



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS**

**ESTIMACIÓN DE LA AROMATICIDAD EN HELICENOS DE 6, 7 Y 8 CICLOS CON
BASE EN LOS CRITERIOS ENERGÉTICO, MAGNÉTICO Y ELECTRÓNICO**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

ULISES MIRANDA ORDÓÑEZ



TUTOR: Dr. ROBERTO SALCEDO PINTOS AÑO: 2007



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE	Dra. Jacqueline Quintana Hinojosa
VOCAL	Dr. Isidoro García Cruz
SECRETARIO	Dr. Francisco Miguel Castro Martínez
PRIMER SUPLENTE	Dra. Ana María Martínez Vázquez
SEGUNDO SUPLENTE	Dr. Jesús Hernández Trujillo

ASESOR

Dr. Roberto René Salcedo Pintos

SUSTENTANTE

Ulises Miranda Ordóñez

AGRADECIMIENTOS

A mi familia por todo su apoyo.

A los Doctores con los que tomé clase.

Al Dr. Roberto René Salcedo Pintos por su apoyo en realización de este trabajo.

Al Dr. Ilya Kaplan por su ayuda y su ejemplo.

A la Universidad Nacional Autónoma de México y al Instituto de Investigaciones en Materiales.

A toda la gente que me ha aportado algo.

Al CONACYT por el apoyo económico recibido durante mis estudios de Maestría.

A los amores de mi vida: Alejandro Miranda Zúñiga, Carmen Ordóñez Sanabria,
mis papás, y Alejandro Miranda Ordóñez, mi hermanito.

El presente trabajo se llevó a cabo en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México bajo la dirección del Dr. Roberto René Salcedo Pintos.

ÍNDICE

Introducción	I
--------------	---

PARTE I MARCO TEÒRICO

CAPÍTULO 1

Aromaticidad y Antiaromaticidad	2
1.1 Criterio Energético	3
1.1.1 Energía de Resonancia de Hückel	4
1.1.2 Reacciones Isodésmicas y Reacciones Homodesmóticas	8
1.2 Criterio Estructural	11
1.2.1 Geometría de Moléculas Aromáticas y Antiaromáticas	11
1.2.2 HOMA	13
1.2.3 Moléculas que no son planas	14
1.3 Criterio Magnético	15
1.3.1 Corrientes de Anillo	16
1.3.2 Exaltación de la Susceptibilidad Magnética y Anisotropía	16
1.3.3 Desplazamientos Químicos de Independientes de los Núcleos (NICS)	18
1.4 Criterio Electrónico	20
1.4.1 Índice de Deslocalización	20

CAPÍTULO 2

Interacciones Magnéticas en Moléculas de Capa Cerrada	22
2.1 La Transformación de Escala	23
2.2 Método de Orbitales Atómicos con Inclusión de Escala (GIAO)	25

CAPÍTULO 3

Helicenos	26
3.1 Propiedades Ópticas y Aplicaciones	28

CAPÍTULO 4

Antecedentes	33
Justificación	35
Hipótesis	36
Objetivos	37
Metodología	38

PARTE II TRABAJO DE INVESTIGACIÓN

CAPÍTULO 5

Resultados y Discusión	40
5.1 Reacción Homodesmótica	41
5.2 Valores del índice NICS	42
5.3 Índice de Deslocalización	44
Conclusiones	53
Anexo	54
Referencias	55

Introducción

La aromaticidad es un concepto fundamental en química, que se relaciona de manera directa con la estructura electrónica de una molécula. Un compuesto aromático es muy estable; esta característica se le observa cuando reacciona, ya que en el primer paso del mecanismo de sustitución nucleofílica aromática, pierde su aromaticidad y en el paso final la recupera. Esa estabilidad se relaciona con la deslocalización de los electrones de los enlaces π . Para que la deslocalización electrónica permita que haya aromaticidad, la estructura de la molécula debe cumplir ciertos requisitos como son la planaridad, la igualdad entre las longitudes de los enlaces. Teniendo esto en cuenta, es posible estimar la aromaticidad por medio de algún modelo que cuantifique la deslocalización electrónica y también con otro modelo que se base en las características que tiene la estructura de las moléculas aromáticas. Sin embargo, también se puede relacionar la aromaticidad con el comportamiento de las moléculas aromáticas cuando se someten a un campo magnético, como se observa en los experimentos de RMN. Por todo esto, podemos estimar la aromaticidad, global o local, utilizando diferentes modelos que se basan en criterios específicos, que son manifestaciones de la aromaticidad. Los criterios que podemos tomar como base para obtener un estimado de la aromaticidad de una molécula son el criterio energético, que se basa en el cálculo de la energía de resonancia; el criterio estructural, que se fundamenta en las características que tiene la estructura de las moléculas aromáticas que se relacionan con la estabilidad de las mismas; el criterio magnético, que se apoya en el comportamiento de las moléculas bajo un campo magnético externo o el criterio electrónico, que se funda en la deslocalización de los electrones π de las moléculas cíclicas.

Los helicenos son moléculas helicoidales que están formadas por ciclos aromáticos; estos ciclos que forman la estructura de la molécula, pueden contener átomos de hidrógeno y carbono solamente o pueden tener heteroátomos. Estos compuestos tienen una quiralidad intrínseca a la que se asocian las propiedades ópticas que presentan. Los estudios sobre la respuesta electro-óptica de los helicenos,^[1] en los cuales la diferencia de energía de los electrones en el estado basal y el primer nivel excitado es de 3.9 eV y la del segundo nivel de excitación es de 4.1 eV, incitan a pensar que estos compuestos puedan tener otra aplicación, como semiconductores. Su

posible aplicación como moléculas accionadoras,^[2] sus propiedades ópticas inusuales^[3] y su aplicación como inductores quirales^[4] motivan la búsqueda de nuevos métodos de síntesis que permitan^[5-18] obtener helicenos cuyas propiedades sean mejores que las que presentan los que se han obtenido.

Es necesario notar la importancia de conocer y entender la estructura electrónica de los helicenos, ya que esto nos puede ayudar a descubrir nuevas aplicaciones para estos compuestos. Una forma de estudiar la disposición electrónica de los helicenos es por medio de la aromaticidad. La estimación global de la aromaticidad de estos compuestos indica si una zona específica de estas moléculas tiene carácter aromático o no; esto se puede lograr a través del índice NICS, HOMA o PDI. Por otro lado, una reacción homodesmótica nos permite estimar la aromaticidad global de un compuesto y compararla con la aromaticidad global de otro compuesto, obtenida con el mismo modelo.

Los resultados que se obtienen al llevar a cabo la estimación de la aromaticidad global y local de los helicenos son interesantes, ya que a pesar de que los datos obtenidos con el criterio energético nos indique que, de manera global, son compuestos aromáticos, los resultados obtenidos por medio de los criterios electrónico y magnético nos pueden indicar que ciertas partes de las moléculas pueden ser menos aromáticas que otras, pueden ser no aromáticas o pueden ser antiarómicas. Los datos de los índices de deslocalización (DI, por sus iniciales en inglés) son muy útiles ya que cuantifica los electrones que están deslocalizados entre los átomos de una molécula; esto nos permite explicar por qué en algunas zonas de las moléculas varía la aromaticidad. Parte de la explicación de la variación de la aromaticidad local en los helicenos se puede encontrar a través de moléculas más pequeñas como el fenantreno, que es la molécula precursora del [4]-heliceno (benzofenantreno^[19]), que es el heliceno de menor tamaño.

Los resultados del DI (aromaticidad local), que indican que los canales centrales de los helicenos son antiarómicos se deben comparar con los datos de una molécula antiarómica que sirva como referencia. El ciclobutadieno es el compuesto antiarómico por antonomasia; sin embargo, el ciclooctatetraeno es un compuesto antiarómico que, por el número de átomos de carbono que forman el ciclo, ofrece más posibilidades de estimar la deslocalización de los electrones π entre los átomos de este anillo.

PARTE I
MARCO TEORICO

Capítulo 1

AROMATICIDAD Y ANTIAROMATICIDAD

La aromaticidad tiene importancia en la química tanto experimental como teórica debido a que involucra ciertas características como son la estabilidad, el comportamiento de las moléculas bajo el efecto de un campo magnético, el tipo de reacciones químicas que sufren, etc. Sin embargo no existe un concepto único y definitivo de aromaticidad. Esto permite una gran flexibilidad en su uso y podemos referirnos a la aromaticidad bajo diferentes criterios. Existen, para esto, ciertos requerimientos que debe cumplir un criterio de aromaticidad, tales como:

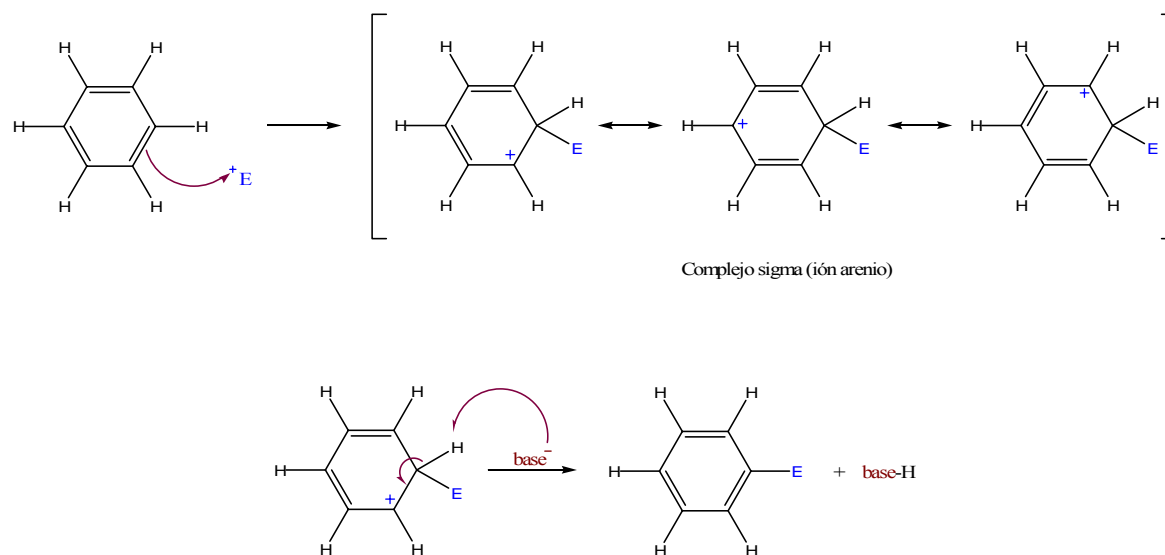
- Debe estar relacionado de manera directa con algún efecto fisicoquímico que se contemple como una manifestación de la aromaticidad y el cual debe ser cuantificable.

- El criterio elegido debe indicar la presencia de las propiedades de un compuesto dado, que se observan como las principales cualidades de la aromaticidad.

La antiaromaticidad se observa en aquellas moléculas cíclicas con enlaces simples y dobles alternados, en las cuales la energía de los electrones π es mayor que en las moléculas lineales con el mismo número de átomos de carbono y que tienen en total $4n$ (n es un número entero) electrones π .^[20a]

1.1 Criterio Energético

El benceno reacciona por medio del mecanismo de *sustitución electrofílica aromática*. En este mecanismo de reacción se pierde la aromaticidad en el momento en que un doble enlace del benceno ataca al electrófilo y se forma el *complejo sigma*.^[21] Posteriormente, a través de la pérdida de un protón se recupera la aromaticidad. El hecho de que la molécula recupere su aromaticidad se relaciona con la estabilidad propia de las moléculas aromáticas (Esquema 1).



Esquema 1. Mecanismo de reacción de la sustitución electrofílica aromática.

El criterio energético se basa en evaluaciones energéticas de estabilidad aromática. Por esta razón, para clasificar un compuesto como aromático bajo este criterio, es necesario determinar la estabilidad derivada de la deslocalización electrónica cíclica. Con este fin se han diseñado métodos para determinar la energía de resonancia (ER), que es la parte de la energía total de un sistema debida a la deslocalización electrónica cíclica.

El valor de la energía de resonancia se obtiene de la diferencia entre una cantidad que caracteriza la energía obtenida experimentalmente de una molécula dada (como la entalpía de atomización, $\Delta_a H$, o la entalpía de formación, $\Delta_f H$) y la misma característica obtenida con un modelo aditivo, por ejemplo, en el caso del benceno se tiene

$$ER = \Delta_f H^0(\text{benceno}) - 6E(\text{C-H}) - 3E(\text{C-C}) - 3E(\text{C=C})$$

La energía de resonancia mecánico-cuántica (ERM-C) es la energía que se debe a la deslocalización electrónica. Por esta razón, al calcular la ERM-C la estructura de referencia debe tener enlaces dobles que no interactúen.^[20a, 22-24]

A continuación se mencionan algunos métodos para calcular la energía de resonancia, el método de Hückel, las reacciones isodésmicas y las reacciones homodesmóticas.

1.1.1 Energía de Resonancia de Hückel (ERH).

El estado de un sistema molecular puede representarse por la función ψ , llamada función de onda. La función ψ es una solución a la ecuación de Schrödinger,

$$H\psi = E\psi \quad (1.1)$$

en donde H es el operador *hamiltoniano* que se asocia con la energía observable E del sistema. Las soluciones ψ de la ecuación se llaman funciones propias ψ_i y sus correspondientes valores E_i se llaman valores propios. La función ψ_0 y su valor correspondiente E_0 pertenecen al estado basal del sistema. La ecuación de Schrödinger solo se puede resolver analíticamente para sistemas con un solo electrón, como el átomo de hidrógeno o el anión de la molécula de hidrógeno, H_2^+ . Para sistemas más complejos es necesario utilizar métodos aproximados; el método de variaciones es el más empleado. El método de variaciones establece que el valor de la energía, que se obtiene utilizando la función de prueba ψ_i , nunca será menor que el valor real de la energía del estado basal E_0 . Es decir,

$$E_0 \leq E = \frac{\int \psi_i H \psi_i d\tau}{\int \psi_i \psi_i d\tau} \quad (1.2)$$

El valor de la función de prueba se varía de manera que E se acerque a E_0 . La función de prueba se puede formar como una combinación lineal de orbitales atómicos (CLOA) de los elementos involucrados,

$$\psi_i = \sum_r c_{ir} \phi_r \quad (1.3)$$

donde ϕ_r es el orbital atómico del r -ésimo átomo y c_{ir} es el coeficiente de ese orbital. Sustituyendo (1.3) en (1.2) obtenemos:

$$E = \frac{\int \left(\sum_r c_r \phi_r \right) H \left(\sum_r c_r \phi_r \right) d\tau}{\int \left(\sum_r c_r \phi_r \right)^2 d\tau} \quad (1.4)$$

$$= \frac{\sum_r \sum_s c_r c_s \int \phi_r H \phi_s d\tau}{\sum_r \sum_s c_r c_s \int \phi_r \phi_s d\tau} \quad (1.5)$$

Si $H_{rs} = \int \phi_r H \phi_s d\tau$ y $S_{rs} = \int \phi_r \phi_s d\tau$, entonces escribimos la ecuación (1.5) de la siguiente manera:

$$E = \frac{\sum_r \sum_s c_r c_s H_{rs}}{\sum_r \sum_s c_r c_s S_{rs}} \quad (1.6)$$

Ahora podemos variar los coeficientes c_r y c_s para que E tienda a cero, lo cual se obtiene igualando a cero las derivadas parciales $\partial E / \partial c_i$. De esto se origina un grupo de ecuaciones seculares, a saber

$$\begin{aligned} c_1(H_{11} - S_{11}E) + c_2(H_{12} - S_{21}E) + \cdots + c_n(H_{1n} - S_{1n}E) &= 0 \\ c_1(H_{12} - S_{12}E) + c_2(H_{22} - S_{22}E) + \cdots + c_n(H_{2n} - S_{2n}E) &= 0 \\ \vdots & \\ c_1(H_{1n} - S_{1n}E) + c_2(H_{2n} - S_{2n}E) + \cdots + c_n(H_{nn} - S_{nn}E) &= 0 \end{aligned} \quad (1.7)$$

El determinante secular que corresponde al grupo de ecuaciones (1.7) es,

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & \cdots & H_{1n} - ES_{1n} \\ H_{12} - ES_{12} & H_{22} - ES_{22} & \cdots & H_{2n} - ES_{2n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ H_{1n} - ES_{1n} & H_{2n} - ES_{2n} & \cdots & H_{nn} - ES_{nn} \end{vmatrix} = 0 \quad (1.8)$$

La resolución del determinante (1.8) nos da los valores de energía del sistema. Hückel efectuó algunas aproximaciones con la finalidad de hacer más simple el problema, como se explica a continuación a través del ejemplo del benceno.

