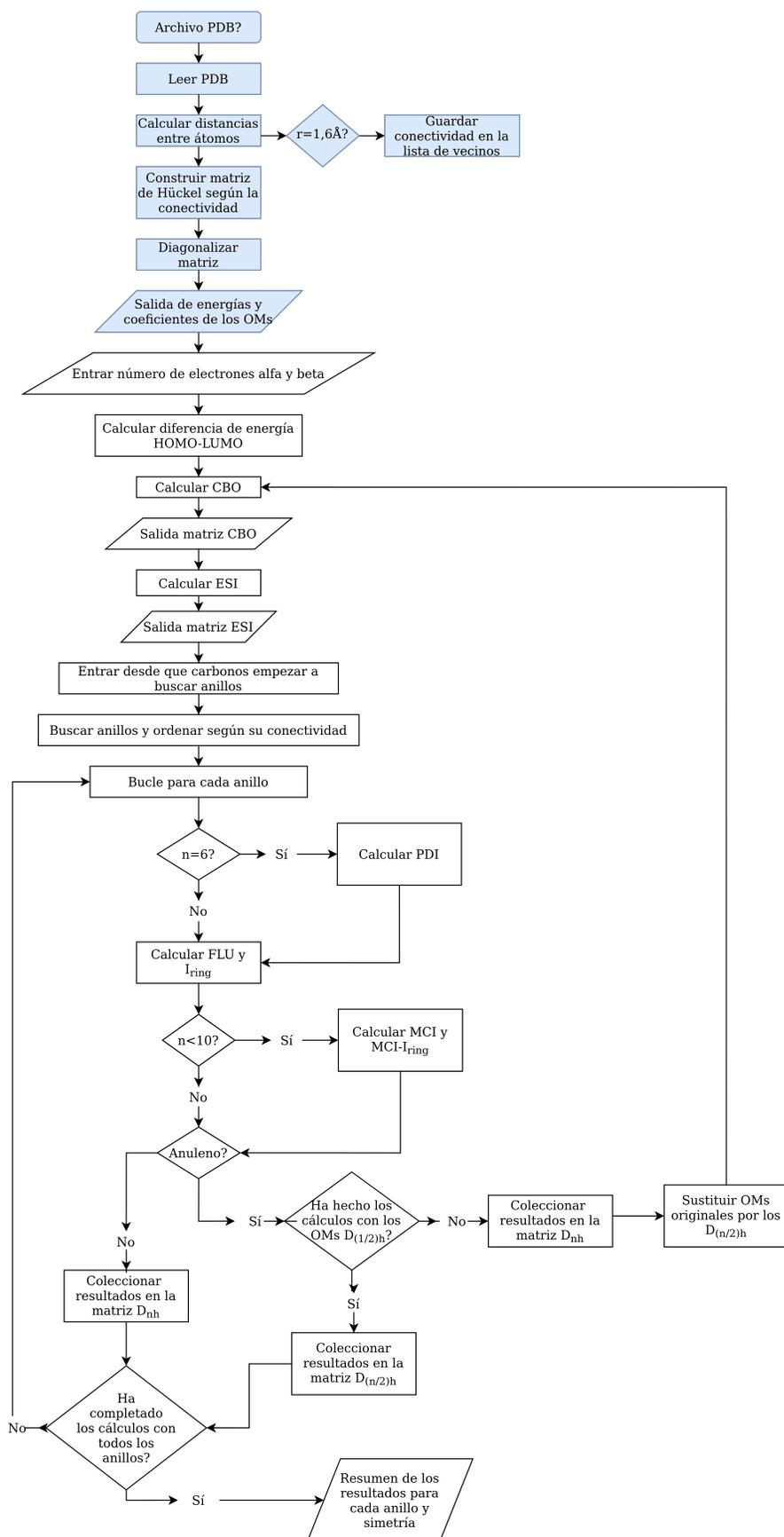


Figura 3.6: Diagrama de flujo del programa, en el que en color azul se representan las partes del programa original

A continuación se explicará la figura 3.6 para que se comprenda mejor el funcionamiento del programa:

-Read PDB: Insertamos el archivo con las coordenadas y el programa guarda las coordenadas en un vector de tres componentes (x,y,z). Un archivo PDB (de sus siglas en inglés Program DataBase), además de las coordenadas de cada átomo, contiene más información, por lo que generalmente es usado para guardar información de moléculas complejas tales como aminoácidos, proteínas, etc. En este caso esta información adicional no la necesitamos, pero como para obtener las coordenadas de la molécula se ha usado el programa GaussView que da opción a crear archivos de este tipo, se ha optado por dejar intacto este apartado.

-Crear lista de vecinos: Calculando las distancias entre cada átomo, detecta como átomos enlazados los que están a menos de 1,7 Ångstroms de distancia. Si esto se cumple guarda el átomo en una matriz llamada lista de vecinos (neighbourlist). En el caso del benceno este sería el output que nos da el programa:

```
PDB input file ?
benz.pdb

neighbour list

      1      2
      1      6

      2      1
      2      3

      3      2
      3      4

      4      3
      4      5

      5      4
      5      6

      6      1
      6      5
```

Figura 3.7: lista de átomos vecinos para el benceno, en la que cada fila representa una pareja de átomos conectados.

-Crear la matriz de Hückel: Con la lista de vecinos coloca el valor β (que por defecto es equivalente a -2,5) donde le corresponde. Una vez hecho esto dos subrutinas se encargan de diagonalizar la matriz y obtener los autovalores (energías) y autovectores de los orbitales. Después se nos muestran los resultados obtenidos.

```

molecular orbitals
energies in eV

 1      -5.00 = orbital index and energy
 1       0.41
 2       0.41
 3       0.41
 4       0.41
 5       0.41
 6       0.41

 2      -2.50 = orbital index and energy
 1      -0.29
 2       0.29
 3       0.58
 4       0.29
 5      -0.29
 6      -0.58

 3      -2.50 = orbital index and energy
 1       0.50
 2       0.50
 3       0.00
 4      -0.50
 5      -0.50
 6       0.00

 4       2.50 = orbital index and energy
 1      -0.50
 2       0.50
 3       0.00
 4      -0.50
 5       0.50
 6       0.00

 5       2.50 = orbital index and energy
 1       0.29
 2       0.29
 3      -0.58
 4       0.29
 5       0.29

```

Figura 3.8: Energías y coeficientes de los OMs.

Como se ve en la figura 3.8, para cada OM tenemos los coeficientes que corresponden a cada átomo. El orden de esta lista de coeficientes no tiene por qué ser la misma que la conectividad del anillo o de la molécula. El número que aparece a la izquierda antes que el coeficiente se corresponde

con el número que tiene el átomo en las coordenadas xyz del archivo PDB. Por ello, como se verá más adelante, es necesario el algoritmo de buscar y ordenar anillos puesto que nos especificarán la conectividad que tienen estos átomos; y es en función de esta conectividad como se calculan los índices de aromaticidad.

-Insertar electrones: El programa pregunta cuantos electrones α y β tenemos en la molécula. Según la multiplicidad del espín que queramos estudiar insertaremos un valor u otro. El programa asignará a cada orbital el número de electrones que le correspondan en cada caso (0, 1 o 2).

-Calcular la diferencia energética HOMO-LUMO: Simplemente hace la resta entre la energía del primer orbital vacío (LUMO, de sus siglas en inglés Lowest Unoccupied Molecular Orbital) y el último lleno (HOMO, de sus siglas en inglés Highest Occupied Molecular Orbital). En el caso de que estos dos sean degenerados el valor de la energía será cero.

-Cálculo del CBO: Mediante la ecuación 3.22 calcula el CBO para todos los pares de átomos y los guarda en una matriz según el número del átomo en el archivo PDB; es decir el CBO entre el átomo 1 y 3 de la lista aparecerá en la primera fila y la tercera columna de la matriz. En la diagonal tendremos los CBOs entre el mismo átomo o auto-CBOs (ver la imagen 3.9).

-Cálculo ESI: Utilizando la relación vista anteriormente 3.24 simplemente hace el cuadrado de cada CBO de la matriz anterior y lo guarda en la nueva matriz ESI (3.9).

```

Coulson bond order
1.00 0.67 0.00 -0.33 0.00 0.67
0.67 1.00 0.67 0.00 -0.33 -0.00
0.00 0.67 1.00 0.67 -0.00 -0.33
-0.33 0.00 0.67 1.00 0.67 -0.00
0.00 -0.33 -0.00 0.67 1.00 0.67
0.67 -0.00 -0.33 -0.00 0.67 1.00

Electron sharing indice
1.00 0.44 0.00 0.11 0.00 0.44
0.44 1.00 0.44 0.00 0.11 0.00
0.00 0.44 1.00 0.44 0.00 0.11
0.11 0.00 0.44 1.00 0.44 0.00
0.00 0.11 0.00 0.44 1.00 0.44
0.44 0.00 0.11 0.00 0.44 1.00

```

Figura 3.9: Matrices de los CBOs y ESIs del benceno en estado singlete.

En este punto necesitaremos saber la conectividad de todos los anillos posibles de la molécula para hacer los cálculos de aromaticidad de cada uno de ellos. Este algoritmo calculará las distancias entre los átomos y establecerá un orden de conectividad para cada anillo posible. Este proceso lo repetiremos empezando desde diferentes átomos, ya que si solo empezáramos desde el primer átomo en algunos casos no obtendríamos la conectividad de algunos anillos.

A continuación nos mostrará los anillos que ha encontrado ordenando los átomos según su conectividad, la cual será muy importante a la hora de calcular los índices (como se ha comentado anteriormente). Iniciaremos un bucle para cada anillo en el que calcularemos todos los índices que nos interesan.

-Si el anillo contiene seis átomos hará el cálculo del PDI, utilizando el ESI de los átomos en posición *para*.

-FLU: Mediante la formula desarrollada anteriormente 3.32 y cogiendo el valor ESI del benceno como referencia, hará el cálculo de este índice. Para ello utilizará la conectividad del anillo para ir

multiplicando los valores de la matriz ESI de los átomos conectados.

- I_{ring} : Se multiplican los CBO-s según la conectividad siguiendo la ecuación 3.36.

-MCI: Sólo se calculará para anillos o moléculas menores de 10 carbonos, puesto que el tiempo de cálculo aumenta demasiado a partir de este número (a causa del número de permutaciones que hay que hacer). Primero una subrutina se encarga de calcular todas las posibles combinaciones de n átomos (donde n la cantidad total de átomos de la molécula) y a continuación se van sumando los índices I_{ring} para cada combinación.

-MCI- I_{ring} : Simplemente se hace la resta entre estos dos valores. Es interesante saberlo para ver que participación tienen las estructuras no-Kekulé (que no siguen la conectividad del anillo) en la molécula.

A continuación miraremos si estamos ante un anuleno observando si en la lista de vecinos hay algún caso en el que algún carbono tenga más de dos átomos enlazados. En caso negativo tendremos un anuleno. Si es un anuleno y es la primera vez que pasamos por este punto tendremos los resultados con simetría D_{nh} , por lo que guardaremos estos resultados en la matriz correspondiente y volveremos a calcular todos los índices pero utilizando los orbitales con simetría $D_{(n/2)h}$ que hemos desarrollado para estos casos en la sección 2.2 (ecuaciones 3.25 y 3.26). Estos resultados se guardarán en una matriz distinta a la anterior (que llamaremos $D_{(n/2)h}$), de manera que al resumir todos los resultados al final del programa, podamos distinguir entre los datos obtenidos con una simetría u otra.

Una vez hemos calculado los índices para cada anillo y cada conjunto de OMs (si se da el caso), empezaremos otro bucle mediante el cual iremos pasando por las filas de cada matriz (cada una representando un anillo) en la que hemos guardado los resultados obtenidos con simetría D_{nh} y en caso de ser un anuleno también $D_{(n/2)h}$. Cada columna de estas matrices en las que hemos ido recorriendo los resultados representará un índice de aromaticidad.

De esta manera, para el benceno, en el que solo tenemos un anillo posible, obtendremos los resultados para las dos simetrías:

```

#Ring          1 (          6 )
-----
 1  2  3  4  5  6
Homo-Lumo gap=  5.0000000000000000
FLU=  7.2020150270360685E-031
PDI=  0.11111111111111105
Iring=  8.7791495198902711E-002
MCI=  0.13168724279835389
MCI-Iring  4.3895747599451182E-002

-----d(n/2)h-----
Homo-Lumo gap=  5.0000000000000000
FLU=  1.2737904539001625E-014
PDI=  0.11111111111110950
Iring=  8.7791495198901379E-002
MCI=  0.13168724279835173
MCI-Iring  4.3895747599450349E-002

```

Figura 3.10: Output final del programa para la molécula del benceno

Nos corresponderá a nosotros decidir que simetría queremos considerar según la multiplicidad del espín que queramos estudiar.

