

PART I. INTRODUCCIÓ

Capítol 1 Química de ful·lerens 3

Capítol 2 Química computacional per
ful·lerens 31

Capítol 3 Abast i objectius de la tesi 55



CAPÍTOL 1

QUÍMICA DE FUL·LERENS

En aquest primer capítol presentem la història de com a partir d'un pic de massa igual a la de 60 carbonis la comunitat científica descobrí unes noves estructures químiques amb propietats i reactivitat desconegudes: els ful·lerens. Aquest pic fou enregistrat en un espectre de masses fortuït l'any 1985 intentant explicar la composició química de l'espai. El nom de ful·lerens els hi ve en honor a l'arquitecte Richard Buckminster Fuller. En Richard dissenyà la famosa cúpula geodèsica de l'exposició universal de Montreal de 1967 que havia permès dilucidar l'estructura del primer i més famós dels ful·lerens, el C₆₀ (apartat 1.1). Les estructures que hi havia darrera dels pics de nombre parell de carbonis foren determinades a partir de dues hipòtesis d'estabilitat (apartat 1.2). Primer, corresponien a poliedres d'àtoms de carbonis tricoordinats formant caixes closes amb hexàgons i pentàgons (secció 1.2.1), i segon, les estructures no havien de tenir cap parella de pentàgons de carbonis adjacents (regla IPR) (secció 1.2.3). Les dues hipòtesis permeteren plantejar de forma teòrica tots els isòmers possibles que hi havia darrera d'aquells pics de nombre parell de carbonis. Finalment gràcies a l'espectroscòpia de ressonància magnètica nuclear (RMN) de ¹³C moltes d'aquestes estructures teòriques han estat confirmades experimentalment. En un tercer apartat aglutinem les propietats electròniques i geomètriques que determinen la reactivitat dels ful·lerens (apartat 1.3). Partim de la idea que els ful·lerens presenten una menor estabilitat termodinàmica que les altres dues formes al·lotròpiques de carboni, degut principalment a les conseqüències de la corbatura de la superfície carbonada. Ja en l'últim apartat (1.4) focalitzem el text en els

compostos d'interès pel treball presentat aquí: els metal·loful·lerens, derivats metàl·lics de ful·lerens. Degut a la varietat de propietats i la seva forma, els ful·lerens presenten un grapat de possibilitats de derivatització metàl·lica. Seguint el que serà la columna vertebral d'aquest treball, els dividim estructuralment en: endoèdrics, encapsulament d'unitats metàl·liques a l'interior (1.4.1); heteroèdrics, substitució metàl·lica a la mateixa superfície carbonada (1.4.2); i exoèdrics, derivatització a l'exterior (1.4.3). Creiem que la divisió és força encertada tenint en compte que el tipus d'enllaç organometàl·lic que es dona en cadascuna de les tres famílies de metal·loful·lerens és força diferent. Així en aquest apartat destaquem els compostos més importants i exemplificadors de cadascuna de les tres famílies que són predecessors als compostos estudiats en aquest treball d'investigació. També en descrivim somerament la geometria i l'enllaç.

1.1 INTRODUCCIÓ	6
1.2 FUL·LERENS LLIURES	7
1.2.1 <i>Ful·lerens com a poliedres</i>	7
1.2.2 <i>Compromís entre la corbatura i l'estructura electrònica</i>	8
1.2.3 <i>Regla dels pentàgons aïllats (IPR)</i>	9
1.2.4 <i>Isòmers dels ful·lerens IPR</i>	10
1.2.5 <i>Obtenció experimental</i>	13
1.3 CARACTERITZACIÓ	15
1.3.1 <i>Estabilitat en l'increment de carbonis</i>	15
1.3.2 <i>Propietats geomètriques</i>	17
1.3.3 <i>Estructura electrònica</i>	18
1.3.4 <i>Aromaticitat</i>	19
1.3.5 <i>Propietats físiques</i>	20
1.3.6 <i>Reactivitat química</i>	21
1.4 METAL·LOFUL·LERENS	22
1.4.1 <i>Endoèdrics</i>	23
1.4.2 <i>Heteroèdrics</i>	24
1.4.3 <i>Exoèdrics</i>	25
REFERÈNCIES I NOTES	26

1.1 INTRODUCCIÓ

Els ful·lerens són caixes closes de carbonis que contenen només anells pentagonals i hexagonals. El C_{60} icosaèdric és el més conegut i estudiat que a la vegada ens serveix d'arquetipus. La primera aparició de l'estructura del C_{60} en connexió amb un experiment fou proposada per Kroto, Heath, O'Brien, Curl i Smalley el 1985.¹ Aquesta primera aparició de l'estructura del C_{60} era en un intent per explicar l'abundància pronunciada del *clúster* de 60 carbonis aconseguit en experiments de vaporització de grafit mitjançant làser. No obstant, un any abans s'havia començat ja la carrera cap al descobriment d'aquesta nova molècula. En Rohlffing et al. havien obtingut un espectre de masses on el pic de 60 àtoms de carboni era el prominent,² també aquell 1984, l'estructura de pilota de carbonis havia estat ja apuntada per Stankevich et al. com una estructura hipotètica d'altres formes al·lotròpiques de carboni.³ Fins i tot articles molt anteriors d'en Tisza,⁴ Jones⁵ i Osawa⁶ del 1933, 1966 i 1970, respectivament, ja preveien l'estructura de 60 carbonis. Cap dels articles, però, relacionava l'estructura amb l'experimentació tal i com feren en Kroto et al. Posteriorment, la proposta d'en Kroto fou confirmada el 1990 quan en Krätschmer, Lamb, Fostiropoulos i Huffman informaren sobre un mètode per la generació de grans quantitats de C_{60} juntament amb l'evidència espectroscòpica de la seva estructura.⁷ Així l'aparició dels articles d'en Kroto i d'en Krätschmer inicià una nova era en la química del carboni la qual ha involucrat químics, físics, matemàtics i científics de gairebé totes les especialitats.⁸ Els ful·lerens representen la tercera forma al·lotròpica del carboni, a més a més de les ja conegudes: el diamant i el grafit. El sutge avui produït per la tècnica d'en Krätschmer i Huffman no només produeix C_{60} sinó una gran varietat de caixes de carbonis (C_{36} - C_{96}),⁹ nanotubs i moltes altres formes polimèriques de carbonis.¹⁰ El C_{60} fou nomenada "Molècula de l'any" per la revista *Science* el 1991, i el 1996 el Premi Nobel de química recaigué en el seus descobridors: Robert Curl (EUA), Richard Smalley (EUA) and Harold Kroto (GB).

El ful·lerè C_{60} , també conegut com futbolà, *buckminsterfullerene* o [60]-ful·lerè és el constituent més prominent extret d'aquest sutge.⁷ El C_{70} és el segon ful·lerè més abundant. Així no és estrany que la majoria de reaccions químiques hagin estat desenvolupades al voltant d'aquestes dues

estructures.¹¹ Els ful·lerens són actualment versàtils blocs de construcció en química orgànica introduint noves propietats químiques, electròniques i fotofísiques. L'interès en aquestes molècules pot ser copsat en el gran nombre d'articles ja apareguts en la literatura científica. Les caixes ful·lerèniques consisteixen enterament de carbonis sp^2 amb un fort caràcter electroattractiu.¹² Això afecta el seu comportament químic, per exemple, reaccionant fàcilment amb nucleòfils. Cal esperar, doncs, que aquestes noves molècules presentin una reactivitat molt semblant a la d'estructures deficientes en electrons.

Tenim disponibles a la bibliografia científica textos sobre l'extensa química dels ful·lerens des dels seus inicis fins a l'actualitat. En cito a tall d'exemple els de més vocació generalista on es tracten aspectes tant de reactivitat com d'estructura geomètrica i electrònica: el d'en Cioslowski (*Electronic Structure Calculations on Fullerenes and Their Derivatives*),¹³ el d'en Taylor (*Lecture Notes on Fullerene Chemistry, a handbook for chemists*)¹⁴, el d'en Hirsch (*The Chemistry of the fullerenes*)¹⁵ i finalment el d'en Kadish i Ruoff (*Fullerenes: chemistry, physics and technology*).¹⁶ Sense oblidar el primer compendi teòric de totes les estructures ful·lerèniques d'en Fowler i en Manolopoulos (*An Atlas of Fullerenes*).¹⁷ El present text ha estat basat en aquests llibres.

1.2 FUL·LERENS LLIURES

1.2.1 Ful·lerens com a poliedres

Els ful·lerens són *clústers* formats d'un nombre parell d'àtoms de carboni. Cada carboni es troba unit a altres tres per formar una caixa tancada de només anells pentagonals i hexagonals.^{18,19} Aquesta estructura d'enllaç correspon a un políedre: un àtom a cada vèrtex, un enllaç a cada aresta i un anell a cada cara. Una de les millors propietats dels políedres és el *Teorema d'Euler*,²⁰ formulat dos-cents anys abans del descobriment dels ful·lerens. El matemàtic suís afirmà que la relació entre els vèrtexs (v), arestes (a) i cares (c) d'un políedre esfèric era: $v + c = a + 2$. Per un políedre corresponent a un ful·lerè C_k , el nombre de vèrtexs és $v = k$ i el nombre d'arestes $a = 3k/2$. El nombre de cares, aïllant en l'anterior fórmula, és per tant $c = k/2 + 2$. Aquestes afirmacions són vàlides per qualsevol políedre esfèric amb vèrtexs

trivalents. Altres conclusions que es desprenen del teorema són que tots els ful·lerens C_k han de contenir 12 anells pentagonals i $(k/2)-10$ anells hexagonals. Així, variant el nombre d'anells hexagonals i la distribució dels 12 anells pentagonals podem aconseguir ful·lerens de diferents mides i diferents isòmers del mateix nombre de carbonis. Segons aquesta definició el ful·lerè més petit possible té només 20 carbonis sense cap hexàgon i amb un únic isòmer possible. També s'arriba a la conclusió que pels ful·lerens C_k on k parell i $k > 24$ almenys un isòmer és possible.²¹ No només això, a mesura que el nombre de carbonis augmenta el nombre d'isòmers per cada estequiometria també augmenta exponencialment. A tall d'exemple per $k = 28$, 3; per $k = 60$, 1812; $k = 68$, 6332; $k = 70$, 8149; $k = 78$, 24109; $k = 80$, 31924; $k = 84$, 51592 i $k = 100$, 285913 isòmers.¹⁷ I això sense tenir en compte els enantiòmers. Tota aquesta variabilitat feu que es busquessin noves regles per acotar el nombre d'isòmers a ser estudiats.

1.2.2 Compromís entre la corbatura i l'estructura electrònica

La primera hipòtesi sobre els pics de nombre parell de carbonis, definint-los com a poliedres, ja limita moltíssim les possibilitats d'aquests nous *clusters* (secció anterior). Aquesta primera hipòtesi és especialment atractiva ja que les caixes closes eviten enllaços penjats que desestabilitzen si les comparem amb fragments de la mateixa mida de xarxes infinites de diamant o grafit. I també, perquè els àtoms tricoordinats satisfan els requeriments de valència millor que no pas les cadenes lineals o els anells monocíclics.¹ El grafit infinit amb carbonis trivalents sense enllaços penjats és termodinàmicament la forma més estable del carboni elemental. De fet, la formació de caixes closes de carbonis porta associada una energia de tensió estèrica deguda a la corbatura de la superfície de carbonis. En algun cas aquesta energia estèrica podria arribar a superar l'energia relacionada amb el tancament de la caixa. Per això, aviat s'entengué la necessitat de trobar regles per la minimització d'aquesta energia de tensió estèrica com a nova hipòtesi per tal de limitar el nombre d'estructures a estudiar.

Tanmateix l'energia desfavorable associada a la corbatura no és l'únic factor important en l'estabilitat de ful·lerens. L'estructura electrònica també té molt a dir en aquesta estabilitat. El model més simple, i a la vegada el més valuós, capaç de distingir els diferents isòmers, l'ha proporcionat la

teoria dels orbitals moleculars de Hückel (*Hückel molecular orbital*, HMO).^{22,23} Tenim tres factors importants que determinen l'estructura electrònica dels ful·lerens: (1) són caixes closes, (2) tenen els àtoms de carboni individuals en entorns tricoordinats semblants al grafit (hibridació sp^2) i (3) presenten una esfericitat que allunya lleument els carbonis de la situació d'hibridació sp^2 pura. Si considerem els electrons $1s$ localitzats, cada carboni té 4 electrons i 4 orbitals de valència (un $2s$ i tres $2p$) per contribuir a l'enllaç del ful·lerè. D'aquests quatre electrons, tres són usats per produir enllaços σ C–C senzills a través de les arestes del políedre i un per prendre part en un sistema d'enllaç π C–C. L'electró π es situa en un orbital radial que podria ser el pur $2p$ si l'entorn local fos perfectament pla, però més generalment en els ful·lerens serà un orbital híbrid sp^m .²⁴ El model HMO permet una simplificació de l'estructura electrònica en la separació d'enllaços σ i π molt valuosa. Pel cas del C_{60} , el model dona un raonable salt d'energia HOMO-LUMO ($0.7566|\beta|$, comparat a $2|\beta|$ pel benzè) i una energia total de ressonància de $0.5527|\beta|$ per àtom apropant-se al valor del grafit de $0.5761|\beta|$.²⁵ β és la integral de ressonància. S'ha comprovat que els ful·lerens més estables presenten salts d'energia HOMO-LUMO importants²⁶ o com a mínim estructures electròniques de capes tancades, així com, altes energia de ressonància electròniques π . Sovint, però, l'augment de l'estabilitat electrònica π i la disminució de la tensió estèrica es troben en competició. Només les estructures de C_{60} i C_{70} mostren resultats òptims respecte ambdós criteris.²⁷

1.2.3 Regla dels pentàgons aïllats (IPR)

La conseqüència més important de la minimització de l'energia de tensió estèrica en els ful·lerens és l'aparició de la regla dels pentàgons aïllats (*isolated pentagon rule*, IPR) formulada per en Kroto el 1987¹⁸ i també apuntada per Schmalz el 1988.¹⁹ La regla IPR diu que els ful·lerens més estables són aquells en que tots els 12 pentàgons es troben aïllats. La presència de pentàgons adjacents produeix una severa tensió estèrica que impossibilita la formació d'aquests ful·lerens. Alhora, es té una preferència pel ful·lerens amb un menor nombre de pentàgons adjacents. També s'apuntava com a factor minimitzador de l'energia estèrica, que els pentàgons estiguessin tant allunyats entre si com fos possible, és a dir

uniformement distribuïts.^{18,28} El fet rellevant és que els dos pics més pronunciats en l'espectre de masses inicial (C_{60} i C_{70}) eren els dos primers possibles ful·lerens que complien la regla IPR, és a dir sense pentàgons adjacents. La regla IPR pot ser justificada fàcilment usant idees de la rehibridació dels carbonis. En particular, ha estat discutida en base al grafit i el C_{20} . La tensió estèrica augmenta a mesura que els carbonis s'allunyen de la hibridació ideal sp^2 del grafit per apropar-se a la hibridació sp^3 del C_{20} . Això és degut a la desalineació dels orbitals π en aquesta estructura torsionada. Els carbonis que es troben entre dos pentàgons adjacents (tipus **E** a l'apèndix A.1) es troben més piramidalitzats (curvats) i tenen un caràcter sp^3 més marcat que no pas els carbonis entre dos hexàgons (tipus **A**, **B**, **C**) o bé entre un hexàgon i un pentàgon (tipus **D**). No obstant, la justificació de la regla IPR no només es basa en la tensió estèrica. Resulta que l'energia de ressonància electrònica π també es veu afectada per la presència de pentàgons adjacents. Així, dos pentàgons adjacents tenen un cicle de vuit carbonis de longitud el qual pot ser assumit, en base la regla de Hückel $4n$, de tenir un efecte desestabilitzant sobre tota l'estructura electrònica π . És doncs, especialment significant que ambdós efectes: la tensió estèrica i l'estructura electrònica π donin suport a la regla IPR. També s'ha comprovat que dins de la teoria HMO, la isolació de pentàgons és necessària però no suficient per a tenir una capa electrònica tancada; factor d'estabilitat, com ja hem vist. L'estabilitat dels ful·lerens, doncs, pot ser atribuïda a un balanç entre l'estabilitat electrònica π i la tensió estèrica produïda per la corbatura. Tot i que la regla IPR afavoreix ambdós factors, entre els isòmers IPR d'una mateixa estequiometria sovint l'estabilitat electrònica π i la tensió estèrica segueixen camins diferents. La diferència energètica entre l'únic isòmer del C_{60} que compleix la regla IPR i un isòmer C_{2v} amb dos parells de pentàgons adjacents és d'1.4 eV. Això dona una energia de penalització de 0.7 eV per cada una de les parelles de pentàgons adjacents i per tant corrobora sobradament la regla IPR.²⁹

1.2.4 Isòmers dels ful·lerens IPR

Aplicant la restricció de la regla IPR (1.2.3) sobre la definició de poliedre dels ful·lerens (1.2.1), el nombre d'estructures es redueix dràsticament. A tall d'exemple dono només els isòmers IPR dels ful·lerens

més habituals: 1 isòmer IPR pel C_{60} , 1 pel C_{70} , 1 pel C_{74} , 2 pel C_{76} , 5 pel C_{78} , 7 pel C_{80} , 9 pel C_{82} i 24 pel C_{84} .¹⁷ El C_{60} i el C_{70} són els dos primers ful·lerens IPR i entre ells no n'hi ha cap altre. Els ful·lerens amb més de 70 carbonis són anomenats ful·lerens superiors. Malgrat aquestes consideracions teòriques, no tots aquests isòmers s'han observat experimentalment, però els que ho han estat, corresponen amb algun dels isòmers IPR pre-establerts teòricament. Ens centrarem a discutir únicament sobre les sis estequiometries relacionades amb el treball: C_{60} , C_{68} , C_{70} , C_{78} , C_{80} i C_{84} . Tots ells són ful·lerens IPR excepte el C_{68} . La numeració i corresponent simetria dels isòmers segueix la que proposaren Fowler i Manolopoulos, la qual és bastament acceptada per la comunitat científica.¹⁷ Així, com a exemple de la nomenclatura, l'únic isòmer IPR del C_{60} s'escriu com $I_h-C_{60}:\mathbf{1}$, referint-se a la simetria, estequiometria i numeració isomeral, respectivament.