La molécula de benceno tiene en total 12 núcleos y 42 electrones. La configuración electrónica del carbono es $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$; se asume que los núcleos de carbono, de hidrógeno y los electrones de la capa $1s^2$ de los átomos de carbono no participan en la formación de enlaces y por lo tanto se omiten. Los orbitales $2s$, $2p_x$ y $2p_y$ se combinan y forman tres orbitales híbridos, de los cuales, dos forman enlace con otros carbonos y el tercero forma un enlace con el hidrógeno. Los enlaces que se forman entre los átomos de carbono y entre estos y los átomos de hidrógeno se llaman enlaces σ y están en el plano de la molécula. Los orbitales p_z de los átomos de carbono no se ubican en el plano de la molécula y forman tres orbitales π que en total contienen 6 electrones. A estos electrones de los orbitales π se les considera causantes de las propiedades del benceno y por ello se les puede analizar de manera separada. La separación de los electrones de los enlaces π de los electrones de los enlaces σ se conoce como la *Aproximación de Hückel*.

El método de Orbitales Moleculares de Hückel utiliza la ecuación (1.8) con algunas simplificaciones para estudiar los electrones π . La integral Coulomb H_{ii} se iguala a α y la integral de resonancia H_{ij} se iguala a β . En el caso del etileno, las ecuaciones seculares que describen la interacción entre dos orbitales $p\pi$ son:

$$(\alpha - e) c_1 + \beta c_2 = 0 \quad (1.9)$$

$$\beta c_1 + (\alpha - e) c_2 = 0 \quad (1.10)$$

donde e es la energía del orbital molecular resultante y c_1 y c_2 son los coeficientes de los orbitales atómicos de los átomos 1 y 2; es decir, $\psi = c_1 \chi_1 + c_2 \chi_2$. El determinante secular es,

$$\begin{vmatrix} \alpha - e & \beta \\ \beta & \alpha - e \end{vmatrix} = 0 \quad (1.11)$$

con raíces $e = \alpha \pm \beta$ para las energías de los dos orbitales. Los orbitales α y β son negativos por lo que el signo $+$ se refiere al nivel de enlace y el signo $-$ al de antienlace. Si sustituimos $e = \alpha + \beta$ en cualquiera de las ecuaciones seculares se obtiene la relación $c_1 = c_2$ y al sustituir $e = \alpha - \beta$ resulta $c_1 = -c_2$. La normalización que resulta entonces es,

$$1 = \int \Psi^* \Psi d\tau = c_1^* c_1 \int \chi_1^* \chi_1 d\tau + c_2^* c_2 \int \chi_2^* \chi_2 d\tau = c_1^2 c_2^2 \quad (1.12)$$

y nos lleva directamente a los valores de los coeficientes de los orbitales, ecuación (1.5),

$$\begin{aligned} \Psi_{enlace} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_1 + \chi_2) \\ \Psi_{antienlace} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_1 - \chi_2). \end{aligned} \quad (1.13)$$

Para sistemas cíclicos con N átomos, el resultado general para determinar la energía del nivel j se obtiene con la ecuación

$$e_j = \alpha + 2\beta \cos \frac{2j\pi}{N} \quad (1.14)$$

donde $j = 0, \pm 1, \pm 2 \dots [\pm N/2$ cuando N es par o $\pm(N-1)/2$ cuando N es impar]. La ecuación (1.7) da la forma de los coeficientes del p -ésimo orbital en la función de onda cuya energía está dada por la ecuación (1.6),

$$\Psi_j = \sum_{p=1}^N c_{pj} \chi_p = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{p=1}^N \left\{ \exp\left(\frac{2\pi i j (p-1)}{N}\right) \right\} \chi_p, \quad (1.15)$$

donde i es la raíz cuadrada de -1 y j tiene los mismos valores que en la ecuación (1.6). La energía del orbital está dada por,

$$\begin{aligned} e_j &= \langle \Psi_j | H^{ef} | \Psi_j \rangle \\ e_j &= \alpha + \beta \sum_p \left(c_{pj}^* c_{(p+1)j} + c_{pj}^* c_{(p-1)j} \right) \end{aligned} \quad (1.16)$$

Esta ecuación representa la suma de todas las interacciones de cada átomo con los dos átomos vecinos. La sustitución de c_{pj} a partir de la ecuación (1.7) conduce a,

$$e_j = \alpha + \beta \sum_p \left(\frac{1}{\sqrt{N}} \exp\left(-\frac{2\pi i j (p-1)}{N}\right) \cdot \frac{1}{\sqrt{N}} \exp\left(\frac{2\pi i j (p-1)}{N}\right) \right) \left[\exp\left(\frac{2\pi i j}{N}\right) + \exp\left(-\frac{2\pi i j}{N}\right) \right]. \quad (1.17)$$

El término entre paréntesis es igual a $1/N$ y el término entre corchetes se puede expresar como una función trigonométrica coseno. De modo que,

$$e_j = \alpha + \beta \sum_{p=1}^N \frac{1}{N} \cdot 2 \cos \frac{2\pi j}{N}, \quad j = 0, \pm 1, \pm 2 \dots \quad (1.18)$$

y dado que en el ciclo hay N átomos,

$$e_j = \alpha + 2\beta \cos \frac{2\pi j}{N}, \quad j = 0, \pm 1, \pm 2 \dots \quad (1.19)$$

Se puede esperar cierta estabilidad para los sistemas que tienen todos los orbitales de enlace llenos; esto nos lleva a la regla de Hückel $4n + 2$, que es el reconocimiento de la estabilidad especial de una capa de electrones cerrada.^[25]

La determinación de la energía de resonancia de Hückel se deriva de la evaluación de la energía de resonancia cuántica por medio del formalismo de la teoría de Hückel de Orbitales Moleculares, lo que equivale a calcular la energía de deslocalización electrónica,

$$ERH = ED = -[E_\pi - n_{C=C}(2\alpha + 2\beta)], \quad (1.20)$$

donde n es el número de enlaces dobles en la estructura de Kekulé y E_π es la energía de los electrones π de la molécula conjugada, calculada por medio de la teoría de Hückel de Orbitales Moleculares.

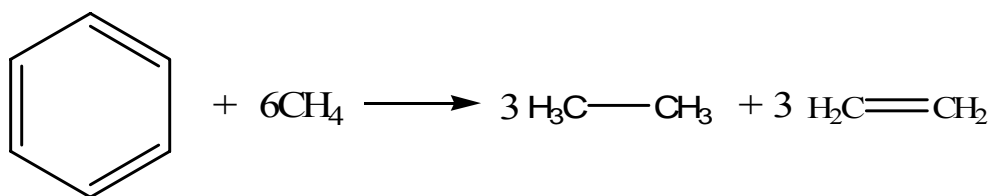
1.1.2 Reacciones Isodésmicas y

Reacciones Homodesmóticas.

Las reacciones isodésmicas son aquellas en las cuales los tipos de enlaces que se generan al formarse los productos son los mismos que los que se rompen en la formación de los reactivos. En la reacción del Esquema 2 se tienen 3 enlaces dobles y tres enlaces simples que pertenecen al benceno y hay la misma cantidad de estos enlaces en los productos; además, hay el mismo número de átomos de carbono y de hidrógeno en ambos lados de la reacción.

Lo que sucede durante la reacción es que se mantiene el mismo número de átomos, enlaces dobles y simples pero en los reactivos hay 6 átomos de carbono que están enlazados únicamente a átomos de hidrógeno (6 moléculas de metano), mientras que en los productos hay enlaces carbono-hidrógeno y enlaces carbono-carbono. Las reacciones homodesmóticas son aquellas en las que tanto los reactivos como los productos contienen el mismo número de átomos de carbono

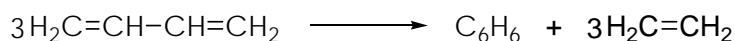
en los mismos estados de hibridación y el mismo número de átomos de hidrógeno unidos a átomos de carbono.^[26]



Esquema 2. Ejemplo de una reacción Isodésmica.

A diferencia de las reacciones isodémicas, en las homodesmóticas se mantiene la misma cantidad de enlaces carbono-carbono (simples, dobles o triples) y carbono-hidrógeno en los reactivos y en los productos.

Por ejemplo, en la reacción del Esquema 3 hay 12 carbonos con hibridación sp^2 , 6 enlaces dobles, 3 enlaces simples y 18 átomos de hidrógeno unidos a átomos de carbono tanto en los reactivos como en los productos; es decir, al formarse los productos se mantiene fijo el número de enlaces carbono-carbono simples y dobles, y también se mantiene el número de enlaces carbono-hidrógeno. La diferencia entre estos dos tipos de reacciones es que en las homodesmóticas no cambian los estados de hibridación de los átomos de carbono ni el número de enlaces entre átomos al formarse los productos, mientras que en las isodésmicas se debe mantener la misma cantidad de cada tipo de enlace carbono-carbono al pasar de los reactivos a los productos; sin embargo, en los reactivos puede haber átomos de carbono con hibridación diferente a la de los átomos de carbono que se encuentran en los productos y viceversa. A través de estos dos tipos de reacciones, las expresiones para los valores de las energías de enlace encontradas con un grupo de moléculas se sustituyen en la ER (energía de resonancia) de manera

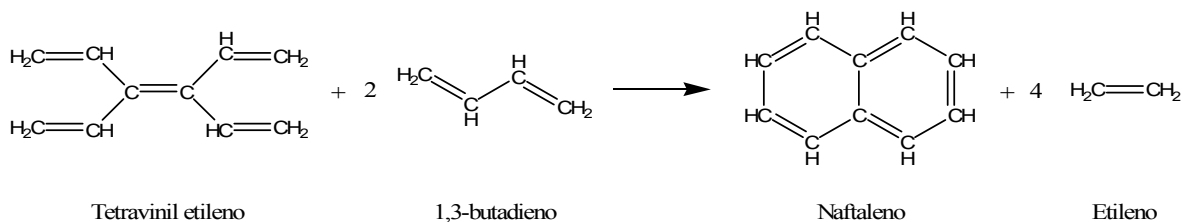


Esquema 3. Reacción homodesmótica para la formación de benceno.

que el problema se reduce a la determinación de la ER a partir de la entalpía de la reacción; por ejemplo, en la reacción del Esquema 2 en la que se calculan las energías de enlace a partir de valores experimentales de $\Delta_r H^\circ$, los cuales se toman para el grupo de moléculas de referencia CH_4 , CH_3CH_3 y $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, la determinación de la ER se obtiene por medio de la evaluación de la entalpía de la reacción, ΔH . En estas reacciones la contribución energética a la entalpía, ΔH , que proviene de la diferencia entre las diferentes clases de hibridación de los átomos de carbono, así como entre los diversos géneros de enlace $\text{C}(sp^n)\text{-H}$ en los reactivos y en los productos^[20a], se reduce al mínimo; especialmente en las reacciones homodesmóticas.

Los cambios en la entalpía que se obtienen se toman como una medida de la energía de estabilización,^[27] y se denomina Energía de Estabilización Homodesmótica (HSE, por sus iniciales en inglés). Las reacciones homodesmóticas se han empleado para evaluar la estabilización aromática de ciclos de carbono y heterociclos^[27, 28] y los valores obtenidos concuerdan con los valores experimentales de $\Delta_r H$ o con los valores que se obtienen por medio de cálculos teóricos.^[27, 28b, d-h]

Las moléculas que se utilizan como reactivos en estas reacciones dependen del producto que se forma; por ejemplo, en la reacción del Esquema 3, se forma benceno a partir de 3 moléculas de butadieno. Sin embargo para formar hidrocarburos policíclicos^[26] no se puede utilizar sólo este compuesto, se tienen que usar también compuestos como divinil etileno (DVE) o tetravinil etileno (TVE) porque tienen átomos de carbono insaturados, como se muestra en la reacción del Esquema 4.



Esquema 4. Reacción homodesmótica para la formación de naftaleno.

En esta reacción hay 18 átomos de carbono con hibridación sp^2 en los reactivos y también en los productos formados, hay 9 enlaces dobles y 6 enlaces simples en ambos lados de la reacción; contiene 24 átomos de hidrógeno unidos a átomos de carbono con la misma hibridación (sp^2); hay 2 átomos de carbono insaturados en el TVE (reactivos) y 2 en el naftaleno (productos).

1.2 Criterio Estructural

Un criterio estructural de aromaticidad debe mostrar las características de la geometría de una molécula cíclica conjugada y relacionarlas con su estabilidad. Con base en el criterio energético de aromaticidad, un criterio estructural debe reflejar las características de la estructura que llevan a la estabilización de un sistema cíclico conjugado. La base principal de los criterios estructurales es la idea de la deslocalización de los electrones de los orbitales π , que causa la estabilización aromática.

1.2.1 Geometría de Moléculas

Aromáticas y Antiaromáticas.

