

Reg. 23185

UNIVERSIDAD DE BARCELONA

LA APROXIMACION TOPOLOGICA

EN EL CALCULO DE ORBITALES

MOLECULARES LOCALIZADOS.

Memoria presentada para  
optar al Grado de Doctor  
en Química por el Licen-  
ciado Juan Carlos Paniagua  
Valle



Barcelona, Octubre de 1983

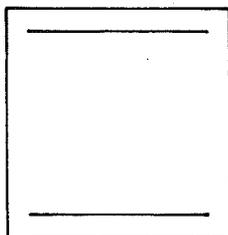
BIBLIOTECA DE LA UNIVERSITAT DE BARCELONA



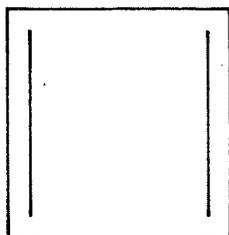
0700280126

Utilizando la matriz de localización externa (II-89) asociada a las estructuras de Kekulé (iii) y (iv) (figura II.6) se obtienen, en cualquier caso, los orbitales localizados (ii) (figura II.5).

Por otra parte, localizando uno de los HOMO's localizados con el orbital canónico restante del ciclobutadieno se obtiene (figura II.7) un par de orbitales equivalentes tricéntricos (v) o bicéntricos (vi) dependiendo de que  $k$  sea  $< 1/2$  ó  $> 1/2$  (los coeficientes negativos que aparecen en el primer caso son necesarios para mantener la ortogonalidad entre los dos orbitales). Estas estructuras pueden considerarse como los orbitales localizados del sistema de capas cerradas obtenido cuando se rompe la degeneración de los HOMO's mediante una ligera distorsión de la geometría  $D_{4h}$  del ciclobutadieno para dar una estructura romboidal (v) o rectangular (vi) de simetría  $D_{2h}$ .



(iv)



(iii)

Figura II.6. Estructuras de Kekulé del ciclobutadieno.

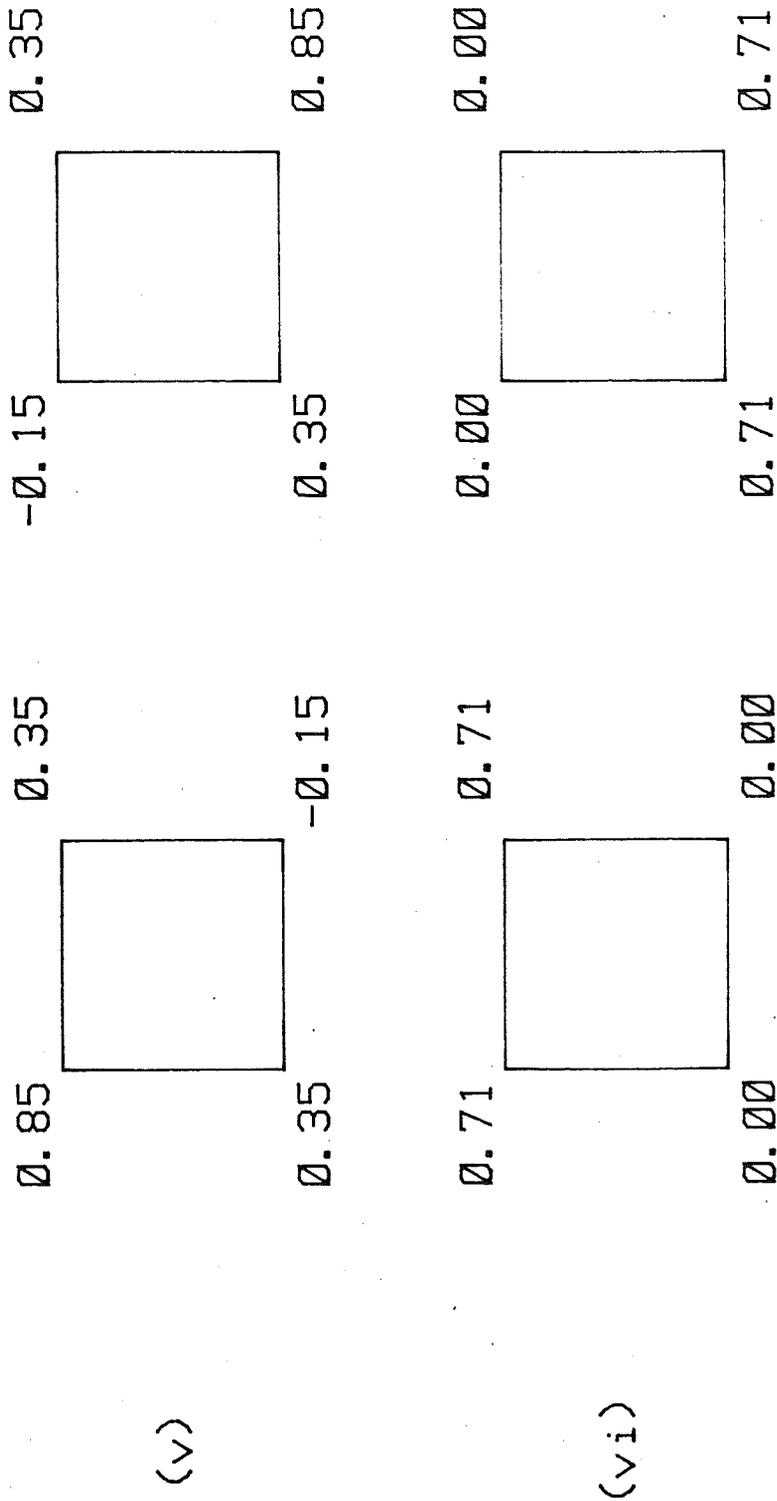


Figura II.7. Orbitales localizados topológicos de un ciclobutadieno distorsiona- do romboidal (v) y rectangular (vi).

Del ejemplo anterior podría concluirse que el resultado de la localización es fuertemente dependiente de la forma en que se defina la matriz  $L$  y, en particular, del valor asignado al parámetro  $k$  de la ec. (II-81). Sin embargo, el ejemplo que hemos tomado es un caso altamente peculiar por cuanto la divergencia de resultados aparece anormalmente exagerada; de hecho, veremos en la sección III.1 que, en la mayor parte de los casos, los orbitales localizados son muy poco sensibles a las variaciones en el parámetro  $k$ .

Aunque el interés de desarrollar un procedimiento topológico de localización se manifiesta principalmente en relación con el estudio de sistemas  $\Pi$  y, por ello, hemos restringido a éstos la discusión llevada a cabo en la presente sección, es fácil comprobar que el método propuesto puede extenderse al caso general de localización de orbitales cualesquiera sin más que restituir la distinción entre el índice de un orbital atómico ( $r$ ) y el del átomo correspondiente ( $R$ ) y substituir la definición (II-81) de la matriz de localización por

$$L_{rs} = \delta_{RS} + k T_{RS} .$$

Las integrales sobre la base molecular (II-50) serán ahora

$$[\psi_i^* \psi_j | \psi_k^* \psi_l] = \sum_{R,S} (\delta_{RS} + k T_{RS}) \sum_{r \in R} C_{ri}^* C_{rj} \sum_{s \in S} C_{sk}^* C_{sl} ,$$

expresión que, para  $k=0$ , se reduce a la definición de dichas integrales en el método de Perkins y Stewart modificado (II-72), como habíamos anticipado.

### III. APLICACIONES Y RESULTADOS

Aunque el campo de aplicación de los métodos de localización propuestos en la parte II de este trabajo es prácticamente ilimitado, hemos hecho una selección de objetivos prioritarios atendiendo, principalmente, a dos criterios:

- en primer lugar, la evaluación de la calidad de los métodos de localización topológicos mediante la comparación con los resultados disponibles de cálculos realizados con otros procedimientos;
- en segundo lugar, el estudio de problemas no abordados con anterioridad y, en especial, de aquéllos para los cuales el procedimiento topológico es el más adecuado para llevar a cabo la localización, debido a que un refinamiento del cálculo más allá de la aproximación topológica supondría una complicación innecesaria que oscurecería la interpretación de los resultados. Este estudio se ha restringido a los orbitales  $\Pi$  de sistemas conjugados, cuya mayor complejidad y variabilidad en relación a los orbitales localizados  $\sigma$  los hace más ricos en información relativa a características particulares de cada molécula, como son la aromaticidad local, la importancia relativa de las estructuras de Kekulé o la posible conexión con la actividad cancerígena en determinadas familias de compuestos.

En adelante nos referiremos a sistemas  $\Pi$  siempre que no se especifique lo contrario.

### III.1. Calidad del procedimiento topológico de localización.

Dado que los únicos estudios extensos de localización de orbitales  $\Pi$  se han realizado sobre hidrocarburos policíclicos aromáticos (34, 35, 37) hemos escogido esta familia de compuestos como referencia para comparar los resultados del método de localización topológico con los de los métodos más sofisticados utilizados en aquellos trabajos.

La primera cuestión a analizar es la dependencia de la forma de los orbitales localizados obtenidos mediante el método topológico, a los que en adelante nos referiremos como orbitales localizados "topológicos" (TLO's), respecto del valor asignado al parámetro  $k$  de la matriz de localización topológica (II-81). En los veintidós hidrocarburos estudiados (figura III.1) se han calculado los TLO's para las matrices de localización  $L=1$ ,  $L = 1 + T$  y  $L = T$  correspondientes a los valores 0, 1 e  $\infty$  del parámetro  $k$  (en el último caso se supone normalizada a  $k$  la expresión (II-81) para  $L$ ), y los resultados obtenidos en los tres casos concuerdan notablemente a pesar de la dispersión de los valores adoptados para el parámetro  $k$ . Como ejemplo se muestran en la tabla III.1 las poblaciones atómicas relevantes de los TLO's obtenidos en los tres casos para la molécula de naftaceno (figura III.2). Aunque las diferencias son siempre pequeñas (del orden de las milésimas) el sentido de las mismas sigue las tendencias esperadas de acuerdo con la

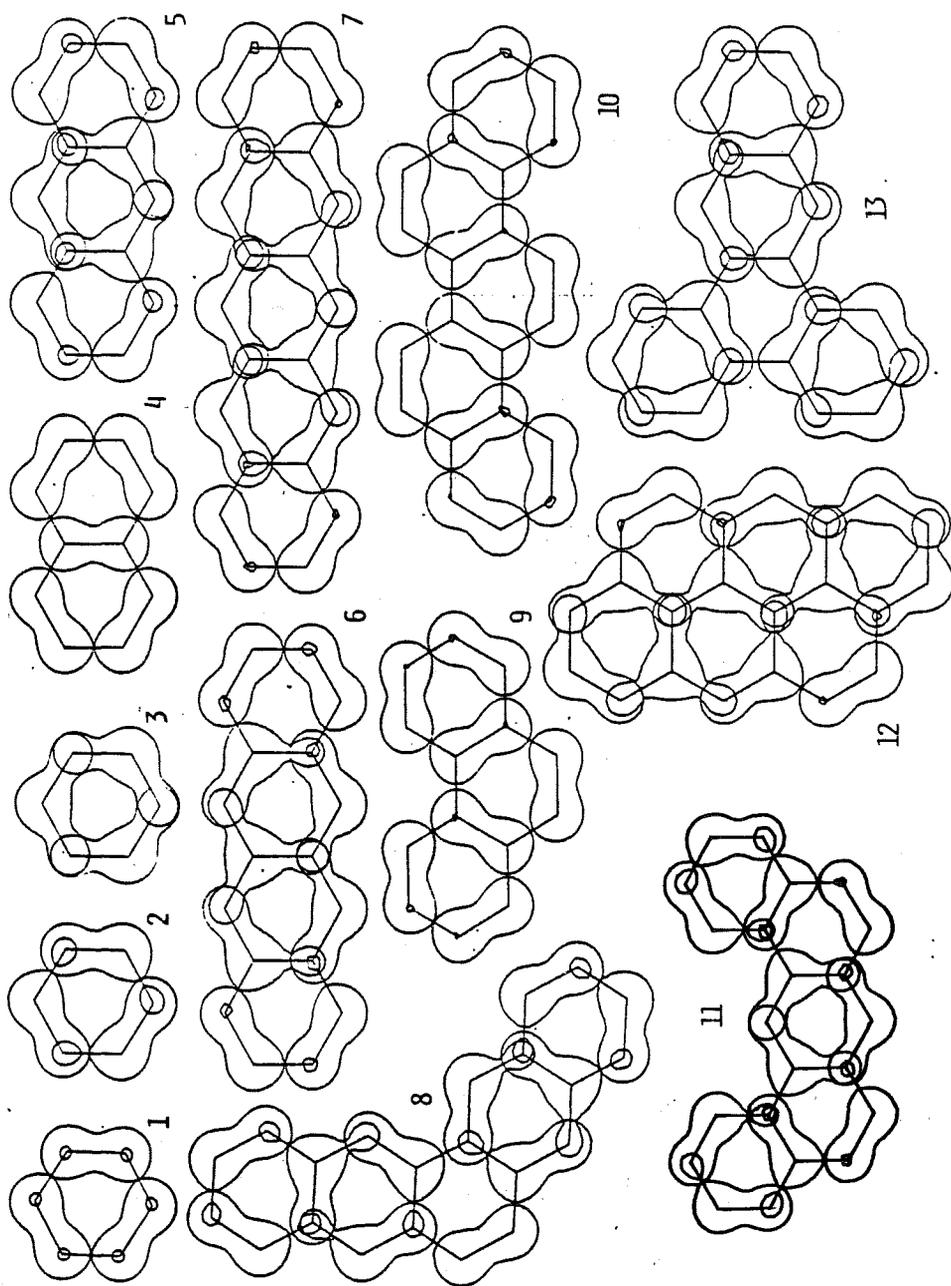
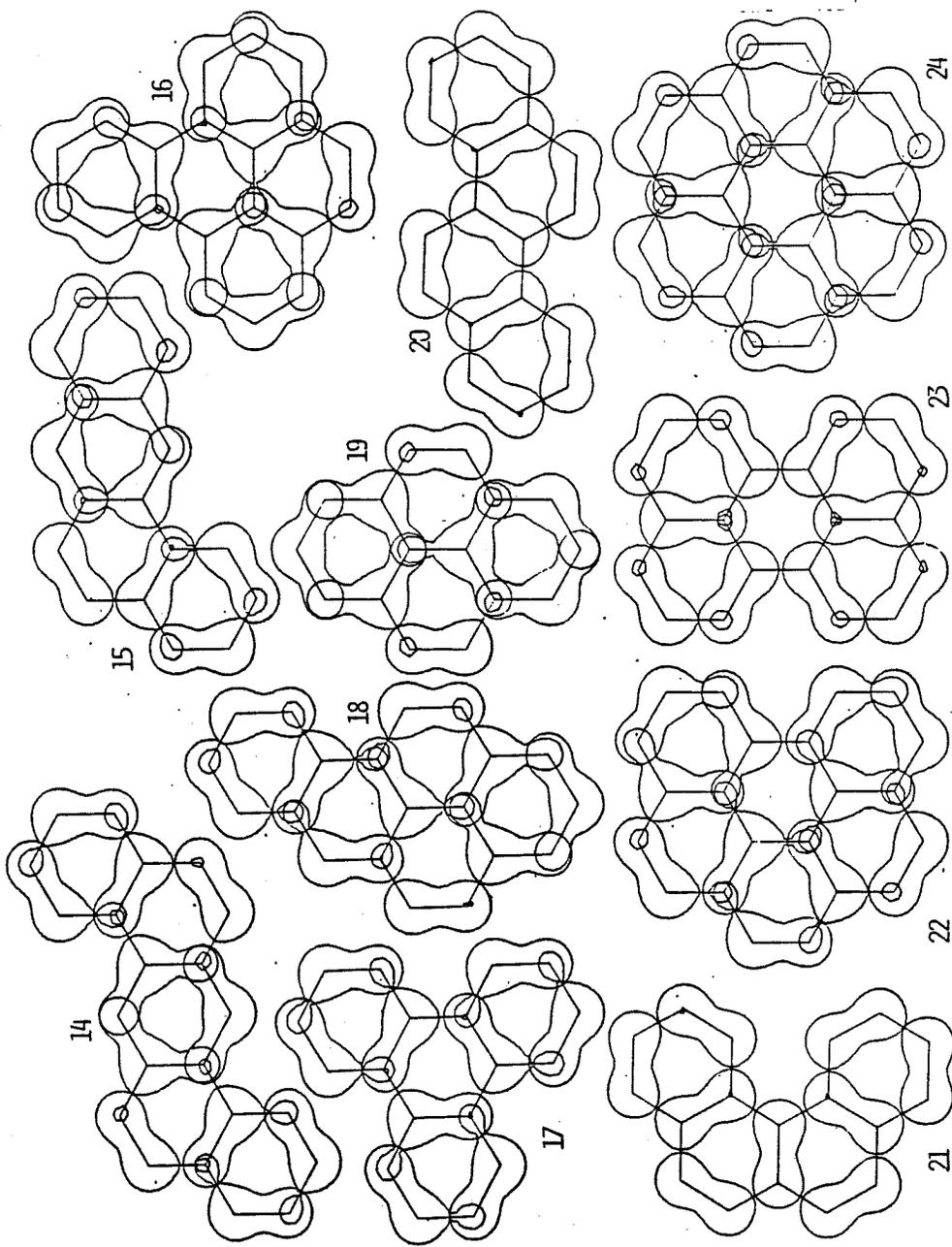


Figura III.1. Orbitales localizados topológicos de hidrocarburos aromáticos bencenoídes.



Continuación de la figura III.1

Numeración de los hidrocarburos representados en la figura III.1:

- 1,2 y 3: Benceno
- 4: Naftaleno
- 5: Antraceno
- 6: Naftaceno
- 7: Pentaceno
- 8: Pentafeno
- 9: Fenantreno
- 10: Piceno
- 11: 1,2,7,8-Dibenzantraceno
- 12: Antantreno
- 13: 1,2,3,4-Dibenzantraceno
- 14: 1,2,5,6-Dibenzantraceno
- 15: Benzantraceno
- 16: 1,2-Benzopireno
- 17: Trifenileno
- 18: 3,4-Benzopireno
- 19: Pireno
- 20: Criseno
- 21: Benzofenantreno
- 22: Benzoperileno
- 23: Perileno
- 24: Coroneno

Tabla III.1. Poblaciones atómicas de los orbitales localizados topológicos del naftaceno.

