

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

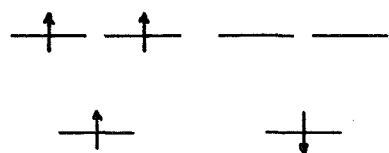
parcial asociada alcanzará su máximo absoluto:

$$S_{\alpha} = m.$$

Tabla III.5. Suma de localización obtenida con  $L = 1$  para anulenos de capas abiertas localizando independientemente orbitales de spines  $\alpha$  y  $\beta$ .

| <u>Topología</u> | <u>nº carbonos</u> | <u>Carga</u> | <u>Singulete</u> | <u>Triplete</u> |
|------------------|--------------------|--------------|------------------|-----------------|
| Hückel           | 3                  | -            | 1.500            | 1.667           |
| "                | 4                  | 0            | 1.125            | 0.945           |
| "                | 5                  | +            | 0.850            | 0.734           |
| "                | 6                  | 2+           | 0.708            | 0.611           |
| Möbius           | 4                  | 2-           | 2.188            | 2.375           |
| "                | 5                  | -            | 1.688            | 1.486           |
| "                | 6                  | 0            | 1.425            | 1.172           |
| "                | 7                  | +            | 1.198            | 1.000           |

Hückel-(3)anuleno -



Möbius-(4)anuleno 2-

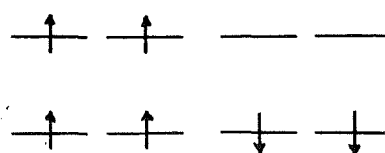


Fig. III.38. Ocupación de los orbitales canónicos  $\alpha$  y  $\beta$  en los estados tripletes del (3)anuleno-Hückel y (4)anuleno-Möbius.

Por otra parte se observa que, para un mismo número de electrones, la suma de localización decrece al aumentar el tamaño de la molécula, como consecuencia de que los orbitales localizados habrán de extenderse sobre un número mayor de centros.

### III.3. ORBITALES LOCALIZADOS Y ESTRUCTURAS DE KEKULÉ

La manifiesta relación entre los orbitales localizados y las estructuras de enlace-valencia hace de aquéllos un tentador punto de partida para la búsqueda de conexiones sencillas entre los métodos de orbitales moleculares y enlace-valencia. Lipscomb y sus colaboradores (37) ya señalaron que la localización de todos los orbitales ocupados en sistemas aromáticos conduce a enlaces dispuestos de tal modo que se obtiene un máximo número de anillos bencénicos, resultado acorde con la predicción de la regla empírica de Fries (68) para la estructura de Kekulé más "favorecida". En la localización de orbitales  $\Pi$  no siempre se obtienen orbitales bicéntricos, como hemos visto en la sección III.1; no obstante, Ruedenberg y colaboradores (35) encontraron ciertas reglas empíricas para la aparición de orbitales localizados dispuestos según estructuras de Kekulé, basándose en los órdenes de enlace de Pauling (69). También descubrieron que, en los casos en que se obtienen estructuras de este tipo, siempre corresponden al conjunto de enlaces dobles para el cual es máxima la suma de los órdenes de enlace de Pauling.

Desde un punto de vista diferente, Graovac y sus colaboradores (70) han considerado también el problema de la conexión entre los modelos de orbitales moleculares y enlace valencia a un nivel sencillo. Estos autores han propuesto un índice calculado a partir de orbitales moleculares para estimar

el peso relativo de las diferentes estructuras de Kekulé en un cálculo de enlace-valencia. Para un sistema de  $2n$  electrones  $\Pi$ , definen el "índice de Kekulé" (KI) asociado a la estructura de Kekulé  $K$  como la media aritmética de las normas de las proyecciones de  $n$  orbitales estrictamente bicéntricos dispuestos según la estructura  $K$ , sobre el espacio generado por los orbitales moleculares ocupados. A mayor índice de Kekulé mayor será el recubrimiento entre "la estructura de Kekulé" y los orbitales moleculares, por lo que cabe esperar que sea también mayor el peso de aquélla en un cálculo de enlace-valencia.

Con el objeto de poder tratar tanto las estructuras de enlace-valencia covalentes como las iónicas, hemos procedido a generalizar la definición del índice de Kekulé a cualquier tipo de orbitales tipo Kekulé (véase sección III.1). Consideremos una molécula con  $n$  orbitales moleculares ocupados  $\{\psi_1, \dots, \psi_m\}$ . El índice de Kekulé asociado a una estructura de enlace-valencia ( $K$ ) con enlaces  $(r,s)$  y pares no enlazantes  $(r,r)$  será:

$$\begin{aligned}
 KI(K) &= \frac{1}{m} \left\{ \sum_{(r,s) \in K} \left[ \sum_i^m |\langle \psi_i | 2^{-\frac{1}{2}} (\chi_r + \chi_s) \rangle|^2 \right]^{\frac{1}{2}} + \right. \\
 &\quad \left. + \sum_{(r,r) \in K} \left[ \sum_i^m |\langle \psi_i | \chi_r \rangle|^2 \right]^{\frac{1}{2}} \right\} = \\
 &= \frac{1}{m} \left\{ \sum_{(r,s) \in K} \left[ \sum_i^m 2^{-1} (C_{ri} + C_{si})^2 \right]^{\frac{1}{2}} + \sum_{(r,r) \in K} \left[ \sum_i^m C_{ri}^2 \right]^{\frac{1}{2}} \right\} =
 \end{aligned}$$

$$= \frac{1}{2n} \left[ \sum_{(r,s) \in K} (q_r + q_s + 2p_{rs})^{\frac{1}{2}} + \sum_{(r,r) \in K} q_r \right], \quad (\text{III-17})$$

donde hemos introducido las definiciones (III-1) para las cargas localizadas y órdenes de enlace. Para hidrocarburos alternantes neutros, como serán los que consideremos en esta sección, las cargas localizadas sobre los átomos de carbono son siempre iguales a la unidad (62), y la expresión (III-17) se reduce a

$$KI(K) = \frac{1}{2n} \left[ n_1 + \sum_{(r,s) \in K} (2+2p_{rs})^{\frac{1}{2}} \right], \quad (\text{III-18})$$

siendo  $n_1$  el número de pares no enlazantes de la estructura K.

El índice de Kekulé supone un refinamiento de la regla empírica de Fries que permite un análisis más detallado de los orbitales localizados en relación con las estructuras de enlace-valencia, ya que estructuras con igual número de anillos bencénicos (y no relacionadas mediante alguna operación de simetría) pueden, en general, distinguirse mediante dicho índice.

### III.3.1. Localización intrínseca.

Con el objeto de llevar a cabo un análisis de los orbitales localizados topológicos en relación

con el índice de Kekulé hemos calculado el valor de este último para cada una de las estructuras de Kekulé de los hidrocarburos policíclicos benzenoides referidos en la sección III.1 (tabla III.6), pudiendo comprobar que, en todos los casos, la estructura de Kekulé más próxima a los orbitales localizados es aquélla de mayor índice de Kekulé. Para determinar cual es dicha estructura en los casos en que no todos los orbitales localizados son claramente bicéntricos ha de tenerse en cuenta lo siguiente:

i) cuando existen dos estructuras de Kekulé de máximo valor de KI, relacionadas mediante alguna operación de simetría de la molécula, se obtienen orbitales localizados tricéntricos en los anillos bencénicos que difieren en dichas estructuras;

ii) los orbitales localizados tricéntricos o tetracéntricos obtenidos en casos no incluidos en i) se considerarán como enlaces entre los átomos de carbono de mayor población orbital\*.

---

\* Una forma numérica de aplicar este segundo criterio sería tomar aquélla que maximice la expresión

$$\sum_{(r,s) \in K} C_{r i_{rs}} C_{s i_{rs}} ,$$

donde el índice  $i_{rs}$  se refiere al orbital localizado para el cual es máximo el producto de los coeficientes sobre los átomos r y s.

Este último caso se da en moléculas que tienen una o varias estructuras de Kekulé secundarias cuyos valores de KI difieren poco del de la principal ( $\leq 0.003$ ), y los orbitales más asimétricos se obtienen precisamente en los enlaces que difieren en dichas estructuras. Este es el caso, por ejemplo, del 3,4-benzopireno, cuyos orbitales localizados son casi tricéntricos en uno de los anillos terminales (figura III.18), que es el que diferencia a las dos estructuras de Kekulé de mayores valores de KI, siendo la diferencia entre éstos de 0.0013. En el 1,2-benzopireno, la segunda estructura de Kekulé tiene un valor de KI 0.0018 inferior al de la primera y difiere de ésta en uno de los anillos simétricamente equivalentes, pero existe aún una tercera de KI muy próximo al de la segunda ( $\Delta KI=0.0008$ ) que difiere de ésta en el anillo más externo, resultando unos orbitales localizados considerablemente tricéntricos en los anillos equivalentes y algo más bicéntricos en el anillo externo (figura III.1). En la tabla III.6 se indica, para cada molécula, la diferencia entre los dos índices de Kekulé mayores, así como la diferencia entre el segundo y el tercero en los casos en que éste difiere menos de 0.003 del primero.

La relación observada entre los orbitales localizados y el índice de Kekulé tiene una interpretación sencilla: dado que el proceso de localización tiende a producir enlaces bicéntricos (o monocéntricos) (sección II.7), es lógico que los orbitales más localizados del espacio generado por los orbitales canónicos se parezcan al conjunto de orbitales estrictamente bicéntricos que tiene el máximo recubrimiento con dicho espacio, de modo que se les pueda asociar la estructura de Kekulé de máximo KI.



Con el objeto de extender el presente análisis a hidrocarburos policíclicos conjugados no necesariamente bencenoides, hemos calculado también los orbitales localizados topológicos de una serie de dieciocho sistemas con anillos de cuatro y seis miembros que había sido objeto de estudio, desde el punto de vista de los índices de Kekulé, por Graovac y colaboradores (71). Los resultados de la localización para estos sistemas se han representado en la figura III.39. Un análisis preliminar de estos resultados en relación con la regla de Fries requiere una generalización de ésta a sistemas que contengan anillos de cuatro miembros. Dado que el ciclobutadieno es antiaromático, la forma más lógica de generalizar aquella regla consistiría en definir un "índice de Fries" (F) para cada estructura de Kekulé como \*

$$F(K) = n_{\text{º}} \text{ anillos bencénicos} - n_{\text{º}} \text{ anillos ciclobutadieno} \quad (\text{III-19})$$

de modo que la estructura de mayor valor de F fuera la más favorecida.

Para las moléculas I a XVI de la figura III.39 los TLO's se disponen de acuerdo con la estructura de Kekulé de mayor valor de KI, la cual, a su vez, es una es-

---

\* Del mismo modo que por "anillo bencénico" se entiende un anillo de seis miembros con dobles enlaces dispuestos como en una estructura de Kekulé del benceno, la expresión "anillo ciclobutadieno" se refiere a un anillo de cuatro miembros con dos dobles enlaces en lados opuestos del mismo.

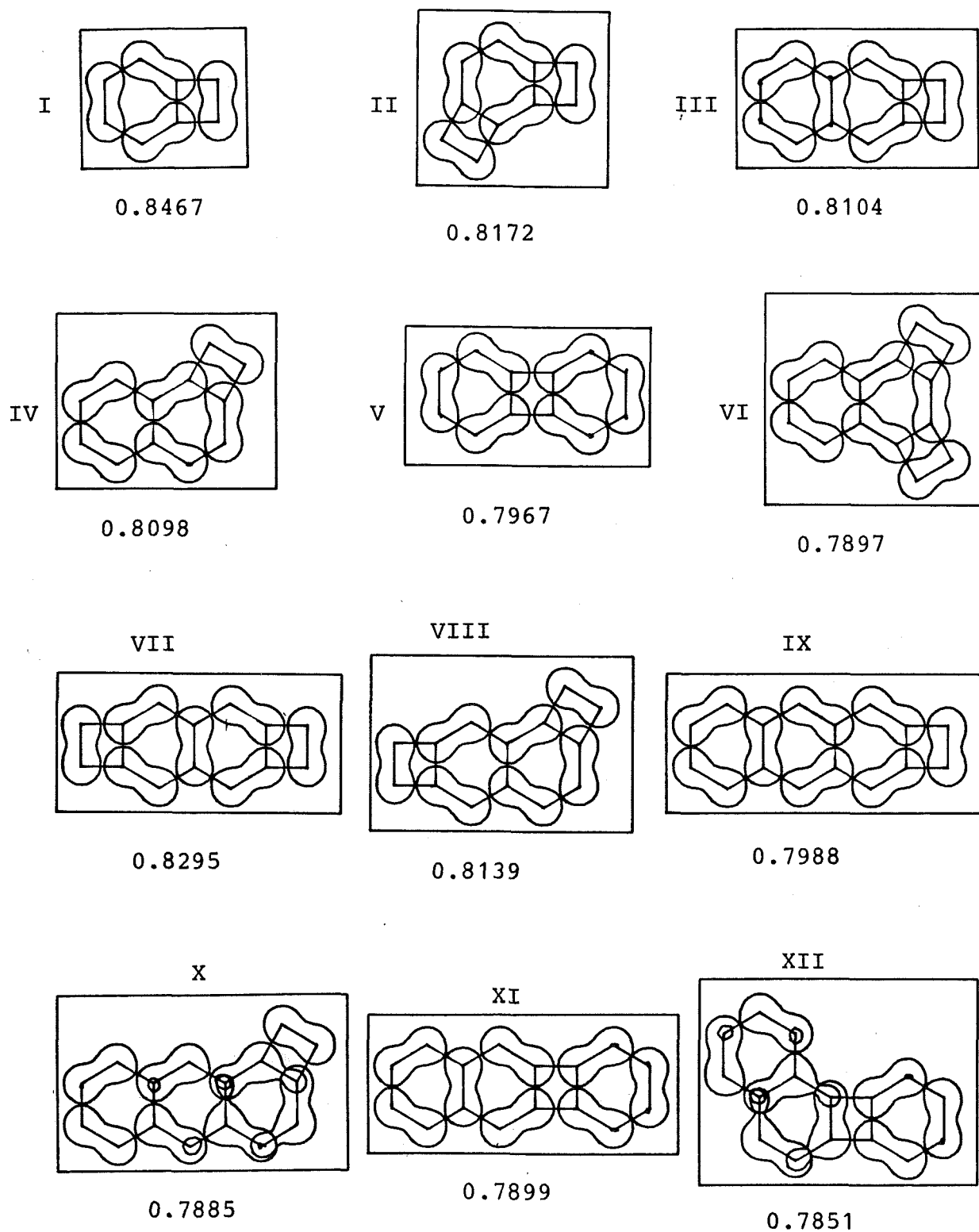
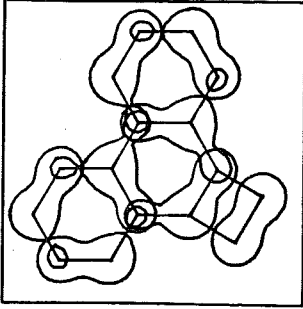


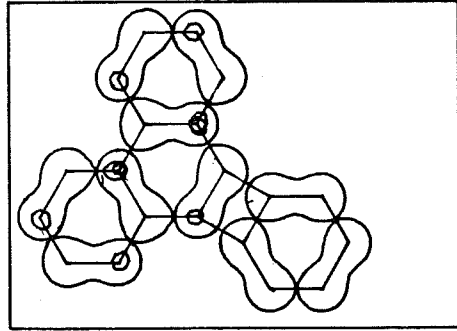
Figura III.39. Orbitales localizados topológicos ( $L = 1 + T$ ) de hidrocarburos conjugados con anillos de 4 y 6 miembros y sumas de localización normalizadas al número de orbitales ocupados.

XIII



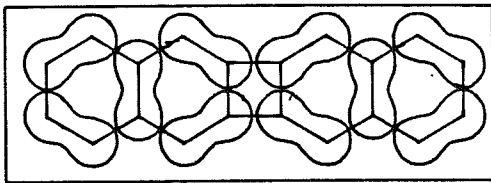
0.7944

XIV



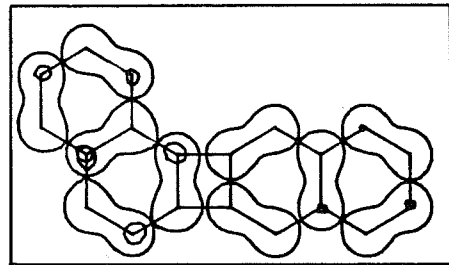
0.7835

XV



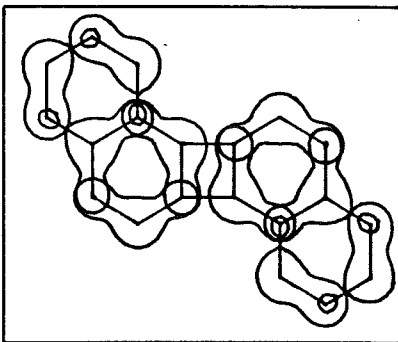
0.7883

XVI



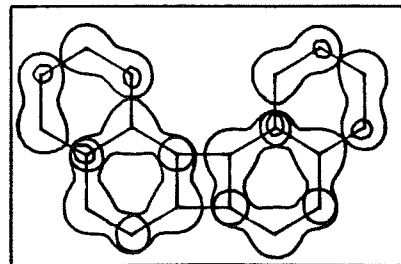
0.7828

XVII



0.7746

XVIII



0.7741

Continuación de la figura III.39.

estructura de índice de Fries máximo (figura III.41). En los sistemas XVII y XVIII, en cambio, la estructura de máximo índice de Kekulé no lleva asociado un valor máximo de F, si bien existe una segunda estructura con KI muy próximo al de aquélla ( $\Delta KI < 0.001$ ) y máximo valor de F. Los TLO's representan un intermedio entre ambas estructuras, ya que se obtienen orbitales tricéntricos en los dos anillos que distinguen a aquellas dos estructuras (figura III.41).

### III.3.2. Localización externa.

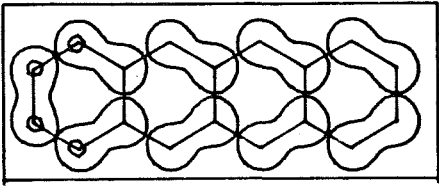
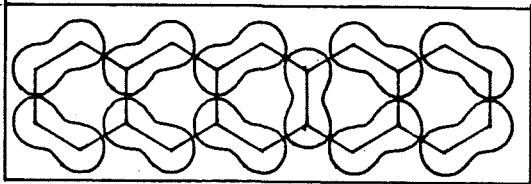
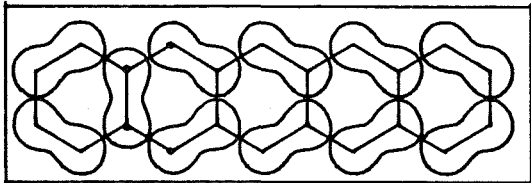
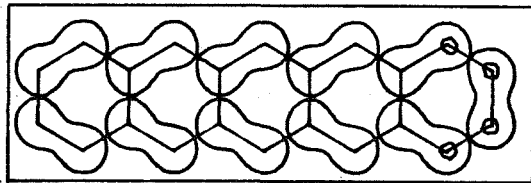
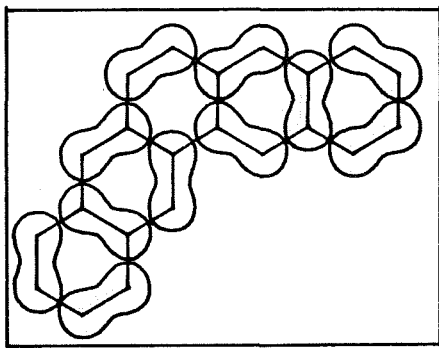
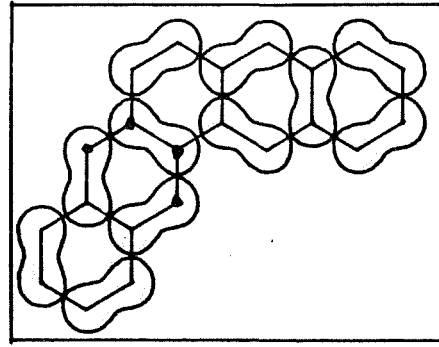
Ya que, en los sistemas  $\Pi$ , la suma de localización intrínseca presenta, en general, un único máximo, la relación que hemos encontrado entre los orbitales localizados y el índice de Kekulé no se puede extender a estructuras de Kekulé secundarias. Sin embargo, éstas se pueden estudiar utilizando un método de localización externa, tal como el que se ha propuesto en la sección II.7. En efecto, la matriz de localización introducida en (II-87) permite obtener orbitales localizados dispuestos según las diferentes estructuras de Kekulé de un sistema  $\Pi$ . A continuación analizaremos los resultados de un estudio de este tipo realizado sobre las dos series de hidrocarburos conjugados consideradas en el apartado anterior.

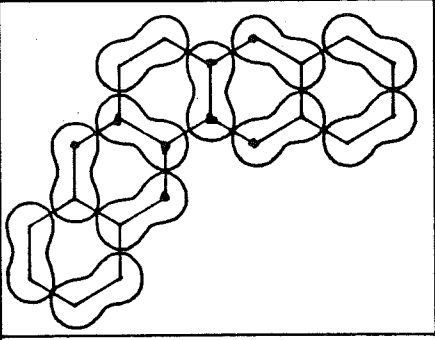
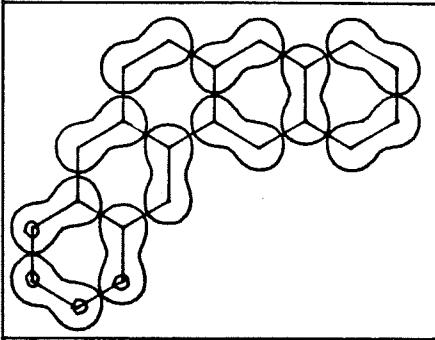
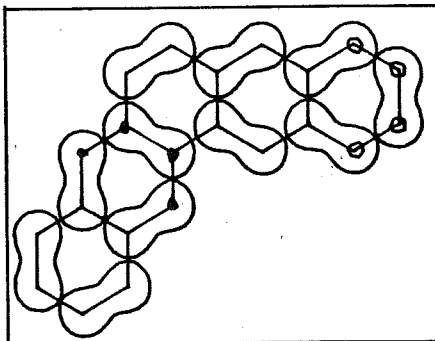
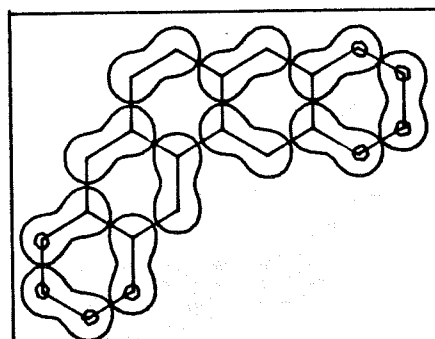
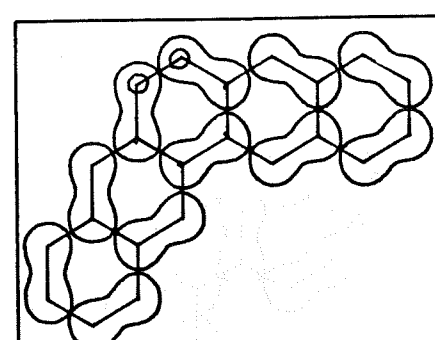
En la tabla III.6 se muestran los orbitales localizados externos obtenidos para cada una de las estructuras de Kekulé de las veintidós moléculas que constituyen la serie de los hidrocarburos bencenoides, junto con las respectivas sumas de localización normalizadas a la mitad del número de orbitales moleculares ocupados y los índices de Kekulé de las estructuras de enlace-valencia asociadas, ordenadas según valores decrecientes de estos índices. La normalización de las sumas de localización tiene por objeto obtener una magnitud cuyo valor sea comparable entre moléculas de diferente tamaño y se ha efectuado teniendo en cuenta que la máxima contribución de

Tabla III.6. Orbitales localizados externos asociados a las estructuras de Kekulé de hidrocarburos conjugados bencenoides.