Por otro lado cabe destacar que los coeficientes que obtenemos a la hora de diagonalizar la matriz 3.12 no son ninguno de los que hemos visto hasta ahora. Esto ocurre porque en algún punto de las subrutinas de diagonalización se han buscado nuevas combinaciones para obtener coeficientes reales. En el apartado de análisis se verá cuales son las combinaciones que se han hecho y que influencia tendrán en nuestros índices de aromaticidad. Durante el cálculo de los anulenos (sección 3.1) se ha observado el siguiente problema relacionado con la subrutina de diagonalización del programa: los índices variaron entre la misma molécula en función del orden de las coordenadas de la molécula en el archivo de entrada al programa. Según el orden que tengan las coordenadas del archivo PDB, al calcular las distancias se establecerá la conectividad del anillo según el número de átomo de esta lista (ver la figura 3.11). Esto conlleva que en un archivo en el que el orden de átomos se corresponda con la conectividad de estos, obtendremos la conectividad 1-2-3-4-5-6 pero en los demás casos no será así:

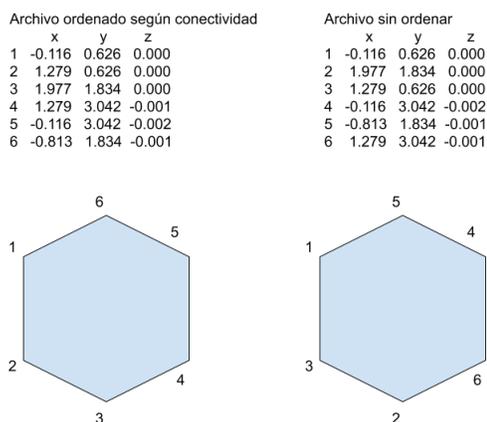


Figura 3.11: Orden de las coordenadas de una molécula de benceno en el archivo de entrada y la conectividad que deriva del cálculo de las distancias

La matriz obtenida a partir del archivo sin ordenar será la siguiente:

$$\begin{vmatrix}
 0,00 & 0,00 & -2,50 & 0,00 & -2,50 & 0,00 \\
 0,00 & 0,00 & -2,50 & 0,00 & 0,00 & -2,50 \\
 -2,50 & -2,50 & 0,00 & 0,00 & 0,00 & 0,00 \\
 0,00 & 0,00 & 0,00 & 0,00 & -2,50 & -2,50 \\
 -2,50 & 0,00 & 0,00 & -2,50 & 0,00 & 0,00 \\
 0,00 & -2,50 & 0,00 & -2,50 & 0,00 & 0,00
 \end{vmatrix} \quad (3.39)$$

Como se puede apreciar, lo que cambia es la posición del valor beta en la matriz. En el archivo ordenado, el valor $\beta = -2,5$ lo tendríamos como en la ecuación 3.12. En principio, la diagonalización de ambas matrices debería darnos los mismos autovalores y autovectores, por lo que el orden del

archivo no tendría que influir en los resultados. Sin embargo, los coeficientes del mismo OM no tienen los mismos valores (figura 3.12), pese a tener la misma energía:

<u>Coefficientes (molécula sin ordenar)</u>						<u>Coefficientes de la molécula ordenada:</u>					
l=0	l=1	l=-1	l=2	l=-2	l=3	l=0	l=1	l=-1	l=2	l=-2	l=3
0.41	0.30	0.49	-0.49	0.30	-0.41	0.41	-0.29	0.50	-0.50	0.29	-0.41
0.41	0.27	-0.51	-0.01	-0.58	-0.41	0.41	0.29	0.50	0.50	0.29	0.41
0.41	0.58	-0.02	0.51	0.28	0.41	0.41	0.58	0.00	0.00	-0.58	-0.41
0.41	-0.58	0.02	0.51	0.28	-0.41	0.41	0.29	-0.50	-0.50	0.29	0.41
0.41	-0.27	0.51	-0.01	-0.58	0.41	0.41	-0.29	-0.50	0.50	0.29	-0.41
0.41	-0.30	-0.49	-0.49	0.30	0.41	0.41	-0.58	0.00	0.00	-0.58	0.41
 <u>FLU</u> = 0.23654704842020199						<u>FLU</u> =0.29296875000000000					
<u>Iring</u> = 1.3755787258330741E-002						<u>Iring</u> =5.4869684499314229E-003					

Figura 3.12: Coeficientes y valores del I_{ring} y del FLU (para el benceno en estado triplete) obtenidos de la diagonalización de las matrices 3.39 y 3.12 respectivamente.

Esto no debería ocurrir, por lo que parece haber un error numérico ligado a la subrutina de diagonalización del programa original. Por ello, hemos procedido a acotar los casos en los que estamos cometiendo un error.

Tener coeficientes de distinto valor deriva en CBOs e índices de aromaticidad diferentes según el orden de los átomos en el archivo PDB, pero solamente en los casos en los que la distribución de los electrones en los OMs es asimétrica. Esto nos indica que pese a tener coeficientes diferentes, los OMs degenerados se complementan entre ellos para dar los mismos órdenes de enlace en ambos casos. Solo diferirán en el caso de que un OM degenerado tenga más peso que el otro en el orden de enlace. Por ello, debería afectar a los casos $4N$ singlete y $4N + 2$ triplete. Sin embargo, en el $4N$ singlete tenemos en cuenta los resultados obtenidos con los OMs $D_{(n/2)h}$ y con estos no se han observado diferencias en los resultados pese a probar con diferente orden en la lista de coordenadas. Para los anulenos se ha optado por ordenar el archivo PDB de manera que la lista de átomos se corresponda con el orden de conectividad, y realizar los cálculos siempre de esta manera.

Actualmente se está analizando si con otro código de normalización se evitan estas diferencias en los resultados, y en caso afirmativo se volverán a hacer cálculos en los casos en los que estamos cometiendo un error con el objetivo de observar el alcance real de este problema.

Capítulo 4

Resultados y análisis

4.1. Anulenos

4.1.1. Conjuntos de Orbitales Moleculares

En la sección 3.2 hemos visto que mediante combinaciones de OMs degenerados podemos obtener infinitas soluciones (otros conjuntos de OMs) con las que obtenemos la misma energía. Por lo tanto tenemos infinitos OMs posibles que podríamos utilizar para el cálculo de la aromaticidad. Sin embargo, durante el análisis hemos utilizado tres conjuntos de orbitales: los originales (de simetría D_{nh} y que se obtienen de la diagonalización de la matriz 3.12 (definidos con las ecuaciones 3.16 y 3.1), los de simetría $D_{\frac{n}{2}h}$ (explicado en la sección 3.2 y definidos con las ecuaciones 3.25, 3.26, 3.27 y 3.28) y los que la subrutina de diagonalización que el programa ACHMOT (ver sección 3.4) calcula, cuya ecuación será deducida en esta sección (los llamaremos orbitales ACHMOT).

Empezaremos por el caso del ciclobutadieno para estos tres conjuntos de OMs que tenemos. Esto nos permitirá entender por qué obtenemos diferentes resultados, y podremos ampliar el análisis a otros anulenos, además de saber las limitaciones que presenta cada conjunto de OMs. De esta manera se ha podido decidir que OMs utilizar según la multiplicidad del espín que queramos estudiar. En la

siguiente imagen se muestran los diferentes conjuntos de OMs que obtenemos para el ciclobutadieno ($n = 4$):

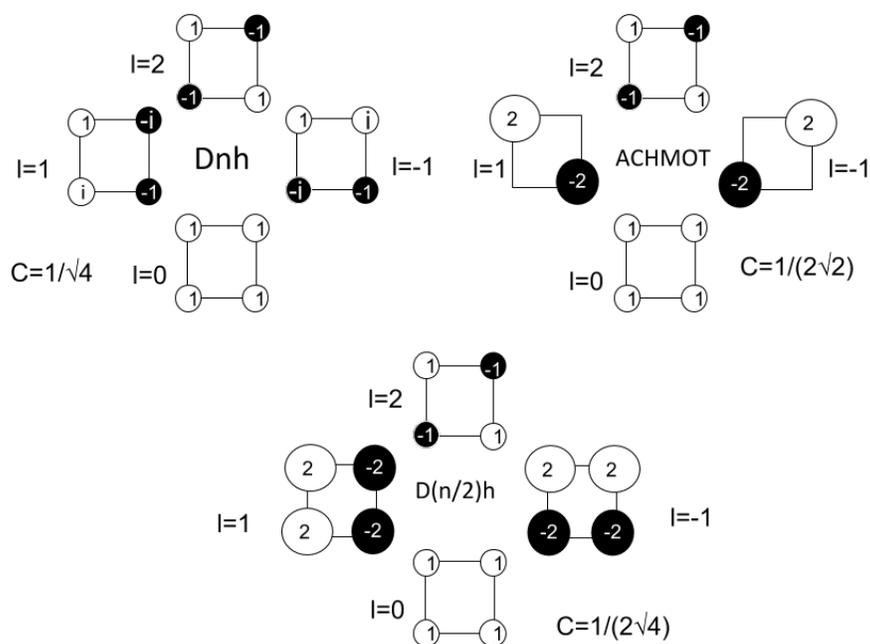


Figura 4.1: Coeficientes $c_{\mu\nu}$ de cada conjunto de OMs de diferente simetría (sin normalizar), y su constante de normalización

Como se observa los tres son diferentes. Estos coeficientes hay que normalizarlos de manera que $\langle \psi_l | \psi_l \rangle = 1$, multiplicándolos por la constante de normalización calculada para conjunto de OMs (ver figura 4.1). Para los coeficientes de los orbitales D_{nh} ya hemos visto (ecuación 3.16) que

esta constante sería $\frac{1}{\sqrt{n}}$, y para los $D_{(n/2)h}$ $\frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{n}}$. Nos quedaría saber la de los OMs del programa ACHMOT, que deduciremos en las siguientes líneas.

Para empezar, partiendo del valor de estos coeficientes hemos podido calcular cuales son las combinaciones hechas siguiendo la misma metodología empleada anteriormente (ver la sección 3.2). El conjunto de orbitales atómicos del programa lo definiría la siguiente expresión:

$$\Psi_l = C(\psi_{-l} + \psi_l) \quad (4.1)$$

$$\Psi_{-l} = C[i(\psi_l - \psi_{-l})] \quad (4.2)$$

Siendo ψ_l el conjunto de OM originales (ecuaciones 3.16 y 3.1), y C la constante de normalización para estos nuevos orbitales. Para calcular el valor de esta constante empezaremos definiendo c_l de la siguiente manera:

$$c_l = [c_{1l}, c_{2l}, \dots, c_{nl}] \quad (4.3)$$

donde c_{nl} es el coeficiente del OM ψ_l en el átomo (o posición) n .

Basándonos en las ecuaciones 4.1 y 4.2, podemos definir los coeficientes de los OM del programa ACHMOT de la siguiente manera:

$$\bar{c}_l = C(c_l + c_{-l}) \quad (4.4)$$

$$\bar{c}_{-l} = C(ic_l - ic_{-l}) \quad (4.5)$$

Una vez definidos los coeficientes, procederemos a deducir el valor de la constante de normalización:

$$\int \psi_l^* \psi_l d\tau = 1 = \int (\bar{c}_l^* \phi_l)(\bar{c}_l \phi_l) d\tau$$

, donde ϕ_l representa los OAs p_z del OM ψ_l .

Teniendo en cuenta las ecuaciones 4.4, 4.1 y los valores de los coeficientes de $l = 1$ y $l = -1$ de los OMs D_{nh} de la imagen 4.1, podemos deducir lo siguiente:

$$\bar{c}_l = C(c_l + c_{-l}) = C \frac{1}{\sqrt{n}} ([1 + 1, -i + i, -1 - 1, i - i]) = C \frac{1}{\sqrt{n}} (2, 0, -2, 0)$$

Y sabiendo que:

$$c_l \phi_l = \begin{pmatrix} c_{1l} & c_{2l} & \dots & c_{nl} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \vdots \\ \phi_n \end{pmatrix} \quad (4.6)$$

Se deduce que para el ciclobutadieno ($n = 4$) que $\bar{c}_l \phi_l = 2\phi_1 + 2\phi_3$, por lo que retomando el desarrollo anterior:

$$\int (\bar{c}_l^* \phi_l^*) (\bar{c}_l \phi_l) d\tau = \frac{C^2}{n} \int (2\phi_1^* - 2\phi_3^*) (2\phi_1 - 2\phi_3) d\tau = \frac{4C^2}{n} \int \underbrace{(\phi_1^* \phi_1)}_1 + 2 \underbrace{(\phi_1^* \phi_3)}_0 + \underbrace{(\phi_3^* \phi_3)}_1 = \frac{4C^2}{n} 2$$

$$1 = \frac{8C^2}{n}$$

Y sabiendo que en el ciclobutadieno $n = 4$:

$$= C^2 \frac{1}{4} 8 = 1$$

$$C^2 = \frac{1}{2}$$

$$C = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

Una vez sabemos la constante de normalización de todos los conjuntos de OMs (en la sección 3.2 hemos visto que para los de simetría $D_{\frac{1}{2}h}$ es $1/2$ sin tener en cuenta constante de los OMs originales) proseguiremos con su análisis.