<u>Enlace</u> <sup>a</sup>	<u>Atomo</u> <sup>b</sup>	<u>Poblaciones</u>		
		<u>L = 1</u>	<u>L = 1+T</u>	<u>L = T</u>
1-2	2	0.922	0.918	0.911
	1	0.796	0.803	0.814
	3	0.123	0.121	0.115
	4	0.043	0.043	0.044
	16	0.030	0.034	0.039
	15	0.035	0.032	0.029
	12	0.027	0.025	0.023
	14	0.011	0.011	0.011
3-4	4	0.929	0.926	0.920
	3	0.796	0.801	0.809
	15	0.123	0.119	0.123
	1	0.061	0.062	0.062
	2	0.053	0.054	0.057
	14	0.011	0.011	0.011
	5	0.005	0.010	0.003
5-15	5	0.974	0.969	0.961
	15	0.533	0.550	0.570
	14	0.284	0.276	0.264
	12	0.120	0.112	0.106
	3	0.027	0.028	0.029
	18	0.020	0.018	0.018
	16	0.008	0.011	0.015

13-14	13	0.983	0.980	0.977
	14	0.290	0.299	0.312
	11,12	0.285	0.280	0.274
	15,18	0.048	0.048	0.047
	1,10	0.012	0.012	0.012
	3,8	0.011	0.011	0.011
12-16	16	0.951	0.943	0.931
	12	0.533	0.549	0.569
	15	0.224	0.215	0.205
	1	0.123	0.115	0.103
	14	0.049	0.052	0.055
	3	0.034	0.031	0.028
	2	0.021	0.023	0.026
	11	0.020	0.020	0.020
	5	0.011	0.015	0.021
	18	0.013	0.013	0.014
	4	0.011	0.012	0.015

- a. Los átomos de carbono están numerados como se indica en la figura III.2.
- b. Solo se consideran los átomos cuya población para  $L = 1+T$  es mayor que 0.010

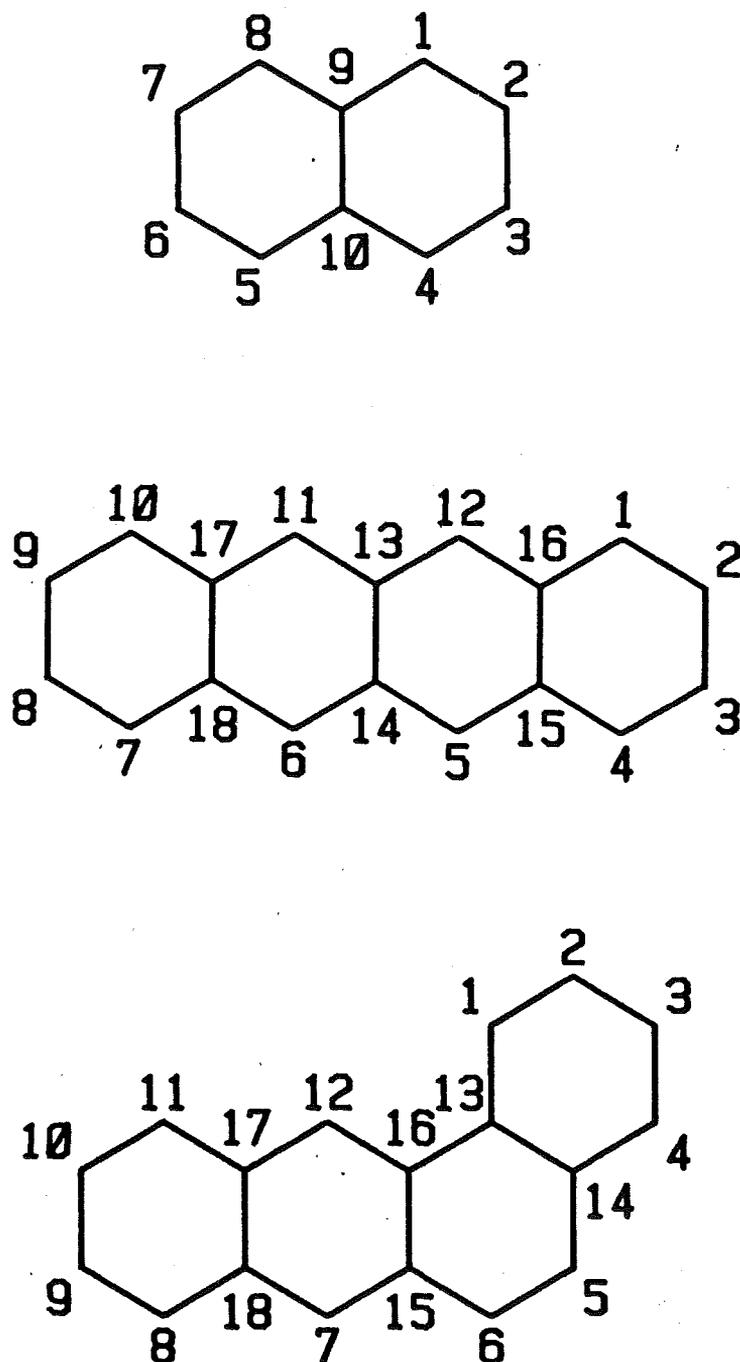


Figura III.2. Numeración adoptada para los átomos de carbono en las moléculas de naftaleno, naftaceno y benzantraceno.

discusión hecha en la sección II.7 sobre los pesos relativos que reciben los distintos tipos límite de orbital localizado para diferentes valores de  $k$ . Así, el orbital correspondiente al enlace 12-16, que se extiende considerablemente sobre el átomo 15 y en proporción menor sobre el 1, aumenta su población en el átomo de mayor contribución 12 milésimas al pasar de la matriz  $\mathbf{T}$  a  $\mathbf{1} + \mathbf{T}$  y otras 8 al pasar de ésta a  $\mathbf{1}$ ; en cambio la población segunda en magnitud aumenta en el sentido inverso, de modo que dicho orbital adquiere su máximo carácter bicéntrico con la matriz  $\mathbf{T}$ . Lo mismo ocurre, en proporción algo menor, con los demás TLO's. No obstante la magnitud de estas diferencias es tan pequeña que, incluso en el caso del enlace 12-16, resulta escasamente perceptible en la representación gráfica del orbital (figura III.3). Para el resto de los resultados que se presentan en esta sección hemos escogido  $\mathbf{L} = \mathbf{1} + \mathbf{T}$ , debido a que es la elección que confiere igual peso a los orbitales monocéntricos (pares no enlazantes) que a los bicéntricos (enlaces).

Antes de seguir adelante haremos un breve comentario sobre las condiciones utilizadas para representar gráficamente los orbitales  $\Pi$ , tanto en la figura III.3 como en las demás representaciones por curvas de nivel que irán apareciendo. El cálculo del valor de los orbitales se ha realizado tomando como funciones de base orbitales de Slater  $2p_{\pi}$  con el coeficiente exponencial dado por las reglas de Slater ( $\zeta = 1.625$ ). El plano escogido para calcular el valor de los orbitales moleculares es un plano paralelo al que contiene los núcleos de la molécula.

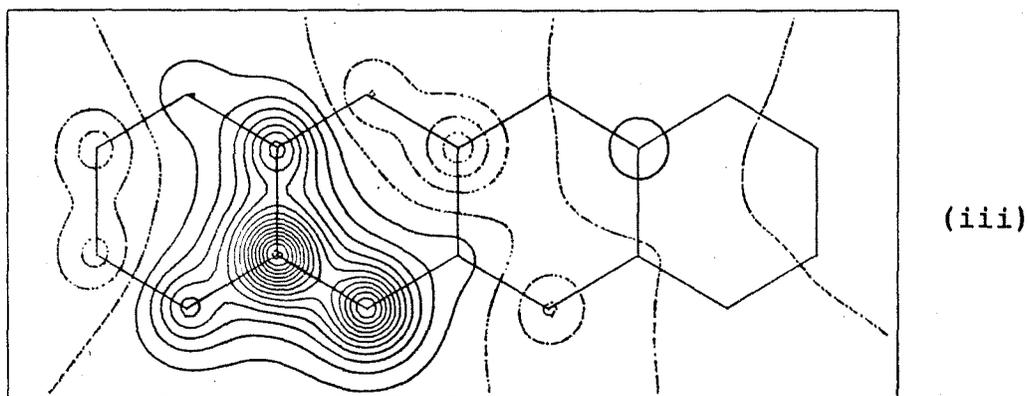
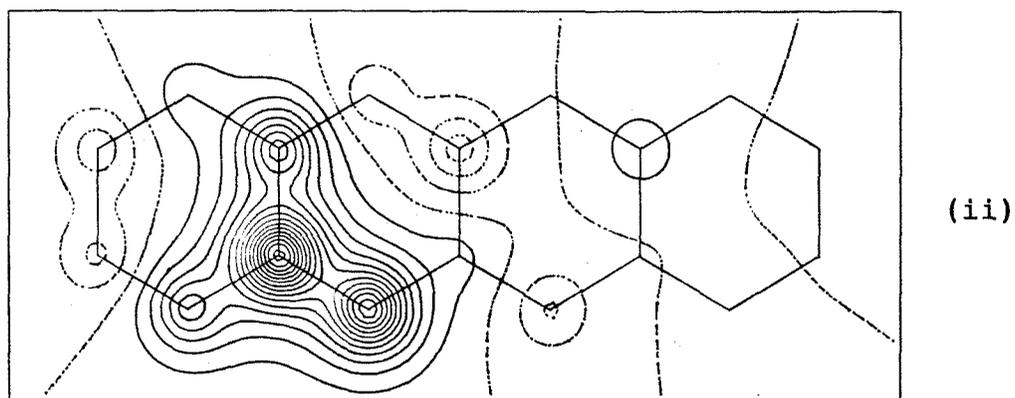
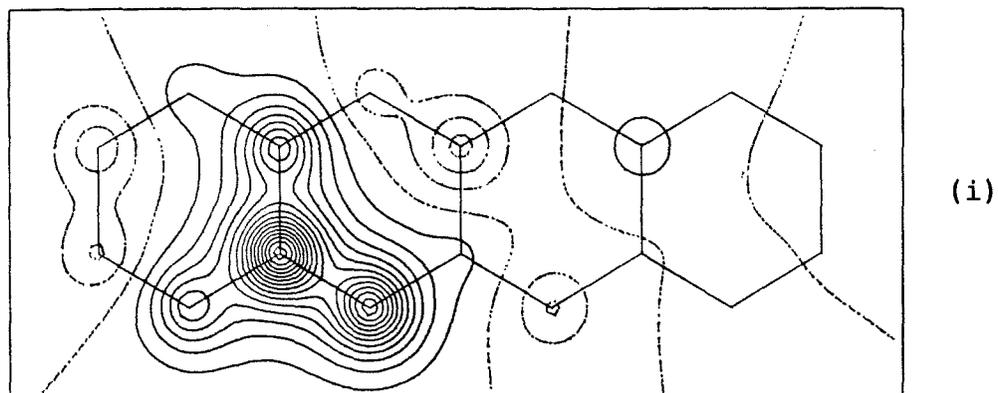


Figura III.3. Orbital localizado correspondiente al enlace 12-16 del naftaceno obtenido median- las matrices de localización  $\mathbf{1}$  (i),  $\mathbf{1} + \mathbf{T}$  (ii) y  $\mathbf{T}$  (iii).

la y que pasa por el punto de máximo valor de un orbital  $2p_{\pi}$ , punto que se encuentra a una distancia  $a_0/\xi$  del plano molecular. Las curvas de nivel positivas se han representado con trazo continuo y para la curva cero y las negativas se ha utilizado trazo discontinuo. En las figuras que constan de un solo orbital por molécula se han dibujado curvas de nivel sucesivas cada 0.02 a.u., en tanto que en las figuras que muestran todos los orbitales localizados solo se ha representado la curva de nivel correspondiente al valor 0.10 a.u. de cada orbital. En todos los casos, el signo del orbital se ha tomado de manera que el coeficiente del átomo de mayor población sea positivo. Por último, la geometría de los anillos que constituyen el esqueleto molecular se ha tomado exagonal regular con un lado de 1.4 Å.

Otro punto que exige un breve comentario se refiere al conjunto de orbitales adoptado como punto de partida para el proceso iterativo de localización. En general, dicho conjunto ha sido el de los orbitales canónicos Hückel, pero también se han efectuado localizaciones a partir de orbitales canónicos o localizados a los que se ha aplicado previamente una rotación arbitraria con el objeto de explorar la existencia de otros máximos relativos en la suma de localización. Con este mismo fin se han utilizado también como punto de partida orbitales tipo Kekulé (35) adaptados a diferentes estructuras de enlace-valencia de la molécula. Para construir estos orbitales se parte de un conjunto de orbitales normalizados estrictamente bicéntricos y simétricos,  $\{ \tilde{\chi}_1, \dots, \tilde{\chi}_n \}$ , dispuestos de acuer-

do con los enlaces de una estructura de Kekulé determinada:

$$\tilde{K}_i = 2^{-\frac{1}{2}} (\chi_{r_i} + \chi_{s_i}) ,$$

donde  $r_i$  y  $s_i$  son los átomos unidos por el enlace  $i$ -ésimo de la estructura de Kekulé. Estos orbitales se proyectan sobre el espacio generado por los orbitales a localizar  $\{\psi_1, \dots, \psi_m\}$  y se normalizan, dando unos nuevos orbitales  $\{\bar{K}_1, \dots, \bar{K}_n\}$  que, en general, no serán ortogonales entre sí:

$$\begin{aligned} \bar{K}_i &= \sum_j^m \psi_j \langle \psi_j | \tilde{K}_i \rangle / \left( \sum_j^m |\langle \psi_j | \tilde{K}_i \rangle|^2 \right)^{\frac{1}{2}} = \\ &= \sum_j^m \psi_j 2^{-\frac{1}{2}} (c_{r_{ij}} + c_{s_{ij}}) / \left[ \sum_j^m 2^{-\frac{1}{2}} (c_{r_{ij}} + c_{s_{ij}})^2 \right]^{\frac{1}{2}} = \\ &= \sum_j^m \psi_j (c_{r_{ij}} + c_{s_{ij}}) \left[ \frac{1}{2} (q_{r_i} + q_{s_i}) + p_{r_i s_i} \right]^{-\frac{1}{2}} , \end{aligned}$$

donde hemos supuesto que los coeficientes de los orbitales son reales y hemos introducido las definiciones del orden de enlace y carga localizada sobre un átomo:

$$\begin{aligned} p_{rs} &\equiv 2 \sum_i^m c_{r_i} c_{s_i} \\ q_r &\equiv 2 \sum_i^m c_{r_i}^2 \end{aligned} \quad \text{(III-1)}$$

Si la estructura de Kekulé tiene pares no enlazantes, por cada uno de éstos introduciremos un orbital estrictamente monocéntrico:

$$\tilde{\bar{K}}_i \equiv \chi_{r_i}$$

cuya proyección sobre el espacio de los orbitales canónicos será:

$$\begin{aligned} \bar{K}_i &= \sum_j^m \psi_j c_{r_i j} / \left( \sum_j^m c_{r_i j}^2 \right)^{1/2} = \\ &= \sum_j^m \psi_j c_{r_i j} \left( \frac{1}{\sum_j^m c_{r_i j}^2} \right)^{1/2} . \end{aligned}$$

Los orbitales  $\{ \bar{K}_1, \dots, \bar{K}_n \}$  serán, dentro del espacio generado por  $\{ \psi_1, \dots, \psi_m \}$ , aquéllos que mejor se ciñen a la estructura de Kekulé de la que hemos partido. Sin embargo, no serán, en general, ortogonales entre sí. Para ortonormalizarlos de manera que sufran la mínima alteración posible (48), el método más adecuado es el de Löwdin (49):

$$K_i = \sum_j^m \bar{K}_j \left( \Delta^{-1/2} \right)_{ji}$$

siendo  $\Delta$  la matriz de recubrimientos entre los orbitales  $\{ \bar{K}_1, \dots, \bar{K}_n \}$ :

$$\Delta_{ij} \equiv \langle \bar{K}_i | \bar{K}_j \rangle .$$

La matriz  $\Delta^{-1/2}$  se construye fácilmente a partir de  $\Delta$  previa diagonalización de esta última:

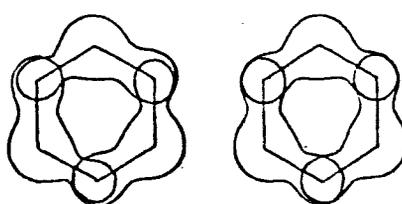
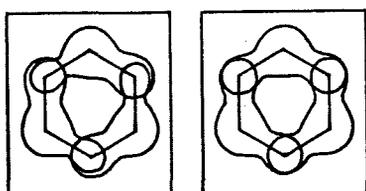
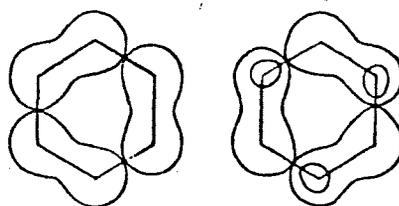
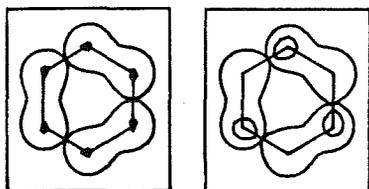
$$\Delta^{-1/2} = O^t \lambda^{-1/2} O$$

con  $\Delta O = O \lambda$ ,  $\lambda$  diagonal.

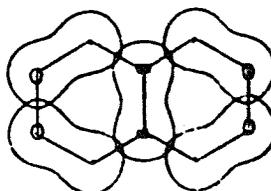
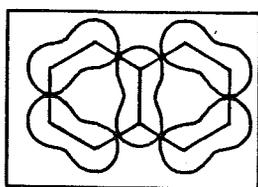
Los orbitales  $\{ K_1, \dots, K_n \}$  serán, finalmente, los orbitales tipo Kekulé buscados y constituyen la base ortonormal del espacio generado por los orbitales a localizar,  $\{ \varphi_1, \dots, \varphi_n \}$ , que más se aproxima a la estructura de Kekulé representada por los orbitales  $\{ \tilde{K}_1, \dots, \tilde{K}_n \}$ . En general, cabe esperar que los orbitales localizados se distribuyan sobre la molécula de acuerdo con alguna estructura de Kekulé y, por lo tanto, es una buena táctica utilizar orbitales tipo Kekulé como orbitales de partida para el proceso de localización. Asimismo, procediendo de este modo con cada una de las estructuras de Kekulé de la molécula, tendremos un sistema muy fiable para detectar la presencia de máximos secundarios en la hipersuperficie de la suma de localización

En la figura III.1 se han representado los TLO's obtenidos para los hidrocarburos aromáticos estudiados. Exceptuando el 1,2-benzopireno, todos los demás habían sido previamente considerados por Ruedenberg y colaboradores (34, 35), aplicando el método de maximización de las autorrepulsiones a orbitales calculados en la aproximación Hückel-Wheland, tal como detallamos en la sección II.7. Los orbitales localizados obtenidos por estos autores se muestran junto con los correspondientes TLO's para cada una de estas moléculas en las figuras III.4 a III.24. Una comparación cualitativa basada en la inspección de dichas figuras muestra la gran similitud que existe entre unos y otros resultados: si bien los TLO's presentan algunas asimetrías y colas de deslocalización algo mayores, la disposición de unos y otros orbitales localizados coincide en todos los casos a excepción del

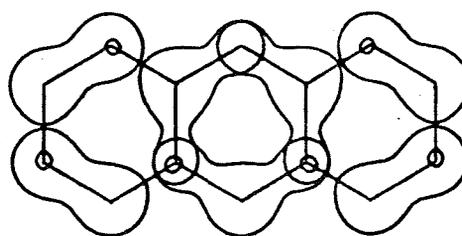
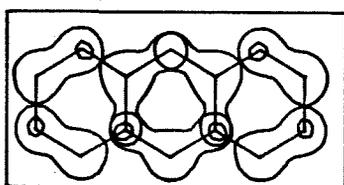
Figuras III.4 a III.24. Comparación de los orbitales localizados topológicos (columna izquierda) con los obtenidos por Englund y Ruedenberg (35) (columna derecha). "S" es la suma de localización topológica normalizada al número de orbitales ocupados ( $L=1+T$ ).



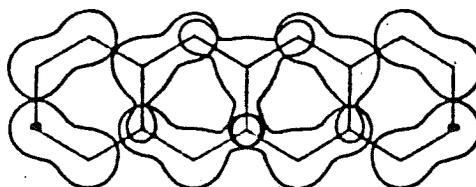
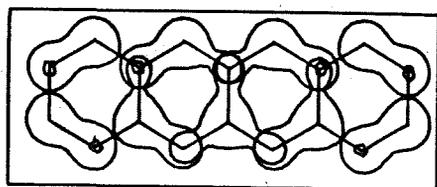
F.III.4.  $S = 0.7963$



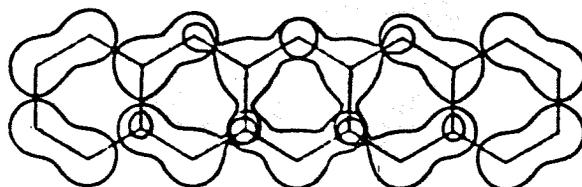
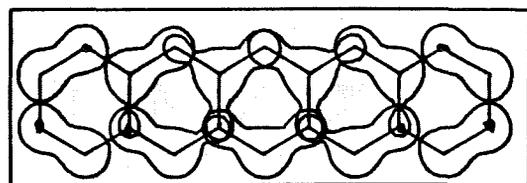
F.III.5.  $S = 0.7975$



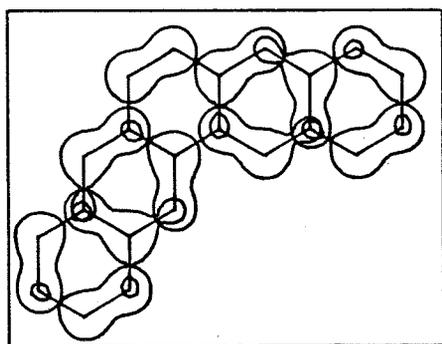
F.III.6.  $S = 0.7834$



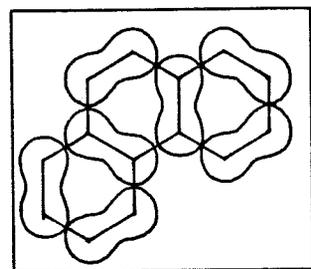
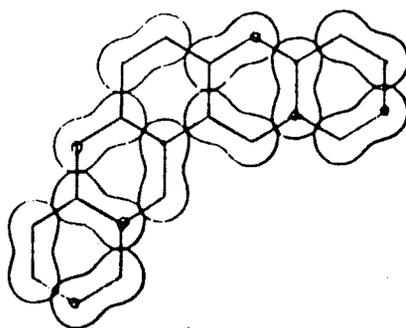
F.III.7.  $S = 0.7752$



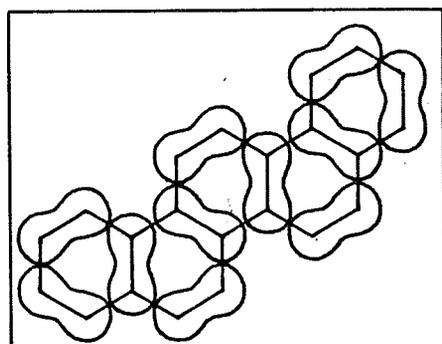
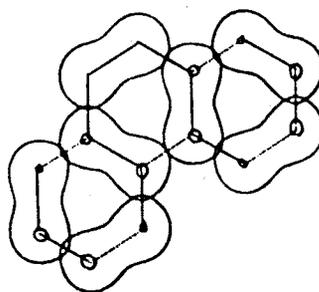
F.III.8.  $S = 0.7684$



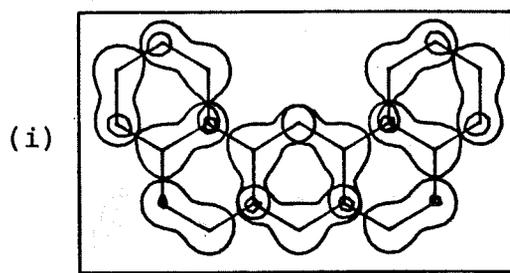
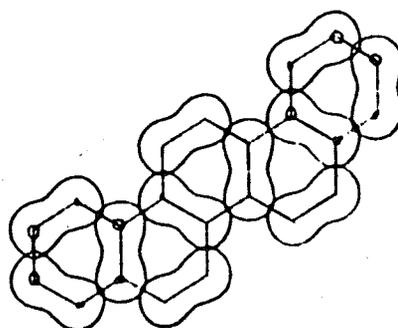
F.III.9.  $S = 0.7790$



