

Adiran de Aguirre Fondevila

**DESLOCALITZACIÓ ELECTRÒNICA I AROMATICITAT: ESTUDI
COMPUTACIONAL D'HIDROCARBURS I POLIOXOMETAL·LATS**

TREBALL DE FI DE GRAU

dirigit pel Dr. Xavier Lòpez

Grau de Química



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

**Tarragona
2014**

Índex

Abstract	1
Objectiu	1
Introducció	2
Fonament teòric. Detalls computacionals	6
Density Functional Theory, DFT.....	6
Funcionals i bases atòmiques.....	6
Aproximacions i efectes del solvent.....	6
Estructures i simetria.....	7
Càlcul per fragments.....	7
Descomposició de l'energia.....	9
Resultats i Discussió	10
Hidrocarburs.....	10
Polioxometal·lats.....	16
Diferència NICS(1) i NICS(0).....	25
Conclusions	28
Bibliografia	31

Abstract

This work is devoted to the differences between delocalized and localized π electrons in hydrocarbons and polyoxometalates (POMs). In the first part, we reproduce and interpret the density functional calculations in the paper^[1] *Chem. Eur. J.* **2007**, **13**, **6321-6328** on benzene and ciclobutadiene. It is done using molecular fragments and carrying out different mutual rotations from the starting regular geometry. In addition, we have made a study of the nucleus-independent chemical shift (NICS) on these hydrocarbons to understand which is the role of each occupied molecular orbital on the total NICS value. The second part is focused on the POM Lindqvist anion, $\text{Mo}_6\text{O}_{19}^{2-}$, in different situations (different oxidation states and replacing some metal positions) to see the change in the NICS value. We are aimed at verifying, as the related bibliography states, that the NICS is a good criterion of diatropicity and diamagnetism, two measurable magnitudes that are often related to the ill-defined *aromaticity*. It has been proved that successive (hypothetical) reductions by 2 and 4 electrons would increase the diatropicity of the system (more negative NICS). This is a general feature of reduced POMs. We also evaluate the contribution from different orbitals to the NICS (π -orbital system in the case of benzene and HOMO and HOMO-1 orbitals in the case of POMs) to see how the change of the systems modifies the contributions from the orbitals to the total NICS. Finally, we made a more careful study splitting the contributions of each occupied orbital to see why, as seen in the literature, NICS(1) has imposed to NICS(0) as a criterion of aromaticity.

Objectiu

Podem separar l'objectiu d'aquest treball en tres apartats principals:

- 1) Reproduir i interpretar els càlculs realitzats a l'article^[1] amb l'objectiu de conèixer el comportament i les característiques dels sistemes orbitàlics tipus σ i π per hidrocarburs senzills.
- 2) Estudi del NICS dels hidrocarburs estudiats anteriorment per tal d'entendre la seva naturalesa i conèixer com es veu afectat en diferents situacions i sistemes.
- 3) Estudi del NICS de diferents POMs de tipus Lindqvist. Estudi de l'espècie oxidada i amb electrons extra (reducció amb 2 i 4 electrons). Estudi dels POMs substituint els dos àtoms metàl·lics continguts sobre un dels eixos de simetria de la molècula.

Introducció

La història de l'aromaticitat, un concepte fonamental de la Química, va començar l'any 1825 quan Michael Faraday va aconseguir aïllar el benzè.^[2] Des de llavors, molts criteris o definicions s'han utilitzat per intentar explicar aquest concepte. Els químics del principi del segle XIX utilitzaven el terme "aromàtic" per descriure substàncies orgàniques amb una olor agradable. Durant el anys següents, molts químics van intentar explicar l'estabilitat i el comportament químic excepcional d'aquesta molècula altament insaturada en termes de la seva estructura i la naturalesa del seu enllaç químic. Posteriorment, molt lentament, els compostos que es consideraven "aromàtics" van anar estenent-se des del benzè cap a molt altres compostos. Heterocicles de cinc membres (per exemple, tiofè i pirrol) es van incloure abans del final del segle XIX.^[3]

Taula 1. Algunes contribucions importants al llarg dels anys relacionades amb l'aromaticitat.

Abans del 1825		Substàncies orgàniques amb un olor agradable
1825	Faraday	Aïllament del benzè, estable tot i la insaturació
1865	Kekulé	Estructura del benzè
1866	Erlenmeyer	Bases de la reactivitat dels compostos aromàtics: substitució més favorable que addició
1919	Pascal	Susceptibilitat diamagnètica exaltada dels sistemes aromàtics
1931	Hückel	Teoria dels $(4n + 2)$ electrons π d'un sistema cíclic
1933	Pauling	Mètode de l'enllaç de valència i ressonància
1938	Evans, Warhurst	Estats de transició estabilitzats per l'aromaticitat
1945	Calvin, Wilson	Metal·loaromaticitat
1959	Winstein	Generalització de la homoaromaticitat
1964	Heilbronner	Aromaticitat Mobius
1965	Breslow	Reconeixement de l'aromaticitat
1970	Osawa	"superaromaticitat": concepte original del ful·lerè C_{60}
1972	Baird	Aromaticitat de l'estat triplet
1978	Aihara	Aromaticitat en tres dimensions
1979	Dewar	Aromaticitat σ
1979	Schleyer	Aromaticitat "doble" i en el pla
1982	Jemmis, Schleyer	Regla $4n + 2$ d'electrons intersticials
1985	Shaik i Hiberty	Efecte "alternating bond length" del electrons π del benzè
1985	Kroto, Heath, O'Brien, Curl, Smalley	Descobriments dels ful·lerens
1991	Iijima	Descobriments dels nanotubs
1996	Schleyer	Nucleus-independent chemical shift (NICS)
2005	Schleyer i Tsepis	Aromaticitat dels orbitals d

Malgrat el seu freqüent ús en la literatura científica, l'aromaticitat, com molts altres conceptes útils i populars de la Química (càrregues, enllaços químics, hiperconjugació, electronegativitat, etc.) és reduccionista i no té una base inequívoca. Manca d'una definició quantitativa precisa i no és directament mesurable experimentalment. En altres paraules, l'aromaticitat és una quantitat virtual, enlloc d'un observable físic. No hi ha una definició d'aromaticitat, sinó més

aviat una col·lecció de propietats associades a molècules aromàtiques. Les propietats que caracteritzen l'aromaticitat es poden classificar en quatre categories principals:

- Estructura: els compostos aromàtics tendeixen a ser planars i a tenir els enllaços C-C equivalents, encara que les estructures formals de Lewis indiquin enllaços simples i dobles alternats en els anells.
- Energia: els compostos aromàtics són relativament més estables que els seus homòlegs no aromàtics.
- Reactivitat: els compostos aromàtics prefereixen les reaccions de substitució que les reaccions d'addició.
- Propietats magnètiques: els compostos aromàtics presenten propietats magnètiques relacionades amb un corrent d'anell. Aquests inclouen canvis inusuals químics, especialment dels protons, grans anisotropies magnètiques i grans exaltacions de la susceptibilitat diamagnètica.

Durant el segle passat s'ha debatut sobre què és exactament el que constitueix un compost aromàtic i quines són les millors propietats per a jutjar l'aromaticitat relativa d'un compost, ja que hi ha compostos que no compleixen totes les propietats relacionades amb l'aromaticitat. Això passa quan una propietat individual està dominada o pertorbada per altres influències. Per exemple; l'energia d'estabilització aromàtica (*Aromàtic Stabilization Energy*: ASE) pot ser bastant petita per alguns compostos considerats aromàtics; alguns compostos aromàtics experimenten fàcilment reaccions d'addició, etc. Diferents estudis s'han centrat en el desenvolupament d'una equació que relacioni linealment les diferents mesures d'aromaticitat^[4-6] per classificar i ordenar compostos aromàtics. Aquests estudis tenen el repte de veure si realment les propietats són mútuament dependents o no. En qualsevol cas, el principal problema dels criteris d'aromaticitat, sobretot pels criteris relacionats amb l'estructura, l'energia o la reactivitat, és que es necessita una referència per poder donar un valor de l'aromaticitat i el valor varia segons la referència. Per tant, aquests criteris no parteixen d'una referència absoluta.

Per altra banda els criteris magnètics han sobresortit com a distintius per a la caracterització dels compostos aromàtics. Fins fa poc, les dues propietats magnètiques més àmpliament utilitzades per la identificació i classificació dels compostos aromàtics eren l'*exaltació de la susceptibilitat magnètica* (Λ^m)^[7] i el desplaçament químic de ^1H de RMN^[3].

La Λ^m és la diferència entre la susceptibilitat magnètica del compost i la susceptibilitat magnètica del seu homòleg sense sistema cíclic deslocalitzat (per exemple, benzè i ciclohexà), seguint l'equació[1]:

$$\Lambda^m = \chi_M - \chi_{M'} \quad [1]$$

Dauben^[8,9] va popularitzar que el valor de Λ^m podia indicar el caràcter aromàtic d'un compost. Els compostos que exhibeixen un $\Lambda^m > 0$ són aromàtics, si $\Lambda^m \approx 0$ indica que el compost és no aromàtic, i si $\Lambda^m < 0$ indica que el compost és antiaromàtic. Tot i això, existeixen problemes: (1) el valor de Λ^m depèn de més d'un sistema de referència per obtenir els increments i (2) Λ^m depèn del quadrat de l'àrea de l'anell.

L'altre criteri magnètic d'aromaticitat és el desplaçament químic de ^1H de RMN. El desplaçament químic per les espècies aromàtiques apareix en la regió de 7-9 ppm, 2 unitats per sota dels típics alquens. L'efecte és molt més dramàtic pels protons de l'interior d'un anell. Per exemple, pel cas de l'annulè, els protons de l'exterior donen un senyal al voltant de 9.17 ppm mentre que els protons interns apareixen a -2.96 ppm^[10,11]. Tot i això, Schaefer i Schleyer van dir que la reducció d'aquest desplaçament químic no indica necessàriament un comportament aromàtic, ja que existeixen moltes excepcions^[12].

El magnetotropisme és una propietat que es basa en la reacció d'una molècula a un camp magnètic extern. La majoria de les molècules no reaccionen de forma apreciable a aquest camp magnètic, però algunes tenen un interès especial degut a la seva estructura electrònica. Concretament, una molècula diatròpica és aquella capaç de generar un camp magnètic induït que s'oposa a un camp magnètic extern, mentre que una de paratròpica genera un camp magnètic induït que reforça el camp extern. Aquestes propietats magnètiques es poden mesurar i s'han postulat com una forma més de quantificar un concepte tan utilitzat i confús com l'aromaticitat.

El 1996, Schleyer^[13] va proposar un altra mesura magnètica de l'aromaticitat, la qual ell esperava que evités algunes de les dificultats d'altres mesures, concretament la dependència amb alguna referència arbitrària, solucionant el factor de la mida de l'anell. Schleyer va defensar l'ús del "*absolute magnetic shielding*" calculat en qualsevol punt de l'espai sense estar associat a cap nucli. Per tal de complir el conveni de desplaçament químic de RMN, el signe d'aquest valor s'inverteix per donar el "*nucleus-independent chemical shift*" (NICS). Quan s'avalua aquest terme al centre geomètric de l'anell, s'anomena NICS(0). En primer lloc s'ha de remarcar que no hi ha cap manera de comparar el NICS calculat computacionalment amb una mesura experimental, perquè normalment no hi ha cap nucli al centre dels anells aromàtics. Hi ha una gran controvèrsia relacionada amb l'ús d'aquest tipus de propietat local, notablement si és suficient per avaluar la naturalesa global d'una molècula i dir si és aromàtica o no, això és particularment preocupant quan la molècula té múltiples anells^[14]. Tot i així, el valor de NICS ens permet classificar fàcilment molècules estàndard en tres categories. Les molècules aromàtiques tenen un NICS amb valor negatiu (NICS < 0). Les molècules aromàtiques carregades també tenen valors de NICS negatius (anió ciclopentadienil, catió tropili). Els compostos no aromàtics (ciclohexà) presenten valors de NICS propers a zero. Finalment, les molècules antiaromàtiques com el ciclopentadiè planar D_{4h} , presenten valors de NICS positius. Schleyer va demostrar la utilitat del NICS com a criteri d'aromaticitat, comparant els valors del NICS amb els valors de ASE (*Aromatic Stabilization Energy*) d'una sèrie de sistemes d'anells de 5 membres^[13].