Como en el caso del ciclobutadieno los cálculos no se alargan mucho, es simple conseguir los CBOs manualmente para cada conjunto, empleando la fórmula 3.22. Al igual que hemos hecho en la sección 3.1 con el benceno en estado singlete, no hay más que multiplicar los coeficientes entre los átomos que se quiera obtener cada CBO (siempre teniendo en cuenta la constante de normalización):

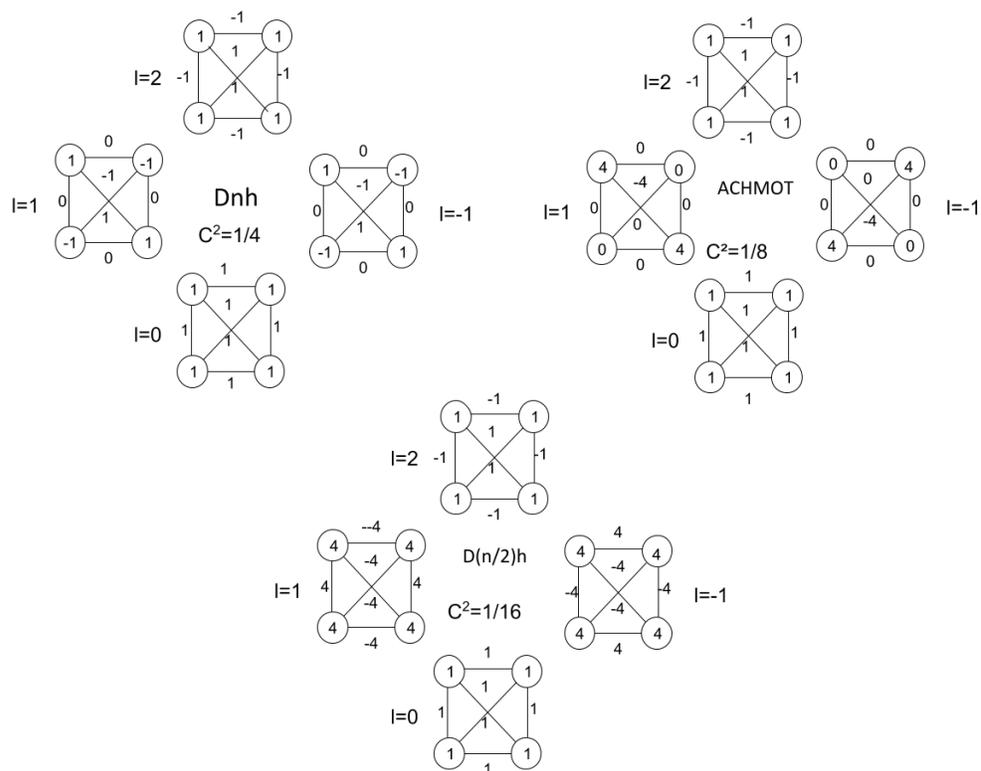


Figura 4.2: Órdenes de enlace de cada OM para cada tipo de simetría y el cuadrado de su constante de normalización

Y si multiplicamos cada valor por el cuadrado de su constante de normalización correspondiente (recordemos que para los OMs no degenerados solo aplicaremos la de los OMs originales, es decir $\frac{1}{\sqrt{n}}$), y sumamos cada OM según los electrones que hay en ellos, obtenemos los órdenes de enlace finales de la molécula, en este caso para el ciclobutadieno en estado singlete (figura 4.3):

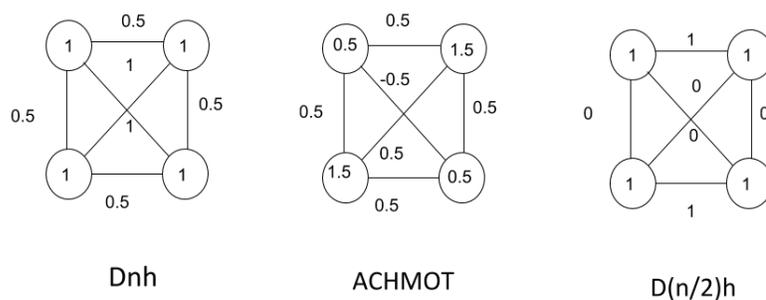


Figura 4.3: Órdenes de enlace finales de la molécula en estado $4N$ singlete, según su simetría.

Como se observa, los resultados difieren según el conjunto de orbitales que hayamos elegido. Las energías son las mismas, pero al cambiar la simetría estamos alterando el orden de enlace. En el caso de los CBOs del programa ACHMOT y de los originales (D_{nh}) solo cambian los auto-CBOs y los que no están conectados. Esto solo tendrá importancia para el cálculo del MCI y del FLU. En este último índice, se ha optado por eliminar la primera parte de la ecuación que corresponde a la valencia de cada átomo, $V(A)$:

$$V(A) = \sum_{B \neq A} \delta(A, B) \quad (4.7)$$

Para el cálculo de la valencia es necesario el orden de enlace entre átomos no entrelazados (4.7), un valor que hemos visto que es erróneo con estos OMs. Por lo que hemos reescrito la ecuación 3.32 de la siguiente manera:

$$FLU(R) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{\delta(A_i, A_{i-1}) - \delta_{ref}(A_i, A_{i-1})}{\delta_{ref}(A_i, A_{i-1})} \right)^2 \quad (4.8)$$

Esta simplificación se ha hecho basándose en que $\frac{V(A_i)}{V(A_{i-1})}$ tendrá siempre un valor muy cercano al de la unidad. De hecho, este parámetro fue introducido para considerar la polarización de los enlaces, y en ese caso, obtener valores más altos (más antiaromáticos). Como en nuestro caso las moléculas a estudiar solo están entrelazadas mediante carbonos (un mismo átomo con la misma electronegatividad) se puede considerar que será prácticamente nula. En cuanto al MCI, podemos suponer que el efecto apenas será apreciable ya que el peso principal corresponde a la estructura en

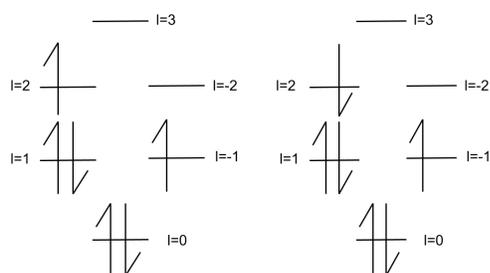
la que los carbonos vecinos están conectados. Por ello se han mantenido los orbitales moleculares ofrecidos por el programa, considerándolos válidos para los casos que vamos a estudiar.

En el caso de los $D_{(n/2)h}$ obtendremos diferentes resultados siempre que la participación de los orbitales degenerados sea diferente. Es una de las consecuencias de haber modificado los orbitales originales, que la participación de l y $-l$ al orden de enlace no es la misma, por lo que no es lo mismo rellenar el orbital l o $-l$ pese a que tengan la misma energía. Esto es un error ya que l y $-l$ deberían contribuir de la misma manera al orden de enlace, puesto que los electrones tienen que ser indistinguibles para cumplir el principio de Pauli. Es el precio que hay que pagar si se quieren obtener las estructuras mesoméricas propias del $4N$ singlete. Por lo tanto limitaremos el uso de estos orbitales solo a ese caso en concreto, aunque como se ha comprobado, si los dos orbitales tienen el mismo número de electrones se anularán el uno al otro consiguiendo el mismo CBO que con los orbitales originales.

4.1.2. Serie de anulenos neutros $4N$ y $4N + 2$

A continuación se presentarán los resultados para toda la serie de anulenos con $4N$ y $4N + 2$ electrones π , tanto en estado singlete como en el triplete para los índices FLU y I_{ring} . De esta manera observaremos como se comportan la aromaticidad y antiaromaticidad a medida que aumenta el tamaño de la molécula.

Como se mencionó en el apartado 2.1, hay que tener en cuenta que en la teoría de Hückel no se está considerando el espín del electrón. Esto supone que realmente no estamos representando la multiplicidad del espín. Por ejemplo, cuando representamos el supuesto $4N$ triplete, no podemos diferenciar ese caso del $4N$ singlete abierto. Lo mismo ocurriría con el estado $4N+2$ triplete, que también podría ser singlete si el electrón excitado tiene el espín contrario al otro electrón desaparejado (ver figura 4.4). Por ello, tendremos que ser cautelosos al interpretar los resultados y sacar conclusiones sobre estos dos casos.

Figura 4.4: $4N+2$ triplete y $4N+2$ singlete de capa abierta

Para el caso del I_{ring} , se ha visto que su valor depende del tamaño de la molécula. Por ello se ha optado por representar el valor de $I_{ring}^{\frac{1}{n}}$, de manera que tenemos en cuenta el número de átomos en el anillo, dando una cantidad que mide la aromaticidad por átomo en el anillo.

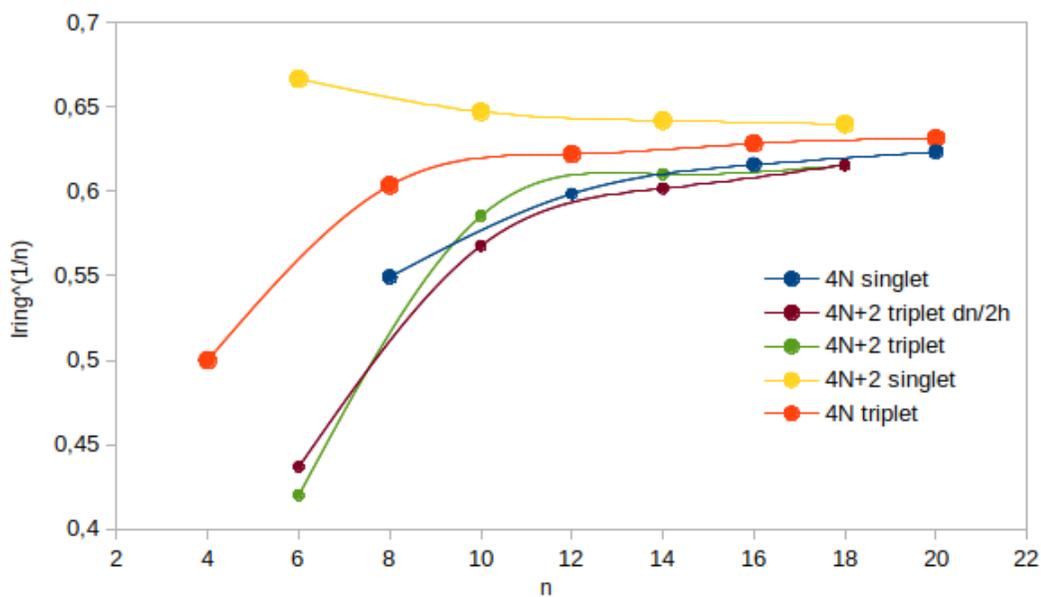


Figura 4.5: Valores del $I_{ring}^{\frac{1}{n}}$ de los anillos neutros a medida que aumenta la cantidad de átomos del anillo (n) para los diferentes casos estudiados.

En esta gráfica (4.5, las curvas ascendentes representan a especies antiaromáticas que a medida que aumenta el tamaño de la molécula convergen en un valor asintótico que sería no aromático. Al contrario, una curva descendente representa aromaticidad que se va perdiendo hasta converger en un valor no aromático.

Para los casos $4N + 2$ y $4N$ singlete obtenemos los resultados esperados según la regla de Hückel, en los que la aromaticidad y antiaromaticidad pierden fuerza a medida que aumenta el tamaño de la molécula.