El primer ful·lerè en ser caracteritzat fou el $I_h-C_{60}:\mathbf{1}$ (per abreviar simplement C_{60}) el qual originàriament fou identificat per les seves quatre bandes d'absorció IR per en Krätschmer et al. el 1990,⁷ i molt aviat per una sola senyal en l'espectre de RMN de ^{13}C per en Taylor et al. el mateix any.³⁰ L'estructura del C_{60} es mostra en l'apèndix A.2. Aquest segon article d'en Taylor també informà sobre la detecció del segon ful·lerè més prolífic el $D_{5h}-C_{70}:\mathbf{1}$ (apèndix A.4). L'espectre de RMN de ^{13}C del C_{70} consistí en 5 línies amb una integració de senyals 3×10 i 2×20 , com era d'esperar per una simetria D_{5h} .³⁰ No existeix cap isòmer IPR de les 6332 estructures ful·lerèniques possibles del C_{68} .¹⁷ No obstant l'isòmer $D_3-C_{68}:\mathbf{6140}$ ha estat identificat en l'estructura del *metal-loful·lerè*: $Sc_3N@C_{68}$. Tot i no ser un ful·lerè IPR, aquest és l'isòmer amb un menor nombre de pentàgons adjacents – només 3 parelles – que li confereixen una estabilitat per sobre de la resta.³¹ El segon ful·lerè superior en ser caracteritzat fou el C_{78} . L'any 1991 s'identificà una barreja de tres dels cinc isòmers IPR del C_{78} a partir de l'espectre de RMN de ^{13}C .³² El més sorprenent fou que la quantitat relativa de cada isòmer en la mescla era sensible a les condicions experimentals. Així les observacions suggerien que era possible tenir estabilitats termodinàmiques semblants per diversos isòmers, i a més a més que els factors cinètics també jugaven un paper important en el procés de formació dels ful·lerens.³³ La barreja estava formada per $D_3-C_{78}:\mathbf{1}$, $C_{2v}-C_{78}:\mathbf{2}$ i $C_{2v'}-C_{78}:\mathbf{3}$. Les energies relatives (en kJ/mol) dels cinc isòmers IPR segueixen el

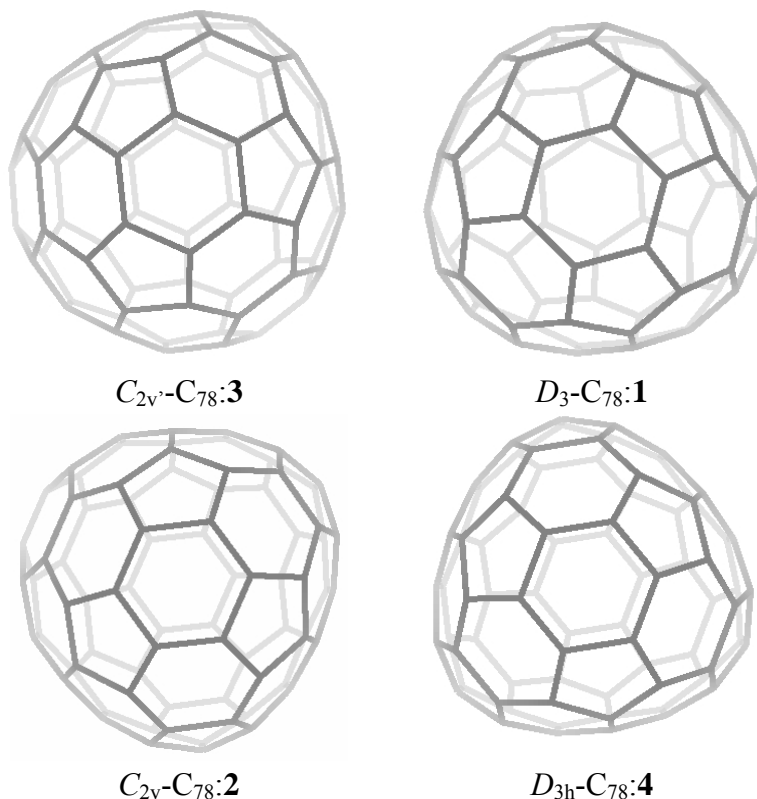


Figura 1.1 Estructura geomètrica de 4 dels 5 isòmers IPR del C₇₈. L'estructura del cinquè isòmer, el *D*_{3h}-C₇₈:5, es pot visualitzar en l'apèndix A.5. El *C*_{2v}-C₇₈:3 és l'isòmer més estable termodinàmicament mentre que el *D*_{3h}-C₇₈:5 és el que es troba encapsulant l'Sc₃N en l'endohedre Sc₃N@C₇₈. Les estructures estan ordenades de més a menys estables.

següent ordre *C*_{2v}-C₇₈:3 (0) > *D*₃-C₇₈:1 (14) > *C*_{2v}-C₇₈:2 (17) > *D*_{3h}-C₇₈:5 (30) > *D*_{3h}-C₇₈:4 (85).³⁴ Tots ells estan dibuixats en la Figura 1.1. Pel que respecta al C₈₀ s'han publicat encara pocs estudis ja que no fou detectat fins el 1996. Concretament de les 7 estructures IPR teòriques: *D*_{5d}-C₈₀:1, *D*₂-C₈₀:2, *C*_{2v}-C₈₀:3, *D*₃-C₈₀:4, *C*_{2v}-C₈₀:5, *D*_{5h}-C₈₀:6 i *I*_h-C₈₀:7 només dues han estat aïllades i caracteritzades: la *D*₂-C₈₀:2 i la *D*_{5d}-C₈₀:1 (veure Figura 1.2). Teòricament hem corroborat que els dos isòmers trobats experimentalment són els més estables i gairebé isoenergètics i que la diferència entre el més

estable ($D_{5d}\text{-C}_{80}$:**1**) i el menys estable ($I_h\text{-C}_{80}$:**7**) és de només de 0.5 eV. La cursa per la dilucidació dels isòmers del C_{84} començà el 1992. Tota l'experimentació indica que es produeix una barreja en equilibri 2:1 dels isòmers $D_2\text{-C}_{84}$:**22** i $D_{2d}\text{-C}_{84}$:**23**, la qual dona un espectre de RMN de ^{13}C de 31 línies d'igual intensitat i una línia de la meitat d'intensitat. Aquesta assignació, de fet, és força subtil perquè hi ha altres tres isòmers de simetria D_2 entre els 24 isòmers IPR possibles del C_{84} que donarien un patró de RMN idèntic. Però el fet que la mescla d'isòmers es doni en un equilibri 2:1 implica un equilibri de les dues formes isoenergètiques més estables que sense ambigüitats corresponen als isòmers $D_2\text{-C}_{84}$:**22** i $D_{2d}\text{-C}_{84}$:**23** tal i com ha estat comprovat per càlculs teòrics.^{33,35}

1.2.5 Obtenció experimental

Aquests i altres ful·lerens superiors han estat sintetitzats seguint el mètode d'en Taylor.³⁰ L'aplicació d'una descàrrega elèctrica sobre un arc de carboni grafit en atmosfera d'heli o argó provoca la vaporització del carboni i la formació d'un sutge. Aquest procés es realitza en l'aparell anomenat de Krätschmer-Huffman. El sutge conté una varietat extraordinària d'espècies carbonades moleculars i polimèriques. Els ful·lerens continguts en el sutge són extrets en un dissolvent i posteriorment separats per cromatografia d'alta resolució (HPLC). Les principals variacions són respecte el mètode de producció del sutge (descàrrega elèctrica o resistència de calor) i en els solvents usats en l'extracció. Val a dir que el ful·lerens també poden ser produïts a partir de la combustió o piròlisis de compostos aromàtics policíclics.³⁶ Aquesta nova tècnica ha estat millorada recentment per Scott et al. permeten una síntesi més controlable i racional que pel mètode anterior.³⁷ Jugant amb aquests paràmetres altres ful·lerens superiors han estat sintetitzats, com ara: C_{76} , C_{82} , C_{90} , C_{94} i C_{96} . Aquests completen una mica més el mapa de ful·lerens previstos teòricament.

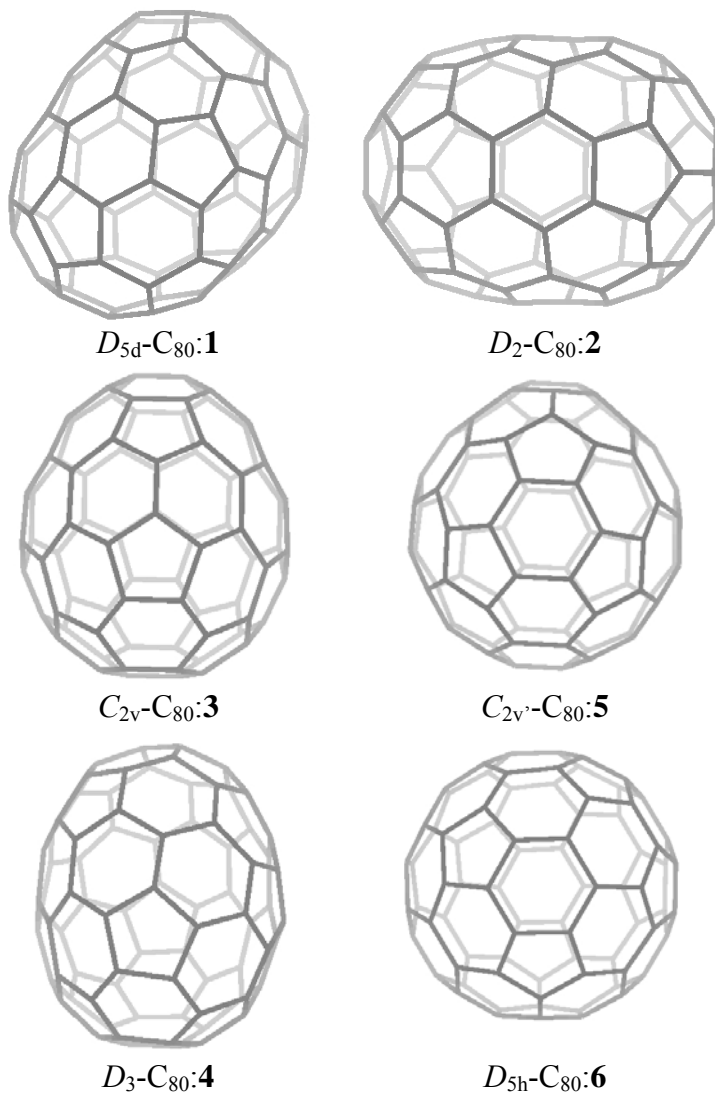


Figura 1.2 Estructura geomètrica de 6 dels 7 isòmers IPR del C_{80} . L'estructura del setè isòmer, el $I_h\text{-C}_{80}\text{:7}$, es pot visualitzar en l'apèndix A.6. El $D_{5d}\text{-C}_{80}\text{:1}$ és l'isòmer més estable termodinàmicament mentre que el $I_h\text{-C}_{80}\text{:7}$ és el que es troba encapsulant l' Sc_3N en l'endohedre $\text{Sc}_3\text{N}@C_{80}$. Les estructures estan ordenades de més a menys estables.

Taula 1.1 Caracterització electrònica i geomètrica dels isòmers IPR més estables entre el C₆₀ i el C₈₄ i alguns altres ful·lerens d'interès pel treball d'investigació ^a

ful·lerè	EPA ^b	Radi Caixa	Salt HOMO-LUMO	HOMA ^c	IP ^d	EA ^d
<i>I</i> _h -C ₆₀ : 1	-7.35	3.551	1.66	0.274	7.56 / 7.57*	2.89 / 2.85*
<i>D</i> ₃ -C ₆₈ : 6140	-7.33	3.783	0.51	0.356	7.11*	3.71*
<i>D</i> _{5h} -C ₇₀ : 1	-7.39	3.837	1.71	0.362	7.46	2.90
<i>D</i> ₂ -C ₇₆ : 2	-7.40	4.002	1.07	0.322	6.09	3.16
<i>C</i> _{2v} -C ₇₈ : 3	-7.41	4.052	0.76	0.350	6.88	2.43
<i>D</i> _{3h} -C ₇₈ : 5	-7.41	4.052	0.62	0.356	6.88*	3.49*
<i>D</i> _{5d} -C ₈₀ : 1	-7.40	4.106	0.12	0.342	6.41	3.64
<i>I</i> _h -C ₈₀ : 7	-7.40	4.103	0.00	0.464	6.92*	3.75*
<i>C</i> ₂ -C ₈₂ : 3	-7.41	4.154	0.23	0.324	6.79	3.43
<i>D</i> ₂ -C ₈₄ : 22	-7.43	4.200	1.03	0.373	7.01	3.40
<i>D</i> _{2d} -C ₈₄ : 23	-7.43	4.199	1.10	0.373	7.06	3.36

^a Energia en eV i geometries en Å. ^b Energia per àtom (EPA). ^c *Harmonic oscillator model of aromaticity* (HOMA). ^d * és indicatiu de potencial d'ionització (IP) o afinitat electrònica (EA) vertical.

1.3 CARACTERITZACIÓ

1.3.1 Estabilitat en l'increment de carbonis

Hem volgut comparar l'estabilitat de cada una de les estequiometries que intervenen en el treball comparant l'energia d'enllaç per àtom (EPA) (Taula 1.1 i Figura 1.3). Hem considerat l'isòmer IPR més estable de cadascuna de les estequiometries ful·lerèniques entre el C₆₀ i el C₈₄: *I*_h-C₆₀:**1**, *D*_{5h}-C₇₀:**1**, *D*₂-C₇₆:**2**, *C*_{2v}-C₇₈:**3**, *D*₂-C₈₀:**2**, *C*₂-C₈₂:**3** i *D*₂-C₈₄:**22**; així com l'estructura no IPR del ful·lerè *D*₃-C₆₈:**6140** i algunes altres estructures que intervenen fortament en el present treball d'investigació: *D*_{3h}-C₇₈:**5**, *I*_h-C₈₀:**7** i *D*_{2d}-C₈₄:**23**. Tot i que les diferències són petites, en la sèrie dels isòmers IPR s'observa clarament que els ful·lerens més grans són significativament més estables que el C₆₀ en base a l'EPA. Així l'EPA pel C₆₀ és -7.35 eV mentre que per l'isòmer més estable del C₈₄ (*D*₂-C₈₄:**22**) és de -7.43 eV.

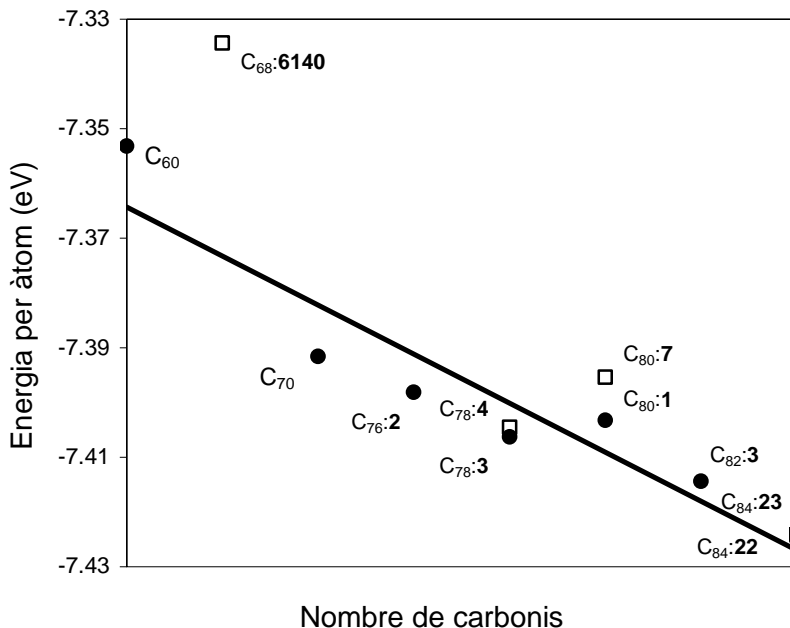


Figura 1.3 Energia per àtom (EPA) pels isòmers IPR més estables de les estequiometries compreses entre el C₆₀ i el C₈₄ (cercles plens) i alguns altres isòmers involucrats en aquest treball (quadrats buits). La línia de tendència té en només compte el primer grup d'isòmers.