Al voltant d'un any després, Schleyer va advocar l'avaluació del NICS en un punt per sobre de l'anell. Disseccionant el valor total del NICS en les contribucions σ o π es va observar un fort paramagnetisme associat a la contribució dels orbitals ocupats tipus σ , que decau ràpidament amb la distància^[14] a l'anell. En el cas del benzè, la contribució π , que és diamagnètica, també decreix amb la distància per sobre de l'anell. Tot i així, el valor màxim del NICS es troba a 1 Angstrom de distància per sobre del centre de l'anell ja que a aquesta distància és on es troba un equilibri entre la reducció de les contribucions σ i les contribucions π . La mesura del valor del NICS a 1 Angstrom de distància del centre de l'anell es coneix com NICS(1). Es pot

entendre, doncs, que per mesurar amb més claredat l'efecte magnètic del moviment dels electrons en un anell, que s'associa amb l'aromaticitat, és més correcte avaluar el NICS(1). La descripció de Pople^[15] del camp magnètic induït, el qual apunta oposadament al camp magnètic aplicat al centre de l'anell, dóna lloc a la disminució del desplaçament químic dels protons del benzè. Lazzerati^[16] va corroborar aquesta idea assenyalant que l'aromaticitat s'havia de referir exclusivament a aquest efecte magnètic perpendicular al pla de l'anell. Aquets fets van inspirar Schleyer per proposar un altra variació del NICS. Tan NICS(0) com NICS(1) utilitzen tot el *desplaçament isotròpic*, la mitjana dels tres elements de la diagonal (xx yy zz) del tensor *shielding*, σ . El component del tensor que és perpendicular a l'anell aromàtic (típicament pres com zz) és coherent amb l'argument proposat per Pople del camp magnètic induït que sorgeix del caràcter aromàtic de la molècula. Quan s'avalua aquesta component perpendicular provinent només dels orbitals moleculars ocupats tipus π , es coneix com NICS $_{\pi zz}$. No obstant això, els mètodes tradicionals NICS(0) i NICS(1) han trobat un ampli ús en l'avaluació del caràcter aromàtic i antiaromàtic en molts sistemes.

Des de que es va introduir l'any 1996 el NICS com a criteri magnètic d'aromaticitat, ha estat validat, refinat i millorat considerablement. El NICS és àmpliament utilitzat per caracteritzar l'aromaticitat i l'antiaromaticitat no només de molècules amb sistemes cíclics, sinó també d'estats de transició, complexos de metalls de transició, clústers en 3-dimensions, etc.

La popularitat del NICS com a índex d'aromaticitat quantitativa es dóna a diferents avantatges. El NICS és fàcil i barat de calcular i està implementat en diferents programes de càlcul; al ser una propietat local calculada relativament distant dels nuclis, el NICS és poc sensible al nivell teòric utilitzat (conjunt de bases i mètodes, tot i que es recomana utilitzar funcions difuses^[13]); és una mesura absoluta de l'aromaticitat en el sentit que el seu valor no requereix l'ús de compostos de referència.

En realitat, el concepte d'aromaticitat segueix evolucionant amb el temps. Nous aspectes esperen a ser descoberts. No obstant això *"seria inconcebible deixar d'utilitzar el concepte d'aromaticitat a causa de les dificultats en la seva definició i/o mesures"*.

La següent definició qualitativa abasta diversos aspectes del concepte i és compatible amb els ràpids avenços d'aquest camp de la investigació:

"L'aromaticitat és una manifestació de la deslocalització electrònica en circuits tancats, ja sigui en dos o tres dimensions. Això resulta en la reducció de l'energia, sovint bastant substancial, i una varietat de propietats físiques i químiques inusuals. Aquestes inclouen una tendència a l'equalització de la longitud d'enllaç, una reactivitat inusual i unes característiques espectroscòpiques específiques. Des de que es diu que l'aromaticitat està relacionada amb corrents induïdes d'anell, les propietats magnètiques són particularment importants per a la seva detecció i avaluació."^[3]

Fonament teòric. Detalls computacionals

Teoria del funcional de la densitat

Dins de les possibles aproximacions proposades per resoldre l'equació d'Schrödinger electrònica, la teoria del funcional de la densitat (*Density Functional Theory*: DFT) és una proposta per a obtenir les propietats d'un sistema en funció de la densitat electrònica com a magnitud central. Tot i que als anys 1920 L. Thomas i E. Fermi ja intenten desenvolupar un mètode que relacioni l'energia amb la densitat electrònica, no és fins l'any 1965 que L. Sham i W. Kohn van demostrar que a partir de la DFT és possible escriure una equació pels orbitals d'una partícula, dels quals s'obté la densitat. El primer teorema postula:

“L'energia de l'estat fonamental de l'equació de Schrödinger és un únic funcional de la densitat electrònica”

Aquest funcional és de 3 dimensions, en front de les 3N dimensions que presenta la funció d'ona (N: nombre d'electrons). El problema que té aquest mètode és que no es coneix exactament el funcional que relaciona la densitat electrònica amb l'energia. És per això que P. Hohenberg i W. Kohn proposen un segon teorema:

“La densitat electrònica que minimitza l'energia del funcional de densitat general és la densitat electrònica real corresponent a la solució completa de l'equació d'Schrödinger”

Amb aquest teorema tenim un principi variacional: amb formes aproximades del funcional de la densitat, que suposem “reals”, fem una descripció matemàtica del sistema quàntic, i anem variant els paràmetres per minimitzar l'energia. La distribució espacial d'electrons que minimitzi l'energia serà l'estat fonamental del nostre sistema.^[17,18]

Functionals i bases atòmiques

En tots els càlculs del present treball s'ha aplicat el mètode DFT mitjançant el programari Amsterdam Density Functional (ADF) 2013.01, desenvolupat per Baerends i altres col·laboradors^[19,20]. S'han utilitzat els functionals:

- BP86: funcional de tipus GGA (*“Generalized Gradient Approximation”*). Aquest funcional està compost pel funcional d'intercanvi Becke 1988^[21] i pel funcional de correlació Perdew 86^[22,23]
- B3LYP: funcional de tipus híbrid (*“Becke 3-parameters, Lee-Yang-Parr”*) Aquest funcional utilitza, per la part de bescanvi electrònic, un 20% del bescanvi exacte (tal i com s'obté amb el mètode Hartree-Fock) i un 80% del bescanvi propi del funcional de Becke. Aquesta aproximació amb els pesos de cada contribució esmentats és molt utilitzada pels bons resultats obtinguts històricament per moltes propietats físico-químiques.^[24]

El conjunt d'orbitals atòmics sobre el que s'han expandit els orbitals moleculars és de qualitat triple- ζ amb dues funcions de polarització extra (notació: TZ2P) per a tots els àtoms. Tots els càlculs s'han dut a terme tenint en compte tots els electrons dels àtoms (base *“all-electron”*).^[25]

Aproximacions i efectes del solvent

Tots els càlculs s'han dut a terme utilitzant aproximacions relativistes de tipus ZORA, (“*Zeroth Order Regular Approximation*”)^[26] la qual permet obtenir millors energies pels orbitals de valència i sub-valència. Aquests són, típicament, els responsables de la majoria de les propietats fisicoquímiques d'interès. Generalment, les geometries d'equilibri i les energies d'enllaç obtingudes amb ZORA reproduïen acuradament les experimentals. Es van realitzar optimitzacions completes (únicament amb restriccions de simetria) de les geometries moleculars. Els efectes del solvent (CH_3CN) es van introduir utilitzant el mètode “*CONductor-like Screening Model*” (COSMO)^[27,28], als càlculs indicats. Els efectes de la solució on es troba una molècula acostumen a tenir un efecte notable en certes propietats, especialment si la molècula està carregada, mentre que si aquesta és neutra (i tampoc té un gran moment dipolar) l'efecte del COSMO pot ser negligible.

Estructures i simetria

S'han utilitzat les restriccions pròpies dels grups puntuals de simetria segons les estructures: D_{6h} pel benzè, D_{3h} pel ciclohexatriè (benzè amb rotació d'un fragment respecte l'altre), D_{4h} pel ciclobutadiè (amb enllaços equivalents), D_{2h} pel 1,3-ciclobutadiè (amb enllaços alternats). En l'estudi dels POMs s'han fet càlculs sobre simetries O_h i C_i ; així com simetries d'ordre més baix (C_{4h}) per les diferents rotacions.^[29,30]

Tots els càlculs de “single point” dels diferents POMs estudiats s'han realitzat a partir de les estructures optimitzades de l'espècie $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ amb simetria O_h i C_i .

Càlcul per fragments

En la part de resultats es fa esment dels ‘càlculs per fragments’, una opció que ens proporciona el programari ADF que consisteix en fer càlculs moleculars a partir de subdividir el sistema total en dos o més fragments i així veure la interacció entre ells. El concepte ‘fragment’ des del punt de vista computacional és ampli, i va des d'un àtom fins a qualsevol fracció de la molècula. Pot ser una fragment que tingui ‘sentit químic’ o no el tingui en absolut. És un ens abstracte que ens permet fer un anàlisi adaptat a la propietat que vulguem estudiar. En el present treball, el càlcul per fragments es duu a terme seguint el següent procediment:

- 1) Càlcul del fragment *unrestricted*: aquest càlcul és necessari per saber les ocupacions dels electrons del fragment. En un càlcul *unrestricted* hi ha dos conjunts d'orbitals, un per els electrons α i l'altre pels electrons β . Per això, a l'arxiu *input* del càlcul afegirem la comanda *unrestricted* i el nombre d'electrons α menys el nombre d'electrons β (spin $\alpha - \text{spin } \beta$). L'*input* d'aquest càlcul seria així:

```
TITLE Càlcul unrestricted
charge 0 9
unrestricted

symmetry

basis
...
end

atoms
...
end
.
.
.
end input
```

- 2) Càlcul del fragment *restricted*: un cop tenim les ocupacions dels electrons gràcies al càlcul *unrestricted*, ara fem el càlcul *restricted* del fragment indicant a l'*input* les ocupacions. En el càlcul final de la molècula completa, necessitarem un arxiu generat durant el càlcul pel programa ADF, per això, s'ha de indicar a l'*input* que conservi aquest arxiu (TAPE21). L'*input* quedaria així:

```
TITLE Càlcul restricted

symmetry

basis
...
end

atoms
...
end

occupations
Llista Irreps
end

SAVE TAPE21

end input
```

- 3) Càlcul per fragments: finalment un cop tenim els fragments calculats i els arxius TAPE21 de cada fragment, realitzem el càlcul de la molècula total. A l'*input* del càlcul per fragments s'ha d'afegir un apartat on s'indiqui on està l'arxiu que necessitem per fer el càlcul (TAPE21). A més a més, a l'apartat d'àtoms hem d'indicar quins àtoms corresponen a cada fragment.

```
TITLE Càlcul per fragments

symmetry

atoms
atom1 xx yy zz f=A
atom2 xx yy zz f=B
...
end

fragments
A path/.t21
B path/.t21
end

end input
```

Descomposició de l'energia

Per tal d'entendre millor els resultats dels nostres anàlisis, s'ha dut a terme una descomposició de l'energia d'interacció en diferents components per així aprofundir en el coneixement de l'aromaticitat i els electrons deslocalitzats en anells.^[31,32] L'energia total de la molècula en el càlcul per fragments, és a dir, l'energia d'interacció ΔE_{int} es pot descomposar quantitativament seguint el model d'orbitals moleculars de Kohn-Sham en *Interacció electrostàtica* ΔV_{elstat} , *energia de Repulsió de Pauli* ΔE_{Pauli} i *Interacció orbitalica* (estabilitzant) ΔE_{oi} , tal com s'indica a l'equació [2]:

$$\Delta E_{\text{int}} = \Delta V_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{Pauli}} + \Delta E_{\text{oi}} \quad [2]$$

El terme ΔV_{elstat} correspon a la interacció electrostàtica clàssica i normalment és atractiva. El terme ΔE_{Pauli} comprèn la interacció desestabilitzant entre orbitals ocupats i és responsable de la repulsió estèrica. Aquesta desestabilització és deguda al fet de que dos electrons amb el mateix spin no poden ocupar la mateixa regió de l'espai. L'*energia d'interacció orbitalica*, ΔE_{oi} , en qualsevol model d'Orbitals Moleculars (OM) i també a la teoria de Kohn-Sham, té en compte l'enllaç entre parells d'electrons, la transferència de densitat electrònica (per exemple, des d'orbitals ocupats d'un fragment a orbitals no ocupats de l'altre, incloent les interaccions HOMO-LUMO), i la polarització (barreja d'orbitals buits-ocupats en un mateix fragment per efecte de la presència de l'altre fragment).

