



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

**ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΔΟΜΗΣ ΚΑΙ ΤΗΣ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΗΣ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ
ΜΕΤΑΛΛΟ-ΥΠΟΚΑΤΕΣΤΗΜΕΝΩΝ ΑΡΕΝΙΩΝ ΜΕ ΜΕΤΑΛΛΑ ΤΗΣ 11^{ης} ΟΜΑΔΑΣ**

ΓΚΑΡΜΠΟΥΝΗ Ν. ΔΗΜΗΤΡΙΟΥ

M.Sc. ΧΗΜΙΚΟΥ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2017

«Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από το Τμήμα Χημείας της Σχολής Θετικών
Επιστημών, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνώμων του
συγγραφέα Ν. 5343/32, άρθρο 202, παράγραφος 2»

Μέλη Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής:

Επιβλέπων:

Αναπληρωτής Καθηγητής Αθανάσιος Τσίπης

Μέλη:

Καθηγητής Πλακατούρας Ιωάννης

Καθηγητής Χατζηκακού Σωτήρης

Ημερομηνία ορισμού θέματος: 02-11-2012

**Θέμα: «ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΔΟΜΗΣ ΚΑΙ ΤΗΣ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΗΣ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ
ΜΕΤΑΛΛΟ-ΥΠΟΚΑΤΕΣΤΗΜΕΝΩΝ ΑΡΕΝΙΩΝ ΜΕ ΜΕΤΑΛΛΑ ΤΗΣ 11^{ης}
ΟΜΑΔΑΣ»**

ΟΡΙΣΜΟΣ ΕΠΤΑΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ από τη Γ.Σ.Ε.Σ.: 948Α /12-05-2017

1. Αναπληρωτής Καθηγητής Αθανάσιος Τσίπης
2. Καθηγητής Πλακατούρας Ιωάννης
3. Καθηγητής Χατζηκακού Σωτήρης
4. Καθηγητής Καμπανός Θεμιστοκλής
5. Καθηγητής Γαρούφης Αχιλλέας
6. Καθηγήτρια Λουλούδη Μαρία
7. Επίκουρος Καθηγητής Μάνος Εμμανουήλ

Έγκριση Διδακτορικής Διατριβής με βαθμό «Άριστα» στις 15-06.-2017.

Η Πρόεδρος του Τμήματος Χημείας

Η Γραμματέας του Τμήματος

Λέκκα Μαρία - Ελένη, Καθηγήτρια

Ζωή-Βαλεντίνα Βαμβέτσου

*Αφιερωμένο στην σύζυγο μου Μάγδα
και στα παιδιά μου Νικόλα & Βασίλη!*

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

	ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ	1
	ΠΡΟΛΟΓΟΣ	4
	ΠΕΡΙΛΗΨΗ	5
	SUMMARY	7
	ΣΚΟΠΟΣ	8
1.	ΓΕΝΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	9
1.1.	ΕΙΣΑΓΩΓΗ	10
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	12
1.2.	ΕΣΑΓΩΓΗ ΣΤΑ ΜΕΤΑΛΛΑ ΝΟΜΙΣΜΑΤΟΚΟΠΕΙΟΥ (Cu, Ag, Au)	14
1.3.	ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΗ ΚΒΑΝΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ	16
1.4.	ΘΕΩΡΙΑ ΣΥΝΑΡΤΗΣΙΑΚΟΥ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ (Density Functional Theory)	17
1.4.1.	Γενικά για τη Θεωρία του Συναρτησιακού Πυκνότητας (DFT)	17
1.4.2.	Τα συναρτησιακά ως βασικό εργαλείο της DFT	21
	Συναρτησιακά LDA και LSDA	21
	Συναρτησιακά GGA	23
	Συναρτησιακά meta-GGA	25
	Υβριδικά συναρτησιακά	25
	Μακρινής περιοχής διορθωμένα διπλά-υβριδικά συναρτησιακά πυκνότητας	29
1.4.3.	Τα πλέον κοινά συναρτησιακά από το 1964 έως σήμερα	29
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	37
1.5.	ΣΥΝΟΛΑ ΒΑΣΗΣ	42
1.5.1.	Σύνολα ελάχιστης βάσης (Minimal Basis Sets)	44
1.5.2.	Σύνολα βάσης διπλού ζήτα (Double Zeta Basis Sets)	44
1.5.3.	Εκτεταμένα σύνολα βάσης (Extended Basis Sets)	45
1.5.4.	Σύνολα βάσης ανάπτυξης STO με GTO	45
1.5.5.	Σύνολα βάσης διαχωρισμένης στοιβάδας σθένους (Split Valence Basis Set)	45
1.5.6.	Δρώντα Πυρηνικά Δυναμικά (Effective Core Potential)	46
1.5.7.	Σύνολα βάσης συμπυκνωμένων GTO (Contracted Gaussian Basis Set)	47
1.6.	ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΛΗΘΥΣΜΙΑΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ	49
1.6.1.	Πληθυσμιακή ανάλυση φυσικών τροχιακών δεσμού NBO	49
1.6.2.	Ανάλυση διαχωρισμού της ενέργειας (Energy Decomposition Analysis EDA)	50
1.6.3.	Ανάλυση κατάτμησης του φορτίου (Charge Decomposition Analysis, CDA)	51
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	54
1.7.	ΧΡΟΝΟ-ΕΞΑΡΤΩΜΕΝΟΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ DFT (TD-DFT)	55
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	57