Aquesta tendència és consistent amb la previsió que l'estabilitat s'incrementarà a mesura que la superfície carbonada esdevingui més plana i per tant la tensió estèrica disminueixi. Això succeirà quan la mida dels ful·lerens augmenti. Així doncs, la gran preferència per la formació dels ful·lerens de C₆₀ i C₇₀ indicaria que els factors cinètics jugarien un paper important, ja que el ful·lerens més estables termodinàmicament no són els obtinguts amb més rendiment experimentalment. Aquests valors també mostren una estabilitat inferior al diamant i el grafit.¹⁴ També ressalta la forta disminució de l'estabilitat en el cas del ful·lerè no IPR D₃-C_{68:6140} de 0.02 eV per àtom, tal i com ja havíem predit en seccions anteriors.

1.3.2 Propietats geomètriques

Només existeixen quatre tipus d'enllaços C–C en els ful·lerens que compleixen la regla IPR (veure'ls a apèndix A.1). Els enllaços C–C es diferencien per la seva topologia, que a la vegada, els confereix unes propietats singulars: distància d'enllaç, angle de piramidalització (θ_p) i ordre d'enllaç. L'angle de piramidalització és una mesura introduïda per Haddon i Raghavarachi³⁸ i representa una mesura de la corbatura de la superfície ful·lerènica. Els ordres d'enllaç de Mayer (*Mayer bond order*, MBO) ens donen una indicació sobre la fortalesa de l'enllaç tant σ com π . A la secció 4.7.2 hi haurà més detalls teòrics tant de l'angle de piramidalització com de l'ordre d'enllaç Mayer. Els enllaços formats per l'acoblament de dos hexàgons són anomenats de tipus 6:6. Dins d'aquest primer grup, els de tipus piracil·lènic (tipus **A**) corresponen a un enllaç C–C 6:6 que fa de pont entre dos pentàgons. Si l'enllaç C–C 6:6 fa de pont entre dos hexàgons s'anomena de tipus pirènic (tipus **C**) i si ho fa entre un hexàgon i un pentàgon és de tipus **B** (segons el nostre coneixement sense cap nom especial). Finalment, trobem l'enllaç C–C format per l'acoblament d'un hexàgon i un pentàgon anomenat C–C 6:5 coranul·lènic (tipus **D**). Pels ful·lerens no IPR poden aparèixer altres tipologies d'enllaç com ara l'**E** i l'**F** del ful·lerè D_3-C_{68} :**6140**. A l'apèndix trobem la caracterització de tots els diferents tipus d'enllaços C–C dels ful·lerens lliures que estan involucrats en el present treball. Les distàncies C–C més curtes i de caràcter doble es donen en la tipologia piracil·lènica **A** (~ 1.39 Å) que a la vegada són els que permeten també una piramidalització més elevada ($\theta_p > 11^\circ$). En contraposició, trobem els enllaços de tipus pirènics **C** que se situen en les part més planes de les estructures ful·lerèniques amb distàncies C–C senzilles al voltant de 1.47 Å i amb una piramidalització de $\sim 8.6^\circ$ o fins i tot inferior a 7° en algun cas. Com a casos intermitjos tenim els enllaços de tipus **B** i **D** que presenten distàncies i angles de piramidalització entre 1.41-1.45 Å i $9-11^\circ$, respectivament. Cada tipologia d'enllaç ocupa el seu espai determinat en la caixa ful·lerènica. És interessant adonar-se que els enllaços que se situen exteriorment dels pentàgons (tipus **A** i **B**), en línies generals, són més curts i de major caràcter doble que no pas els propis del pentàgon (tipus **D**). Allargant les distàncies C–C i piramidalitzant els carbonis pentagonals es minimitza la tensió estèrica produïda per la inclusió dels

pentàgons. La conseqüència d'aquesta localització serà que els ful·lerens es comporten més com alquens que no pas com compostos aromàtics. La caracterització dels diferents grups d'enllaços C–C veurem que és un pas inicial primordial per l'estudi de reactivitat *heteroèdrica* i sobretot *exoèdrica* dels ful·lerens.

Una altra propietat geomètrica és el radi de caixa. Tenim llistat els radis de caixa pels isòmers considerats a la Taula 1.1. El radi de caixa augmenta a mesura que augmenten el nombre de carbonis i ens dóna una idea sobre la grandària de la cavitat interior. Més endavant veurem com també pot arribar a ser una mesura de la distorsió que pateix el ful·lerè a mesura que rep transformacions químiques.

1.3.3 Estructura electrònica

Els orbitals moleculars del ful·lerè C_{60} poden ser classificats en dos tipus, π i σ . Els orbitals tipus π posseeixen una superfície nodal que coincideix pràcticament amb la superfície creada pels àtoms de carboni, mentre que en els orbitals tipus σ aquesta superfície nodal és inexistent. Com a primer model d'estudi, l'energia dels orbitals tipus π pot ser obtinguda a partir de la teoria HMO del sistema de 60 carbonis disposats en una caixa closa. Aquesta estructura electrònica rendeix un HOMO pentadegenerat h_u , un LUMO tridegenerat t_{1u} i un LUMO+1 també tridegenerat t_{1g} molt proper en energia a l'anterior.^{25,39} Aquest esquema dels orbitals frontera és també sostingut per nivells de teoria més sofisticats: HF/6-31G^{*41} i DFT-LDA.⁴² La separació energètica HOMO-LUMO (1.66 eV), sense ser molt elevada, és suficient per conferir certa estabilitat a la molècula. Aquest no és un fet aïllat del C_{60} sinó que la resta d'isòmers més estables també contenen considerables salts HOMO-LUMO tal i com es veu a la Taula 1.1. Aquesta característica és d'enorme importància per entendre les propietats dels ful·lerens com a semiconductors.⁴³ Els orbitals HOMO h_u representen interaccions π enllaçants en els enllaços C–C 6:6 i π antienllaçants en els C–C 6:5. Mentre que els LUMO i LUMO+1 tridegenerats representen una situació inversa. Per tant, és d'esperar que l'ocupació dels h_u produeixi un escurçament dels enllaços C–C 6:6 i un allargament dels C–C 6:5 del C_{60} . D'aquí prové la famosa alternança en les distàncies C–C i la prova que els electrons π no es troben deslocalitzats

sobre tots els enllaços de manera homogènia.⁴⁴ L'enllaç C–C 6:6 i 6:5 mesuren 1.397 i 1.452 Å, respectivament pel C₆₀. Els valors experimentals donats per mesures de difracció electrònica en fase gas foren 1.401 Å i 1.458 Å, respectivament.⁴⁵ Per altra banda una suposada ocupació dels LUMO t_{1u} i t_{1g} ha de tenir l'efecte contrari i per tant afavorir la igualtat entre els enllaços i així augmentant d'aquesta manera l'aromaticitat. Efectivament, càlculs sobre l'anió C₆₀¹²⁻ (Li₁₂C₆₀) corroboren un allargament fins a 1.45 Å dels enllaços C–C 6:6 piracil·lènics i un escurçament dels C–C 6:5 coranul·lènics fins 1.44 Å, així doncs, essent ambdós pràcticament iguals.⁴⁶ Aquest comportament d'igualació de la distància dels diferents enllaços quan els ful·lerens reben electrons també ha estat observada en els ful·lerens superiors.¹³ En resum, l'alternança entre les distàncies C–C 6:6 i el 6.5 en el C₆₀ es pot explicar en termes d'estructura electrònica així com amb arguments de tensió estèrica com s'ha fet en la secció 1.2.6. Altre cop ens apareix aquesta dualitat entre factors geomètrics i electrònics tal i com havia aparegut en les primeres seccions (1.2.1-1.2.3) per explicar l'estabilitat dels ful·lerens lliures.

1.3.4 Aromaticitat

Sobre l'aromaticitat dels ful·lerens hi ha hagut molta controvèrsia i en particular sobre la del C₆₀ que inicialment es postulà com possiblement superaromàtic. L'aromaticitat⁴⁷ s'associa a la deslocalització cíclica d'electrons que provoca una estabilització extra en el cas de compostos aromàtics i una desestabilització en el cas dels antiaromàtics. Actualment el C₆₀ es considerat poc aromàtic per diversos aspectes: (1) les diferents energies que calculen la deslocalització electrònica π revelen que no és més aromàtic que l'heptacè,⁴⁸ (2) el seu feble diamagnetisme, (3) l'alta alternança entre les distàncies C–C de tipus 6:6 i 6:5 i (4) finalment la reactivitat química és més propera a la dels alquens deficients en electrons que no pas a la del benzè. L'aromaticitat dels ful·lerens icosaèdrics (C₂₀, C₆₀ i C₈₀) depèn del nombre d'electrons deslocalitzats a la capa de valència. La màxima aromaticitat esfèrica pot només ser assolida amb $2(N+1)^2$ electrons omplint completament aquesta capa.⁴⁹ La regla $2(N+1)^2$ representa l'anàloga esfèrica de la regla de Hückel pel compostos plans. Així l'aromaticitat del C₆₀ s'estimula quan 12 electrons s'afegeixen a l'estructura electrònica, N=5

per la regla $2(N+1)^2$. La reducció afavoreix a l'igualació de les distàncies C–C per les raons explicades en la secció anterior. El C_{70} presenta una zona central força aromàtica (enllaços Ce–Ce, Cd–Ce i Cd–Cd, veure apèndix A.4) i una zona als pols on es localitzen els dobles/simples enllaços (enllaços Ca–Ca, Ca–Cb, Cb–Cc i Cc–Cc). S'han proposat molts criteris per mesurar l'aromaticitat però actualment quatre tipus han provat la seva efectivitat: criteris energètics, electrònics, magnètics i geomètrics. Avui dia, l'energia d'estabilització aromàtica (*aromatic stabilisation energy*, ASE)⁵⁰ és un criteri energètic per avaluar l'aromaticitat, com a criteri electrònic últimament s'ha imposat l'índex de deslocalització para (*para delocalisation index*, PDI)⁵¹ i com a criteri magnètic tenim el desplaçament químic independent nuclear (*nuclear independent chemical shift*, NICS).⁵² Nosaltres sense voler entrar molt a fons en l'aromaticitat ens hem centrat únicament en l'aromaticitat geomètrica a partir de l'índex HOMA (*harmonic oscillator model of aromaticity*).⁵³ L'HOMA avalua l'aromaticitat a partir de l'alternança de la longitud dels enllaços C–C i també del valor absolut d'aquestes distàncies. Per més detalls veure la secció 5.3.1. L'estabilitat produïda per l'aromaticitat serà un factor clau en l'estabilitat relativa dels regioisòmers dels *ful·lerens heteroèdrics*. A la Taula 1.1 tenim llistat els HOMA dels ful·lerens lliures involucrats en la tesi. Com es pot observar l'aromaticitat no depèn de la grandària del ful·lerè sinó de la topologia i distribució dels enllaços que conté cadascun dels isòmers. El $I_h-C_{80}:7$ s'erigeix com el més aromàtic (HOMA = 0.464). No és d'estranyar ja que és el que presenta major igualtat en les distàncies dels seus enllaços: el 6:6 tipus **B** mesura 1.428 Å i el 6:5 tipus **D** mesura 1.438 Å (Apèndix A.6). En canvi, el $I_h-C_{60}:1$ li correspon el valor menys aromàtic de 0.274 que a la vegada coincideix amb el que presenta major alternança entre els seus enllaços 6:6 i 6:5.

1.3.5 Propietats físiques

A la Taula 1 també hem llistat els potencials d'ionització (IP) i les afinitats electròniques (EA) dels ful·lerens lliures considerats. La variació en l'afinitat electrònica és paral·lela a les energies dels orbitals LUMO.⁵⁴ Els ful·lerens lliures en general presenten orbitals LUMO força estabilitzats, és a dir, baixos en energia, fet que explica la seva facilitat a acceptar electrons i

ser fàcilment reduïts.⁵⁵ L'estabilitat dels orbitals LUMO s'associa a la piramidalització dels carbonis.⁵⁶ La facilitat en la reducció fa que els ful·lerens actuïn com a bons agents oxidants i per exemple són capaços d'oxidar l'àcid sulfhídric a sofre.⁵⁸ L'EA dels dos ful·lerens més coneguts el C₆₀ i el C₇₀ és de 2.65 i 2.73 eV, respectivament. Com es pot observar en la Taula 1.1 les EAs dels ful·lerens més grans augmenten lleugerament respecte el C₆₀ i C₇₀. Els ful·lerens també presenten una alta estabilitat dels orbitals HOMO que els hi confereixen una alta estabilitat davant l'oxidació. L'IP del C₆₀ i del C₇₀ és, doncs, força elevat, de 7.56 i 7.46 eV, respectivament. Pels ful·lerens superiors s'obtenen valors menors, per exemple, 7.01 eV pel D₂-C₈₄:**22**. Així els ful·lerens superiors són millors electrodonadors i també millors electroacceptors que el C₆₀ o el C₇₀. S'argumenta que els ful·lerens superiors tenen una proporció més gran d'anells hexagonals i per tant posseeixen una estructura electrònica més propera a la del grafit, la qual té aquestes propietats.¹³ Malgrat el fet que els ful·lerens superiors siguin millors electroacceptors que el C₆₀, és poc probable que formin anions altament carregats. Això és degut a que, a diferència del C₆₀, aquests normalment no posseeixen LUMOs degenerats. De les dades de la Taula 1.1 es desprèn també que els IPs i les EAs són lleugerament sensibles a la topologia de cada un dels isòmers, així l'IP i l'EA del D_{5d}-C₈₀:**1** i del I_h-C₈₀:**7** difereixen en 0.51 eV i 0.11 eV, respectivament. El mateix passa entre els dos isòmers llistats del C₇₈ i del C₈₄.

1.3.6 Reactivitat química

En Hirsch ha redactat magnífics compendis de reactivitat orgànica de ful·lerens.⁵⁹ Els dos principals tipus de reaccions químiques primàries que són possibles són: reaccions d'addició i reaccions *redox*. Aquest sol fet ja ens dóna idea que la reactivitat dels ful·lerens és significativament diferent a la dels clàssics aromàtics plans. La reactivitat dels ful·lerens s'aproxima força a la de les poliolefines electrodeficients, on la principal transformació química és l'addició 1,2 als enllaços 6:6 piracil·lènics (o de major caràcter doble). Especialment es donen atacs nucleòfics i radicalaris obtenint adductes hidrogenats, alquilats, arilats, alquinilats, sililats, aminats i fosforats. Així les addicions es donen en una coordinació η^2 als enllaços,

més que no pas, coordinacions η^5 i η^6 a les cares. En cas d'addicions amb un alt grau d'impediment estèric també es produeixen addicions 1,4. La completa caracterització dels mono- i poliadductes resultat de les cicloaddicions ha permès un gran increment del coneixement de la química de ful·lerens. Aquestes es donen exclusivament en els enllaços de major caràcter doble com els 6:6 piracil·lènics del C_{60} , excepte en les addicions de nitrens que es poden donar en els 6:5 del C_{60} .⁶⁰ Aquests enllaços actuen com a dienòfils. Encara que la reducció dels ful·lerens és molt més fàcil que la seva oxidació, també s'han portat a terme una varietat d'addicions electrofíliques i funcionalitzacions oxidatives. Així els ful·lerens halogenats i oxigenats són també força comuns. Aquestes funcionalitzacions *exoèdriques* representen el conjunt de compostos més ben estudiats i caracteritzats de la química de ful·lerens. La força conductora per aquesta reactivitat *exoèdrica* és la reducció de la tensió estèrica deguda a la rehibridació dels carbonis sp^2 a sp^3 . Ara bé, en els últims anys s'han realitzat grans esforços en la derivatització a l'interior dels ful·lerens i a la superfície carbonada. Els primers se sintetitzen a partir de reaccions d'encapsulament i els segons mitjançant reaccions de substitució.

1.4 METAL·LOFUL·LERENS

Inicialment la química de ful·lerens fou una química purament orgànica, tal i com expliquem en l'apartat anterior, i no s'explorà intensament la modificació química a través de la reacció amb compostos metàl·lics fins a mitjans dels anys 90. Tenim geomètricament tres maneres de modificar un ful·lerè mitjançant la reacció amb una unitat metàl·lica: (1) per encapsulament a l'interior de la caixa ful·lerènica (anomenats *metal·loful·lerens endoèdrics*), (2) per incorporació a l'estructura carbonada en una substitució (*metal·loful·lerens heteroèdrics*) i finalment (3) per derivatització externa a la superfície (*metal·loful·lerens exoèdrics*). En anglès respectivament són anomenats: *endohedral metallofullerenes*, *heterohedral metallofullerenes* i *exohedral metallofullerenes*. Els aspectes de la reactivitat organometàl·lica dels ful·lerens ha estat coberta magníficament per tres articles, força antics però molt ben estructurats i aclaridors, d'en Stephens⁶¹, en Bowser⁶² i en Hammond⁶³.