Para el caso del $4N + 2$ triplete se han representado los cálculos con el conjunto de orbitales de simetría D_{nh} y los de $D_{(n/2)h}$. La tendencia es la misma y se corresponde con la regla de Baird en los que el caso $4N + 2$ será antiaromático e irá perdiendo fuerza a medida que se aumenta el tamaño del anillo. No obstante, los resultados difieren un poco debido a la modificación realizada a los orbitales $D_{(n/2)h}$, cuyas consecuencias acabamos de mencionar. Por ello, los resultados del I_{ring} son diferentes con cada conjunto de OMs. Para los casos en los que los electrones se reparten simétricamente (misma cantidad de electrones en l y $-l$) el error se compensa y se obtiene el mismo resultado que con los OMs de simetría D_{nh} . Sin embargo, en este caso hay un orbital degenerado que debe quedar vacío, por lo que no es lo mismo que sea el l o el $-l$. En este caso se ha representado el l pero con el $-l$ se obtendría una gráfica distinta.

También se observa una tendencia parecida de reducir la antiaromaticidad con el tamaño de la moléculas para los casos $4N$ singlete y $4N + 2$ triplete, lo que nos indica que la regla de Hückel y la de Baird pierden fuerza de una manera parecida.

Por último, el $4N$ triplete no se corresponde con la regla de Baird, ya que el valor de I_{ring} aumenta con el tamaño del anillo señalando que vamos de una molécula antiaromática a una no aromática. Deberíamos obtener una curva parecida al $4N + 2$ singlete. Puede ser que se esté sobreestimando la influencia del tamaño de la molécula en estos índices, o simplemente que dado que no podemos representar fielmente el estado $4N$ triplete (recordemos que en HMO no tenemos espín) los resultados pueden no corresponderse con la realidad.

Ahora pasaremos a analizar las gráficas obtenidas con el FLU. En primer lugar cabe mencionar que consideramos la raíz cuadrada del valor obtenido mediante la ecuación 3.32, ya que se ha visto

que de esta manera se aprecian más las diferencias del valor entre moléculas [10].

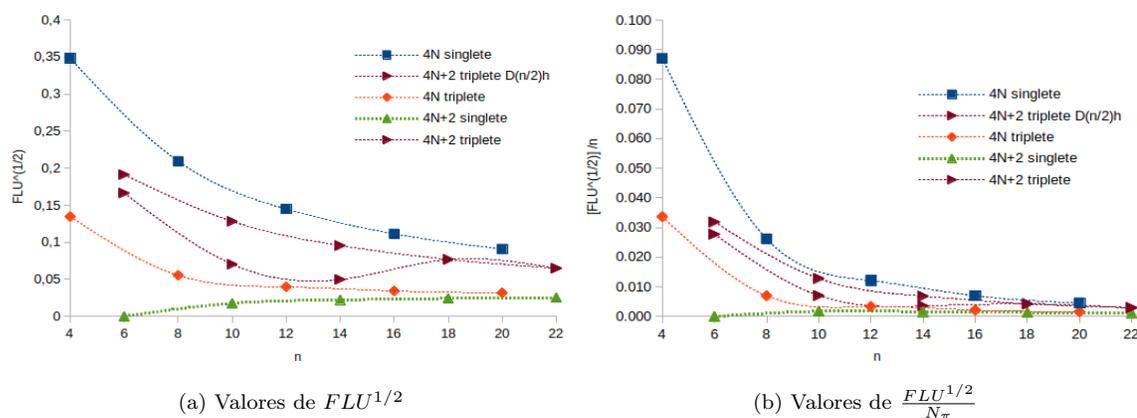


Figura 4.6: Comparación entre las gráficas que se obtienen con las diferentes normalizaciones del índice FLU en anulenos neutros $4N$ y $4N+2$.

Teniendo en cuenta que valores altos indican antiaromaticidad y valores bajos aromaticidad (al contrario que el I_{ring}), se observan las mismas tendencias que con el índice anterior. Llama la atención la forma que exhibe la curva que define el $4N+2$ triplete (imagen a). Esta tendencia nos ha llevado a reflexionar sobre la diferencia entre este índice y el I_{ring} . En este último caso, para medir la aromaticidad nos estamos basando en la deslocalización de electrones; mientras que en el FLU comparamos los valores ESI con los de una molécula aromática. Por lo tanto, estos dos índices no tienen por qué exhibir las mismas tendencias, y no necesariamente indica que la curva para el $4N+2$ triplete en el FLU sea errónea. Puede que ocurra como consecuencia de que la molécula de 14 átomos los ESI difieran más respecto a una molécula aromática que con la molécula de 10 átomos, indicándonos que en $n=14$ tiende a aumentar algo la aromaticidad respecto a $n=10$. En otras investigaciones se ha visto en que al dividir el valor $FLU^{1/2}$ entre N_{π} (los electrones pi de la molécula) se consigue que encaje con el índice de aromaticidad TREPE (basado en la deslocalización de electrones alrededor del anillo, igual que el I_{ring}) [14]. Cómo se aprecia en la imagen b, con esta nueva normalización obtenemos una gráfica mucho más parecida a la del I_{ring} en cuanto a forma y también en cuanto a la convergencia entre los estados aromáticos y antiaromáticos (donde en $n=20$ casi convergen en el mismo punto). Estos cambios ocurren debido a que al volver a dividir el FLU por N_{π} el valor es más pequeño, por lo que la diferencia entre valores de moléculas de diferente

tamaño disminuye, allanando la curva.

Para comparar más detalladamente estos dos índices (el FLU y el I_{ring}), analizaremos los estados singlete y triplete por separado. Primero normalizaremos los índices respecto a la aromaticidad para que sean comparables. Para un índice x , cogeremos el valor del anillo que vamos a estudiar ($V_x(i)$), le restaremos el valor mínimo de aromaticidad ($V_x(min)$) y dividiremos por la resta entre el valor máximo ($V_x(max)$) y el mínimo. Así obtendremos un valor I que indicará la aromaticidad que le da a la molécula cada índice:

$$I_x = \frac{V_x(i) - V_x(min)}{V_x(max) - V_x(min)} \quad (4.9)$$

Esta operación se realizará en todos los cálculos de este capítulo, siempre que queramos comparar las tendencias de aromaticidad entre diferentes índices.

Para el estado singlete con $4N$ electrones pi obtenemos la siguiente gráfica (recordemos que N es cualquier un número entero):

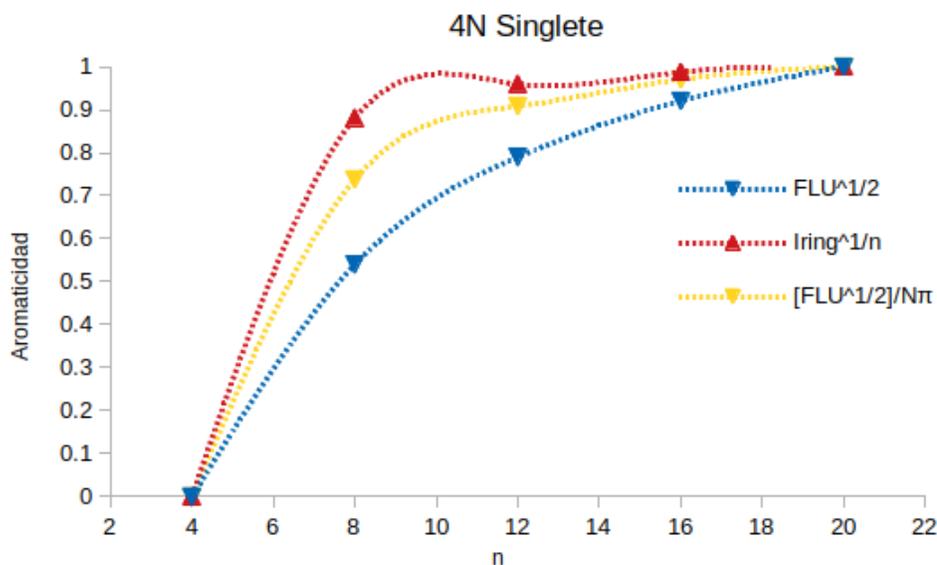


Figura 4.7: Comparación entre los índices para el $4N$ singlete en anulenos neutros, normalizados según la ecuación 4.9.

Como era de esperar, se observa una mayor correlación después de dividir el FLU por el número de electrones pi (N_π) que simplemente calculando la raíz cuadrada. Observando la tendencia general, el I_{ring} parece predecir un cambio de aromaticidad a no aromaticidad más rápido que el FLU.

Para el $4N + 2$ singlete la gráfica que se obtiene es algo diferente:

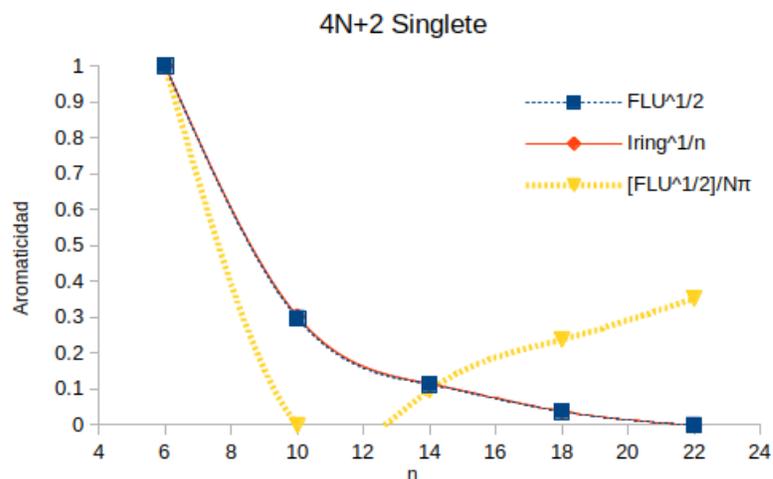


Figura 4.8: Comparación entre los índices normalizados según la ecuación 4.9 para el $4N + 2$ singlete en anulenos neutros.

En este caso, la segunda normalización del FLU nos da una peor correlación con el I_{ring} que el $FLU^{1/2}$. Esto ocurre porque el valor de $FLU^{1/2}$ no disminuye lo suficiente como para compensar el mayor número de átomos, lo que nos lleva a que parezca menos aromática la molécula $n=10$ que moléculas más grandes. Sin embargo, si nos fijamos en la gráfica 4.6, vemos cómo en la imagen b el valor de $[FLU^{1/2}]/N_\pi$ se mantiene casi constante, lo que indica que no hay mucho cambio en la aromaticidad. Al normalizar estos datos mediante la ecuación 4.9 para hacer la comparación con el I_{ring} , exageramos la tendencia dando la impresión de que la aromaticidad crece a medida que aumenta el anillo. Es lo que ocurre con $[FLU^{1/2}]/N_\pi$, pero si nos fijamos en los valores lo hace muy lentamente, por lo que podemos considerar que la aromaticidad se mantiene constante. Como se ha mencionado anteriormente, esto ocurre porque al dividir el FLU por N_π aplanamos la curva reduciendo diferencias entre valores.

El $4N$ triplete presenta también una buena correlación entre índices, en este caso no se aprecia una gran diferencia entre el $\frac{FLU^{1/2}}{N\pi}$ y el $FLU^{1/2}$:

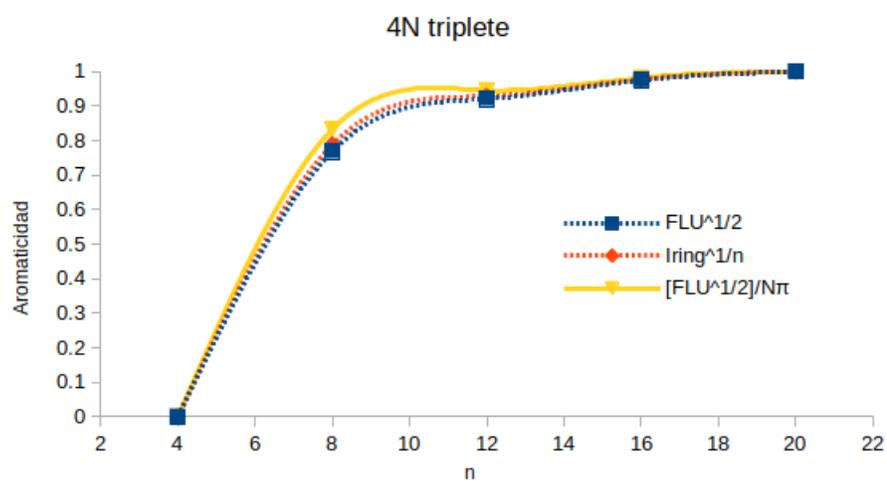


Figura 4.9: Comparación entre el I_{ring} , el $FLU^{1/2}$ y el $\frac{FLU^{1/2}}{N\pi}$ normalizados según la ecuación 4.9 para el $4N$ triplete.