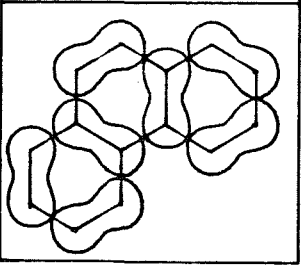
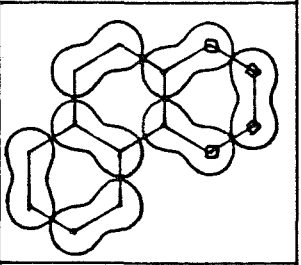
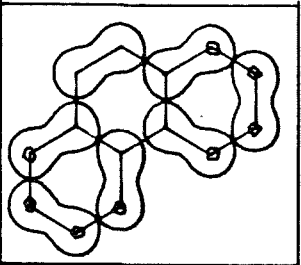
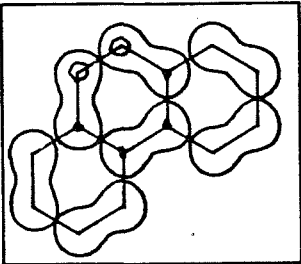
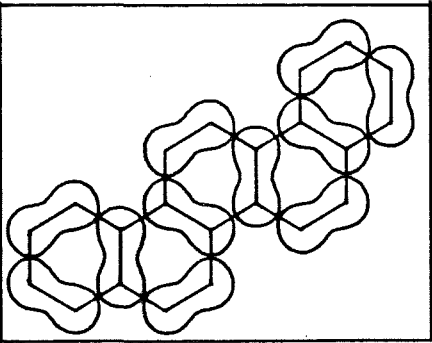
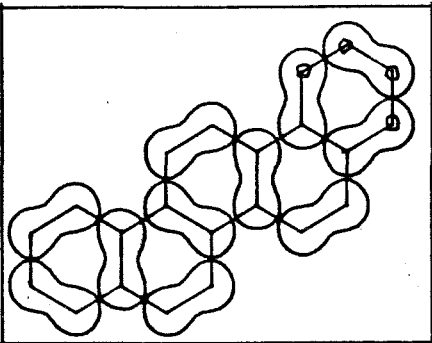
\* = inversión de S respecto de KI.

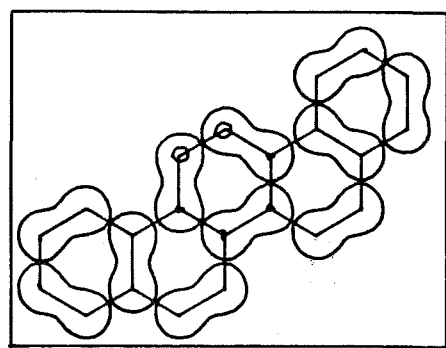
|     | <u>S</u> | <u>S'</u> | <u>KI</u>                    | <u>F</u> |
|-----|----------|-----------|------------------------------|----------|
| 1-3 | 0.7963   | 0.7963    | 0.9123                       | 1        |
|     |          |           | <u><math>\Delta</math>KI</u> |          |
| 4   | 0.7089   | 0.7088    | 0.9171                       | 2        |
|     |          |           | 0.0139                       |          |
|     | 0.6676   | 0.6675    | 0.9032                       | 1        |
| 5   | 0.6912   | 0.6911    | 0.9117                       | 2        |
|     |          |           | 0.0118                       |          |
|     | 0.6559   | 0.6557    | 0.8999                       | 1        |
| 6   | 0.6832   | 0.6831    | 0.9093                       | 2        |
|     |          |           | 0.0015                       |          |
|     | 0.6784   | 0.6783    | 0.9078                       | 2        |

|   | <u>S</u>  | <u>S'</u> | <u>KI</u>                     | <u>F</u> |   |
|---|---|-----------|-------------------------------|----------|---|
|   |   |           | <u><math>\Delta KI</math></u> |          |   |
|   |    | 0.6497    | 0.6496                        | 0.8982   | 1 |
| 7 |    | 0.6746    | 0.6745                        | 0.9067   | 2 |
|   |   |           | 0.0017                        |          |   |
|   |    | 0.6697    | 0.6696                        | 0.9050   | 2 |
|   |   | 0.6459    | 0.6458                        | 0.8971   | 1 |
| 8 |  | 0.6885    | 0.6884                        | 0.9111   | 1 |
|   |   |           | 0.0031                        |          |   |
|   |  | 0.6780    | 0.6778                        | 0.9080   | 3 |

|  | <u>S</u> | <u>S'</u> | <u>KI</u> | <u>F</u> |
|--|----------|-----------|-----------|----------|
|    | 0.6700   | 0.6698    | 0.9049    | 3        |
|    | 0.6689   | 0.6688    | 0.9045    | 3        |
|   | 0.6579   | 0.6577    | 0.9013    | 2        |
|  | 0.6494   | 0.6493    | 0.8978    | 2        |
|  | 0.6354   | 0.6351    | 0.8950    | 1        |

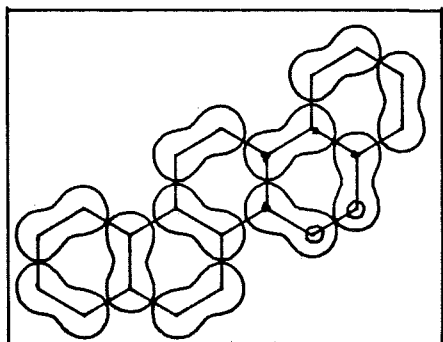


|    | <u>S</u>   | <u>S'</u> | <u>KI</u>  | <u>F</u> |   |
|----|--|-----------|------------|----------|---|
|    |  |           | <u>ΔKI</u> |          |   |
| 9  |    | 0.6959    | 0.6958     | 0.9129   | 3 |
|    |  |           | 0.0063     |          |   |
|    |    | 0.6758    | 0.6757     | 0.9066   | 2 |
|    |    | 0.6591    | 0.6589     | 0.9002   | 2 |
|    |   | 0.6460    | 0.6455     | 0.8975   | 1 |
| 10 |  | 0.6896    | 0.6895     | 0.9113   | 5 |
|    |  |           | 0.0045     |          |   |
|    |  | 0.6758    | 0.6757     | 0.9068   | 4 |

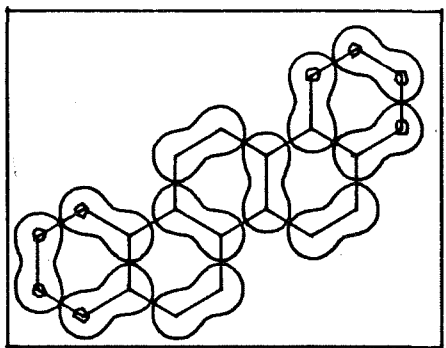


| <u>S</u> | <u>S'</u> | <u>KI</u> | <u>F</u> |
|----------|-----------|-----------|----------|
| 0.6676   | 0.6673    | 0.9047    | 3        |

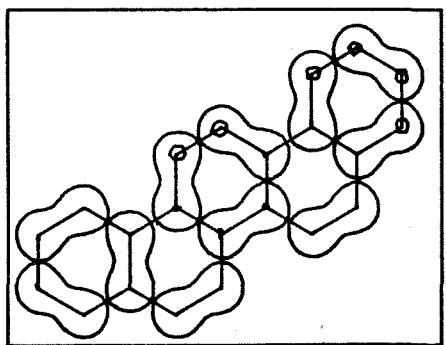
$\Delta KI$



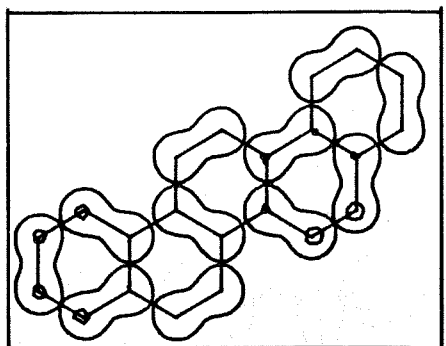
|        |        |          |   |
|--------|--------|----------|---|
| 0.6615 | 0.6612 | 0.9026   | 3 |
|        |        | * 0.0002 |   |



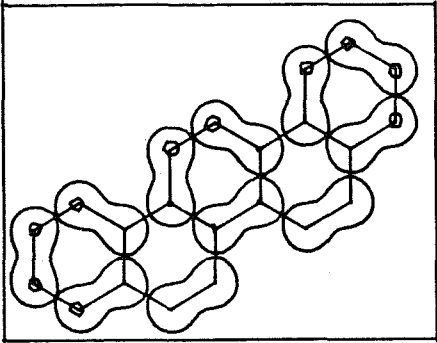
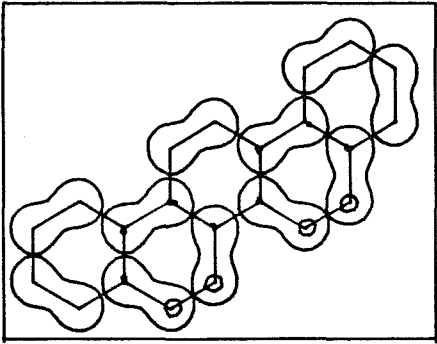
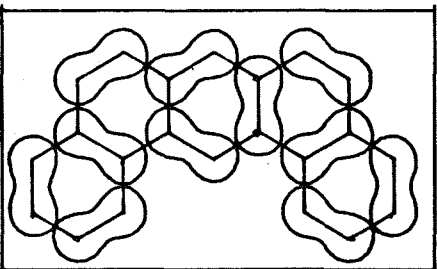
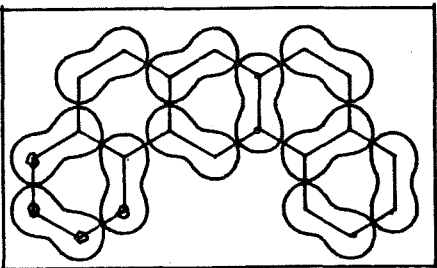
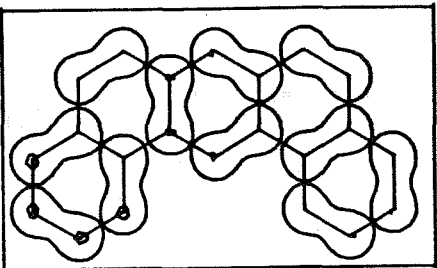
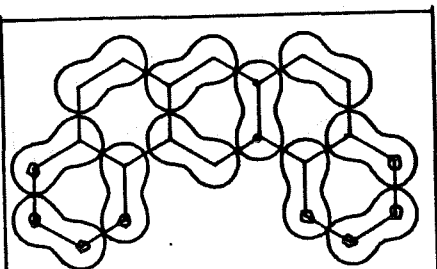
|        |        |        |   |
|--------|--------|--------|---|
| 0.6621 | 0.6620 | 0.9024 | 3 |
|--------|--------|--------|---|

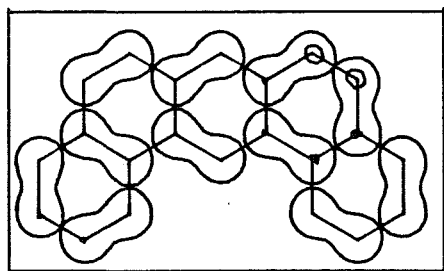


|        |        |        |   |
|--------|--------|--------|---|
| 0.6559 | 0.6557 | 0.9003 | 3 |
|--------|--------|--------|---|

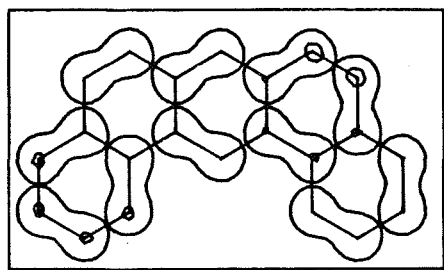


|        |        |        |   |
|--------|--------|--------|---|
| 0.6474 | 0.6471 | 0.8982 | 2 |
|--------|--------|--------|---|

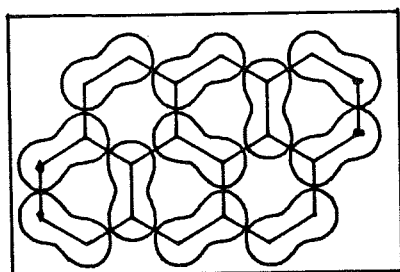
|   | <u>S</u> | <u>S'</u> | <u>KI</u> | <u>F</u> | <u>ΔKI</u> |
|---|----------|-----------|-----------|----------|------------|
|      | 0.6443   | 0.6441    | 0.8959    | 3        |            |
|      | 0.6354   | 0.6350    | 0.8940    | 2        |            |
| 11  | 0.6824   | 0.6823    | 0.9091    | 4        |            |
|   |          |           |           |          | 0.0036     |
|    | 0.6730   | 0.6728    | 0.9055    | 4        |            |
|    | 0.6707   | 0.6705    | 0.9055    | 3        |            |
|    | 0.6612   | 0.6610    | 0.9019    | 3        |            |



| <u>S</u> | <u>S'</u> | <u>KI</u> | <u>F</u>   |
|----------|-----------|-----------|------------|
|          |           |           | <u>ΔKI</u> |
| 0.6498   | 0.6495    | 0.8992    | 2          |

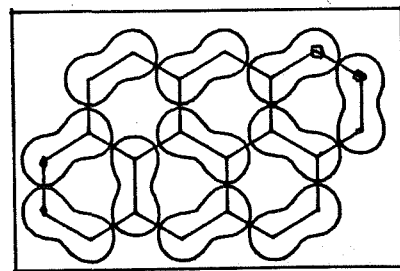


|        |        |        |   |
|--------|--------|--------|---|
| 0.6407 | 0.6404 | 0.8956 | 2 |
|--------|--------|--------|---|



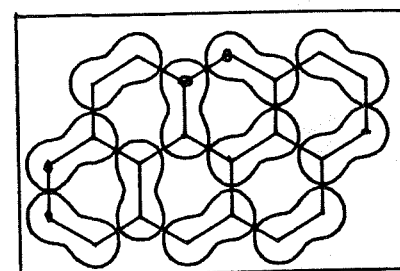
|        |        |        |   |
|--------|--------|--------|---|
| 0.6666 | 0.6665 | 0.9039 | 4 |
|--------|--------|--------|---|

0.0017

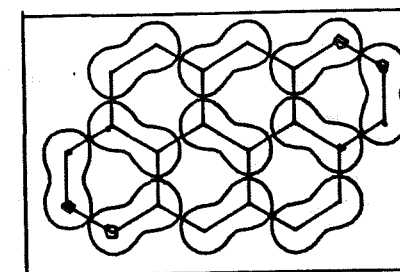


|        |        |        |   |
|--------|--------|--------|---|
| 0.6594 | 0.6592 | 0.9022 | 3 |
|--------|--------|--------|---|

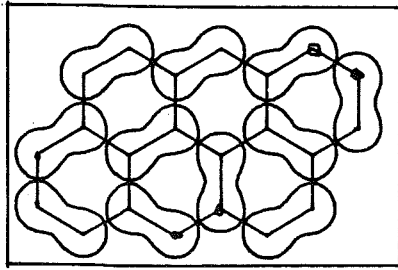
0.0006



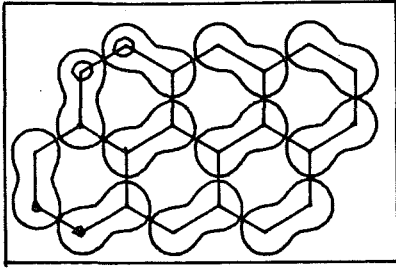
|        |        |        |   |
|--------|--------|--------|---|
| 0.6517 | 0.6514 | 0.9016 | 2 |
|--------|--------|--------|---|



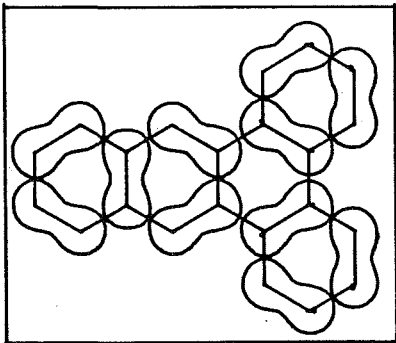
|        |        |        |   |
|--------|--------|--------|---|
| 0.6507 | 0.6505 | 0.9005 | 2 |
|--------|--------|--------|---|



| <u>S</u> | <u>S'</u> | <u>KI</u>                     | <u>F</u> |
|----------|-----------|-------------------------------|----------|
|          |           | <u><math>\Delta KI</math></u> |          |
| 0.6500   | 0.6497    | 0.8999                        | 3        |



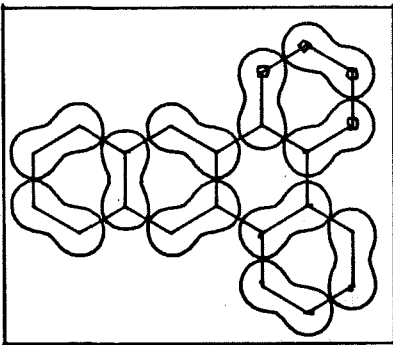
|        |        |        |   |
|--------|--------|--------|---|
| 0.6220 | 0.6218 | 0.8936 | 1 |
|--------|--------|--------|---|



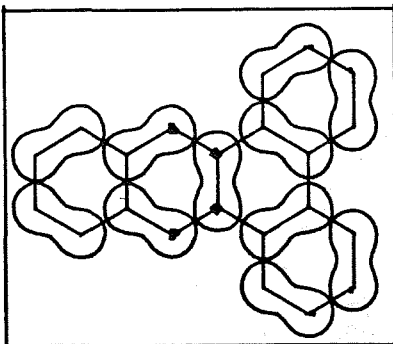
13

|        |        |        |   |
|--------|--------|--------|---|
| 0.6790 | 0.6790 | 0.9080 | 4 |
|--------|--------|--------|---|

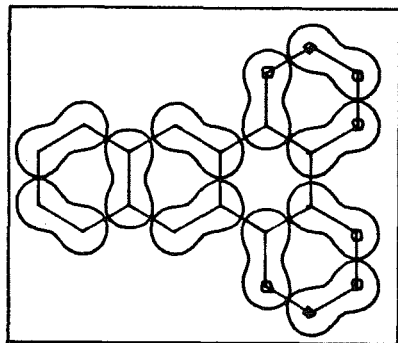
0.0021



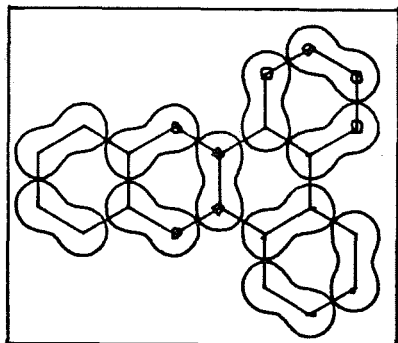
|        |        |        |   |
|--------|--------|--------|---|
| 0.6732 | 0.6731 | 0.9059 | 4 |
|--------|--------|--------|---|



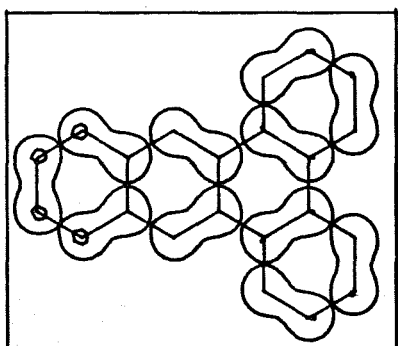
|        |        |        |   |
|--------|--------|--------|---|
| 0.6686 | 0.6686 | 0.9041 | 4 |
|--------|--------|--------|---|



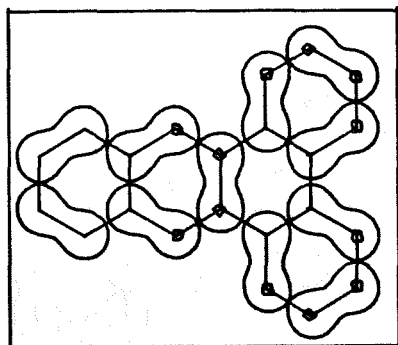
| <u>S</u> | <u>S'</u> | <u>KI</u> | <u>F</u> |
|----------|-----------|-----------|----------|
| 0.6682   | 0.6681    | 0.9039    | 4        |



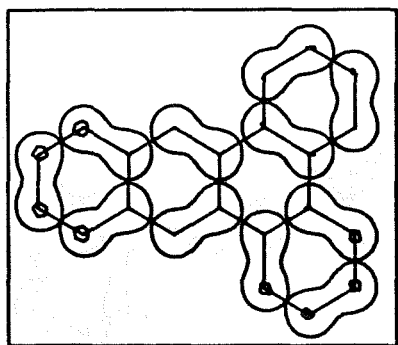
|        |        |        |   |
|--------|--------|--------|---|
| 0.6612 | 0.6611 | 0.9020 | 3 |
|--------|--------|--------|---|



|        |        |        |   |
|--------|--------|--------|---|
| 0.6594 | 0.6593 | 0.9015 | 3 |
|--------|--------|--------|---|

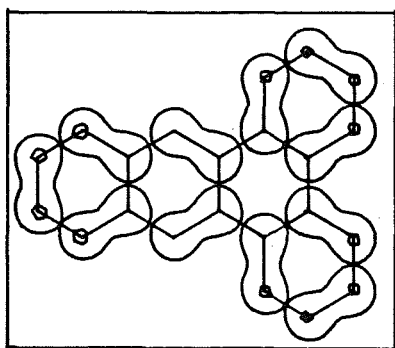


|        |        |        |   |
|--------|--------|--------|---|
| 0.6551 | 0.6550 | 0.8999 | 3 |
|--------|--------|--------|---|

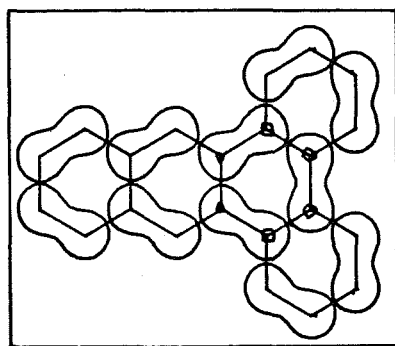


|        |        |        |   |
|--------|--------|--------|---|
| 0.6539 | 0.6538 | 0.8994 | 3 |
|--------|--------|--------|---|

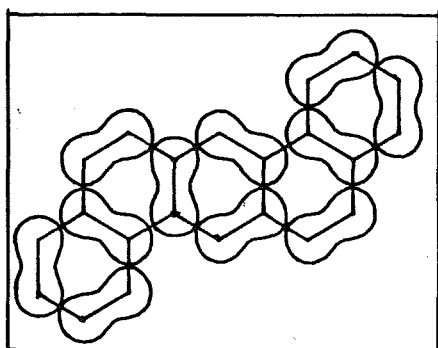
14



| <u>S</u> | <u>S'</u> | <u>KI</u>                    | <u>F</u> |
|----------|-----------|------------------------------|----------|
|          |           | <u><math>\Delta</math>KI</u> |          |
| 0.6491   | 0.6490    | 0.8974                       | 3        |

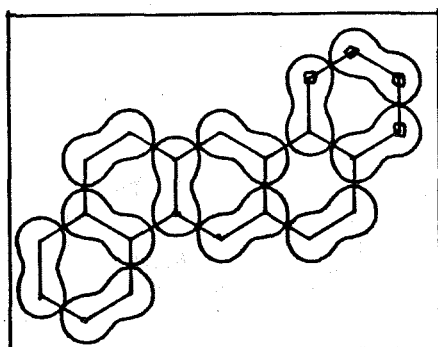


|        |        |        |   |
|--------|--------|--------|---|
| 0.6301 | 0.6292 | 0.8940 | 1 |
|--------|--------|--------|---|