1.4.1 Endoèdrics

Ja des del principi, en l'aparició de l'ió $C_{60}La^+$, es pensà en la possibilitat d'encabir àtoms, ions i petites molècules a l'interior dels ful·lerens.⁶⁴ S'han anomenat *ful·lerens endoèdrics*, o bé *ful·lerens empresonats (incar-fullerenes)* o fins i tot *endoedres* per escurçar, a aquelles estructures on s'ha aconseguit aquest tipus de derivatització. Les espècies resultants d'aquests encapsulaments es poden classificar en dues categories.⁶⁵ En els *compostos endoèdrics* trobem una barreja orbital·lica significativa entre l'hoste (petita unitat metàl·lica) i l'amfitrió (caixa ful·lerènica) que dóna lloc a un enllaç químic directe. Aquest seria el cas de molècules hoste grans o bé de ful·lerens de caixes petites com ara l' $M@C_{28}$, $M = Mg, Al, Si, S, Ca, Si, Ti, Ge, Zr$ i Sn .⁶⁶ Seguirem la nomenclatura àmpliament emprada en la bibliografia científica en la que el símbol @ identifica A empresonat dins a B en $A@B$. No obstant, la nomenclatura IUPAC seria *i-AB*. Per altra banda, en els *complexos endoèdrics* la barreja és negligible i l'enllaç entre ambdues parts es domina per efectes electrostàtics i de polarització.⁶⁷ Exemple d'aquest últim tipus són l'encapsulament de gasos nobles,⁶⁸ metalls alcalins, alcalinoterris,⁶⁹ metalls de transició⁷⁰ i molècules diatòmiques⁷¹ en el C_{60} i altres ful·lerens. Aquests seran els que centraran la nostra atenció. Avui dia s'han detectat *complexos endoèdrics* monometàl·lics de gairebé tota la sèrie dels alcalins, alcalinoterris, lantànids, actínids i grup 1 (Sc, Y, La, Ac) amb una gran varietat de caixes C_k ($k = 60, 70, 72, 74, 76, 80, 82, 84$). També es té constància de l'encapsulament dimetal·lic d'Sc, La, Ce, Pr, Y i U en caixes de C_k ($k = 60, 74, 76, 80, 82, 84$) i fins i tot de trimetal·lics d'Sc dins el C_{82} i C_{84} . L'enllaç entre els metalls i la caixa ful·lerènica ve caracteritzat per un model iònic de transferència electrònica del metall a la caixa. Així els *metal·loful·lerens endoèdrics* sovint són referits com a superàtoms en el sentit de tenir un centre carregat positivament i una caixa carregada negativament.⁷² En general, l'estat d'oxidació +3 s'aplica a Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Gd, Tb, Ho, Er, Lu i l'estat d'oxidació +2 a Ca, Sr, Sm, Eu, Tm i Yb.⁷³ En el cas, però, de l'encapsulament de gasos nobles la transferència electrònica és inexistent. La principal problemàtica d'aquests primers *metal·loful·lerens endoèdrics*, dits també *clàssics*, és el baix rendiment obtingut a partir del sutge del mètode de Krätschmer-Huffman i l'alta

sensibilitat a l'aire. Això no ha permès una caracterització completa ni l'obtenció de grans quantitats per ser estudiades ni estructuralment ni espectroscòpicament. Així els primers indicis que els metalls es trobaven a l'interior no venen d'estudis de raigs-X (els quals ho determinen sense ambigüitats) sinó del tipus reactivitat observada.

Últimament la diversitat dels *complexos endoèdrics* ha augmentat amb l'aparició dels insòlits $\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{68}$,³¹ $\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{78}$ ⁷⁴ i $\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{80}$ ⁷⁵. Aquests són els primers *metal·loful·lerens endoèdrics* que inclouen 4 àtoms al seu interior. En l' $\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{80}$ es trobà que l'hoste s'encapsulava de forma plana mantenint una alta simetria del ful·lerè. El ful·lerè era estabilitzat com a resultat d'una transferència de càrrega entre el nitrur i la caixa. S'aposta per un model clarament iònic: $\text{Sc}_3\text{N}^{6+}@\text{C}_{80}^{6-}$. L'estudi en profunditat d'aquest nou grup de compostos serà l'origen del capítol 4.

1.4.2 Heteroèdrics

Els derivats de ful·lerens en que alguns àtoms de l'estructura ful·lerènica són substituïts per heteroàtoms són possibles. Són els anomenats *heteroful·lerens* o bé *ful·lerens heteroèdrics*. No és d'estranyar que els primers substituïts del carboni fossin elements molt propers a ell: nitrogen, bor i silici. Efectivament, els primers *ful·lerens heteroèdrics* detectats espectroscòpicament foren els que contenen nitrogen (azaful·lerens) i que actualment són els més estudiats ja que poden ser obtinguts en quantitats macroscòpiques.⁷⁶ Mentrestant, els boraful·lerens només han estat detectats en espectres de masses.⁷⁷ Consideracions de valència en el cas del nitrogen dicten que els productes han de ser radicals (creant la possibilitat per la dimerització donant compostos com $(\text{C}_{59}\text{N})_2$ ⁷⁸ i $(\text{C}_{69}\text{N})_2$,⁷⁹ tenir hidrògens addicionals (C_{59}NH) ⁸⁰ o contenir més d'un heteroàtom $(\text{C}_{58}\text{N}_2)$. En aquest últim cas, on és possible una multisubstitució, es presenta també un interessant cas de regioisomerisme. En tots els casos s'ha constatat una menor estabilitat dels ful·lerens amb dopatge respecte els totalment carbonats. Des del començament, els *ful·lerens heteroèdrics* han estat considerats molècules interessants, principalment perquè es visionà que una modificació de l'estructura de la caixa provocaria una nova estructura electrònica, funcionalitat química i sobretot l'exhibició d'unes noves propietats. No obstant, actualment la presència de *metal·loful·lerens*

heteroèdrics és ben minsa i reduïda. Només tenim constància de la detecció en espectres de masses d'algunes estequiometries que incorporen Pt i Ir: $C_{58}M$, $C_{59}M$, $C_{56}M_2$ i $C_{57}M_2$ ($M = Pt$ i Ir).⁸¹ Aquestes estructures seran estudiades en profunditat en aquest treball en el capítol 5.

1.4.3 Exoèdrics

Els compostos on la derivatització química es dona a l'exterior de la caixa ful·lerènica són anomenats *ful·lerens exoèdrics*. Aquests són possiblement els ful·lerens organometàl·lics més ben estudiats dels tres famílies. Els ful·lerens reaccionen fàcilment amb una gran quantitat de centres metàl·lics rics en electrons per formar complexos estables. En cas de centres metàl·lics impeditos estèricament o no tant rics en electrons l'estabilitat, però, dels subsegüents complexos es redueix dràsticament. Molts d'ells són de fàcil síntesi i han estat ja caracteritzats estructuralment. El primer a ser completament caracteritzat fou el $1,2-C_{60}(OsO_4)(4-t-BuC_5H_4N)_2$ per Hawkins el 1991.⁸² Des del punt de vista estructural poden ser dividits en dos grans grups: els complexos σ enllaçats i els π enllaçats.⁶¹ Els primers no han tingut gaire èxit i solen ser utilitzats com a intermedis per la preparació d'altres *metal·loful·lerens*. Exemples en tenim en: l'anterior èster d'osmi $1,2-C_{60}(OsO_4)(4-t-BuC_5H_4N)_2$, el $C_{60}(Bu^t)(Li)$,⁸³ el $C_{60}S_2Fe_2(CO)_6$ ⁸⁴ i el $C_{60}\{Re(CO)_5\}_2$.⁸⁵ Els *metal·loful·lerens exoèdrics* π enllaçats formen un enllaç de tipus coordinatiu entre el centre metàl·lic i un dels seus enllaços C–C de major caràcter doble. Aquest enllaç es dominat fortament per la retrodonació del metall a la caixa. L'alta electroafinitat de les caixes ful·lerèniques facilita aquesta retrodonació. Així, la reactivitat dels ful·lerens és més similar a la del tetracianoetilè ($C_2(CN)_4$) que no pas a la del benzè o fins i tot a la del etilè. Exemples de *metal·loful·lerens exoèdrics* π són els complexos d'iridi, platí i ruteni. Els d'iridi deriven del compost de Vaska $Ir(CO)Cl(PR_3)_2$ per donar compostos de fórmula general $(\eta^2-C_{60})Ir(CO)Cl(PR_3)_2$, mentre que els de Pt deriven del desplaçament de l'etilè per part dels ful·lerens: $(\eta^2-C_2H_4)M(PR_3)_2 + C_{60} \rightarrow (\eta^2-C_{60})M(PR_3)_2 + C_2H_4$ ($M = Ni, Pd, Pt$).⁸⁶ Els *complexos exoèdrics* π enllaçats de fórmula general $(\eta^2-C_k)\{M(PH_3)_2\}_n$ ($M = Pt, Pd, Ni$; $k = 60, 70, 84$; $n = 1, 2, 4, 6$) seran objecte d'estudi en profunditat en el capítol 6.

REFERÈNCIES I NOTES

- ¹ Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. *Nature* **1985**, *318*, 162.
- ² Rohlffing, E. A.; Cox, D. M.; Kaldor, A. *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 3322.
- ³ Stankevich, I. V.; Nikerov, M. V.; Bochvar, D. A. *Russ. Chem. Rev.* **1984**, *53*, 640.
- ⁴ Tisza, L. *Z. Phys.* **1933**, *82*, 48.
- ⁵ Jones, D. E. H. *New Science* **1966**, *32*, 245.
- ⁶ Osawa, E. *Kagaku (Kyoto)* **1979**, *25*, 854.
- ⁷ Krätschmer, W.; Lamb, L. D.; Fostiropoulos, K.; Huffman, D. R. *Nature* **1990**, *347*, 354.
- ⁸ Braun, T. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 588.
- ⁹ Achiba, K.; Kikuchi, Y.; Aihara, T.; Wakabayashi, Y.; Miyake, M.; Kainosho *The chemical Physics of Fullerenes 10 (and 5) Years later*, N. A. Series, Editor W. Andreoni, Berlin, **1996**, pag. 139.
- ¹⁰ (a) Ugarte, D. *Nature* **1992**, *359*, 707. (b) Bethume, D. S.; Kiang, C. H.; de Vries, M. S. *Nature*, **1993**, *363*, 605. (c) Iijima, S. *Nature*, **1991**, *354*, 56.
- ¹¹ Taylor, R. *Nature*, **1993**, *363*, 685.
- ¹² Bent, H. A. *Chem. Rev.* **1961**, *61*, 275.
- ¹³ Cioslowski, J. *Electronic Structure Calculations on Fullerenes and Their Derivatives*, Oxford University Press, Oxford, **1995**.
- ¹⁴ Taylor, R. *Lecture notes on fullerene chemistry, a handbook for chemists*, London Imperial College Press, London, **1999**.
- ¹⁵ Hirsch, A.; Rubin, Y.; Hummelen, J. C.; Bellavia-Lund, C.; Wudl, F.; Thilgen, C.; Diederich, F.; Prato, M.; Terrones, M.; Hsu, W. K.; Kroto, H. W.; Walton, D. R. M. *The Chemistry of fullerenes*, G. Thieme, Stuttgart, **1994**.
- ¹⁶ Kadish, K. M.; Ruoff, R. S. *Fullerenes: chemistry, physics, and technology*, John Wiley & sons, New York, **2000**.
- ¹⁷ Fowler, P. W.; Manolopoulos, D. E. *An Atlas of Fullerenes*, Oxford University Press, Oxford, **1995**.
- ¹⁸ (a) Kroto, H. W. *Nature* **1987**, *329*, 529.
- ¹⁹ (a) Schmalz, T. G.; Seitz, W. A.; Klein, D. J.; Hite, G. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1113. (b) Klein, D. J.; Seitz, W. A.; Schmalz, T. G. *Nature*, **1986**, *323*, 703.
- ²⁰ Lakatos, I. *Proofs and refutations* Cambridge University Press, Cambridge, **1976**.
- ²¹ Fowler, P. W.; Cremona, J. E.; Steer, J. I. *Theor. Chim. Acta*, **1988**, *73*, 1.

-
- ²² Com a exemple veure: Streitwieser, A. *Molecular orbital theory for organic chemists*, Wiley, New York, **1961**.
- ²³ Podeu trobar una petita descripció de la teoria HMO a l'apartat 2.2 del següent capítol.
- ²⁴ Haddon, R. C. *Science* **1993**, *261*, 1545.
- ²⁵ Davidson, R. A. *Theor. Chim. Acta* **1981**, *58*, 193.
- ²⁶ Aihara, J.; Yoshida, M. *J. Mol. Graphics Model* **2001**, *19*, 194.
- ²⁷ Fowler, P. W.; Austin, S. J.; Manolopoulos, D. E. *Competing factors in fullerene stability, a Chemistry and physics of the fullerenes*, Prassides, K., ed. Kluwer, Dordrecht, **1994**.
- ²⁸ Raghavachari, K. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *190*, 397.
- ²⁹ Zhang, B. L.; Wang, C. Z.; Ho, K. M.; Xu, C. H.; Chan, C. T. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 5007.
- ³⁰ Taylor, R.; Hare, J. P.; Abdul-Sada, A. K.; Kroto, H. W. *J. Chem. Soc.; Chem. Comm.* **1990**, 1423.
- ³¹ Stevenson, S.; Fowler, P. W.; Heine, T.; Duchamps, J. C.; Rice, G.; Glass, T.; Harich, K.; Hadju, E.; Bible, R.; Dorn, H. C. *Nature*, **2000**, *408*, 428.
- ³² Diederich, F.; Whetten, C.; Thilgen, C.; Ettl, R.; Chao, I.; Alvarez, M. M. *Science* **1991**, *254*, 1768.
- ³³ Kikuchi, K.; Nakahara, N.; Wakabayashi, S.; Suzuki, S.; Shiromaru, H.; Miyake, Y.; Saito, K.; Ikemoto, I.; Kainosho, M.; Achiba, Y. *Nature* **1992**, *357*, 142.
- ³⁴ Raghavachari, K.; Rohlfing, C. M. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *208*, 436.
- ³⁵ (a) Manolopoulos, D. E.; Fowler, P. W.; Taylor, R.; Kroto, H. W.; Walton, D. R. M. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1992**, *88*, 3117. (b) Diederich, F.; Whetten, R. L. *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 119.
- ³⁶ (a) Howard, J. B.; McKinnon, J. T.; Makarovskiy, Y.; Lafleur, A. L.; Johnson, M. E. *Nature*, **1993**, *366*, 729. (b) Howard, J. B.; Lafleur, A. L.; Makarovskiy, Y.; Mitra, S.; Poe, C. J.; Yadav, T. K. *Carbon* **1992**, *30*, 1183. (c) Taylor, R.; Langley, G. J.; Kroto, H. W.; Walton, D. M. *Nature* **1993**, *366*, 729. (d) Taylor, R.; Langley, G. J. *Proc. Electrochem. Soc.* **1994**, *94*, 68.
- ³⁷ Scott, L. T.; Boorum, M. M.; McMahon, B. J.; Hagen, S.; Mack, J.; Blank, J.; Wegner, H., de Meijere A. *Science*, 2002, *295*, 1500.
- ³⁸ Haddon, R. C.; Raghavachari, K. *Electronic structure of the Fullerenes: Carbon Allotropes of Intermediate Hybridization in Buckminsterfullerenes* VCH Publishers, New York, **1993**.
- ³⁹ (a) Haddon, R. C.; Brus, L. E.; Raghavachari, K. *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *125*, 459. (b) Dias, J. R. *J. Chem. Ed.* **1989**, *66*, 1012. (c) Byers Brown, W. *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *136*, 128. (d) Fowler, P. W.; Woolrich, J. *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *127*, 78. (e) Braga, M.; Rosén, A.; Larsson, S. Z. *Phys. D* **1991**, *19*, 435.