L'energia d'interacció orbitalica es pot descomposar en les contribucions de cada representació irreductible (P) del sistema, utilitzant "*the extended transition State*" (ETS) desenvolupat per Ziegler i Rauk^[33,34]. La descomposició d'aquesta energia es mostra a l'equació [3]:

$$\Delta E_{\text{oi}} = \sum_r \Delta E_r = \Delta E_{\sigma} + \Delta E_{\pi} \quad [3]$$

Fixant-nos en les equacions [2] i [3] i tenint en compte que els electrons π no contribueixen a la repulsió de Pauli, podem definir l'energia d'interacció seguint l'equació [4]:

$$\Delta E_{\text{int}} = \text{"total } \sigma \text{"} + \text{"total } \pi \text{"} + \Delta V_{\text{elstat}} \quad [4]$$

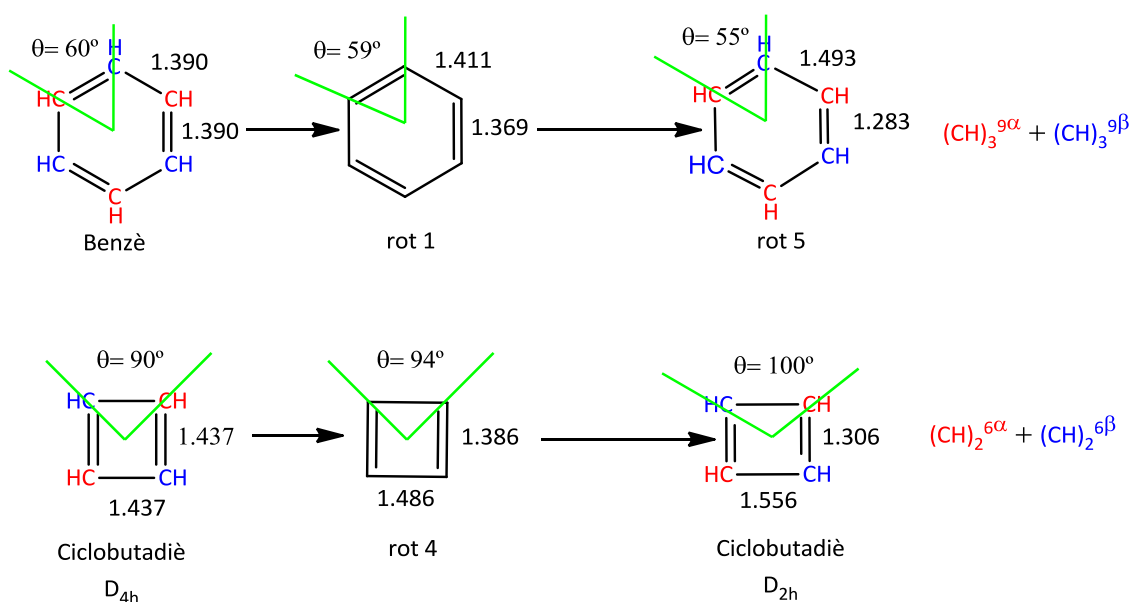
On "total σ " equival a $\Delta E_{\text{Pauli}} + \Delta E_{\sigma}$ i "total π " equival a ΔE_{π} .

Resultats i Discussió

Hidrocarburs

La primera part del treball computacional és una fase d'aprenentatge. Aquesta té com a objectiu familiaritzar-se amb el programa de càlcul ADF, la seva sintaxi i les seves utilitats. Alhora, es pren contacte amb sistemes tipus hidrocarbur ben coneguts que presentin electrons π per entendre una mica millor el seu comportament aromàtic. Aquesta tasca inicial es va dur a terme seguint els passos d'un treball ja publicat.^[1] El primer que es va proposar va ser intentar reproduir els càlculs i els resultats obtinguts a l'article aplicant els mateixos detalls computacionals (conjunt de base TZ2P, funcional BP86 amb el programari ADF). Paral·lelament, es van repetir els càlculs (optimització, càlcul de freqüències i "single point") amb el funcional B3LYP.

En el cas dels dos compostos orgànics estudiats en aquesta primera part del treball, els fragments han sigut els radicals $(\text{CH})_3^{\alpha}$ del benzè, i els radicals $(\text{CH})_2^{\beta}$ pel ciclobutadiè. Els dos fragments necessaris per obtenir la molècula completa tenen els electrons desaparellats amb spin oposat entre si (α i β). (Veure Imatge 1)

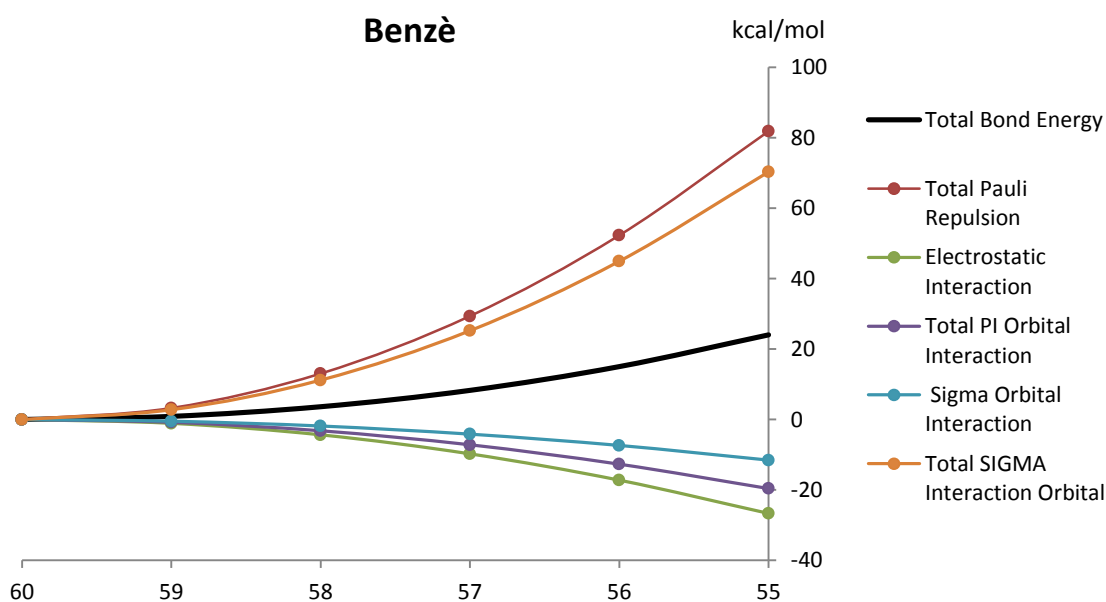


Imatge 1. Construcció i distorsió del benzè i del ciclobutadiè a partir de fragments equivalents (Blau i Vermell). Les distàncies d'enllaç estan expressades en Angstroms (Å).

Així doncs, el que volem fer és distorsionar les molècules de benzè i de ciclobutadiè (D_{4h}) per veure la variació de les energies de les diferents rotacions respecte l'estructura inicial sense distorsió.

Per entendre per què el benzè s'oposa a la localització dels electrons π i el ciclobutadiè està a favor de la seva localització, s'ha examinat l'energia d'interacció i la seva descomposició forçant les molècules a una sèrie de geometries, tal com es mostra a la Imatge 1. Les formes amb enllaços C-C idèntics les prenem com a referència i, a mesura que ens allunyem d'aquesta conformació, va apareixent una alternança d'enllaços simples i dobles, tal com es mostra a la Imatge 1.

Donat que el funcional B3LYP separa més els orbitals ocupats dels virtuals, ja que els orbitals ocupats els col·loca més profunds en energia, decidim utilitzar també aquest funcional a més del BP86, per poder comparar dos funcionals de diferent naturalesa. Els resultats, per tant, no seran idèntics, però s'espera que les tendències en les energies siguin les mateixes. Pel benzè, passem de la simetria D_{6h} amb tots els enllaços C-C amb una distància de 1.390 Å, a una estructura amb simetria D_{3h} amb enllaços curts-llargs alternats (1.283 Å pels enllaços dobles i 1.493 Å pels enllaços simples). Els resultats d'aquest i les seves rotacions es mostren al Gràfic 1.

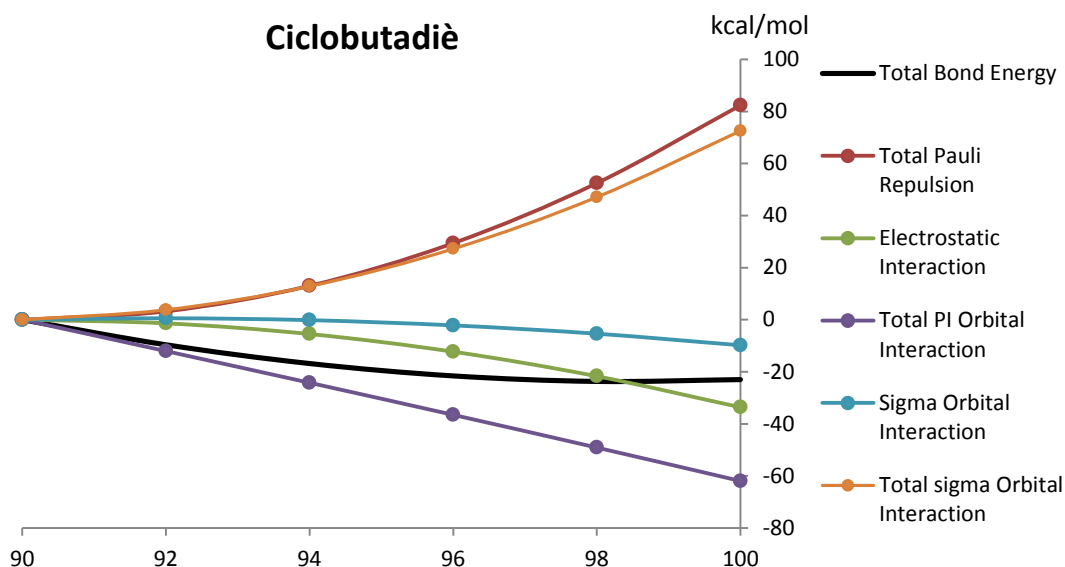


Gràfic 1. Resultats de la descomposició d'energia del càlcul per fragments del benzè i les seves rotacions.

Podem veure com, a mesura que fem una rotació d'un fragment $(CH)_3$ sobre l'altre, l'energia total de la molècula ("*Total Bond Energy*") augmenta de manera notable: la forma distorsionada final és unes 25 kcal/mol més alta en energia que la forma regular. Això significa que el benzè prefereix una estructura on tots els enllaços siguin equivalents i els electrons estiguin deslocalitzats (angles de 60°).

Per altra banda, si ens fixem en el cas del ciclobutadiè, podem observar que no segueix el mateix patró de comportament que el benzè. Passem d'una estructura amb simetria D_{4h} amb tots els enllaços C-C iguals de 1.437 Å, a una estructura més estable amb simetria D_{2h} que

presenta enllaços alternats de 1.306 i 1.556 Å (veure Imatge 1). Els resultats es mostren al Gràfic 2.