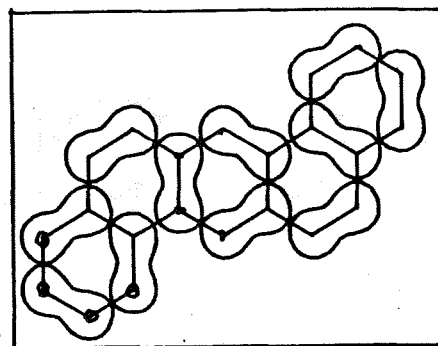


|        |        |        |   |
|--------|--------|--------|---|
| 0.6821 | 0.6820 | 0.9090 | 4 |
|--------|--------|--------|---|

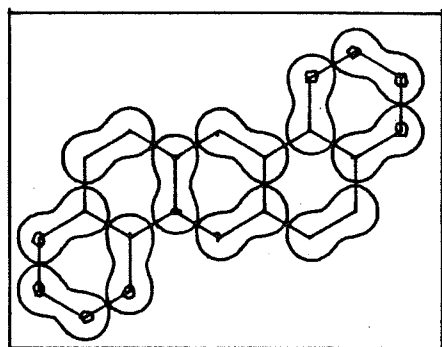
0.0036



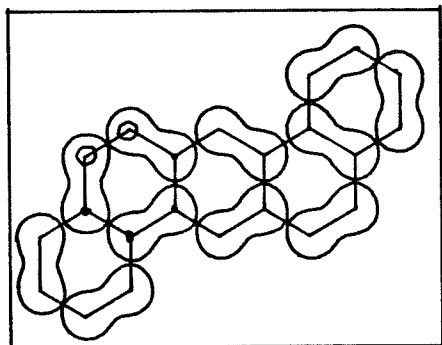
|        |        |        |   |
|--------|--------|--------|---|
| 0.6728 | 0.6727 | 0.9054 | 4 |
|--------|--------|--------|---|



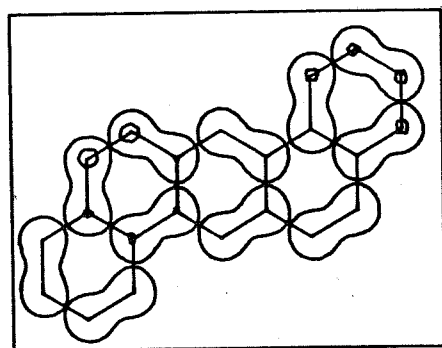
|        |        |        |   |
|--------|--------|--------|---|
| 0.6705 | 0.6703 | 0.9054 | 3 |
|--------|--------|--------|---|



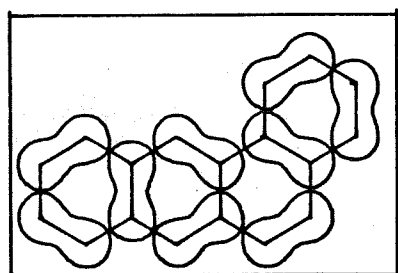
| <u>S</u> | <u>S'</u> | <u>KI</u>                     | <u>F</u> |
|----------|-----------|-------------------------------|----------|
|          |           | <u><math>\Delta KI</math></u> |          |
| 0.6610   | 0.6609    | 0.9018                        | 3        |



|        |        |        |   |
|--------|--------|--------|---|
| 0.6497 | 0.6494 | 0.8992 | 2 |
|--------|--------|--------|---|

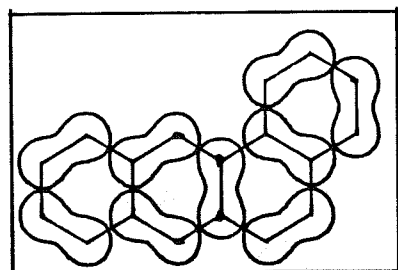


|        |        |        |   |
|--------|--------|--------|---|
| 0.6406 | 0.6403 | 0.8956 | 2 |
|--------|--------|--------|---|



|        |        |        |   |
|--------|--------|--------|---|
| 0.6885 | 0.6884 | 0.9112 | 3 |
|--------|--------|--------|---|

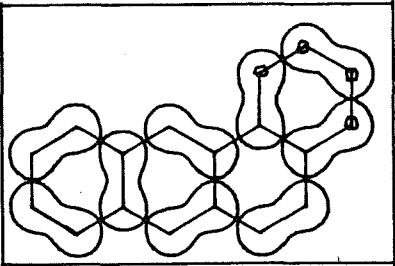
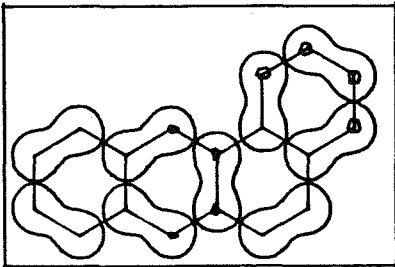
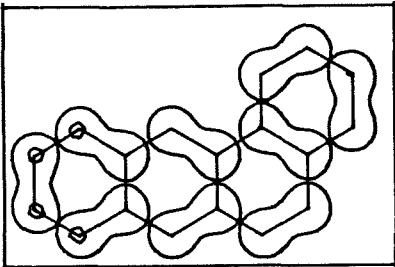
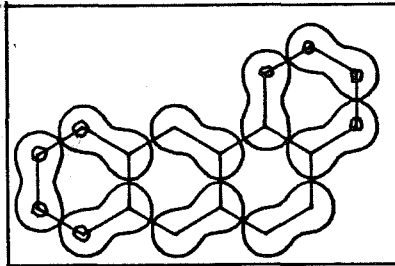
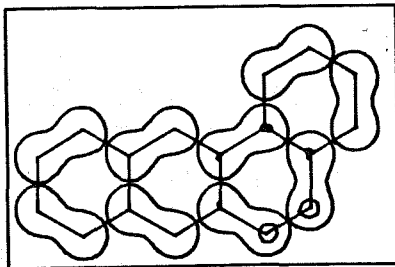
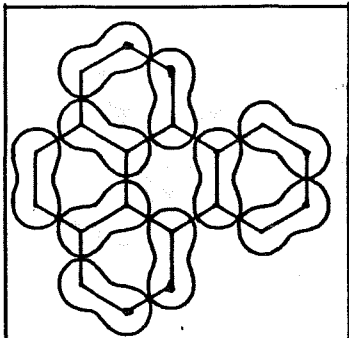
0.0029

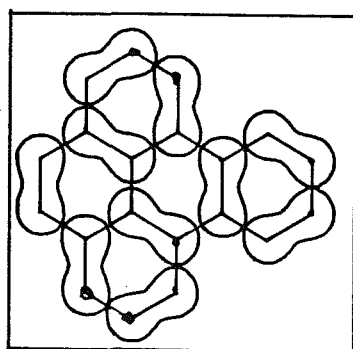


|        |        |        |   |
|--------|--------|--------|---|
| 0.6810 | 0.6808 | 0.9083 | 3 |
|--------|--------|--------|---|

15

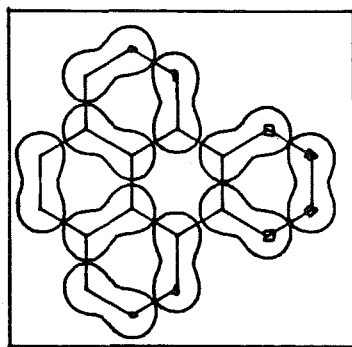


|   | <u>S</u> | <u>S'</u> | <u>KI</u>                     | <u>F</u> |
|---|----------|-----------|-------------------------------|----------|
|   |          |           | <u><math>\Delta KI</math></u> |          |
|    | 0.6778   | 0.6777    | 0.9071                        | 3        |
|    | 0.6674   | 0.6672    | 0.9042                        | 2        |
|   | 0.6632   | 0.6631    | 0.9028                        | 2        |
|  | 0.6530   | 0.6528    | 0.8987                        | 2        |
|  | 0.6399   | 0.6395    | 0.8960                        | 1        |
|  | 0.6705   | 0.6704    | 0.9051                        | 4        |

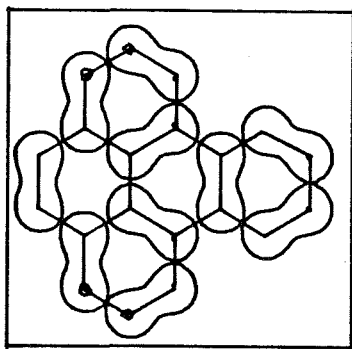


| <u>S</u> | <u>S'</u> | <u>KI</u> | <u>F</u>                      |
|----------|-----------|-----------|-------------------------------|
|          |           |           | <u><math>\Delta KI</math></u> |
| 0.6637   | 0.6636    | 0.9034    | 3                             |

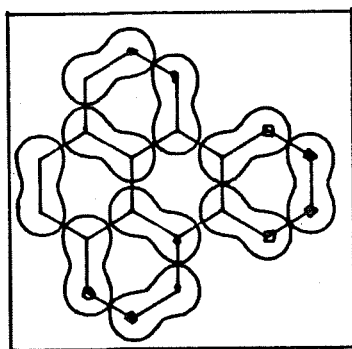
\* 0.0008



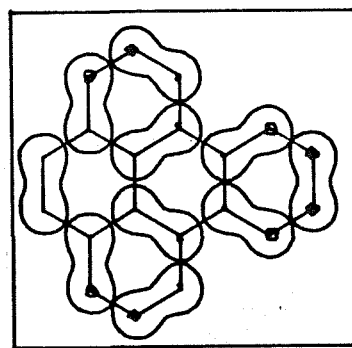
|        |        |        |   |
|--------|--------|--------|---|
| 0.6643 | 0.6642 | 0.9026 | 4 |
|--------|--------|--------|---|



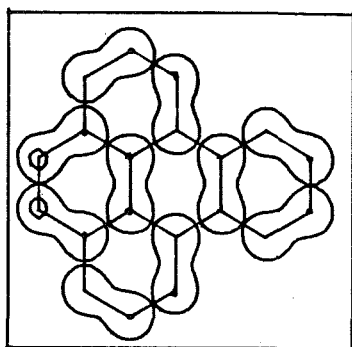
|        |        |        |   |
|--------|--------|--------|---|
| 0.6618 | 0.6617 | 0.9017 | 3 |
|--------|--------|--------|---|



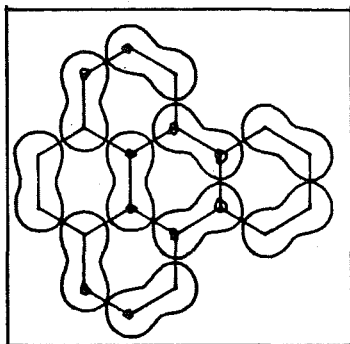
|        |        |        |   |
|--------|--------|--------|---|
| 0.6565 | 0.6564 | 0.9008 | 3 |
|--------|--------|--------|---|



|        |        |        |   |
|--------|--------|--------|---|
| 0.6527 | 0.6526 | 0.8991 | 3 |
|--------|--------|--------|---|

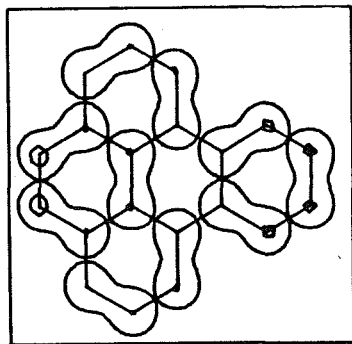


| <u>S</u> | <u>S'</u> | <u>KI</u>  | <u>F</u> |
|----------|-----------|------------|----------|
|          |           | <u>ΔKI</u> |          |
| 0.6384   | 0.6382    | 0.8963     | 2        |

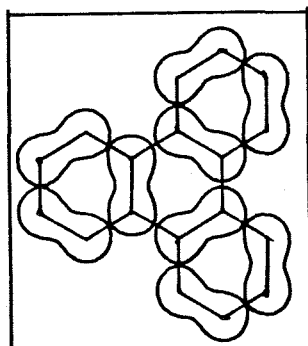


|        |        |        |   |
|--------|--------|--------|---|
| 0.6244 | 0.6237 | 0.8937 | 1 |
|--------|--------|--------|---|

\* 0.000006

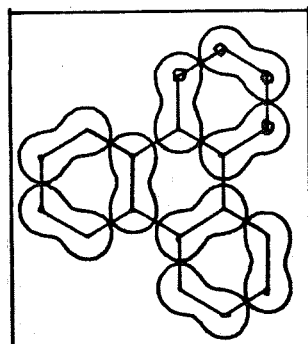


|        |        |        |   |
|--------|--------|--------|---|
| 0.6319 | 0.6316 | 0.8937 | 2 |
|--------|--------|--------|---|

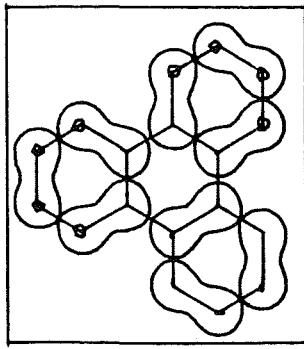


|        |        |        |   |
|--------|--------|--------|---|
| 0.6796 | 0.6796 | 0.9075 | 4 |
|--------|--------|--------|---|

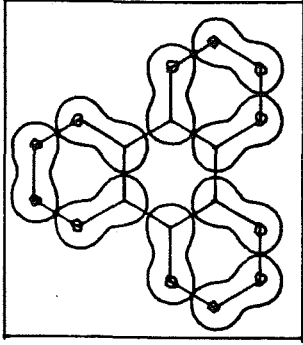
0.0031



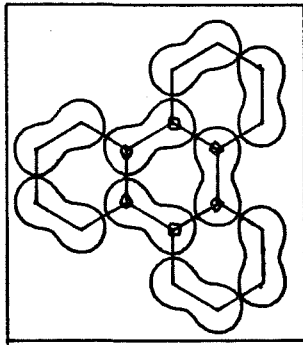
|        |        |        |   |
|--------|--------|--------|---|
| 0.6691 | 0.6691 | 0.9044 | 3 |
|--------|--------|--------|---|



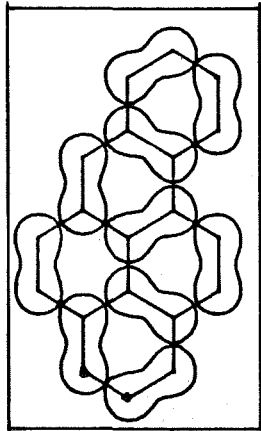
| <u>S</u>   | <u>S'</u> | <u>KI</u> | <u>F</u> |
|------------|-----------|-----------|----------|
| <u>ΔKI</u> |           |           |          |
| 0.6606     | 0.6605    | 0.9014    | 3        |



|        |        |        |   |
|--------|--------|--------|---|
| 0.6532 | 0.6532 | 0.8983 | 3 |
|--------|--------|--------|---|

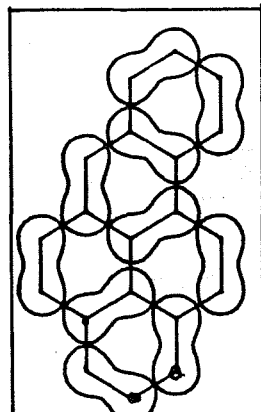


|        |        |        |   |
|--------|--------|--------|---|
| 0.6327 | 0.6317 | 0.8946 | 1 |
|--------|--------|--------|---|

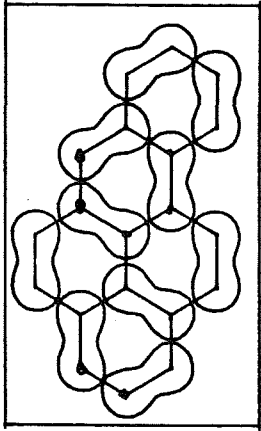


|        |        |        |   |
|--------|--------|--------|---|
| 0.6785 | 0.6784 | 0.9077 | 4 |
|--------|--------|--------|---|

0.0013

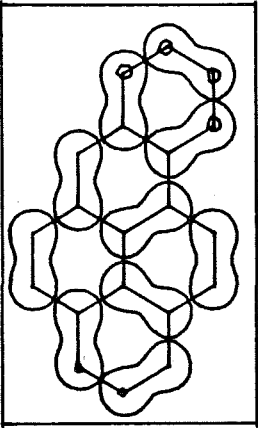


|        |        |        |   |
|--------|--------|--------|---|
| 0.6721 | 0.6719 | 0.9064 | 3 |
|--------|--------|--------|---|

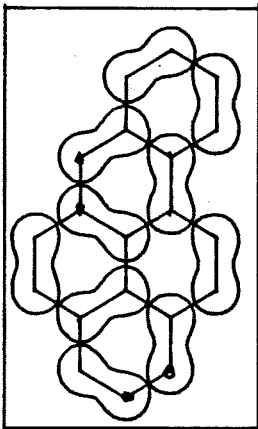


| <u>S</u> | <u>S'</u> | <u>KI</u>                     | <u>F</u> |
|----------|-----------|-------------------------------|----------|
|          |           | <u><math>\Delta KI</math></u> |          |
| 0.6589   | 0.6585    | 0.9027                        | 2        |

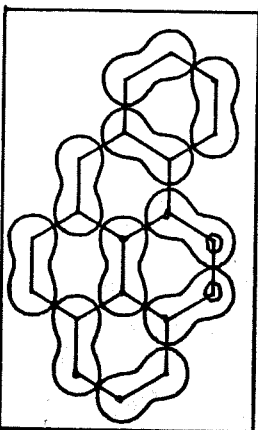
\* 0.0007



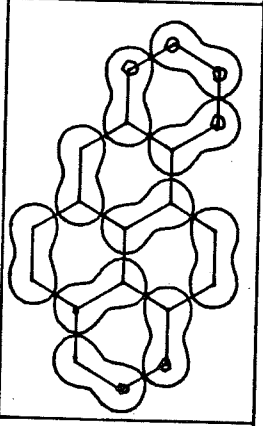
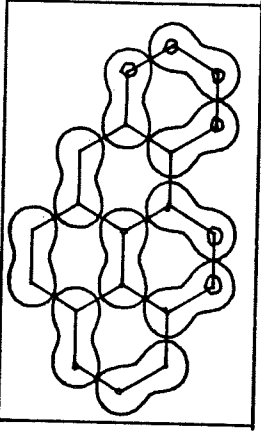
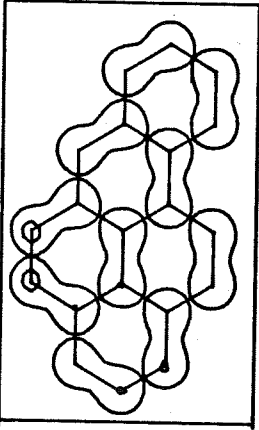
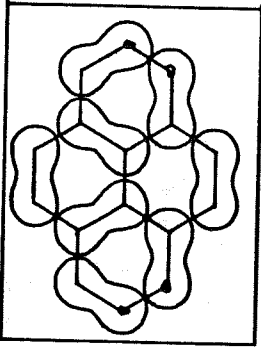
|        |        |        |   |
|--------|--------|--------|---|
| 0.6612 | 0.6611 | 0.9020 | 2 |
|--------|--------|--------|---|

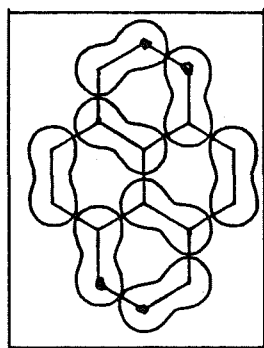


|        |        |        |   |
|--------|--------|--------|---|
| 0.6585 | 0.6582 | 0.9013 | 3 |
|--------|--------|--------|---|

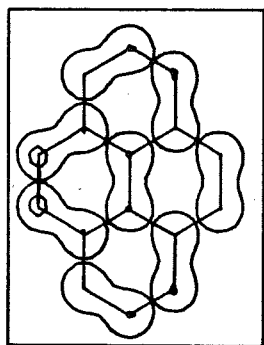


|        |        |        |   |
|--------|--------|--------|---|
| 0.6521 | 0.6518 | 0.9011 | 2 |
|--------|--------|--------|---|

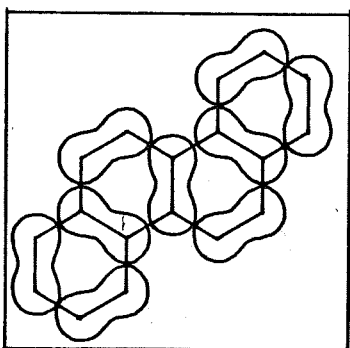
|   | <u>S</u> | <u>S'</u> | <u>KI</u>                    | <u>F</u> |
|---|----------|-----------|------------------------------|----------|
|   |          |           | <u><math>\Delta</math>KI</u> |          |
|    | 0.6539   | 0.6537    | * 0.0004                     | 2        |
|   | 0.6368   | 0.6366    | 0.8954                       | 2        |
|  | 0.6267   | 0.6263    | 0.8939                       | 1        |
|  | 0.6726   | 0.6724    | 0.9054                       | 3        |
|   |          |           | 0.0000                       |          |



| <u>S</u> | <u>S'</u> | <u>KI</u>                     | <u>F</u> |
|----------|-----------|-------------------------------|----------|
|          |           | <u><math>\Delta KI</math></u> |          |
| 0.6688   | 0.6686    | 0.9054                        | 2        |

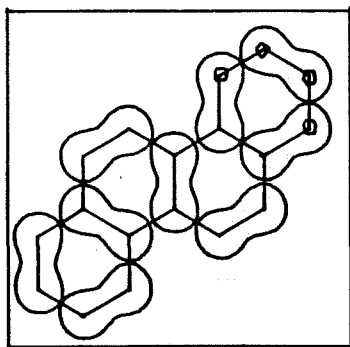


|        |        |        |   |
|--------|--------|--------|---|
| 0.6338 | 0.6335 | 0.8957 | 1 |
|--------|--------|--------|---|

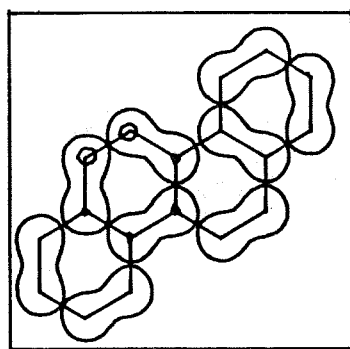


|        |        |        |   |
|--------|--------|--------|---|
| 0.6929 | 0.6928 | 0.9123 | 4 |
|--------|--------|--------|---|

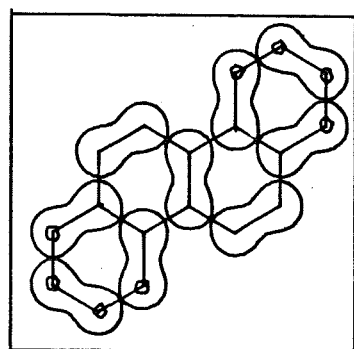
0.0057



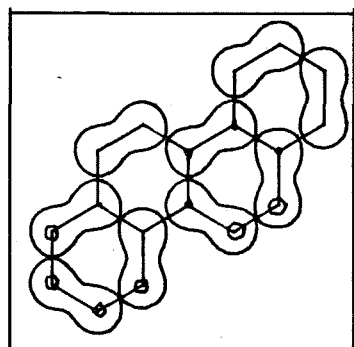
|        |        |        |   |
|--------|--------|--------|---|
| 0.6755 | 0.6754 | 0.9066 | 3 |
|--------|--------|--------|---|