-
- ⁴¹ Fowler, P. W.; Lazzarotti, P.; Zanasi, R. *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *165*, 79.
- ⁴² Rosén, A.; Wästberg, B. *Surf. Sci.* **1992**, *269*, 1121.
- ⁴³ Saito, S.; Sawada, S.; Hamada, N.; Oshiyama, A. *Mater. Sci. Eng. B- Solid State M* **1993**, *19*, 105.
- ⁴⁴ Kortan, A. R.; Kopylov, N.; Glarum, S. H.; Gyorgy, E. M.; Ramírez, A. P.; Fleming, R. M.; Thiel, F. A.; Haddon, R. C. *Nature* **1992**, *355*, 529.
- ⁴⁵ Hedberg, K.; Hedberg, L.; Bethune, D. S.; Brown, C. A.; Dorn, H. C.; Johnson, R. D.; de Vries, M. *Nature*, **1991**, *254*, 410.
- ⁴⁶ (a) Andreoli, W.; Gygi, F.; Parinello, M. *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *68*, 823. (b) Kohanoff, J.; Andreoni, W.; Parinello, M. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *198*, 472.
- ⁴⁷ (a) Minkin, V. I.; Glukhovtsev, M. N.; Simkin, B. Y. *Aromaticity and antiaromaticity. Electronic and Structural Aspects* John Wiley & Sons inc, London. (b) Krygowski, T. M.; Cyranski, K. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1385.
- ⁴⁸ Aihara, J.; Hosoya, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, *61*, 2657.
- ⁴⁹ (a) A. Hirsch, Z. Chen, H. Jiao, *Angew. Chem.* **2000**, *39*, 112. (b) *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 3915. (c) Z. Chen, H. Jiao, A. Hirsch, W. Thiel, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *329*, 47. (d) M. Bühl, A. Hirsch, *Chem. Reviews* **2001**, *101*, 1153. (e) Z. Chen, H. Jiao, A. Hirsch, W. Thiel, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 3380. (f) Z. Chen, J. Cioslowski, N. Rao, D. Moncrieff, M. Bühl, A. Hirsch, W. Thiel, *Theor. Chim. Acta* **2001**, *106*, 106. (g) Z. Chen, H. Jiao, A. Hirsch, T. Thiel, *J. Mol. Model.* **2001**, *7*, 161.
- ⁵⁰ (a) George, P.; Trachtman, M.; Bock, C. W.; Brett, A. M. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* **1997**, 1036. (b) Glukhovtsev, M. N.; Schleyer, P. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *198*, 547. (c) Suresh, C. H.; Koga, N. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1965.
- ⁵¹ (a) Poater, J.; Fradera, X.; Duran, M.; Solà, M. *Chem., Eur. J.* **2003**, *9*, 400. (b) Poater, J.; Fradera, X.; Duran, M.; Solà, M. *Chem., Eur. J.* **2003**, *9*, 1113.
- ⁵² Subramanian, G.; Schleyer, P. v. R.; Jiao, H. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2638.
- ⁵³ (a) Kruszewski, J.; Krygowski, T. M. *Tetrahedron Lett.* **1972**, 3839. (b) Krygowski, T. M. *J. Chem. Inf. Comp. Sci.* **1993**, *33*, 70.
- ⁵⁴ Boltalina, O. V.; Dashkova, E. V.; Sidorov, L. N. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *256*, 253.
- ⁵⁵ Elser, V.; Haddon, R. C. *Nature* **1987**, *325*, 792.
- ⁵⁶ (a) Solà, M.; Mestres, J.; Duran, M. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 10758. (b) Haddon, R. C. *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 243. (c) Haddon, R. C. *Science* **1993**, *261*, 1545.
- ⁵⁸ Darwish, A. D.; Kroto, H. W.; Taylor, R.; Walton, D. R. M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 15.

-
- ⁵⁹ (a) Hirsch, A. *Principles of Fullerene Reactivity*. Topics in Current Chemistry, **1999**, 199, pag 1-65. (b) Hirsch, A. *J. Phys. Chem. Solids* **1997**, 58, 1729. (c) Hirsch, A. *Synthesis*, **1995**, 895.
- ⁶⁰ Cases, M.; Duran, M.; Mestres, J.; Martín, N.; Solà, M. *Fullerenes for the New Millennium*, Kadish, K. M.; Kamat, P. V., Guldi, D. Eds., Pennington: Electrochemical Society Inc., Washington DC, Vol 11, **2001**, 244.
- ⁶¹ Stephens, A. H. H.; Green, M. L. H. *Adv. Inorg. Chem.* **1997**, 44, 1.
- ⁶² Bowser, J. R. *Adv. Organomet. Chem.* **1994**, 36, 57.
- ⁶³ Hammond, G. S.; Kuck, V. *J. ACS Symposium Series 481*, Am. Chem. Soc., Washington, DC, **1992**.
- ⁶⁴ Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Zhang, Q.; Liu, Y.; Curl, R. F.; Kroto, H. W.; Tittel, F. K.; Smalley, R. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 7779.
- ⁶⁵ Cioslowski, J. Raghavarachi, K. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 8734.
- ⁶⁶ Guo, T.; Smalley, R. E.; Scuseria, G. E. *J. Chem. Phys.* **1993**, 99, 352.
- ⁶⁷ Cioslowski, J.; Fleischmann, E. D. *J. Chem. Phys.* **1991**, 94, 3730.
- ⁶⁸ Cioslowski, J. *Ab Initio Electronic Structure Calculations on Endohedral Complexes of the C₆₀ Cluster*, in *Spectroscopic and Computational Studies of Supramolecular Systems* (J. E.D. Davies, ed.) Luwer Academic Publishers, Dordrecht, **1992**, chap. 10, p.269.
- ⁶⁹ Broclawik, E.; Eilmes, A. *J. Chem. Phys.* **1998**, 108, 3498.
- ⁷⁰ Suzuki, S.; Kawata, S.; Shiromaru, H.; Yamauchi, K.; Kikuchi, K.; Kato, T.; Achiba, Y. *J. Chem. Phys.* **1992**, 96, 7159.
- ⁷¹ Cioslowski, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 4139.
- ⁷² Nagase, S.; Kobayashi, K. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1837.
- ⁷³ Moro, L.; Ruoff, R. S.; Becker, C. H.; Lorents, D. C.; Malhotra, R. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 6801.
- ⁷⁴ Olmstead, M. M.; Bettencourt-Dias, A.; Duchamp, J. C.; Stevenson, S. Marciu, D.; Dorn, A. C.; Balch, A. L. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2001**, 40, 1223.
- ⁷⁵ Stevenson, S.; Rice, G.; Glass, T.; Harich, K.; Cromer, F.; Jordan, M. R.; Craft, J.; Hadju, E.; Bible, R.; Olmstead, M. M.; Maltra, K.; Fisher, A. J.; Balch, A. L.; Dorn, H. C. *Nature*, **1999**, 401, 55.
- ⁷⁶ (a) Pradeep, T.; Vijayakrishnan, V.; Santra, A. K.; Rao, C. N. R. *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 10564. (b) Yu, R. et al. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 1818. (c) Mattay, J. et al. *J. Phys. Chem.* **1995**, 51, 6997.
- ⁷⁷ (a) Guo, T.; Jin, C.; Smalley, R. E. *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 4948. (b) Chai et al. *J. Phys. Chem.* **1991**, 85, 7564. (c) Cao, B.; Zhou, X.; Shi, Z.; Gu, Z.; Xiao, H.; Wang, J. *Fullerene Sci. & Technol.* **1998**, 6, 639.
- ⁷⁸ Hummelen, J. C.; Knight, B.; Pavlovich, J.; Gonzalez, R.; Wudl, F. *Science*, **1995**, 269, 1554.

-
- ⁷⁹ Nuber, B.; Hirsch, A. *Chem. Commun.* **1996**, 1421.
- ⁸⁰ Keshavaraz-K, M. et al. *Nature*, **1996**, 383, 147.
- ⁸¹ (a) Branz, W.; Billas, I. M. L.; Malinowski, N.; Tast, F.; Heinebrodt, M.; Martin, T. P. *J. Chem. Phys.* **1998**, 109, 3425. (b) Billas, I. M. L.; Branz, W.; Malinowski, N.; Tast, F.; Heinebrodt, M.; Martin, T. P.; Massobrio, C.; Boero, M.; Parrinello, M. *NanoStruct. Mat.* **1999**, 12, 1071. (c) Poblet, J. M.; Muñoz, J.; Winkler, K.; Cancilla, M.; Hayashi, A.; Lebrilla, C. B.; Balch, A. L. *Chem. Comm.* **1999**, 493. (d) Balch, A. L.; Costa, D. A.; Winkler, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 9614. (d) Hayashi, A.; de Bettencourt-Dias, A.; Winkler, K.; Balch, A. L. *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 2116.
- ⁸² Hawkins, J. M.; Meyer, A.; Lewis, T. A.; Loren, S.; Hollander, F. J. *Science* **1991**, 252, 312.
- ⁸³ Fagan, P. J.; Krusic, P. J.; Evans, D. H.; Lerke, S. A.; Johnston, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 9697.
- ⁸⁴ Westmeyer, M. D.; Galloway, C. P.; Rauchfuss, T. B. *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 4615.
- ⁸⁵ Zhang, S.; Brown, T. L.; Du, Y.; Shapley, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 6705.
- ⁸⁶ Fagan, P. J.; Calabrese, J. C.; Malone, B. *Science* **1991**, 252, 2252.



CAPÍTOL 2

QUÍMICA COMPUTACIONAL PER FUL·LERENS

En aquest segon capítol presentem de forma molt genèrica una perspectiva de la química computacional i els seus aspectes teòrics basats en la química quàntica. Cal tenir en compte que farem èmfasi en aquelles teories més involucrades en la química de ful·lerens. Aclarim també que la formulació matemàtica usada no pretén la completa ni el rigor més estricte. Per aquest altre objectiu hi ha disponible una nombrosa bibliografia. Així només discutim els aspectes més rellevants de cada una de les teories necessaris per l'entesa dels resultats dels capítols centrals de resultats (capítols 4-7). Després de presentar la química computacional i teòrica a la introducció (apartat 2.1), en el següent apartat (2.2) ens centrem en els principals mètodes semiempírics de baix cost computacional que han estat usats àmpliament en els inicis de la química de ful·lerens. En l'apartat 2.3 descrivim de forma molt elemental la formulació i els principis de la coneguda i bàsica aproximació Hartree-Fock (HF). Ja en l'apartat 2.4 repassem els trets més importants de l'altre teoria ab initio: la teoria del funcional de la densitat (DFT). En l'apartat 2.5 descrivim els detalls computacionals dels càlculs presentats a la tesi. Ens centrem en la descripció dels funcionals i les funcions de bases. Finalment en l'apartat 2.6 presentem un compendi de les eines teòriques i computacionals més emprades en el treball d'investigació per a l'anàlisi i interpretació de les dades obtingudes.

2.1 INTRODUCCIÓ	33
2.2 MÈTODES SEMIEMPÍRICS	35
2.3 APROXIMACIÓ HARTREE-FOCK (HF)	36
2.4 TEORIA DEL FUNCIONAL DE LA DENSITAT (DFT)	39
2.5 DETALLS COMPUTACIONALS	43
2.5.1 <i>Funcionals de la densitat</i>	43
2.5.2 <i>Funcions de base</i>	44
2.6 EINES PER A L'ANÀLISI	45
2.6.1 <i>Descomposició de l'energia d'enllaç (BE)</i>	46
2.6.2 <i>Càrregues atòmiques</i>	47
2.6.3 <i>Mapes de deformació de la densitat electrònica (EDDM)</i>	47
2.6.4 <i>Àtoms a les molècules (AIM)</i>	48
2.6.5 <i>Anàlisi multivariant de dades</i>	48
REFERÈNCIES I NOTES	50

2.1 INTRODUCCIÓ

La química computacional és una branca de la ciència computacional. En general, la ciència computacional usa tota la informació coneguda sobre un problema i la incorpora en un model matemàtic basat en alguna teoria. La ciència computacional investiga metodologies sobre la millor resolució del model matemàtic plantejat per la teoria. El model matemàtic donarà informació extra la qual ajudarà a entendre el problema, a fer hipòtesis i a fer prediccions. Avui dia, la ciència computacional està àmpliament estesa en camps com: la química, la física, l'enginyeria i la meteorologia. En concret, la química computacional és capaç de generar informació valuosíssima com ara: estructures geomètriques i propietats moleculars tant físiques com químiques.

La química computacional ha usat diverses teories, cadascuna d'elles amb un grau variat de sofisticació, en la recerca de l'estructura electrònica dels ful·lerens i els seus derivats. Alguns d'aquests mètodes necessiten càlculs complexos i feixucs que només poden ser portats a terme per programes comercials com ara el GAUSSIAN¹, el TURBOMOLE², l'ADF^{3,4} i l'AIMPRO⁵. Altres però, com per exemple els semiempírics, no requereixen ni tant sols d'una calculadora. Des del punt de vista de l'investigador el compromís entre el cost computacional i la precisió de les dades obtingudes és la consideració més important per determinar quin mètode/teoria hauria de ser usada. Per aquesta raó, és molt important conèixer les limitacions de cada aproximació teòrica abans de llençar-se a calcular amb certa confiança.

En la química computacional tenim involucrades tres tipus de metodologies amb característiques força específiques. (1) Els mètodes *ab initio*, definits com a un conjunt de mètodes en el qual l'estructura molecular pot ser calculada usant no res més que la famosa equació Schrödinger, les constants fonamentals i les dades dels àtoms. (2) Els mètodes semiempírics usen, en canvi, aproximacions al model matemàtic plantejat anteriorment a partir de dades experimentals. (3) Finalment el tercer grup són els englobats dins la mecànica molecular, la qual usa la física clàssica per explicar i interpretar el comportament dels àtoms i les molècules en contraposició als mètodes *ab initio* i els semiempírics que són basats en la teoria de la mecànica quàntica.

En aquesta introducció seran abordats només els mètodes basats en la mecànica quàntica per ser els relacionats amb la metodologia emprada en el present treball d'investigació. Cal dir, però, que els mètodes basats en la mecànica molecular han estat utilitzats satisfactòriament sobretot en els primers anys de la descoberta dels ful·lerens perquè permetien abordar problemes que per la mecànica quàntica eren impensables en aquell temps. Cal citar per exemple els mètodes QCFF⁶, MMP2⁷ i MM3⁸.

La mecànica quàntica es basa en trobar ja sigui *ab initio* o bé semiempíricament les solucions a l'equació de valors i vectors propis d'Schrödinger (equació 2.1), que per un sistema compost per N electrons i M nuclis pren la forma:

$$(2.1) \quad H\Psi = E\Psi$$

$$(2.2) \quad H = -\frac{1}{2} \sum_{I=1}^M m_I^{-1} \nabla_I^2 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J=1}^M Z_I Z_J |R_I - R_J|^{-1} - \sum_{I=1}^M \sum_{i=1}^N Z_I |R_I - r_i|^{-1} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^N |r_i - r_j|^{-1}$$

on H és l'operador hamiltonià independent del temps, Ψ la funció d'ona del sistema, E l'energia del sistema i els cinc termes de l'equació 2.2 descriuen, respectivament, l'energia cinètica dels nuclis, l'energia cinètica dels electrons, la repulsió entre els nuclis, l'atracció entre els electrons i els nuclis i finalment la repulsió electró-electró. L'equació 2.2 està escrita en unitats atòmiques. m_I , Z_I i R_I són, respectivament, la massa, el número atòmic i la posició instantània del nucli I ; mentre r_i denota la posició instantània de l'electro i . Tot i que la solució de l'equació 2.1 només és possible per sistemes monoelèctronics com l'hidrogen, la comunitat científica no ha esmerçat esforços per trobar solucions també pels sistemes polielèctronics (encara que aproximades). El primer pas de totes les teories és l'aproximació de Born-Oppenheimer de separació del moviment nuclear i electrònic que aporta una simplificació més que acceptable.⁹ Aquesta primera aproximació permet només centrar-nos en la resolució d'un problema únicament electrònic: $H_e \Psi_e = E_e \Psi_e$, on H_e és l'hamiltonià electrònic per una disposició determinada dels nuclis, Ψ_e és la funció d'ona únicament electrònica i E_e l'energia únicament electrònica.

Els mètodes *ab initio* han necessitat per una banda la incorporació de noves metodologies i per altra la millora de la capacitat de càlcul de les màquines per lliurar millors solucions per molècules cada com més grans. Per altra banda els mètodes semiempírics no han abordat directament les costoses integrals que es desprenen de la resolució de l'equació 2.1 ja que aquestes han estat negligides o bé substituïdes per dades experimentals permetent càlculs a menor cost computacional i de major envergadura.

Trobem magnífics textos introductoris a la química computacional i les seves bases mecanoquàntiques en els compendis de *Química teórica y computacional* dels cursos de doctorat espanyol de la matèria,¹⁰ de l'*European Summerschool in Quantum Chemistry*¹¹ i els llibre d'en Levine¹² i en Szabo.¹³

2.2 MÈTODES SEMIEMPÍRICS

La mecànica quàntica semiempírica permet en un principi l'avaluació de les mateixes propietats que els mètodes *ab initio*: estructures, energies, estats electrònics, distribucions de càrrega, distribucions d'spín, etc. Un d'aquest primers mètodes fou el formalisme dels orbitals moleculars de Hückel (*Hückel molecular orbitals*, HMO)¹⁴ en el qual només els electrons π dels carbonis insaturats són tinguts en compte. Evidentment, estem parlant d'un model altament simplificat on l'estructura d'enllaços σ ja és coneguda. Aquest mètode permeté els primers passos en l'entesa de l'estructura electrònica dels ful·lerens tal i com hem vist en el capítol anterior. L'operador Hamiltonià, en aquest cas, és compost de la matriu de Hückel donada per:

$$(2.3) \quad H = \beta A + \alpha I$$

on α i β són paràmetres empírics que corresponen a les integrals de coulomb i de ressonància, respectivament, però que mai són avaluades. A és la matriu de connectivitats que val 0 excepte per dos àtoms units a través d'un enllaç que val 1. L'energia electrònica total π i els ordres d'enllaç π són fàcilment calculats a partir de tots els orbitals ocupats. Tot i la crueta d'aquesta primera teoria, ja permeté avaluar l'aromaticitat dels ful·lerens mitjançant mesures de l'energia de ressonància de Dewar (*Dewar resonance energy*,

DRE)¹⁵ o l'energia de ressonància topològica (*topological resonance energy*, TRE)¹⁶. Una millora significativa del mètode HMO fou la introducció de la dependència de les integrals de ressonància β respecte a les distàncies d'enllaç i la corbatura dels ful·lerens. En aquest nou mètode, anomenat variable β -HMO,¹⁷ els elements fora de la diagonal de la matriu de Hückel són donats per:

$$(2.4) \quad H_{IJ} = \beta_{IJ} A_{IJ}$$

on el paràmetre β_{IJ} recull aquesta dependència. Finalment la millora i generalització final s'aconsegueix per la teoria de Hückel estesa (*extended Hückel theory*, EHT)¹⁸ en la qual la matriu hamiltoniana utilitza la informació de tots els electrons de valència.