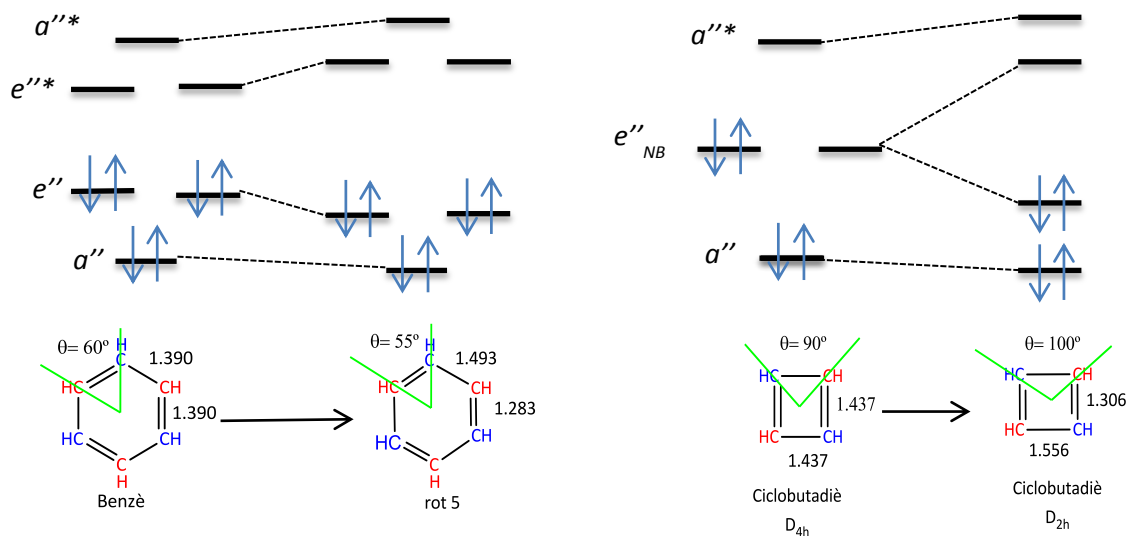
Gràfic 2. Resultats de la descomposició d'energia del càlcul per fragments del ciclobutadiè i les seves rotacions.

En aquest cas, podem veure com, al trencar la regularitat de la molècula i anar cap a la forma amb enllaços C-C alternada curt-llarg (d'esquerra a dreta en l'eix horitzontal), l'energia total de la molècula disminueix notablement, sent és de 20 kcal/mol més estable que la D_{4h} . Com era d'esperar i a diferència del cas del benzè, la molècula de ciclobutadiè tendeix de forma natural a la forma D_{2h} ja que aquesta no es coneix com a molècula aromàtica. Els electrons del sistema π es localitzen sobre els dobles enllaços.

Els resultats dels nostres anàlisis, mostrats en el Gràfic 1 pel benzè i en el Gràfic 2 pel ciclobutadiè, mostren que certament són els electrons π els que determinen si es dona un comportament "aromàtic", amb electrons deslocalitzats, o un comportament "antiaromàtic", amb dobles enllaços localitzats. Si ens fixem separadament en les corbes d'interacció σ i d'interacció π de les dues gràfiques anteriors, sembla clar que el sistema σ sempre promou les geometries amb enllaços C-C iguals. En canvi, el sistema π sempre afavoreix el fet que hi hagi enllaços C-C curts i llargs alternats. En altres paraules, el benzè és una estructura regular gràcies al sistema d'electrons σ , que aconsegueixen oposar-se a la força localitzadora del sistema π . La localització de dobles enllaços té lloc en el ciclobutadiè perquè el sistema d'electrons π actua amb gran força i aconsegueix sobreposar-se a l'efecte contrari dels electrons σ . Hi ha una gran diferència entre la "força de localització" que genera el sistema π a la geometria de l'anell, entre el benzè i el ciclobutadiè. En l'anell antiaromàtic, la tendència del sistema π a localitzar els dobles enllaços és molt més pronunciada ("Total π Orbital Interaction") que en el sistema aromàtic.

Donats aquets fets, finalment podem dir, que tal i com deien a l'article de Bickelhaupt i Pierrefixe^[1] i segons els resultats dels nostres càlculs, en el cas del benzè, és el sistema electrònic σ el que promou l'estructura deslocalitzada, amb tots els enllaços equivalents i simetria D_{6h} . Per altra banda, en el cas del ciclobutadiè, el valor de la interacció orbital tipus

π tan pronunciat es tradueix en una tendència a localitzar els dobles enllaços, fent que la geometria D_{2h} , amb els enllaços alternats, sigui l'estructura més estable.

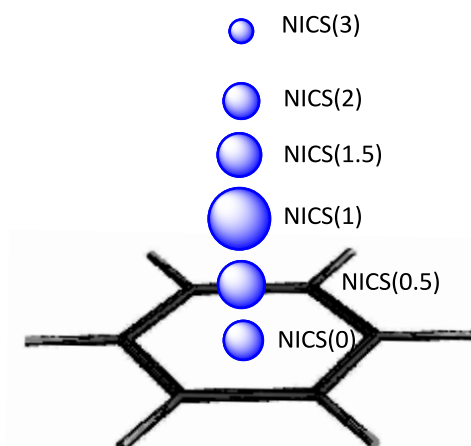


Imatge 2. Diagrames d'orbitals moleculars del sistema π del benzè i la variació d'aquests a l'assolir la rotació màxima de 55° entre carbonis (esquerra) i diagrames d'orbitals moleculars del sistema π del ciclobutadiè i la variació d'aquests a l'assolir la rotació màxima de 100° (dreta).

Si ens fixem en els diagrames d'orbitals moleculars del sistema π dels dos compostos (Imatge 2) podem observar que, en el cas del benzè, al fer la distorsió d'un fragment respecte l'altre assolint l'estructura d'enllaços simple-doble alternats, les energies dels orbitals gairebé no varien, fet que concorda amb la discussió anterior de la reducció del valor de "Total π Orbital Interaction" quan passàvem de 60° a 55° entre carbonis (veure Gràfic 1). En el cas del ciclobutadiè, observem que al passar de l'espècie amb simetria D_{4h} a l'espècie amb simetria D_{2h} mitjançant una distorsió molecular, l'orbital doblement degenerat no enllaçant, e''_{NB} , es desdobra en dos orbitals amb diferent energia, on l'orbital més baix passa a quedar-se amb els dos electrons i té caràcter netament enllaçant, mentre que l'altre orbital es desestabilitza i queda buit. Aquest efecte es coneix com efecte Jahn-Teller de segon ordre^[35]. Aquesta observació concorda amb la discussió de resultats anterior, on vèiem que la "Total π Orbital Interaction" al distorsionar la molècula ($D_{4h} \rightarrow D_{2h}$) prenia valors marcadament negatius. (Veure Gràfic 2)

Per últim, es va fer un estudi del NICS dels hidrocarburs estudiats durant el treball. Segons la bibliografia^[3] els compostos aromàtics presenten un valor de NICS < 0 , mentre que els compostos antiaromàtics presenten valors de NICS > 0 i els compostos no-aromàtics presenten valors de NICS ≈ 0 .

S'ha fet l'estudi del NICS al centre de l'anell i a diferents distàncies en la vertical del pla de l'anell. (Veure Imatge 3)



Imatge 3. Representació de l'estudi del NICS a diferents distàncies del centre de l'anell.

Aquesta mesura s'ha realitzat per les diferents conformacions que resulten de rotacions d'un fragment $(CH)_n$ sobre l'altre. En el cas del benzè, coneixem prèviament que, per la regla de Hückel^[36] $[4n+2]$ electrons π , és una espècie aromàtica. Els resultats d'aquest estudi es presenten a la Taula 2.

Taula 2. Resultats dels càlculs del NICS del benzè i de les estructures de les diferents rotacions d'aquest, a diferents distàncies del centre geomètric de l'anell.

Distància (Å)	Benzè	rot1	rot2	rot3	rot4	rot5
0.0	-7.78	-7.67	-7.38	-6.93	-6.38	-5.80
0.5	-9.61	-9.49	-9.16	-8.64	-8.00	-7.30
1.0	-9.98	-9.87	-9.56	-9.06	-8.44	-7.74
1.5	-7.57	-7.49	-7.27	-6.92	-6.47	-5.96
2.0	-5.01	-4.97	-4.82	-4.60	-4.31	-3.99
3.0	-2.10	-2.08	-2.02	-1.93	-1.82	-1.69

De la Taula 2 podem concloure que: (1) els valors de NICS són negatius, per tant, tenint en compte aquest paràmetre com a criteri d'aromaticitat, podem confirmar que aquesta mesura és fiable per detectar una espècie aromàtica. (2) A mesura que distorsionem el benzè des de la conformació més regular (rot0) a la més rotada (rot5), els valors de NICS a totes les distàncies es van apropant a 0. Això és lògic si tenim en compte que la distorsió de la molècula converteix el sistema π deslocalitzat en tres dobles enllaços localitzats que no contribueixen al diatropisme de la molècula. (3) Tal com diu la bibliografia^[37,38] el valor màxim (en valor absolut) del NICS s'assoleix a una distància d'1 Å del centre de l'anell. Això és degut a que en el centre de l'anell (NICS(0)), la contribució dels electrons del sistema σ , lleugerament positiva, és més gran; mentre que a 1 Å sobre el pla (NICS(1)), la contribució dels electrons del sistema σ es redueix notablement.

En el cas del ciclobutadiè, al tenir $[4n]$ electrons π segons la regla de Hückel, sabem que és una espècie antiaromàtica. Els resultats es presenten a la Taula 3.

Taula 3. Resultats dels càlculs del NICS del ciclobutadiè i de les estructures de les diferents rotacions d'aquest, a diferents distàncies del centre geomètric de l'anell.

Distància (Å)	rot2	rot4	rot6	rot8	rot10
0.0	187.10	75.03	47.07	34.56	27.74
0.5	208.36	88.19	48.28	34.01	26.17
1.0	151.17	56.62	33.18	22.72	16.96
1.5	79.16	29.16	16.83	11.37	8.39
2.0	39.33	14.22	8.07	5.37	3.93
3.0	11.72	4.10	2.25	1.46	1.05

D'aquesta taula podem extreure que: (1) els valors de NICS són positius, tal com era d'esperar tractant-se d'una espècie amb electrons π localitzats. Tenint en compte el NICS com a criteri d'aromaticitat es pot afirmar que el ciclobutadiè és una espècie antiaromàtica. (2) A mesura que distorsionem la molècula, els electrons es localitzen més, perdent així el sistema π deslocalitzat i reduint el valor del NICS. (3) En aquest cas, el valor màxim del NICS s'assoleix a una distància de 0.5 Å del centre de l'anell.

Per últim, es va fer un anàlisi detallat del NICS per tal d'entendre millor la contribució dels orbitals al valor total. Aquests càlculs ens permetrien veure la contribució paramagnètica i diamagnètica *de cada orbital* al NICS.

S'ha estudiat d'aquesta manera el NICS(0) i el NICS(1) de la molècula de benzè i les seves rotacions. Els resultats de la Taula 4 mostren les contribucions dels orbitals π .

Taula 4. Resultats de les contribucions dels orbitals tipus π del benzè i les seves rotacions. Les contribucions estan separades en tres tipus tal i com s'obtenien del càlcul d'aquest. La columna SUMA representa el sumatori dels tres tipus de contribució pels tres orbitals del sistema π del benzè.

	Paramagnètic + SO: contribucions U1	Paramagnètic + SO: S1 i contribucions Gauge	Diamagnètic	SUMA
Benzè				
NICS(0)	-7.78			
Orbital 17	-2.086	-4.674	-6.732	
Orbitals 20 i 21	1.508	-10.452	-1.668	-24.104
NICS(1)	-9.98			
Orbital 17	-0.888	-3.706	-2.138	
Orbitals 20 i 21	0	-7.588	2.34	-11.98
ROT1				
NICS(0)	-7.67			
Orbital 17	-2.08	-4.674	-6.732	
Orbitals 20	0.8	-5.204	-0.834	
Orbitals 21	0.802	-5.204	-0.834	-23.96
NICS(1)	-9.87			
Orbital 17	-0.886	-3.706	-2.136	
Orbitals 20	0	-3.774	1.166	
Orbitals 21	0	-3.774	1.166	-11.944

Taula 5. Continuació de la Taula 4.