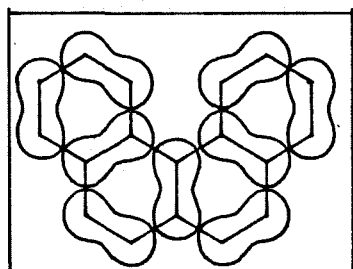
|        |        |        |   |
|--------|--------|--------|---|
| 0.6598 | 0.6594 | 0.9021 | 2 |
|--------|--------|--------|---|



| <u>S</u> | <u>S'</u> | <u>KI</u> | <u>F</u>   |
|----------|-----------|-----------|------------|
|          |           |           | <u>ΔKI</u> |
| 0.6577   | 0.6576    | 0.9010    | 2          |



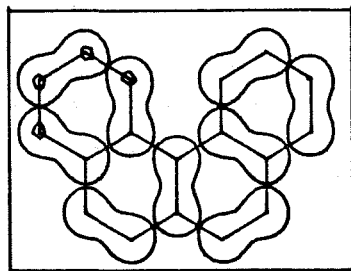
|        |        |        |   |
|--------|--------|--------|---|
| 0.6448 | 0.6445 | 0.8964 | 2 |
|--------|--------|--------|---|



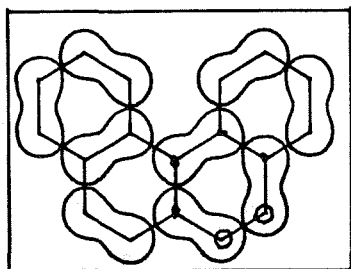
21

|        |        |        |   |
|--------|--------|--------|---|
| 0.6941 | 0.6940 | 0.9127 | 4 |
|--------|--------|--------|---|

0.0058

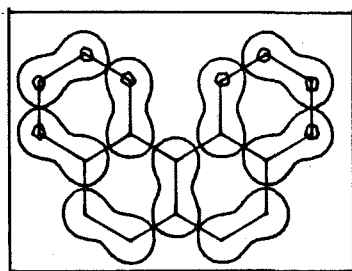


|        |        |        |   |
|--------|--------|--------|---|
| 0.6765 | 0.6764 | 0.9069 | 3 |
|--------|--------|--------|---|

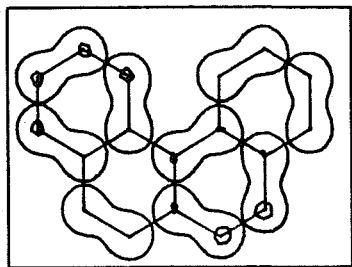


|        |        |        |   |
|--------|--------|--------|---|
| 0.6603 | 0.6600 | 0.9022 | 2 |
|--------|--------|--------|---|

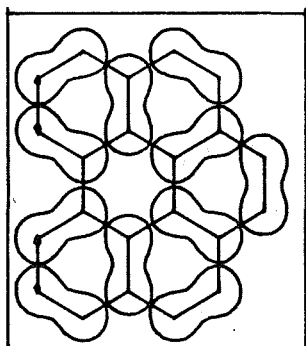




| $\underline{S}$ | $\underline{S}'$ | $\underline{KI}$        | $\underline{F}$ |
|-----------------|------------------|-------------------------|-----------------|
|                 |                  | $\underline{\Delta KI}$ |                 |
| 0.6586          | 0.6585           | 0.9012                  | 2               |

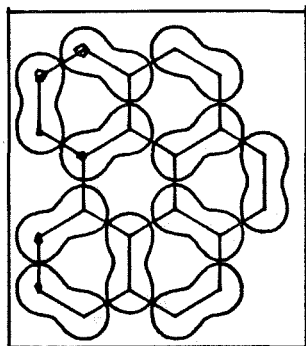


|        |        |        |   |
|--------|--------|--------|---|
| 0.6450 | 0.6447 | 0.8964 | 2 |
|--------|--------|--------|---|

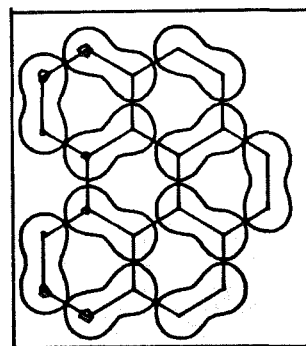


|        |        |        |   |
|--------|--------|--------|---|
| 0.6711 | 0.6710 | 0.9052 | 5 |
|--------|--------|--------|---|

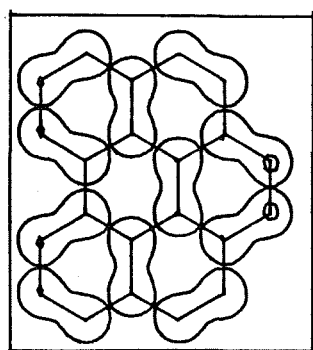
0.0019



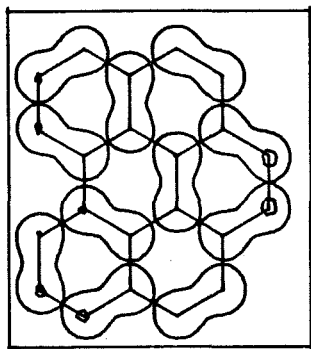
|        |        |        |   |
|--------|--------|--------|---|
| 0.6627 | 0.6625 | 0.9032 | 3 |
|--------|--------|--------|---|



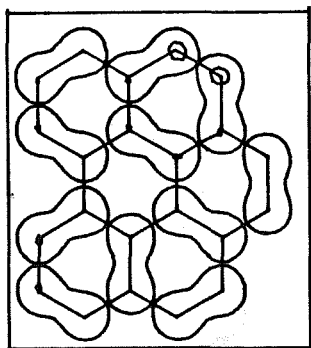
|        |        |        |   |
|--------|--------|--------|---|
| 0.6554 | 0.6553 | 0.9013 | 3 |
|--------|--------|--------|---|



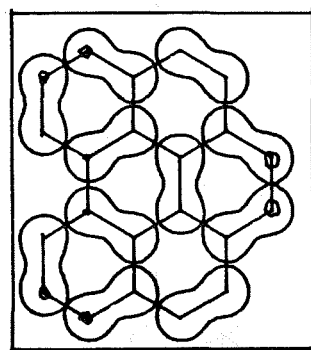
| <u>S</u> | <u>S'</u> | <u>KI</u> | <u>F</u> |
|----------|-----------|-----------|----------|
| 0.6519   | 0.6517    | 0.9001    | 3        |



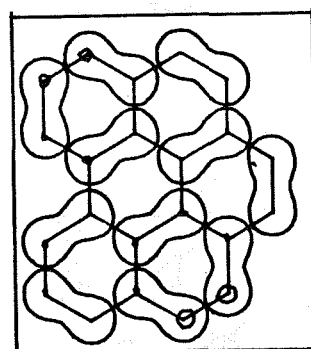
|        |        |        |   |
|--------|--------|--------|---|
| 0.6467 | 0.6465 | 0.8981 | 3 |
|--------|--------|--------|---|



|        |        |        |   |
|--------|--------|--------|---|
| 0.6445 | 0.6443 | 0.8979 | 3 |
|--------|--------|--------|---|

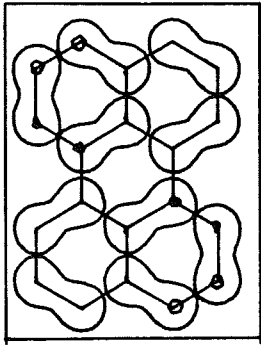


|        |        |        |   |
|--------|--------|--------|---|
| 0.6441 | 0.6439 | 0.8961 | 4 |
|--------|--------|--------|---|



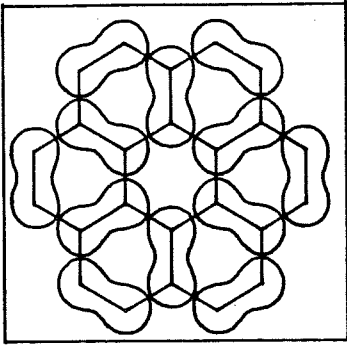
|        |        |        |   |
|--------|--------|--------|---|
| 0.6359 | 0.6357 | 0.8959 | 2 |
|--------|--------|--------|---|





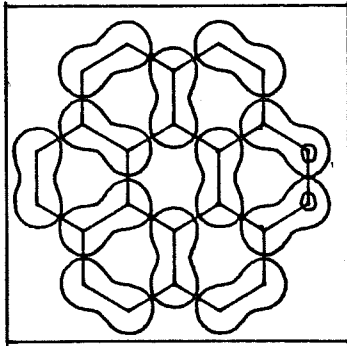
| <u>S</u> | <u>S'</u> | <u>KI</u> | <u>F</u>   |
|----------|-----------|-----------|------------|
|          |           |           | <u>ΔKI</u> |
| 0.6441   | 0.6438    | 0.8976    | 2          |

24

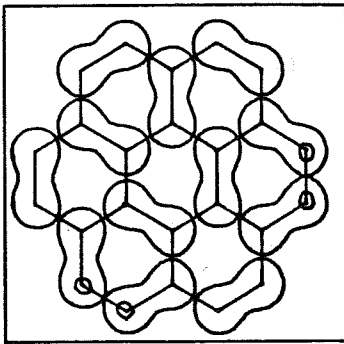


|        |        |        |   |
|--------|--------|--------|---|
| 0.6712 | 0.6711 | 0.9055 | 6 |
|--------|--------|--------|---|

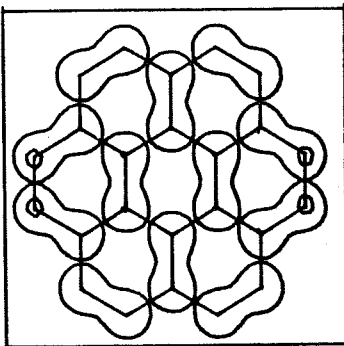
0.0051



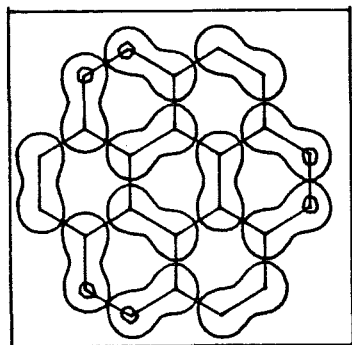
|        |        |        |   |
|--------|--------|--------|---|
| 0.6517 | 0.6515 | 0.9004 | 4 |
|--------|--------|--------|---|



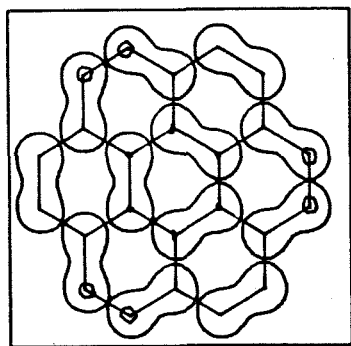
|        |        |        |   |
|--------|--------|--------|---|
| 0.6354 | 0.6352 | 0.8952 | 3 |
|--------|--------|--------|---|



|        |        |        |   |
|--------|--------|--------|---|
| 0.6318 | 0.6315 | 0.8952 | 2 |
|--------|--------|--------|---|



| <u>S</u> | <u>S'</u> | <u>KI</u> | <u>F</u> |
|----------|-----------|-----------|----------|
| 0.6239   | 0.6237    | 0.8901    | 3        |



|        |        |        |   |
|--------|--------|--------|---|
| 0.6033 | 0.6029 | 0.8901 | 1 |
|--------|--------|--------|---|

**Notación:**

**S:** suma de localización externa normalizada a la mitad del número de orbitales ocupados para los orbitales localizados externos,

**S':** idem para los orbitales tipo Kekulé,

**KI:** índice de Kekulé y

**F:** índice de Fries (número de anillos bencénicos).

un orbital a la suma externa no normalizada es de  $1/2$  (ec. (II-88)). La suma de localización externa normalizada puede, pues, considerarse como el tanto por uno de contribución media de los orbitales a la suma de localización total.

El primer punto a comprobar es si la relación de los orbitales localizados intrínsecos con la estructura de Kekulé de máximo KI se puede generalizar a estructuras secundarias. A este respecto los datos mostrados en la tabla III.6 indican que el resultado es excelente: el ordenamiento de las estructuras de Kekulé de cada molécula en base a los valores de KI es el mismo que el que se obtiene atendiendo a las sumas externas normalizadas en todos los casos salvo en seis (de un total de 120 estructuras). Tales inversiones corresponden siempre a pares de estructuras de Kekulé con valores de KI muy próximos entre sí:  $\Delta KI = 0.0020$  en el caso del benzopirileno y  $\Delta KI \leq 0.0008$  en los restantes. Por otra parte, en tres de las inversiones las estructuras implicadas tienen igual número de anillos bencénicos y, en las tres restantes, dicho número es mayor para la estructura de mayor suma de localización, por lo que este parámetro conduce a una ordenación más acorde con la intuición química que la derivada del índice de Kekulé. No obstante, debe observarse que, si bien la estructura con mayores valores de KI y S tiene siempre el máximo número de anillos bencénicos (F), la ordenación según este número no siempre coincide con la derivada de aquéllos. Otra cualidad interesante de S frente a KI es que aquel parámetro resuelve las degeneraciones que aparecen con cierta frecuencia en éste para pares de estructuras no relacionadas por la simetría de la molécula, como ocurre en el coroneno,

pireno, perileno, etc.

Con objeto de analizar de modo cuantitativo la relación entre sumas externas normalizadas e índices de Kekulé, así como ver hasta qué punto dicha relación se puede extender a estructuras de moléculas diferentes, se ha estudiado la correlación entre ambos parámetros para las ciento veinte estructuras conjuntamente. La representación gráfica de un parámetro frente al otro (figura III.40) refleja una clara correlación lineal, y un ajuste por mínimos cuadrados conduce al siguiente resultado:

$$S' = -2.42 + 3.42 KI ,$$

con un coeficiente de correlación  $r^2=0.989$  .

La interpretación dada anteriormente a la conexión entre los orbitales localizados intrínsecos y el índice de Kekulé se puede extender para explicar esta correlación: un valor elevado para la suma de localización asociada a una estructura de Kekulé indica que uno puede aproximarse mucho al correspondiente conjunto de orbitales estrictamente bicéntricos dentro del espacio generado por los canónicos y esto, a su vez, implica un valor elevado para el índice de Kekulé. Esto sugiere que los orbitales tipo Kekulé introducidos en la sección III.1 habrían de constituir una buena aproximación a los orbitales localizados externos. Los valores de las sumas externas normalizadas para orbitales de aquel tipo (segunda columna de la tabla III.6) confirman la hipótesis: dichos valores quedan unas pocas milésimas por debajo de los de los orbitales

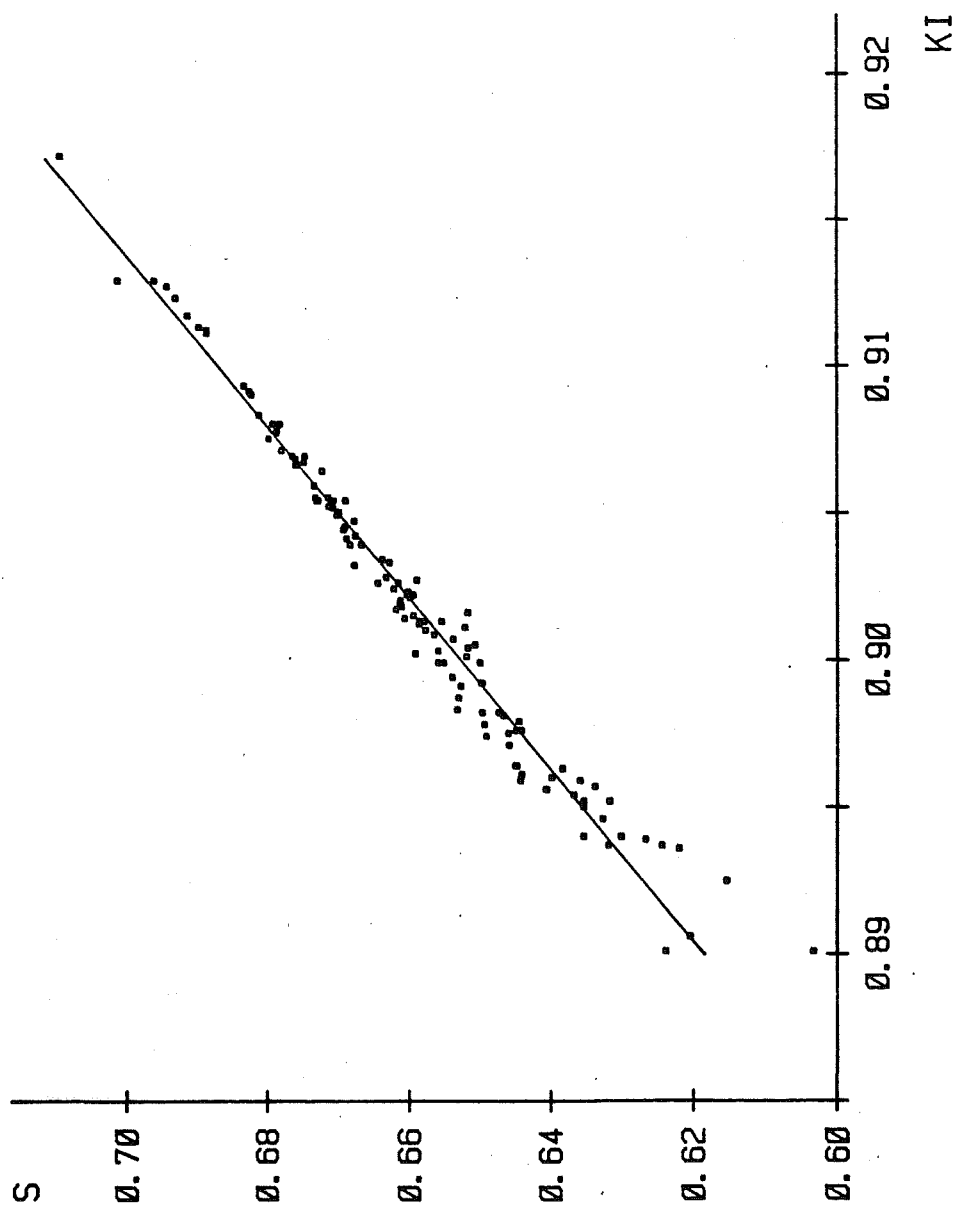


Figura III.40. Representación de las sumas de localización externa normalizadas frente a los índices de Kekulé para cada estructura de Kekulé de los hidrocarburos conjugados bencenoides (tabla III.6).



localizados externos, lo que supone del orden del 99.9 % del aumento que experimenta la suma de localización al pasar de los orbitales canónicos a los localizados.

La aplicación de un estudio análogo al precedente a la serie de hidrocarburos conjugados con anillos de cuatro y seis miembros presenta un problema que no había surgido en los sistemas bencenoides. Así como en éstos los orbitales localizados externos se adaptan correctamente a la estructura asociada a la matriz de localización externa, en los sistemas con anillos de cuatro miembros se obtienen, a veces, orbitales considerablemente deslocalizados, como puede apreciarse en la figura III.41. Esto ocurre en los siguientes casos:

i) estructuras de Kekulé en las que un anillo de seis miembros tiene uno y solo uno de cuatro contiguo con dos enlaces  $\pi$  exocíclicos al primero, para las cuales se obtiene, en el anillo de cuatro, un par de orbitales similares a los canónicos del ciclobutadieno (figura III.42, I);

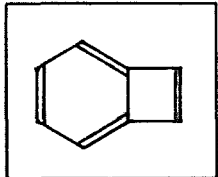
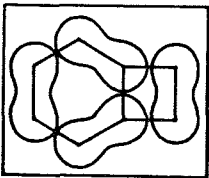
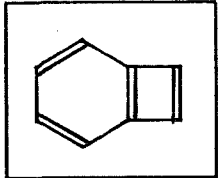
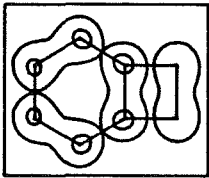
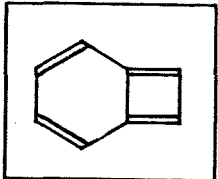
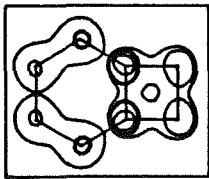
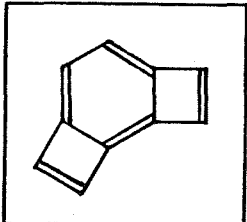
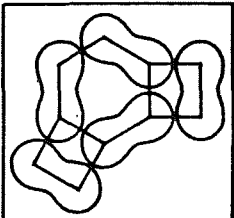
ii) estructuras en las que un anillo de seis miembros tiene dos de cuatro contiguos en posiciones 1,2 y 3,4, respectivamente, el primero con dos enlaces  $\pi$  exocíclicos al de seis y el segundo con un enlace compartido con el de seis; para éstas se obtienen tres orbitales deslocalizados sobre el anillo de seis y el el primero de los de cuatro (figura III.42, II);

iii) la última estructura de Kekulé de la molécula VIII (figura III.41) constituye un caso especial por cuanto

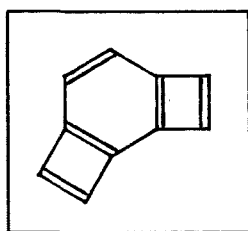
Figura III.41. Orbitales localizados externos asociados a las estructuras de Kekulé de hidrocarburos conjugados con anillos de 4 y 6 miembros.

\* = estructuras "no proyectables" sobre el espacio de los orbitales canónicos.