1.8.	ΜΕΤΑΛΛΟΑΡΩΜΑΤΙΚΟΤΗΤΑ	58
1.8.1.	Κριτήρια αρωματικότητας	58
	<i>Ενεργειακά κριτήρια αρωματικότητας</i>	59
	<i>Μαγνητικά κριτήρια αρωματικότητας</i>	59
	<i>Κριτήρια αρωματικότητας με βάση τη χημική δραστικότητα</i>	62
	<i>Ηλεκτρονικά κριτήρια αρωματικότητας</i>	62
	BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	65
1.9.	Η DFT ΣΕ ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ CLUSTERS ΚΑΙ ΕΝΩΣΕΙΣ ΤΟΥ Cu, Ag και Au	68
	BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	71
2.	ΠΑΡΑΘΕΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	73
2.1.	ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΣΤΑΔΙΑΚΗΣ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΤΟΥ ΒΕΝΖΟΛΙΚΟΥ	
	ΠΥΡΗΝΑ ΜΕ ΑΤΟΜΑ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΤΟΥ ΝΟΜΙΣΜΑΤΟΚΟΠΕΙΟΥ	74
2.1.1.	ΕΙΣΑΓΩΓΗ	74
2.1.2.	ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΕΣ ΛΕΠΤΟΜΕΡΕΙΕΣ	77
2.1.3.	ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	79
	<i>Δομικές και δεσμικές ιδιότητες υποκατεστημένων βενζολικών δακτυλίων από μέταλλα νομισματοκοπείου</i>	79
	<i>Μαγνητοτροπικές ιδιότητες των ενώσεων του γενικού τύπου $C_6H_{6-n}M_n$ ($M = Cu, Ag, Au, n = 1 - 6$)</i>	97
	<i>Φασματοσκοπικές ιδιότητες των ενώσεων του γενικού τύπου $C_6H_{6-n}M_n$ ($M = Cu, Ag, Au, n = 1 - 6$)</i>	110
	<i>Φάσματα απορρόφησης</i>	110
	<i>Φασματοσκοπία εκπομπής</i>	117
	BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	124
2.2.	ΜΕΛΕΤΗ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΗΜΕΝΩΝ ΒΕΝΖΟΛΙΚΩΝ ΔΑΚΤΥΛΙΩΝ ΑΠΟ ΜΕΤΑΛΛΑ ΝΟΜΙΣΜΑΤΟΚΟΠΕΙΟΥ ΩΣ ΥΛΙΚΑ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ	129
2.2.1.	ΕΙΣΑΓΩΓΗ	129
2.2.2.	ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΑ ΠΡΩΤΟΚΟΛΛΑ	132
	<i>Ικανότητα αποθήκευσης υδρογόνου σε φαινυλο-χαλκό, C_6H_5Cu</i>	132
	<i>Ικανότητα αποθήκευσης υδρογόνου του 1,3,5-$Cu_3C_6H_3$</i>	135
	<i>Λοιπές παράμετροι σταθεροποίησης των νέων συμπλόκων με υδρογόνο</i>	136
	BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	146
2.3.	ΜΕΛΕΤΗ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΤΕΤΡΑΜΕΛΩΝ ΚΑΙ ΠΕΝΤΑΜΕΛΩΝ ΑΝΘΡΑΚΙΚΩΝ ΔΑΚΤΥΛΙΩΝ ΑΠΟ ΜΕΤΑΛΛΑ ΝΟΜΙΣΜΑΤΟΚΟΠΕΙΟΥ ΓΙΑ ΔΥΝΗΤΙΚΗ ΧΡΗΣΗ ΤΟΥΣ ΩΣ ΥΛΙΚΑ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ	150