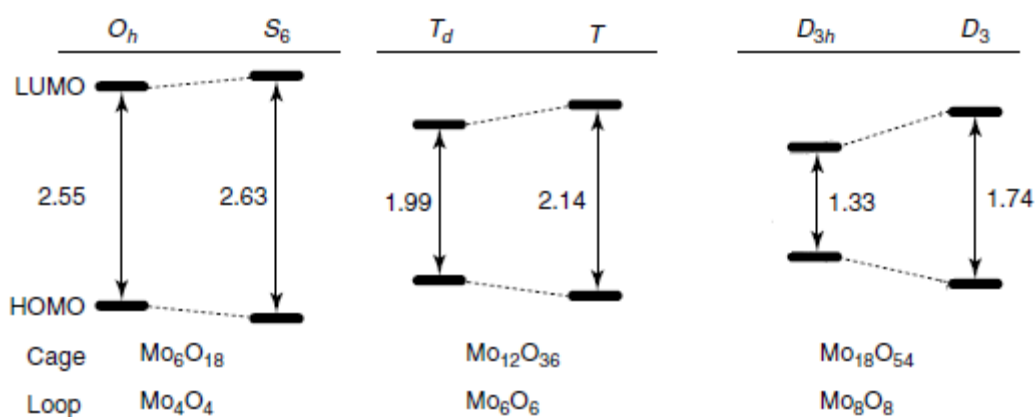
ROT2				
NICS(0)	-7.38			
Orbital 17	-2.064	-4.67	-6.72	
Orbitals 20	0.936	-5.136	-0.834	
Orbitals 21	0.938	-5.136	-0.834	-23.52
NICS(1)	-9.56			
Orbital 17	-0.876	-3.702	-2.132	
Orbitals 20	0.294	-3.712	1.16	
Orbitals 21	0.292	-3.712	1.16	-11.228
ROT3				
NICS(0)	-6.93			
Orbital 17	-2.034	-4.66	-6.706	
Orbitals 20	1.148	-5.03	-0.834	
Orbitals 21	1.15	-5.03	-0.834	-22.83
NICS(1)	-9.06			
Orbital 17	-0.862	-3.694	-2.124	
Orbitals 20	0.468	-3.616	1.142	
Orbitals 21	0.466	-3.616	1.144	-10.692
ROT4				
NICS(0)	-6.38			
Orbital 17	-1.996	-4.648	-6.686	
Orbitals 20	1.418	-4.892	-0.836	
Orbitals 21	1.418	-4.892	-0.836	-21.95
NICS(1)	-8.44			
Orbital 17	-0.844	-3.684	-2.124	
Orbitals 20	0.688	-3.488	1.12	
Orbitals 21	0.686	-3.488	1.122	-10.012
ROT5				
NICS(0)	-5.8			
Orbital 17	-1.944	-4.626	-6.662	
Orbitals 20	1.716	-4.73	-0.838	
Orbitals 21	1.718	-4.73	-0.838	-20.934
NICS(1)	-7.74			
Orbital 17	-0.82	-3.668	-2.1	
Orbitals 20	0.932	-3.342	1.098	
Orbitals 21	0.93	-3.342	1.098	-9.214

Com podem observar a les Taules 4 i 5, la suma de les contribucions dels orbitals del sistema π del benzè és negativa, per tant diatròpica. A mesura que rotem un fragment sobre l'altre, la suma de les contribucions dels orbitals π es va fent més positiva degut a que els electrons del sistema π cada vegada estan més localitzats als dobles enllaços. Aquest fet fa que el valor del NICS total es faci més positiu amb cada rotació.

Polioxometal·lats

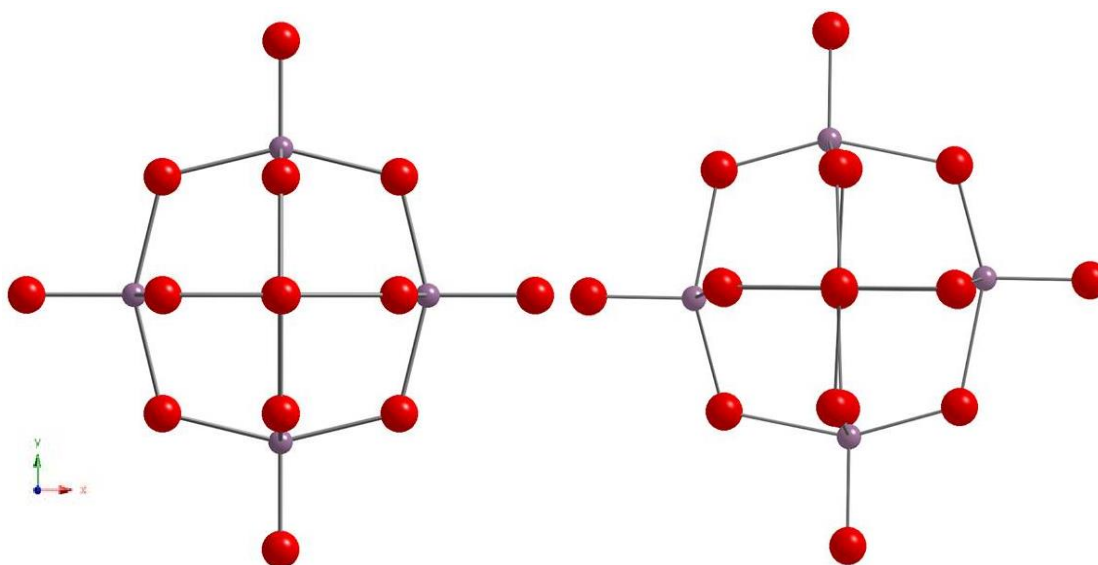
Un cop reproduïts i analitzats els resultats de l'article [1] vam intentar fer un estudi semblant amb sistemes de tipus POM. Existeixen diferents evidències experimentals i un estudi teòric que demostren que els POMs pateixen una distorsió de l'estructura quan $M = Mo$, mentre que per $M = W, V$ les formes amb la màxima simetria prevaleixen.^[39] Concretament, pel POM tipus Linqvist $[Mo_6O_{19}]^{2-}$, amb els càlculs duts a terme amb BP86/TZP, l'estructura amb simetria C_i és

0.35 kcal/mol més estable que l'estructura amb simetria O_h .^[40] Aquesta distorsió, coneguda com *alternating bond-length (ABL)*, és conseqüència de l'acoblament vibrònic d'un mode normal de vibració amb una transició electrònica (efecte Jahn-Teller de segon ordre o pseudo Jahn-Teller, PJT).^[41] Aquest efecte es pot explicar qualitativament en termes del gap energètic entre els orbitals moleculars frontera; al reduir-se la simetria del POM el gap energètic és més pronunciat i, per tant, el sistema guanya certa estabilitat. Per altra banda, com major és la separació energètica entre els orbitals ocupats i els virtuals, menys acusada és la distorsió per l'efecte PJT, sent això propi dels tungstats i també dels sistemes amb menys nombre de metalls. Per altra banda, els molibdats de gran mida són més propensos a aquesta distorsió. En general, hi ha una relació entre la mida del sistema i el gap HOMO-LUMO; com més gran és el POM, més petit és el gap energètic.^[42]



Imatge 4. Exemples de la relació entre la mida del Loop del POM i l'increment del gap energètic entre HOMO-LUMO. Imatge cedida pels autors.^[42]

Amb aquests fets, vam decidir fer l'estudi del POM de tipus Lindqvist amb composició $[Mo_6O_{19}]^{2-}$. Es van fer càlculs d'estructures amb simetria C_i i O_h (Veure Imatge 4) introduint CH_3CN com a dissolvent, utilitzant el mètode COSMO. Els resultats es mostren a la Taula 6.



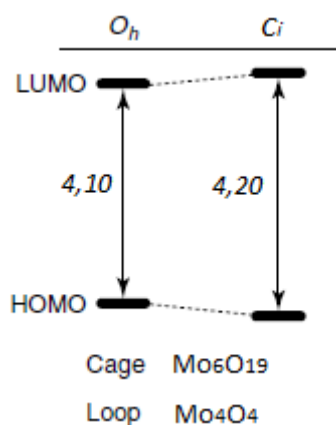
Imatge 5. Estructures del POM de tipus Lindqvist amb composició $[Mo_6O_{19}]^{2-}$. A la dreta, simetria O_h i a l'esquerra, simetria C_i .

Taula 6. Valors d'energia Total entres dos simetries del POM $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ i diferència d'energia entre elles. L'angle correspon a l'angle entre un metall i l'oxigen veí de l'anell en el pla xy .

Espècie	Angle (°)	Energia relativa (eV)	Energia relativa (kcal/mol)
O_h	45.00	0.0	0.0
C_i	42.28	-0.0448	-1.03

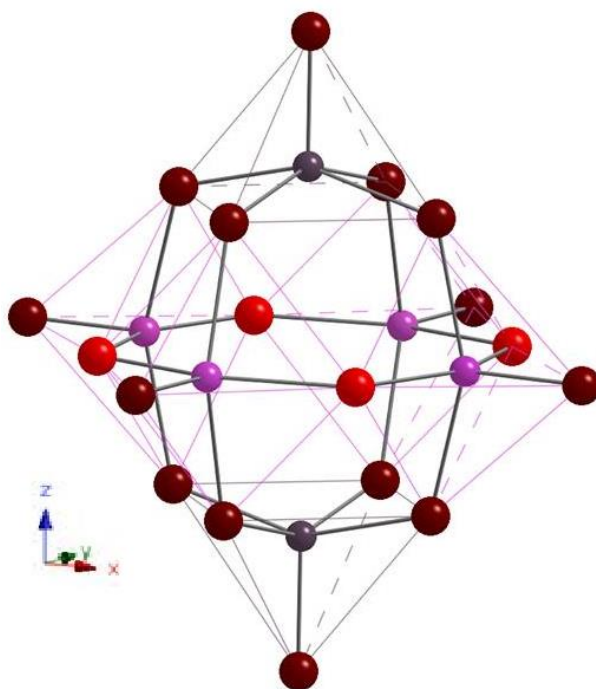
Mirant els resultats de la Taula 6 podem observar, com hem dit amb anterioritat, que la reducció de simetria (d' O_h a C_i en aquest cas) estabilitza, encara que lleugerament, el POM. Concretament, a nivell de càlcul B3LYP/TZ2P, la diferència d'energia entre les dues formes és de 1.03 kcal/mol.

Si ens fixem en la diferència entre els orbitals frontera (Imatge 5), veiem que, com era d'esperar seguint la tendència dels altres POMs, al reduir la simetria de la molècula i aquesta poder distorsionar-se, el gap energètic HOMO-LUMO augmenta. Com més s'incrementa aquest gap al baixar la simetria, major serà l'estabilització del sistema.



Imatge 6. Gap energètic entre els orbitals HOMO-LUMO del POM $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ amb les simetries O_h i C_i . Unitats en eV.

Per altra banda, es va fer l'estudi del magnetotropisme del POM $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$. Es va eliminar l'àtom central d'Oxigen per tal de poder mesurar el NICS al centre de l'estructura, allà on conflueixen els plans dels tres anells Mo_4O_4 . En retirar l'àtom central, que se sap que sobretot interacciona electrostàticament amb la resta de l'estructura, l'estructura electrònica no varia de forma important pel que fa als orbitals que definiran el valor del NICS.



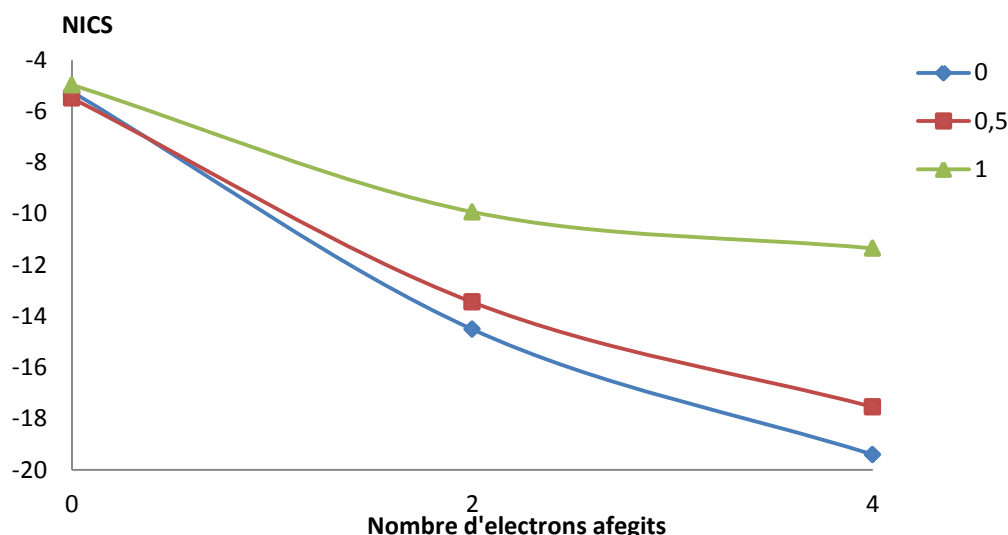
Imatge 7. Estructures del POM $[\text{Mo}_6\text{O}_{18}]$ amb simetria O_h Sense àtom d'oxigen central. Els àtoms en vermell i rosa corresponen al loop Mo_4O_4 .