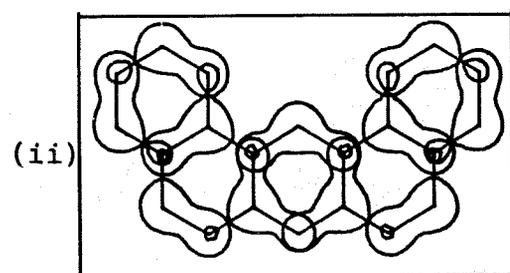
F.III.10.  $S = 0.7873$



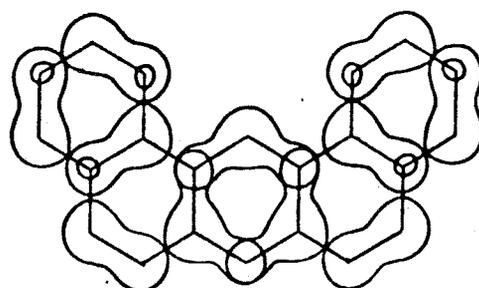
F.III.11.  $S = 0.7817$

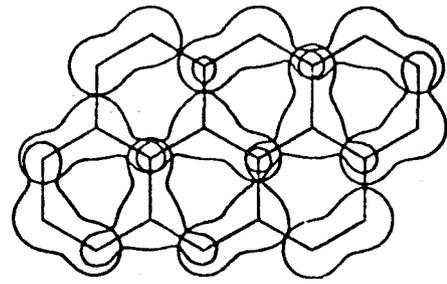
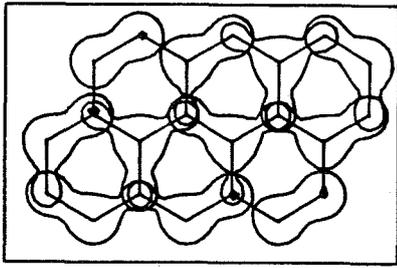


$S = 0.7779$

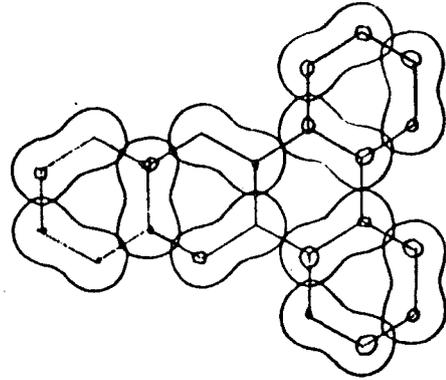
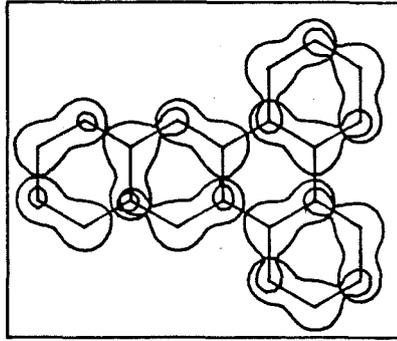


$S = 0.7778$

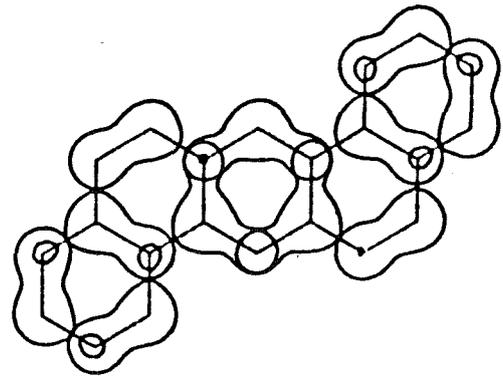
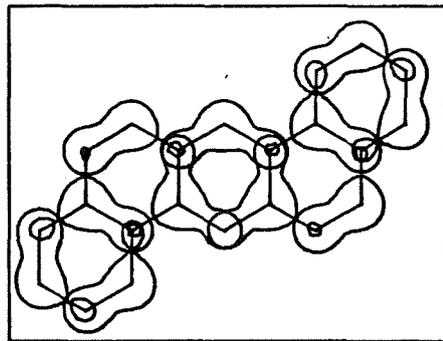




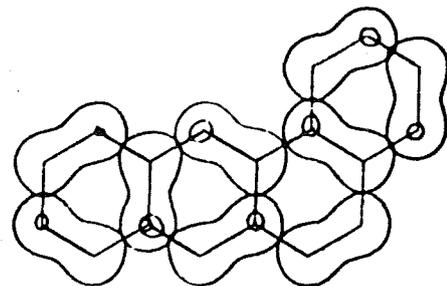
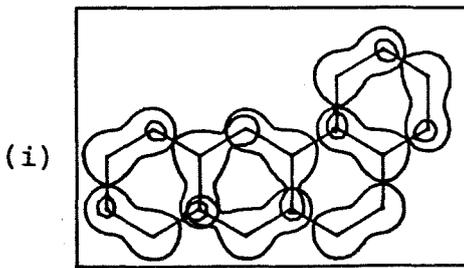
F.III.13.  $S = 0.7641$



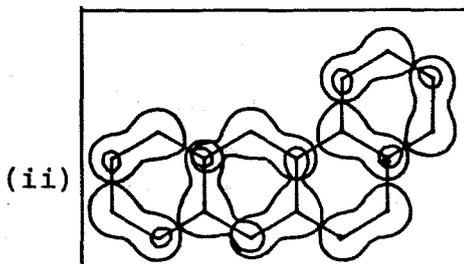
F.III.14.  $S = 0.7749$



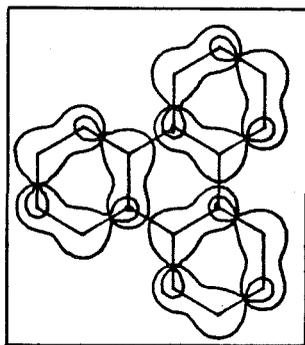
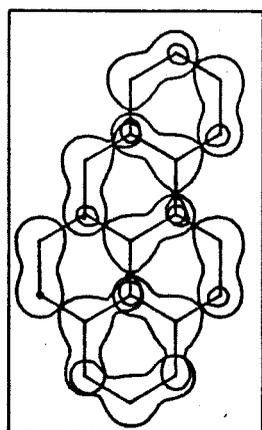
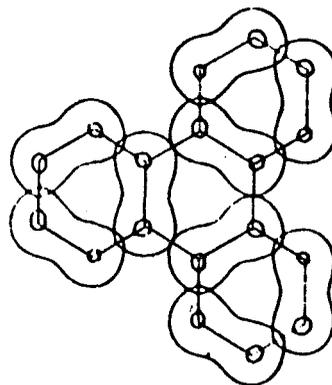
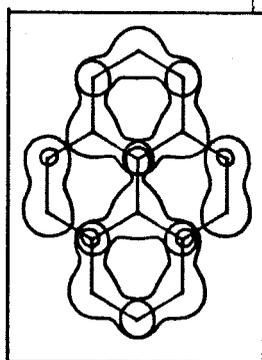
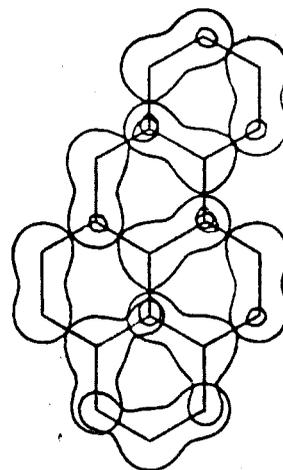
F.III.15.  $S = 0.7777$



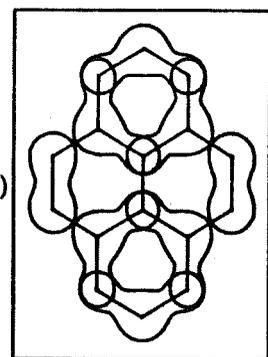
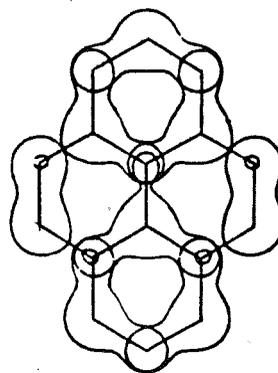
$S = 0.78044$



F.III.16  $S = 0.78040$

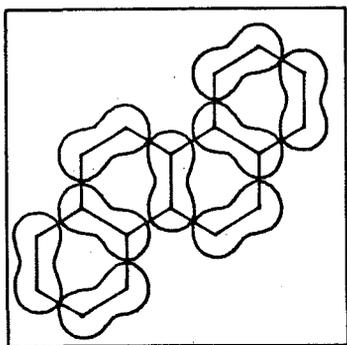
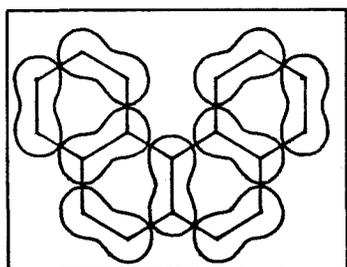
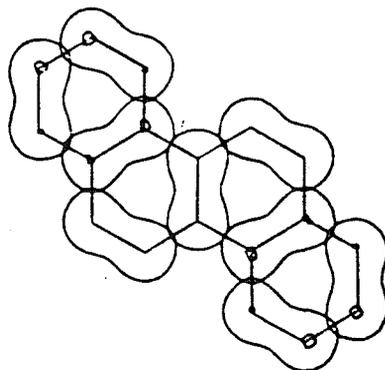
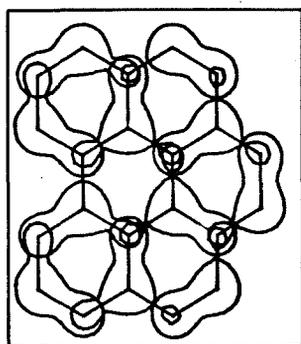
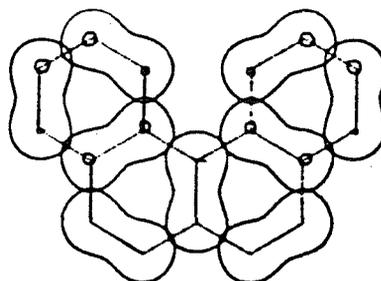
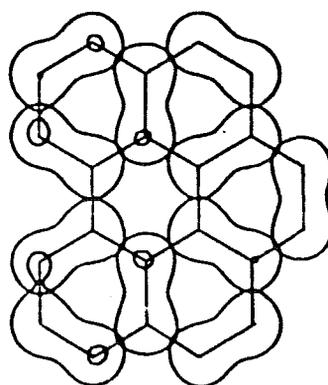
F.III.17.  $S = 0.7764$ F.III.18.  $S = 0.7727$ 

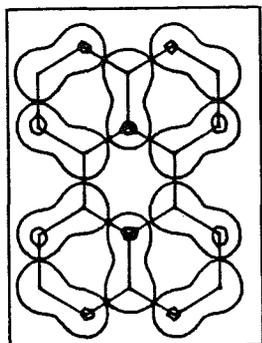
(i)

 $S = 0.7724$ 

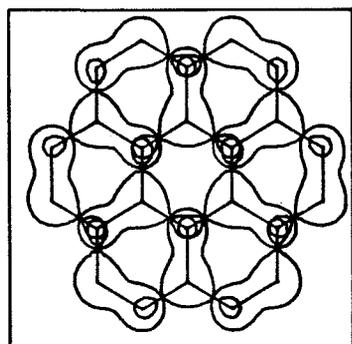
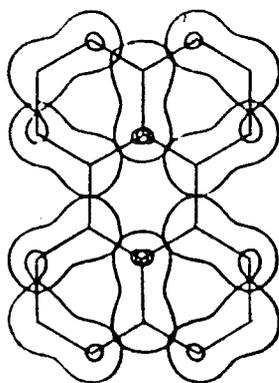
(ii)

F.III.19.  $S = 0.7646$

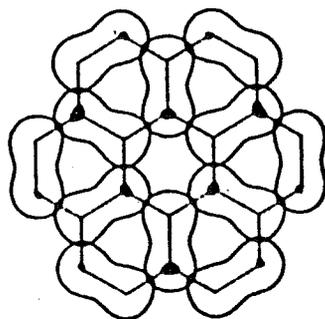
F.III.20.  $S = 0.7845$ F.III.21.  $S = 0.7854$ F.III.22.  $S = 0.7681$ 



F.III.23.  $S = 0.7711$



F.III.24.  $S = 0.7678$



1,2,7,8-dibenzantraceno, para el cual el resultado de Ruedenberg y colaboradores corresponde a una estructura secundaria de TLO's (figura III.12). Más adelante veremos que este hecho puede ser consecuencia de una búsqueda incompleta de estructuras localizadas por parte de dichos autores. En el caso del benceno (figura III.4) hemos representado cuatro de las infinitas estructuras localizadas degeneradas que se obtienen siempre que se localiza el sistema  $\Pi$  (22, 50). No obstante, este es un problema de degeneración continua que será tratado más adelante al estudiar de un modo general los anulenos (sección III.2).

De las veintidós moléculas representadas en la figura III.1, doce han sido estudiadas también por Lipscomb y colaboradores (37) utilizando el criterio de Boys con orbitales calculados mediante el método PRDDO (26). La figura III.25 muestra esquemáticamente las estructuras de orbitales localizados  $\Pi$  obtenidas por dichos autores imponiendo separación  $\sigma$ - $\Pi$ . Dichas estructuras coinciden con las obtenidas por Ruedenberg y por nosotros salvo en la orientación de los enlaces tricéntricos de uno de los anillos del pireno y del 1,2-benzopireno: en la localización de Boys los orbitales de los anillos A y D (figura III.25) se disponen simétricamente respecto del plano de simetría que los separa, en tanto que, en los otros dos métodos, los orbitales de uno y otro anillo se disponen paralelamente (figura III.19), lo que implica una rotación de  $60^\circ$  en uno de ellos respecto de los obtenidos en el primer caso.

En relación con esta discrepancia, los cálculos que hemos realizado sobre la molécula de

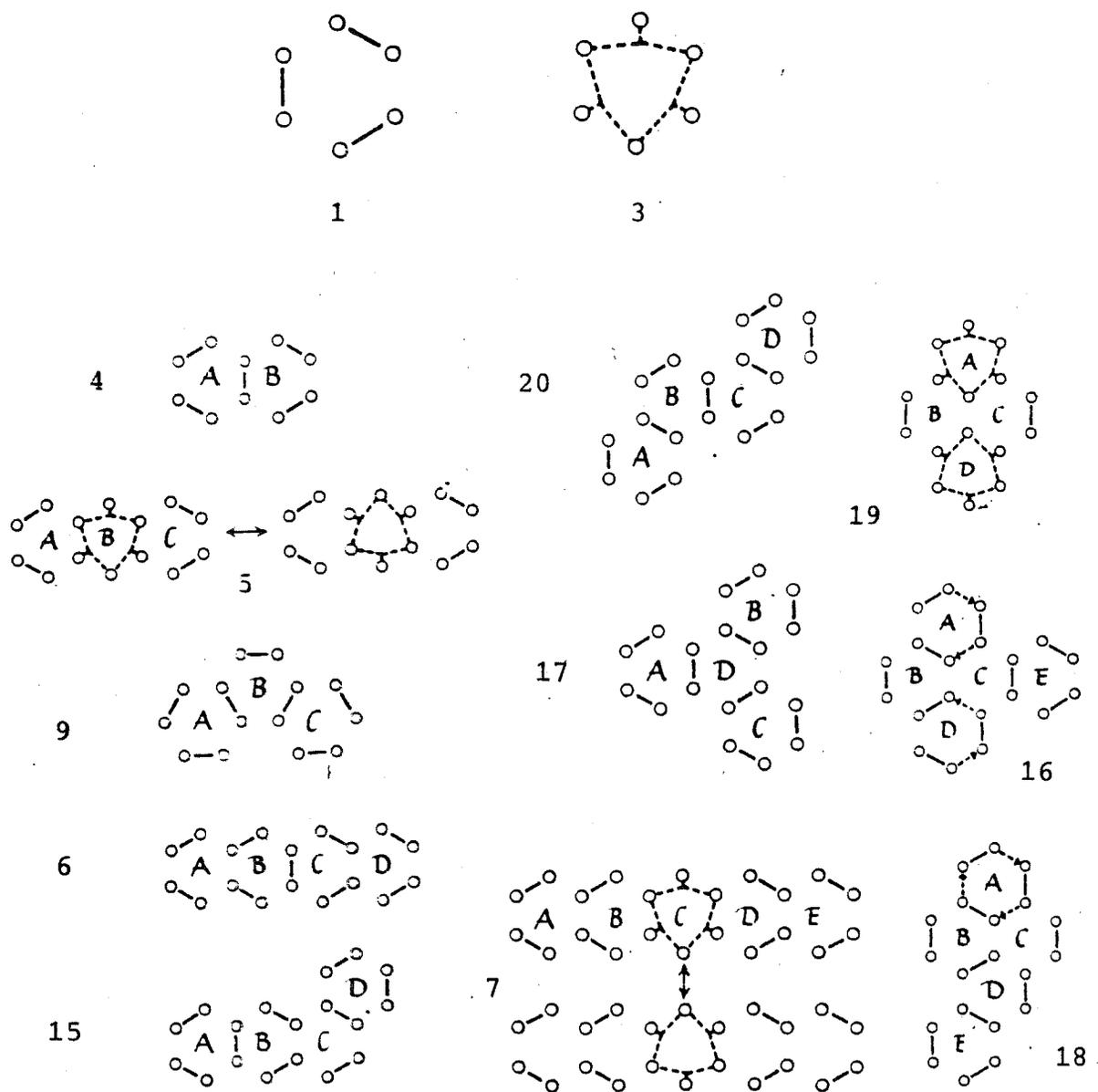


Figura III.25. Orbitales localizados obtenidos por Lipscomb y colaboradores (37) mediante el criterio de Boys. El símbolo  $o-O-o$  representa un orbital tricéntrico. La numeración de las moléculas es la misma que la utilizada en la figura III.1.

pireno revelan un hecho interesante: si bien el proceso de localización efectuado partiendo tanto de los orbitales canónicos como de orbitales tipo Kekulé adaptados a cualquier estructura de Kekulé convencional de la molécula, produce un resultado análogo al obtenido por Ruedenberg, cuando se parte de los orbitales asociados a la estructura iónica representada en la figura III.26(a) se obtienen los orbitales localizados que se muestran en la figura III.26(b), cuya disposición es idéntica a la de los obtenidos por Lipscomb. La suma de localización de esta segunda estructura es inferior a la de la primera (figura III.19), por lo que aquélla constituye un máximo relativo secundario de la hipersuperficie asociada a dicha suma. En el trabajo de Ruedenberg también se lleva a cabo la búsqueda de máximos secundarios con la ayuda de orbitales tipo Kekulé, pero solamente se consideran las estructuras de Kekulé convencionales, esto es, las estructuras de enlace-valencia covalentes no excitadas, por lo que es posible que el máximo secundario que hemos encontrado exista también en su suma de localización y les haya pasado inadvertido. Un caso análogo se presenta en el 1,2,7,8-dibenzantraceno: la localización de los orbitales canónicos conduce a la estructura secundaria (ii) de la figura III.12, en tanto que partiendo de orbitales tipo Kekulé adaptados a determinadas estructuras de enlace-valencia de la molécula se obtiene una estructura de TLO's de mayor suma de localización (figura III.12.(i)). El tercero y último sistema para el cual hemos encontrado una estructura secundaria de TLO's es el benzantraceno. Como en los anteriores, dicha estructura difiere de la principal en una rotación de los orbitales tricéntricos de uno de los anillos acompañada de un ligero desplazamiento en el resto de los enlaces (figura III.16). Estos resultados ponen claramente de manifiesto que, en la localización de sistemas  $\Pi$ , no

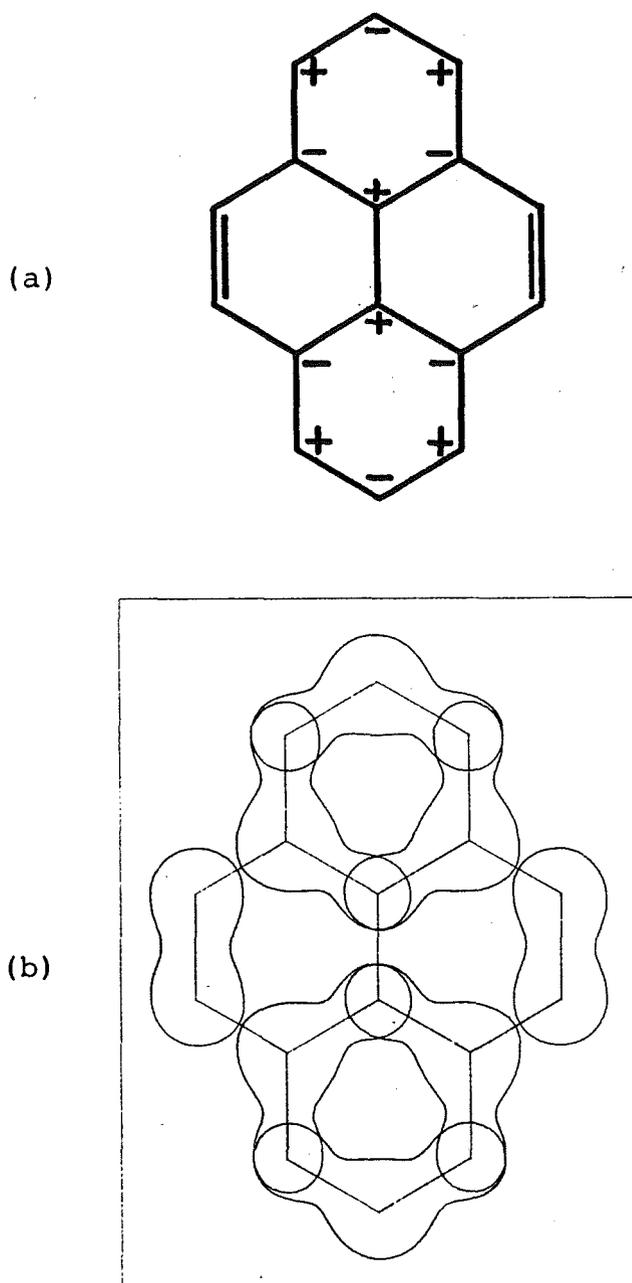


Figura III.26. Estructura de Kekulé iónica del pireno (a) y orbitales localizados topológicos (b) obtenidos partiendo de los orbitales tipo Kekulé asociados a ella (máximo secundario de la suma de localización) para  $L=1+T$ .

siempre existe un único máximo para la suma de localización, en contra de lo que hasta ahora se había supuesto (35, 37).