L'AM1,¹⁹ MNDO²⁰ i PM3²¹ són altres mètodes semiempírics que són capaços de reproduir una àmplia varietat de propietats moleculars electròniques i geomètriques per un gran nombre de derivats ful·lerènics. Les dades provinents dels mètodes semiempírics donen una bona entesa amb les dades experimentals en la majoria de casos. Però clar, aquests mètodes necessiten informació prèvia contrastada i adaptada a les molècules en estudi abans d'iniciar qualsevol càlcul.

2.3 APROXIMACIÓ HARTREE-FOCK (HF)

La teoria Hartree-Fock (HF) i també la teoria del camp autoconsistent (*self-consistent field*, SCF) són fonamentals per entendre tota la teoria de l'estructura electrònica de les molècules. El HF es basa en la teoria dels orbitals moleculars la qual postula que el moviment de cada electró pot ser descrit per una simple funció (orbital) d'una partícula que no depèn explícitament dels moviments instantanis dels altres electrons. Aquests orbitals només tenen significat matemàtic i, per tant, són només una aproximació a la realitat (excepte per sistemes monoelèctrics). Així, l'aproximació HF sovint proporciona un bon punt d'inici per mètodes teòrics més elaborats com la interacció de configuracions o la teoria del funcional de la densitat (DFT).

El punt de partença és escriure la funció d'ona com a producte de funcions d'ona monoelèctriques *spin-orbital*, χ_i :

$$(2.5) \quad \Psi_e(1, \dots, N) = \chi_{1,\alpha}(1) \chi_{1,\beta}(2) \dots \chi_{N,\beta}(N)$$

Aquesta és la funció d'ona electrònica d'una molècula de capa tancada d' N electrons en la qual l'electró 1 ocupa l'orbital molecular χ_1 amb *spin* α , l'electró 2 ocupa l'orbital molecular χ_1 amb *spin* β , i així endavant. Tanmateix, la funció d'ona ha de complir el principi d'antisimetria de Pauli i, en conseqüència, ha de canviar el signe en la permuta de qualsevol parell d'electrons. Per assolir-ho la funció d'ona s'escriu en forma d'un determinant, el determinat d'Slater, que conté la suma de totes les possibles permutacions:

$$(2.6) \quad \Psi_e = |\chi_1 \chi_2 \dots \chi_N\rangle$$

D'acord amb el principi variacional els millors *spin-orbitals* són aquells que minimitzen l'energia electrònica:

$$(2.7) \quad E_e = \langle \Psi_e | H_e | \Psi_e \rangle \geq E_o$$

Podem variar sistemàticament els *spin-orbitals* χ_i fins que l'energia E_e arribi al mínim, E_o . L'equació pel millor *spin-orbital* s'obté de l'equació Hartree-Fock:

$$(2.8) \quad f_i \chi_i = \varepsilon_i \chi_i$$

on f_i és l'hamiltonià monoelectrònic, o també dit operador de Fock, que inclou l'energia cinètica electrònica, l'energia potencial d'un electró atret pels nuclis i la repulsió d'aquest electró i amb cadascun de la resta d'electrons. L'operador de Fock es desglossa de la següent manera:

$$(2.9) \quad f_i = h_i + \sum_b 2J_{b,i} - K_{b,i}$$

h , J_b i K_b són els hamiltonians de *core*, de Coulomb i d'intercanvi, respectivament. La segona part de (2.9) és el terme d'interacció electrònica de l'operador de Fock i sense ell seria simplement el sumatori d'equacions

monoelectròniques d'Schrödinger. J_b té una fàcil interpretació relacionada amb la repulsió coulòmbica que sent l'electró i en la presència de la resta d'electrons, mentre el terme d'intercanvi, K_b , és un terme atractiu de no fàcil interpretació física degut a la seva relació amb la natura antisimètrica de la funció d'ona determinantal. Aquests dos termes són els que aporten més complicació en la resolució de l'equació d'Schrödinger polieletrònica i seran sempre el cavall de batalla en totes les metodologies. Els mètodes semiempírics o bé els negligeixen o bé usen paràmetres enloc seu. Així, aquestes dues expressions (J_b i K_b) han estat cabdals en l'evolució de la química computacional.

El mètode HF comença amb un conjunt aproximat d'orbitals per tots els electrons del sistema. S'escull un electró i es calcula el potencial en el que mou simplement congelant la distribució de la resta d' $N-1$ electrons. Usant aquest potencial vingut de la distribució mitjana es resol l'equació d'Schrödinger la qual donarà un nou orbital. Aquest procediment es repeteix per tota la resta d'electrons del sistema usant els electrons en els orbitals congelats com a originadors del potencial. Al final d'un cicle, hi ha un nou conjunt d'orbitals. El procés es repeteix fins que dos conjunts consecutius no presentin variació, que serà quan l'energia del sistema també sigui mínima. Per això, l'aproximació HF es coneix també com a mètode del camp autoconsistent (SCF).

Roothaan introduí l'ús d'un conjunt complet de funcions de base per descriure els orbitals i poder resoldre les complicades equacions diferencials que apareixien en l'aproximació HF. Així, a partir de llavors els orbitals de Hartree-Fock (χ_i) eren construïts a partir de combinacions lineals d'aquestes funcions de base. N'hi ha de diversos tipus. Un conjunt complet de funcions de base són les tipus Slater (*Slater type orbital*, STOs) definides com: $\chi^{\text{STO}} = Nx^l y^m z^n e^{-\zeta r}$ mentre que l'altre tipus són les tipus Gaussian (*Gaussian type orbital*, GTOs): $\chi^{\text{GTO}} = Nx^l y^m z^n e^{-\zeta r^2}$. x , y i z descriuen la part angular de l'orbital i el factor ζ afecta la funció radial i fixa com de comprimit és l'orbital. Com es pot veure l'única diferència entre ambdós tipus és en la dependència respecte d' r del terme exponencial. Això té grans implicacions metodològiques. Mentre les GTOs possibiliten un càlcul eficient de les integrals moleculars multicèntriques mitjançant procediments analítics, les STOs només ho permeten per procediments numèrics. No obstant, aquest avantatge és contrarrestat pel fet que són necessàries tres GTOs per

aconseguir la mateixa precisió que una STO. Això és degut a que les STOs reproduïxen més fidelment el comportament electrònic al voltant del nucli. Les funcions de base són també classificades segons la seva qualitat. Això depèn del nombre de funcions que descriuen cada orbital atòmic. En general quantes més funcions són afegides per descriure les particularitats de cada orbital més bones són les bases i més costós també és el càlcul.

2.4 TEORIA DEL FUNCIONAL DE LA DENSITAT (DFT)

La teoria del funcional de la densitat (DFT) es diferencia molt bé dels mètodes clàssics, com ara el mètode Hartree-Fock, per un enfocament diferent a l'hora de resoldre l'equació d'Schrödinger i també des d'un punt de vista tècnic per un menor cost computacional. La DFT es basa en el fet que l'estat fonamental d'una molècula es determina únicament per la corresponent densitat electrònica.

Hohenberg i Kohn establiren les bases de la teoria DFT²² els anys 60. Formularen que l'hamiltonià electrònic per N electrons i M nuclis era:

$$(2.10) \quad H = T + V + W$$

on T és l'energia cinètica electrònica, W l'energia d'interacció electró-electró i V és el potencial d'interacció nucli-electró definit per l'equació 2.11:

$$(2.11) \quad V = \sum_{i=1}^N v(r_i) \quad \text{on} \quad v(r_i) = - \sum_{I=1}^M Z_I r_{iI}^{-1}$$

on $v(r_i)$ és el potencial sobre l'electró i degut a tots els nuclis I de càrrega Z_I . V és funció de tots els electrons i per tant pot expressar-se en funció de la densitat electrònica, ρ :

$$(2.12) \quad V[\rho] = \int \rho(r)v(r)dr$$

El primer teorema de Hohenberg i Kohn estableix que l'energia del estat fonamental no degenerat d'un sistema d' N electrons es troba totalment

determinat per la seva densitat electrònica. Així, establim una relació directe entre la densitat electrònica i l'energia, i en conseqüència, amb les propietats del sistema. No tant sols això, a més a més, el valor propi de cada operador de l'equació (2.10) serà també un funcional únic de la densitat. Així intentarem escriure T i W també en funció de la densitat. Així doncs arribem a la separació final que es fa en la DFT:

$$(2.13) \quad E[\rho] = T[\rho] + V[\rho] + W[\rho]$$

El segon teorema de Hohenberg i Kohn estableix que l'energia del sistema ($E[\rho]$) adquireix un valor mínim (E_0) per la densitat exacte del sistema (ρ_0). Així doncs, en la DFT també es compleix, a igual que en els mètodes formulats a partir de la funció d'ona, el principi variacional.

$$(2.14) \quad E_0[\rho_0] \leq E[\rho]$$

D'aquí arribem a l'equació fonamental d'aquesta teoria:

$$(2.15) \quad \mu = \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho}$$

on μ representa la minimització de l'energia $E[\rho]$ respecte la densitat electrònica, ρ .

De l'equació (2.13) només $V[\rho]$ té funcional conegut. Tant el terme $T[\rho]$ com el $W[\rho]$ han de ser desgranats per tal de trobar formes conegudes als seus funcionals. Tenint en compte que l'energia d'interacció electró-electró, $W[\rho]$, es pot dividir en l'energia de repulsió clàssica de Coulomb, $W_{CLA}[\rho]$, que ve donada per l'expressió:

$$(2.16) \quad W_{CLA}[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2$$

i una part que conté totes les parts no clàssiques de l'interacció, W_{NCLA} , tenim que:

$$(2.17) \quad E[\rho] = T[\rho] + V[\rho] + W_{CLA}[\rho] + W_{NCLA}[\rho]$$

El funcional $W_{NCLA}[\rho]$ tampoc és conegut.

L'altre problema és la desconeixença del funcional de l'energia cinètica, $T[\rho]$. Aquest es resolgué separant-lo en dues parts: una part cinètica deguda a un sistema de referència amb electrons no interaccionants $T_S[\rho]$ i una part de correlació, $T_C[\rho]$. Així doncs, $T[\rho] = T_S[\rho] + T_C[\rho]$. On $T_S[\rho]$ té fàcil solució mentre $T_C[\rho]$ resta desconegut. La nova separació de l'energia és:

$$(2.18) \quad E[\rho] = T_S[\rho] + T_C[\rho] + V[\rho] + W_{CLA}[\rho] + W_{NCLA}[\rho]$$

On tots els termes són coneguts excepte $T_C[\rho]$ i $W_{NCLA}[\rho]$, que de fet, inclouen tota la correlació i l'intercanvi electrònic. La suma dels dos termes desconeguts s'anomena $W_{XC}[\rho]$, ($W_{XC}[\rho] = T_C[\rho] + W_{NCLA}[\rho]$). El terme $W_{XC}[\rho]$, com en el mètode HF, serà el més costós de calcular i cavall de batalla de tota la metodologia DFT.

Inicialment els mètodes buscaven fórmules explícites pels funcionals, però Kohn i Sham²³ proposaren un mètode autoconsistent d'orbitals monoelèctronics molt semblant al SCF del HF. Aquest considera un sistema de referència de N electrons sense interaccionar.

$$(2.19) \quad f_s^{KS} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + v_s(r_i)$$

on f_s^{KS} és l'operador de Kohn-Sham i el potencial $v_s(r_i)$ s'agafa com el potencial efectiu de Kohn-Sham $v_{\text{eff}}(r_i)$ que fa possible que el sistema de referència de partícules independents doni una densitat electrònica idèntica a la del sistema real. Així podem reproduir la densitat electrònica exacte resolent el sistema de N equacions monoelèctriques. Finalment arribem a les equacions de Kohn-Sham, totalment anàlogues a les equacions de Fock en el HF:

$$(2.20) \quad f_s^{KS} \phi_j = \epsilon_j \phi_j$$

on φ_j són els orbitals de Kohn-Sham normalitzats que s'expressen com una combinació lineal de les funcions monoatòmiques, χ_u , equació 2.21a. Aquests orbitals φ_j estan profundament relacionats amb la densitat electrònica a través de l'equació 2.21b.

$$(2.21a) \quad \varphi_j = \sum_u c_{uj} \chi_u \quad ; \quad (2.21b) \quad \rho(r) = \sum_j |\varphi_j(r)|^2$$

Arribats en aquest punt, el mètode seria exacte si coneguéssim el funcional de correlació i intercanvi, W_{XC} . Lamentablement no el coneixem i estem obligats a realitzar aproximacions. N' existeixen dues:

*Aproximació de la densitat local (local density approximation, LDA).*²⁴ Aquí suposem que tenim un gas uniforme d'electrons. Això fa que puguem dividir l'energia de correlació i d'intercanvi en dos termes separats. L'energia d'intercanvi W_X s'escriu en funció de la densitat mitjançant el mètode X_α i l'energia de correlació, W_C , es calcula segons la parametrització de Vosko-Wilk-Nusair (VWN)²⁵ (equació 2.22). S'observa, no obstant, que aquesta aproximació té certa tendència a sobreestimar les energies d'enllaç.

$$(2.22) \quad W_{XC} = W_C + W_X \text{ on } W_C \text{ (mètode } X_\alpha) \text{ i } W_X \text{ (parametrització VWN)}$$

Aproximació de gradients generalitzats (generalised gradients approximation, GGA). Aquí considerem les fluctuacions locals de la densitat. Així W_{XC} és funció de la ρ i del gradient de la densitat. Normalment aquests mètodes parteixen del funcional d'intercanvi i correlació del LDA, al qual se li afegeixen termes de correcció de gradient GGA. Un exemple d'aquest funcional és el de Becke²⁶ que inclou la correcció en l'energia d'intercanvi, W_X , mentre el funcional de Perdew²⁷ corregeix l'energia de correlació, W_C .

Dins la DFT també hi ha un tercer tipus de funcionals anomenats híbrids que incorporen correccions a la correlació i a l'intercanvi. Per exemple el de Lee-Yang-Parr (LYP)²⁸ per la correlació, que combinat amb el mètode dels tres paràmetres d'en Becke²⁹ porta al popular funcional

d'intercanvi-correlació, B3LYP. Aquestos s'introdueixen amb l'objectiu d'incloure l'energia d'intercanvi exacte vinguda del mètode HF.

El gran coll d'ampolla del HF és la introducció de la correlació electrònica de forma assequible. La DFT representa una alternativa a la introducció dels efectes de la correlació electrònica en la resolució de l'equació d'Schrödinger electrònica. Així doncs, no és d'estranyar que en els últims anys l'aplicació dels mètodes basats en la DFT s'hagin popularitzat moltíssim entre els químics computacionals. Aquests permeten l'estudi de sistemes de talla mitjana i gran a un cost computacional acceptable, que d'altre manera serien inabordables. A més a més, s'ha comprovat que la precisió en la predicció de geometries és bona i comparable als mètodes post HF molt més costosos. En resum, pels grans sistemes ful·lerènics que inclouen metalls, la DFT representa una metodologia adequada i òptima per assolir bona precisió en els càlculs i a la vegada que amb un cost computacional més que acceptable.

2.5 DETALLS COMPUTACIONALS

2.5.1 Funcionals de la densitat

Per tal d'assolir una consistència general en tot el treball s'ha mantingut no tant sols la mateixa metodologia sinó també la mateixa precisió computacional i així fer comparables els resultats. En alguns casos però s'han hagut d'introduir petits canvis en la metodologia forçats per la necessària millora dels resultats.

Els càlculs DFT presentats han sigut portats a terme amb el paquet de programes ADF (*Amsterdam density function*, versions 2000 i 2004). Entre la varietat de funcionals, s'ha escollit per la seva provada reputació l'aproximació de la densitat local LDA amb correccions GGA. L'energia d'intercanvi es calcula mitjançant l'aproximació a un gas uniforme d'electrons (mètode $X_{\alpha}=3/4$)³⁰ i l'energia de correlació ve donada per la parametrització d'en Vosko-Wilk-Nusair (VWN). També hem inclòs correccions de gradient (GGA) als funcionals d'intercanvi i de correlació: el funcional Becke pel primer cas i el funcional Perdew pel segon.

Taula 2.1 Versió de l'ADF emprada i formalisme aplicat en les correccions relativistes en cadascun dels capítols

Capítol	Versió ADF	Formalisme de les correccions relativistes
4 ^a	2000.02	<i>Pauli</i>
5	2000.02	<i>ZORA</i>
6	2004.01	<i>ZORA</i>

^a Llevat de l'apartat 4.7 que s'ha usat ADF2004.01

Degut a l'ús de metalls de transició com ara Sc, La, Y, Pt, Ir i Os s'han tingut en compte els efectes relativistes en els nostres càlculs. L'ADF dóna la possibilitat d'usar dos formalismes alhora d'incloure correccions relativistes: el *Pauli*³¹ i el *ZORA*³². El formalisme *Pauli* representa un primer pas per la inclusió dels efectes relativistes, de fet, s'anomena com a quasirelativista. En canvi, el formalisme *ZORA* es basa en correccions de primer ordre sobre l'hamiltonià, el qual es resol de forma relativista amb la necessitat d'unes funcions de base específiques per aquesta metodologia. El formalisme *ZORA* es especialment útil en el cas d'àtoms pesats.