Por último tenemos el $4N + 2$ triplete, que como hemos visto, tenía una tendencia extraña para el $FLU^{1/2}$:

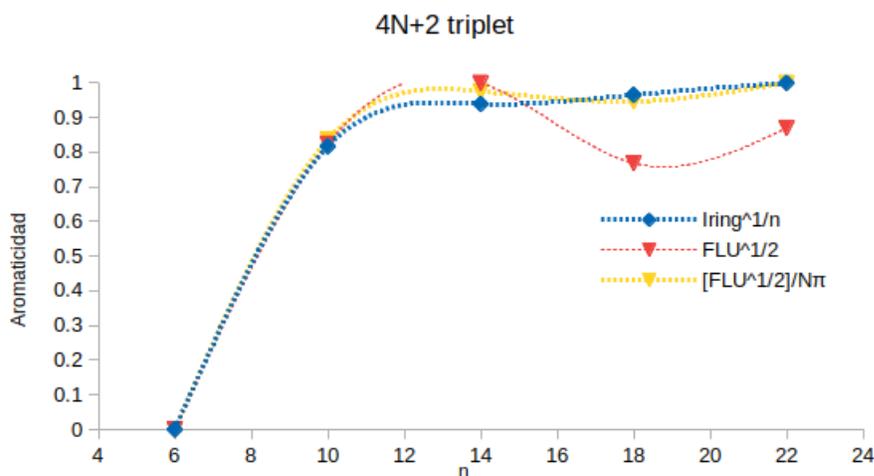


Figura 4.10: Comparación entre el I_{ring} , el $FLU^{1/2}$ y el $\frac{FLU^{1/2}}{N\pi}$ para el $4N + 2$ triplete.

Como se aprecia en la gráfica, con la nueva normalización del FLU obtenemos una tendencia casi idéntica a la del I_{ring} . Esto no significa que esta normalización sea la correcta a la hora de estudiar la aromaticidad, ya que los índices se basan en conceptos diferentes, por lo que no tienen por qué darnos las mismas tendencias. Dado que la aromaticidad es una propiedad que se manifiesta de muchas maneras distintas y los índices simplemente son maneras más o menos ingeniosas de medir esta propiedad, no esperamos correlaciones perfectas entre ellos, sino que tenemos que buscar tendencias cualitativas parecidas [4] [18].

4.1.3. Serie de anulenos iónicos $4N$ y $4N+2$

Se han estudiado también la serie de anulenos catiónicos y aniónicos con $4N$ y $4N + 2$ electrones π . Para ello se ha usado el conjunto de orbitales moleculares del programa, ya que al tener un número impar de carbonos y un número par de electrones π , obtenemos alternancia de órdenes de enlace incluso para el $4N$ singlete ya que es imposible repartir la carga electrónica simétricamente. Los orbitales $D_{n/2h}$ modificados anteriormente solo tienen sentido cuando tenemos un número par de carbonos y electrones π y queremos obtener sus estructuras mesoméricas.

También hemos analizado los casos neutros pero con número impar tanto de átomos como de

electrones π . Este último caso no cumplirá ni la regla de Hückel ni la de Baird puesto que no tiene ni $4N$ ni $4N+2$ electrones π . Por ello se espera que estas moléculas sean no aromáticas, y deberían darnos valores en torno a la asíntota de las demás curvas.

Para el análisis hemos representado en la misma gráfica las especies aniónicas y catiónicas de una misma multiplicidad, junto con las moléculas neutras descritas anteriormente. Para el índice del I_{ring} se han obtenido las siguientes gráficas:

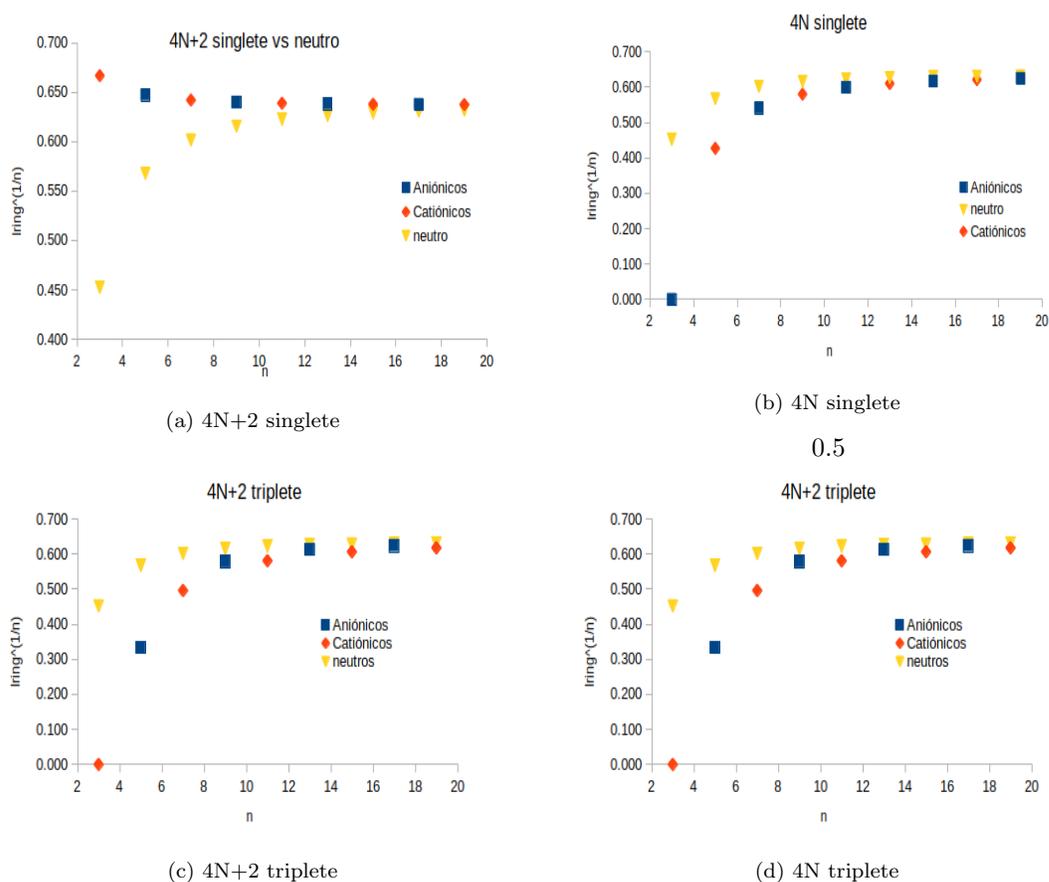
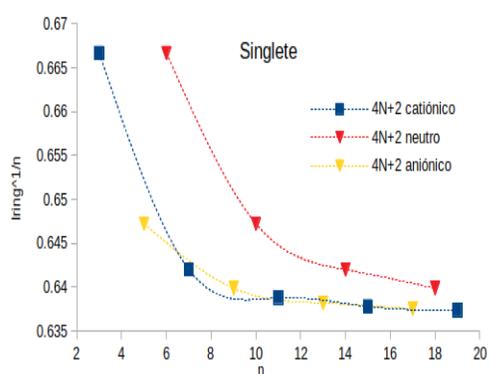


Figura 4.11: Valores del $I_{ring}^{1/n}$ para anulenos con cantidad impar de átomos en diferentes estados y con diferente cantidad de electrones π .

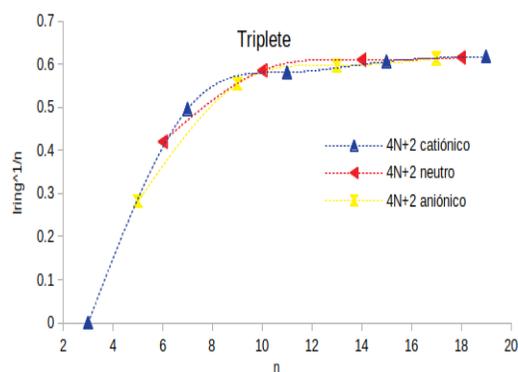
Podemos ver como existe una correlación entre las moléculas aniónicas y catiónicas de misma

multiplicidad. Lo curioso de estas gráficas es que, a los anulenos neutros pero de número impar de átomos y electrones π , se les observa una tendencia muy parecida al estado $4N$ triplete o $4N+2$ triplete, por lo que mostrarían antiaromaticidad que se va perdiendo a medida que aumenta el tamaño de la molécula. Sin embargo, al tener una cantidad impar de electrones π , no estamos ante $4N$ ni $4N + 2$ electrones π , por lo que no siguen ni la regla de Hückel ni la de Baird. Por ello, todas las moléculas deberían darnos valores no-aromáticos (cerca de la asíntota de las gráficas de la figura 4.11), pero vemos que las moléculas pequeñas presentan valores algo más antiaromáticos. Cabe la posibilidad de que sea un error que deriva del enfoque de la teoría HMO, y que esta no pueda explicar que ciertas moléculas sean no-aromáticas. Una manera de averiguar esto sería comparar los obtenidos resultados del MCI y del I_{ring} en estas especies con los valores de estos índices obtenidos partiendo de cálculos DFT.

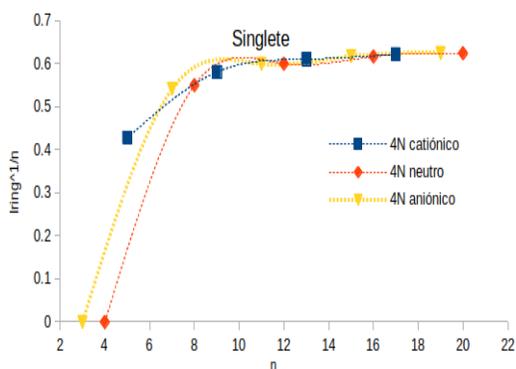
Por otro lado hemos comparado las especies $4N$ y $4N + 2$ neutras con las catiónicas y aniónicas (tanto en estado singlete como en triplete). Estas son las gráficas que obtenemos:



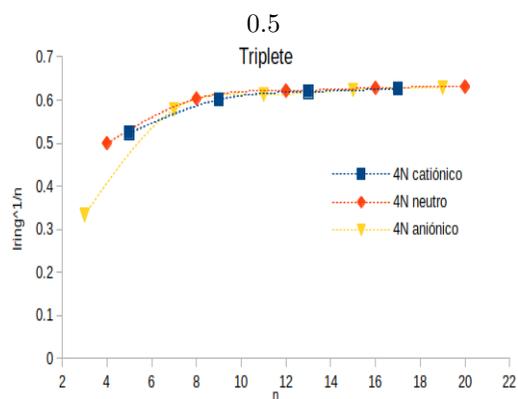
(a) 4N+2 singlete



(b) 4N singlete



(c) 4N+2 triplete



(d) 4N triplete

Figura 4.12: Comparación de los valores $I_{ring}^{1/n}$ en los anulenos $4N$ y $4N + 2$ electrones π (en estado singlete y triplete) catiónicos y aniónicos (número impar de carbonos) y neutros (número par de carbonos)

En la imagen a (figura 4.12) vemos como para el caso $4N + 2$ singlete tenemos valores más aromáticos en los anillos neutros que en los iónicos. Esto puede deberse a que al tener un número par tanto de átomos como de electrones, la carga se reparta más simétricamente en estos casos, lo que conlleva valores más altos de aromaticidad. En el resto de las imágenes (b,c y d) los valores son muy parecidos entre los iónicos y los neutros, siguiendo todos una curva muy parecida, por lo que parece que el efecto anterior no influye en estos estados.

También se ha querido comprobar la correlación entre el estado $4N + 2$ triplete y $4N$ singlete

que hemos visto que existía anteriormente. En este caso tenemos más datos ya que contamos con anulenos aniónicos y catiónicos que se corresponden con estas multiplicidades. Esta es la gráfica que se obtiene:

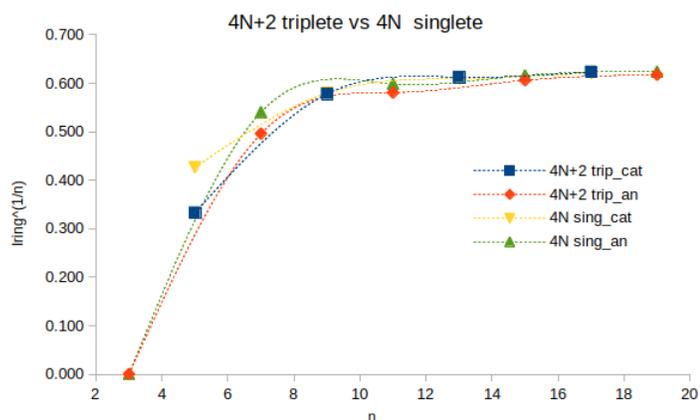


Figura 4.13: Comparación entre el $4N$ singlete y el $4N+2$ triplete para un número de carbonos impar.