Així doncs, es van mesurar els NICS de les espècies oxidada, $[\text{Mo}_6\text{O}_{18}]$, reduïda amb dos electrons, $[\text{Mo}_6\text{O}_{18}]^{-2}$ i reduïda amb quatre electrons, $[\text{Mo}_6\text{O}_{18}]^{-4}$. El NICS es va mesurar al centre de l'estructura i a 0.5 i 1.0 Å de distància del centre sobre l'eix z de la molècula. A distàncies superiors al centre (1.5 o 2 Å) el valor del NICS es comença a veure afectat per la proximitat dels àtoms.

Taula 7. Valors dels NICS del POM oxidat, reduït amb 2 electrons i reduït amb 4 electrons per les simetries O_h i C_i .

Distància (Å)	Espècie oxidada		Espècie 2 e ⁻ reduïda		Espècie 4 e ⁻ reduïda	
	O_h	C_i	O_h	C_i	O_h	C_i
0.0	-5.24	-5.33	-14.5	-12.9	-19.4	-18.4
0.5	-5.49	-5.56	-13.4	-11.7	-17.5	-17.8
1.0	-4.97	-4.89	-9.93	-8.27	-11.3	-15.5

Els valors de l'espècie oxidada, $[\text{Mo}_6\text{O}_{18}]$, es mostren a la Taula 7. Els valors negatius del NICS, no massa grans, ens indiquen que és un compost lleugerament diatròpic. Veiem com, en el cas de la forma O_h , en augmentar la distorsió de valors molt petits, el valor del NICS disminueix (en valor absolut) molt suaument. Si comparem els resultats del O_h amb el C_i veiem que ambdós tenen la mateixa tendència (valors negatius) i són valors molt semblants. Això ens indica, que la deslocalització dels electrons del sistema π gairebé no es veu afectada per distorsions tan petites.

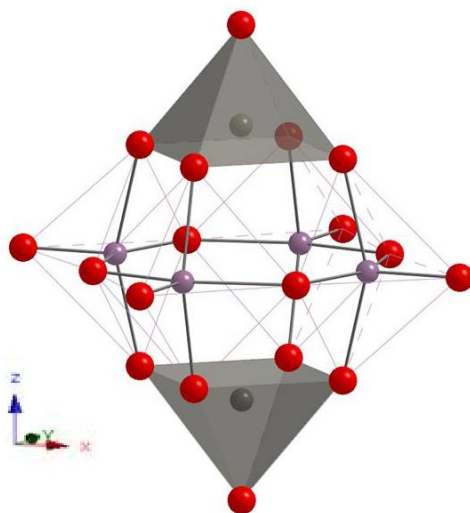


Gràfic 3. Representació gràfica del valor del NICS calculat pels POMs oxidat, reduït amb 2 electrons i reduït amb 4 electrons; amb simetria O_h .

Els valors per a l'espècie reduïda amb dos electrons, $[Mo_6O_{18}]^{2-}$, es mostren a la Taula 7. Un cop més, el sistema mostra valors negatius dels NICS, tot i que aquest cop més grans en valor absolut, indicant un major diatropisme respecte a la forma sense electrons extra. L'augment dels valors del NICS respecte $[Mo_6O_{18}]$ demostra que els dos electrons es col·loquen a orbitals del sistema $\pi(Mo-O)$. En aquest cas els valors més grans es troben just al centre del sistema (NICS(0)).

Per últim, els valors per a l'espècie $[Mo_6O_{18}]^{4-}$ es mostren a la Taula 7. Es pot observar un augment notable del NICS respecte les espècies oxidada i reduïda amb dos electrons, mostrant un cop més que els dos electrons addicionals es col·loquen en orbitals del sistema π i que aquests augmenten el diatropisme molecular. Com en el cas anterior, els valors més negatius es troben al centre de l'anell. Si comparem les tres espècies, oxidada, reduïda i dues vegades reduïda amb geometria O_h veiem que l'augment dels valors dels NICS (en valor absolut) es va frenant gradualment. És a dir, a mesura que omplim amb electrons orbitals de major energia, el valor del NICS va frenant el seu augment en valor absolut (veure Gràfic 3). Aquest fet es discuteix posteriorment.

Per comprovar que els resultats obtinguts pel NICS provenen en gran part (no totalment degut que al ser una estructura en tres dimensions, hi ha contribució de més d'un anell en el valor del NICS. En el cas dels hidrocarburs això no passava ja que eren estructures planes) del sistema electrònic de l'anell en el pla xy , es van estudiar POMs tipus Lindqvist modificant dos àtoms metàl·lics en posició trans. El primer compost estudiat és $[W_2Mo_4O_{18}]$. El W^{VI} presenta el mateix estat d'oxidació però una electronegativitat menor al Mo^{VI} .^[43] Els resultats es mostren a la Taula 8.



Imatge 8. Estructura del POM amb composició $[W_2Mo_4O_{18}]$.

Taula 8. Valor del NICS calculat computacionalment pel POM $[W_2Mo_4O_{18}]$.

Distància (Å)	O_h	C_i
0.0	-5.24	-5.44
0.5	-5.45	-5.69
1.0	-4.68	-4.86

Si comparem aquests resultats amb els resultats obtinguts per a l'espècie $[Mo_6O_{18}]$ (Taula 7), veiem que tenen la mateixa tendència i són valors molt semblants. Els resultats obtinguts per l'espècie $[W_2Mo_4O_{18}]$ ens fan pensar, doncs, que els valors del NICS mesurats corresponen a l'anell en el pla xy .

La següent espècie estudiada és $[W_2Mo_4O_{18}]^{-2}$ (Taula 9). Si comparem els resultats dels NICS obtinguts per l'espècie $[Mo_6O_{18}]^{-2}$ (Taula 7) veiem com en el cas de l'estructura amb simetria O_h , els valors del NICS obtinguts no varien apreciablement entre els dos compostos. En canvi, per l'estructura C_i , els canvis en els valors del NICS són majors. Si ens fixem en els valors més detingudament, veiem que els valors de l'espècie $[W_2Mo_4O_{18}]^{-2}$ són més negatius, això pot ser degut a que com hem dit anteriorment el W té més electrons que el Mo, i aquests afectarien de forma diamagnètica al valor del NICS.

Taula 9. Valor del NICS calculat pel POM $[W_2Mo_4O_{18}]^{-2}$.

Distància (Å)	O_h	C_i
0.0	-14.7	-13.3
0.5	-13.4	-12.4
1.0	-9.95	-9.47

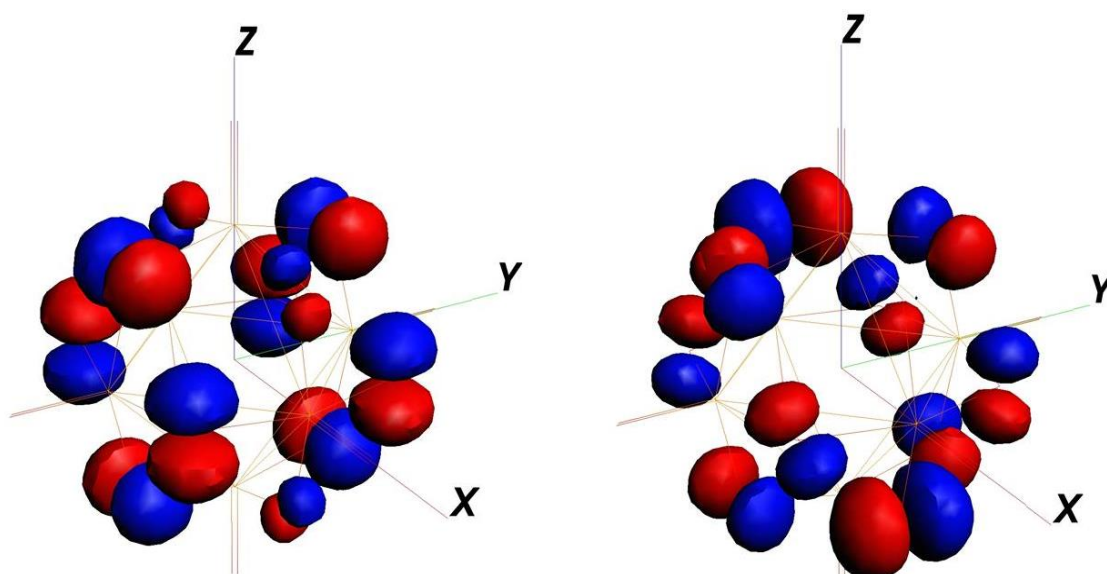
Es van fer els mateixos càlculs de la descomposició del NICS en les diferents contribucions, com en el cas del benzè, pels POMs del tipus $[Mo_6O_{18}]$ estudiats. En aquest cas, només es van mirar les contribucions dels orbitals HOMO i HOMO-1 degut a la gran dificultat per identificar el sistema π de l'anell del pla xy dels POMs. Els resultats per l'estructura amb simetria O_h es mostren a les taules 10 i 11. Els resultats per l'estructura amb simetria C_i no s'han presentat ja

que segueixen la mateixa tendència. Els resultats pel POM $[W_2Mo_4O_{18}]$ tampoc apareixen al treball per la mateixa raó.

Taula 10. Resultats de les contribucions dels orbitals HOMO i HOMO-1 del POM $[Mo_6O_{18}]$ per l'estat oxidat, reduït amb 2 electrons i reduït amb 4 electrons. Les contribucions estan separades en tres tipus tal i com s'obtenien del càlcul d'aquest. La columna SUMA representa el sumatori dels tres tipus de contribució pels orbitals 197 i 198 (corresponen al HOMO i al HOMO -1 de l'espècie oxidada).

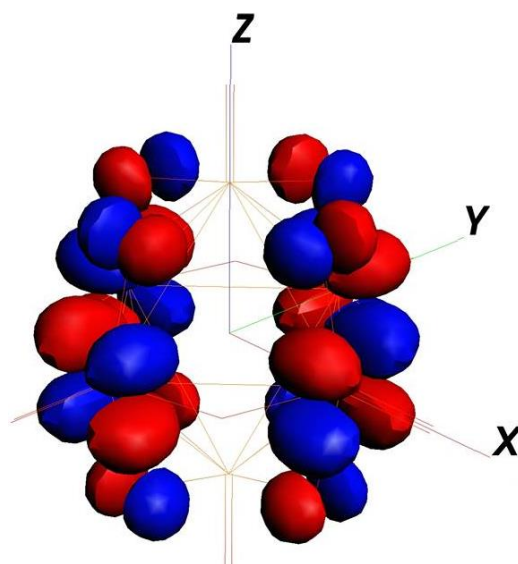
	Paramagnètic + SO: contribucions U1	Paramagnètic + SO: S1 i contribucions Gauge	Diamagnètic	SUMA
Ox/Oh				
NICS(0)	-5.24			
Orbital 197	4.508	1.88	0.292	13.368
Orbital 198	4.516	1.88	0.292	
NICS(1)	-4.97			
Orbital 197	4.824	1.856	0.198	13.326
Orbital 198	4.298	1.854	0.296	
Red 2e- /Oh				
NICS(0)	-14.51			
Orbital 197	4.792	1.984	0.306	14.164
Orbital 198	4.792	1.984	0.306	
Orbital 200	-0.38	-3.744	-5.094	-9.218
NICS(1)	-9.93			
Orbital 197	5.064	1.958	0.214	14.472
Orbital 198	5.064	1.958	0.214	
Orbital 200	0.372	-2.468	-2.124	-4.220
Red 4e- /Oh				
NICS(0)	-19.4			
Orbital 197	4.942	2.1	0.324	14.628
Orbital 198	4.838	2.1	0.324	
Orbital 200	-0.426	-3.802	-5.244	-7.406
Orbital 201	0.092	2.054	-0.08	
NICS(1)	-11.35			
Orbital 197	4.688	2.064	0.346	14.444
Orbital 198	5.034	2.072	0.24	
Orbital 200	0.728	-2.584	-2.05	-1.468
Orbital 201	0.328	2.086	0.024	

Com es pot observar, les contribucions dels orbitals 197 i 198 que corresponen al HOMO i al HOMO-1 de l'espècie $[Mo_6O_{18}]$ són cada vegada més positives, és a dir, donen una contribució paratròpica al NICS total de la molècula. Com pot ser doncs que el valor del NICS per a l'espècie oxidada tingui un valor negatiu? Existeixen altres orbitals interns que contribueixen al NICS amb un valor negatiu. La suma de les contribucions de tots els orbitals moleculars donen el valor del NICS.