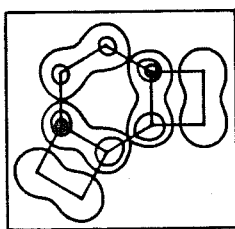
\*\* = inversión de S respecto de KI.

|    | <u>Estructura de Kekulé</u>   | <u>KI</u> | <u>Orbitales localizados</u>  | <u>S</u> | <u>F</u> |
|----|---|-----------|---|----------|----------|
| I  |    | 0.9409    |    | 0.7859   | 1        |
|    |   | 0.9055    |   | 0.6830   | 0        |
| *  |  | 0.8316    |  | 0.4968   | -1       |
| II |  | 0.9329    |  | 0.7602   | 1        |

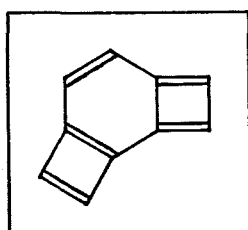
Estructura de Kekulé    KI    Orbitales localizados    S    F



0.8777

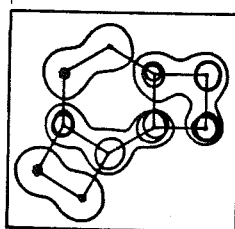


0.5923 -1

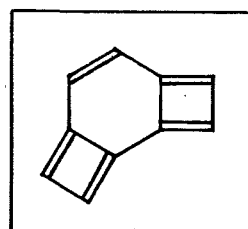


\*

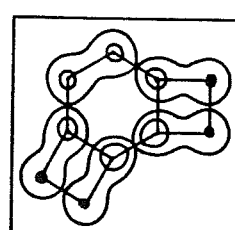
0.8611



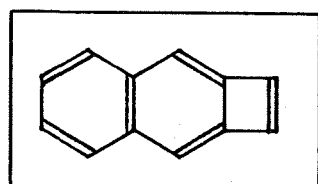
0.4927 -2



0.8445

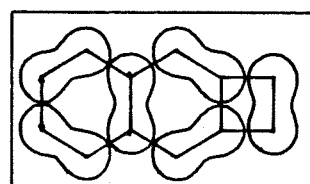


0.4788 -2

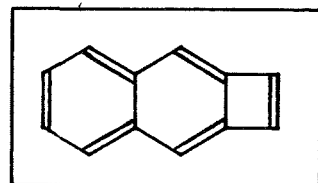


III

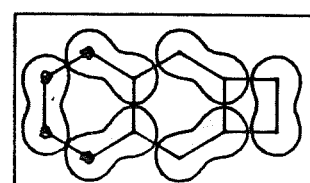
0.9255



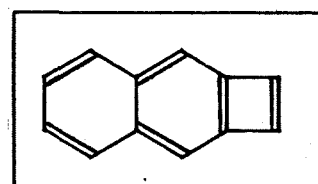
0.7358 2



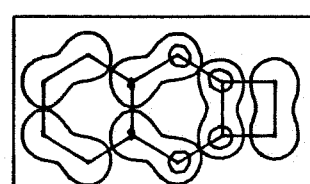
0.9220



0.7239 1

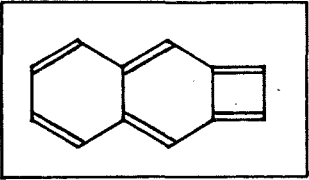
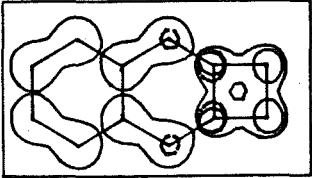
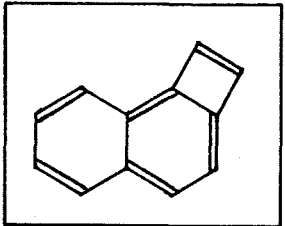
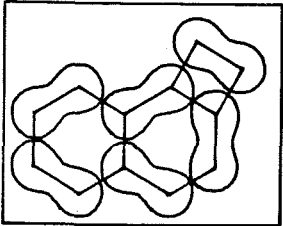
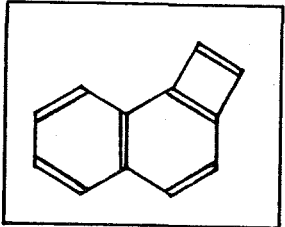
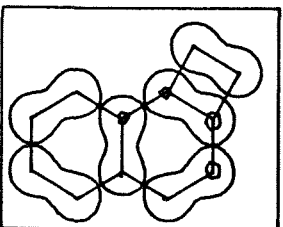
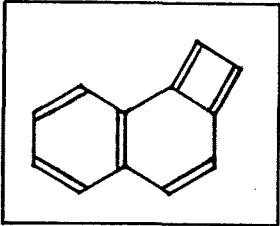
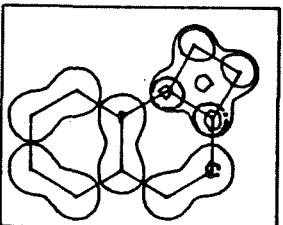
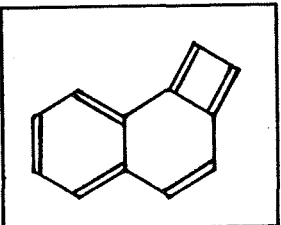
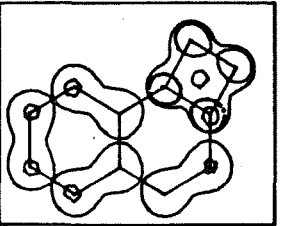
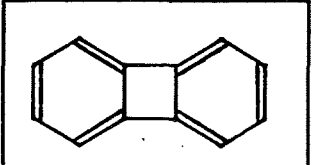
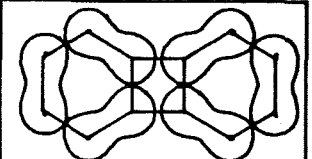


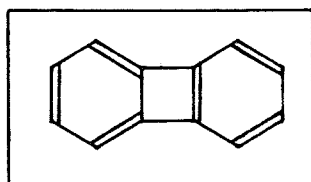
0.8940



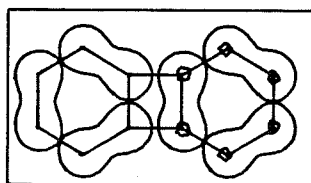
0.6364 0

Estructura de KekuléKIOrbitales localizadosSF

|    |   |        |   |        |    |
|----|---|--------|---|--------|----|
| *  |    | 0.8601 |    | 0.5281 | -1 |
| IV |    | 0.9265 |    | 0.7388 | 1  |
|    |   | 0.9162 |   | 0.7089 | 1  |
| *  |  | 0.8596 |  | 0.5780 | 0  |
| *  |  | 0.8454 |  | 0.5354 | 0  |
| V  |  | 0.9180 |  | 0.7089 | 2  |

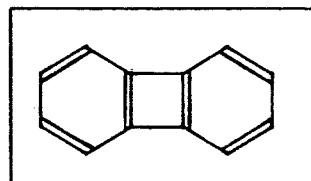
Estructura de KekuléKIOrbitales localizadosSF

0.9065

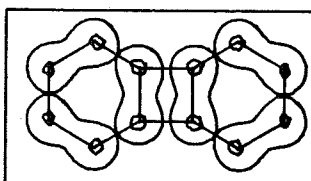


0.6803

2



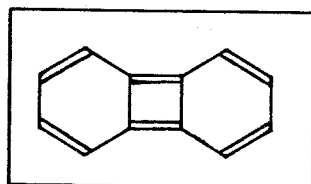
0.8950



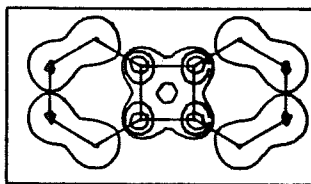
0.6415

1

\*



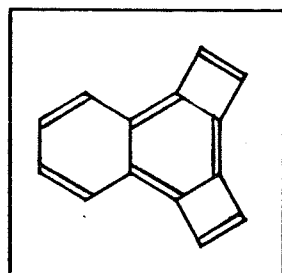
0.8651



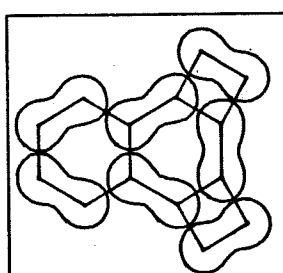
0.5422

-1

VI

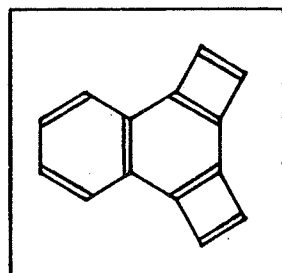


0.9216

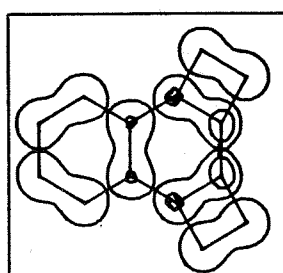


0.7237

1



0.8883



0.6252

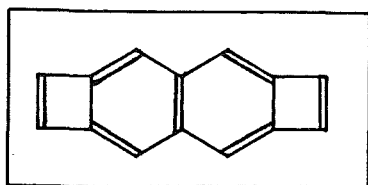
0

Estructura de Kekulé    KI    Orbitales localizados    S    F

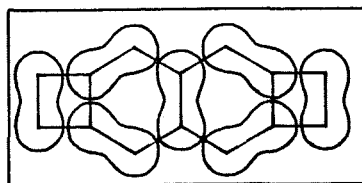
|   |  |        |  |           |
|---|--|--------|--|-----------|
| * |  | 0.8788 |  | 0.5611 -1 |
|   |  |        |  | **        |
|   |  | 0.8757 |  | 0.5807 -1 |
|   |  | 0.8693 |  | 0.5601 -1 |
| * |  | 0.8662 |  | 0.5196 -1 |
|   |  |        |  | **        |
|   |  | 0.8567 |  | 0.5208 -1 |

Estructura de KekuléKIOrbitales localizadosSF

VII

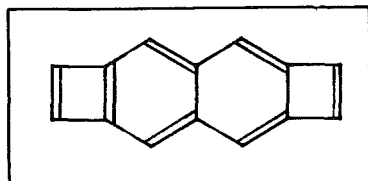


0.9361

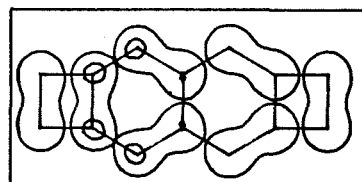


0.7682

2



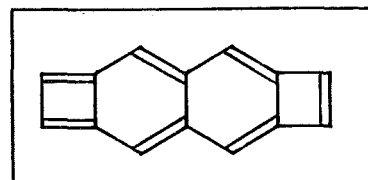
0.9140



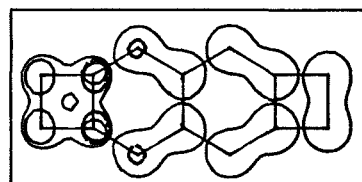
0.6886

0

\*



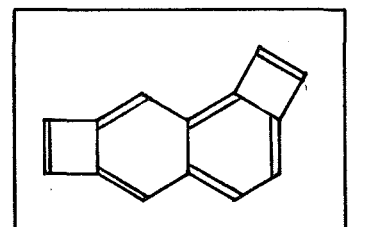
0.8796



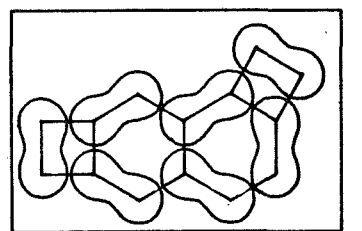
0.6007

-1

VIII

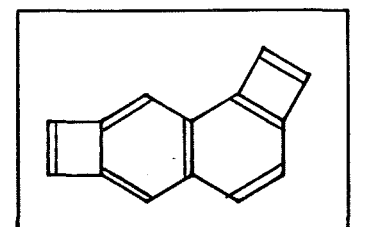


0.9312

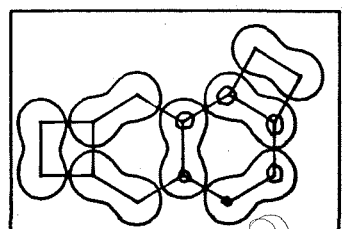


0.7516

1

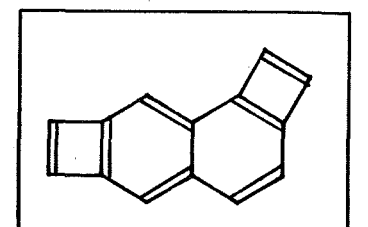


0.9126

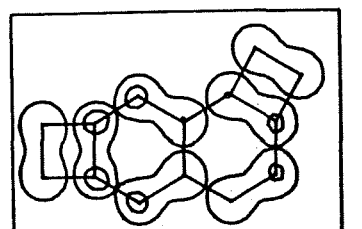


0.6961

1

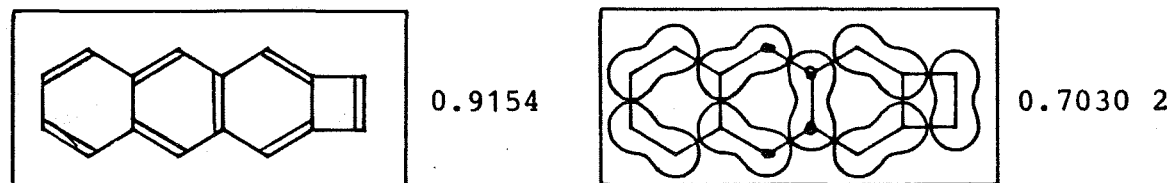
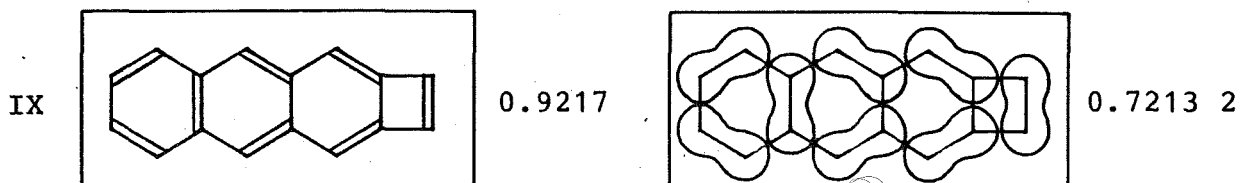
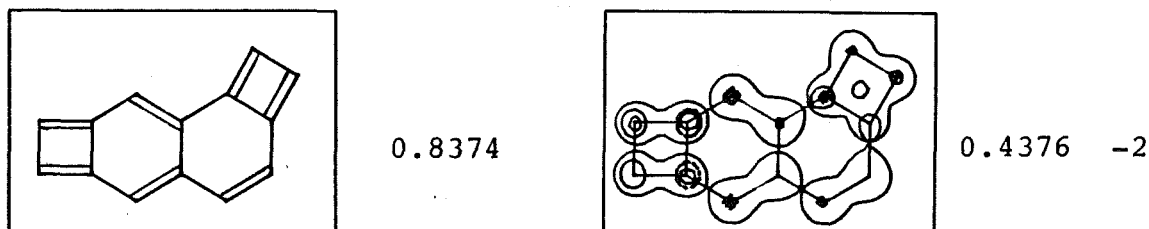
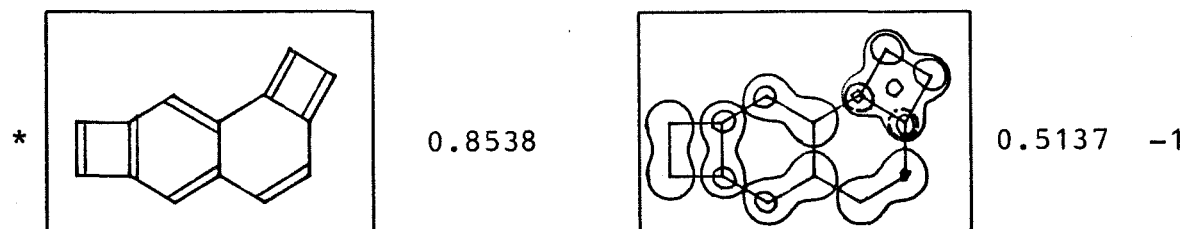
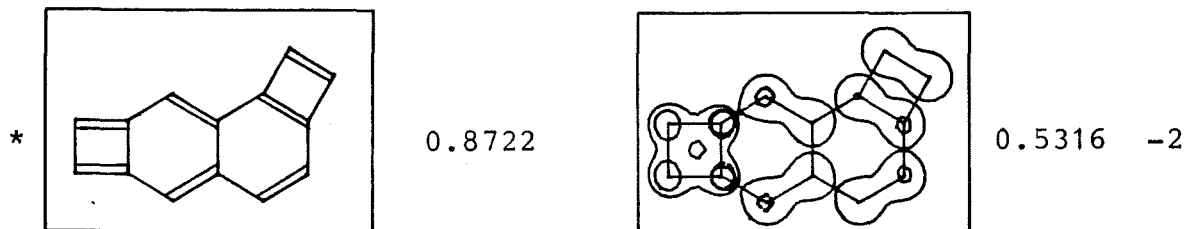
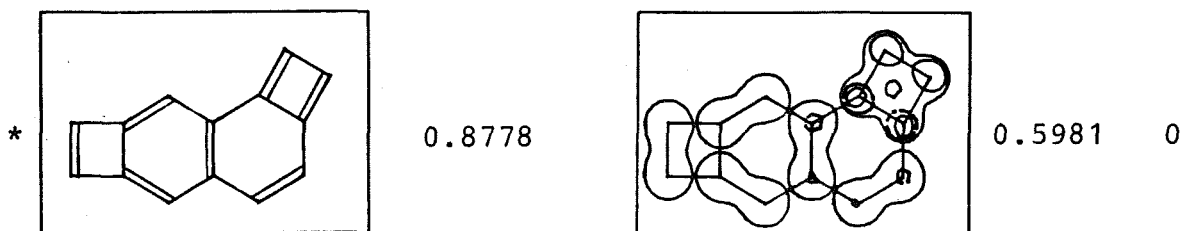


0.8886

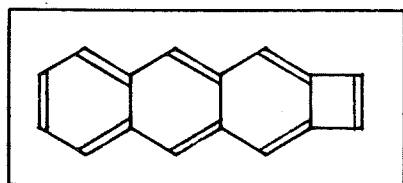


0.6085

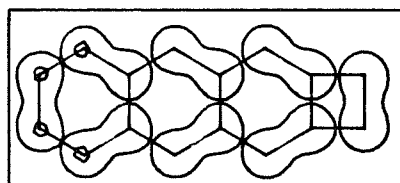
-1

Estructura de KekuléKIOrbitales localizadosSF

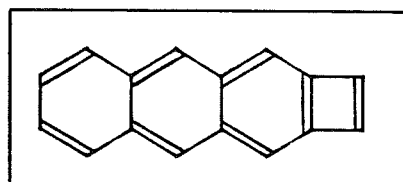


Estructura de KekuléKIOrbitales localizadosSF

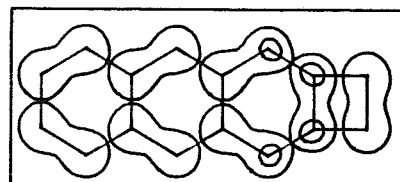
0.9136



0.6966 1

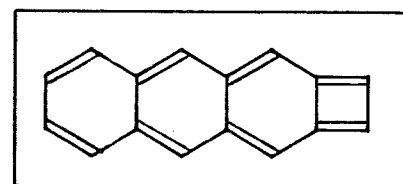


0.8920

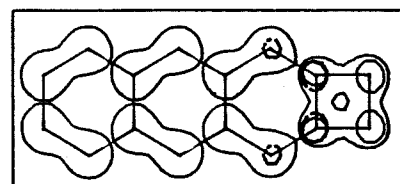


0.6259 0

\*

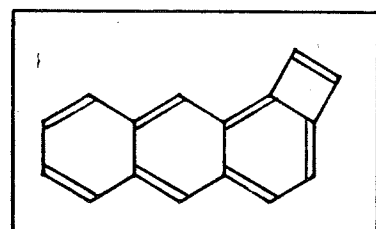


0.8711

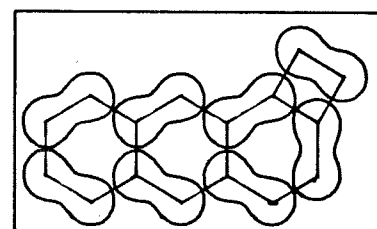


0.5501 -1

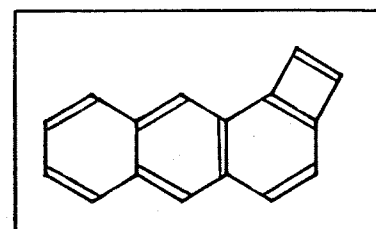
X



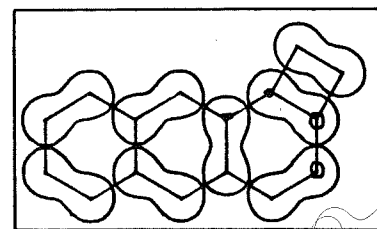
0.9183



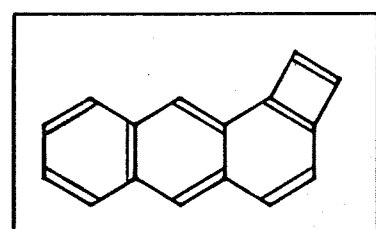
0.7123 1



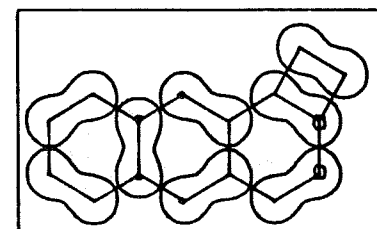
0.9129



0.6968 1



0.9107

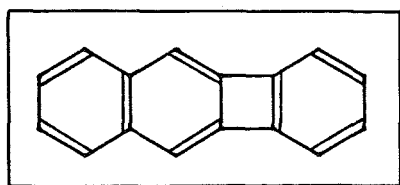


0.6891 1

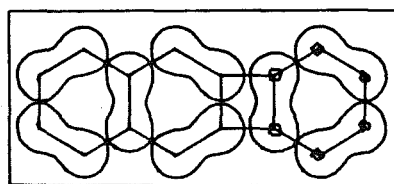
| <u>Estructura de Kekulé</u> | <u>KI</u> | <u>Orbitales localizados</u> | <u>S</u> | <u>F</u> |
|-----------------------------|-----------|------------------------------|----------|----------|
|                             | 0.8998    |                              | 0.6563   | 0        |
| *                           | 0.8687    |                              | 0.5988   | 0        |
| *                           | 0.8666    |                              | 0.5910   | 1        |
| *                           | 0.8557    |                              | 0.5580   | 0        |
| XI                          | 0.9156    |                              | 0.7014   | 3        |
|                             | 0.9099    |                              | 0.6837   | 2        |