Se puede apreciar que existe una tendencia bastante parecida entre ambos estados. Teniendo en cuenta que el $4N$ singlete cumple la regla de Hückel y el $4N + 2$ triplete cumple la regla de Baird, esto nos indica que ambas reglas pierden fuerza de una manera parecida, tal y como deducimos con los anulenos neutros. Parece ser que la regla de Hückel perdería fuerza algo más rápido que la de Baird, ya que para la molécula de 5 átomos tenemos un valor más alto para el $4N$ singlete que para el $4N + 2$ triplete. A partir de los 9 átomos parece que ambos estados convergen en el mismo valor de aromaticidad. Este resultado nos indica que los OMs modificados con simetría $D_{(n/2)h}$ son válidos para sacar conclusiones de la evolución de la aromaticidad en el caso $4N$ singlete, pese a tener serias limitaciones en otros aspectos mencionados anteriormente.

4.2. Poliacenos

Los poliacenos son moléculas policíclicas compuestas por anillos de benceno linealmente unidos:



Figura 4.14: Poliaceno de tres anillos (N=3)

Antes de empezar con los cálculos tenemos que considerar el problema que hemos presentado al final de la sección 3.4. En este caso ya no tenemos orbitales degenerados por pares, por lo que ya no estamos hablando de $4N$ ni $4N + 2$ tripletes o singletes. En este caso todos los orbitales serán no degenerados por lo que nos limitaremos a estudiar dos casos, el estado fundamental (dos electrones en el orbital HOMO) y el excitado (en el que un electrón del orbital HOMO ha pasado al LUMO). Dada la diferencia entre los anulenos y poliacenos, se ha querido comprobar si el orden de átomos en el archivo PDB influye en los resultados, haciendo el cálculo de los índices con estas dos conectividades que se especifican en la imagen 4.15.

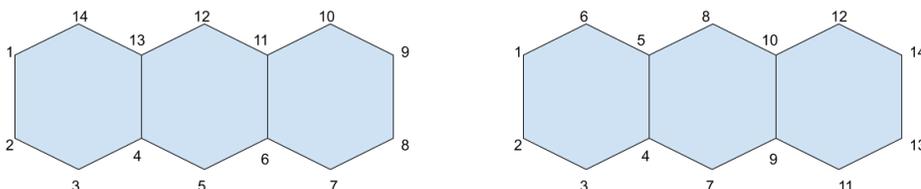


Figura 4.15: Diferentes maneras de numerar los átomos en el antraceno

Se ha visto que con ambas estructuras conseguimos los mismos valores para todos los índices excepto el MCI (aunque no varíe demasiado), lo que se tendrá en cuenta a la hora de valorar los resultados.

Primero estudiaremos lo que ocurre en el estado fundamental, analizando como evolucionan los índices de aromaticidad para los anillos centrales y exteriores de la molécula, a medida que el

número de anillos aumenta.

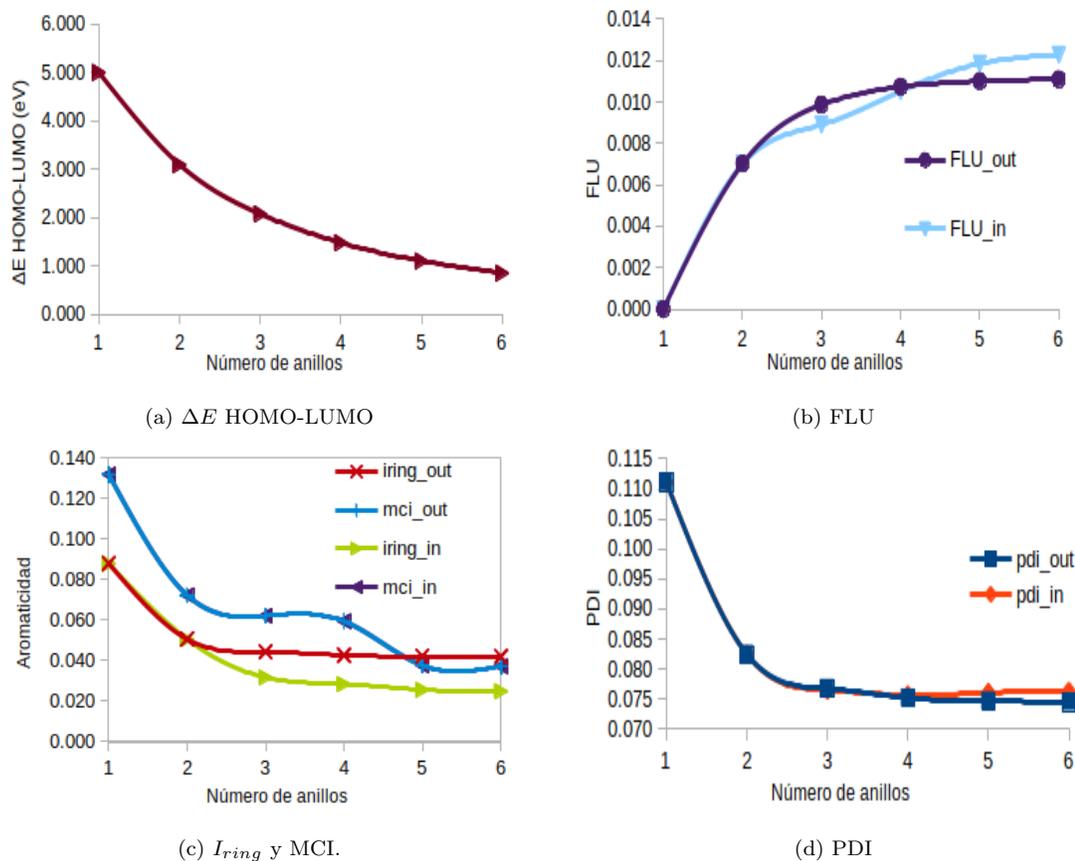


Figura 4.16: Diferencia de energía HOMO-LUMO y valores de aromaticidad de los anillos exteriores (out), interiores (in), y de la molécula total (tot) para porfirinos a medida que aumenta el número de anillos (n).

Si nos fijamos en la diferencia de energía HOMO-LUMO (a) se ve como esta disminuye a medida que aumentamos el número de anillos. Esto indica que la molécula se va haciendo más inestable ya que existe menos diferencia energética entre el estado fundamental y el estado excitado de la molécula, por lo que pasará más fácilmente de un estado al otro. Este aumento de la inestabilidad puede ser consecuencia de la reducción de la aromaticidad, tal y como indican los diferentes índices (imágenes b, c y d).

Para los anillos exteriores e interiores todos los índices predicen la misma tendencia, la aromaticidad disminuye a medida que aumenta el número de anillos. No obstante, parece ser que los anillos exteriores tienden a ser ligeramente más aromáticos que los interiores.

Para el FLU (imagen b) se observa una tendencia algo distinta, en la que cuando tenemos 3 anillos el interior parece ser más aromático que el exterior, aunque esta tendencia desaparece a medida que vamos aumentando el número de ciclos.

En el MCI también se observa una tendencia distinta ya que se obtienen valores idénticos para los anillos interiores y exteriores (ver la imagen c de la figura 4.16). Esto podría ser consecuencia de que cuando hacemos las permutaciones de las diferentes estructuras del anillo de 6, compensamos las posibles diferencias de densidad electrónica que pueda haber entre los anillos interiores y exteriores. Tenemos que recordar que hemos observado variaciones en el valor de este índice según el orden del archivo PDB de la molécula, por lo que debemos tomar estos valores con cautela.

Por último, con el PDI, observamos que el anillo interior sería algo más aromático que el exterior a medida que aumenta el tamaño de la molécula. Esta tendencia se contradice con lo visto hasta ahora, puede que porque cuando tenemos más de un anillo la deslocalización entre átomos en posición *para* no sea tan importante como el efecto de los átomos en posición *orto*.

Si comparamos los diferentes índices normalizándolos respecto a sus valores máximos y mínimos (ecuación 4.9), obtenemos las siguientes gráficas para cada anillo:

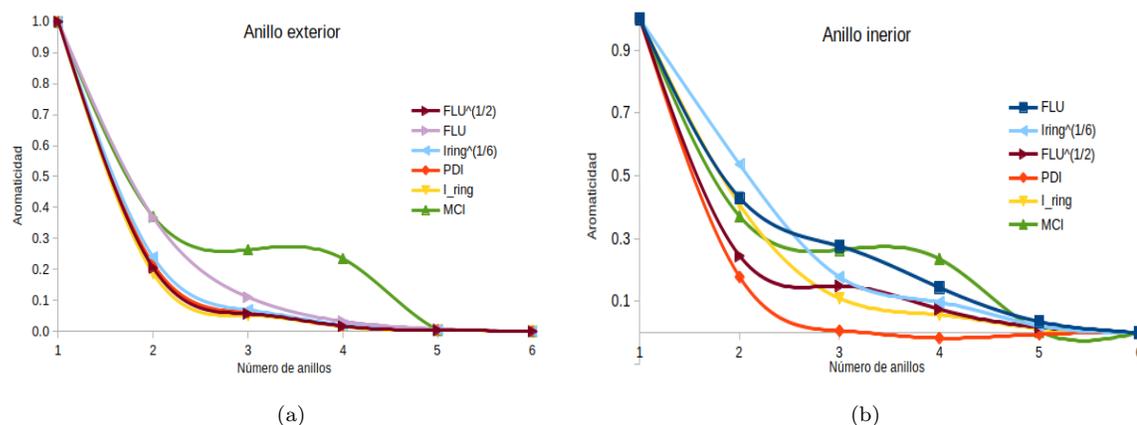


Figura 4.17: Aromaticidad del el anillo exterior e interior de los poliacenos, obtenida con los índices normalizados según la ecuación 4.9.

En los anillos exteriores (a), se ve una alta correlación entre índices sobre todo con el $FLU^{1/2}$ y el $I_{ring}^{1/n}$. Se ha probado a normalizar el FLU también respecto a sus electrones π ($\frac{FLU^{1/2}}{N_\pi}$) pero la curva que se obtenía después al normalizar el índice con la ecuación 4.9 presentaba una tendencia primero decreciente y luego ascendiente. Como hemos visto en el apartado de los anulenos, al dividir $FLU^{1/2}$ por N_π conseguimos valores muy parecidos para todas las moléculas de diferente tamaño, por lo que al aplicar la ecuación 4.9 obtenemos tendencias que no revelan el comportamiento real de los índices. Por ello en el caso de los poliacenos nos limitaremos a representar el $FLU^{1/2}$. Sin embargo el MCI y el FLU (sin modificar) indican un decrecimiento más lento de la aromaticidad (en el caso del FLU ya hemos recomendado aplicar la raíz cuadrada para apreciar mejor los cambios entre moléculas), aunque todos parecen converger a partir de los 5 anillos.

En los anillos interiores (b) se observan más diferencias en los índices, y modificar el FLU y el I_{ring} tampoco mejora los resultados. El PDI predice un decrecimiento más rápido de la aromaticidad, que se estabiliza en valores no aromáticos ya a partir de tres anillos. Puede que al solo considerar la deslocalización *para* de los electrones subestima el cambio de aromaticidad con respecto a la molécula anterior. El $FLU^{1/2}$ parece predecir un decrecimiento más rápido que el FLU sin modificar (como cabía esperar). Todos los índices también parecen converger a partir de los 5 anillos. Que la correlación entre los índices sea menor en los anillos centrales puede deberse a que estos anillos

tienen un mayor número de átomos vecinos que no pertenecen al anillo, y estos contribuyen de manera diferente al valor de aromaticidad de cada índice.