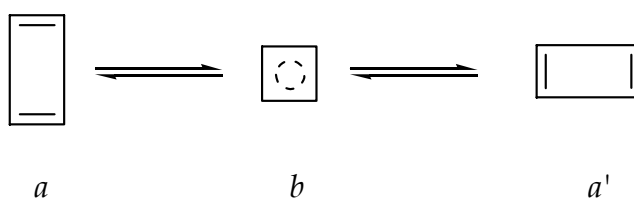
Siguiendo la idea básica de los criterios estructurales, se consideran las siguientes manifestaciones de la deslocalización π : la geometría plana del anillo es un factor impuesto por la necesidad de que haya un mayor traslape de los orbitales p , igualdad en las longitudes de los enlaces carbono-carbono en el ciclo y la correspondencia de una estructura simétrica a un mínimo en la superficie de energía potencial. Estos atributos se presentan de manera más concentrada en la molécula del benceno, por lo tanto, los criterios estructurales deben determinar el grado de semejanza de estas cualidades con las del benceno.^[20a] La molécula de benceno tiene simetría D_{6h} y las longitudes de sus enlaces carbono-carbono son iguales, como se puede ver en la Tabla 1.2.1, donde se muestran y comparan datos experimentales y de cálculos a nivel de teoría *Hartree-Fock*.^[20a] También se presentan las longitudes de enlace de hidrocarburos lineales y de la molécula de ciclobutadieno. Los datos de la molécula de hexatrieno muestran una alternancia en las longitudes de enlace; lo mismo sucede en el butadieno y en ciclobutadieno.

Tabla 1.2.1 . Comparación entre las longitudes de enlace (en Å) de polienos lineales, benceno y ciclobutadieno.

Molécula	H ₂ C=CH		HC=CH		HC-CH	
	Experimental	Calculado (Hartree-Fock)	Experimental	Calculado (Hartree-Fock)	Experimental	Calculado (Hartree-Fock)
Etileno	1.336	1.373	-	-	-	-
Butadieno	1.343	1.323	-	-	1.467	1.467
Hexatrieno	1.3373	1.324	1.3678	1.329	1.4576	1.463
Benceno	-	-	1.3902	1.3896	1.3902	1.3896
Ciclobutadieno	-	-	1.441	1.3435	1.527	1.5639

Las moléculas aromáticas, las antiaromáticas y los polienos acíclicos tienen diferentes longitudes de enlace; esto sirve como base para los índices estructurales de aromaticidad que evidencian el grado de alternancia en las longitudes de enlace. Esta alternancia, que es peculiar de los polienos de cadena abierta, es más notoria en las moléculas antiaromáticas.

A diferencia de las moléculas aromáticas, una estructura altamente simétrica del estado de singulete más bajo de una molécula antiaromática no corresponde a un mínimo en la superficie de energía potencial. En el caso del ciclobutadieno, la estructura *b* del Esquema 5 corresponde a un estado de transición para la *topomerización*^A de estructuras D_{2h} rectangulares.^[20a, 29, 30]



Esquema 5. Topomerización del ciclobutadieno.

^A La *topomerización* es la reacción de identidad que lleva al intercambio de ligandos idénticos. Las entidades moleculares indistinguibles se denominan *topómeros*. Compendio de Terminología Química de la IUPAC, 2ª Edición, 1997.

Las moléculas antiaromáticas se desestabilizan con la deslocalización de sus electrones π porque tienen más energía que los electrones π que pertenecen a las estructuras de polienos de cadena abierta. La inestabilidad de la configuración geométrica de las moléculas antiaromáticas que tienen longitudes de enlace carbono-carbono iguales (la estructura *b*) puede originar estructuras con longitudes de enlace alternadas (estructuras *a* y *a'*) que son más estables, a diferencia de las moléculas aromáticas que tienen estructuras altamente simétricas asociadas con la estabilización aromática.

Los estudios de rayos-X del benceno^[20c] indican que esta molécula tiene simetría D_{6h} . Resultados obtenidos a través de cálculos *ab initio* muestran que existe una variación en la energía de deslocalización electrónica cuando cambia la simetría del benceno de D_{6h} a D_{3h} y del ciclobutadieno de D_{4h} a D_{2h} .^[20a] Son estos cambios energéticos, que tienen que ver con la deslocalización de los electrones π , los que pueden dar validez a los criterios estructurales.

1.2.2 HOMA

Krygowski propuso un modelo^[31] basado en la teoría del oscilador armónico para determinar la energía resultante de los cambios entre la longitud de enlace óptima y las longitudes de enlace de una molécula dada. Krygowski establece que para enlaces carbono-carbono la longitud de enlace óptima es 1.388 Å. Este índice estructural de aromaticidad se obtiene por medio de la expresión:

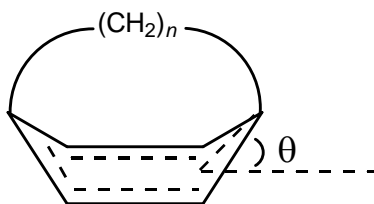
$$\text{HOMA} = 1 - \frac{\alpha}{n} \sum (R_{opt} - R_{ij})^2 \quad (1.20)$$

en donde n es el número de enlaces y $\alpha = 257.7$ Å, de tal manera que para la estructura de Kekulé el valor HOMA = 0 y 1 para el sistema con todas sus longitudes de enlace iguales a la longitud de enlace óptima, R_{opt} . El valor de HOMA para el benceno es de 0.979.^[31b]

Para utilizar este índice en la determinación de la aromaticidad de alguna molécula con electrones π , se necesita conocer la geometría óptima de la molécula (las longitudes de los enlaces R_{ij}), los valores R_{opt} para todos los tipos de enlaces que están presentes en la molécula y los valores respectivos de la constante α .^[32]

1.2.3 Moléculas que no son planas.

Una característica que se observa en la geometría de las moléculas aromáticas es que son planas, mientras que las moléculas cuyas geometrías no son planas se asocian a la antiaromaticidad. Los ciclofanos (Esquema 6) son buenos ejemplos en lo que se refiere a la variación de la aromaticidad cuando una molécula deja de ser plana. Estudios realizados en [5] y [6]-*para*-ciclofano, en los cuales se calculan las energías de resonancia, mostraron que la desestabilización de estos compuestos es directamente proporcional al ángulo en que se dobla el anillo de benceno;^[20a, 33-35] sin embargo, el hecho de que una molécula cíclica conjugada tenga una estructura plana no es condición suficiente para concluir respecto a su aromaticidad.^[36] Tampoco la no planaridad de una molécula es indicativa de antiaromaticidad porque la pérdida de la aromaticidad identificada a través de un criterio energético en una molécula que no es plana, no necesariamente suprime las manifestaciones de aromaticidad que indica el criterio estructural (alternancia de los enlaces) o un criterio magnético. Por ejemplo, con base en el criterio magnético los [*n*]-*para*-ciclofanos ($n = 5-7$) se deben clasificar como aromáticos a pesar de que el grado en que el benceno pierde su planaridad es considerable.^[18-21]



Esquema 6. Estructura de los ciclofanos.

1.3 Criterio Magnético

Este criterio se basa en el modelo de corrientes de anillo interatómicas inducidas por campos magnéticos externos en moléculas cíclicas conjugadas. Se asume que los electrones π se mueven libremente en la periferia del plano de la molécula. Si se aplica un campo magnético \mathbf{B}_0 perpendicular a este plano (Figura 1), los electrones π forman una corriente diamagnética circular alrededor de este campo. Esta corriente origina un campo magnético secundario, que puede aproximarse a través del campo de un dipolo ubicado en el centro del anillo y antiparalelo respecto al campo \mathbf{B}_0 .^[20a] De acuerdo con este modelo, la corriente del anillo \mathbf{I} inducida en el benceno se define como:^[23]

$$\mathbf{I} = -\frac{2e^2}{9ch^2}\beta S\mathbf{B}_0 \quad (1.21)$$

donde S es el área del anillo del benceno y β es la integral de resonancia para el enlace π carbono-carbono en el benceno.

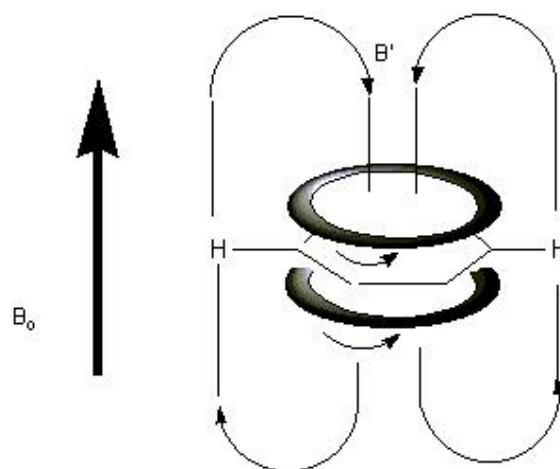


Figura 1. Representación esquemática del campo magnético secundario \mathbf{B}' originado por la corriente diamagnética generada por el campo externo \mathbf{B}_0 .

1.3.1 Corrientes de Anillo.

Las moléculas que sostienen corrientes diamagnéticas (que se oponen a \mathbf{B}_0) inducidas por un campo magnético externo se denominan *diatrópicas* y basándose en el modelo de corrientes de anillo se consideran aromáticas; si las corrientes son paramagnéticas (que se refuerzan el efecto del campo \mathbf{B}_0), las moléculas se denominan *paratrópicas* y se consideran antiaromáticas. Las corrientes de anillo no pueden determinarse directamente a partir de experimentos. Para estimarlas, se efectúa una comparación de los valores experimentales de las susceptibilidades magnéticas (χ), sus exaltaciones (Λ), anisotropías y desplazamientos químicos de RMN ^1H con los datos respectivos calculados por medio de modelos de corrientes de anillos. La susceptibilidad magnética asociada con una corriente, susceptibilidad de London, está dada por,

$$\chi = \frac{IS}{cB_0} \cdot \quad (1.22)$$

Los anillos aromáticos tienen valores negativos de susceptibilidades de London, mientras que los valores de susceptibilidades de los anillos antiaromáticos son positivos. Esto se debe a que en un sistema monocíclico, la disminución de la energía de resonancia ocasionada por un campo magnético es proporcional a la susceptibilidad atribuible a la corriente del anillo:

$$\chi \approx -(ER) \cdot \theta_N^2 \quad (1.23)$$

donde ER es la energía de resonancia, $\theta_N = eS_N/\hbar c$ y S_N (en el exponente) es el área del ciclo con N átomos.^[20a, 37]

1.3.2 Exaltación de la Susceptibilidad

Magnética y Anisotropía.

La susceptibilidad magnética puede definirse como

$$\chi = \frac{1}{3}(\chi_{aa} + \chi_{bb} + \chi_{cc}) \quad (1.24)$$

donde χ_{aa} , χ_{bb} y χ_{cc} son los elementos diagonales del tensor de susceptibilidad magnética y la anisotropía de la susceptibilidad magnética está dada por,

$$\Delta\chi = \chi_{cc} - \frac{1}{2}(\chi_{aa} + \chi_{bb}) \quad (1.25)$$

siendo c el eje fuera del plano de la molécula.^[20a, 38, 39] La evaluación cuantitativa de la aromaticidad mediante el uso de $\Delta\chi$ no es aplicable porque su magnitud no solo la determinan las corrientes de anillo, las contribuciones locales de la anisotropía del enlace π , la anisotropía de la susceptibilidad magnética del enlace σ C - C y C - H y la anisotropía debida a corrientes paramagnéticas locales pueden ser determinantes en la magnitud de $\Delta\chi$. En el caso del benceno, una buena parte de la anisotropía de la susceptibilidad magnética se atribuye a contribuciones locales.^[40, 41] La tropona, la 2-pirona y la 4-pirona se clasifican como antiaromáticas ya que sus valores de $\Delta\chi$ se deben principalmente a efectos locales.^[42] Por lo que solo las contribuciones no locales de $\Delta\chi$ pueden tomarse como índice de aromaticidad.

En moléculas conjugadas la exaltación de la susceptibilidad magnética total, Λ , está dado por,^[42]

$$\Lambda = \chi_M - \chi'_M \quad (1.26)$$

donde χ_M es la susceptibilidad molar experimental y χ'_M es la susceptibilidad molar. Esta expresión representa la diferencia entre la susceptibilidad magnética de un sistema cíclico conjugado y la de un sistema cíclico hipotético con enlaces dobles localizados y en la cual la corriente del anillo es nula. Una molécula es aromática si $\Lambda > 0$, antiaromática si $\Lambda < 0$ y no aromática si $\Lambda \cong 0$.^[43, 44-46] En la Tabla 1.3.1 se presentan los valores de $\Delta\chi$ y de Λ para algunos compuestos. Se puede ver en el caso del naftaleno y antraceno que sus valores de $\Delta\chi$ y Λ son aproximadamente el doble y el triple del valor correspondiente al benceno.

Tabla 1.3.1. Anisotropías ($\Delta\chi$) y Exaltaciones (Λ) de las Susceptibilidades Magnéticas de compuestos aromáticos, antiaromáticos y no aromáticos.

Compuesto	$\Delta\chi$ ^[40]	Λ ^[43, 44, 47]
Benceno	59.7 ^a	13.7 (15.1) ^b
Naftaleno	119.9 ^a	30.5 (31.1)
Antraceno	182.4 ^a	48.6 (49.1)
Azuleno	-	29.6 (36.0)
Heptaleno	-	-6.0 (-3.8)
Piridina	57.2	13.4 (18.3)
Pirrol	42.4	10.2 (14.5)
Furano	38.7	8.9 (13.9)
Tiofeno	50.1	13.0 (17.8)
[8]Anuleno	-	-0.9
[16]Anuleno	-	-5.0

^a Medidos en monocristales; ^b calculado usando los parámetros de Haberditz; () usando las constantes de Pascal; el resto fue obtenido por espectroscopia de microondas

1.3.3 Desplazamientos Químicos Independientes de los Núcleos (NICS).

Schleyer y sus colaboradores^[48] propusieron un índice (NICS, por sus iniciales en inglés), para estimar la aromaticidad por medio de la fuerza de la corriente del anillo; este método toma la idea de los desplazamientos químicos que se observan en los experimentos de RMN H^1 de compuestos aromáticos, sólo que en este caso se emplea un núcleo^[49] que no presenta carga ni funciones base y no tienen ningún efecto en la estructura electrónica de la molécula; es decir, se toma un punto en el espacio y se ubica, preferentemente, en el centro del ciclo que se evalúa. En correspondencia con el criterio de RMN H^1 , se invierten los signos de los valores, esto es, valores negativos^[48] de NICS indican aromaticidad mientras que valores positivos indican antiaromaticidad. Los valores de NICS no son transferibles de un grupo de moléculas a otro y pueden ser usados como una medida de aromaticidad entre moléculas relacionadas.^[49, 50]

El método NICS ha sido empleado para estudiar el efecto anisotrópico en fragmentos en experimentos de RMN.^[45, 51-53] Las moléculas grandes se pueden considerar como si estuvieran formadas por diferentes grupos funcionales. Las protecciones^B en los grupos funcionales pueden verse afectadas por la presencia de otros grupos funcionales cercanos. Los grupos funcionales que tienen enlaces dobles y triples, particularmente los anillos aromáticos, dan origen a protecciones anisotrópicas grandes.^[49]

Tabla 1.3.2. Valores de NICS de algunos compuestos.