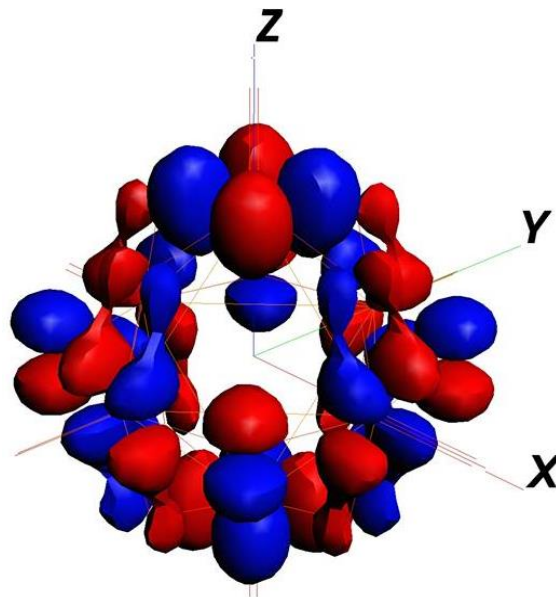
Imatge 9. Orbitals moleculars del POM $[\text{Mo}_6\text{O}_{18}]$. A l'esquerra orbital 197 i a la dreta orbital 198.

Si ens fixem ara en les contribucions dels orbitals ocupats de les successives reduccions, pel cas del POM $[\text{Mo}_6\text{O}_{18}]^{-2}$ veiem que l'orbital on van a parar els electrons contribueix d'una manera fortament diatròpica ($\text{NICS} < 0$). Podem estar segurs, doncs, que el sistema π de l'anell que accepta els nous electrons (orbital 200) fa augmentar el diatropisme del sistema, és a dir, quan se li apliqui un camp magnètic extern el sistema reaccionarà oposant-se a aquest i generant un camp magnètic induït de sentit contrari, comportant-se com un sistema diamagnètic, en total acord amb els experiments.



Imatge 10. Orbital 200 del POM $[\text{Mo}_6\text{O}_{18}]^{-2}$.

Per altra banda, si ens fixem en l'espècie $[\text{Mo}_6\text{O}_{18}]^{4-}$, veiem que a l'ocupar un nou orbital (orbital 201), aquest contribueix majoritàriament de manera paramagnètica al valor del NICS.



Imatge 11. Orbital 201 del POM $[\text{Mo}_6\text{O}_{18}]^{4-}$.

Com pot ser doncs que el NICS total del $[\text{Mo}_6\text{O}_{18}]^{4-}$, sigui més negatiu que el NICS total de l'espècie $[\text{Mo}_6\text{O}_{18}]^{2-}$? Si ens fixem en els orbital 197 i 198 de les tres espècies, es pot veure com a mesura que reduïm el POM, els orbitals canvien les seves contribucions. Per tant, s'entén que al reduir el POM, molts orbitals canvien la seva contribució envers el NICS. Per conèixer bé aquestes variacions s'hauria de fer un estudi orbital a orbital.

Diferència NICS(1) i NICS(0)

L'últim punt d'aquest treball consisteix en demostrar computacionalment per què tradicionalment s'escollia el NICS(1) sobre el NICS(0) com a paràmetre "d'aromaticitat" o com a mesura del corrent electrònic en un anell.^[37,38] Per fer-ho, vam utilitzar la molècula de benzè i vam estudiar les contribucions al NICS orbital per orbital. Els resultats, desglossats en tres tipus de contribucions, es mostren a les taules 11, 12 i 13.

Taula 11. Valors de NICS orbital per orbital del benzè amb simetria D_{6h} . Mesurats a tres distàncies diferents per sobre del centre de la molècula. Contribucions tipus U1.

Paramagnètic + SO: contribucions U1			
Orbital	NICS(0)	NICS(0.5)	NICS(1)
7	1.820	1.520	1.004
8	1.906	1.212	0.352
9	1.906	1.212	0.352
10	1.462	0.972	0.260
11	1.462	0.972	0.260
12	-0.466	-0.456	-0.326
13	0.800	0.656	0.356
14	10.550	8.010	4.016
15	5.262	3.532	1.480
16	5.262	3.532	1.480
17	-2.086	-1.498	-0.888
18	11.126	8.794	5.068
19	11.126	8.794	5.068
20	0.754	0.676	0.338
21	0.754	0.676	0.338

Taula 12. Valors de NICS orbital per orbital del benzè amb simetria D_{6h} . Mesurats a tres distàncies diferents per sobre del centre de la molècula. Contribucions tipus U1. Contribucions tipus S1 i Gauge.

Paramagnètic + SO: S1 i contribucions Gauge			
Orbital	NICS(0)	NICS(0,5)	NICS(1)
7	-7.924	-5.904	-2.976
8	-7.374	-6.024	-3.720
9	-7.374	-6.024	-3.720
10	-3.300	-2.914	-2.100
11	-3.300	-2.914	-2.100
12	-4.412	-3.140	-1.574
13	0.932	0.804	0.608
14	-2.466	-2.416	-2.078
15	-3.626	-2.692	-1.358
16	-3.626	-2.692	-1.358
17	-4.674	-4.762	-3.706
18	4.078	3.158	1.788
19	4.078	3.158	1.788
20	-5.226	-5.014	-3.794
21	-5.226	-5.014	-3.794

Taula 13. Valors de NICS orbital per orbital del benzè amb simetria D_{6h} . Mesurats a tres distàncies diferents per sobre del centre de la molècula. Contribucions diamagnètiques

Orbital	Diamagnètic		
	NICS(0)	NICS(0,5)	NICS(1)
7	-2.436	-0.728	0.830
8	3.132	2.322	1.184
9	3.132	2.322	1.184
10	-1.170	-0.990	-0.644
11	-1.170	-0.990	-0.644
12	-2.592	-1.190	-0.094
13	-0.356	-0.312	-0.222
14	-1.734	-1.510	-1.060
15	3.426	2.064	0.620
16	3.426	2.064	0.620
17	-6.732	-5.614	-2.138
18	-0.310	-0.270	-0.196
19	-0.310	-0.270	-0.196
20	-0.834	0.388	1.170
21	-0.834	0.388	1.170

Com és una molècula senzilla i sabem quin és el sistema π exactament (orbitals 17, 20 i 21), separem les contribucions de cada tipus entre orbitals π i σ . Els resultats es mostren a les Taules 14 i 15.

Taula 14. Suma de les contribucions segons el tipus d'orbital (tipus π o tipus σ) de les Taules 11 i 12. Mesurats a tres distàncies diferents per sobre del centre de la molècula. Contribucions paramagnètiques¹.

	Paramagnètic + SO: contribucions U1			Paramagnètic + SO: S1 i contribucions Gauge		
	NICS(0)	NICS(0.5)	NICS(1)	NICS(0)	NICS(0.5)	NICS(1)
Orbitals π	-0.578	-0.146	-0.212	-15.126	-14.790	-11.294
Orbitals σ	52.376	38.750	19.370	-38.872	-31.388	-18.814

¹L'etiqueta "paramagnètic" no és referent al magnetotropisme de la contribució. És simplement el nom que se li atribueix a aquest tipus de contribució, perquè, com es pot veure, són contribucions tan positives com negatives.

Taula 15. Suma de les contribucions segons el tipus d'orbital (tipus π o tipus σ) de la Taula 13. Mesurats a tres distàncies diferents per sobre del centre de la molècula. Contribucions diamagnètiques.

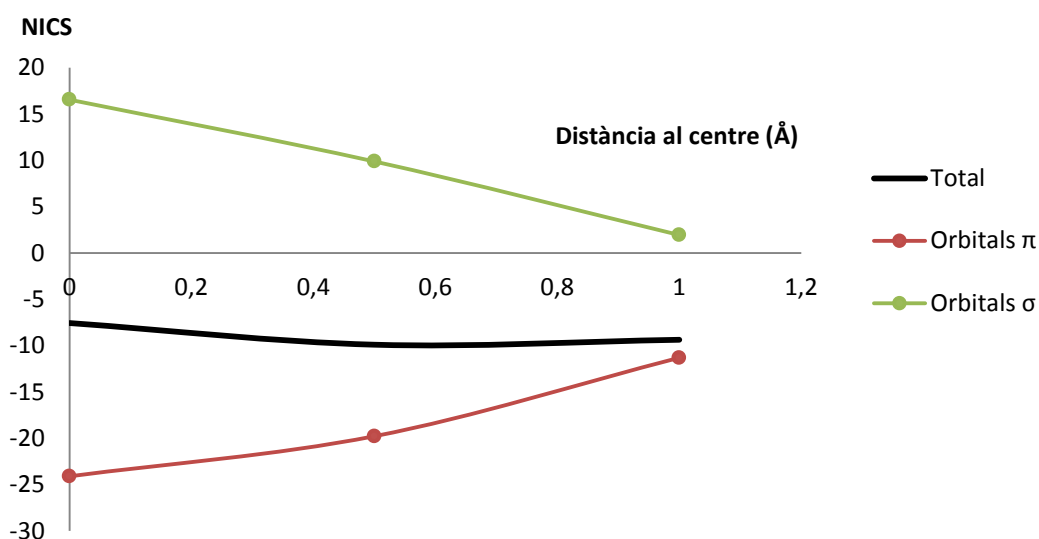
	Diamagnètic		
	NICS(0)	NICS(0.5)	NICS(1)
Orbitals π	-8.400	-4.838	0.202
Orbitals σ	3.038	2.512	1.382

Si ara sumem els tres tipus de contribucions segons als orbitals que pertanyin i a la distància del centre de l'anell, obtenim la següent Taula 16:

Taula 16. Suma dels tres tipus de contribució segons als orbitals que pertanyin i a la distància del centre de l'anell. Valor mesurat correspon al valor proporcionat pel programa ADF pel NICS.

	NICS(0)	NICS(0.5)	NICS(1)
Orbitals π	-24.10	-19.77	-11.30
Orbitals σ	16.54	9.874	1.938
Total	-7.562	-9.900	-9.366
Valor mesurat	-7.780	-9.610	-9.980

Com veiem en tots tres casos, la contribució dels orbitals π és diatròpica (NICS < 0) mentre que la contribució dels orbitals σ és paratròpica (NICS > 0). Si sumem ambdues contribucions obtenim un valor del NICS molt semblant al valor total. (Les petites diferències entre un i altre valor provenen dels orbitals més interns, orbitals 1-6, que tenen molt poca contribució). Els valors de la Taula 16 es mostren al Gràfic 4.



Gràfic 4. Representació gràfica dels valors de la Taula 16.

El Gràfic 4 ens ajuda a veure que, al centre de l'anell (NICS(0)), existeix una gran contribució provinent dels orbitals tipus σ mentre que a un Angstrom de distància del centre (NICS(1)), la contribució tipus σ tendeix a desaparèixer en els hidrocarburs aromàtics plans, i el valor del NICS gairebé prové totalment de la contribució dels orbitals π . Per aquesta raó s'ha estudiat històricament el NICS(1) com a millor paràmetre per mesurar l'aromaticitat.

Conclusions

First, I learned to use the basics of the ADF program and some special utilities provided by it.

With the study on benzene and cyclobutadiene and their rotations following a previous paper^[1], I have checked that π electrons are those determining that a structure is “aromatic”, with delocalized electrons, or “antiaromatic”, with localized electrons. I have also seen that, in cyclic systems with conjugated π bonds, the σ system always opposes to electron localization while the π system always promotes localization. Keeping this in mind, and according to the results obtained, for cyclobutadiene the tendency of the π system to be localized is stronger than the tendency of the σ system to delocalize the electrons; in the other hand, for benzene the tendency is the opposite. Therefore, it is the electronic σ system who promotes a delocalized structure, making benzene an “aromatic” compound against the π system.