2.3.1.	ΕΙΣΑΓΩΓΗ	150
3.	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	153
4.	ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ	157

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διατριβή εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Ανόργανης Χημείας του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων κατά το χρονικό διάστημα 2012-2017 υπό την επίβλεψη του αναπληρωτή καθηγητή κ. Αθανάσιου Κ. Τσίπη. Μέλη της τριμελούς επιτροπής ορίστηκαν ο καθηγητής κ. Πλακατούρας Ιωάννης και ο καθηγητής κ. Χατζηκακού Σωτήρης.

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή για την συνεχή επιστημονική καθοδήγηση και στήριξη χωρίς την οποία δε θα ήταν δυνατή η ολοκλήρωση της διατριβής. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή κ. Πλακατούρα Ιωάννη και τον καθηγητή κ. Χατζηκακού Σωτήρη για τις εποικοδομητικές συζητήσεις και τις εύστοχες παρατηρήσεις τους κατά την εκπόνηση της διατριβής.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Ομότιμο Καθηγητή Τσίπη Κωνσταντίνο, καθώς ήταν ο άνθρωπος που με εισήγαγε, καθοδήγησε και εν τέλει με ενέπνευσε κατά τα πρώτα βήματα μου στον κλάδο της Υπολογιστικής Κβαντικής Χημείας.

Τέλος, ευχαριστώ τους γονείς μου και την σύζυγο μου για την ηθική υποστήριξη που μου προσέφεραν σε όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διδακτορικής διατριβής.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα διατριβή μελετήθηκε μια σειρά υποκατεστημένων βενζολικών δακτυλίων με άτομα μετάλων νομισματοκοπείου του γενικού τύπου $C_6H_{6-n}M_n$ ($M = Cu, Ag, Au, n = 1 - 6$), με τη βοήθεια της μεθόδου συναρτησιακού πυκνότητας (Density Functional Theory), που χαρακτηρίζεται με το ακρώνυμο DFT. Συγκεκριμένα μελετήθηκαν διεξοδικά τόσο οι δομικές όσο και οι ενεργειακές, μαγνητοτροπικές και φασματοσκοπικές ιδιότητες των παραπάνω ενώσεων και συγκρίθηκαν με τις αντίστοιχες ιδιότητες του μη υποκαταστημένου αρωματικού βενζολικού δακτυλίου. Σε αντίθεση με τον βενζολικό δακτύλιο, τα μεταλλοποκαταστημένα βενζόλια του τύπου $C_6H_{6-n}M_n$ ($M = Cu, Ag, Au, n = 1 - 6$) παρουσιάζουν αρωματικό χαρακτήρα ακόμα και στην τριπλή διεγερμένη κατάστασή τους. Από τη μελέτη αυτή προέκυψαν πολύ καλές γραμμικές συσχετίσεις του τανυστή zz στο σημείο 1, $NICS_{zz}(1)$, του δείκτη αρωματικότητας NICS (Nucleus Independent Chemical Shift), 1) με το συνολικό αρνητικό φυσικό φορτίο που φέρει ο καρβοκυκλικός δακτύλιος και 2) με το μήκος κύματος (λ) της μετάπτωσης $HOMO \rightarrow LUMO$ στα φάσματα απορρόφησης των ενώσεων $C_6H_{6-n}M_n$. Τα φάσματα εκπομπής των ενώσεων $C_6H_{6-n}M_n$ χαρακτηρίζονται από τις υψηλές τιμές της διαφοράς ενέργειας $\Delta E_{(S_0-T_1)}$ ειδικά στις περιπτώσεις των δι-υποκατεστημένων μέτα- και πάρα- ισομερών. Η μέγιστη τιμή $\Delta E_{(S_0-T_1)}$ που υπολογίστηκε για την ένωση $m-C_6H_4Au_2$ είναι ίση με 67 kcal/mol. Μελετήθηκαν επίσης τα δεσμικά χαρακτηριστικά των μετάλλων Cu, Ag, Au με τους βενζολικούς δακτυλίους για κάθε περίπτωση, με τη βοήθεια διαφόρων υπολογιστικών κβαντοχημικών μεθόδων, όπως είναι η πλυθησμιακή ανάλυση φυσικών τροχιακών δεσμού (Natural Bond Orbital, NBO), η πλυθησμιακή ανάλυση με τη μέθοδο των Ατόμων-Στα-Μόρια (Atoms-In-Molecules, AIM), τη συνάρτηση ηλεκτρονιακού εντοπισμού (Electron Localization Function, ELF), την κλίση ανηγμένης πυκνότητας (Reduced Density Gradient, RDG) και οι συναρτήσεις $Sign(\lambda_2(r))\rho(r)$ για ακόμα μεγαλύτερη ακρίβεια. Η θεωρητική μελέτη των ενώσεων $C_6H_{6-n}M_n$ ($M = Cu, Ag, Au, n = 1 - 6$) έδειξε ότι αυτές είναι θερμοδυναμικά σταθερές και κατά συνέπεια θα ήταν δυνατή η σύνθεση και απομόνωσή τους από πειραματικούς χημικούς.