Compuesto	Grupo puntual	NICS (6-31+G*)	NICS (6-31G*)	Δ
Pirrol	C_{2v}	-15.1	-17.3	-12.1
Tiofeno	C_{2v}	-13.6	-14.7	-10.0
Furano	C_{2v}	-12.3	-13.9	-9.1
Benceno	D_{6h}	-9.7	-11.5	-13.4
Naftaleno	D_{2h}	-9.9	-11.4	-28.2
Fenantreno (ciclo central)	C_{2v}	-6.5	-7.4	-47.9
Fenantreno (ciclo externo)		-10.2	-11.7	
Ciclobutadieno	D_{2h}	27.6	28.8	18.0
Ciclooctatetraeno (plano)	D_{4h}	30.1	29.2	60.4

^B En el contexto de la espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear, *protección* es el efecto de las capas electrónicas de los núcleos que se analizan y de las de los núcleos vecinos a estos bajo un campo magnético externo. Este campo induce la circulación de la nube electrónica. El momento magnético que resulta se orienta en la dirección opuesta a la del campo magnético externo, de modo que el campo magnético local en el núcleo central se debilita; sin embargo, puede reforzarse en otro núcleo (*desprotección*). Este fenómeno es el origen de la dependencia estructural de las frecuencias de resonancia de los núcleos. Compendio de Terminología Química de la IUPAC, 2^a Edición, 1997.

Este índice tiene imperfecciones conceptuales y ha sido necesario refinarlo desde que fue presentado.^[54, 55] Existen discrepancias entre el índice NICS y otros índices como HOMA, PDI y FLU (índice de fluctuación aromática). Esto se debe a que el valor de NICS está sobreestimado en los anillos centrales de antraceno y naftaleno, que tienen un valor del índice NICS mayor que el del benceno.^[56] Esta sobreestimación del NICS en poliacenos se manifiesta en varias referencias.^[57, 58]

1.4 Criterio Electrónico

Las definiciones más aceptadas de aromaticidad hacen referencia a la deslocalización electrónica cíclica que está presente en todas las moléculas clasificadas como aromáticas. Sondheimer^[20b] define a las moléculas aromáticas como aquellas que poseen un grado medible de deslocalización cíclica de un sistema de electrones π . Las diferentes manifestaciones de la aromaticidad son resultado de la movilidad de los electrones. Recientemente se han desarrollado algunos métodos para cuantificar la deslocalización de los electrones que participan en los enlaces de las moléculas aromáticas. En la siguiente sección se trata uno de ellos, el Índice de Deslocalización.

1.4.1 Índice de Deslocalización.

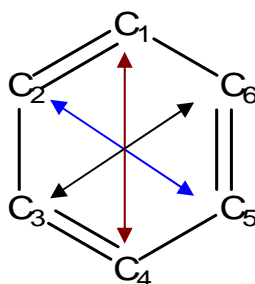
El cálculo de estos valores está basado en la Teoría de Átomos en Moléculas^[59] descrita por Bader. El autor de esta teoría menciona que la localización o la deslocalización de un electrón se determina por la localización o la deslocalización del hoyo de Fermi.

El índice de deslocalización (DI, por sus iniciales en inglés), $\delta(A,B)$,^[59, 60, 61] se obtiene por la integración doble de la densidad de intercambio-correlación en cada uno de los átomos que se van a analizar,

$$\delta(A,B) = \int_A \int_B \Gamma_{XC}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \int_B \int_A \Gamma_{XC}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (1.27)$$

$$\delta(A,B) = -2 \int_A \int_B \Gamma_{XC}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (1.28)$$

El DI, por lo tanto, nos da una idea de cuántos electrones comparten 2 átomos en una molécula. Utilizando estos conceptos, Solà^[60] y sus colaboradores introdujeron como un criterio electrónico de aromaticidad el *índice de deslocalización para* (PDI, por sus iniciales en inglés), que es el promedio de los DI entre los átomos de carbono que se encuentran en posición *para* en moléculas cíclicas de 6 miembros (Esquema 7). Ellos tomaron los átomos en posición *para* porque el valor del DI obtenido entre átomos relacionados en posición *meta* era menor. Solà y sus colaboradores calcularon este índice en diferentes moléculas e hicieron comparaciones^[60, 62] con otros índices de aromaticidad local como el NICS y HOMA encontrando que, en general, los resultados con los tres índices son los mismos de manera cualitativa. El valor obtenido al emplear este índice nos dice cuántos electrones se mueven entre los átomos que forman la molécula, esto se asemeja a la idea de la deslocalización de los electrones de los enlaces dobles. El valor obtenido para el benceno es de 0.101.^[60]



Esquema 7. Los átomos de carbono que están en posición *para* con respecto a otro son C₁-C₄, C₂-C₅ y C₃-C₆.

Capítulo 2

INTERACCIONES MAGNÉTICAS EN MOLÉCULAS DE CAPA CERRADA

Como se menciona en la sección 1.3, uno de los efectos que ocasiona un campo magnético externo en una molécula es la inducción de corrientes y como consecuencia de estas corrientes se origina un campo magnético secundario. El momento angular **L** total de los orbitales electrónicos y el momento angular total de espín en las moléculas de capa cerrada son iguales a cero. Un campo magnético externo puede acoplarse con los momentos angulares y con los espines individuales de los electrones. Estos electrones acoplados también son capaces de inducir

corrientes, las cuales pueden generar campos magnéticos secundarios. Los núcleos cuyo espín es mayor que cero tienen un momento magnético intrínseco; estos momentos magnéticos pueden interactuar entre ellos, lo que origina acoplamientos anisotrópicos espín-espín entre los núcleos. Los espines de los núcleos también se acoplan con campos magnéticos externos y se pueden acoplar de manera indirecta a través de los espines y de los momentos angulares de los electrones para dar acoplamientos indirectos espín-espín, lo que tiene gran importancia en la espectroscopia de RMN.^[49]

2.1 La Transformación de Escala

Dado un campo magnético definido por $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$, existen muchos potenciales vectoriales \mathbf{A} que satisfacen dicha definición. Si al potencial vectorial se le agrega el gradiente de una función escalar $\lambda(\mathbf{r})$, el campo magnético no se modifica ya que $\nabla \times \nabla \lambda(\mathbf{r}) = 0$ para una función escalar arbitraria $\lambda(\mathbf{r})$. El hecho de agregar la función escalar al potencial vectorial puede considerarse como un cambio en el origen de escala del potencial vectorial. Entonces la energía de cualquier sistema debe ser invariante respecto a la elección de la escala como consecuencia de la invariancia translacional del espacio.

Una transformación de escala del potencial vectorial ,

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) \rightarrow \mathbf{A}'(\mathbf{r}) = \mathbf{A}(\mathbf{r}) + \nabla \Lambda(\mathbf{r}) \quad (2.1)$$

es equivalente a una transformación unitaria del hamiltoniano,

$$\mathbf{H}(\mathbf{A}') = e^{-i\Lambda} \mathbf{H}(\mathbf{A}) e^{i\Lambda} \quad (2.2)$$

Si se realiza una transformación, la función de onda debe cambiar de manera correspondiente, de modo que la función de onda original se relacione con la nueva función por medio de un factor de fase,

$$\Psi(\mathbf{A}') = e^{-i\Lambda} \Psi(\mathbf{A}) \quad (2.3)$$

donde $\Lambda = \mathbf{B} \times \mathbf{d} \cdot \mathbf{r}$.^[49]

* Λ en esta sección no se refiere a Λ de la ecuación (1.26) de la sección 1.3.2 del Capítulo 1.

Las soluciones exactas de la ecuación de Schrödinger son invariantes de escala y se puede demostrar que algunas soluciones aproximadas también lo son. Las energías calculadas a partir de funciones de onda optimizadas variacionalmente son invariantes de escala cuando el conjunto de funciones de prueba óptimas es invariante de escala y cuando al utilizar este mismo conjunto de funciones de prueba, junto con $H(\mathbf{A})$ y $H(\mathbf{A}')$, las funciones de onda resultantes se relacionan a través de $\Psi(\mathbf{A}') = e^{-i\Lambda}\Psi(\mathbf{A})$ y dan las mismas energías. La invariancia de las soluciones aproximadas de la ecuación de Schrödinger solo existe en el límite de una base infinita.

El tensor de protección magnética nuclear, σ , derivado de la teoría de perturbaciones está dado por la expresión

$$\sigma_I = \left\langle 0 \left| \hat{h}_I^{dia} \right| 0 \right\rangle - 2 \sum_{n \neq 0} \frac{\left\langle 0 \left| \hat{l}_O \right| n \right\rangle \left\langle n \left| \hat{h}_I^{psO} \right| 0 \right\rangle}{E_n - E_0} \quad (2.4)$$

con

$$\begin{aligned} \hat{h}^{dia} &= \frac{(\mathbf{r}_O \cdot \mathbf{r}_I) \mathbf{1} - \mathbf{r}_O \mathbf{r}_I}{r_I^3} \\ \hat{h}^{psO} &= \frac{(\mathbf{r} - \mathbf{r}_I) \times \mathbf{p}}{r_I^3} \\ \hat{l}_O &= (\mathbf{r} - \mathbf{r}_O) \times \mathbf{p}, \end{aligned}$$

donde \mathbf{r}_I es la coordenada del I -ésimo núcleo y \mathbf{r}_O es el punto donde \hat{l}_O es nulo. La convergencia de la expresión para el tensor de protección magnética nuclear depende en gran medida de la convergencia de la matriz que representa al operador del momento angular \hat{l}_O . En este caso \hat{h}^{dia} y \hat{h}^{psO} no dependen tanto del conjunto de bases porque estas están centradas en los núcleos y porque estos operadores dependen de r^{-3} , lo que los hace locales de modo inherente.^[49, 63]

2.2 Método de Orbitales Atómicos con Inclusión de Escala (GIAO).

Los orbitales *London* u Orbitales Atómicos con Inclusión de Escala (GIAO, por sus iniciales en inglés) propuestos por F. London^[64], se definen como,

$$\chi_{\mu}(\mathbf{r}) = \exp\left\{-\frac{i}{2c} [\mathbf{B} \times (\mathbf{R}_{\mu} - \mathbf{R}_o) \cdot \mathbf{r}]\right\} \chi_{\mu}^{(0)}(\mathbf{r}) \quad (2.5)$$

donde $\chi_{\mu}^{(0)}(\mathbf{r})$ denota una función *gaussiana* estándar cuyo centro es \mathbf{R}_{μ} y \mathbf{R}_o es el origen de escala elegido. Así, el orbital GIAO es un orbital atómico transformado de escala. Estos orbitales amplían la base de modo tal que la expansión de los operadores en la expresión para σ_I converge más rápido.^[49, 63.]

Capítulo 3

HELICENOS

Los helicenos son compuestos aromáticos policíclicos en los cuales se unen de manera angular anillos de benceno o de otros compuestos aromáticos, de modo tal que las moléculas que se forman tienen estructura helicoidal. Los anillos aromáticos que forman estas moléculas pueden ser anillos de benceno con o sin sustituyentes, pueden ser heterociclos o pueden incluir estos dos tipos de ciclos. En la Figura 2 se presentan algunos ejemplos de helicenos.^[65-67]

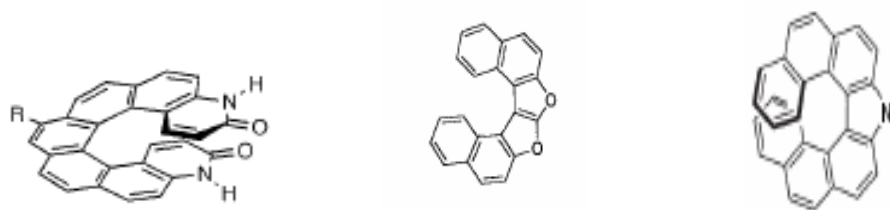


Figura 2. Moléculas de helicenos con heteroátomos y anillos de 5 miembros.

Estas moléculas son quirales porque los enantiómeros no son superponibles. Los enantiómeros se diferencian al designarse *P*- o *M*-, más (+) y menos (-) respectivamente (Figura 3).^[68]

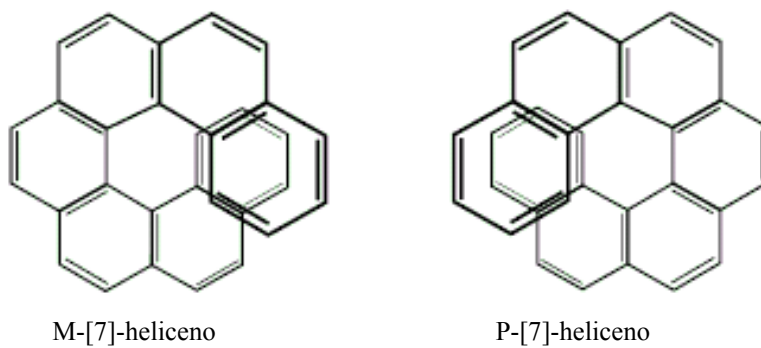


Figura 3. Isómeros del [7]-heliceno.

Tabla 4. Comparación de barreras de activación para la racemización experimentales y semiempíricas (AM1) de helicenos.