Estructura de KekuléKIOrbitales localizadosSF

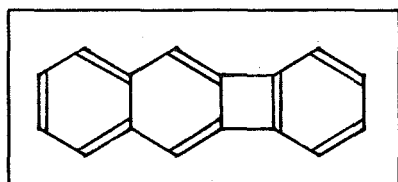
\*\*



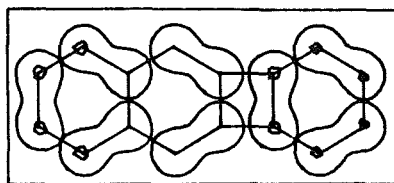
0.9093



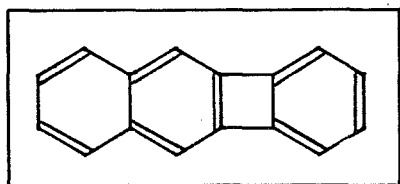
0.6857 3



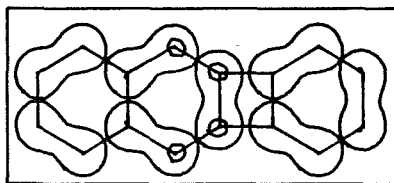
0.9036



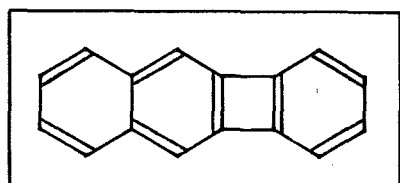
0.6693 2



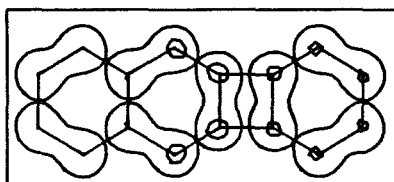
0.8990



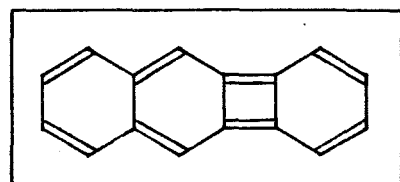
0.6542 2



0.8927

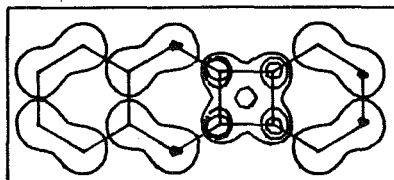


0.6310 1



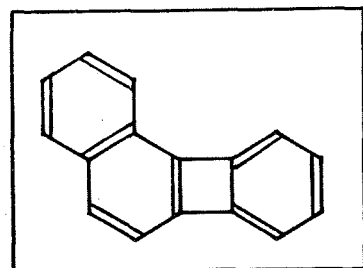
\*

0.8759

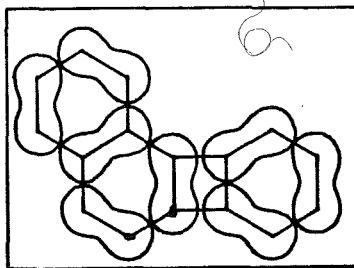


0.5631 -1

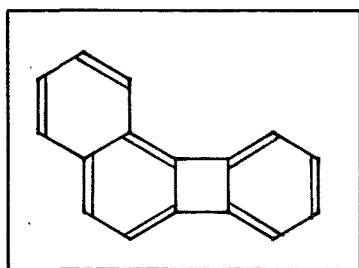
XII



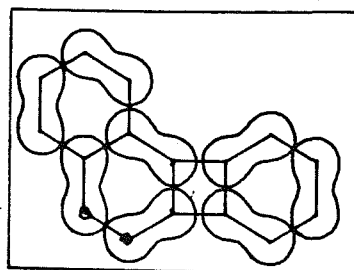
0.9127



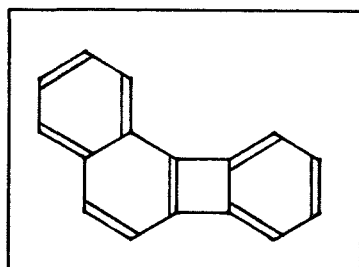
0.6956 3

Estructuras de KekuléKIOrbitales localizadosSF

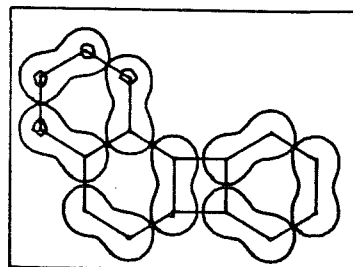
0.9121



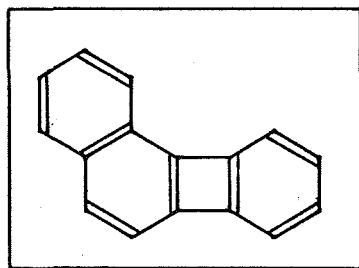
0.6898 2



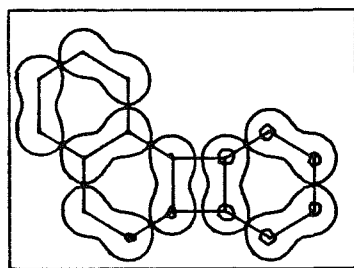
0.9035



0.6679 2

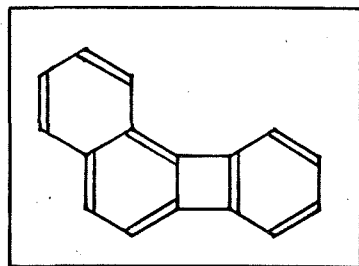


0.9023

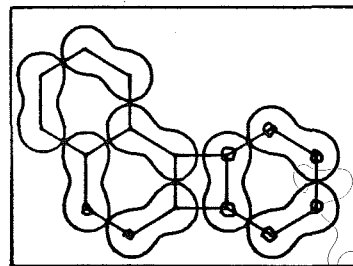


0.6622 2

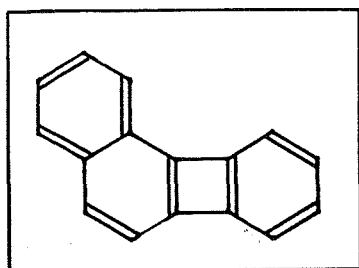
\*\*



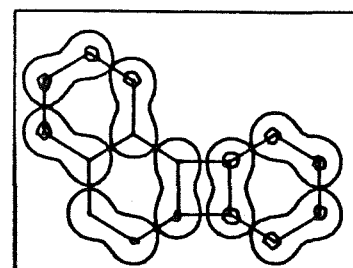
0.9017



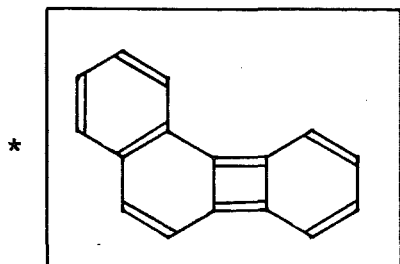
0.6638 2



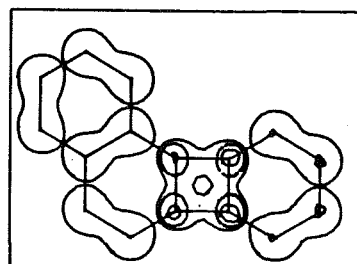
0.8931



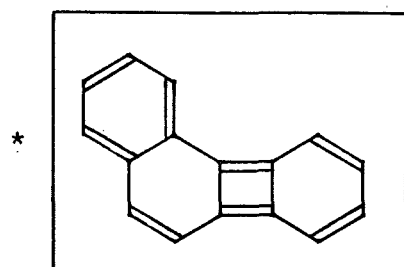
0.6337 1

Estructuras de KekuléKIOrbitales localizadosSF

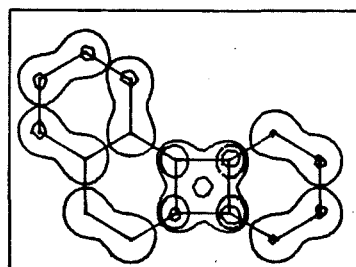
0.8773



0.5859 0

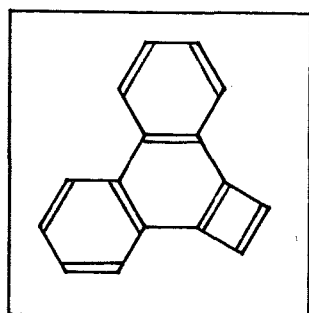


0.8681

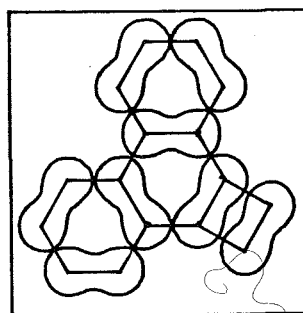


0.5576 0

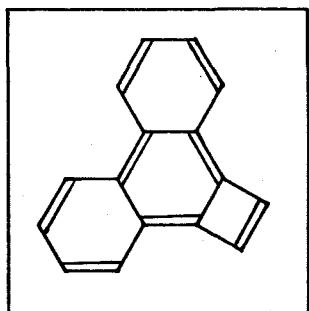
XIII



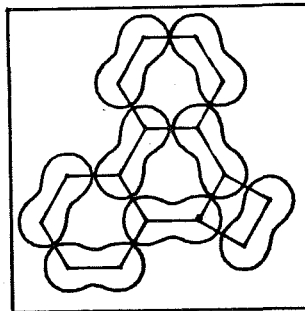
0.9171



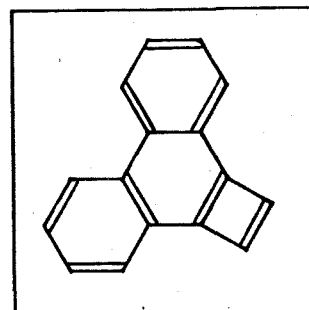
0.7096 2



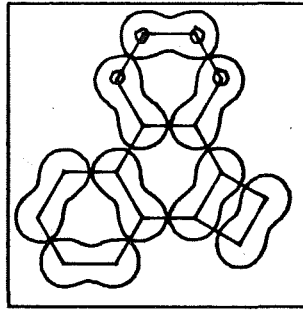
0.9167



0.7060 1

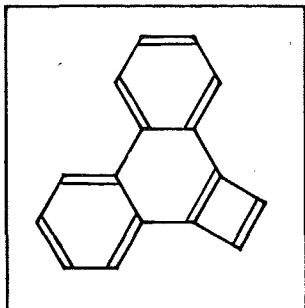


0.9097

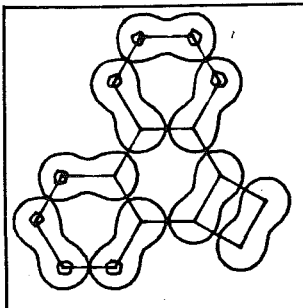


0.6857 1

Estructura de Kekulé    KI    Orbitales localizados    S    F

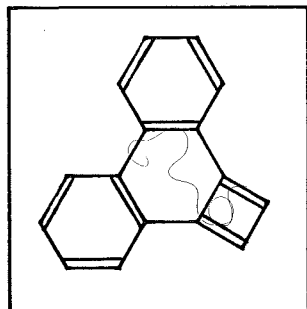


0.9024



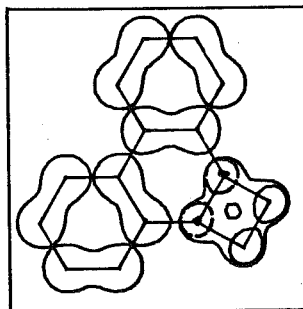
0.6653

1



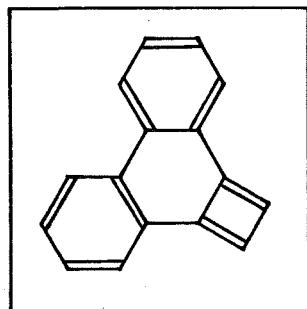
\*

0.8686



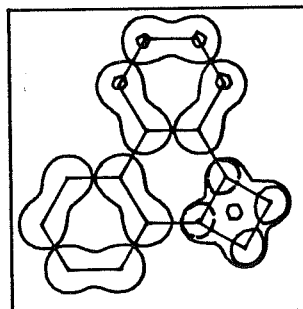
0.6086

1



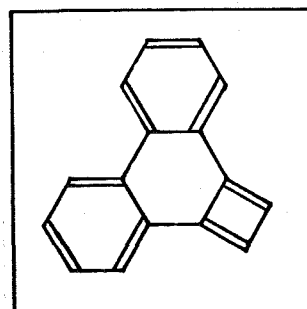
\*

0.8612



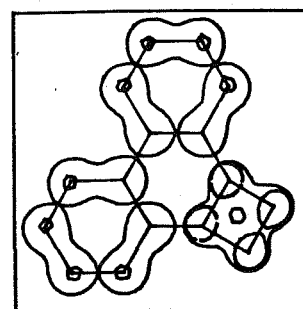
0.5845

1



\*

0.8539



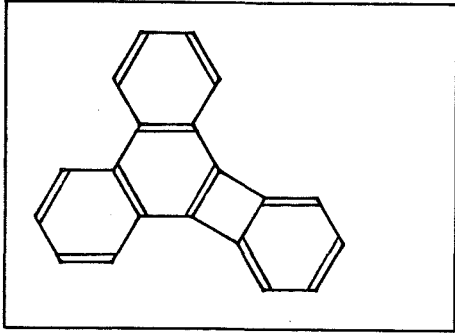
0.5637

1

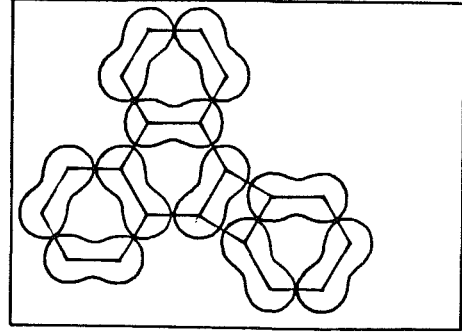
Estructura de Kekulé

KI Orbitales localizados

XIV

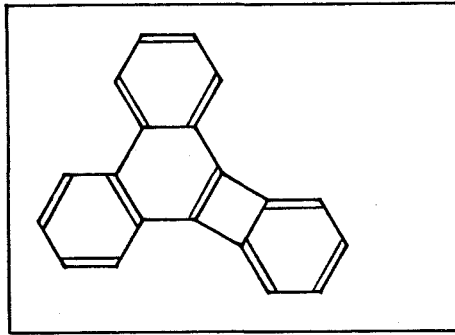


0.9124

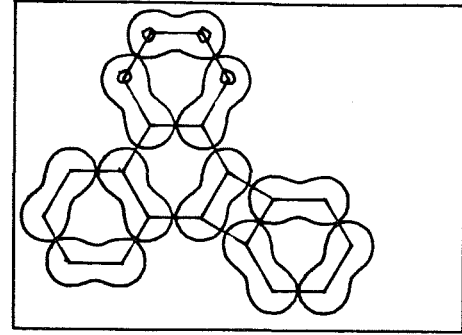


0.6936

4

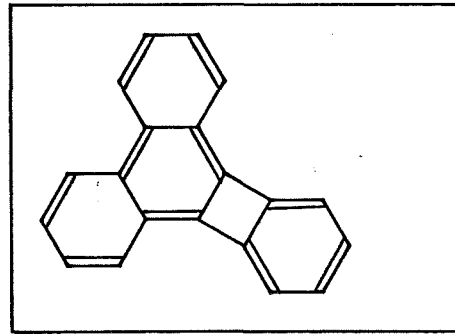


0.9076

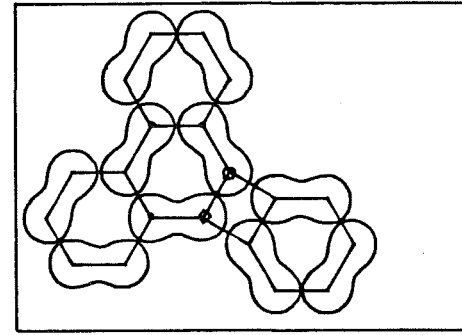


0.6783

3

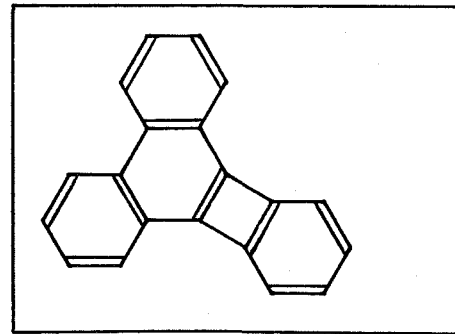


0.9070

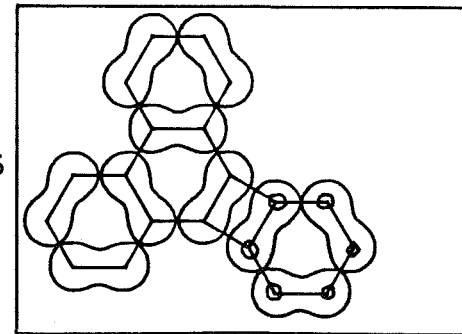


0.6723

2

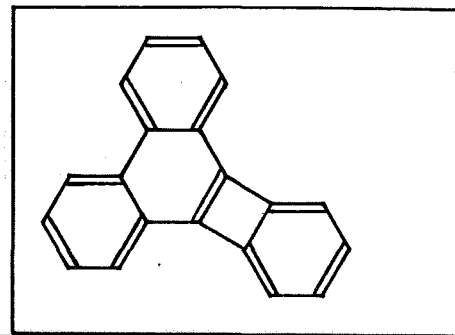


0.902745

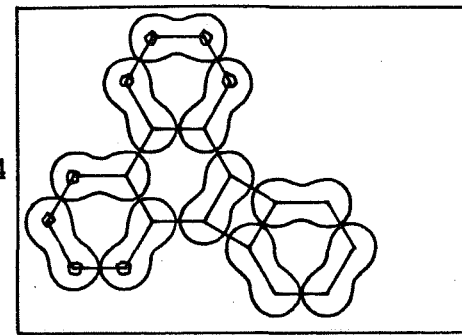


0.6639

3



0.902744



0.6654

3

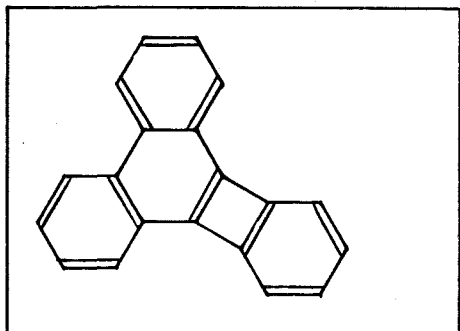
\*\*

Estructura de Kekulé

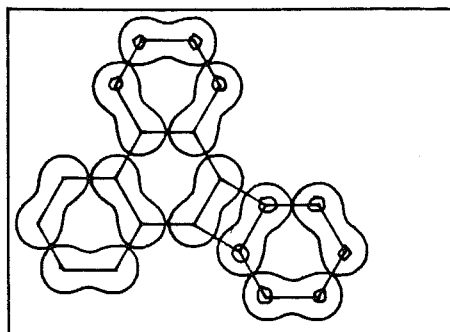
KI

Orbitales localizados

S  
F

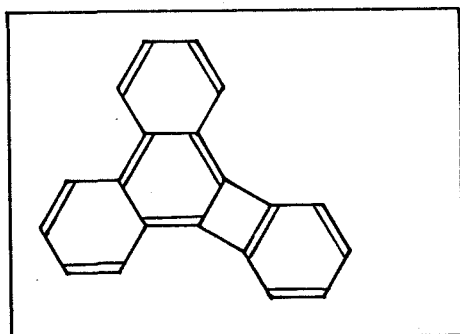


0.8979

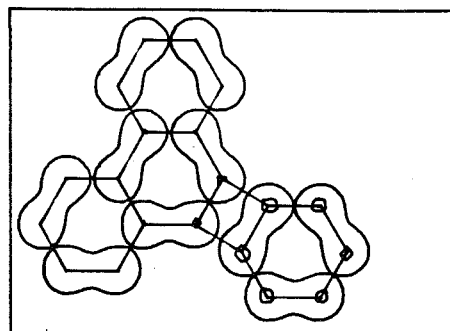


0.6480

2

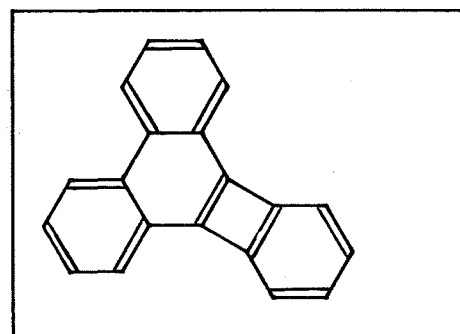


0.8974

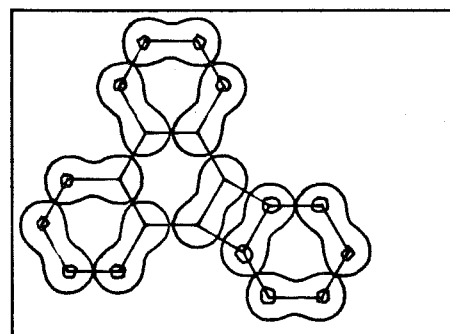


0.6479

2



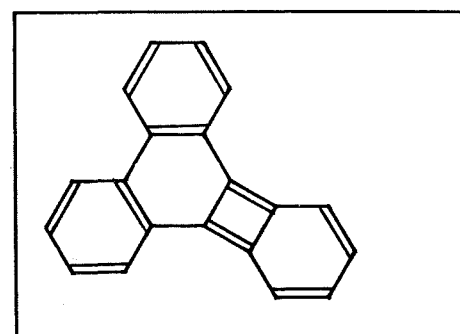
0.8931



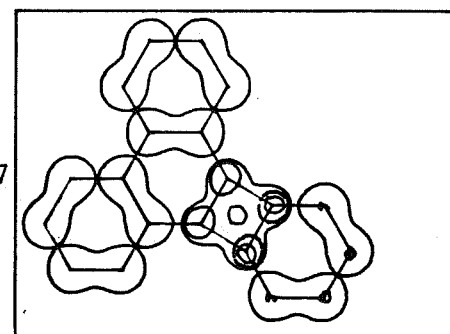
0.6347

2

\*



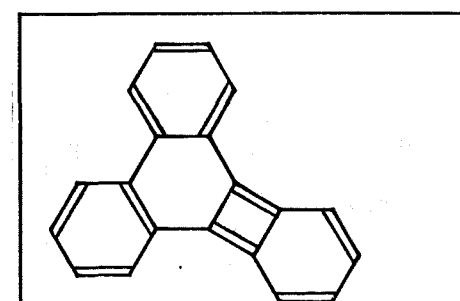
0.8807



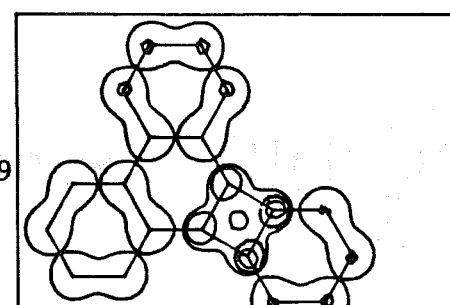
0.6011

1

\*



0.8759



0.5854

1

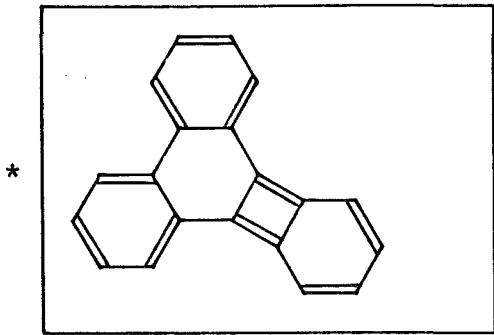


Estructura de Kekulé

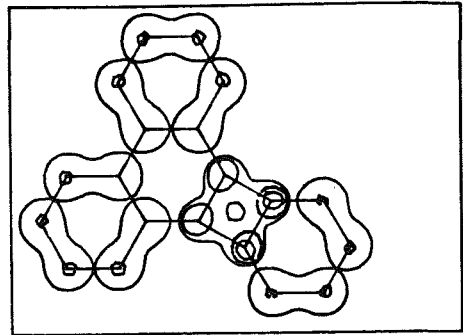
KI

Orbitales localizados

S  
F



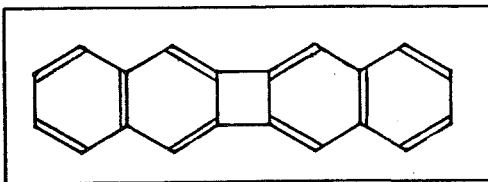
0.8711



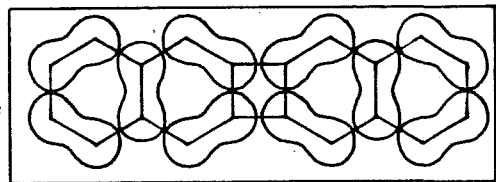
0.5719

1

XV

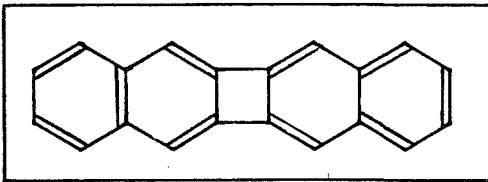


0.9154

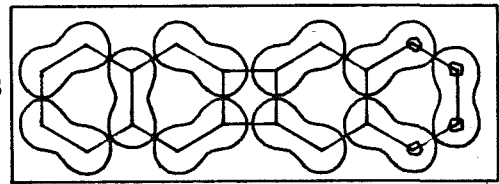


0.7003

4

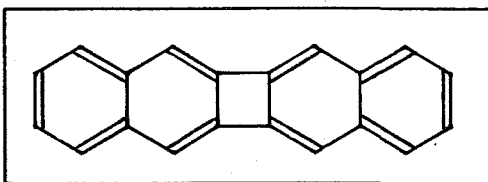


0.9103

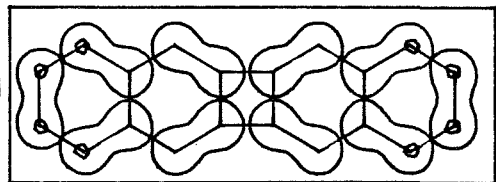


0.6847

3

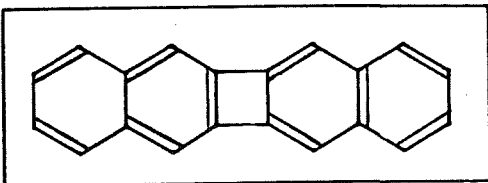


0.9051

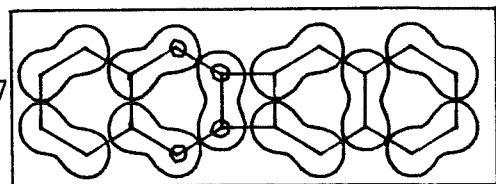


0.6689

2

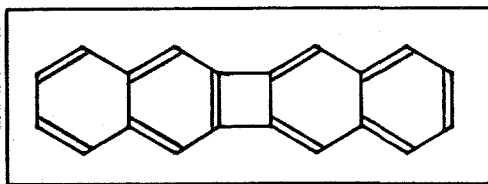


0.9037

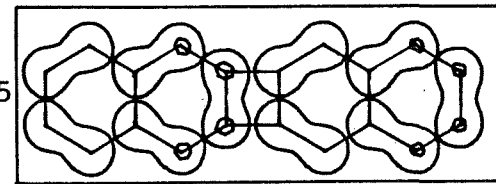


0.6667

2

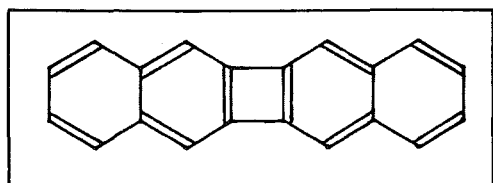


0.8985

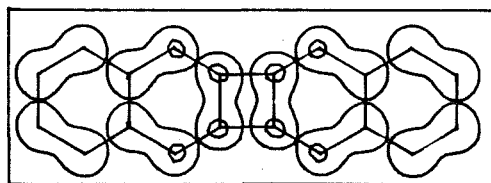


0.6522

2

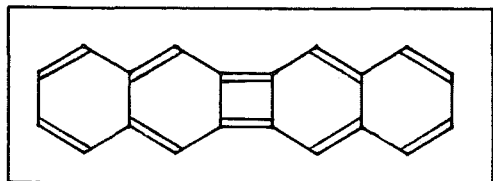
Estructura de KekuléKIOrbitales localizadosSF