If we look at the π -system orbital diagram of the two compounds mentioned above, we can see that the degenerate orbitals of e'' type for benzene remain almost unchanged when applying a rotation of 5° . Otherwise, the same rotation in cyclobutadiene (going from the regular D_{4h} form to D_{2h}) splits the degenerate e''_{NB} orbital in two orbitals with different energy, the lowest being occupied. This effect is known as second order Jahn-Teller effect.^[35]

In the case of POMs, this same effect exists. By allowing a distortion of the structure, the lower symmetry form is slightly more stable. This distortion, known as alternating bond length (ABL), is due to the vibronic coupling between a normal mode of vibration and an electronic transition (second order Jahn-Teller effect or pseudo Jahn-Teller, PJT).^[41] This effect can be explained qualitatively in terms of the energy gap between the frontier molecular orbitals; when POM's symmetry is reduced the energy gap tends to be higher, stabilizing the system. In general, there is a relationship between the size of the POM and the HOMO-LUMO gap; the larger the POM, the smaller the energy gap and, therefore, more likely it is to distort and give the ABL.^[42]

The energy difference between the O_h and C_i structures in the case of the Lindqvist anion $Mo_6O_{19}^{2-}$, at the B3LYP/TZ2P level of calculation, is -1.03 kcal/mol. If we look at the energy gap when reducing the symmetry we can see that it increases 0.1 eV.

In the present study, we have calculated the NICS to quantify the magnetotropism of delocalized π -system hydrocarbons and POMs. We also studied diverse degrees of reduction in POMs to analyze how this influences the molecular magnetotropism. We tried to find a relationship between this property and the geometric and electronic structures.

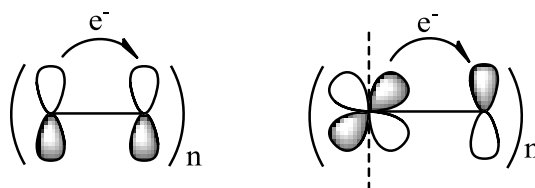
We can say that benzene is an aromatic compound by virtue of the negative NICS value computed. As the molecule is gradually distorted, however, the delocalized character of the π system decreases and the NICS value is less negative. We made a more careful study of the contributions of the occupied π orbitals and we were able to observe how these contributions were diatropic, although as the molecule is distorted these orbitals lose diamagnetic character (less negative NICS values).

We tried to prove with computational results why NICS(1) is chosen as a criterion of aromaticity instead of NICS(0). It has been observed that, in the center of the ring (NICS(0)), the contribution of the σ system to the total NICS is very high, while 1 Angstrom away from the ring plane (NICS(1)) the contribution of the σ system almost completely vanishes, while the contribution from the π system is still large as it extends further from the plane.

Moreover, in the case of POMs, we have seen that the NICS becomes more negative as we add electrons to the structure, in a nonlinear way. That is, when we fill orbitals at higher energies, the contributions of these orbitals to the total NICS are not as diamagnetic as the contribution of the previous orbital, but they are still negative contributions.

To verify that the values of the NICS come mainly from the orbital system of the xy plane, we replaced the two metal atoms out of this plane. From the results, it can be considered that the NICS values found for species of the $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ type come mainly from the ring in the xy axis.

Comparing the results for the POM-type species $[\text{Mo}_6\text{O}_{18}]$ with benzene we can see that the NICS values for POMs are less negative. This was expected since the molecular orbitals over which the delocalized electrons circulate in POMs are combinations of p-type orbitals for oxygen and d-type orbitals for metals, thus with a larger amount of nodes whereas, in benzene, there are only carbon p-type orbitals generating the π system that, by nature, feature less nodes along the ring. According to our results and to previous studies, it is clear that this variable determines the magnetotropism for an occupied orbital.



Imatge 12. Orbitals del sistema "aromàtic". A l'esquerra els orbitals del benzè i a la dreta els orbitals dels polioxometalats.

There are several studies establishing that a two-electron-reduced POM is diamagnetic (experimentally), or closed shell (theoretically), the triplet state being significantly higher in energy. Therefore, it is deduced that the two electrons are strongly coupled to each other in a $\uparrow\downarrow$ configuration. This apparently opposes to Hund's rule,^[44,45] which qualitatively indicates that the electrons prefer to arrange their spins parallel occupying different regions of the molecule. In the case of simple atoms, this rule is fulfilled because the interelectronic (Coulomb) repulsion in the triplet state is lower (thanks to the Pauli repulsion) than when two electrons have antiparallel spins (no Pauli repulsion). But when we refer to two-electron-reduced POMs, we propose the following reasons to explain the observed behavior: (1) the molecular orbital where the electrons are placed is one with extended (delocalized) d-p π character, which allows electrons to be physically far from each other, (2) the π orbital that is occupied forms a current of delocalized electrons causing a stability increase, (3) considering several studies^[2,13] indicating that the NICS values are consistent with the aromatic stabilization energy (ASE), and (4) as the number of nodes of the orbital increases, the NICS value decreases;^[46] the triplet state, as mentioned above, is higher in energy, making the NICS value less negative. In other words, the energy gain owing to the lower Coulomb repulsion

between the two parallel electrons would be largely compensated by the fact that one of the electrons is in a higher energy orbital due to the larger number of nodes.

In this study it has been demonstrated with a two-electron-reduced POM system (Lindqvist ion) that additional delocalized metal electrons are largely responsible for the increased diatropism compared with the oxidized form. The most stable electronic state is the closed shell singlet for two reasons: the delocalization of the electrons and their mutual repulsion. We can make a parallelism between the π system of aromatic hydrocarbons and POMs.

Bibliografia

- [1] Pierrefixe, S. C. A. H.; Bickelhaupt, F.M. *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 6321-6328.
- [2] Schleyer, P. v. R.; Jiao, H. *Pure Appl. Chem.* **1996**, 68, 209.
- [3] Chen, Z.; Wannere, C. S.; Corminboeuf, C.; Puchta, R.; Schleyer, P. v. R. *Chem. Rev.* **2005**, 105, 3842 – 3888.
- [4] Katritzky, A. R.; Barczynski, P.; Musumarra, G.; Pisano, D.; Szafran, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 7–15.
- [5] Schleyer, P. v. R.; Freeman, P. K.; Jiao, H.; Goldfuss, B. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 337–340.
- [6] Katritzky, A. R.; Karelson, M.; Sild, S.; Krygowski, T. M.; Jug, K. *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 5228–5231.
- [7] Dauben, H. J.; Jr., Wilson, J. D.; Laity, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90:3, 811-813.
- [8] Dauben, H. J.; Jr., Wilson, J. D.; Laity, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 1991–1998.
- [9] Dauben, H. J.; Jr., Wilson, J. D.; Laity, J. L.; In Synder, J. P. *Academic Press, New York*, **1971**, Vol.2, 167-206.
- [10] Jackman, L. M.; Sondheimer, F.; Amiel, Y.; Ben-Efraim, D. A.; Gaoni, Y.; Wolovsky, R.; Bothner-By, A. A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1962**, 84, 4307–4312.
- [11] Stevenson, C. D.; Kurth, T. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 722–723.
- [12] Jiao, H.; Schleyer, P. v. R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 334–337.
- [13] Schleyer, P. v. R.; Maerker, C.; Dransfeld, A.; Jiao, H.; Hommes, N. J. R. v. E. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 6317–6318.
- [14] Gomes, J. A. N. F.; Mallion, R. B. *Chem. Rev.* **2001**, 101, 1349–1384.
- [15] Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1956**, 24, 1111.
- [16] Faglioni, F.; Ligabue, A.; Pelloni, S.; Soncini, A.; Viglione, R. G.; Ferraro, M. B.; Zanasi, R.; Lazzarotti, P. *Org. Lett.* **2005**, 7, 3457–3460.
- [17] Sholl, D.S.; Steckel, J.A. What is Density Functional Theory in Density Functional Theory: a practical introduction, 1a edició; John Wiley & Sons, **2009**; pp 10-15.
- [18] Koch, W.; Holthausen, M. C. A Chemist's Guide to Density Functional Theory, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- [19] Te Velde, G.; Bickelhaupt, F. M.; Van Gisbergen, S. J. A.; Guerra, C. F.; Baerends, E. J.; Snijders, J. G.; Ziegler, T. *J. Comput. Chem.* **2001**, 22, 931.
- [20] "ADF: powerful DFT code for modeling molecules" <https://www.scm.com/ADF/> (20/05/2014)
- [21] Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098 – 3100.
- [22] Perdew, J. P. *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 8822 – 8824.
- [23] "Errata". *Phys. Rev. B* **1986**, 34, 7406.
- [24] Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 11623 – 11627.
- [25] Van Lenthe, E.; Baerends, E. J. *J. Comput. Chem.* **2003**, 24, 1142 – 1156.
- [26] Faas, S.; Snijders, J. G.; Van Lenthe, J.H.; Van Lenthe, E.; Baerends, E.J. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 246, 632-640
- [27] Pye, C. C.; Ziegler, T. *Theor. Chem. Acc.* **1999**, 101, 396 - 408.
- [28] Andreas, K. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 2224 – 2235.

- [29] "Point Groups Symmetry" <http://www.staff.ncl.ac.uk/j.p.goss/symmetry/index.html> (15/05/2014)
- [30] "Point Group Symmetry Character Tables" <http://www.webqc.org/symmetry.php> (15/05/2014)
- [31] Bickelhaupt, F. M.; Nibbering, N. M. M.; van Wezenbeek, E. M.; Baerends, E.J. *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 4864
- [32] T.Ziegler, T.; Rauk, A. *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 1755.
- [33] T.Ziegler, T.; Rauk, A. *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 1558.
- [34] T.Ziegler, T.; Rauk, A. *Theor. Chem Acta.* **1977**, 46, 1.
- [35] Pearson, R. G.; *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **1975**, 72, 2104 – 2106.
- [36] "Regla de Hückel" http://chemwiki.ucdavis.edu/Organic_Chemistry/Hydrocarbons/Aromatics/Properties_of_Aromatics/Aromaticity/H%C3%BCckel's_Rule (17/05/2014)
- [37] Schleyer, P. v. R.; Manoharan, M.; Wang, Z., X.; Kiran, B.; Jiao, H.; Puchta, R.; Eikema Hommes, N. *J. Org. Lett.* **2001**, 3, 2465.
- [38] Schleyer, P. v. R.; Jiao, H.; Eikema Hommes, N. J. R.; Malkin, V. G.; Malkina, O. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 12669.
- [39] Yan, L.; López, X.; Carbó, J. J.; Sniatynsky, R.; Duncan, D. C.; Poblet, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 8223 – 8233.
- [40] López, X.; Carbó, J. J.; Bo, C.; Poblet, J. M. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 7537 – 7571.
- [41] López, X.; Miró, P.; Carbó, J. J.; Rodríguez-Forteza, A.; Bo, C.; Poblet, J. M. *Theor. Chem. Acc.* **2011**, 128, 393 – 404.
- [42] Poblet, J. M.; López, X. Computational Methods: Heteropolyanions in Encyclopedia of Inorganic Chemistry. John Wiley & Sons, **2009**.
- [43] "Electronegativitat dels elements" <http://www.lenntech.es/periodica/tabla-periodica.htm> (22/05/2014)
- [44] "Regla de Hund" <http://quimica.laguia2000.com/quimica-cuantica/regla-de-hund> (22/05/2014)
- [45] "Regla de Hund" http://chemwiki.ucdavis.edu/Inorganic_Chemistry/Electronic_Configurations/Hund's_Rules (22/05/2014)
- [46] Heine, T.; Schleyer, P. v. R.; Corminboeuf, C.; Seifert, G.; Reviakine, R.; Weber, J. *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 6470-6475.



Deslocalització electrònica i aromaticitat: estudi computacional d'hidrocarburs i POMs by [De Aguirre Fondevila, Adiran Josu Lòpez, Xavi](#) is licensed under a [Creative Commons Reconocimiento-NoComercial-SinObraDerivada 4.0 Internacional License](#).

Puede hallar permisos más allá de los concedidos con esta licencia en <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.ca>