Heliceno	Resultados experimentales			AM1 (calor de formación, kcal/mol)		
	ΔG (kcal/mol)	ΔS (cal/molK)	ΔH (kcal/mol)	EB ^a	ET ^b	EB- ET ^c
5	24.1 (293 K)	-4.1	22.9	104.5	127.4	22.9
6	36.2 (300 K)	-4.2	35.0	126.8	158.2	31.4
7	41.7 (300 K)	-3.9	40.5	151.1	185.8	34.7
8	42.4 (300 K)	-4.6	41.0	175.9	210.8	34.9
9	43.5 (300 K)	-6.1	41.7	200.6	234.6	34.0

a) EB: Estado Basal

b) ET: Estado de Transición

c) EB-ET: Diferencia entre el estado de Transición y el Estado Basal

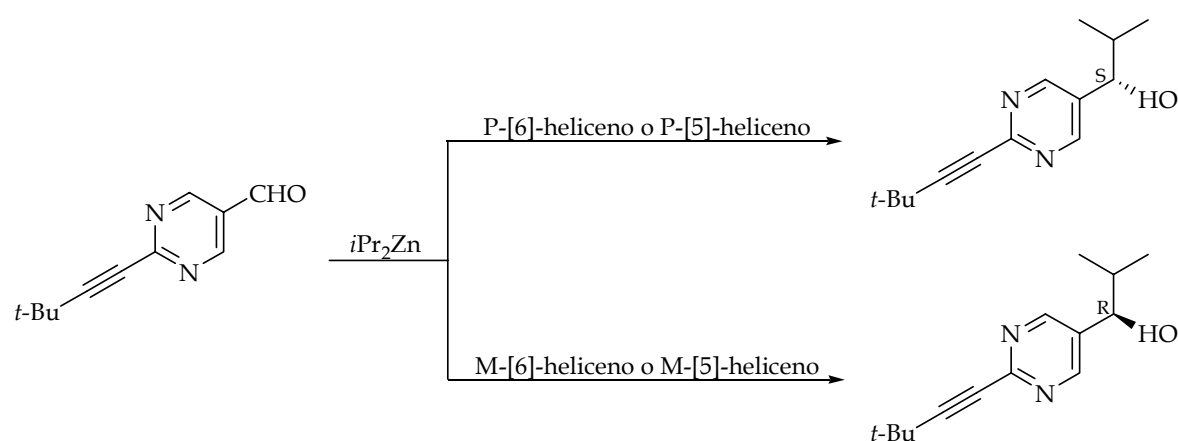
Los helicenos que no están sustituidos tienen simetría C_2 . Los datos de las barreras de racemización de [5-9]-helicenos^[69] muestran que con excepción del nonaheliceno, todos tienen un estado de transición cuya simetría es C_s . En la tabla 4 se muestran los resultados experimentales y de cálculos teóricos a nivel semiempírico para determinar las barreras de activación necesarias para la racemización de los helicenos mencionados. Se puede ver que conforme crecen las moléculas las diferencias entre sus valores de ΔG van disminuyendo. Esto mismo sucede con los valores de ΔH . La energía del estado basal, EB, incrementa en promedio 24.25 kcal/mol por cada anillo de benceno que se agrega a la molécula.

3.1 Propiedades Ópticas y Aplicaciones

La quiralidad de estos compuestos ha motivado su estudio y esto ha permitido encontrar diversas aplicaciones de estas moléculas. Se sabe que al agregar moléculas quirales en un cristal líquido no quiral en mesofase, estas pueden transmitir su quiralidad al todo el sistema.^[70] Existen muchas y diferentes moléculas quirales que pueden inducir diferente nivel de torsión a una fase nemática^C, el cual se caracteriza, normalmente, al definir el Poder de Torsión Helicoidal (HTP por sus iniciales en inglés)

$$\beta_M = 1/Pc_w r \quad (3.1)$$

donde P es el grado de inclinación helicoidal de la fase resultante, c_w es la concentración en peso del dopante quiral y r es la pureza enantiomérica del dopante.^[70, 71] Aprovechando la quiralidad de los helicenos, estos se han empleado para formar superficies quirales. En particular se han empleado los 2 enantiómeros del [7]-heliceno sobre una superficie de Ni(111), encontrándose que se forma una monocapa regular compacta de moléculas orgánicas.^[72] El M-[7]-heliceno se estudió sobre superficies de Cu(111) y Cu(332) y se encontró que las moléculas del M-[7]-heliceno se adsorben con el grupo fenantreno orientado paralelamente a la superficie de Cu(111) y que coexisten 6 orientaciones azimutales, mientras que en la superficie de Cu(332) sólo se encontró una alineación azimutal de las moléculas de heptaheliceno.^[73]



Esquema 8. Helicenos como inductores quirales.

^c Una fase nemática es aquella en la cual la dirección promedio de las moléculas de un cristal líquido es paralela o antiparalela a un eje conocido como eje director.

Los cristales líquidos se componen predominantemente de moléculas con forma de disco o de barra, que pueden presentar una o más fases fluidas diferentes y ordenadas así como el fluido isotrópico. El orden trasnacional se destruye parcial o totalmente pero se retiene un grado considerable de orden orientacional al pasar de la fase cristalina a la fase líquida en una transición mesomórfica. La transición a una fase nemática ocurre cuando se calienta un cristal molecular (un cristal que tiene moléculas reconocibles que se mantienen unidas por fuerzas de van der Waals o por puentes de hidrógeno). Compendio de Terminología Química de la IUPAC, 2ª Edición, 1997.

K. Soai y colaboradores^[74] emplearon al pentaheliceno y hexaheliceno como inductores quirales en la síntesis de un pirimidil propanol a través de la adición enantioselectiva de diisopropilzinc al 2-(2-*ter*-butiletinil)pirimidina-5-carbaldehído. Encontraron que en presencia de *P*-[6]heliceno obtenían (*S*)-5-pirimidil propanol y que al emplear *M*-[6]heliceno se producía (*R*)-5-pirimidil propanol. De la misma manera, al utilizar *P*-[5]heliceno obtuvieron el compuesto (*S*)-5-pirimidil propanol y con el otro enantiómero produjeron (*R*)-5-pirimidil propanol (Esquema 8).

Katz y colaboradores^[75] han realizado diferentes estudios sobre un heliceno funcionalizado (Figura 4) y muestran que las moléculas de un solo enantiómero forman estructuras fibrosas macroscópicas, es decir columnas hexagonales, tanto en solución como en películas delgadas. Además, tienen una gran capacidad de rotar el plano de la luz polarizada; su rotación específica en la línea D del sodio es 1400 °/mm y presenta un dicroísmo circular poco común. Por otra parte, se han estudiado las propiedades ópticas de otras moléculas y los resultados han sido interesantes: el hexaheliceno muestra una rotación específica muy alta, $[\alpha]^{25}_D +3707^\circ$ (CHCl₃).^[76] En este caso el número 25 indica la temperatura a la que se realizó la medición, la letra D indica que es la línea D del sodio, después se encuentran los grados observados y el disolvente que se utilizó.

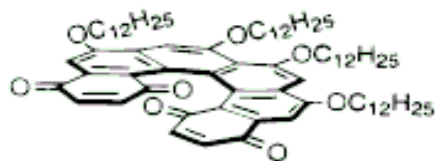


Figura 4. El heliceno funcionalizado.

La determinación de la Actividad Óptica Raman del M- σ -[4]heliceno tanto experimental como teórica muestra concordancia entre los resultados obtenidos.^[77] Este tipo de análisis también se ha llevado a cabo en heterohelicenos, sobre todo en aquellos cuyo heteroátomo es azufre (Figura 5).



Figura 5. Estructura del M-tetrathia-[7]heliceno.

La estructura helicoidal de un sistema se puede variar por medio de diferentes estrategias. Una de ellas es el fotocromismo estereoselectivo (el fotocromismo es la interconversión reversible de una especie química entre dos estados con espectros de absorción diferentes), que puede tener grandes ventajas al ser aplicada en el almacenamiento de datos gracias a sus

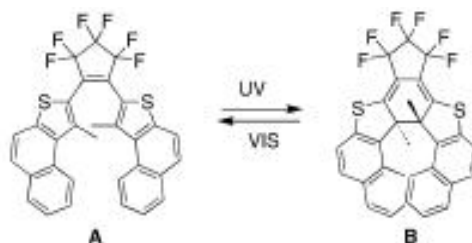


Figura 6. Forma abierta, **A**, y forma cerrada, **B**, del [7]-thiaheliceno fotocromico.

propiedades ópticas y a que se puede tener mayor acceso a las formas fotocromicas por medio de la luz. El primer ejemplo de una molécula helicoidal fue presentado por Branda y colaboradores es un [7]-tiaheliceno basado en una estructura de 1,2-ditienilciclopenteno.^[78] En la estructura **A** de la Figura 6 el impedimento estérico obliga a la molécula a estar en una posición abierta; la **B** es la forma cerrada y es una estructura quiral.

Como los helicenos son moléculas quirales, es posible determinar su espectro de dicroísmo circular. Abbate y colaboradores^[79] obtuvieron los espectros de dicroísmo circular de 3 monoazahelicenos, en los cuales el átomo de nitrógeno se encuentra en las posiciones 4, 5 y 6 (Figura 7), de manera experimental y teórica y los compararon con aquellos del [5]heliceno encontrando una correlación entre estos. Con base en sus resultados^[79] establecen que los azahelicenos se *racemizan* más rápido que el pentaheliceno a temperatura ambiente.

En otros estudios, se obtuvieron los espectros de dicroísmo circular de manera experimental para una serie de tiaheterohelicenos cuyo número de ciclos varía de 7 a 15.^[80] En el aspecto teórico, se investigaron las propiedades ópticas no lineales de 10 derivados de M-tetratía-[7]heliceno, utilizando métodos semi-empíricos.^[81]

Experimentalmente se han determinado las propiedades ópticas no lineales de segundo orden y se han realizado diseños teóricos de este tipo de heterohelicenos que presentan estas propiedades.^[82]

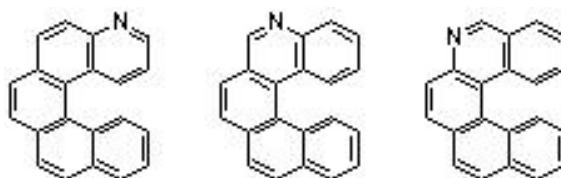


Figura 7. Monoaza[5]helicenos con el átomo de nitrógeno en diferentes posiciones.

Capítulo 4

ANTECEDENTES

Como ya se mencionó, los helicenos están formados por anillos aromáticos; la aromaticidad de los helicenos puede estar relacionada con algunas de las propiedades antes mencionadas, por lo que se requiere saber cuán aromáticos son estos compuestos.

Schulman y Disch^[83] estimaron la aromaticidad en un nivel de teoría de HF/6-31G* y B3LYP/6-31G* y 6-311G**, por medio de las susceptibilidades magnéticas, desplazamientos químicos y reacciones homodesmóticas, y compararon los resultados obtenidos para las moléculas de [n]helicenos y sus isómeros [n]fenacenos (n = 6-10; 16). A través de las reacciones homodesmóticas, los autores mostraron que los fenacenos son más estables que sus isómeros; obtuvieron una diferencia energética de 6.3 kcal/mol por cada anillo que se agrega a la molécula

y esta desigualdad energética favorece a los fenacenos; las energías de ambos grupos de moléculas incrementan su valor linealmente con el número de anillos en la molécula.

Los valores de χ_{iso} incrementan de manera casi constante; sin embargo, los cambios en los valores de χ_{iso} de los helicenos son menores que en los fenacenos. Los resultados que obtienen en los cálculos de las susceptibilidades magnéticas también muestran que los helicenos son menos aromáticos que los fenacenos.

Posteriormente Solà y sus colaboradores^[84] calcularon con un nivel de teoría B3LYP/6-31G* y compararon las aromaticidades de una serie de moléculas de [n]acenos, [n]fenacenos y [n]helicenos, con $n = 1-9$, utilizando el índice NICS, el HOMA y el PDI. Sus resultados muestran que en los acenos los anillos internos son más aromáticos que los externos, en los fenacenos los anillos externos son los más aromáticos y que la aromaticidad local está alternada.^[83, 84] En cuanto a los helicenos, sus resultados muestran que la aromaticidad disminuye un poco en estos con respecto a los fenacenos. Los resultados que obtuvieron para el índice NICS revelan que cuando $n > 5$, los anillos terminales de los helicenos son más aromáticos que los de los fenacenos. Ellos explican que este hecho se debe a una sobreestimación del índice NICS porque existen acoplamientos magnéticos con los anillos que se superponen. Esta situación, por lo tanto, manifiesta una limitación en el uso de este índice en este tipo de moléculas.

JUSTIFICACION

Los helicenos son compuestos helicoidales aromáticos que presentan una actividad óptica poco común y las aplicaciones que tienen o pueden tener estas moléculas son muchas (como inductores quirales, en la formación de superficies quirales, como moléculas accionadoras); por ello es necesario comprender su estructura electrónica. Una forma de estudiar su estructura electrónica es a través de su aromaticidad, ya que esta propiedad está relacionada con la deslocalización de los electrones de los enlaces π carbono-carbono.

Los estudios sobre la aromaticidad de los helicenos contemplan solamente la aromaticidad local en los anillos que forman la estructura de estas moléculas. En los estudios de aromaticidad global de los helicenos a través de reacciones homodesmóticas, obtienen la Energía de Estabilización Aromática a través de la formación de estos compuestos a partir de moléculas helicoidales de menor tamaño. En el presente trabajo diseñamos una reacción homodesmótica general; a partir de esta reacción podemos formar $[n]$ -helicenos, $[n]$ -fenacenos y $[n]$ -acenos utilizando tetravinil etileno (TVE) como molécula de partida en cualquiera de los casos, debido a que los 3 grupos de compuestos son isómeros. Por otra parte, empleamos el índice NICS y el índice de deslocalización para estimar la aromaticidad local en el canal central de los helicenos. Los datos obtenidos nos ayudarán a comprender la estructura electrónica de estas moléculas helicoidales.

HIPOTESIS

Debido que las moléculas de [6]-, [7] y [8]-heliceno están formadas por anillos de benceno unidos, en los que hay deslocalización electrónica, el canal central de estas moléculas es aromático y tiene mayor deslocalización electrónica a medida que aumenta el tamaño de la molécula.

OBJETIVOS

- 1 Determinar cuál es el valor de la Energía de Estabilización Homodesmótica de los helicenos y los fenacenos por medio de una reacción homodesmótica.
- 2 Estimar el valor del NICS y del índice de deslocalización (bajo un esquema semejante al PDI) en el centro de las moléculas de los helicenos de 6, 7 y 8 anillos para definir si esta parte de las moléculas es aromática, lo que puede contribuir a su estabilidad.
- 3 Entender cómo es la estructura electrónica de la región central de los helicenos a través del índice de deslocalización y del índice NICS.

METODOLOGÍA COMPUTACIONAL

La metodología que se utilizó fue la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT). Los cálculos de optimización de geometría y de frecuencias (con las frecuencias obtenidas se evaluaron los valores de la energía en el punto cero, de las correcciones térmicas vibracionales a la entalpía y de la entalpía total) para los helicenos y los fenacenos se realizaron con el programa Jaguar 4.0^[85] con el funcional BPW91, que contiene las correcciones de gradiente de Becke^[86] para el intercambio y de Perdew-Wang^[87] para la correlación, y con la base 6-31G** ya que agrega funciones de polarización tanto a los átomos de carbono como a los de hidrógeno, con lo que describe mejor los enlaces carbono-carbono y carbono-hidrógeno. Está reportado^[88] que el funcional híbrido B3LYP proporciona datos de termoquímica muy aproximados o iguales a los datos experimentales para moléculas orgánicas; sin embargo, también está referido^[89] que el funcional BPW91 proporciona datos aproximados, por lo que en el presente trabajo los datos obtenidos con este funcional pueden compararse con los datos obtenidos con el funcional B3LYP para moléculas de helicenos, fenacenos y acenos.^[83, 84]

Después de obtener la geometría optimizada, se colocó un núcleo “fantasma” en el canal central de las moléculas de los helicenos y para obtener los valores de NICS a través del método GIAO^[49] utilizando el programa Gaussian 03^[90]; posteriormente el resultado que obtenido se multiplicó por -1 de acuerdo con lo establecido por Schleyer^[48] para que el valor indique aromaticidad o antiaromaticidad.