Pasaremos a estudiar el estado excitado de los poliacenos, en el que en vez de tener todos los electrones por pares tendremos dos electrones desapareados en los dos OMs de mayor nivel energético. Estas son las gráficas que se obtienen:

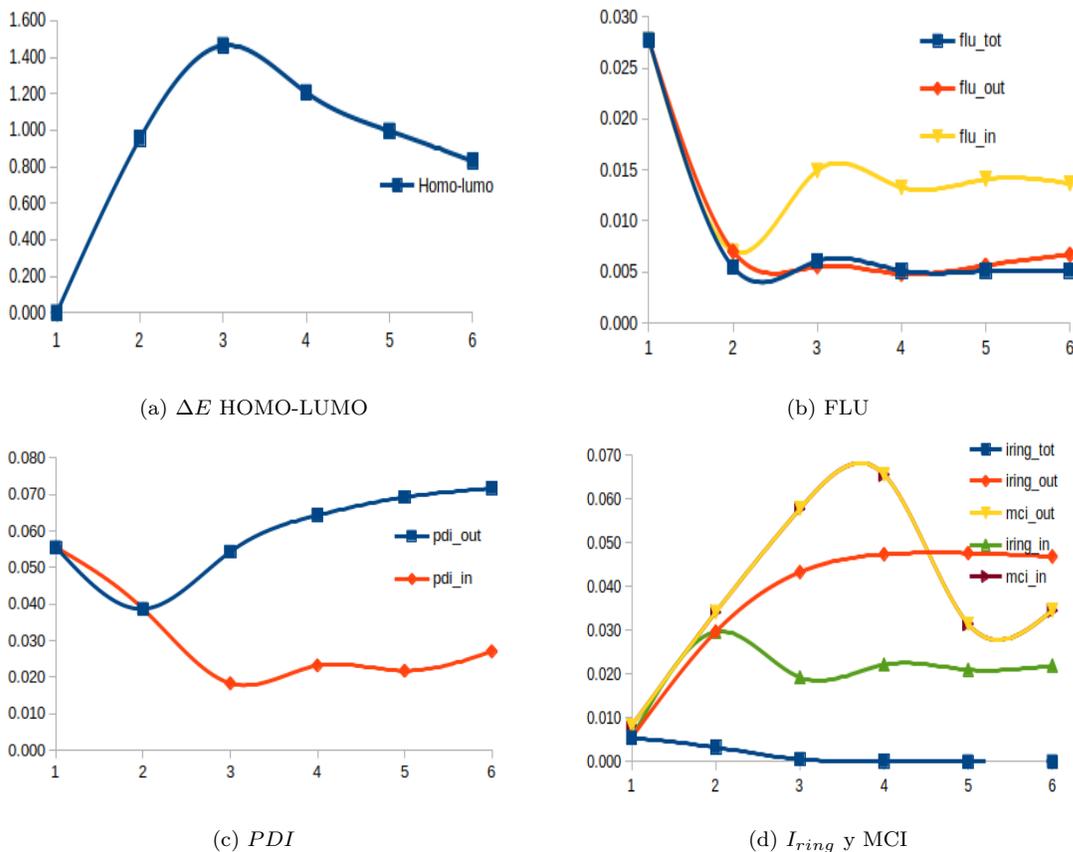


Figura 4.18: Diferencia de energía HOMO-LUMO y valores de aromaticidad para los anillos exteriores (out), interiores (in), y de la molécula total (tot) para poliacenos en estado excitado a medida que aumenta el número de anillos (n).

Empezaremos analizando la gráfica a (figura4.18). $N = 1$ se corresponde a la molécula de benceno, en el que tenemos orbitales degenerados por pares. Por eso, la diferencia de energía entre el

primer orbital vacío y el último lleno es cero, ya que tenemos un electrón en uno de los dos orbitales degenerados. Esto ocurre porque no hay relajación orbital, dado que la teoría de Hückel no considera la optimización de los núcleos de energía al hacer una excitación electrónica. En realidad se sabe que existe esta relajación orbital, por lo que esta gráfica nos muestra otro de los errores que comete la teoría HMO. A continuación vemos como desaparece esta degeneración de orbitales, aumentando la diferencia de energía entre los orbitales HOMO y LUMO. A partir de $N = 3$ esta diferencia de energía deja de aumentar y empieza a decrecer lentamente. Esto implicaría que la molécula más estable en estado excitado parece ser el antraceno. En los índices de aromaticidad observamos tendencias distintas, aunque generalmente parece ser que los anillos exteriores siguen siendo más aromáticos que los interiores. Si observamos el FLU, partimos de una molécula antiaromática y a medida que aumenta el tamaño de la molécula esta propiedad se va perdiendo. La aromaticidad es diferente en los anillos centrales o exteriores, y esta diferencia de aromaticidad se mantiene más o menos constante a medida que aumenta el número de anillos. Si observamos el PDI (imagen c) vemos cómo en el caso de los anillos exteriores la aromaticidad primero disminuye para luego volver a aumentar, mientras que en los anillos interiores esta se mantiene más baja. Con el I_{ring} (imagen d) vemos una tendencia parecida a la del FLU con la principal diferencia de que en este caso el benceno $N = 1$ sería el anillo más antiaromático y a continuación iríamos hacia anillos no aromáticos. Al igual que con el FLU y el PDI, los anillos exteriores presentan valores de aromaticidad más altos que los centrales. Por último con el MCI observamos que, al igual que ocurría con el estado fundamental, no varía entre los anillos interiores y exteriores. Observando la tendencia global, resulta curioso que la bajada de aromaticidad parece coincidir con el decrecimiento de la energía HOMO-LUMO de la imagen a.

4.3. DFT

DFT (Density functional theory) es una teoría exacta, que sostiene que todas las propiedades del sistema se pueden llegar a predecir a través de la función de la densidad electrónica. El cálculo de la energía a partir de la densidad se obtiene mediante un funcional de la densidad. Sin embargo, el funcional de densidad que da la energía exacta no se ha encontrado aún, y por ello se utilizan varias aproximaciones de este (DFA, por sus siglas en inglés, density functional approximations). En

este trabajo optamos por CAM-B3LYP porque se ha visto que funciona muy bien para moléculas aromáticas [11].

En esta sección compararemos algunos de los resultados derivados de la teoría HMO con cálculos DFT, con la intención de averiguar la precisión y fiabilidad de la teoría HMO. Para empezar analizaremos el caso del ciclooctadieno (COT), comparando los valores obtenidos anteriormente en el marco de la teoría HMO con los valores obtenidos mediante cálculos DFT. En este caso se ha probado con 3 simetrías diferentes. La D_{8h} representa la estructura que consideramos con Hückel con el conjunto de OMs originales (D_{nh}), la estructura D_{4h} sería la que consideramos con los orbitales modificados de simetría $D_{(n/2)h}$ con los que estudiábamos el caso $4N$ singlete, y la D_{2d} presenta una estructura no plana que resulta imposible considerar con la teoría HMO. Basándonos en los resultados obtenidos en otro estudio [19] se observa como la estructura plana que consideramos con HMO ya no es la más estable de todas:

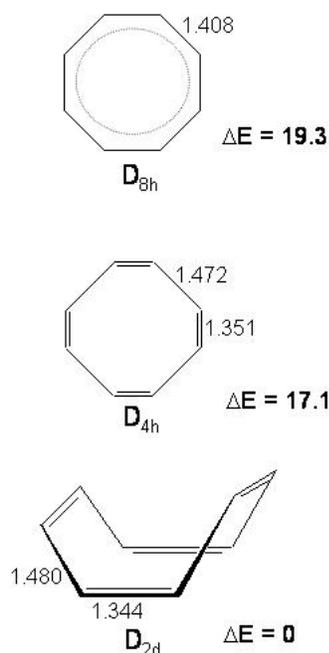


Figura 4.19: Estructuras y energía relativa (kcal/mol) respecto a la estructura más estable del ciclooctadieno, según los cálculos realizados en la referencia [19] (Cálculos MP2-CASSCF//CASSCF/6-31G*).

Los resultados de nuestros cálculos de la energía obtenida con estas estructuras se han recogido en la tabla 4.1, y nos confirman las conclusiones obtenidas en el artículo mencionado anteriormente:

Simetría	ΔE (kcal/mol) CAM-BL3YP/6-311G(d,p)
D_{2d}	0
D_{8h}	12.543
D_{4h}	12.541

Cuadro 4.1: Energías, en unidades atómicas, obtenidas con CAM-BL3YP/6-311G(d,p) utilizando el software Gaussian [20]

Esto nos indica que incluso con moléculas relativamente pequeñas (de 8 átomos) ya estamos cometiendo un error, ya que la estructura D_{4h} que considerábamos con HMO ya no es la más estable. Lo que ocurre es que al aumentar el tamaño del anillo y mantener una estructura plana, los ángulos de los enlaces aumentan de los 120° , que corresponderían a la hibridación sp^2 , que hace posible tener enlaces doble. La molécula rompe esta planaridad para conseguir un ángulo más óptimo (cercano a 120°) en sus enlaces.

A continuación se ha hecho el cálculo de los índices de aromaticidad I_{ring} , MCI y FLU que se obtienen de cada estructura [21] [22], y hemos representado sus valores en la gráfica 4.20 comparándolo con el valor de los índices obtenidos mediante la teoría HMO, que se correspondería con el grupo puntual D_{4h} .

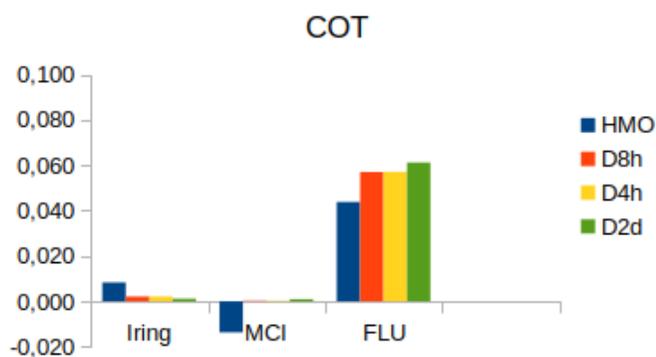


Figura 4.20: Valores de aromaticidad del ciclooctadieno (single) para cada tipo de cálculo.

Observando los resultados obtenidos mediante DFT se aprecia que la estructura más aromática es la de simetría D_{8h} , mientras que la menos aromática sería la D_{2d} , que ya hemos visto que es la única estructura no plana. Hemos visto que la estructura más estable es precisamente esta última, por lo que el valor de aromaticidad que más se corresponda a la realidad será el de esta estructura. El valor es significativamente diferente entre los resultados obtenidos mediante HMO o DFT. En el caso del MCI, en el que con HMO se obtiene un valor negativo para el ciclooctadieno, la diferencia es muy apreciable. Esto ocurre por el hecho de que con la teoría HMO se obtienen estructuras con órdenes de enlace negativo, que sumadas contribuyen a que el índice sea de este signo. Los demás índices también presentan grandes diferencias entre una teoría y otra. Se esperaba que con el método de Hückel se exagerara tanto la aromaticidad como la antiaromaticidad, debido a que ignoramos aspectos como el efecto de los electrones sigma, la interacción entre electrones, la geometría más estable de la molécula o la relajación orbital. Sin embargo, el I_{ring} presenta un valor menos antiaromático con HMO que con DFT (en cualquier simetría) y por ello parece que con Hückel tendemos a infravalorar la antiaromaticidad o exagerar la aromaticidad. Con el índice FLU obtenemos la misma conclusión, es decir, con la teoría HMO predecimos más aromaticidad que con DFT. Curiosamente, hemos visto que la alternancia de los órdenes de enlace que se obtiene en DFT (ver cuadro 4.2) es mayor que con la teoría de Hückel, lo que nos confirma los resultados del FLU (ver ecuación 3.32) y también coincide con los valores del I_{ring} , ya que mayor diferencia entre órdenes de enlace significa más antiaromaticidad.

Teoría	C-C	C=C
DFT	1.74	1.08
HMO	1.72	1.12

Cuadro 4.2: Órdenes de enlace que se obtiene con cada teoría.

Cabe mencionar que para que los resultados obtenidos de HMO sean comparables con los de la teoría DFT, tenemos que utilizar los valores del ESI (ver ecuaciones 3.24 y 3.23) como orden de enlace en lugar del CBO (utilizado únicamente en la teoría HMO). Además, pese a que en HMO no consideramos el efecto de los electrones sigma, para calcular el FLU mediante la ecuación 3.32 sí que tenemos que tenerlos en cuenta para los órdenes de enlace de la fórmula, ya que se obtiene un

valor diferente si solo consideramos el orden de enlace pi, que no es comparable con el valor del FLU obtenido con la teoría DFT (donde se tienen en cuenta los electrones sigma).

Capítulo 5

Conclusiones

Hemos visto que con HMO, pese a sus aproximaciones, es posible obtener resultados y conclusiones que predigan la aromaticidad de las moléculas. No obstante, hay que tener en cuenta las dos principales limitaciones que tenemos.