El capítol 4 està basat en càlculs DFT de l'ADF2000.02 excepte l'apartat 4.7 que es realitzà en ADF2004.01. Usem correccions relativistes *Pauli*. El capítol 5 es continua usant l'ADF2000.02 però ara millorem les correccions relativistes usant el formalisme *ZORA* per una bona descripció dels àtoms pesats com ara el platí, l'iridi i l'osmi. Els resultats del capítol 6 foren obtinguts ja amb l'última versió de l'ADF, l'ADF2004.01, amb correccions relativistes també *ZORA* (Taula 2.1).

2.5.2 Funcions de base

Una manera de simplificar els càlculs quan tenim involucrats àtoms pesats és descartar alguns electrons de cada àtom i calcular-los prèviament. Descartem els més interns i inerts, anomenats electrons de *core*. Aquests poden ser considerats congelats ja que són tractats mitjançant potencials de *core* efectius. L'energia d'aquests electrons es calcula com un pas previ del procediment de càlcul. En el procediment de resolució de la densitat electrònica total aquests electrons no participen ni molt menys en l'enllaç en l'extensió en que ho fan els electrons de valència. Les correccions relativistes també són aplicades als electrons de *core* a través del potencials de *core* corregits. Aquests potencials són generats pel programa auxiliar

Taula 2.2 Llista completa dels elements que apareixen en els càlculs dels capítols 4-6 amb els seus respectius electrons de *core*. Tots els electrons de valència són descrits per conjunts de base STO de qualitat triple- ζ + polarització (TZP) ^a

<i>Element</i>	<i>Electrons de core</i>	<i>Element</i>	<i>Electrons de core</i>
<i>H</i> ^b	--	<i>Y, Pd</i>	1s-3spd
<i>C, ^bN, O, F</i> ^b	1s	<i>La</i>	1s-4spd
<i>P, Sc, Ti, Ni</i>	1s-2sp	<i>Pt, Ir, Os</i>	1s-4spdf

^a Llevat dels casos que s'indica. ^b Doble- ζ + polarització (DZP) en l'apartat 4.8 així com en alguns casos del capítol 6.

DIRAC^{3,4} inclòs en el paquet ADF. Tots els electrons inclosos en el *core* són descrits per un simple STO. A la Taula 2.2 tenim llistats els electrons tractats com a capes *core* congelades per tots els àtoms del treball.

L'elecció de les funcions de base utilitzades en aquest treball radica en el bon balanç entre precisió i cost computacional. Ja havíem comentat que n'hi havia de dos tipus: les STO i les GTO. En aquest treball hem usat conjunts de base STO de qualitat triple- ζ + polarització (TZP) per descriure els orbitals de valència de tots els àtoms.³³ Aquesta nomenclatura indica que s'usen tres orbitals STO per descriure cada orbital de valència. La polarització indica que les nostres funcions de base inclouen STOs per descriure els primers orbitals buits de cada àtom. Només en dos casos hem usat conjunts de base STO de qualitat menor, doble- ζ + polarització (DZP): pel carboni, fluor i hidrogen de l'apartat 4.8 i per alguns càlculs addicionals del capítol 6 que queden indicats clarament en els textos. En les seccions 4.7 i 4.8 s'estudia la reactivitat exterior de les molècules *endoèdriques* Sc₃N@C_k (*k* = 68, 78, 80). La necessitat d'alleugerir les funcions de base era una obligació ja que en molts casos es sobrepassava el centenar d'àtoms.

2.6 EINES PER A L'ANÀLISI

Presentem tot seguit les eines més emprades per a l'anàlisi i interpretació de les dades computacionals obtingudes. Altres eines són només comentades en el text quan correspongui (per exemple els diagrames d'interacció de fragments).

2.6.1 Descomposició de l'energia d'enllaç (BE)

Al llarg de la tesi s'han realitzat nombrosos anàlisis de la interacció dels metalls amb els lligands per tal de caracteritzar i diferenciar els tipus d'enllaços metall-ligand que tenim present en els *metal·loful·lerens*. En tots els casos s'ha utilitzat el mètode de l'estat de transició estès (*extended transition state*, ETS) desenvolupat per Ziegler i Rauk,³⁴ que és una continuació de la descomposició de l'energia proposada per en Morokuma.³⁵ Segons aquest mètode, l'energia d'enllaç (*bonding energy*, BE) entre dos fragments A i B pot ser descomposta en tres contribucions:

$$(2.23) \quad BE = \Delta E_{DE} + \Delta E_{ST} + \Delta E_{ORB}$$

ΔE_{DE} és l'energia de preparació dels fragments o també dita de deformació. Representa l'energia necessària per deformar els fragments des de la seva geometria d'equilibri fins a la geometria que presenten en el compost final i també per promocionar, si cal, els electrons des de la configuració fonamental fins a la configuració electrònica present en el compost final. Així és un terme desestabilitzant. El segon terme, ΔE_{ST} , és el terme estèric i representa la interacció entre els fragments deformats amb les densitats electròniques que cada un dels fragments tindria en absència de l'altre fragment. Aquest terme a la vegada sol ser descompost en dos: l'energia de repulsió de Pauli, ΔE_{Pauli} , i la interacció electrostàtica, ΔE_{elstat} , ($\Delta E_{ST} = \Delta E_{Pauli} + \Delta E_{elstat}$). ΔE_{Pauli} representa la repulsió entre els orbitals ocupats d'ambdós fragments, mentre que ΔE_{elstat} comprèn tota la resta de termes electrostàtics entre fragments: interaccions nucli-nucli, nucli-electró i electró-electró. A la distància normal d'enllaç, ΔE_{elstat} està clarament dominat per les interaccions nucli-electró i així és un terme estabilitzant. L'últim terme és la interacció orbital·lica, ΔE_{ORB} , i representa l'estabilització produïda en un sistema quan es permet la relaxació de les densitats electròniques dels fragments. Aquest terme inclou la transferència de càrrega i la polarització que té lloc durant la formació de l'enllaç. ΔE_{ORB} presenta moltes possibilitats d'anàlisi ja que pot ser descomposta segons les espècies irreduïbles de simetria de la molècula. Això, per exemple, ens permet separar entre interaccions σ i π o bé entre orbitals de donació i

retrodonació. Sovint la suma de ΔE_{ST} i ΔE_{ORB} s'anomena ΔE_{INT} , energia d'interacció.

2.6.2 Càrregues atòmiques

Encara que les càrregues atòmiques no són una magnitud observable, els seus valors poden ser de gran utilitat per indicar tendències en les transferències de càrrega entre fragments. No hi ha cap oportunitat experimental per mesurar la càrrega d'un àtom en una molècula. Encara que hi ha una gran quantitat de mètodes per obtenir càrregues atòmiques, l'anàlisi de poblacions de Mulliken³⁶ és el mètode estàndard usat. La càrrega neta d'un àtom es calcula com:

$$(2.24) \quad q_A = Z_A - \Sigma (PS)$$

On Z_A és la càrrega nuclear, P és la matriu densitat electrònica i S és la matriu solapament. Aquesta partició de la càrrega és altament dependent del conjunt de funcions de base escollides entre altres deficiències serioses. Així doncs, el valor absolut de les càrregues atòmiques no té cap sentit i tant sols quan es comparen en les mateixes condicions porten a conclusions fiables. En alguns casos s'han usat per avaluar la transferència entre el fragment metàl·lic i el lligand.

2.6.3 Mapes de deformació de la densitat electrònica (EDDM)

Aquesta eina està força relacionada amb el punt anterior. Es tracta també d'una eina computacional de caràcter qualitatiu que ha estat usada en el capítol 4. Obtenir mapes de deformació de la densitat electrònica (*electron density deformation map*, EDDM)³⁷ permet visualitzar fàcilment quin ha estat el moviment electrònic en un pla de la molècula. El fonament dels EDDM rau en les transferències electròniques i la polarització ocorregudes un cop dos fragments es deixen interaccionar. La densitat deformada es calcula a partir de la resta entre la densitat final del nostre complex ρ_{comp} i la densitat de cada un dels dos fragments lliure ρ_1 i ρ_2 :

$$(2.25) \quad \Delta\rho = \rho_{comp} - [\rho_1 + \rho_2]$$

Així un mapa d'aquesta magnitud en cada punt de l'espai de la nostra molècula detecta regions d'acumulació o bé de despoblament de càrrega després de la interacció entre ambdós fragments per donar el complex final.

2.6.4 Àtoms a les molècules (AIM)

Un espai de particionament alternatiu al mètode de Mulliken l'ofereix la teoria dels *àtoms a les molècules (atoms in molecules, AIM)*.³⁸ En aquesta aproximació es postula que els àtoms a les molècules són rodejats per superfícies de flux zero en la densitat electrònica. Aquest postulat addicional mecanoquàntic proporciona un formalisme autoconsistent capaç de donar una clara interpretació física de les interaccions entre àtoms o fragments. En particular, les interaccions dominants (com ara enllaços químics o fortes repulsions estèriques) són delimitades dins les molècules per línies d'interacció atractores que passen a través dels punts crítics d'enllaç (*bond critical points, bcp*). En aquests punts crítics d'enllaç, la $\rho(r)$ presenta un màxim local respecte dues direccions ortogonals i un mínim respecte la tercera. Són també anomenats punts crítics d'enllaç (3,-1). Altres tipus d'enllaços són els anomenats punts crítics de caixa i punts crítics d'anell. Gràcies al progressos recents en les tècniques computacionals³⁹ aquests punts crítics poden ser localitzats rutinàriament fins i tot en molècules grans com ara els ful·lerens. En el capítol 5 en presentem una bona aplicació en els *metal·loful·lerenes heteroèdrics* — $C_{56}Pt_2$ i $C_{57}Pt_2$ — amb l'ajuda del programa XAIM.⁴⁰

2.6.5 Anàlisi multivariant de dades

Les dades químiques són normalment multidimensionals. És a dir, un objecte pot ser definit mitjançant diversos descriptors. Aquest tipus de dades són anomenades multivariants. Per exemple, els objectes podrien ser compostos químics i els descriptors propietats moleculars que especifiquen l'estructura química. En anàlisi multivariant de dades, els objectes i els descriptors són representats per la matriu X la qual té n files corresponent als objectes i m columnes corresponent als descriptors de cada objecte. A més a més, cada objecte tindrà una o més propietats que voldran ser

estudiades: activitat biològica, estabilitat relativa, tipologia de l'objecte, etc. Aquestes propietats s'ordenen en la matriu Y . Per tant, la matriu X conté les variables independents (n objectes \times m var. indep.) mentre que la Y conté la variable dependents (n objectes \times 1 var. dep.). L'anàlisi multivariant de dades es pot dividir en dues grans etapes. La primera consisteix en construir un model regressió que relacioni la matriu X amb la Y . Ho anomenem calibratge. Aquest model de regressió dilucidarà l'estructura intrínseca de les dades d' X . És a dir m'informarà sobre quins descriptors (variables independents) són els més importants i com estan relacionats entre ells. La segona etapa usa el model de regressió construït anteriorment per fer prediccions. Donat un objecte definit per una sèrie de descriptors mesurats (variables independents) estaré interessat en calcular o estimar el valor de la propietat dependent desconeguda. Existeixen diferents metodologies per dur a terme un anàlisi multivariant: la regressió lineal multivariant (*multivariate linear regression*, MLR), la regressió per components principals (*principal component regression*, PCR) i la regressió per mínims quadrats parcials (*partial least squares*, PLS). Altres etapes de l'anàlisi multivariant de dades de caràcter més tècnic són el pretractament inicial de les dades i la validació del nostre model. És a dir assegurar-se que el nostre model construït per MLR, PCR o bé PLS predirà bé per dades semblants a les usades en el calibratge. A la bibliografia tenim disponibles nombrosos llibres sobre l'anàlisi multivariant de dades, sovint integrats en llibres de quimiometria.⁴¹ Tot seguit només farem uns petits esbossos conceptuals sobre les principals metodologies.

El model més senzill és la regressió lineal multivariant, MLR. Donada una matriu X de variables independents podem construir un model lineal per modelar el valor de la matriu de la variable dependent Y . El model és: $Y = X b$ on b és una matriu de coeficients que s'ajusten segons la regla dels mínims quadrats. La regressió per components principals, PCR, va una mica més enllà. Inicialment el PCR crea un nou conjunt de variables independents més petit que el conjunt inicial però mantenint tota la informació de la matriu inicial X . És a dir, el PCR transforma un conjunt de variables correlacionades amb un conjunt de noves variables no correlacionades anomenades *components principals*. Cal apreciar que les variables correlacionades aporten informació redundant al model i per tant poder ser simplificades. En l'anàlisi multivariant de dades només la

variabilitat (canvi de valor relatiu de les variables en els objectes i entre els objectes) aporta informació valuosa al model. De fet, aquestes noves variables (*components principals*) són combinacions lineals de les originals. El primer *component principal* (PC1) descriu la màxima variabilitat de les dades d' X mentre que el segon component principal (PC2) recull la màxima variabilitat deixada pel PC1 i així endavant. La matriu X (n objectes i m descriptors) en el PCR es descompon en dues matrius més petites: una de puntuacions (*scores*) T (n objectes i d variables) i una matriu de pesos (*loadings*) P (d objectes i m variables), on $X = T P^T$. L'algoritme usat per portar a terme aquesta descomposició de la matriu X és el NIPALS (*nonlinear iterative partial least squares*). Les puntuacions, de fet, són els valors que prenen les noves variables per cadascun dels objectes mentre que els pesos són les importàncies de cada antiga variable per formar les noves variables. El següent pas en el PCR és agafar la matriu de valors de les noves variables independents (matriu T) i usar el mètode MLR per construir el model de calibratge entre la nova matriu T i la Y ; segons $Y = T b$. Finalment tenim el model construït a partir de la regressió per mínims quadrats parcials (PLS). S'assembla molt al PCR però amb l'avantatge que s'imposa que les noves variables independents (aquí anomenades *variables latents*) expliquin la màxima variabilitat de la matriu de variables dependents Y . L'algoritme per calcular el PLS és el SIMPLS. D'aquesta manera el PLS és el mètode idoni per fer prediccions. Una aplicació del PLS es presenta en el Capítol 5. Predirem l'estabilitat relativa dels regioisòmers del heteroful·lerè $C_{81}Pt_2$ a partir d'informació geomètrica dels regioisòmers del heteroful·lerè $C_{57}Pt_2$.

REFERÈNCIES I NOTES

- ¹ Gaussian 03, Revision A.1, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.;

- Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C. and Pople, J. A. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **2003**.
- ² Ahlrichs, R.; Bär, M.; Häser, M.; Horn, H.; Kölmel *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165.
- ³ (a) ADF 2000.02. Department of Theoretical Chemistry. Vrije Universiteit. Amsterdam. Hwww.scm.comH. (b) Baerends, E. J.; Ellis, D. E. ; Ros, P. *Chem. Phys.* **1973**, *2*, 41. (c) Versluis, L.; Ziegler, T. *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 322. (d) te Velde, G. ; Baerends, E. J. *J. Comput. Phys.* **1992**, *99*, 84. (e) Guerra, C. F.; Snijders, J. G.; te Velde, G.; Baerends, E. J. *Theor. Chem. Acc.* **1998**, *99*, 391.
- ⁴ ADF2004.01, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, Hwww.scm.comH; te Velde, G.; Bickelhaupt, F. M.; Gisbergen, S. J. A. van; Fonseca Guerra, C.; Baerends, E. J.; Snijders, J. G.; Ziegler, T. 'Chemistry with ADF', *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 931; Fonseca Guerra, C. ; Snijders, J. G.; te Velde, G.; Baerends, E. J. *Theor. Chem. Acc.* **1998**, *99*, 391.
- ⁵ Jones, R.; Briddon, P. R. *Semicond. Semimet.* **1998**, *51A*, 287.
- ⁶ Warshel, A.; Karplus, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 5612.
- ⁷ Kao, J.; Alligner, N. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 975.
- ⁸ (a) Alligner, N. L.; Yuh, Y. H. ; Lii, J. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8553. (b) Lii, J. H.; Alligner, N. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8566. (c) Lii, J. H.; Alligner, N. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8576. (d) Alligner, N. L.; Li, F.; Yan, L. *J. Comp. Chem.* **1990**, *11*, 848.
- ⁹ Born, M.; Oppenheimer, R. *Ann. Physik* **1927**, *84*, 457.
- ¹⁰ Andrés, J.; Bertrán, J. *Química Teórica y Computacional*, Col·lecció "Ciències Experimentals", Universitat Jaume I de Castelló, **2000**.
- ¹¹ Ros, B. O.; Widmark, P. O. *European Summerschool in Quantum Chemistry, Books I, II and III*, Lund University, **2000**.
- ¹² Levine, I. N. *Química Cuántica*, Editorial AC, Madrid, 1986.
- ¹³ Szabo, A.; Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry. Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, McGraw-Hill, New Cork, **1989**.
- ¹⁴ (a) Hückel, E. *Z. Physik* **1931**, *70*, 204. (b) Hückel, E. *Z. Physik* **1931**, *72*, 310. (c) Hückel, E. *Z. Physik* **1932**, *76*, 628.
- ¹⁵ Dewar, M. J. S.; de Llano, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 789.
- ¹⁶ Gutman, I.; Milun, M.; Trinajstic, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 1692.
- ¹⁷ Coulson, C. A.; Golčbiewski, A. *Proc. Phys. Soc.* **1961**, *78*, 1310.