Para obtener los valores de los DI, se calculó la densidad de pares de manera similar a la aproximación de Hartree-Fock; los DI los se obtuvieron con el programa AIMPAC.^[91] AIMPAC es un programa creado por Bader, con el cuál se realizan los cálculos derivados de la Teoría de Átomos en Moléculas para obtener los puntos críticos, trayectorias de enlace e índices de deslocalización entre otros valores descriptores de las moléculas.

PARTE II
TRABAJO DE INVESTIGACIÓN

Capítulo 5

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Estimar la aromaticidad de los helicenos nos ayuda a conocer la estructura electrónica de las moléculas y nos puede dar una idea de su estabilidad; particularmente, la aromaticidad local nos ayuda a saber si en cierta zona de la molécula la densidad electrónica está más deslocalizada.

Los resultados de la aromaticidad global de los helicenos y de los fenacenos se presentan en la Table 5.1.1; en la Tabla 5.1.2 se presentan los valores obtenidos con el índice NICS, los cuales estimamos en el centro de los helicenos (Figura 8), al igual que los índices de deslocalización, que se presentan en las Tablas 5.1.3 – 5.1.5.

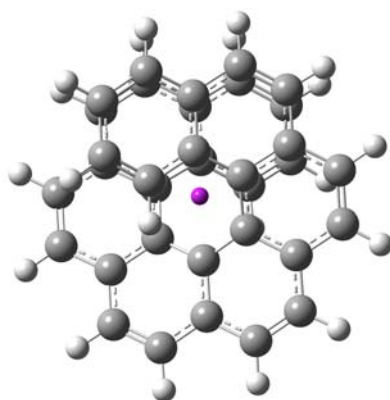
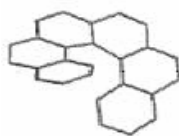
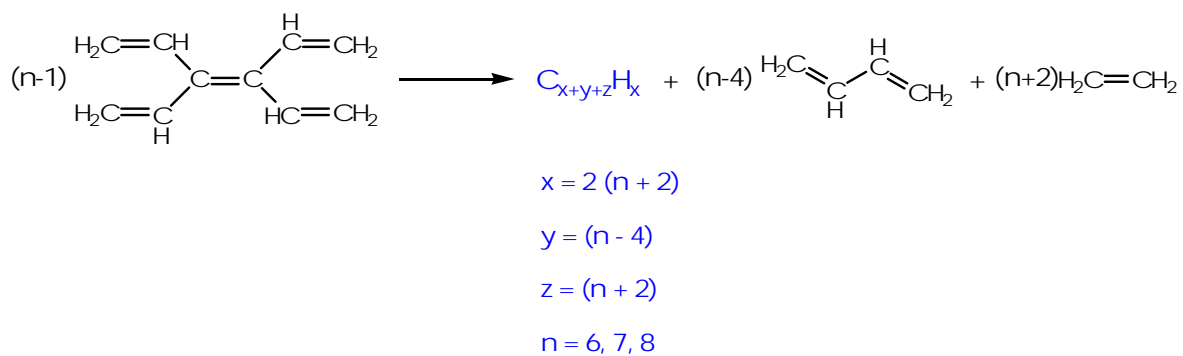


Figura 8. Punto en donde se calculó el NICS del [8]-heliceno.

5.1 Reacción Homodesmótica

Utilizando la reacción homodesmótica general del Esquema 9 determinamos la energía de formación de los 3 helicenos y de los 3 fenacenos; los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 5.1.1.



[6]-heliceno



[7]-heliceno



[8]-heliceno

Esquema 9. Reacción homodesmótica general para la formación de [n]helicenos y [n]fenacenos.

Tabla 5.1.1. Comparación de las Energías de Estabilización Aromáticas de los helicenos y fenacenos.

Molécula	ΔH (kcal/mol)	Molécula	ΔH (kcal/mol)	Diferencia energética entre fenacenos y helicenos (kcal/mol)
[6]heliceno	-153.35	[6]fenaceno	-171.80	-18.44
[7]heliceno	-177.15	[7]fenaceno	-201.26	-24.10
[8]heliceno	-200.76	[8]fenaceno	-231.08	-30.31

Los resultados muestran que la estabilidad de los helicenos aumenta a medida que la molécula crece; su estabilidad aumenta casi 24 kcal/mol por cada anillo. De manera similar, los fenacenos se vuelven más estables aproximadamente 30 kcal/mol por cada anillo que se añade a la molécula. Al comparar estos resultados con los obtenidos para los fenacenos, se observa que los helicenos son menos estables que sus correspondientes isómeros; las diferencias entre las energías de cada uno de los [n]-helicenos y de sus respectivos isómeros (fenacenos) son de -18.44, -24.10 y -30.31 kcal/mol. Esta diferencia en la estabilidad se debe a que en los helicenos hay pérdida de la planaridad, lo que disminuye su carácter aromático. Una característica importante de estas reacciones es que utilizamos la misma molécula para la formación de los helicenos y de los fenacenos y los subproductos son etileno y butadieno. Los datos obtenidos de las reacciones homodesmóticas nos indican que el carácter aromático de los helicenos es mayor conforme aumenta su tamaño; es decir, aumenta la estabilidad que proporciona la deslocalización electrónica cíclica.

5.2 Valores de NICS

Los valores de NICS (Tabla 5.1.2) indican que el centro de los helicenos es antiaromático. En estos resultados podemos ver que la antiaromaticidad incrementa conforme se agregan anillos a la cadena, contrario a la hipótesis planteada. Entre los helicenos 6 y 7 hay una diferencia de cerca de 0.2 y entre los helicenos 7 y 8 la diferencia es de aproximadamente 0.4; por lo que podríamos estimar que la diferencia entre el

heliceno 8 y el heliceno 9 podría ser aproximadamente 0.8 y así sucesivamente, siendo más antiaromática la región central de los helicenos a medida que incrementa el tamaño. La aromaticidad local de los helicenos está reportada por Portella y sus colaboradores,^[84] quienes la calcularon para cada uno de los anillos que conforman las moléculas de [n]helicenos, n = 3-9, y encontraron que los valores de NICS indicaban que los anillos terminales son los más aromáticos y que va disminuyendo al avanzar hacia el centro de la cadena de anillos unidos. En los espectros de RMN de ¹³C las señales que corresponden a los átomos de carbono del hexaheliceno y del heptaheliceno se encuentran desde 125.5 hasta 133.9 ppm y desde 124.4 hasta 132.8 ppm,^[92] respectivamente; estas señales están dentro del intervalo de los compuestos aromáticos. De acuerdo con los datos de esta técnica experimental, todos los átomos de carbono de estas moléculas son aromáticos, ya que estos átomos están formando anillos con esta característica. Sin embargo, con base en estos desplazamientos químicos no podemos concluir a cerca de la aromaticidad local de estos compuestos helicoidales.

Tabla 5.1.2. Valores de NICS en el centro de [n]heliceno, n = 6, 7, 8.

[n]Heliceno	NICS
6	7.28
7	7.45
8	7.84

5.3 Índice de Deslocalización

El índice de deslocalización también lo calculamos en el canal central de los helicenos de 6, 7 y 8 anillos. Calculamos dichos índices de los átomos de carbono que se encuentran en el centro de la cadena y, como si formaran un ciclo de 6 miembros (Figura 9), tomamos los que se relacionaban en posición *para* y obtuvimos un promedio de tales valores, de manera semejante al índice de deslocalización *para* (PDI).

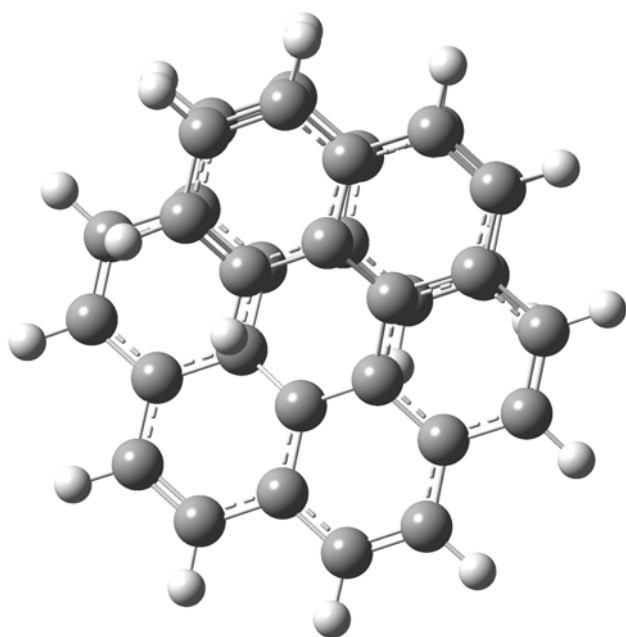


Figura 9. Perspectiva del centro de los helicenos.

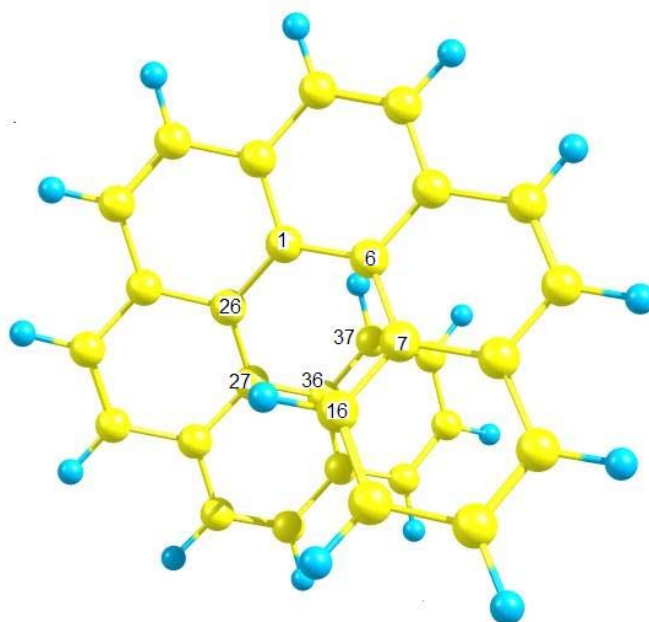


Figura 10. Átomos que conforman el centro del [7]heliceno.

Como ejemplo, la Figura 10 muestra los átomos que se tomaron en cuenta para el análisis del heliceno de 7 anillos. En este caso la relación de dichos átomos que se empleó para obtener el promedio del Índice de Deslocalización fue: C 1 – C 16, C 6 – C 27, C 26 – C 37, C 1 – C 36, C 26 – C 7. Los valores promedio de los Índices de Deslocalización son los siguientes:

Tabla 5.1.3. Valor promedio del índice de deslocalización del [6]heliceno.

Carbonos del [6]heliceno	Índice de Deslocalización
C ₁ – C ₂₄	0.0090
C ₁₄ – C ₂₅	0.0090
C ₁₅ – C ₆	0.0176
C ₁₅ – C ₃₄	0.0175
Promedio del DI = 0.0133	

Tabla 5.1.4. Valor promedio del índice de deslocalización del [7]heliceno.

Carbonos del [7]heliceno	Índice de Deslocalización
$C_6 - C_{27}$	0.0093
$C_7 - C_{26}$	0.0091
$C_{26} - C_{37}$	0.0161
$C_1 - C_{16}$	0.0161
$C_1 - C_{36}$	0.0091
Promedio del DI = 0.0119	

Tabla 5.1.5. Valor promedio del índice de deslocalización del [8]heliceno.

Carbonos del [8]heliceno	Índice de Deslocalización
$C_{15} - C_6$	0.1090
$C_{15} - C_{34}$	0.0232
$C_{24} - C_1$	0.0841
$C_{24} - C_{35}$	0.0328
$C_{25} - C_{14}$	0.0456
$C_{25} - C_{44}$	0.0680
Promedio del DI = 0.0604	

Los valores de los helicenos [6]- y [7]- son muy pequeños, indican que el número de electrones que comparten los átomos de carbono antes mencionados es muy cercano a cero; además, disminuye al pasar de 6 a 7 anillos en la cadena y el [8]-heliceno tiene un

índice de deslocalización promedio mayor que los 2 anteriores, 0.0604; no sigue la tendencia que muestra el heptaheliceno con respecto al hexaheliceno.

Como se mencionó anteriormente, los resultados de nuestro estudio indican antiaromaticidad, por lo tanto calculamos el promedio del índice de deslocalización del ciclooctatetraeno (Figura 11), un compuesto antiaromático conocido. Optamos por este compuesto porque el ciclobutadieno sólo permite relacionar los átomos que están en las aristas opuestas diagonalmente y de esta manera nada más tendríamos 2 valores del índice de deslocalización.

Debido a que es un ciclo de 8 miembros y la molécula no es plana, los átomos de carbono se relacionaron como se muestra en la Tabla 5.1.6. El valor obtenido para los helicenos es menor que el obtenido para el ciclooctatetraeno. Teniendo como referencia el valor del índice de deslocalización del ciclooctatetraeno, 0.0139, podemos establecer que los valores que obtuvimos para los canales centrales de las moléculas helicoidales analizadas son indicativos de antiaromaticidad.

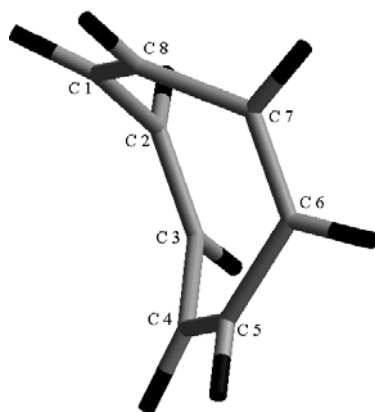


Figura 11. Estructura del ciclooctatetraeno optimizada con el nivel de teoría BPW91/6-31G**.

Tabla 5.1.6. Promedio del índice de deslocalización del ciclooctatetraeno.

El valor obtenido indica antiaromaticidad.

Carbonos relacionados	Índice de Deslocalización
$C_1 - C_5$	0.0139
$C_2 - C_6$	0.0140
$C_3 - C_7$	0.0139
$C_4 - C_8$	0.0140
Promedio del DI = 0.01395	

Con base en los datos obtenidos en las reacciones homodesmóticas, podríamos especular que la aromaticidad local de los helicenos va a aumentar con el tamaño de la molécula; sin embargo, tanto los datos de NICS como los del índice de deslocalización promedio indican lo contrario: el canal central de los helicenos es antiaromático y se vuelve más antiaromático conforme crece la molécula.