Debido a que Ruedenberg utiliza una base atómica no ortogonal para sus cálculos, no se puede llevar a cabo una comparación cuantitativa de los orbitales localizados a través de sus coeficientes directamente. Por esta razón, hemos procedido a calcular las poblaciones atómicas de los orbitales localizados que, incluyendo los recubrimientos, vienen dadas por la expresión

$$q_{ri} = 2C_{ri} \sum_S^m S_{rs} C_{si} \quad .$$

Como muestra de la comparación cuantitativa de los orbitales localizados según los tres procedimientos que hemos considerado, indicamos en la tabla III.2 las correspondientes poblaciones para dos casos extremos: el naftaleno, en el cual los tres métodos concuerdan notablemente, y el benzantraceno, cuyos orbitales localizados topológicos presentan un desplazamiento considerable respecto de los obtenidos por Ruedenberg (figura III.16) y por Lipscomb (figura III.25). En el primer caso, los valores de las poblaciones atómicas reflejan una mejor concordancia de nuestros resultados con los de Ruedenberg que con los de Lipscomb, si bien las máximas diferencias son del orden de la centésima en uno y otro caso. El sentido de esas diferencias corresponde a un ligero aumento de la localización en el orden en el que hemos mencionado los tres métodos. Para el benzantraceno, en cambio, se encuentran discrepancias del orden de la décima, cuyo signo refleja un grado de asimetría superior en los orbitales topológicos. La particular discordancia obtenida para esta molécula puede estar relacionada con la existencia de dos máximos próximos en la suma de localización topológica: la figura III.16 muestra que los orbitales localizados

Tabla III.2. Poblaciones atómicas de los orbitales localizados del naftaleno y benzantraceno.

<u>Molécula</u>	<u>Enlace</u> <sup>a</sup>	<u>Atomo</u> <sup>b</sup>	<u>Poblaciones</u>			
			<u>TLO's</u> <sup>c</sup>	<u>ELO's</u> <sup>d</sup>	<u>BLO's</u> <sup>e</sup>	
Naftaleno	7-8	8	0.86	0.87	0.88	
		7	0.85	0.86	0.87	
		6,9	0.09	0.09	0.08	
		5	0.06	0.06	0.05	
		10	0.04	0.04	0.04	
		3	0.01	0.01	-	
	9-10	9,10	0.75	0.75	0.78	
		1,4,5,8	0.08	0.08	0.07	
		2,3,6,7	0.05	0.04	0.04	
Benzantraceno	1-2	1	0.93	0.87	0.87	
		2	0.74	0.81	0.83	
		13	0.18	0.12	0.11	
		4	0.07	0.06	0.05	
		3	0.05	0.08	0.09	
		14	0.02	0.04	0.05	
		12	0.01	0.01	-	
		6	-	0.01	-	
		3-4	3	0.92	0.87	0.85
			4	0.74	0.82	0.85
	2		0.17	0.12	0.10	
	13		0.07	0.05	0.05	
	14		0.04	0.08	0.10	
		1	0.03	0.05	0.05	
		12	0.01	-	-	

5-6	6	0.94	0.86	0.92
	5	0.83	0.88	0.93
	15	0.10	0.07	0.04
	14	0.04	0.06	0.05
	13	0.04	0.03	0.02
	16	0.01	0.01	0.01
	2,7,18	0.01	0.01	-
	4	0.01	-	-
	17	-	0.01	-
	7-15	7	0.96	0.87
15		0.58	0.74	0.84
18		0.27	0.14	0.08
12		0.10	0.10	0.06
5		0.03	0.03	0.02
6		0.02	0.04	0.03
16		0.01	0.06	0.10
9		0.01	0.01	-
17		-	0.03	0.05
13		-	0.01	0.01
8-9	8	0.94	0.89	0.89
	9	0.76	0.83	0.87
	18	0.15	0.11	0.07
	11	0.07	0.06	0.04
	10	0.05	0.06	0.08
	17	0.01	0.03	0.03
	15	0.01	-	-
10-11	10	0.93	0.88	0.87
	11	0.77	0.84	0.90
	9	0.15	0.11	0.07

	18	0.05	0.04	0.03
	8	0.04	0.05	0.04
	17	0.03	0.08	0.08
	15	0.01	0.01	-
	12	0.01	-	-
12-16	16	0.95	0.86	0.83
	12	0.59	0.76	0.83
	15	0.20	0.12	0.08
	13	0.10	0.06	0.02
	18	0.06	0.05	0.04
	5	0.02	0.01	-
	7	0.02	0.05	0.07
	17	0.01	0.06	0.09
	6,14	0.01	0.01	0.01
	9,11	0.01	-	-
13-14	14	0.89	0.81	0.80
	13	0.61	0.73	0.80
	4	0.17	0.11	0.09
	5	0.10	0.07	0.04
	2	0.07	0.06	0.05
	1	0.04	0.07	0.08
	6	0.03	0.03	0.03
	3	0.03	0.04	0.05
	15	0.02	0.02	0.01
	16	0.02	0.04	0.04
	12	0.02	0.01	-
	18	0.01	0.01	-

17-18	17	0.94	0.81	0.76
	18	0.44	0.67	0.78
	12	0.26	0.13	0.09
	11	0.15	0.10	0.06
	15	0.06	0.05	0.03
	9	0.05	0.05	0.03
	10	0.02	0.04	0.03
	8	0.02	0.06	0.06
	5,13	0.01	0.01	-
	16	0.01	0.03	0.03
	7	0.01	0.06	0.11

- a. La numeración de los átomos de carbono se indica en la figura III.2.
- b. Solo se consideran los átomos cuya población para  $L = 1+T$  es mayor que 0.010
- c. Orbitales localizados según el criterio topológico con  $L = 1+T$
- d. Orbitales localizados según el criterio de Edmiston y Ruedenberg (4).
- e. Orbitales localizados según el criterio de Boys (5).

según el criterio energético representan un intermedio entre las dos estructuras obtenidas mediante el procedimiento topológico ((i) y (ii)), por lo que es posible que aquél criterio conduzca, en este caso, a un único máximo para la suma de localización situado entre los dos que presenta la suma topológica.

Para cuantificar el grado de deslocalización de los orbitales localizados se suele utilizar el porcentaje de deslocalización (51, 52), índice que mide la magnitud de las poblaciones atómicas en las colas del orbital localizado, es decir, sobre los átomos distintos de los enlazados por aquél. Sin embargo, este índice es poco útil en sistemas  $\Pi$  aromáticos, ya que la ocurrencia de enlaces bicéntricos, tricéntricos y tetracéntricos hace que el valor del índice para unos y otros no sea comparable. Es más, en algunos casos se obtiene orbitales de tipo intermedio para los cuales es difícil decidir cuales son los átomos sobre los cuales se centran. Por otra parte, se ha apuntado (34, 35) que la energía de un orbital localizado debe disminuir a medida que aquél se extiende sobre un número mayor de átomos, independientemente de la forma del mismo. Consecuentemente la energía orbital puede servir como índice de deslocalización aplicable a cualquier tipo de enlace  $\Pi$ , sin el problema de tener que delimitar el número de átomos sobre los que se extiende el enlace.

Dado que los orbitales localizados no son funciones propias del hamiltoniano monolectónico efectivo, sus energías deben calcularse como valores esperados de dicho operador. En la aproximación topológica y en unidades  $\beta$ , la energía del orbital de coeficientes  $\{C_{1i}, \dots, C_{mi}\}$  puede expresarse del siguiente modo:

$$\mathcal{E}_i = \sum_{r,s}^m C_{ri} T_{rs} C_{si} .$$

Las energías calculadas mediante esta expresión para los TLO's de los hidrocarburos bencenoides de la figura III.1 se han representado en la figura III.28, agrupadas según los ocho tipos de orbitales que se indican esquemáticamente en la figura III.27. En la notación empleada para identificar estos tipos, el subíndice indica el número de centros del orbital, para determinar el cual hemos adoptado el convenio de definirlo como el número de núcleos de carbono que encierra la región conexa más extensa de la curva de nivel correspondiente a 0.10 a.u. (figura III.1). El superíndice es una letra cuyo orden aumenta a medida que el orbital pasa de los átomos periféricos de la molécula (i.e., átomos que pertenecen a un solo anillo exagonal) hacia átomos internos de la misma (i.e., átomos compartidos por dos o más anillos). En la tabla III.3 se indican las energías medias y desviaciones típicas correspondientes a cada uno de los ocho tipos de orbitales localizados. Las figuras III.27 y III.28 ponen claramente de manifiesto que la energía de un TLO (en unidades  $\beta$ ) y, por lo tanto, su grado de deslocalización, aumentan a medida que el orbital se desplaza desde la periferia hacia el interior de la molécula: los tres primeros tipos corresponden a orbitales cuyos centros son todos periféricos, los tres siguientes a orbitales con un solo centro periférico y los dos restantes a orbitales sin centros periféricos. Este resultado concuerda con el aumento en el grado de localización con la distancia al centro de la molécula constatado por Lipscomb y colaboradores a partir de un análisis cualitativo de los índices de deslocalización (37).

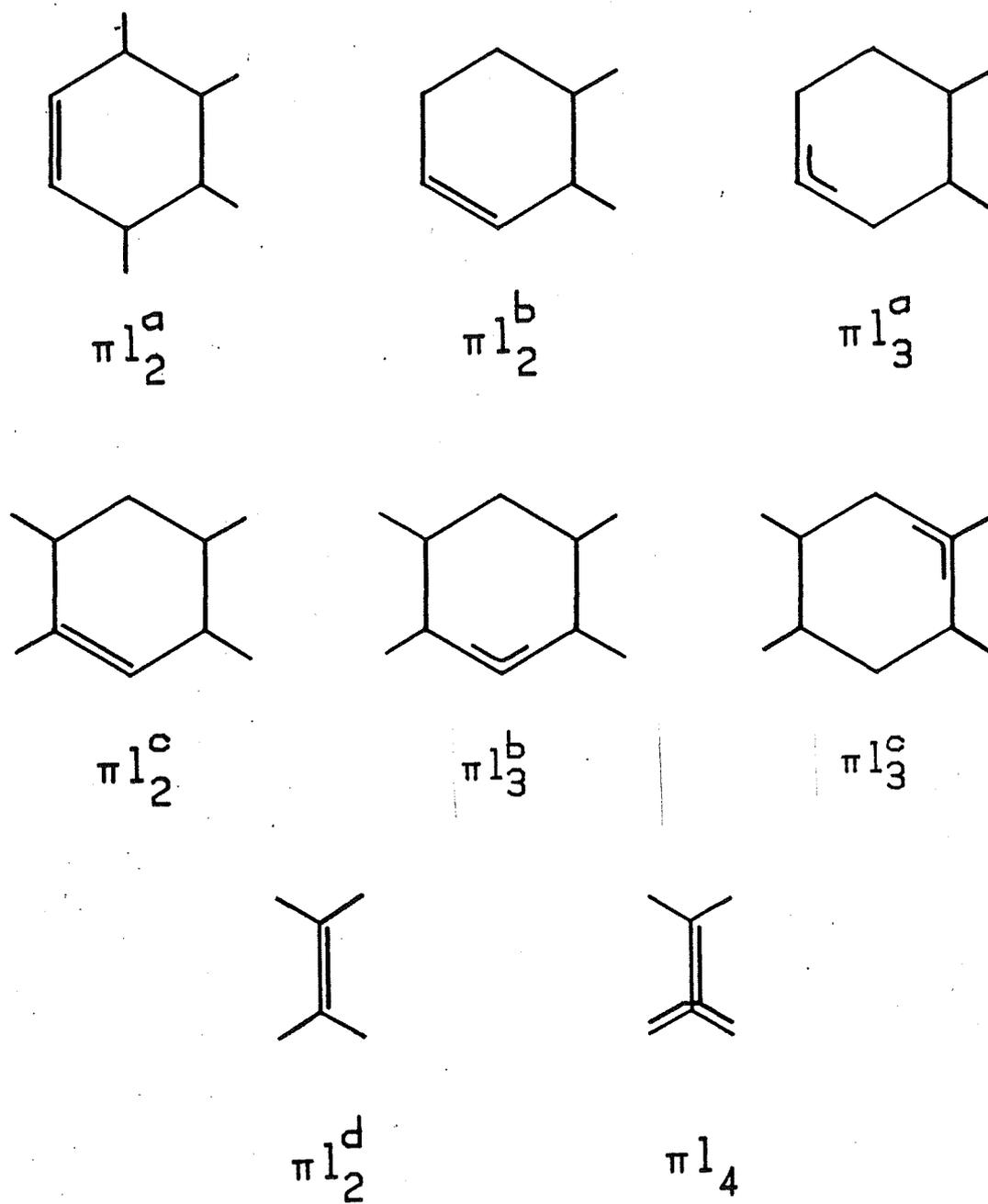


Figura III.27. Disposición de los tipos de orbitales localizados topológicamente distinguidos en la figura III.28

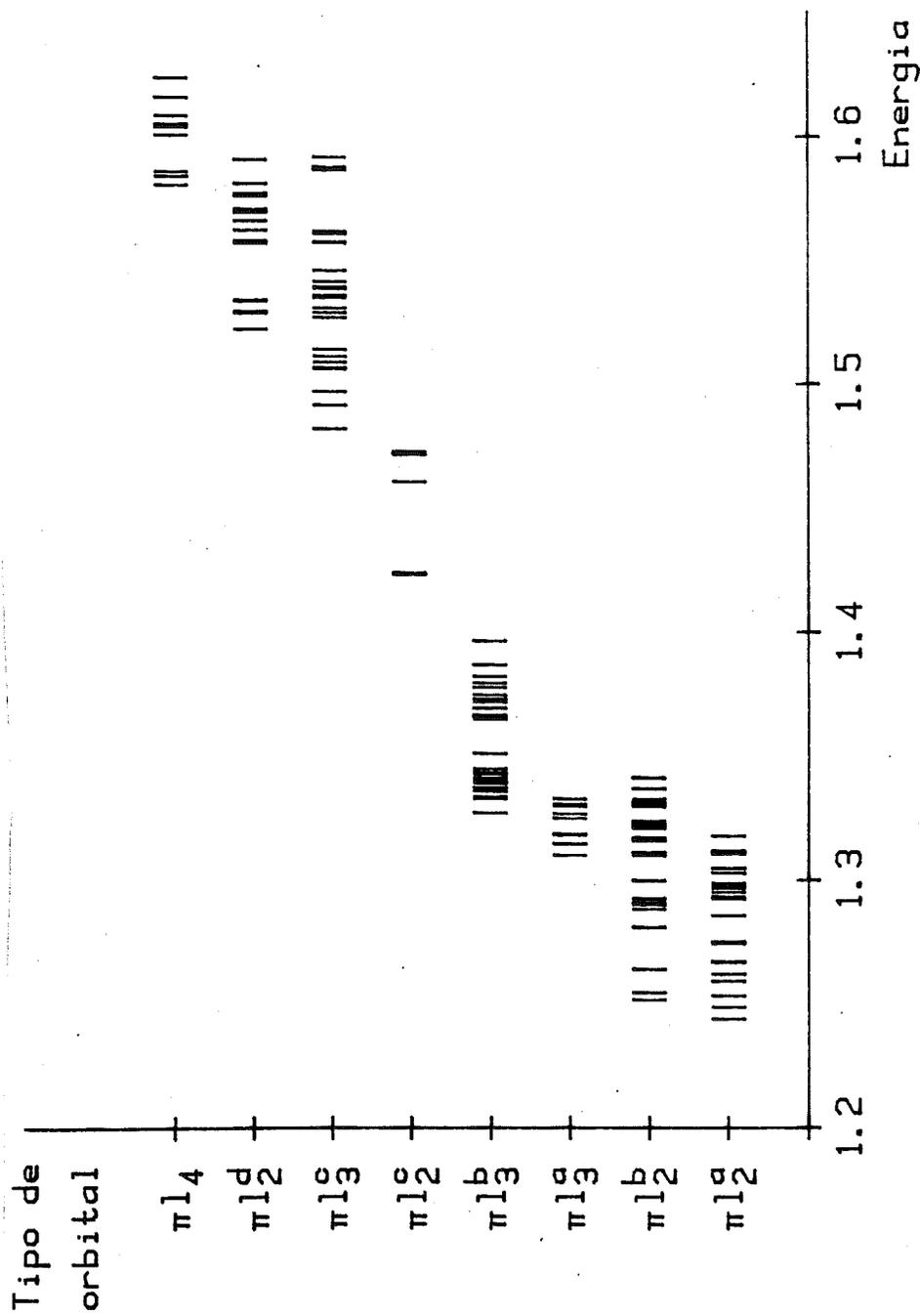


Figura III.28. Energías de los orbitales localizados topológicos obtenidos para las moléculas representadas en la figura III.1 en unidades  $\beta$  ( $L=1+T$ ).

Tabla III.3. Valores medios y desviaciones típicas de las energías orbitales para los ocho tipos de TLO's representados en la figura III.27

Tipo de orbital localizado	Energía media <sup>a</sup>	Desviación típica <sup>b</sup>
$n1_2^a$	1.2899	0.0218
$n1_2^b$	1.3099	0.0229
$n1_3^a$	1.3213	0.0077
$n1_3^b$	1.3541	0.0190
$n1_2^c$	1.4466	0.0246
$n1_3^c$	1.5440	0.0296
$n1_2^d$	1.5596	0.0199
$n1_4$	1.6001	0.0137

a. Unidades  $\beta$ .

b. Referida al número de valores menos uno.

### III.2. ANULENOS HUCKEL Y MOBIUS.

El único estudio sistemático de localización de orbitales en anulenos encontrado en la biografía se debe a Kleier, Dixon y Lipscomb (22), quienes aplicaron el criterio de Boys a varios hidrocarburos monocíclicos aromáticos con seis o diez electrones  $\pi$ . Los orbitales de partida se calcularon mediante el método semiempírico PRDDO (26) y la localización se llevó a cabo tanto con los orbitales  $\pi$  como con todos los orbitales ocupados. En este último caso se obtuvieron orbitales tipo banana para la mayor parte de los enlaces dobles, pero en tres de los sistemas estudiados ( $C_7H_7^+$ ,  $C_8H_8^{2+}$  y  $C_9H_9^-$ ) se encontró un enlace tricéntrico prácticamente  $\sigma$  superpuesto a dos enlaces C-C ligeramente curvados respecto del plano molecular. Así como la localización de todos los orbitales ocupados condujo siempre a una única solución, los orbitales  $\pi$  produjeron en todos los casos un continuo de estructuras degeneradas, existiendo siempre una con los enlaces dispuestos de un modo análogo a como aparecen en la localización de todos los orbitales. Los autores consideran que esta indeterminación puede considerarse como un corolario de la regla de aromaticidad de Hückel (42) y sugieren una posible correlación entre la mínima curvatura de la hipersuperficie asociada a la suma de localización en el máximo y la aromaticidad del hidrocarburo correspondiente.

En lo que se refiere a sistemas Möbius no se ha encontrado ningún trabajo publicado sobre loca-

lización. Dado que, en la mayor parte de los casos, dichos sistemas se han estudiado bajo un enfoque topológico, constituyen uno de los problemas para los cuales el método topológico de localización es especialmente adecuado. Por otra parte, el estudio conjunto de los anulenos con topologías Hückel y Möbius permitirá ver hasta qué punto el paralelismo que se manifiesta en las energías de los orbitales Hückel de unos y otros, se traslada a las características de los correspondientes orbitales localizados.

Antes de entrar en la discusión de los resultados haremos una breve introducción a los sistemas conjugados Möbius.

Un sistema Möbius (53 - 55) se puede imaginar como un sistema conjugado cíclico plano (sistema Hückel) al que hemos cortado la cadena de átomos de carbono por un enlace y la hemos vuelto a empalmar después de haber girado  $180^\circ$  uno de sus extremos, quedando los orbitales atómicos  $2p_n$  dispuestos de forma análoga a una cinta de Möbius. Al efectuar el "corte" introducimos una inversión en la integral de recubrimiento entre los dos orbitales atómicos vecinos, de modo que podremos caracterizar un sistema Hückel o Möbius por el número de inversiones en los recubrimientos entre átomos contiguos. Por ejemplo, en un anuleno Hückel dicho número es siempre par y, en particular, siempre podemos escoger la base atómica de modo que tales recubrimientos sean todos positivos. En cambio, en un anuleno Möbius habrá siempre un número impar de inversiones (54). Esto afecta directamente a las propiedades nodales de los MO's: en un sistema Möbius, por ejemplo, no se pueden construir orbitales moleculares por combinación lineal de los  $2p_n$  que no tengan planos nodales perpendiculares

a la cadena conjugada, lo que hace suponer que las energías de tales orbitales van a ser, en general, superiores a las de los sistemas Hückel homólogos.