0.8919

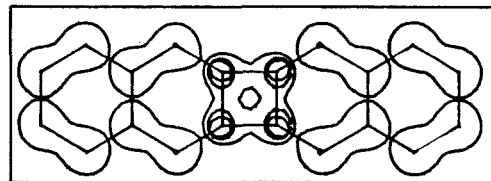


0.6273

1

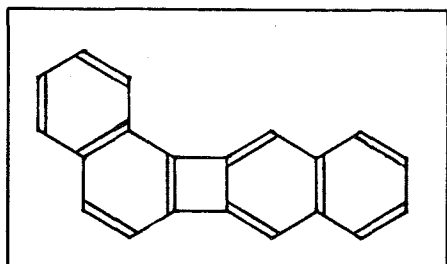


0.8818

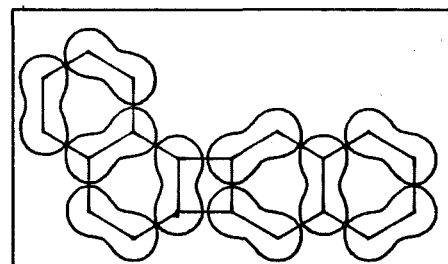


0.5773

-1

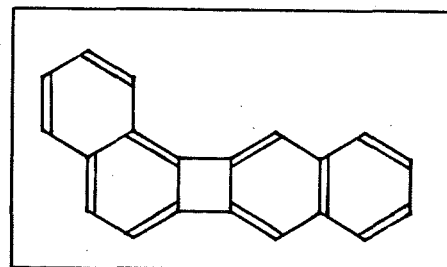


0.9125

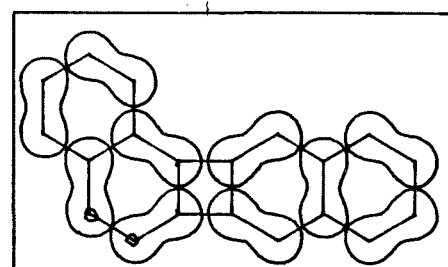


0.6936

4

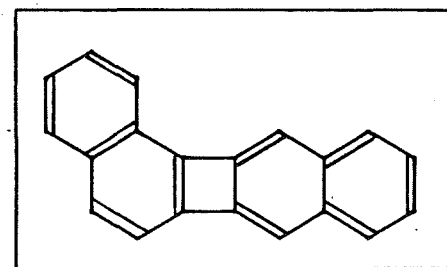


0.9105

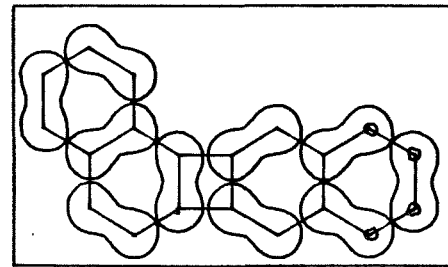


0.6851

3

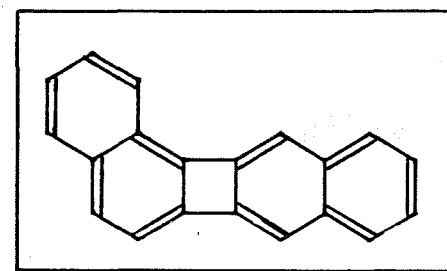


0.9085

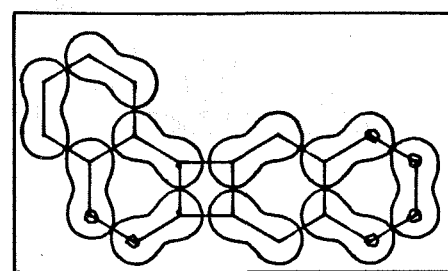


0.6819

3



0.9066



0.6724

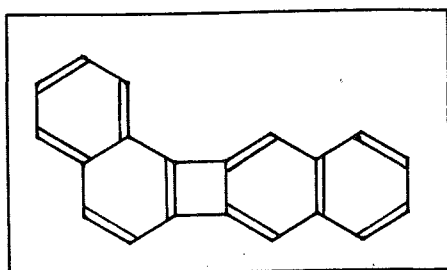
2

XVI

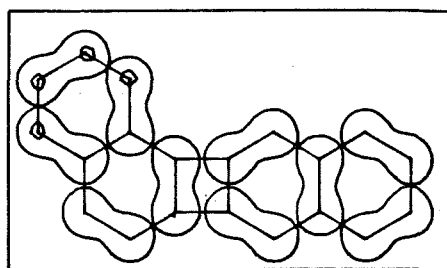
\*

Estructura de KekuléKIOrbitales localizadosSF

\*\*

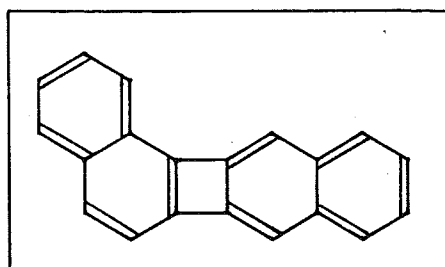


0.9056

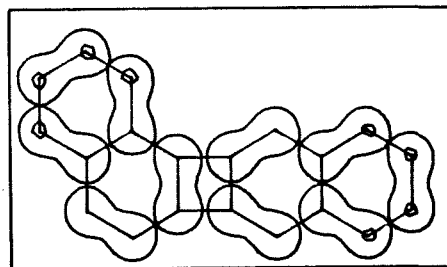


0.6727

3

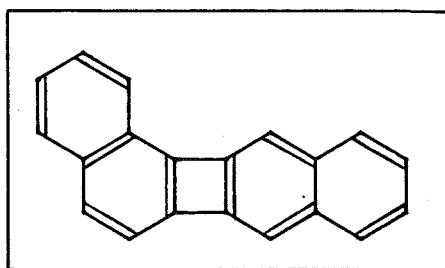


0.9017

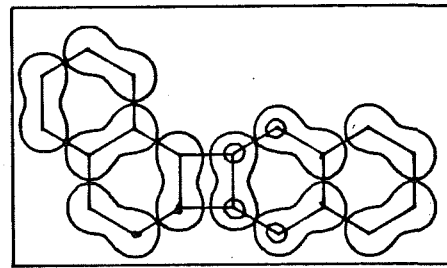


0.6613

2

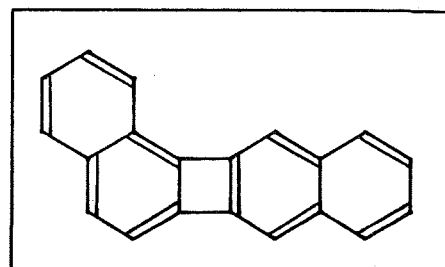


0.8981

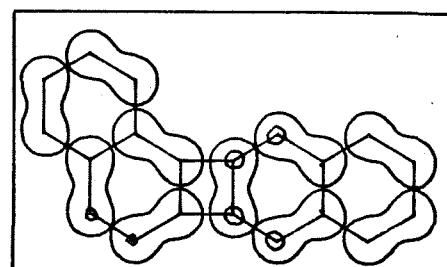


0.6467

2

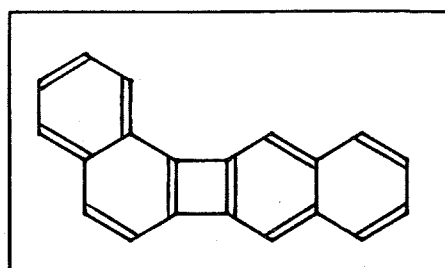


0.8962

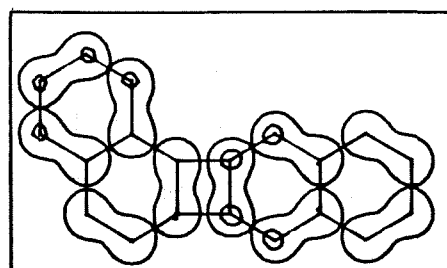


0.6442

2

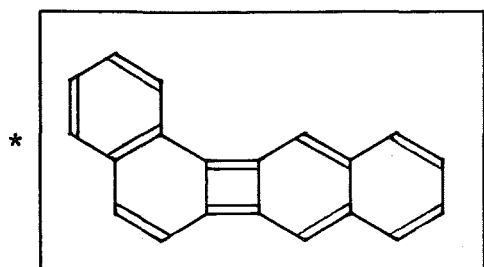


0.8913

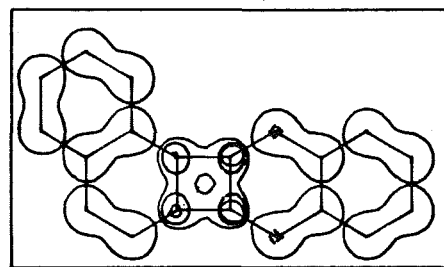


0.6252

1

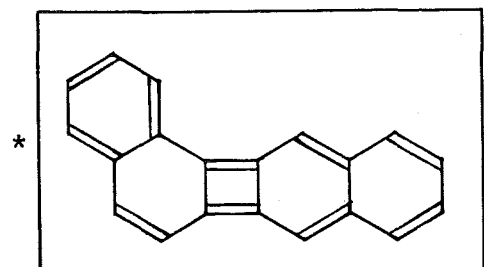
Estructura de KekuléKIOrbitales localizadosS  
F

0.8835

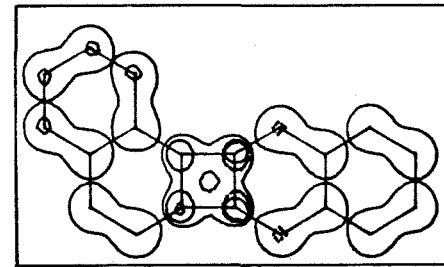


0.5916

0

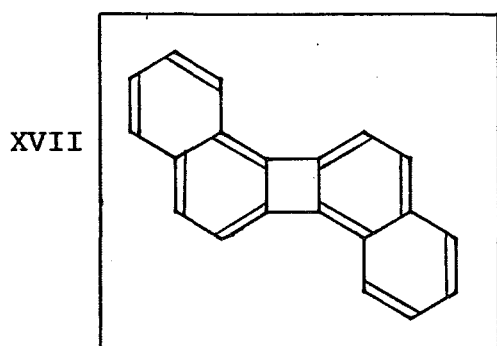


0.8766

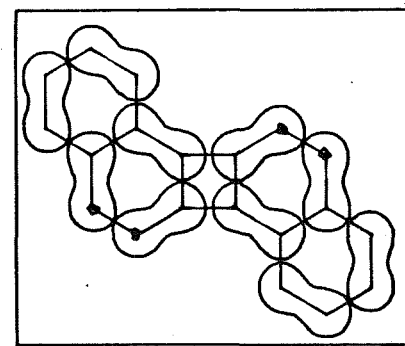


0.5705

0



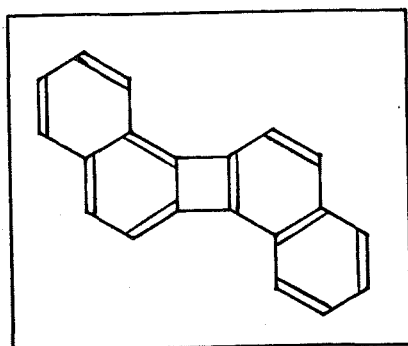
0.9089



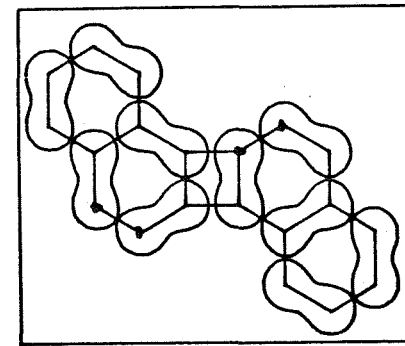
0.6794

2

\*\*

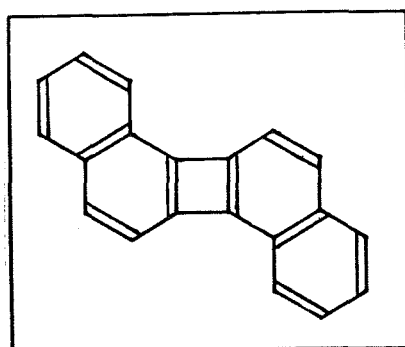


0.9082

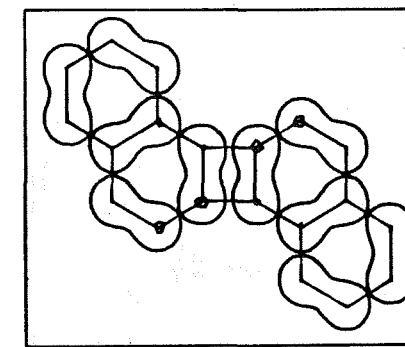


0.6809

3

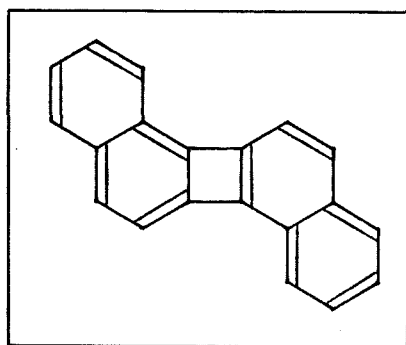


0.9075

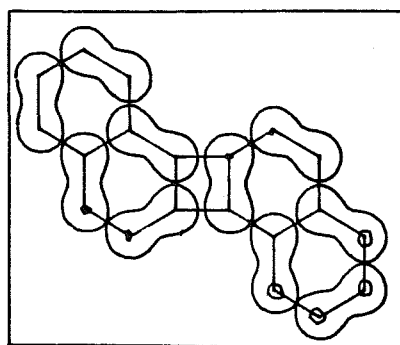


0.6767

3

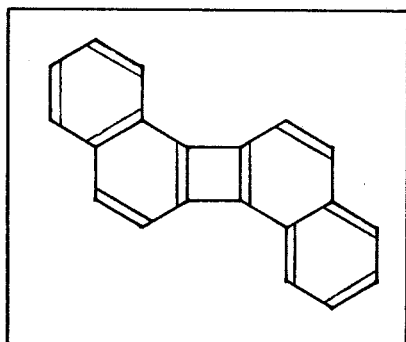
Estructura de KekuléKIOrbitales localizados $\frac{S}{F}$ 

0.9006

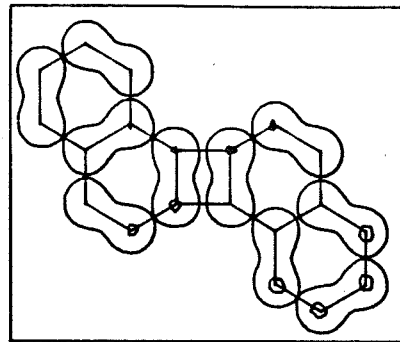


0.6580

2

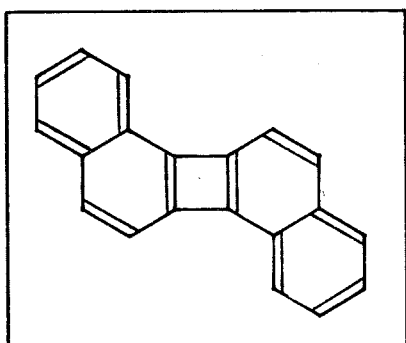


0.8999

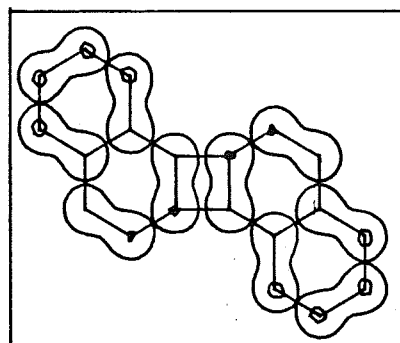


0.6531

2

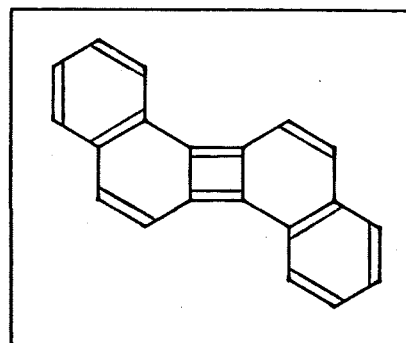


0.8923



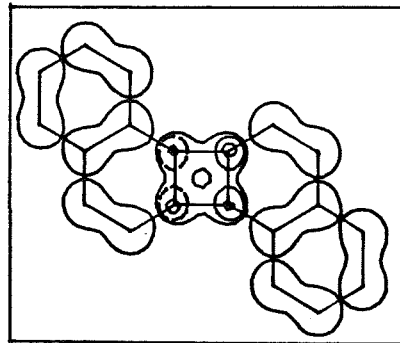
0.6294

1



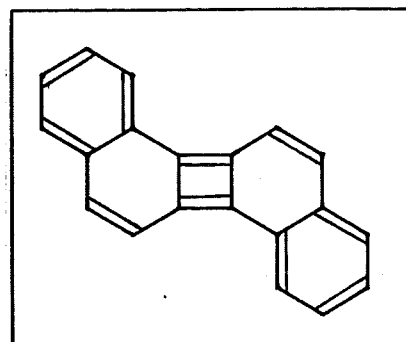
\*

0.8849



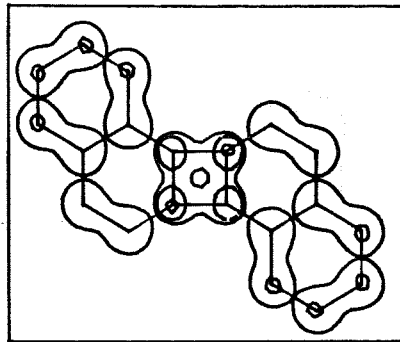
0.6139

1



\*

0.8697



0.5668

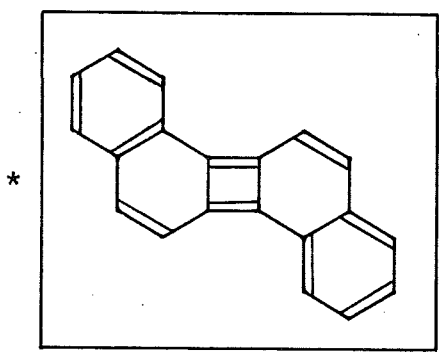
1

Estructura de Kekulé

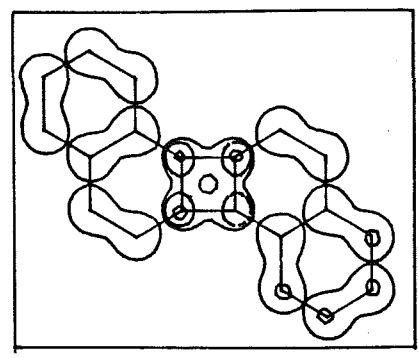
KI

Orbitales localizados

S  
F

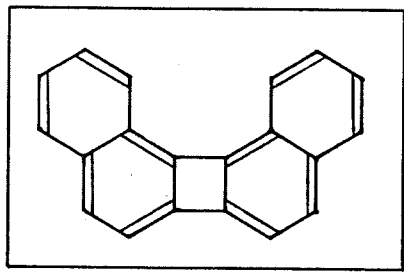


0.8773

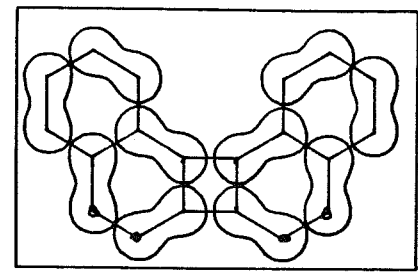


0.5904

1



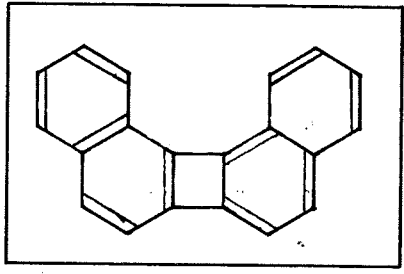
0.9089



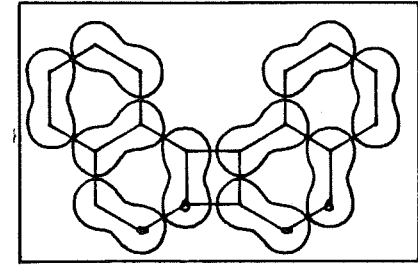
0.6793

2

\*\*

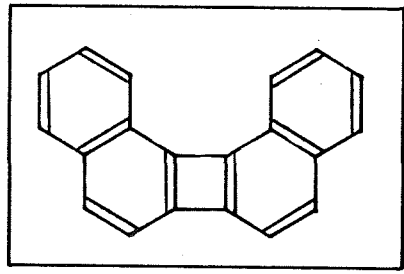


0.9080

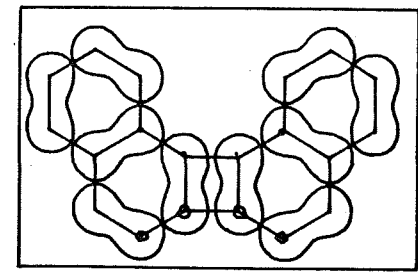


0.6804

3

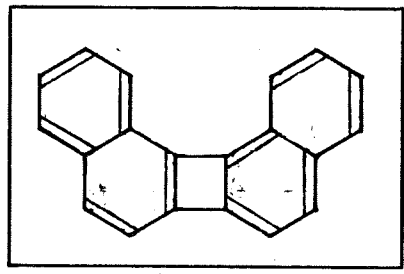


0.9072

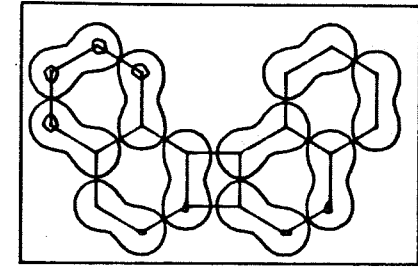


0.6758

3

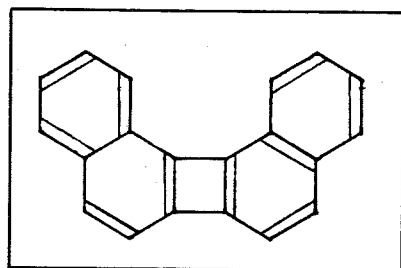


0.9005

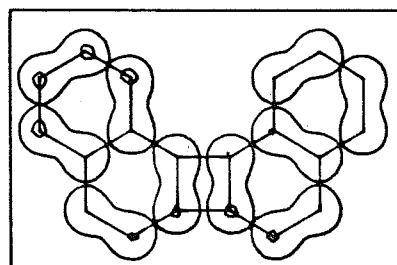


0.6576

2

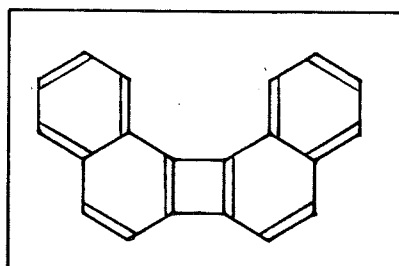
Estructura de KekuléKIOrbitales localizadosSF