Los átomos de carbono que forman la parte central de los helicenos se muestran en la Figura 12; los resultados de los índices de deslocalización para estos átomos se presentan

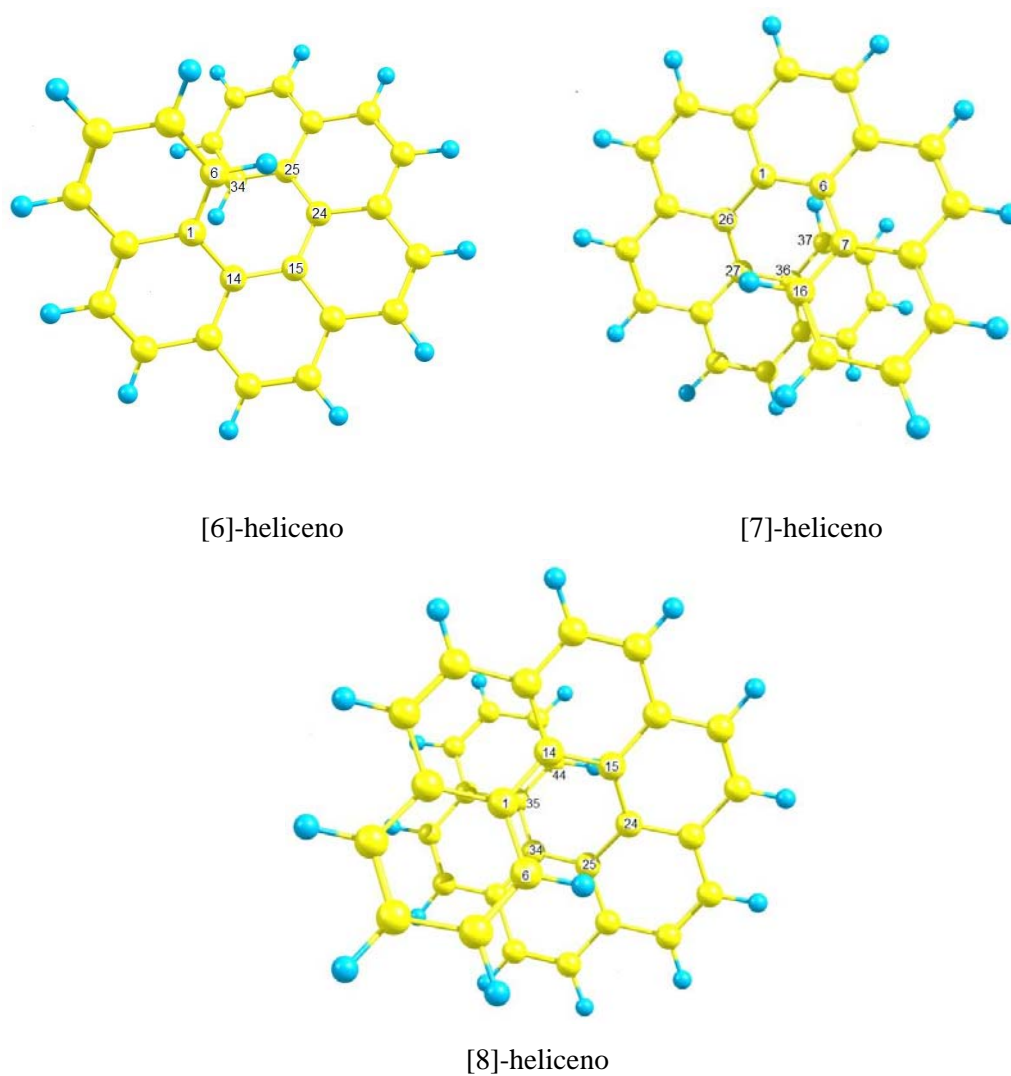


Figura 12. Átomos numerados de la parte central de los helicenos de 6, 7 y 8 ciclos estudiados.

en las siguientes tablas:

Tabla 5.1.7. Índices de deslocalización de los carbonos centrales del [6]heliceno.

Carbonos del [6]heliceno	Índice de Deslocalización (DI)
$C_1 - C_{15}$	0.0445
$C_{15} - C_{25}$	0.0452
$C_{14} - C_6$	0.0503
$C_{14} - C_{24}$	0.0439
$C_{24} - C_{34}$	0.0504
$C_6 - C_{34}$	0.0233

Tabla 5.1.8. Índices de deslocalización de los carbonos centrales del [7]heliceno.

Carbonos del [7]heliceno	Índice de Deslocalización (DI)
$C_1 - C_7$	0.0432
$C_1 - C_{27}$	0.0441
$C_6 - C_{16}$	0.0496
$C_6 - C_{26}$	0.0435
$C_{26} - C_{36}$	0.0440
$C_{27} - C_{37}$	0.0504

Tabla 5.1.9. Índices de deslocalización de los carbonos centrales del [8]heliceno.

Carbonos del [8]heliceno	Índice de Deslocalización
$C_1 - C_{15}$	0.1613
$C_{15} - C_{25}$	0.0946
$C_{25} - C_{35}$	0.1101
$C_{14} - C_6$	0.1299
$C_{14} - C_{24}$	0.1849
$C_{34} - C_{24}$	0.0799
$C_{34} - C_{44}$	0.0855

Los resultados son mayores que los promedios mostrados en las Tablas 5.1.3 – 5.1.5; sin embargo, son menores que el valor de PDI para el ciclo con menor carácter aromático del [9]-heliceno, que es de 0.0569;^[84] esto significa que en el hexaheliceno y en el heptaheliceno los electrones de los enlaces centrales están más localizados. En el caso del [6]-heliceno, el análisis de la Teoría de Átomos en Moléculas que se realizó, muestra un punto crítico de enlace entre los átomos de carbono 6 y 34. Los valores del índice de deslocalización del [8]-heliceno son mayores que los de los helicenos de 6 y 7 ciclos; es decir, que los electrones de los enlaces π C – C del canal central están deslocalizados en ese compuesto (Figura 13).

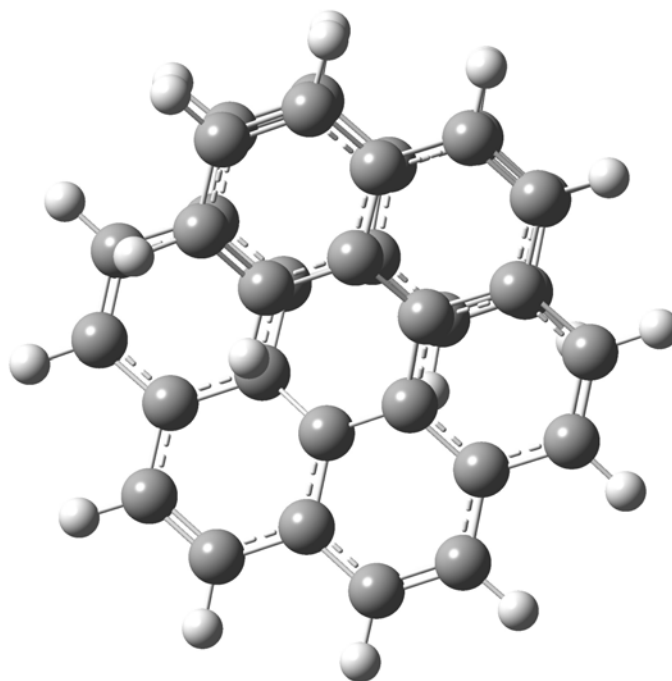


Figura 13. Deslocalización electrónica en los enlaces del canal central de la estructura optimizada del [8]-heliceno.

Los datos de las reacciones homodesmóticas indican que el carácter aromático (global) de los helicenos aumenta a conforme aumenta el tamaño de la molécula; es decir que se incrementa su estabilidad gracias a la deslocalización electrónica. Sin embargo, las estimaciones locales de aromaticidad indican que el canal central de dichas moléculas helicoidales es antiaromático y que esta característica incrementa al pasar del [6]-heliceno al [8]-heliceno, lo que se refleja en los valores de NICS y en parte en los valores promedio del índice de deslocalización. Con todo, la deslocalización electrónica en el octaheliceno es mayor que en las moléculas de 6 y 7 ciclos, lo que concuerda con los resultados de la estimación de la energía de resonancia a través de las reacciones homodesmóticas.

CONCLUSIONES

Los helicenos son moléculas aromáticas empero su carácter aromático disminuye cuando se comparan con los fenacenos (sus isómeros angulares) debido a la pérdida de la planaridad en los helicenos. Esto se manifiesta a través de los valores de la Energía de Estabilización Aromática que obtuvimos de las reacciones homodesmóticas y concuerda con los datos reportados por Schulman y Disch.^[83]

De acuerdo con los resultados de NICS, la región central de los helicenos es antiaromática y se vuelve más antiaromática a medida que crece la cadena. Los resultados de los promedios del índice de deslocalización en el centro de las moléculas, calculados de modo semejante al PDI, concuerdan con los resultados del índice NICS; es decir, denotan antiraromaticidad. El valor de referencia de antiaromaticidad para el promedio del índice de deslocalización fue el correspondiente al ciclooctatetraeno; el valor obtenido para esta molécula indica que la cantidad de electrones que comparten los átomos relacionados de la manera presentada es casi nula, por lo que hay concordancia entre los valores de DI de los helicenos con los del ciclooctatetraeno y con los valores de NICS.

Debido a que los anillos más externos de las cadenas helicoidales presentan mayor deslocalización electrónica,^[84] los electrones de los dobles enlaces de los anillos que se encuentran en la mitad de las cadenas están más localizados. Es este hecho lo que ocasiona que el centro de los helicenos sea antiaromático.

En el caso del [8]-heliceno los resultados obtenidos indican que la deslocalización electrónica es mayor en los enlaces de la parte central de la espiral, por lo que es recomendable analizar moléculas helicoidales de mayor tamaño para obtener más información de su estructura electrónica y compararla con la ya obtenida.

ANEXO

04-Sep-2007

Dear Dr. Salcedo:

It is a pleasure to accept your manuscript entitled "Homodesmotic reactions in helicene and phenacene molecules." in its current form for publication in Molecular Simulation. The comments of the reviewer who reviewed your manuscript are included at the foot of this letter. These comments include some suggestions that could be addressed at the proof stage.

If the file that you have submitted to the journal is a pdf file, please now send the original source files eg Word document or LaTeX files to tom.morris@tandf.co.uk. Thank you in advance for your cooperation in this matter.

Thank you for your fine contribution. On behalf of the Editors of Molecular Simulation, we look forward to your continued contributions to the Journal.

Sincerely,
Dr. Robert Rudd
Regional Editor, Molecular Simulation
robert.rudd@llnl.gov

Reviewer's Comments to Author:

Referee: 1

Comments to the Author

The authors have followed most points raised in my review, and I found the manuscript ready for acceptance. However, the following minor points could be addressed to further improve the manuscript:

- On the text added to the manuscript labels of references are not superindexed (see for instance 15, 17 in page 3)
- The text added sometimes uses non Standard English expressions which should be corrected. For instance in page 4 "...the calculations were Gaussian03 at 6-31+G** level" is rather confusing. Something like "...the calculations were carried out with Gaussian03 at the XXX/6-31+G** level" would be more clear. XXX stands for the method used.
- page 9, the first paragraph does not have the correct space between lines.
- In the reference 26, Sola is written with two different accents, I guess only one is the correct one.
- The very last reference to JCP is cited a non-standard way. All the references from AIP journals are cited with the first page only. Thus it should read like this:
Matito, E., Duran, M. & Sola M., J. Chem. Phys., (2005), 122, 014109

REFERENCIAS

1. D. Beljonne, Z. Shuai, J.L. Brédas, M. Kauranen, T. Verbiest, A. Persoons, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 1301-1304.
2. J. Meisenheimer, K. White, *Chemische Berichte*, **1903**, *36*, 4153.
3. R.H. Janke, G. Haufe, E.-U. Wüthwein, J.H. Borkent, *Journal of the American Chemical Society*, **1996**, *118*, 6031-6035.
4. **a)** R.S. Cahn, C.K. Ingold, V. Prelog, *Angewandte Chimie International Edition*, **1966**, *5*, 385; **b)** R.S. Cahn, C.K. Ingold, V. Prelog, *Experientia*, **1956**, *12*, 81.
5. J. Meisenheimer, K. White, *Chemische Berichte*, **1903**, *36*, 4153.
6. J.W. Cook, *Journal of Chemical Society*, **1933**.
7. M.S. Newman, D. Lednicer, *Journal of the American Chemical Society*, **1956**, *78*, 4765.
8. **a)** M. Flammang-Barbieux, J. Nasielski, R.H. Martin, *Tetrahedron Letters*, **1967**, 743; **b)** W.H. Laarhoven, W.J. Prinsen, *Topics in Current Chemistry*, **1984**, *125*, 63; **c)** F.B. Mallory, C.W. Mallory, *Organic Reactions*, Wiley: New York, 1984, Vol. 30, p. 1; **d)** K.P. Meurer, F. Vögtle, *Topics in Current Chemistry*, **1985**, *127*, 1; **e)** H. Wynberg, *Accounts of Chemical Research*, **1971**, *4*, 65; **f)** F. Vögtle, *Fascinating Molecules in Organic Chemistry*, Wiley & Sons: New York, 1992, p.156; **g)** J. Larsen, K. Bechgaard, *Acta Chemica Scandinavica*, **1996**, *50*, 77.
9. **a)** C. Schmuck, *Angewandte Chimie International Edition*, **2003**, *42*, 2448-2452; **b)** A. Urbano, *Angewandte Chimie International Edition*, **2003**, *42*, 3986-3989.
10. T.J. Katz, L. Liu, N.D. Willmore, J.M. Fox, A.L. Rheingold, S. Shi, C. Nuckolls, B.H. Rickman, *Journal of the American Chemical Society*, **1997**, *119*, 10054-10063.
11. **a)** C. Nuckolls, T.J. Katz, G. Katz, P.J. Collings, L. Castellanos, *Journal of the American Chemical Society*, **1999**, *121*, 78-79; **b)** C. Nuckolls, T.J. Katz, L. Castellanos, *Journal of the American Chemical Society*, **1996**, *118*, 3767.
12. **a)** M.C. Carreño, R. Hernández-Sánchez, J. Mahugo, A. Urbano, *Journal of Organic Chemistry*, **1999**, *64*, 1387; **b)** M.C. Carreño, S. García-Cerrada, A. Urbano, *Journal of the American Chemical Society*, **2001**, *123*, 7929-7930.