La magnitud de la integral de recubrimiento entre orbitales  $2p_n$  consecutivos de una cadena Möbius será inferior a la correspondiente integral del caso Hückel, ya que en este caso los orbitales atómicos están alineados paralelamente y en aquél, en cambio, los ejes de cada dos orbitales consecutivos forman entre sí un ángulo que, en promedio, será de  $\pi/n$  radianes, siendo  $n$  el número de átomos que integran la cadena conjugada. Como consecuencia, cabe esperar que los correspondientes elementos de la matriz de Fock sean también, en el caso Möbius, inferiores que en el Hückel y, en primera aproximación, se puede construir para dichos sistemas una matriz topológica adecuada introduciendo un factor  $\cos \pi/n$  en los elementos no diagonales de la matriz topológica del sistema Hückel correspondiente:

$$|T_{rs}| = \beta \cos \frac{\pi}{n} \quad \text{para los enlaces C-C}$$

$$= k_{xy} \beta \cos \frac{\pi}{n} \quad \text{para enlaces X-Y.}$$

El hecho de que hayamos tomado el valor absoluto de  $T_{rs}$  en esta expresión se debe a que uno o, en general, un número impar de los elementos no diagonales de la matriz topológica tendrán signo diferente del de los demás, de acuerdo con lo dicho anteriormente sobre el número de inversiones en los recubrimientos entre átomos contiguos. En efecto, asignando de un modo adecuado los sentidos positivos de los ejes de simetría de los orbitales  $2p_n$  (figura III.29)

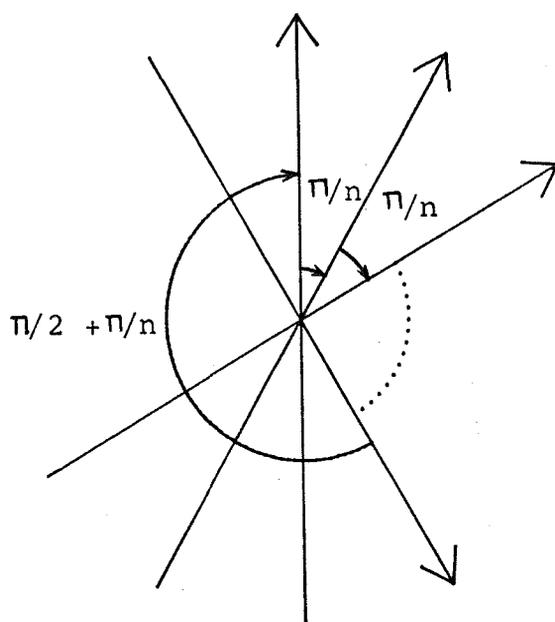


Figura III.29- Orientación de los orbitales  $2p_n$  consecutivos de un sistema Möbius.

y tomando el mismo sentido positivo para los sucesivos ángulos entre pares de ejes consecutivos, se observa que uno de estos ángulos es  $\pi/2$  radianes superior a los demás, y el coseno correspondiente será:

$$\cos \left( \frac{\pi}{2} + \frac{\pi}{n} \right) = -\cos \frac{\pi}{n} .$$

Una corrección de la escala de energías según un factor de  $(\cos \pi/n)^{-1}$  conduce a una expresión para la matriz topológica de un anuleno Möbius idéntica a la del homólogo Hückel salvo en un signo menos en uno de sus elementos no diagonales. Dicha matriz se conoce con el nombre de "matriz switch" (56) y sus valores propios se pueden expresar de la forma general (53)

$$2 \cos \left( 2j + 1 \right) \frac{\pi}{n} , \quad j = 1, 2, \dots, n .$$

Esta expresión, aún siendo similar a la que da las energías orbitales de un (n) anuleno Hückel (42),

$$2 \cos \frac{2j\pi}{n} , \quad j = 1, 2, \dots, n ,$$

conduce a un esquema de energías diferentes (figura III.30). Como consecuencia, los anulenos Möbius con  $4p$  electrones ( $p = 1, 2, \dots$ ) son aromáti-

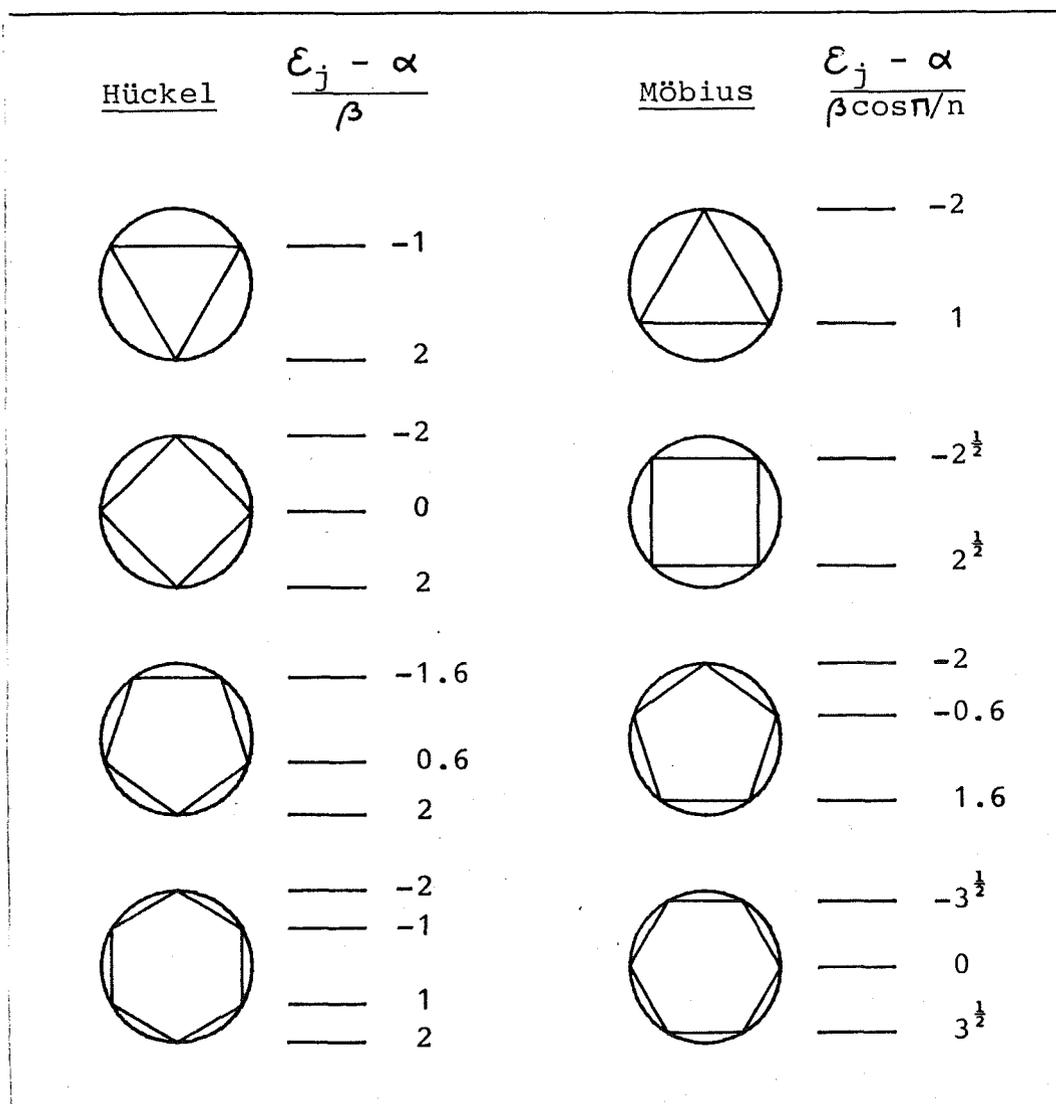


Figura III.30. Energías orbitales de los (n) anulenos Hückel y Möbius para  $n = 3, 4, 5$  y  $6$ . (método Hückel).

cos y los de  $4p+2$  electrones antiaromáticos, a la inversa de lo que ocurre con los anulenos Hückel.

El concepto Hückel-Möbius se puede extender a sistemas descritos sobre bases que incluyan orbitales atómicos de tipo no necesariamente  $2p_n$  (57): el sistema será Hückel o Möbius según sea par o impar el número de recubrimientos negativos entre pares de orbitales atómicos adyacentes. Tales sistemas pueden aparecer como estados de transición en reacciones químicas y, por lo tanto, el conocimiento aproximado de su estructura y energía es de gran utilidad para la elucidación de mecanismos y estimación de la cinética de las reacciones en cuestión (58). Como estados estacionarios, las topologías Möbius solo cabe esperar que aparezcan en moléculas cíclicas de considerable tamaño. No obstante, las propiedades físicas y químicas de los sistemas Hückel y Möbius se aproximan a medida que aumenta el tamaño del anillo, lo cual explica que no se haya podido aislar ni detectar ningún sistema Möbius hasta el momento.

En lo que se refiere a la aplicación del método de localización topológico a los anulenos Möbius debe hacerse una salvedad; ya que la matriz topológica que se adopta para estos sistemas tiene un elemento no diagonal negativo, y teniendo en cuenta que los elementos de la matriz topológica de localización (II-81) constituyen una simplificada parametrización de las integrales de repulsión coulombiana entre los orbitales de la base atómica, será preciso modificar la definición (II-81) para que tome siempre un valor positivo:

$$L_{rt} = \delta_{rt} + k |T_{rt}| \quad . \quad (\text{III-2})$$

Otro punto a tener en cuenta es que, para un sistema Möbius, un orbital molecular cuyos coeficientes sobre los dos átomos a los que se ha asignado conectividad  $-1$ , son de distinto signo, no posee nudo entre dichos átomos o, dicho de otra manera, es enlazante respecto de dichos átomos.

Para terminar esta introducción definiremos un término que nos va a ser de utilidad: diremos que los orbitales localizados de un anuleno son "homogéneos" (33) si tienen todos la misma energía, que en la aproximación Hückel será igual a la energía total dividida entre el número de orbitales. En particular, los orbitales localizados serán homogéneos siempre que sean equivalentes (59, 60), es decir, que sean intercambiables mediante operaciones de simetría del grupo puntual de la molécula. Sin embargo, veremos que es frecuente encontrar orbitales localizados homogéneos en casos en que la simetría del sistema no permite que sean equivalentes.

El estudio que presentaremos se extiende a anulenos Hückel y Möbius con tres a doce átomos de carbono. En los casos en que este número es par, se ha estudiado tanto la molécula neutra como el dicatión y el dianión y, en los sistemas con número impar de átomos de carbono se ha considerado el catión y el anión correspondientes, exceptuando los casos triviales en los que solo hay un orbital ocupado. También se han estudiado algunos cationes de orden superior para verificar la generalidad de ciertas pautas observadas en los orbitales localizados.

Discutiremos en primer lugar los sistemas de capas cerradas, ya que los de capas abiertas requieren un tratamiento especial.

### III.2.1. Capas cerradas.

De acuerdo con el esquema energético de la figura III-30, serán de capas cerradas los anulenos Hückel con  $4p+2$  electrones y los Möbius con  $4p$  electrones. La tabla III.4 resume los casos en los que hemos obtenido orbitales localizados homogéneos.

---

Tabla III.4. Anulenos de capas cerradas que dan lugar a orbitales localizados topológicos homogéneos.

---

Número de átomos de carbono<sup>a</sup>

<u>Hückel</u>	<u>Möbius</u>	<u>Carga neta</u>
$4p+1$	$4p+3$	$1-, 3+$
$4p+2$	$4p$	$0$
$4p+3$	$4p+1$	$1+$
$4p$	$4p+2$	$2+$

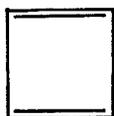
a.  $p$  es un entero

---

Estos orbitales solamente son equivalentes cuando el número de átomos de carbono ( $m$ ) y la carga neta ( $q$ ) de la molécula cumplen las relaciones

$$\left. \begin{array}{l} m = n ( 2 + j ) \\ q = ( nj ) + \end{array} \right\} \quad j = 0, 1, 2, \dots \quad (\text{III-3})$$

siendo  $n$  el número de orbitales localizados, que, de acuerdo con el modelo de energías orbitales de los anulenos Hückel y Möbius (figura III-30), será un número impar para los primeros y par para los segundos. Este resultado tiene una interpretación sencilla: para poder acomodar  $n$  enlaces dobles en posiciones equivalentes, la molécula ha de disponer, al menos, de  $2n$  átomos; por ejemplo, la mínima estructura que puede acomodar dos enlaces equivalentes será



y, para tres enlaces



Ahora bien, si cada enlace sencillo de estas estructuras se desdobra en dos enlaces sencillos consecutivos, se mantiene la equivalencia de los enlaces dobles al tiempo que aumenta en  $n$  el número de átomos:

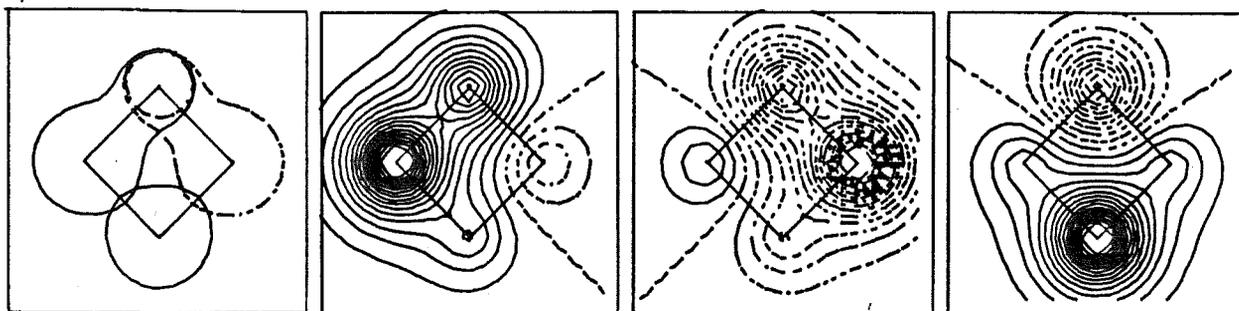


y lo mismo ocurre si desdoblamos cada enlace sencillo en un número mayor de enlaces. Como en estos desdoblamientos el número de electrones  $\pi$  se mantiene constante, la carga positiva de la molécula aumentará progresivamente de  $n$  en  $n$ . Este mismo razonamiento se puede extender a orbitales tricéntricos o incluso a orbitales asimétricos como los que se obtienen cuando existe degeneración continua frente a una rotación global de la estructura de orbitales localizados en torno al eje principal de simetría de la molécula. De hecho, este es el caso de la mayor parte de los sistemas estudiados, ya que los únicos anulenos para los cuales se ha encontrado una única estructura de orbitales localizados son los Hückel de  $4p$  átomos de carbono y los Möbius de  $4p+2$ . No obstante, la generalidad de esta pauta es difícil de comprobar, debido a que las diferencias en los coeficientes y energías de los distintos orbitales localizados de un anuleno disminuyen al aumentar el tamaño de éste, hasta el punto de llegar a confundirse con los errores debidos a una convergencia inconclusa del proceso de localización. En este aspecto, nuestros resultados difieren de los obtenidos por Lipscomb (22) utilizando el criterio de Boys (en todos los casos se encontró degeneración continua) y, como ya se ha observado en otras ocasiones, se aproximan más a los resultados de localización según el criterio de Edmiston y Ruedenberg, para el cual se puede demostrar (50) mediante teoría de grupos que, en los anulenos con seis electrones, se obtendrá

degeneración continua en todos los casos salvo en el del ciclobutadieno 2- .

En todos los aspectos que hemos considerado, el paralelismo entre los sistemas Hückel y los Möbius es evidente: en la tabla III.4 la diferencia entre unos y otros se reduce a un desfase de dos átomos de carbono y lo mismo se puede decir de los casos en los que no aparece degeneración continua. Por otra parte, la relación que determina los casos en que se obtendrán orbitales equivalentes (III-3) es la misma para unos y otros salvo en la paridad del número de orbitales que constituyen la estructura de capas cerradas, lo que de nuevo se traduce en una diferencia de dos en el número de átomos de carbono.

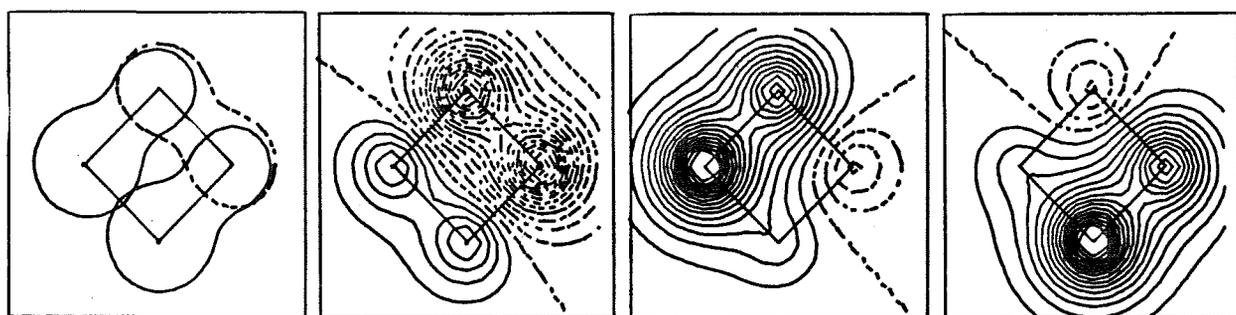
Los resultados anteriores son válidos para las tres matrices de localización  $\mathbf{1}$ ,  $\mathbf{1+T}$  y  $\mathbf{T}$ , si bien los valores concretos de los coeficientes de los orbitales localizados dependen, en algunos casos, de la matriz adoptada. Dichos orbitales se han representado en las figuras III.31 (sistemas Hückel) y III.32 (sistemas Möbius). En esta última hemos prescindido del giro de  $180^\circ$  que posee la cadena hidrocarbonada para poder utilizar una representación plana análoga a la que empleamos para los sistemas Hückel. Esto introduce un nodo de más (o de menos) en el enlace con conectividad  $-1$  que no debe ser tenido en cuenta al considerar el carácter enlazante (o antienlazante) de cada orbital sobre aquel enlace. Un aspecto destacable de las figuras III.31 y III.32 es la forma de los TLO's del (8)anuleno 2- Hückel y el (10)anuleno 2- Möbius: uno de los orbitales se encuentra totalmente deslocalizado sobre la molécula y los demás representan enlaces conjugados equivalentes (figura III.33). También hay que des-