0.8996

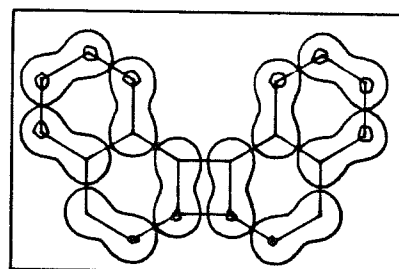


0.6523

2

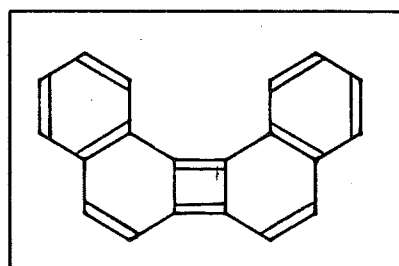


0.8921



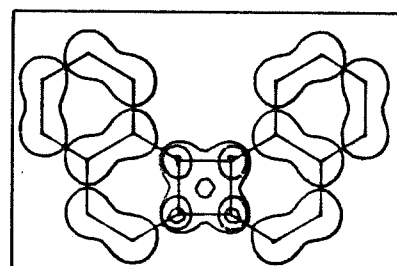
0.6287

1



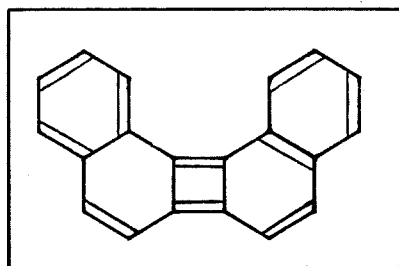
\*

0.8848



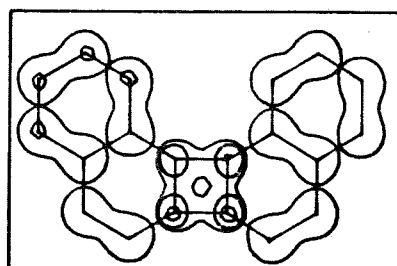
0.6132

1



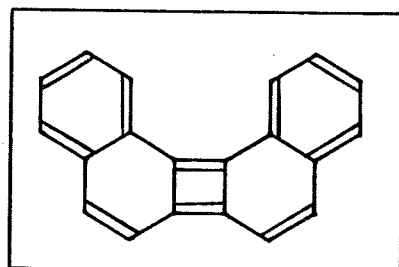
\*

0.8773



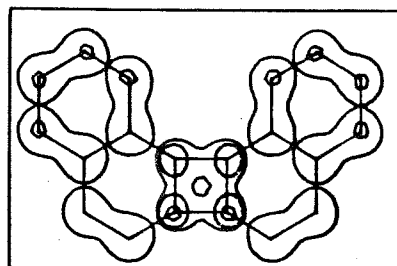
0.5899

1



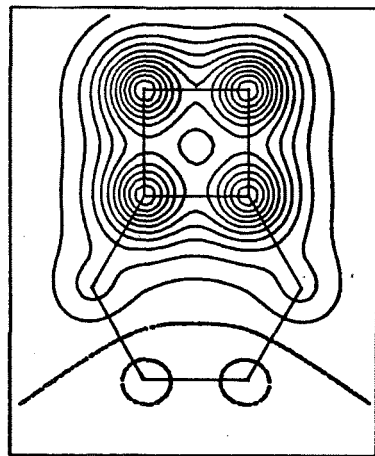
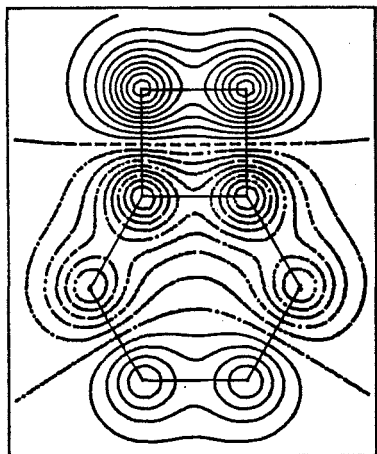
\*

0.8698

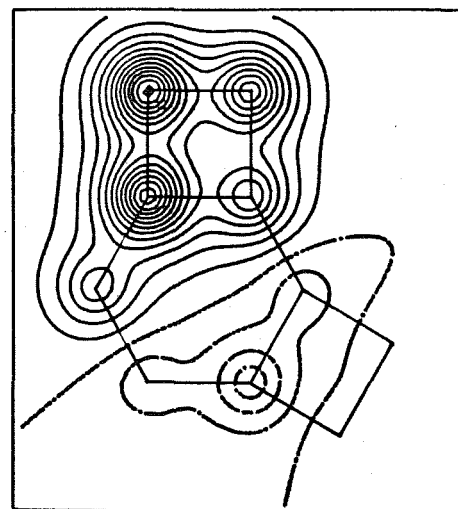
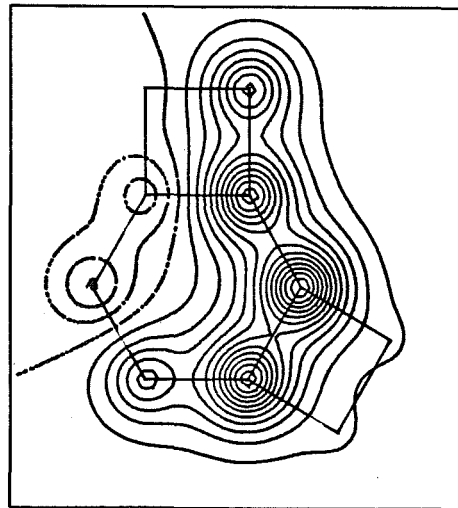
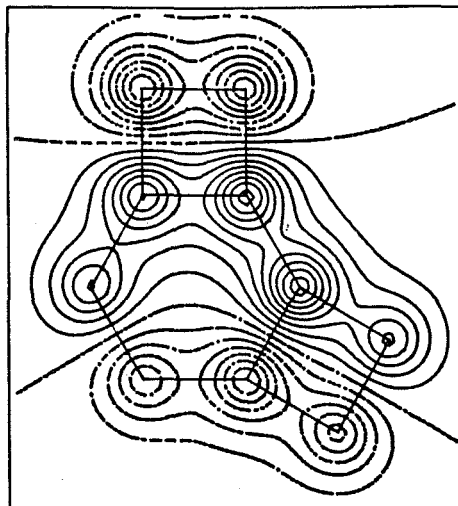


0.5666

1



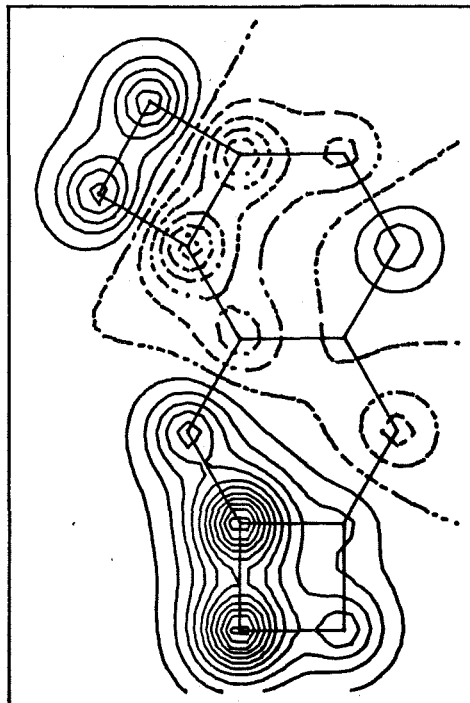
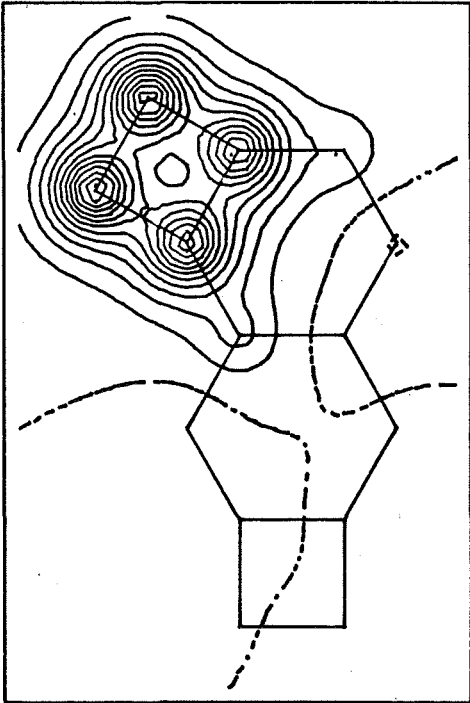
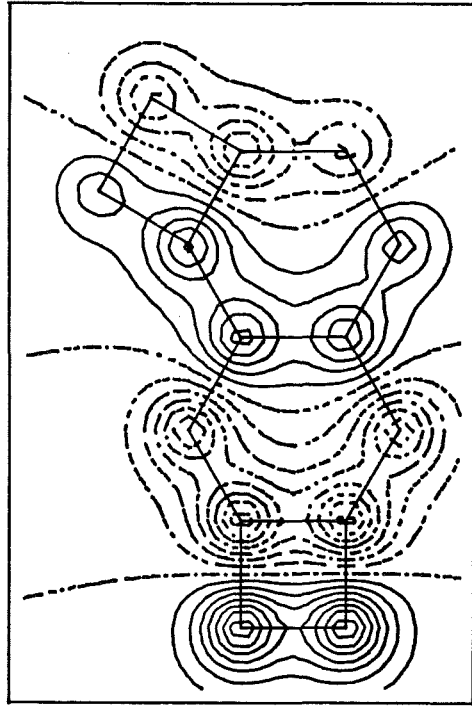
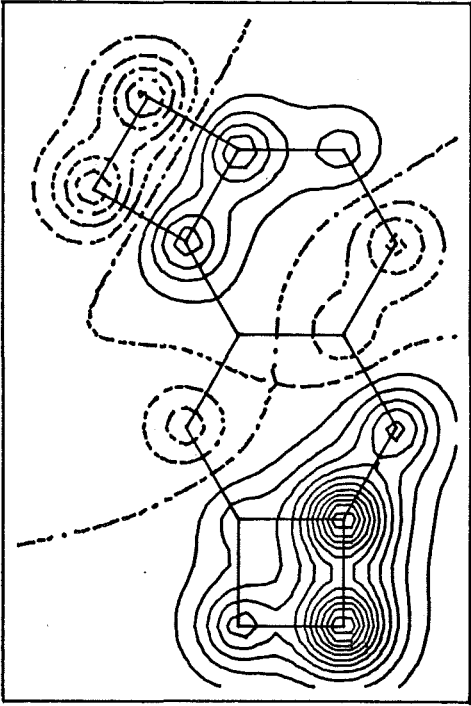
I



II

Figura III.42. Orbitales multicéntricos obtenidos en la localización externa de las moléculas I, II y VIII de la figura III.41.





VIII

Continuación de la figura III.42.

incluye dos situaciones del tipo i) y conduce a orbitales deslocalizados sobre los dos anillos de cuatro miembros simultáneamente. En efecto, la figura III.42, VIII muestra un primer orbital análogo al de más baja energía del ciclobutadieno, centrado sobre uno de los anillos cuadrados; dos orbitales dispuestos según los enlaces que posee la estructura de Kekulé sobre el otro anillo cuadrado con apreciables contribuciones sobre el primer anillo y un último orbital considerablemente deslocalizado sobre toda la molécula que se parece bastante al anteuúltimo orbital canónico.

Para ver si el hecho anterior es debido a alguna limitación del método de localización externa hemos intentado construir orbitales tipo Kekulé adaptados a las estructuras en cuestión. En todos los casos incluidos en i) y ii) la proyección de los orbitales estrictamente bicéntricos sobre el espacio engendrado por los orbitales canónicos (vease sección III.1) conduce a orbitales linealmente dependientes y, por consiguiente, no ortonormalizables (la matriz de recubrimientos tiene algún valor propio nulo). Es decir, para tales estructuras no se pueden obtener orbitales tipo Kekulé mediante transformaciones unitarias de los orbitales canónicos, lo que explica que la localización externa no conduzca a orbitales de la forma esperada. En el caso iii), en cambio, se pueden construir orbitales tipo Kekulé (aunque relativamente poco localizados) y, sin embargo, la localización externa conduce a orbitales que no se adaptan a la estructura de Kekulé correspondiente. Este hecho está, sin duda, relacionado con la pequeña magnitud que tienen, en este caso, los dos valores propios inferiores de la matriz

de recubrimientos de los orbitales tipo Kekulé no ortonormalizados: dichos valores son de 0.20 y 0.22, cuando las demás estructuras proyectables de esta molécula y todas las de las restantes moléculas estudiadas (tanto los hidrocarburos bencenoides como los que contienen anillos de cuatro y seis miembros) dan lugar a valores propios superiores a 0.4.

Hecha esta salvedad, puede llevarse a cabo el estudio de la correlación entre sumas externas normalizadas e índices de Kekulé. De nuevo se obtiene una clara correlación lineal (figura III.43), si bien el ajuste por mínimos cuadrados refleja un grado de dispersión mayor:

$$S' = -1.98 + 2.93 KI$$

$$r^2 = 0.948$$

dispersión que se manifiesta, principalmente, en los pares de valores más bajos.

La concordancia entre las ordenaciones de estructuras por índices de Kekulé y sumas de localización es también algo peor que en la serie de los bencenoides: sobre un total de 117 estructuras aparecen 8 inversiones; dos de ellas (molécula VI) corresponden a pares de estructuras cuyos índices de Kekulé difieren en 0.0031 y 0.0095, respectivamente y, para todas las demás,  $\Delta KI < 0.001$ . En cuatro de las ocho inversiones las estructuras implicadas tienen índices de Fries diferentes, siendo mayor el de la estructura con mayor suma de localización, por lo que, como en caso de los sistemas bencenoides, este índice produce una ordenación más acorde con la intuición química que el indi-

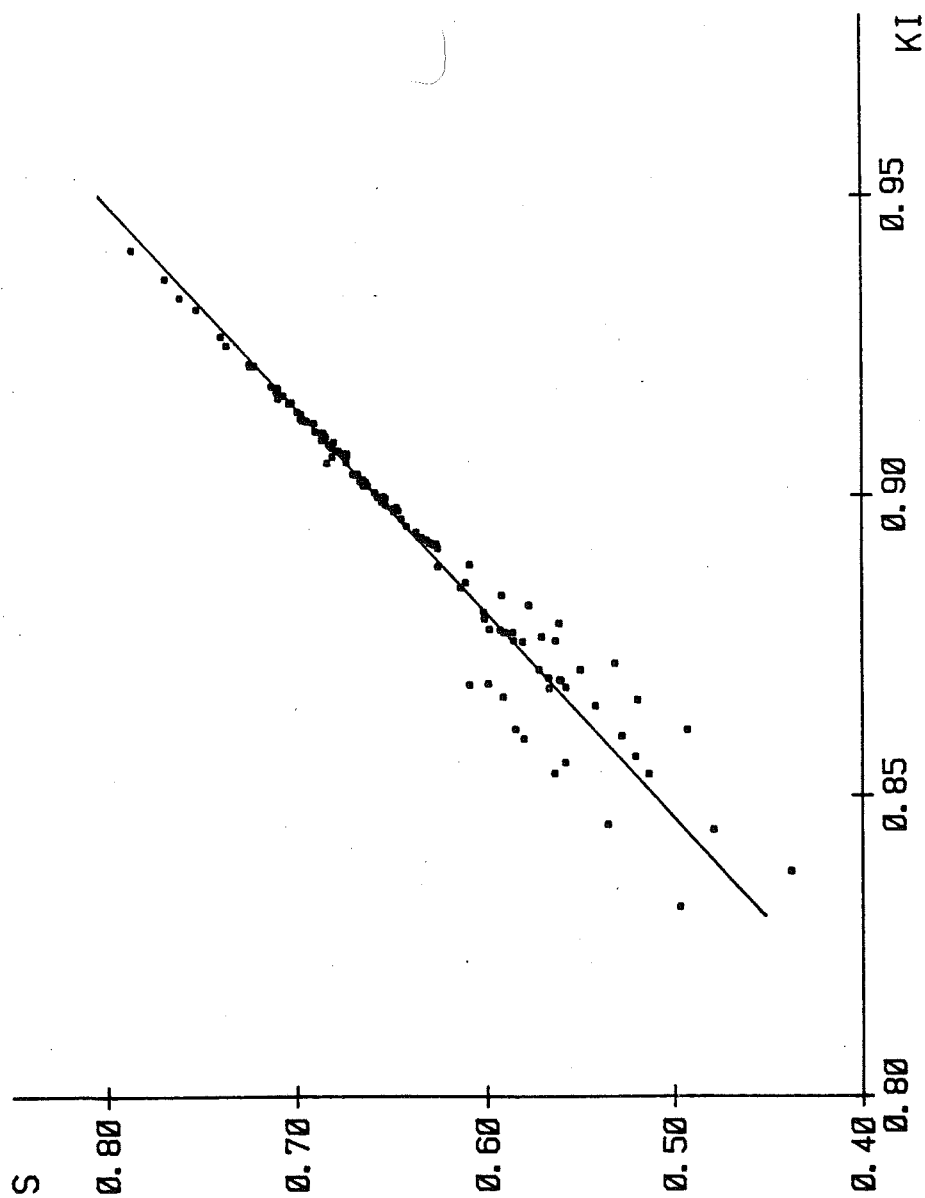


Figura III.43. Representación de las sumas de localización externa normalizadas frente a los índices de Kekulé para cada estructura de Kekulé de los hidrocarburos conjugados con anillos de 4 y 6 miembros (figura III.41).

ce de Kekulé. Además, dos de las inversiones (sistemas XVII y XVIII) tienen lugar entre las dos primarias estructuras de Kekulé, de modo que, así como la suma de localización externa es siempre máxima para la estructura de mayor índice de Fries, no se puede decir otro tanto del índice de Kekulé.

Con el objeto de disponer de un criterio objetivo para valorar cuantitativamente la calidad tanto de la suma de localización externa como del índice de Kekulé, como estimaciones del peso de las diversas estructuras de enlace-valencia de una molécula, hemos procedido a extender el estudio anterior al conjunto completo de las estructuras canónicas (tanto las no excitadas o de Kekulé como las excitadas) (72) de la molécula de naftaleno, uno de los escasos sistemas que han sido objeto de cálculos precisos mediante el método de enlace-valencia (73). Los orbitales localizados externos obtenidos para cada una de dichas estructuras se han representado en la figura III.44. Aunque en todos los casos los orbitales obtenidos se adaptan correctamente a la estructura de enlace-valencia asociada, algunos de dichos orbitales poseen un plano nodal entre los dos átomos que le dan mayor contribución y, en este sentido, se pueden considerar orbitales "antienlazantes". Este tipo de orbitales aparecen cuando la estructura asociada posee un enlace  $\Pi$  entre dos átomos cuyo orden de enlace es negativo (tabla III.7), lo cual puede entenderse mediante el siguiente razonamiento. Dado que el orden de enlace entre dos átomos  $\{r,s\}$  es una magnitud invariante frente a cambios de

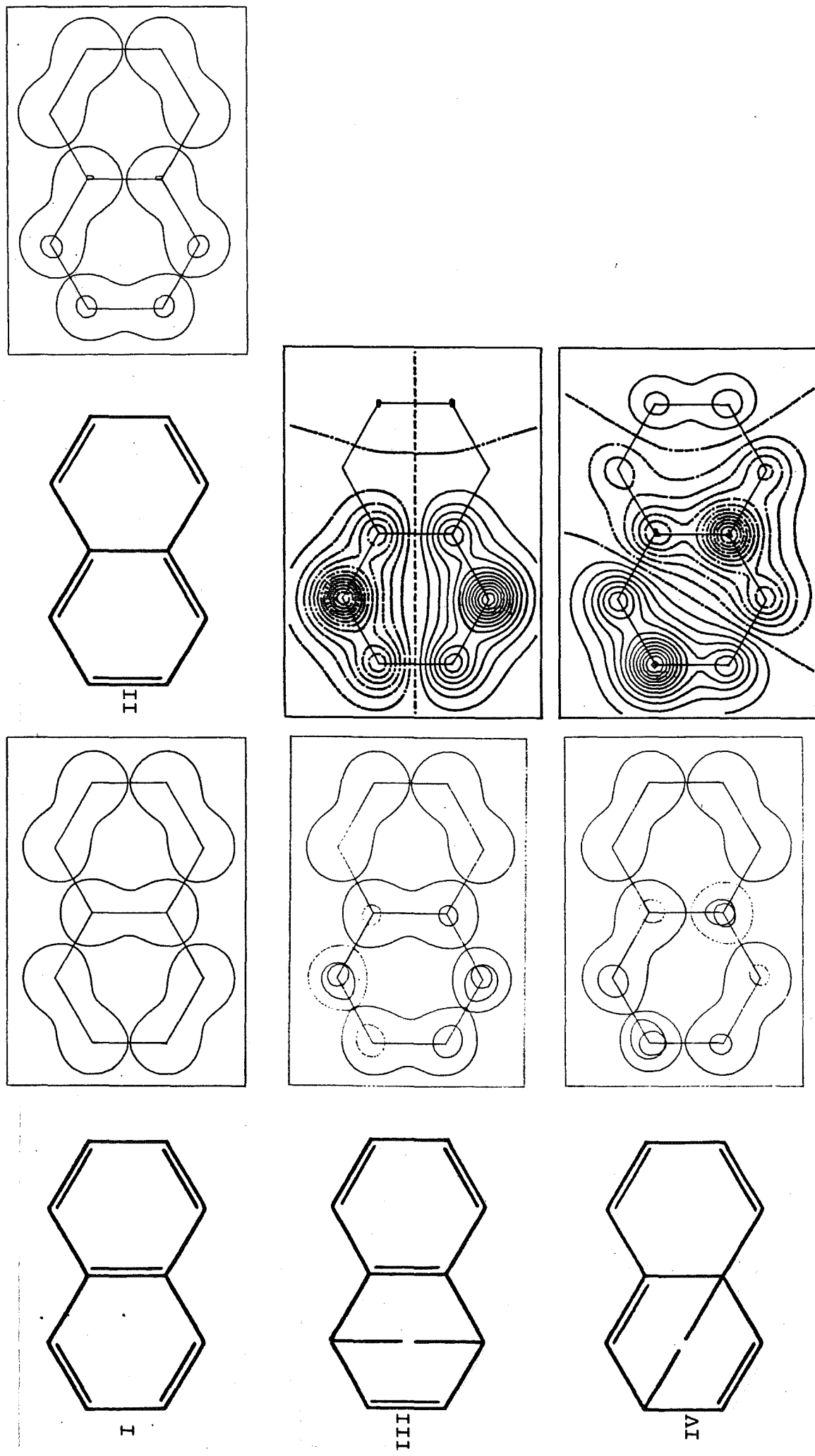


Figura III.44. Estructuras de enlace-valencia canónicas del naftaleno y orbitales localizados externos asociados  $a, b$ .