13. S. Maiorana, A. Papagni, E. Licandro, R. Annunziata, P. Paravidino, D. Perdicchia, C. Giannini, M. Bencini, K. Clays, A. Persoons, *Tetrahedron*, **2003**, *59*, 6481-6488.
14. K. Nakano, Y. Hidehira, K. Takahashi, T. Hiyama, K. Nozaki, *Angewandte Chemie International Edition*, **2005**, *44*, 7136-7138.
15. B.W. Laursen, F.C. Krebs, *Angewandte Chemie International Edition*, **2000**, *39*, 3432-3434.
16. C. Herse, D. Bas, F.C. Krebs, T. Bürgi, J. Weber, T. Wesolowski, B.W. Laursen, J. Lacour, *Angewandte Chemie International Edition*, **2003**, *42*, 3162-3166.
17. B. Laleu, P. Mobian, C. Herse, B.W. Laursen, G. Hopfgartner, G. Bernardinelli, J. Lacour, *Angewandte Chemie International Edition*, **2005**, *44*, 1879-1883.
18. M. Miyasaka, A. Rajca, M. Pink, S. Rajca, *Journal of the American Chemical Society*, **2005**, *127*, 13806-13807. (Ver referencias incluídas).
19. T.J. Wigglesworth, D. Sud, T.B. Norsten, V.S. Lekhi, N.R. Branda, *Journal of the American Chemical Society*, **2005**, *127*, 7272-7273.
20. a) Minkin, V.I.; Glukhovtsev, M.N.; Simkin, B.Ya. *Aromaticity and Antiaromaticity*, John Wiley & Sons, Nueva York, 1994, Capítulo 2; b) F. Sondheimer, *Pure and Applied Chemistry*, **1964**, *7*, 363; c) G.A. Jeffrey, J.R. Ruble, R.K. McMullan, J.A. Pople, *Proceedings of the Royal Society of London, Series A*, **1987**, *414*, 47-57; H.-B. Bürgi, S.C. Capelli, A.E. Goeta, J.A.K. Howard, M.A. Spackman, D.S. Yufit, *Chemistry-A European Journal*, **2002**, *8*, 3512-3521.
21. Wade, L.G.Jr. *Organic Chemistry*, 5^a edición, Prentice Hall, Estados Unidos de Norteamérica, 2003, Capítulo 17.
22. H. Kollmar, *Journal of the American Chemical Society*, **1979**, *101*, 4832.
23. S.S. Shaik, P.C. Hiiberty, J.M. Lefour, G. Ohanessian, *Journal of the American Chemical Society*, **1987**, *109*, 363.
24. S.S. Shaik, P.C. Hiiberty, G. Ohanessian, J.M. Lefour, *Journal of Physical Chemistry*, **1988**, *92*, 5086.
25. P. J. Garrat, *Aromaticity*, John Wiley & Sons, Estados Unidos de Norteamérica, 1986, Capítulo 1; T.A. Albright, J.K. Burdett, M.-H. Whangbo, *Orbital Interactions in Chemistry*, John Wiley & Sons, Estados Unidos de Norteamérica, 1985, Capítulo 12.

26. P. George, M. Trachtman, A.M. Brett, C.W. Bock, *Theoretica Chimica Acta*, **1975**, 38, 121-129.
27. P. George, M. Trachtman, A.M. Brett, C.W. Bock, *Journal of the Chemical Society Perkin II*, **1976**, 1222.
28. **a)** P. George, M. Trachtman, A.M. Brett, C.W. Bock, *Journal of the Chemical Society Perkin II*, **1977**, 1036; **b)** P. George, C.W. Bock, M. Trachtman, *Tetrahedron Letters*, **1985**, 26, 5667; **c)** R. Janoschek, *Journal of Molecular Structure (THEOCHEM)*, **1991**, 229, 197; **d)** R.C. Haddon, *Pure and Applied Chemistry*, **1982**, 54, 1129; **e)** C.W. Bock, P. George, M. Trachtman, *Journal of Physical Chemistry*, **1984**, 88, 289; **f)** R.C. Haddon, K. Raghavachari, *Journal of the American Chemical Society*, **1985**, 88, 289; **g)** K.K. Baldrige, M.S. Gordon, *Journal of the American Chemical Society*, **1988**, 110, 4204; **h)** R.C. Haddon, *Pure and Applied Chemistry*, **1986**, 58, 129.
29. F.H. Allen, O. Kennard, D.G. Watson, L. Brammer, A.G. Orpen, R. Taylor, *Journal of the Chemical Society Perkin Transactions 2*, **1987**, S1.
30. W.T. Borden, E.R. Davidson, P. Hart, *Journal of the American Chemical Society*, **1978**, 100, 388.
31. **a)** J. Kruszewski, T.M. Krygowski, *Tetrahedron Letters*, **1972**, 3839-3842; **b)** T.M. Krygowski, M. Cyrański, A. Ciesielski, B. Świrska, P. Leszczyński, *Journal of Chemical Information and Computer Science*, **1996**, 36, 1135-1141.
32. **a)** T.M. Krygowski, *Journal of Chemical Information and Computer Science*, **1993**, 33, 70-78; **b)** T.M. Krygowski, M. Cyrański, *Tetrahedron*, **1996**, 52, 10255-10264.
33. J.E. Rice, T.J. Lee, R.B. Remington, W.D. Allen, D.A. Clabo, H.F. Schaefer, *Journal of the American Chemical Society*, **1987**, 109, 2902.
34. T.J. Lee, W.D. Rice, W.D. Allen, R.B. Remington, H.F. Schaefer, *Chemical Physics*, **1988**, 123, 1.
35. T.J. Lee, W.D. Rice, R.B. Remington, H.F. Schaefer, *Chemical Physics Letters*, **1988**, 150, 63.
36. F. Pietra, *Accounts of Chemical Research*, **1979**, 12, 132.
37. J.I. Aihara, T. Horikawa, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **1983**, 56, 1853.

38. L. Salem, *The Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems*, Benjamin, Nueva York, 1966.
39. A.K. Burnham, J. Lee, T.G. Schalz, W.H. Flygare, *Journal of the American Chemical Society*, **1977**, *99*, 1836.
40. W.H. Flygare, *Chemical Reviews*, **1974**, *74*, 653.
41. J.A. Pople, *Journal of Chemical Physics*, **1964**, *41*, 2559.
42. H.J. Dauben, J.D. Wilson, J.L. Latty, *Journal of the American Chemical Society*, **1969**, *91*, 1991.
43. J. Hoarau, O. Chalvet, R. Daudel, S. Diner, J.P. Malrieu, *Localization and Delocalization in Quantum Chemistry*, Vol.1, Reidel, Dordrecht, 1975.
44. H.J. Dauben, J.D. Wilson, J.L. Latty, *Journal of the American Chemical Society*, **1968**, *90*, 811.
45. H.F. Hameka, *Journal of Chemical Physics*, **1961**, *34*, 1996.
46. A.H. Stollenwerk, B. Kanellakopulos, H. Vogler, A. Juric, N. Trinajstić, *Journal of Molecular Structure (THEOCHEM)*, **1983**, *102*, 377.
47. A.F. Pozharskii, *Khim.Geterotsikl.Soed.*, **1985**, 867.
48. a) P.v.R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N.J.R.v.E., Hommes, *Journal of the American Chemical Society*, **1996**, *118*, 6317; b) P.v.R. Schleyer, *Chemical Reviews*, **2001**, *101*, 1115-1117.
49. JOSÉLIUS, Jonas. "Theoretical investigation of magnetically induced currents in closed shell molecules". Director: Dage Sundholm. Universidad de Helsinki, Departamento de Química, 2004.
50. M. Bühl, *Chemistry-A European Journal*, **1998**, *4*, 734.
51. S. Klod, E. Kleinpeter, *Journal of the Chemical Society Perkin Transactions 2*, **2001**, 1893-1998.
52. S. Klod, E. Kleinpeter, *Journal of the Chemical Society Perkin Transactions 2*, **2002**, 1506-1509.
53. G. Merino, T. Heine, G. Seifert, *Chemistry-A European Journal*, **2004**, *10*, 4367.
54. H. Fallah-Bahger-Shaidaei, C.S. Wannere, C. Corminboeuf, R. Puchta, P.v.R. Schleyer, *Organic Letters*, **2006**, *8*, 863-866.

55. Z. Chen, C.S. Wannere, C. Corminboeuf, R. Puchta, P.v.R. Schleyer, *Chemical Reviews*, **2005**, *105*, 3842.
56. E. Matito, M. Duran, M. Solà, *Journal of Chemical Physics*, **2005**, *122*, 01409.
57. T.M. Krygowski, M.K. Cyrański, Z. Czarnoki, G. Häfelinger, A.R. Katritzky, *Tetrahedron*, **2000**, *56*, 1783.
58. M.V. Zhigalko, O.V. Shishkin, L. Gorb, J. Leszczynski, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, **2004**, *693*, 153.
59. R.F.W. Bader, *Atoms in Molecules: A quantum Theory*, Clarendon: Oxford, Reino Unido, 1990.
60. J. Poater, X. Fradera, M. Duran, M. Solà, *Chemistry-A European Journal*, **2003**, *9*, 400;
J. Poater, X. Fradera, M. Duran, M. Solà, *Chemistry-A European Journal*, **2003**, *9*, 1113.
61. X. Fradera, M.A. Austen, R.F.W. Bader, *Journal of Physical Chemistry A*, **1999**, *103*, 304-314.
62. J. Poater, M. Duran, M. Solà, B. Silvi, *Chemical Reviews*, **2005**, *105*, 3911-3947.
63. D.W. Davies, *The Theory of the Electric and Magnetic Properties of Molecules*, John Wiley & Sons, Londres, 1967.
64. F. London, *Le Radium, Journal de Physique*, **1937**, *8*, 397.
65. E. Murguly, R. McDonald, N.R. Branda, *Organic Letters*, **2000**, *2*, 3169-3172.
66. J. Eskildsen, F.C. Krebs, A. Faldt, P. Sommer-Larsen, K. Bechgaard, *Journal of Organic Chemistry*, **2001**, *66*, 200-205.
67. K. Nakano, Y. Hidehira, K. Takahashi, T. Hiyama, K. Nozaki, *Angewandte Chemie International Edition*, **2005**, *44*, 7136-7138.
68. a) R.S. Cahn, C.K. Ingold, V. Prelog, *Angewandte Chemie International Edition*, **1966**, *5*, 385; b) R.S. Cahn, C.K. Ingold, V. Prelog, *Experientia*, **1956**, *12*, 81.
69. R.H. Janke, G. Haufe, E.-U. Wüthwein, J.H. Borkent, *Journal of the American Chemical Society*, **1996**, *118*, 6031-6035.
70. M.P. Neal, M. Solymosi, M.R. Wilson, D.J. Earl, *Journal of Chemical Physics*, **2003**, *119*, 3567-3573.
71. D.J. Earl, M.R. Wilson, *Journal of Chemical Physics*, **2003**, *119*, 10280-10288.

72. K.-H. Ernst, M. Böringer, C.F. McFadden, P. Hug, U. Müller, U. Ellerbeck, *Nanotechnology*, **1999**, *10*, 355-361.
73. R. Fasel, A. Cossy, K.-H. Ernst, F. Baumberger, T. Greber, J. Osterwalder, *Journal of Chemical Physics*, **2001**, *115*, 1020-1027.
74. I. Sato, R. Yamashima, K. Kadowaki, J. Yamamoto, T. Shibata, K. Saoi, *Angewandte Chemie International Edition*, **2001**, *40*, 1096-1098.
75. **a)** A.J. Lovinger, C. Nuckolls, T.J. Katz, *Journal of the American Chemical Society*, **1998**, *120*, 264-268; **b)** C. Nuckolls, T.J. Katz, T. Verbiest, S.V. Elshocht, H.-G. Kuball, S. Kiesewalter, A.J. Lovinger, A. Persoons, *Journal of the American Chemical Society*, **1998**, *120*, 8656-8660.
76. M.B. Groen, H. Schadenberg, H. Wynberg, *Journal of Organic Chemistry*, **1971**, *36*, 2797-2809.
77. W. Hug, G. Zuber, A. de Meijere, A.F. Khlebnikov, H.-J. Hansen, *Helvetica Chimica Acta*, **2001**, *84*, 1-21.
78. T.J. Wigglesworth, D. Sud, T.B. Norsten, V.S. Lekhi, N.R. Branda, *Journal of the American Chemical Society*, **2005**, *127*, 7272-7273.
79. F. Lebon, G. Longhi, F. Ganghemi, S. Abbate, J. Priess, M. Juza, C. Bazzini, T. Caronna, A. Mele, *Journal of Physical Chemistry A*, **2004**, *108*, 11752-11761.
80. K. Yamada, H. Tanaka, H. Nakagawa, S. Ogashiwa, H. Kawazura, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **1982**, *55*, 500-503.
81. C.A. Daul, I. Ciofini, V. Weber, *International Journal of Quantum Chemistry*, **2003**, *91*, 297-302.
82. **a)** K. Clays, K. Wostyn, A. Persoons, S. Maiorana, A. Papagni, C.A Daul, V. Weber, *Chemical Physics Letters*, **2003**, *372*, 438-442; **b)** B. Champagne, J.-M. André, E. Botek, E. Licandro, S. Maiorana, A. Bossi, K. Clays, A. Persoons, *ChemPhysChem*, **2004**, *5*, 1438-1442.
83. J.M. Schulman, R.L. Disch, *Journal of Physical Chemistry A*, **1999**, *103*, 6669-6672.
84. G. Portella, J. Poater, J.M. Bofill, P. Alemany, M. Solà, *Journal of Organic Chemistry*, **2005**, *70*, 2509-2521.
85. Jaguar 4.0; Schrödinger, Inc.; Portland, OR, 1991-2000.

86. A.D. Becke, *Physical Review A*, **1988**, 38, 3098.
87. J. P. Perdew, Y. Wang, *Physical Review B*, **1992**, 45, 13244.
88. a) B.G. Johnson, P.M.W. Gill, J. A. Pople, *Journal of Chemical Physics*, **1993**, 98, 5613-5626; b) I. García-Cruz, J.M. Martínez-Magadán, J.M. Bofill, F. Illas, *Journal of Physical Chemistry A*, **2004**, 108, 5111-5116.
89. a) J.C. Sancho-García, J. Pérez-Jiménez, *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, **2002**, 35, 3689-3699; b) B. Champagne, E.A. Perpète, S.J.A.v.Gisbergen, E.-J. Baerends, J.G. Snijders, C. Soubra-Ghaoui, *Journal of Chemical Physics*, **1998**, 109, 10489-10498.
90. Gaussian 03, Revision D.02,
M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria,
M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven,
K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi,
V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega,
G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota,
R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao,
H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross,
V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann,
O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski,
P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg,
V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain,
O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari,
J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford,
J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz,
I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham,
C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill,
B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc.,
Wallingford CT, 2004.

91. F.W. Biegler-König, R.F.W. Bader, T.-H. Tang, *Journal of Computational Chemistry*, **1982**, *3*, 317.
92. S.K. Collins, A. Grandbois, M.P. Vachon, J. Côté, *Angewandte Chimie International Edition*, **2006**, *45*, 2923-2926.