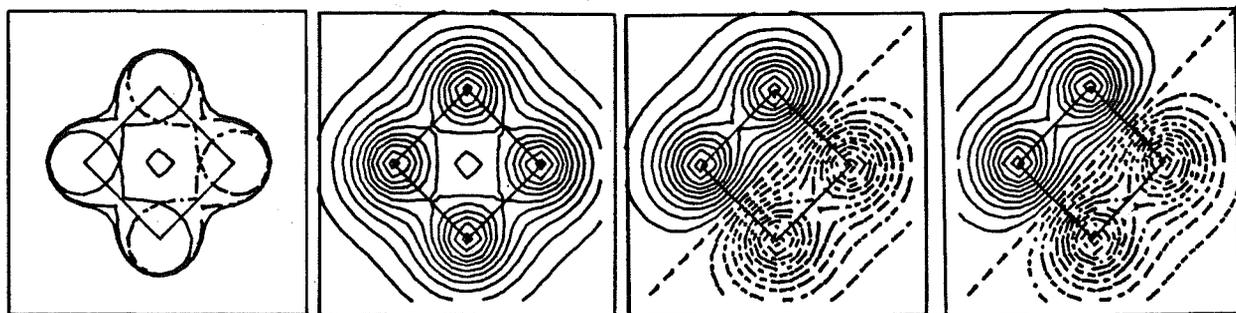
$$S(\mathbf{1}) = 0.5463$$

$$m=4$$

$$q=2-$$



$$S(\mathbf{1+T}) = 0.9306$$



$$S(\mathbf{T}) = 1.0$$

\*

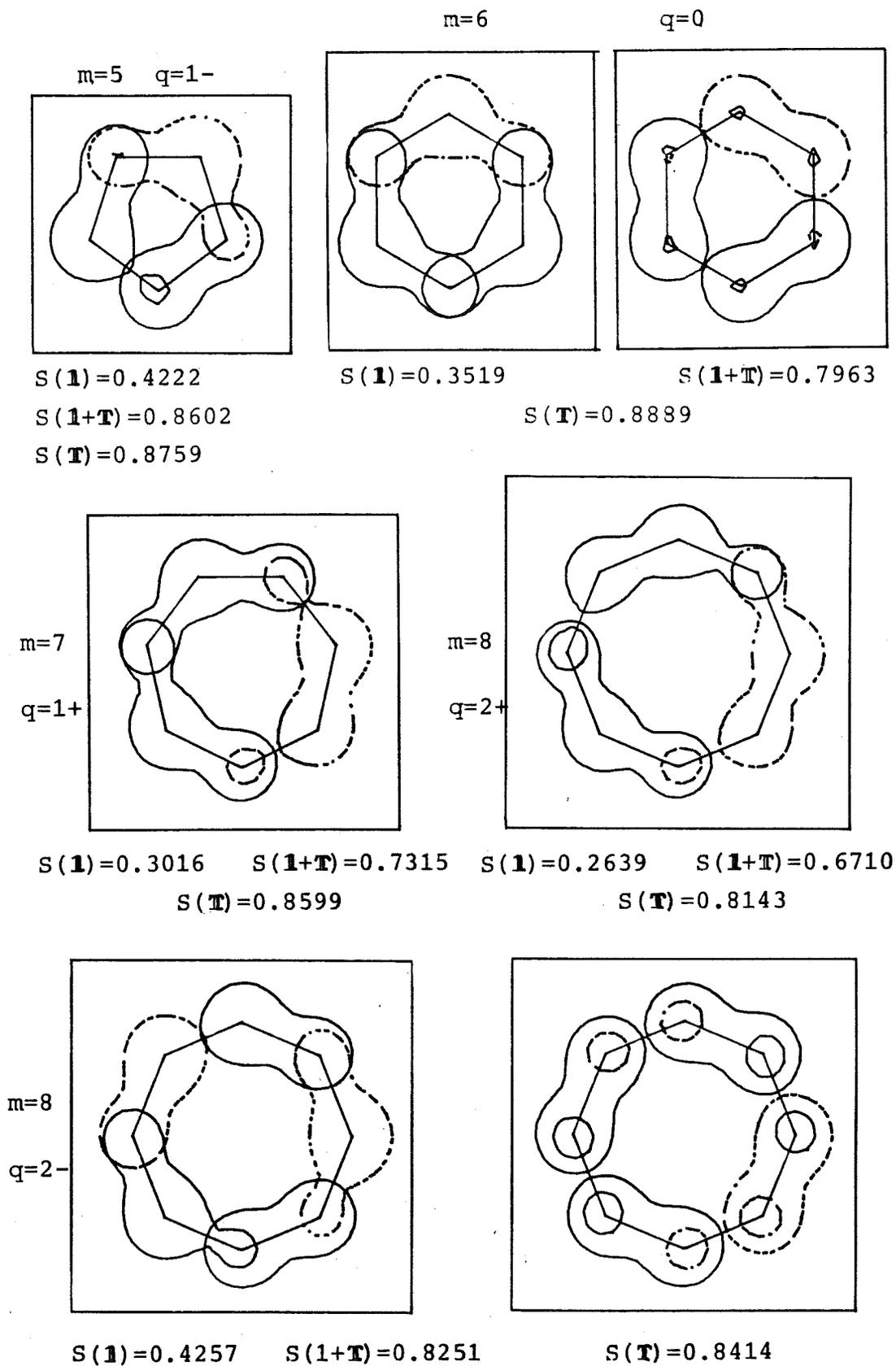
\*

\*

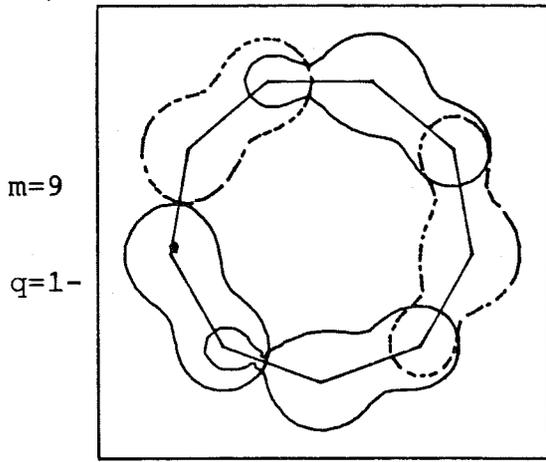
\*

Figura III.31. Orbitales localizados topológicos de los ( $m$ ) anillos Hückel de capas cerradas con carga  $q$  ( $m=4, \dots, 12$  y  $q=2+, \dots, 2-$ ). "S" es la suma de localización normalizada al número de orbitales ocupados, para  $L=1$  y  $L=1+T$ , y a la mitad de dicho número para  $L=T$ .

\* = el orbital localizado coincide con un orbital canónico.

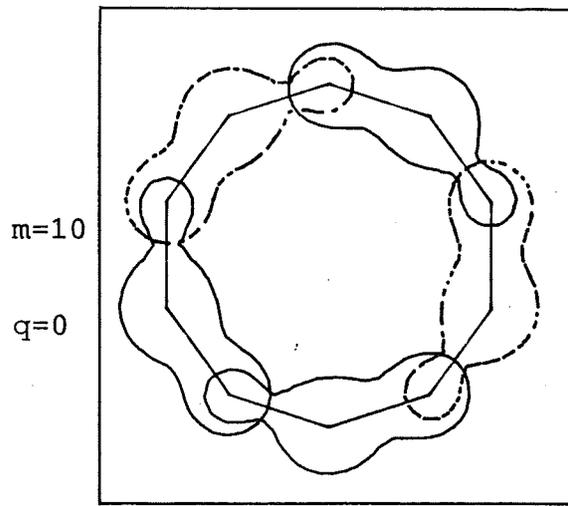


Continuación de la figura III.31



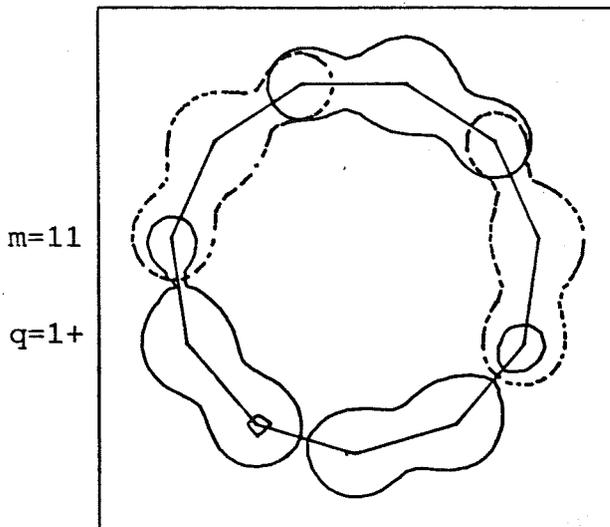
$$S(\mathbf{1})=0.3778 \quad S(\mathbf{1}+\mathbf{T})=0.7934$$

$$S(\mathbf{T})=0.8313$$



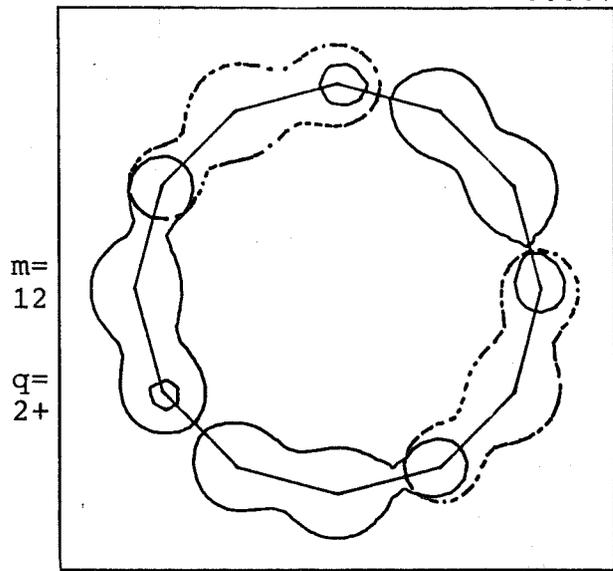
$$S(\mathbf{1})=0.3400 \quad S(\mathbf{1}+\mathbf{T})=0.7589 \quad S(\mathbf{T})=$$

$$0.8378$$



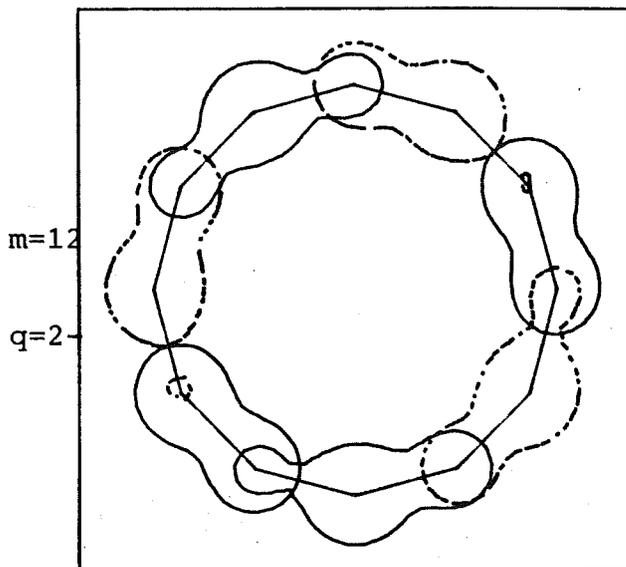
$$S(\mathbf{1})=0.3091 \quad S(\mathbf{1}+\mathbf{T})=0.7233$$

$$S(\mathbf{T})=0.8284$$

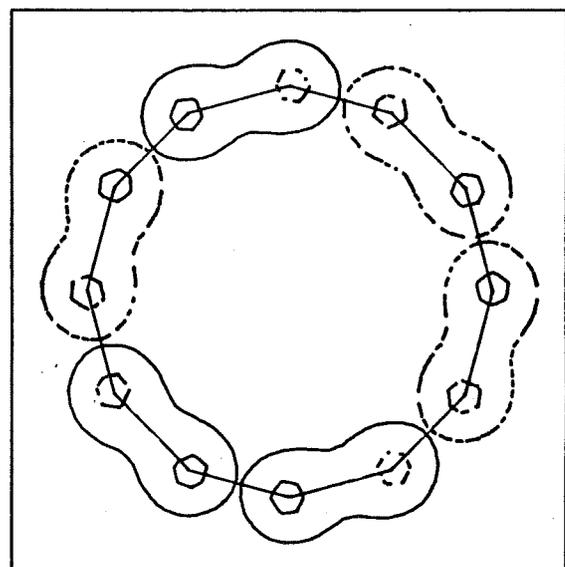


$$S(\mathbf{1})=0.2833 \quad S(\mathbf{1}+\mathbf{T})=0.6881$$

$$S(\mathbf{T})=0.8095$$



$$S(\mathbf{1})=0.3930 \quad S(\mathbf{1}+\mathbf{T})=0.7957$$



$$S(\mathbf{T})=0.8172$$

\*

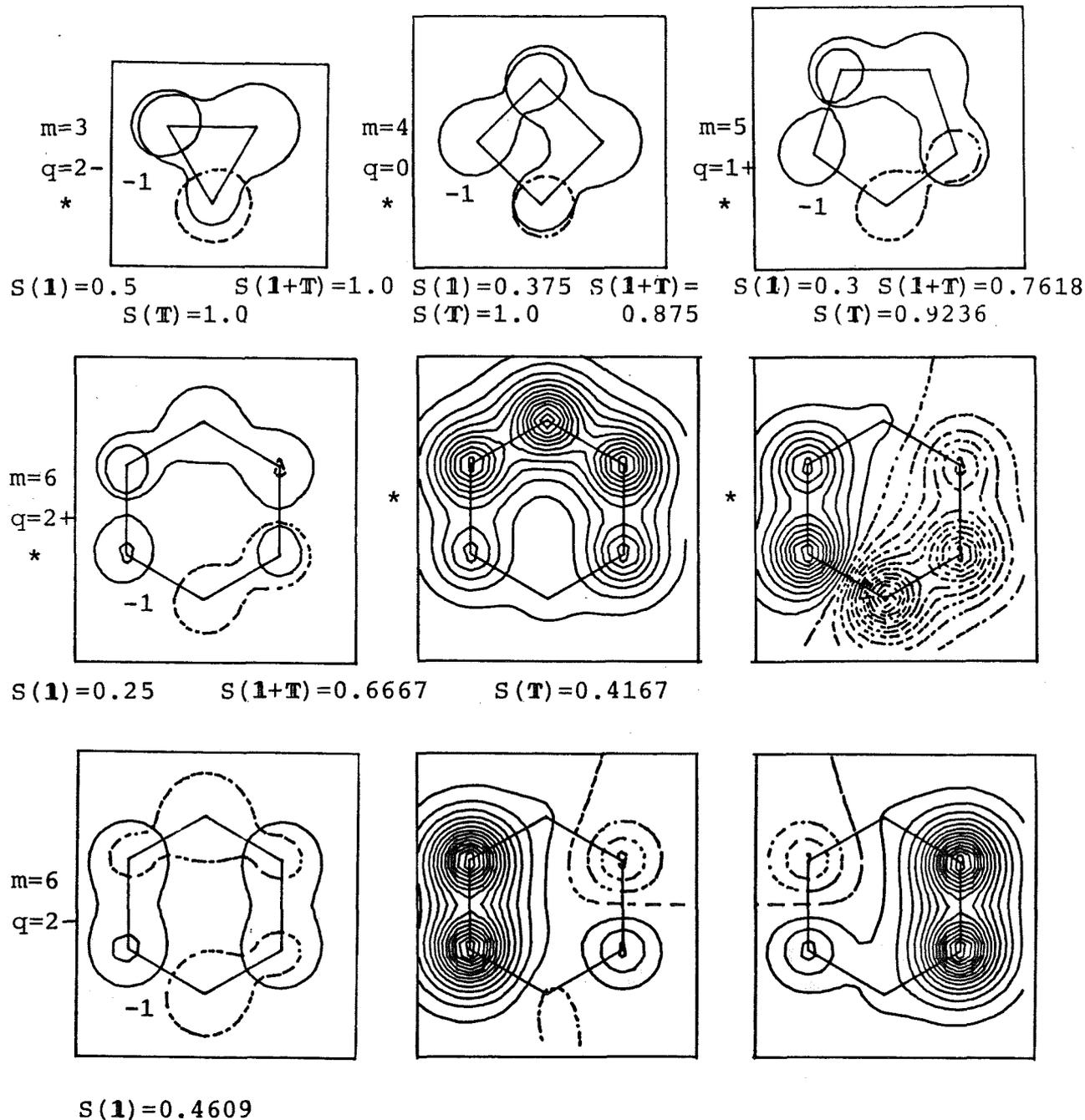
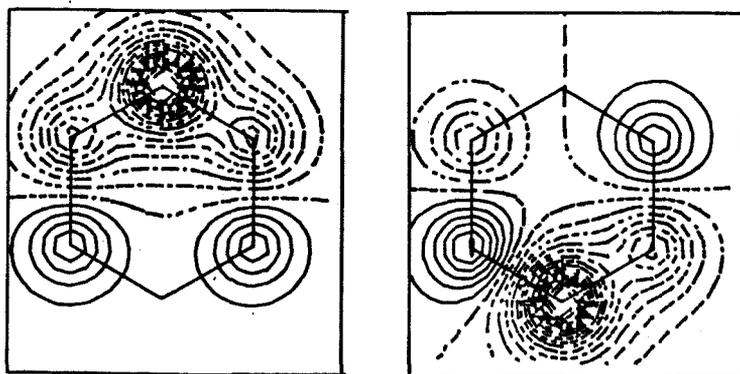
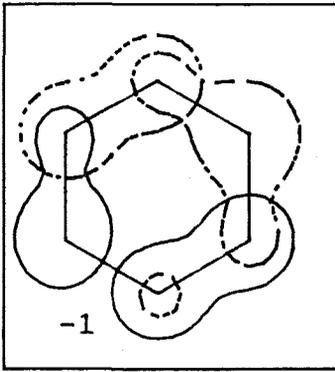
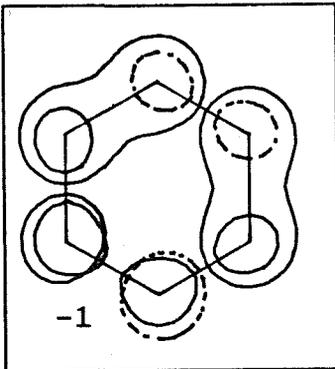
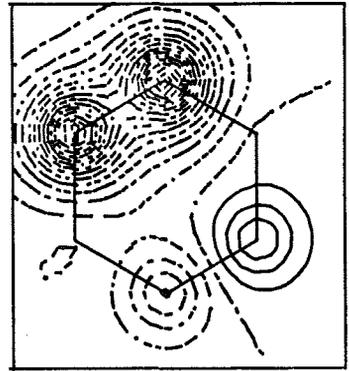
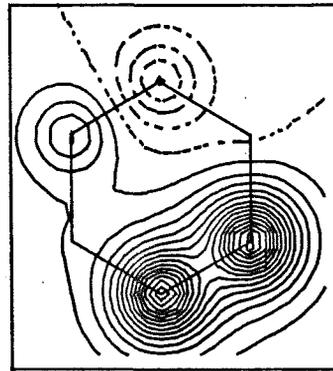
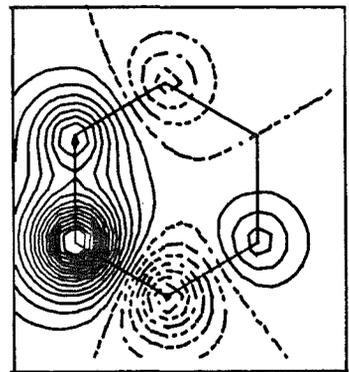
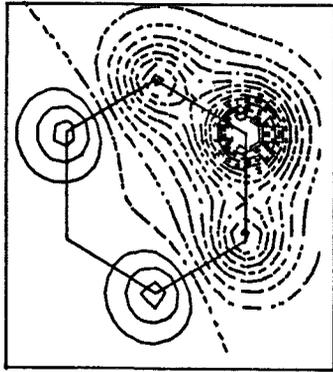


Figura III.32. Orbitales localizados topológicos de los (m)anulenos Möbius de capas cerradas con carga  $q$  ( $m=3, \dots, 12$  y  $q=2+, \dots, 2-$ ). "S" y "\*" representan lo mismo que en la figura III.31.

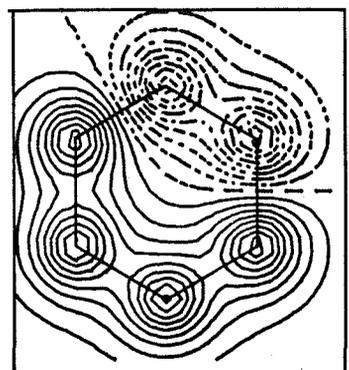
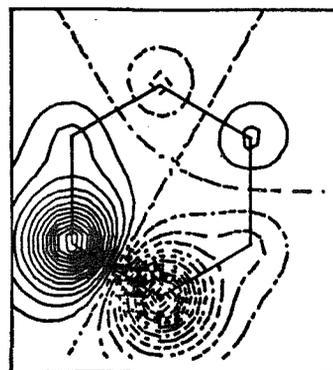
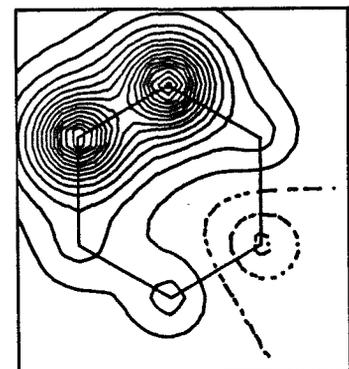
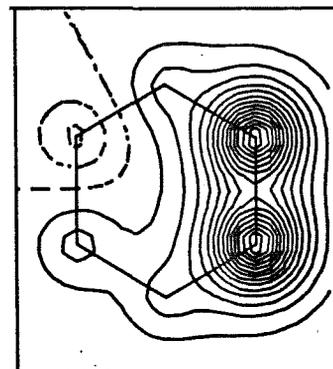




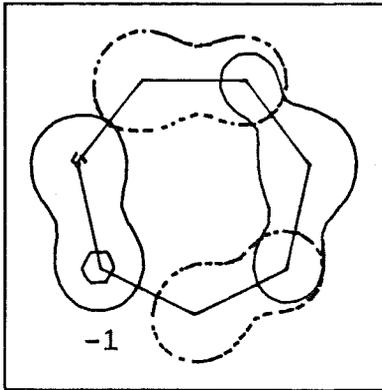
$$S(1+I) = 0.8561$$



$$S(I) = 0.8794$$

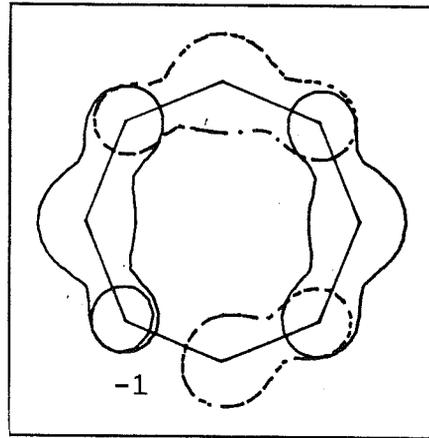


$m=7$        $q=1-$



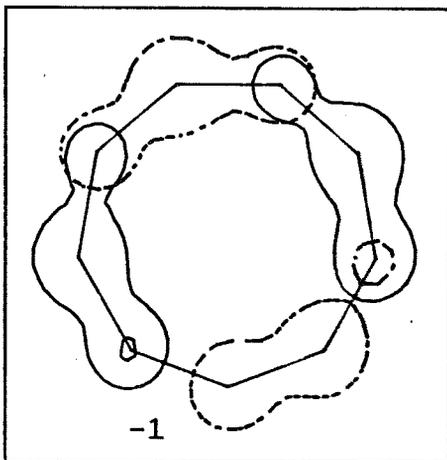
$$\begin{aligned} S(\mathbf{1}) &= 0.3929 \\ S(\mathbf{1}+\mathbf{T}) &= 0.8150 \\ S(\mathbf{T}) &= 0.8443 \end{aligned}$$