Por un lado la geometría, ya que en HMO siempre consideramos moléculas planas con simetría D_{nh} . Ya hemos visto que tenemos la opción de cambiar el grupo puntual de la molécula para acceder a estructuras mesoméricas realizando combinaciones entre los OMs degenerados para forzar estructuras con simetría $D_{(n/2)h}$ aptas para el estado $4N$ singlete. Aunque estos orbitales tienen claras limitaciones (CBOs cruzados erróneos, no cumplen el principio de Pauli, ...) hemos visto que son válidos para predecir la regla de Hückel y observar como disminuye la antiaromaticidad a medida que aumenta el tamaño de la molécula. Tendremos que recordar que con moléculas grandes estaremos cometiendo el error de sobreestimar la aromaticidad ya que las estaremos considerando planas, y cómo hemos deducido de los cálculos con DFT, las estructuras más estables a partir de los 8 átomos ya no lo son. Al romper la planaridad, los OMs π se desestabilizan ya que el solapamiento colectivo entre los orbitales atómicos p_z estará más impedido geoméricamente. DFT considera esto pero HMO no, y es por ello que obtenemos valores más altos de aromaticidad con HMO.

Por otro lado, hay que tener en cuenta que la multiplicidad del espín no es considerada en

HMO. Esto nos impide poder representar adecuadamente los diferentes estados de multiplicidad del espín, por lo que no podemos sacar resultados concluyentes. Podríamos decir que la regla de Baird parece no cumplirse para el caso $4n+2$ triplete, pero no podemos asegurar que estemos representado ese caso. Sin embargo, vistos los resultados obtenidos, conviene estudiarlo más profundamente para ver si realmente falla la teoría de Hückel (y en ese caso por qué lo hace) o en realidad lo hace la regla de Baird.

Al observar los valores de los índices obtenidos mediante HMO y DFT (ver la tabla 4.20), se aprecia que estamos cometiendo un error de cuantificación con la teoría de Hückel, estimando siempre más aromaticidad en las moléculas (despite using the set of orbitals with $D_{(n/2)h}$ symmetry that provide us with mesomeric structures). Sin embargo, hemos visto que mediante HMO podemos sacar conclusiones sobre la tendencia que tiene la aromaticidad a medida que aumentamos el tamaño en moléculas como anulenos o poliacenos. Además, HMO nos permite entender el comportamiento de los índices de aromaticidad en el marco de esta teoría, lo que resulta muy útil para reflexionar sobre lo qué es la aromaticidad y pensar cómo mejorar en su cuantificación.

Capítulo 6

Conclusions

As we have seen during this project, the HMO theory is useful to provide us with some information about aromaticity despite its two main shortcomings. It is important to bear in mind those errors, to avoid misinterpretations of the results.

On one hand, we have the geometry issue, which in HMO theory is always D_{nh} . However, we have seen that we can also consider $D_{(n/2)h}$ symmetry by combining degenerate MOs (Molecular Orbitals). From these orbitals, we are able to obtain the mesomeric structures of $4N$ singlet annulenes and to represent Baird's rule for this case, which was not possible with the original MOs obtained directly from the HMO theory. Although we have some limitations with those new MOs (we are not considering Pauli's principle and that leads to some errors with the calculations) we have proved that they are useful to predict how antiaromaticity decreases with the ring size for the $4N$ singlet multiplicity. We have to keep in mind that as we increase the molecule size we are increasing the error of the aromaticity indices, by overestimating it. In the HMO, we are only considering planar structures, but we have seen with DFT calculations that with rings bigger than 6 atoms, the most stable structure is not planar. When this planarity is broken the pz atomic orbitals collective overlap is more unlikely to happen, so the stability of pi MOs is not as high as in a planar molecule. This means that with the HMO we will obtain higher aromaticity values than with DFT.

On the other hand, we have addressed the spin multiplicity issue, which is not considered in the HMO theory. Due to this, we cannot represent properly the cases where we have both unpaired electrons on different MOs, as in $4N+2$ triplet and $4N$ triplet, so we are misrepresenting at some degree those multiplicity states. It seems that $4N$ triplet does not follow Baird's rule according to HMO, but we cannot be sure about that. So it would be convenient to study this case more accurately in order to determine if Baird's rule fails or this tendency is only a consequence of the limitations of the HMO's approach.

If we observe the difference between the values obtained with HMO and with DFT in the case of cyclooctadiene (see 4.20), it can be concluded that with the HMO theory we do not quantify the antiaromaticity properly, always estimating more aromaticity. However, we have proved that through the HMO theory we are not only able to draw some conclusions about the tendency of aromaticity in molecules like annulenes and polyacenes as their size increases, but also understand the behaviour of aromaticity indices within this theory, which provides us a framework to analyze what aromaticity is and how its quantification can be improved.

Bibliografía

- [1] P. Bultinck, R. Ponec, and S. Van Damme. Multicenter bond indices as a new measure of aromaticity in polycyclic aromatic hydrocarbons. *J. Phys. Org. Chem.*, 18:706–718, 2005.
- [2] Paul von Ragué Schleyer and H. Jiao. What is aromaticity. *Pure Appl. Chem.*, 68:209–218, 1996.
- [3] F. Feixas, E. Matito, J. Poater, and M. Solà. Quantifying aromaticity with electron delocalisation measures. *Chem. Soc. Rev.*, 44:6389–6646, 2015.
- [4] F. Feixas, E. Matito, J. Poater, and M. Solà. On the performance of some aromaticity indices: A critical assessment using a test set. *J. Comput. Chem.*, 29:1543 – 1554, 2008.
- [5] E. Hückel. Quantentheoretische beiträge zum benzolproblem, i: Die elektronenkonfiguration des benzols und verwandter verbindungen. *Z. Physik*, 70:104–186, 1931.
- [6] E. Hückel. Quantentheoretische beiträge zum benzolproblem, ii: Quantentheorie der induzierten polaritäten. *Z. Physik*, 72:310–337, 1931.
- [7] R. F. W. Bader and M. E. Stephens. Fluctuation and correlation of electrons in molecular systems. *Chem. Phys. Lett.*, 26:445–449, 1974.
- [8] E. Matito, M. Solà, P. Salvador, and M. Duran. Electron sharing indexes at the correlated level. application to aromaticity calculations. *Faraday Discuss.*, 135:325–345, 2007.
- [9] R. G. Parr and W. Yang. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, 1989.

- [10] E. Matito, F. Feixas, and M. Solà. Electron delocalization and aromaticity measures within the hückel molecular orbital method. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 811:3–11, 2007.
- [11] I. Casademont-Reig, E. Ramos-Cordoba, M. Torrent-Sucarrat, and E. Matito. How do the hückel and baird rules fade away in annulenes? *Molecules*, 25:711, 02 2020.
- [12] E. Matito, M. Duran, and M. Solà. The aromatic fluctuation index (flu): a new aromaticity index based on electron delocalization. *J. Chem. Phys.*, 122:014109, 2005.
- [13] M. Giambiagi, M. S. de Giambiagi, C. D. dos Santos Silva, and A. P. de Figueiredo. Multicenter bond indices as a measure of aromaticity. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2:3381–3392, 2000.
- [14] J. Cioslowski, E. Matito, and M. Solà. Properties of aromaticity indices based on the one-electron density matrix. *J. Phys. Chem. A*, 111:6521–6525, 2007.
- [15] J. Poater, X. Fradera, M. Duran, and M. Solà. The delocalization index as an electronic aromaticity criterion: Application to a series of planar polycyclic aromatic hydrocarbons. *Chem. Eur. J.*, 9:400–406, 2003.
- [16] J.R. Baeza Pereyra. *Tutorial Rápido de Fortran (Incluye versiones Fortran 77 y 90)*.
- [17] University of Freiburg. huckel.f. <https://www.theochem.uni-freiburg.de/Dokumente/Fortran%20programs/huckel.f/view/>, Last accessed on 2020-06-15.
- [18] F. Feixas, J.O.C. Jiménez-Halla, E. Matito, J. Poater, and M. Solà. A test to evaluate the performance of aromaticity descriptors in all-metal and semimetal clusters. an appraisal of electronic and magnetic indicators of aromaticity. *J. Chem. Theory Comput.*, 6:1118–1130, 2010.
- [19] C. Gellini and P.R. Salvi. Structures of annulenes and model annulene systems in the ground and lowest excited states. *Symmetry*, 2(4):1846–1924, 2010.
- [20] MJ Frisch, GW Trucks, HB Schlegel, GE Scuseria, MA Robb, JR Cheeseman, G Scalmani, V Barone, B Mennucci, GA Petersson, et al. Official gaussian 09 literature citation. Available: www.gaussian.com/g_tech/g_ur/m_citation.htm. Accessed, 9, 2014.
- [21] Todd A. Keith. Aimall (version 14.11.23), 2014. TK Gristmill Software, Overland Park KS, USA (aim.tkgristmill.com).

- [22] E. Matito. ESI-3D: Electron sharing indices program for 3D molecular space partitioning, 2015. Institute of Computational Chemistry and Catalysis, University of Girona, Catalonia, Spain.

Capítulo 7

Anexo

7.1. Código de ordenar átomos

Como muestra del programa ACHMOT, en las siguientes líneas se incluye el código que busca todos los anillos posibles en una molécula y los ordena según su conectividad; que ha sido uno de los retos que se han tenido que afrontar durante este TFG.

```
*****Buscar anillos segun conectividad*****  
  if (.not.two) then  
    !ordenar atomos y buscar anillos posibles  
    rigns=0  
    do is=1,2  !Empezar de diferente atomo  
      kk=2  
      ipath=1  
      if (.not.annulene) then  
        write(*,*) "First_atom?"  
        read(*,*) ncstart  
      else
```

```

    ncstart=1
end if
rings(is,1,1)=ncstart
endpath=.false.
found=.false.
found2=.false.
foundp=.false.
rep=.false.
benzene=.false.
ipos=rings(is,1,1)
iposp=0
ifpos=ipos
ifposp=0
write(*,*) "Ipos=", ipos, ifpos
outter: do ip=1,maxpaths
    write(*,*) "ip=", ip
    benzene=.false. !PDI
    if (rings(is,ip,1).eq.0) then !nuevo set
        end if
    if ((ip.ne.1)) then !buscar ifpos y ifposp
foundp=.false.
    do k=3,n
        if ((rings(is,ip,k).eq.0).and.(.not.foundp)) then !path no completado
            kk=k
            ifpos=rings(is,ip,kk-1)
            ifposp=rings(is,ip,kk-2)
            foundp=.true.
        end if
    end do
end if !Nuevos valores ifpos and ifposp
    do i=kk-1,n

```

```

found=.false.
found2=.false.
if (i.ne.(kk-1)) then !No estamos en el primer paso, (ifpos ya definido)
    ifosp=iposp !define nueva posicion fija
    ifpos=ipos
end if
inner: do j=1,n
    rep=.false.
    if (j.eq.ifpos .or. j.eq.ifosp) cycle inner !no volver para atras
    if (i.eq.1 .and. (found)) cycle inner
        dx = x(ifpos) - x(j)
        dy = y(ifpos) - y(j)
        dz = z(ifpos) - z(j)

        rr = dx*dx + dy*dy + dz*dz

        if (rr < amaxdist**2) then
            if (found2) then
                write(*,*) "Error, _no_sp2_hybridation" !mas de 3 vecinos!
                found2=.false.
                found=.false.
                cycle outter
            end if
            do l=1,i+1
                if ((rings(is,ip,l).eq.j) .and. ((j.ne.ncstart))) then !Hemos pasado por
                    rep=.true.
                end if
            end do
        if (rep) cycle inner !No repetir posicion
        if (found) then !nuevo path, mismo i, diferente j

```

```

ipath=ipath+1

do k=1,i
  rings(is ,ipath ,k)=rings(is ,ip ,k) !copiar el path hasta i
end do
rings(is ,ipath ,i+1)=j !v(ipos)=ipos !v(j)=j
  !add a new position to the new path
found2=.true.
found=.false.
else !mismo path, siguiente atomo
  iposp=ifpos
  ipos=j
  rings(is ,ip ,i+1)=ipos
  found=.true.
  if (rings(is ,ip ,i+1).eq.rings(is ,ip ,1)) then
    endpath=.true. !anillo completado
  end if
  if (endpath) then !path finalizado
    if (annulene) then
      goto 27 !salir de los loops
    else
      endpath=.false.
      cycle outter
    end if
  end if
end if
end do inner
if (.not.(found.or.found2)) then
  write(*,*) "No_more_position" !path incorrecto
do ii=1,i

```

```
        rings(is ,ip , ii)=0 !borrar path incorrecto
    end do
    cycle outter
end if
end do
write(*,*)"Next path"
end do outter
end do
end if !new
27 continue
```