-
- ¹⁸ Hoffmann, R. *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 1397.
- ¹⁹ Dewar, M. J. S.; Zoebisch, E. G.; Haly, E. F.; Stewart, J. J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3902.
- ²⁰ Dewar, M. J. S.; Thiel, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4907.
- ²¹ (a) Stewart, J. J. P. *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 209. (b) Stewart, J. J. P. *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 221.
- ²² Hohenberg, P. Kohn, W. *Phys. Rev. B* **1964**, *136*, 864.
- ²³ Kohn, W.; Sham, L. *J. Phys. Rev. A* **1965**, *140*, 1133.
- ²⁴ Jones, R. O.; Gunnarsson, O. *Rev. Mod. Phys.* **1989**, *61*, 689.
- ²⁵ Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M. *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200.
- ²⁶ Becke, A. D.; *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 4524. *Phys. Rev. A.* **1988**, *38*, 3098.
- ²⁷ (a) Perdew, J. P. *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822. (b) *Phys. Rev. B* **1986**, *34*, 7406.
- ²⁸ Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B.* **1988**, *37*, 785.
- ²⁹ Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- ³⁰ Slater, J. C. *Quantum Theory of Molecules and Solids* Vol. 4, McGraw-Hill, New York, **1974**.
- ³¹ (a) Snijders, J. G.; Baerends, E. J. *Molecular Physics* **1978**, *36*, 1789. (b) Snijders, J. G.; Baerends, E. J.; Ros, P. *Molecular Physics* **1979**, *38*, 1909. (c) Ziegler, T.; Snijders, J. G.; Baerends, E. J. *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 1271. (d) DeKock, R. L.; et al. *Chem. Phys. Let.* **1984**, *105*, 308. (e) DeKock, R. L.; et al. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 33387. (f) Boerrigter, P. M., *Spectroscopy and bonding of heavy element compounds*, Vrije Universiteit, **1987**, pag. 233. (g) Boerrigter, P. M.; Buijse, M. A.; Snijders; J. G. *Chemical Physics* **1987**, *111*, 47. (h) Boerrigter, P. M.; Baerends, E. J.; Snijders J. G. *Chemical Physics* **1988**, *122*, 357. (i) Ziegler, T.; et al. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 3050. (j) Li, J.; Schreckenbach, G.; Ziegler, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 486.
- ³² (a) van Lenthe, E.; Ehlers, A.E.; Baerends, E. J. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 8943. (b) van Lenthe, E.; Baerends, E.J.; Snijders, J. G. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 4597. (c) van Lenthe, E.; Baerends, E. J.; Snijders, J. G. *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 9783. (d) van Lenthe, E.; Snijders, J.G.; Baerends, E. J. *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 6505. (e) van Lenthe, E.; et al. *J. Quant. Chem.* **1996**, *57*, 281
- ³³ Snijders, J. G.; Baerends, E. J.; Vernooijs, P. *At. Nucl. Data Tables*, **1982**, *26*, 483; Vernooijs, P.; Snijders, J. G.; Baerends, E. J. "Slater type basis functions for the whole periodic system", Internal Report, Free University of Amsterdam, The Netherlands, **1981**.
- ³⁴ (a) T. Ziegler, A. Rauk, *Teor. Chim. Acta* **1977**, *46*, 1. (b) T. Ziegler, A. Rauk, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 1558.
- ³⁵ (a) Morokuma, K. *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 1236. (b) Kitaura, K.; Morokuma, K. *Int. J. Quantum. Chem.* **1976**, *10*, 325.

-
- ³⁶ (a) Mulliken, R. S. *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1833. (b) Mulliken, R. S. *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1841. (c) Mulliken, R. S. *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 2338. (d) Mulliken, R. S. *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 2343.
- ³⁷ (a) Coppens, P.; Stevens, E. D. *Adv. Quantum Chem.* **1977**, *10*, 1. (b) Coppens, P.; Hall, M. B. *Electron distributions and the chemical bond*, Plenum Press, New York, **1982**. (c) Breitenstein, M.; Dannhöf, H.; Meyer, H.; Schweig, A.; Seeger, R.; Seeger, U.; Zittlau, W. *Int. Rev. Phys. Chem.* **1983**, *3*, 335. (d) Bader, R. F. W.; Nguyen-Dang, T. T. *Adv. Quantum Chem.* **1981**, *14*, 63.
- ³⁸ Bader, R. F. W. *Atoms in Molecules. A quantum Theory*, Clarendon Press, Oxford, **1990**.
- ³⁹ Cioslowski, J.; Nanayakkara, A. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *219*, 151.
- ⁴⁰ Xaim was developed by J. C. Ortiz and C. Bo. Universitat Rovira i Virgili. Tarragona. Spain. Xaim is freely available from Hwww.quimica.urv.es/XAIMH.
- ⁴¹ (a) Massart, D. L.; Vandeginste, B. G. M.; Buydens, L. M. C.; de Jong, S.; Lewi, P. J.; Smeyers-Verbeke, J. *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics*; Elsevier Science; Amsterdam, **1998**; Parts A and B. (b) Martens, H.; Naes, T. *Multivariate Calibration*; John Wiley & Sons, Inc; Chichester, **1989**.

CAPÍTOL 3

ABAST I OBJECTIUS DE LA TESI

El treball d'investigació aquí presentat segueix una divisió molt clara: la divisió estructural dels metal·loful·lerens. El capítol 4 pels metal·loful·lerens endoèdrics: $Sc_3N@C_k$ ($k = 68, 78, 80$), el capítol 5 pels metal·loful·lerens heteroèdrics: $C_{59}Pt$, $C_{58}Pt$, $C_{57}Pt_2$, $C_{56}Pt_2$ i el capítol 6 pels metal·loful·lerens exoèdrics: $(\eta^2-C_k)\{M(PH_3)_2\}_n$ ($k = 60, 70, 84$; $M = Pt, Pd, Ni$; $n = 1, 2, 4, 6$). En cadascun dels tres capítols s'ha treballat sobre les estructures més novedoses i novells dels metal·loful·lerens. Els objectius generals han estat fer un pas endavant en l'enteniment tant electrònic com estructural d'aquestes noves molècules. Dins aquest objectiu, no tant sols s'ha buscat la novetat en els continguts sinó també en la forma com s'aconsegueixen. Així l'ús de tècniques quimiomètriques per a l'anàlisi dels resultats en el capítol 5 és el màxim exponent d'aquesta filosofia. Tot seguit passo a descriure els objectius particulars de cadascun dels capítols.

3.1 METAL·LOFUL·LERENES ENDOÈDRICS 56

3.2 METAL·LOFUL·LERENES HETEROÈDRICS 57

3.3 METAL·LOFUL·LERENES EXOÈDRICS 59

3.1 METAL·LOFUL·LERENES ENDOÈDRICS

El treball arrenca a partir de la detecció i caracterització dels últims *metal·loful·lerens endoèdrics* a inicis de l'any 2000: $\text{Sc}_3\text{N}@C_k$ ($k = 68, 78, 80$). El capítol 4 que versa sobre aquests *metal·loful·lerens endoèdrics* de nitrur d'escandi vol ser un estudi teòric global sobre les seves característiques d'enllaç, estructurals, isomèriques, físiques i de reactivitat. Els principals resultats estaran relacionats amb els següents punts:

Caracterització de l'enllaç entre la unitat metàl·lica i la caixa ful·lerènica. Mitjançant la construcció de diagrames d'interacció d'orbitals entre ambdós fragments veurem que la interacció presenta un caràcter fortament iònic. Aquesta primera idea serà reforçada amb la descomposició de l'energia d'enllaç i el càlcul de la transferència electrònica entre ambdós fragments.

Isomerisme en $\text{Sc}_3\text{N}@C_k$ ($k = 68, 78, 80$). Ja que en el complex $\text{Sc}_3\text{N}@C_{80}$ s'havia demostrat experimentalment l'alta mobilitat de l'hoste Sc_3N , ens proposem estudiar l'estabilitat relativa dels diferents isòmers vinguts de la rotació del nitrur d'escandi a l'interior de les caixes de C_{68} , C_{78} i C_{80} .

Propietats físiques. Càlcul dels potencials d'ionització, afinitats electròniques i salts d'energia HOMO-LUMO pels *endoèdres* $\text{Sc}_3\text{N}@C_k$ ($k = 68, 78, 80$). Comparativa amb les caixes lliures de C_{68} , C_{78} i C_{80} així com amb els anàlegs *mono-* i *dimetal·loful·lerens endoèdrics clàssics* $M_n@C_k$.

Altres membres de la família. S'han aconseguit sintetitzar altres *metal·loful·lerens endoèdrics* de la mateixa estructura només variant l'àtom d'escandi: $\text{Sc}_n\text{M}_{3-n}\text{N}@C_k$ ($n = 0-3$; $M = \text{Sc}, \text{La}, \text{Y}$; $k = 68, 78, 80$). L'objectiu principal serà aclarir certes controvèrsies a l'entorn de l'estat d'oxidació d'aquest segon metall, M. També avaluarem l'efecte energètic, electrònic i geomètric del canvi de l'escandi per metalls més voluminosos com La i Y.

*Hi haurà noves caixes capaces d'encapsular l' Sc_3N ? Fins ara només els ful·lerens D_3-C_{68} :**6140**, $D_{3h}-C_{78}$:**5**, I_h-C_{80} :**7** i $D_{5h}-C_{80}$:**6** són capaços d'empresonar l' Sc_3N . Resulta que aquests isòmers no es troben experimentalment de forma lliure ni tampoc són els més estables de la seva estequiometria. Investigarem per què només aquests isòmers i no cap altre isòmer IPR entre el C_{60} i el C_{84} ha sigut capaç de fer-ho.*

Reactivitat exoèdrica. Què ha canviat en la reactivitat dels enllaços C–C exteriors un cop s'ha produït l'encapsulament? En un primer treball volem ser capaços de corroborar i predir els enllaços C–C més reactius front a una cicloadició [4 + 2] de 1,3-butadiè a la superfície carbonada de $Sc_3N@C_k$ ($k = 68, 78, 80$). Ens valdrem de factors ja coneguts com a determinants en la reactivitat *exoèdrica*: la piramidalització dels carbonis, la distància d'enllaç C–C i l'ordre d'enllaç C–C. En un segon treball determinarem l'isòmer més estable de l'estequiometria experimental $Sc_3N@C_{80}F_{52}$. Serà interessant veure els canvis produïts per l'addició de 26 molècules de F_2 damunt la superfície i el seu efecte sobre l'estabilitat de la molècula total. En ambdós casos compararem la reacció en els *endoedres* $Sc_3N@C_k$ ($k = 68, 78, 80$) i les seves respectives caixes lliures C_k ($k = 68, 78, 80$).

3.2 METAL·LOFUL·LERENES HETEROÈDRICS

La recerca en *metal·loful·lerens heteroèdrics* es troba simplement en els seus inicis. Tot just s'han detectat en espectres de masses les espècies $C_{59}Pt$, $C_{58}Pt$, $C_{57}Pt_2$, $C_{56}Pt_2$ i algunes homologues amb pèrdues d'unitats C_2 . Alguns derivats d'Ir també. Se sap que els metalls se situen en l'estructura carbonada pel tipus de reactivitat i ja poca cosa més se'n sap.

Proposta d'enllaç entre el metall Pt i l'estructura carbonada C_{58} . Mitjançant la descomposició detallada de l'energia de substitució en el *clúster* més simètric $C_{2v}-C_{58}Pt$ intentem desengranar el complex enllaç Pt–ful·lerè. Aquest exemple creiem que serà representatiu per la resta d'estequiometries. Ens valdrem també de models més senzills per racionalitzar-lo, com ara el $D_{4h}-C_{24}H_{12}Pt$. Els diagrames d'interacció de

fragments també ens seran útils per localitzar els orbitals metàl·lics dins l'estructura final.

Estabilitat de monoheteroful·lerens. Volem esbrinar els factors energètics, electrònics i geomètrics que afecten l'estabilitat relativa dels compostos C_kM ($k = 58, 59, M = Pt, Ir, Os, Ti$) on pel $C_{58}M$ el metall substitueix dos carbonis i pel $C_{59}M$ només un. Com a factor energètic tindrem la informació provinent de la descomposició de l'energia de substitució. L'estructura electrònica particular de cada compost també aportarà pistes sobre l'estabilitat: salts HOMO-LUMO, transferències de càrrega, etc. I com a factors geomètrics tindrem en compte: el radi de caixa, les distàncies M–C i l'índex d'aromaticitat HOMA.

Habilitat de coordinació de l'etilè. S'ha detectat experimentalment la coordinació del 1,3-butadiè a la superfície dels *metal·loful·lerens heteroèdrics*. Usarem l'etilè com a model. Caracteritzarem mínimament l'enllaç $C_{58}M-C_2H_4$ i n'avaluarem les característiques energètiques i geomètriques.

Estabilitat de diheteroful·lerens. Degut a la existència d'una gran quantitat de regioisòmers possibles per les estructures $C_{57}Pt_2$ i $C_{56}Pt_2$, haurem d'usar noves tècniques d'anàlisi per tal de trobar el regioisòmer més estable de cada estequiometria. A la vegada aquesta recerca ens permetrà trobar quins són els factors que influeixen en l'estabilitat relativa dels mencionats regioisòmers. Els factors estudiats són de dos tipus: topològics (Separació Pt–Pt, nombre d'enllaços C–C, tipus d'enllaç C–C substituït i número d'anells amb metalls) i estructurals (distàncies d'enllaç C–C 6:6, C–C 6:5 i Pt–C així com els valors d'HOMA i els radis de caixa). Per manejar i destriar entre tants factors usarem l'anàlisi multivariant de dades. En concret la tècnica del PLS (*partial least squares*). Aquesta ens permetrà fins i tot fer prediccions d'estabilitat relatives d'altres heteroful·lerens.

Propietats físiques. Calcularem i compararem els potencials d'ionització i les afinitats electròniques del *metal·loful·lerens heteroèdrics* amb les caixes lliures (C_{60}) i amb els seus anàlegs no metàl·lics de nitrogen i bor.

3.3 METAL·LOFUL·LERENES EXOÈDRICS

Els *metal·loful·lerens exoèdrics* ($\eta^2\text{-C}_k$){M(PH₃)₂}_n ($k = 60, 70, 84$; M = Pt, Pd, Ni; $n = 1, 2, 4, 6$), a diferència dels dos grups anteriors, han estat completament determinats estructuralment i nombrosos estudis ja han estat presentats a la comunitat científica descrivint les propietats físiques i químiques. Els objectius en aquesta part són, doncs, més modestos. Refem els càlculs a nivells de computació molt més elevats focalitzant-nos en les relacions entre l'energia i l'estructura. L'addició d'unitats metàl·liques a ful·lerens superiors com ara el C₇₀ i el C₈₄ també centraran la nostra atenció. Finalment un dels objectius força perseguits serà la sistematització de la predicció dels punts exoèdrics més reactius mitjançant l'anàlisi de: la piramidalització dels enllaços C–C, la distància C–C i l'ordre d'enllaç C–C.

Repàs de l'enllaç coordinatiu entre la unitat metàl·lica i el ful·lerè. Per tal d'explicar l'enllaç metàl·lic en l'estructura ($\eta^2\text{-C}_{60}$)Pt(PH₃)₂ el comparem respecte al model més senzill al qual s'assembla: l'enllaç entre un alquè deficient d'electrons, C₂(CN)₄, i la unitat metàl·lica Pt(PH₃)₂. Ambdós enllaços segueixen el model de Dewar-Chat-Duncanson.

Complexos de monoaddició de C₆₀. Dedicarem esforços en trobar metodologies per tal de reduir el cost computacional d'aquest compostos, ja que en les poliaddicions en molts casos es superen el centenar d'àtoms. Alguns autors proposen el modelatge del ful·lerè C₆₀ com a C₂H₄ o bé C₁₄H₈, però, nosaltres investigarem com pot afectar la reducció de les funcions de base en la geometria i l'energia d'enllaç.

Complexos de poliaddició de C₆₀. El principal objectiu serà quantificar els canvis produïts per la poliaddició sobre el C₆₀: canvi en les energies d'enllaç a mesura que unitats metàl·liques es van afegint i canvi en la piramidalització dels carbonis enllaçats.

Complexos de monoaddició de C₇₀ i C₈₄. El C₇₀ i el C₈₄ presenten una diversitat d'enllaços C–C que ens permetrà diferenciar-los i adonar-se'n dels factors importants en la seva reactivitat.

Predicció dels punts més reactius davant les reaccions d'addició.
L'experiència acumulada dels punts anteriors ens permetrà racionalitzar la predicció dels enllaços més reactius davant la reactivitat exoèdrica tenint en compte la seva tipologia, distància C–C, piramidalització i ordre d'enllaç.