$m=8$        $q=0$



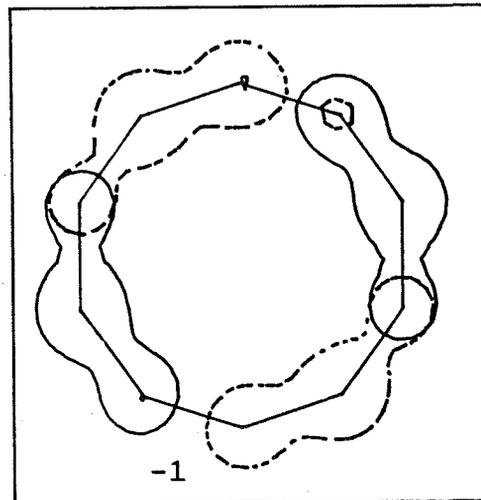
$$\begin{aligned} S(\mathbf{1}) &= 0.34375 \\ S(\mathbf{1}+\mathbf{T}) &= 0.7705 \\ S(\mathbf{T}) &= 0.8536 \end{aligned}$$

$m=9$        $q=1+$



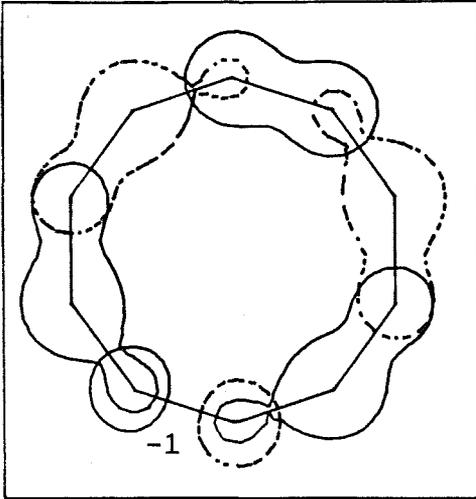
$$\begin{aligned} S(\mathbf{1}) &= 0.3056 \\ S(\mathbf{1}+\mathbf{T}) &= 0.7247 \\ S(\mathbf{T}) &= 0.8383 \end{aligned}$$

$m=10$        $q=2+$



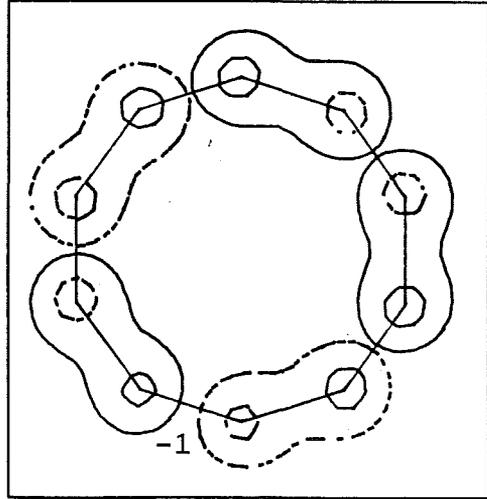
$$\begin{aligned} S(\mathbf{1}) &= 0.2750 \\ S(\mathbf{1}+\mathbf{T}) &= 0.6802 \\ S(\mathbf{T}) &= 0.8104 \end{aligned}$$

Continuación de la figura III.32

$m=10$ 

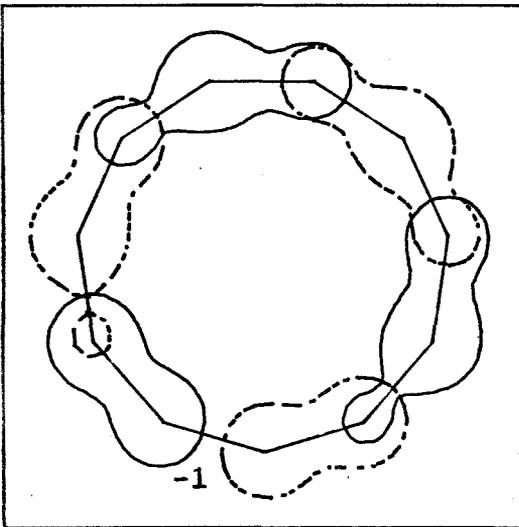
$$S(\mathbf{1})=0.4058$$

$$S(\mathbf{1}+\mathbf{T})=0.8074$$

 $q=2-$ 

\*

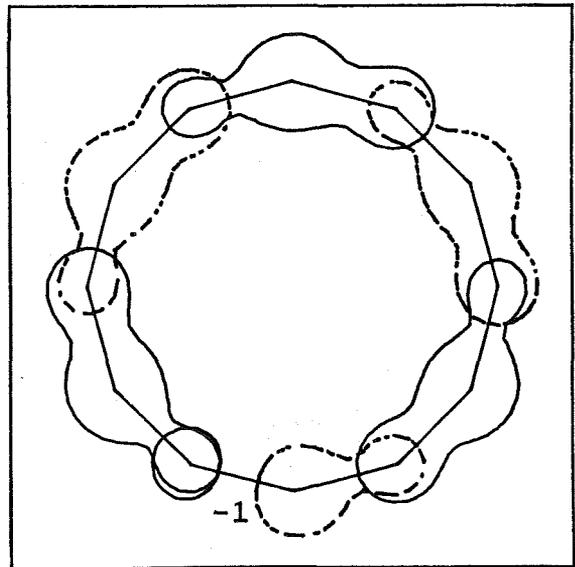
$$S(\mathbf{T})=0.8253$$

 $m=11$        $q=1-$ 

$$S(\mathbf{1})=0.3687$$

$$S(\mathbf{1}+\mathbf{T})=0.7810$$

$$S(\mathbf{T})=0.8246$$

 $m=12$  $q=0$ 

$$S(\mathbf{1})=0.3380$$

$$S(\mathbf{1}+\mathbf{T})=0.7526$$

$$S(\mathbf{T})=0.8293$$

Continuación de la figura III.32

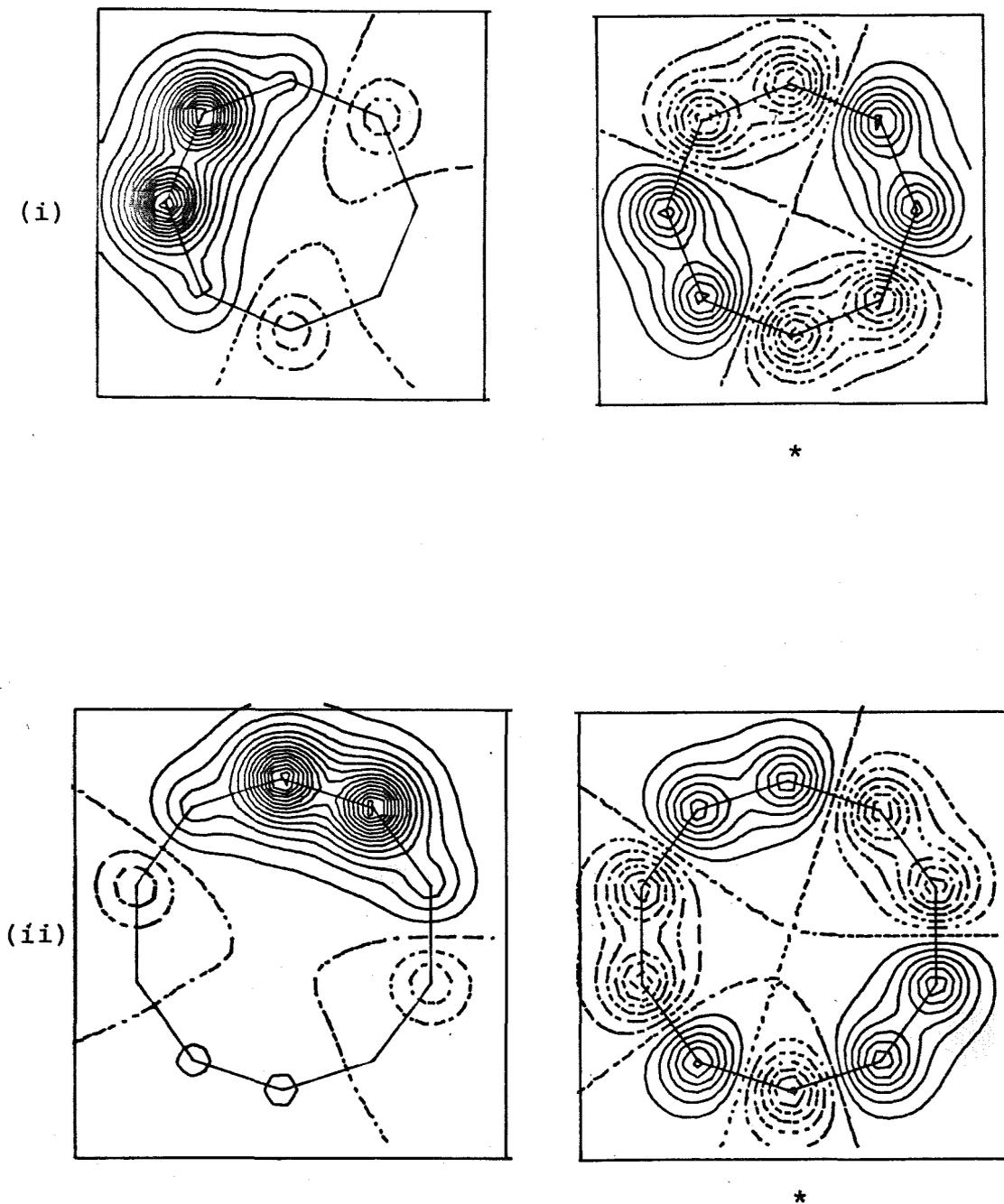
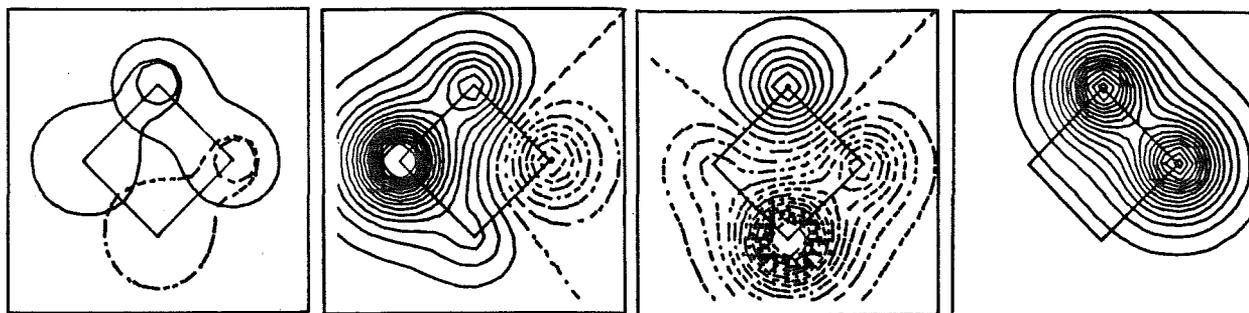
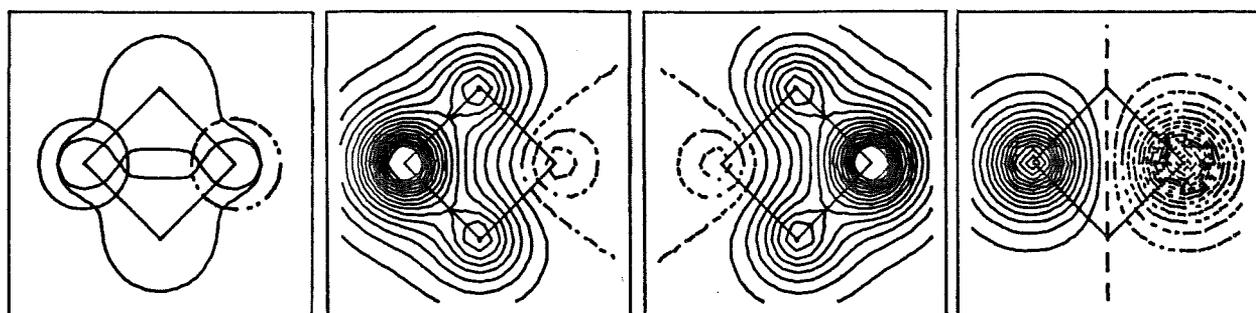


Figura III.33. Orbitales localizados topológicos del (8) anuleno 2- Hückel (i) y el (10)anuleno 2- Möbius (ii) para  $L = \mathbf{T}$ .

\* = el orbital localizado coincide con un orbital canónico.

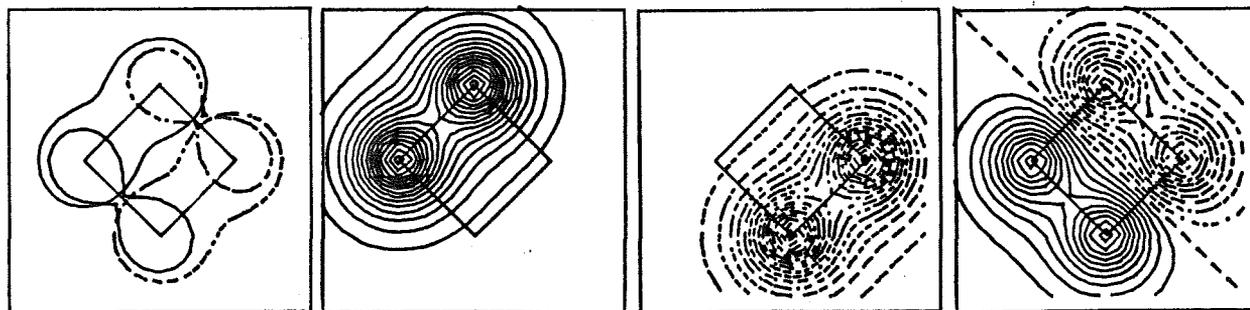


$$S(\mathbf{1}) = 0.5417$$



$$S(\mathbf{1}) = 0.5417$$

\*



$$S(\mathbf{1+T}) = 0.9167$$

\*

Figura III.34. Estructuras secundarias de orbitales localizados topológicos en el (4)anuleno 2- Hückel.

"S" y "\*" representan lo mismo que en la figura III.31.

tacar que, al igual que ocurría para algunos hidrocarburos bencenoides, se han encontrado estructuras de TLO's secundarias para el (4)anuleno 2- (figura III.34).

Para cerrar esta discusión demostraremos una propiedad interesante de los orbitales localizados en relación con los correspondientes virtuales. Del mismo modo que los orbitales canónicos Hückel de un hidrocarburo alternante (61) se pueden agrupar en pares con energías opuestas y coeficientes iguales en unos átomos y opuestos en otros (teorema de apareamiento (62)), los orbitales localizados Hückel de un hidrocarburo alternante de capas cerradas tienen una propiedad análoga. Consideremos las ecuaciones de Hartree-Fock generalizadas restringidas al método Hückel:

$$\sum_s^m T_{rs} C_{si} = \sum_j^m C_{rj} \epsilon_{ji}$$

o bien

$$\sum_{s \rightarrow r} C_{si} = \sum_j^m C_{rj} \epsilon_{ji} \quad , \quad \left\{ \begin{array}{l} i=1, \dots, n \\ r=1, \dots, m \end{array} \right. \quad (\text{III-4})$$

donde, como en casos anteriores, "s → r" indica que la suma se extiende a los átomos contiguos al r. Identificando a los átomos pertenecientes a cada una de las dos clases que se pueden distinguir en un hidrocarburo alternante (61) mediante un asterisco y un círculo respectivamente, podemos desdoblar la ec. (III-4) en las dos siguientes:

$$\begin{aligned} \sum_{s \rightarrow r} {}^*C_{si} &= \sum_j^m ({}^{\circ}C_{rj}) (-\epsilon_{ji}) \\ \sum_{s \rightarrow r} ({}^{\circ}C_{si}) &= \sum_j^m {}^*C_{rj} (-\epsilon_{ji}) \quad , \quad \left\{ \begin{array}{l} i=1, \dots, n \\ r=1, \dots, m \end{array} \right. \quad (\text{III-5}) \end{aligned}$$

donde hemos introducido signos menos en lugares oportunos. Si ahora hacemos las substituciones

$$\mathcal{E}_{lk} = -\mathcal{E}_{ji} \quad , \quad {}^*C_{rk} = {}^*C_{ri} \quad , \quad {}^oC_{rk} = -{}^oC_{ri}$$

para  $i, j=1, \dots, n$  ;  $r=1, \dots, m$  ,

podemos combinar las ecuaciones (III-5) para dar

$$\sum_{s \rightarrow r} C_{sk} = \sum_{\ell}^m C_{r\ell} \mathcal{E}_{\ell k} \quad \left\{ \begin{array}{l} k=1, \dots, n \\ r=1, \dots, m \end{array} \right.$$

de modo que los orbitales de coeficientes  $\{ C_{1k}, \dots, \dots, C_{mk} \}_{k=1, \dots, n}$  cumplen también las ecuaciones Hartree-Fock generalizadas con una matriz de energías opuesta a la de los orbitales ocupados. Por lo tanto, podemos asociar a cada orbital localizado ocupado un orbital virtual de energía opuesta que, por otra parte, producirá la misma contribución que aquél a la suma de localización, ya que ésta no depende del signo de los coeficientes (ec. (II-51)). Además, si el orbital ocupado representaba un enlace entre dos átomos consecutivos, el correspondiente virtual tendrá un nodo entre dichos átomos y, por lo tanto, puede considerarse como el orbital antienlazante asociado a aquel enlace.

Una diferencia de este resultado respecto del análogo para orbitales canónicos es que, en el caso de los localizados, el apareamiento se aplica al conjunto de orbitales ocupados y no a orbitales individuales, lo que conlleva una limitación: para un sistema con carga negativa, el número de orbitales ocupados es superior al de virtuales, en

tanto que el teorema de apareamiento asocia al espacio engendrado por los orbitales ocupados un "espacio virtual" de la misma dimensión y que, por lo tanto, se solapará con aquél; es decir: los orbitales apareados con los orbitales localizados ocupados no serán linealmente independientes de éstos. No obstante, los auténticos orbitales localizados virtuales de un anión se pueden determinar aplicando el teorema de apareamiento al catión que tiene tantos orbitales ocupados como virtuales tenía el anión original. Análogamente, los orbitales localizados virtuales de un catión pueden determinarse aplicando el teorema de apareamiento al correspondiente anión.

### III. 2. 2. Capas abiertas.

En los sistemas de capas abiertas el problema de la localización de orbitales no está tan bien definido como en los de capas cerradas, y no hay una manera única de tratarlo.

Un modo de proceder plausible consiste en localizar las capas abiertas y cerradas por separado (63). La localización de estas últimas ha sido ya analizada, por lo que nos limitaremos a considerar el nivel degenerado semiocupado. La primera cuestión que se plantea es la localizabilidad de los dos orbitales que constituyen dicho nivel (los HOMO's), cuestión que se puede resolver de un modo general utilizando los resultados sobre la degeneración continua demostrados por England (50). En efecto, aplicando tales resultados al problema que nos atañe encontramos que, si  $\psi_i$  y  $\psi_j$  son dos orbitales de simetría degenerados que forman base de una representación irreducible de orden dos (E), la contribución de cada uno de los orbitales  $\psi_i, \psi_j$

$$\psi_i = \psi_i \cos \rho + \psi_j \sin \rho$$

$$\psi_j = -\psi_i \sin \rho + \psi_j \cos \rho$$

a la suma de localización

$$S_{ij} = [\psi_i^2 | \psi_i^2] + [\psi_j^2 | \psi_j^2]$$

es independiente del parámetro  $\rho$  siempre que el producto directo  $E \otimes E$  tenga la siguiente des-

composición:

$$E \otimes E = A_1 \oplus A_2 \oplus E' \quad , \quad (\text{III-6})$$

donde  $E'$  puede ser igual o diferente de  $E$ . En realidad, England dedujo estos resultados para el criterio de Edmiston y Ruedenberg, pero de hecho son aplicables a cualquier criterio de localización para el cual la expresión

$$\{\psi_i, \psi_k | \psi_j, \psi_e\} \equiv [\psi_i^* \psi_j | \psi_k^* \psi_e] \quad (\text{III-7})$$

tenga las propiedades de un producto escalar entre  $\{\psi_i, \psi_k\}$  y  $\{\psi_j, \psi_e\}$ :

$$\begin{aligned} \{f|g\} &= \{g|f\}^* \\ \{f|\alpha g\} &= \alpha \{f|g\} \\ \{f+h|g\} &= \{f|g\} + \{h|g\} \\ \{f|f\} &\geq 0 \quad ; \quad \{f|f\} = 0 \Leftrightarrow f = 0 \quad , \end{aligned}$$

propiedades que se deducen trivialmente de la expresión general (II.6) para las integrales (III-7). La descomposición (III-6) es precisamente la que se obtiene para todas las representaciones irreducibles de orden dos de los grupos puntuales  $D_{nh}$  ( $n \geq 3$ ), a los que pertenecen las matrices topológicas asociadas a todos los anulenos Hückel, exceptuando la  $E$  del  $D_{4h}$ , la  $E_2$  del  $D_{8h}$ ,..... para las cuales

$$E \otimes E = A_1 \oplus A_2 \oplus B_1 \oplus B_2 \quad .$$

Estas excepciones corresponden a los HOMO's de los anulenos neutros de 4, 8, ... átomos de carbono, que, por lo tanto, serán los únicos pares de orbitales degenerados localizables que existirán en los anulenos Hückel, siendo no localizables el resto de los niveles degenerados. Aunque el tratamiento de teoría de grupos utilizado por England no es aplicable a los sistemas Möbius, la consideración del paralelismo habitual entre los dos tipos de topologías induce a pensar que tampoco serán localizables los HOMO's de los anulenos Möbius neutros de  $4P+2$  átomos de carbono. Efectivamente, esta suposición se ha visto confirmada por los cálculos realizados.

De acuerdo con el esquema de energías orbitales para los anulenos Hückel y Möbius (figura (III.30)) los pares de orbitales localizables para unos y otros coinciden siempre con los niveles de energía cero (tomando como origen  $\alpha=0$ ). Por lo tanto, la ecuación de valores propios que determina sus coeficientes será, en el caso Hückel,

$$\sum_s T_{rs} C_{si} = 0 \quad r=1, \dots, m \quad (\text{III-8})$$

$$\sum_{s \rightarrow r} C_{si} = 0 \quad .$$

Para los anulenos estas ecuaciones expresan que los coeficientes del orbital sobre dos carbonos separados por un tercero han de ser de igual magnitud y distinto signo. Como, por otra parte, el número de átomos de los anulenos que estamos considerando es par, una solución sencilla para las ecs. (III-8) sería

$$C_{1i} = -a, \quad C_{2i} = 0, \quad C_{3i} = +a, \quad C_{4i} = 0, \quad \dots$$

$$\dots C_{mi} = 0 \quad (\text{III-9})$$

donde "a" viene determinado por la condición de normalización:

$$a = \left( \frac{2}{m} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (\text{III-10})$$

y una segunda solución, ortogonal a la primera, sería:

$$C_{1j} = 0, \quad C_{2j} = -a, \quad C_{3j} = 0, \quad C_{4j} = +a, \quad \dots$$

$$\dots C_{mj} = +a \quad (\text{III-11})$$

Si identificamos los átomos de índice impar mediante un asterisco y los de índice par mediante un círculo, los orbitales cuyos coeficientes son (III-9) y (III-11) se podrán expresar de la siguiente manera:

$$\psi_i = \sum_{r=1}^{m/2} (-1)^r a^* \chi_r$$

$$\psi_j = \sum_{r=1}^{m/2} (-1)^r a^{\circ} \chi_r \quad (\text{III-12})$$

y el par de soluciones reales ortonormales de (III-8) más general se podrá expresar como una transformación ortogonal arbitraria de los orbitales (III-12):

$$\psi_i = \psi_i \cos \rho + \psi_j \sin \rho =$$

$$= a \sum_{r=1}^{m/2} (-1)^r (*\chi_r \cos \rho + {}^{\circ}\chi_r \sin \rho)$$

$$(\text{III-13 a})$$

$$\begin{aligned} \psi_j &= -\varphi_i \sin \rho + \varphi_j \cos \rho = \\ &= a \sum_{r=1}^{m/2} (-1)^r (-^* \chi_r \sin \rho + {}^o \chi_r \cos \rho) . \end{aligned} \quad (\text{III-13b})$$

Para los orbitales de energía cero de los anulenos Möbius se podría aplicar el mismo razonamiento con una salvedad: en las ecs. (III-8) habría que incluir un signo menos en el término del sumatorio que correspondiera al enlace con conectividad negativa. Como consecuencia, los coeficientes de los átomos unidos por dicho enlace serán iguales, y no opuestos, a los del segundo átomo a partir de ellos. La forma más general de los orbitales para este caso así como para el de topología Hückel se ha representado en la figura III.35.

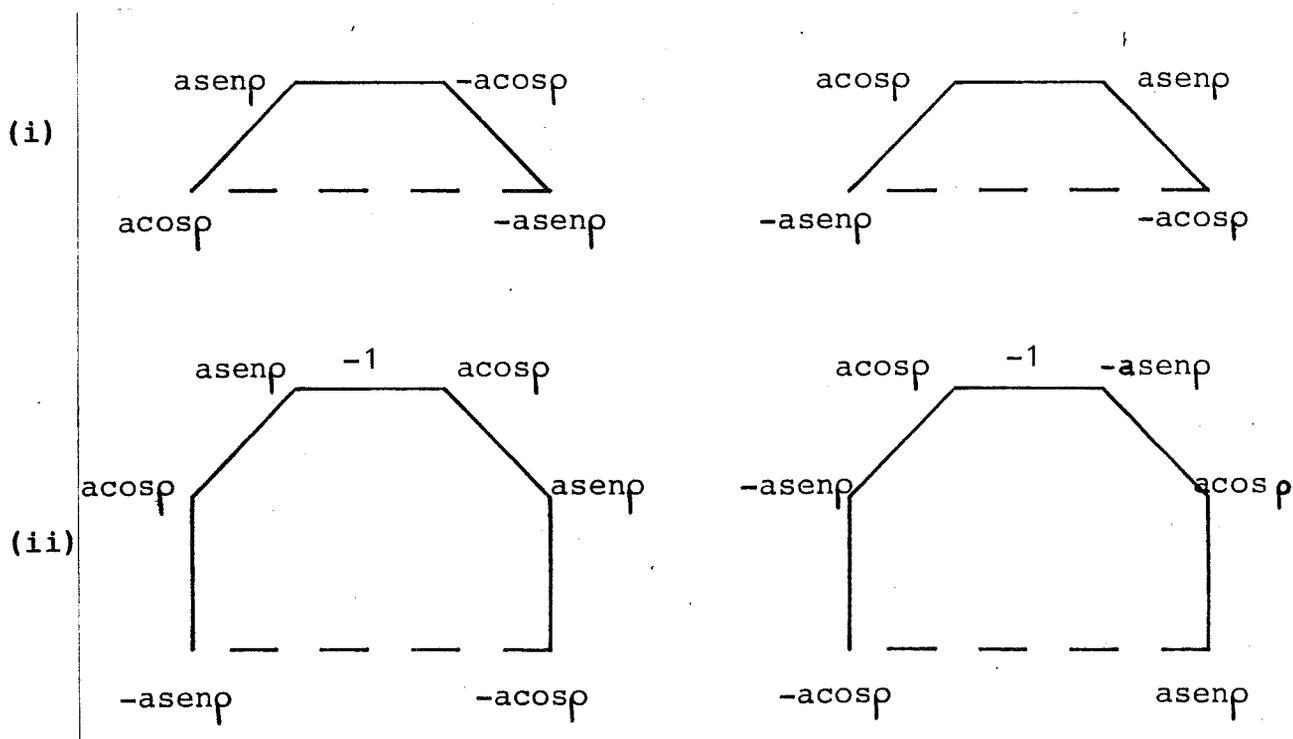


Fig. III.35. Orbitales de energía cero para anulenos Hückel (i) y Möbius (ii) de  $4p$  y  $4p+2$  átomos de carbono, respectivamente.

Con las expresiones analíticas para el par de orbitales de energía cero es fácil deducir el resultado de la localización en el caso más general. Comencemos por la topología Hückel. Utilizando las expresiones (II-56) y (II-57) para  $A_{ij}$  y  $B_{ij}$  en el caso de orbitales reales se obtiene

$$\begin{aligned}
 A_{ij} &= \sum_{r,s}^m L_{rs} \left[ C_{ri} C_{rj} C_{si} C_{sj} - \frac{1}{4} (C_{ri}^2 - C_{rj}^2) (C_{si}^2 - C_{sj}^2) \right] = \\
 &= a^4 \sum_{r,s}^{m/2} L_{r^*s^*} \left[ \sin^2 \rho \cos^2 \rho - \frac{1}{4} (\cos^2 \rho - \sin^2 \rho)^2 \right] + \\
 &\quad + L_{r^0s^0} \left[ \sin^2 \rho \cos^2 \rho - \frac{1}{4} (\sin^2 \rho - \cos^2 \rho)^2 \right] + \\
 &\quad + L_{r^*s^0} \left[ -\sin^2 \rho \cos^2 \rho + \frac{1}{4} (\cos^2 \rho - \sin^2 \rho)^2 \right] + \\
 &\quad + L_{r^0s^*} \left[ -\sin^2 \rho \cos^2 \rho + \frac{1}{4} (\sin^2 \rho - \cos^2 \rho)^2 \right] = \\
 &= a^4 \frac{\cos 4\rho}{4} \sum_{r,s}^{m/2} (-L_{r^*s^*} - L_{r^0s^0} + L_{r^*s^0} + L_{r^0s^*})
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 B_{ij} &= \sum_{r,s}^m L_{rs} (C_{ri}^2 - C_{rj}^2) C_{si} C_{sj} = \\
 &= a^4 \sum_{r,s}^{m/2} L_{r^*s^*} (\cos^2 \rho - \sin^2 \rho) (-\cos \rho \sin \rho) + \\
 &\quad + L_{r^0s^0} (\sin^2 \rho - \cos^2 \rho) \sin \rho \cos \rho + \\
 &\quad + L_{r^*s^0} (\cos^2 \rho - \sin^2 \rho) \sin \rho \cos \rho + \\
 &\quad + L_{r^0s^*} (\sin^2 \rho - \cos^2 \rho) (-\cos \rho \sin \rho) =
 \end{aligned}$$

$$= a^4 \frac{\text{sen}4\rho}{4} \sum_{r,s}^{m/2} (-L_{r^*s^*} - L_{r^0s^0} + L_{r^*s^0} + L_{r^0s^*})$$

y, substituyendo el valor de  $a$  (ec. III-10)) y la definición de  $L$  (II-81),

$$\begin{aligned} A_{ij} &= \frac{\cos 4\rho}{m^2} \sum_{r,s}^{m/2} (-\delta_{r^*s^*} - \delta_{r^0s^0} + kT_{r^*s^0} + kT_{r^0s^*}) = \\ &= \frac{2k-1}{m} \cos 4\rho \end{aligned} \tag{III-14}$$

$$B_{ij} = \frac{2k-1}{m} \text{sen}4\rho \quad * .$$

Para los anulenos Möbius se obtendrá el mismo resultado, ya que las expresiones de  $A_{ij}$  y  $B_{ij}$  no varían al cambiar el signo de los coeficientes de  $\psi_i$  y  $\psi_j$  sobre un mismo átomo.

De acuerdo con las ec. (II-41) y (II-42), la forma más localizada de los orbitales (III-13) (o de los correspondientes al sistema Möbius) será aquella para la cual

$$B_{ij} = 0 \quad , \quad A_{ij} \leq 0 \quad .$$

Substituyendo estas condiciones en las ecs. (III-14) se obtiene

---

\* Este mismo resultado podría haberse obtenido calculando  $A_{ij}$  y  $B_{ij}$  para los orbitales (III-9) y (III-11) y utilizando las ecuaciones de transformación (II-73) y (II-74).

- i) para  $0 \leq k < 1/2$  ,  $\rho = 0, \pi/2, \pi, 3\pi/2$
- ii) para  $k = 1/2$   $\rho$  indeterminado
- iii) para  $k > 1/2$   $\rho = \pi/4, 3\pi/4, 5\pi/4, 7\pi/4$  .

En el primer caso los orbitales localizados de la capa semiocupada serán de la forma representada en la figura III-36; en el segundo serán del tipo indicado en la figura III-37 y en el tercero no serán localizables debido a que se presenta un caso de degeneración continua accidental.

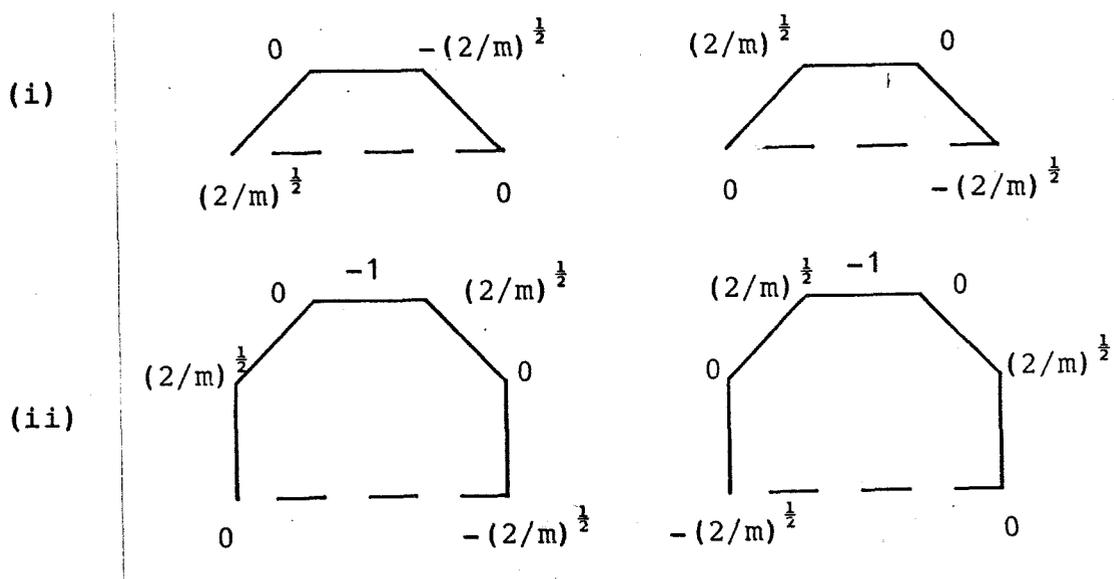


Fig. III.36. Orbitales localizados de energía cero de anulenos Hückel (i) y Möbius (ii) para  $0 \leq k < 1/2$  .

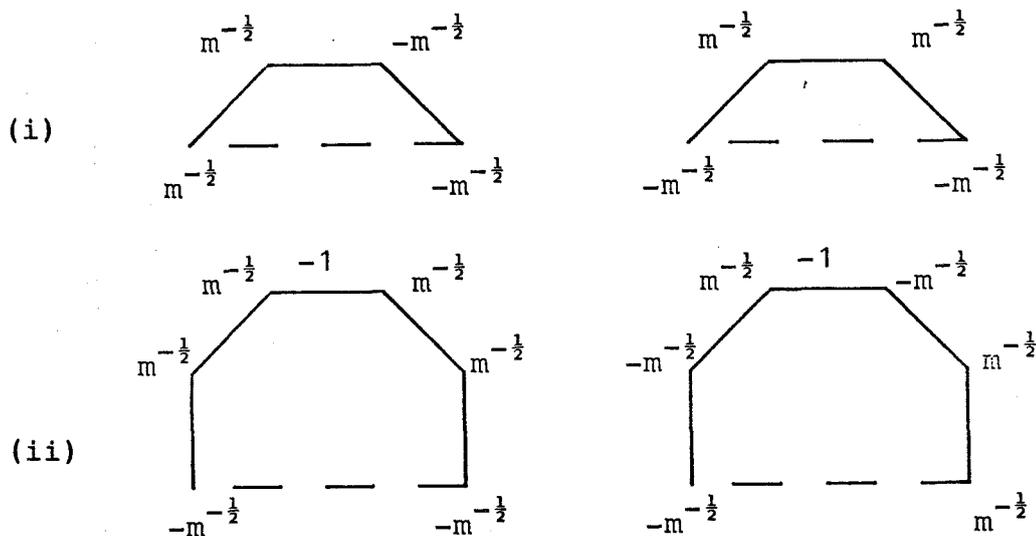


Fig. III.37. Orbitales localizados de energía cero de anulenos Hückel (i) y Möbius (ii) para  $k > 1/2$ .

Estos resultados constituyen una generalización de los obtenidos para los HOMO's del ciclobutadieno en la sección II.7.

Otra manera de abordar el problema de la localización en sistemas de capas abiertas, que permite relacionar el modelo de orbitales moleculares con el modelo de Linnett (64) para la estructura electrónica molecular, consiste en localizar los orbitales de spin  $\alpha$  y los de spin  $\beta$  por separado (65). Consideremos los términos espectrales que resultan de la configuración electrónica

$$(\text{capas cerradas})^{2n-2} (e)^2 \quad (\text{III-15})$$

que corresponde a todos los sistemas Hückel de capas abiertas considerados. En los casos en que la representación a que pertenecen los orbitales semiocupados cumple la relación (III-6):

$$E \otimes E = A_1 \oplus A_2 \oplus E' ,$$

(que, según hemos visto, son la gran mayoría), la configuración (III-15) da lugar a los siguientes términos (66):

$${}^1A_1 , \quad {}^3A_2 , \quad {}^1E'$$

y las funciones de onda de los estados correspondientes son

$$\Psi_{{}^1A_1} = z^{-\frac{1}{2}} \left\{ \det | \dots \varphi_i \alpha(z_{m-1}) \varphi_i \beta(z_m) | + \right. \\ \left. + \det | \dots \varphi_i \alpha(z_{m-1}) \varphi_j \beta(z_m) | \right\}$$

$$\Psi_{({}^3A_2)_{M_s=1}} = \det | \dots \varphi_i \alpha(z_{m-1}) \varphi_j \alpha(z_m) |$$

$$\Psi_{({}^3A_2)_{M_s=-1}} = \det | \dots \varphi_i \beta(z_{m-1}) \varphi_j \beta(z_{m-1}) |$$

$$\Psi_{({}^3A_2)_{M_s=0}} = z^{-\frac{1}{2}} \left\{ \det | \dots \varphi_i \alpha(z_{m-1}) \varphi_j \beta(z_m) | + \right. \\ \left. + \det | \dots \varphi_i \beta(z_{m-1}) \varphi_j \alpha(z_{m-1}) | \right\}$$

(III-16)

$$\Psi({}^1E')_{\text{I}} = 2^{-\frac{1}{2}} \left\{ \det | \dots \varphi_i \alpha(z_{m-1}) \varphi_i \beta(z_m) | - \right. \\ \left. - \det | \dots \varphi_j \alpha(z_{m-1}) \varphi_j \beta(z_m) | \right\}$$

$$\Psi({}^1E')_{\text{II}} = 2^{-\frac{1}{2}} \left\{ \det | \dots \varphi_i \alpha(z_{m-1}) \varphi_j \beta(z_m) | - \right. \\ \left. - \det | \dots \varphi_i \beta(z_{m-1}) \varphi_j \alpha(z_m) | \right\} ,$$

donde  $\varphi_i$  y  $\varphi_j$  son los orbitales que constituyen la capa e. Para los anulenos Hückel neutros de 4p átomos de carbono ya hemos visto que la representación del nivel semiocupado tiene el producto:

$$E \otimes E = A_1 \oplus A_2 \oplus B_1 \oplus B_2$$

y, en lugar del término  ${}^1E'$  se obtienen dos términos no degenerados (67):

$${}^1B_1 , \quad {}^1B_2$$

cuyos estados son idénticos a las funciones que hemos dado para

$$\Psi({}^1E')_{\text{I}} \quad \gamma \quad \Psi({}^1E')_{\text{II}} .$$

De las ecs. (III-16) se desprende que los únicos estados que se pueden describir mediante un solo determinante de Slater son las componentes con  $|M_s|=1$  del término  ${}^3A_2$ . Solo en estos casos los electrones con spin  $\alpha$  y spin  $\beta$  ocupan, por separado, capas completas dentro de un mismo deter-

minante y se puede efectuar la localización de unos y otros por separado. El resultado de uno y otro proceso será el mismo que obtuvimos en los casos de capas cerradas, ya que el procedimiento de localización se aplica a conjuntos de orbitales independientemente de su estado de ocupación. La diferencia es que en este caso se obtendrán dos estructuras de orbitales localizados diferentes para cada molécula, cuya superposición producirá la representación localizada que buscamos. No obstante, esta imagen se ve oscurecida en el caso de los anulenos por la frecuente ocurrencia de degeneración continua en los orbitales localizados, y no será considerada más allá de lo que hemos comentado.

Aunque la localización de los orbitales con spin  $\alpha$  y spin  $\beta$  por separado no sea estrictamente aplicable a los determinantes que constituyen las funciones de los estados singuletes  ${}^1A_1$  y  $({}^1E')_I$  (ecs. (III-16)), puede ser interesante conocer los resultados que produciría, teniendo siempre presente que éstos dependerán, en general, de la base concreta elegida en el espacio bidimensional que generan los orbitales de la capa abierta. En este caso ambas localizaciones parciales darán el mismo resultado, ya que existe el mismo número de orbitales con spin  $\alpha$  y spin  $\beta$  y con iguales partes espaciales. Los resultados que se obtienen procediendo de este modo se pueden agrupar según tres tipos de comportamiento:

i) Anulenos neutros (4p) Hückel y (4p+2) Möbius: los HOMO's son localizables y la suma de locali-

zación total depende de la base escogida para presentarlos, siendo máxima para la base localizada. Se obtienen orbitales localizados tricéntricos o bicéntricos según sea  $k$  (ec. (III-2)) menor o mayor que  $1/2$ .

ii) Cationes  $(4p+1)$  Hückel y  $(4p+3)$  Möbius y dicationes  $(4p+2)$  Hückel y  $(4p)$  Möbius: los HOMO's no son localizables y la suma de localización total es invariante frente a rotaciones de aquéllos, dando un conjunto continuo de estructuras localizadas.

iii) Aniones  $(4p+3)$  Hückel y  $(4p)$  Möbius: los HOMO's no son localizables, pero la suma de localización total depende de cómo se elijan. En estos casos la estructura más localizada debe buscarse rotando los HOMO's hasta encontrar la base que produce el máximo de la suma de localización total.

La tabla III.5 muestra las sumas de localización totales (suma de las contribuciones  $\alpha$  y  $\beta$ ) obtenidas para estados singuletes y tripletes de algunos anulenos representativos según los procedimientos que hemos descrito. Las sumas de localización son, en general, mayores para los estados singuletes que para los tripletes, en acuerdo con la intuición química. No obstante, en el anión del (3)anuleno Hückel y el dianión del (4)anuleno Möbius se obtiene el resultado inverso, lo cual se explica teniendo en cuenta que en los correspondientes estados tripletes los orbitales de spin  $\alpha$  abarcan el espacio completo generado por la base atómica (figura (III.38)), por lo que la suma de localización