Επίσης, μελετήθηκε, με μεθόδους της DFT, η ικανότητα αντιπροσωπευτικών ενώσεων, όπως του C_6H_5Cu και $1,3,5-Cu_3C_6H_3$ για τη δέσμευση και αποθήκευση μοριακού υδρογόνου και βρέθηκε να τηρούν τις απαιτήσεις του US DOE για χαμηλού κόστους υλικών αποθήκευσης υδρογόνου. Μια εμπεριστατωμένη ανάλυση των δεσμικών $Cu \cdots (\eta^2-H_2)$ αλληλεπιδράσεων με τη βοήθεια υπολογιστικών μεθόδων ηλεκτρονικής δομής (NBO, AIM, ELF, RDG και συναρτήσεων $Sign(\lambda_2(\mathbf{r}))\rho(\mathbf{r})$) έδειξε ότι οι αλληλεπιδράσεις αυτές εμφανίζουν έναν μικτό ομοιοπολικό - ιοντικό χαρακτήρα που συνοδεύεται από ασθενείς διαμοριακές αλληλεπιδράσεις διασποράς.

SUMMARY

A series of coinage metalated benzenes formulated as $C_6H_{6-n}M_n$ ($M = Cu, Ag, Au, n = 1 - 6$) are investigated by means of DFT calculations. The structural, energetic, magnetotropic and spectroscopic properties of the coinage metalated benzenes are thoroughly analyzed and compared to the respective properties of the archetype aromatic benzene molecule. In contrast to the archetype benzene molecule, the $C_6H_{6-n}M_n$ ($M = Cu, Ag, Au, n = 1 - 6$) molecules are predicted to be aromatic even in their excited triplet state. Excellent linear correlations between (i) the zz component of the Nucleus Independent Chemical Shift ($NICS_{zz}(1)$) values and the total negative natural charge acquired by the carbocyclic ring and (ii) $NICS_{zz}(1)$ vs wave length (λ) of the HOMO $\rightarrow$ LUMO transitions in the absorption spectra of the coinage metalated benzenes are established. The emission spectra of the coinage metalated benzenes are characterized by high $\Delta E_{(S_0-T_1)}$ values particularly for the di-substituted m- and p-isomers, with the highest $\Delta E_{(S_0-T_1)}$ value of 67 kcal/mol calculated for the m- $C_6H_4Au_2$ species. The bonding pattern of the coinage metallated benzenes has been thoroughly analyzed by means of a multitude of electronic structure calculation methods (Natural Bond Orbital, NBO, Atoms-In-Molecules, AIM, Electron Localization Function, ELF, Reduced Density Gradient, RDG and $Sign(\lambda_2(r))\rho(r)$ functions). Our findings indicate whole classes of new coinage metalated benzenes (mono-, di-, tri-, four-, five- and six-substituted) opening a new chemistry for the coinage metalated benzenes and their chemistry would be worthwhile to be studied both experimentally and theoretically in the future

In addition the hydrogen storage capacity of representative cuprated benzenes (C_6H_5Cu and 1,3,5- $Cu_3C_6H_3$ molecules) has been investigated by means of DFT calculations and found to fulfill the US DOE targets requirements for low cost hydrogen storage materials. A thorough analysis of the bonding $Cu \cdots (\eta^2-H_2)$ interactions by means of a multitude of electronic structure calculation methods (NBO, AIM, ELF, RDG and $Sign(\lambda_2(r))\rho(r)$ functions) showed that these interactions exhibit a mixed covalent-ionic character accompanied by weak intermolecular dispersion interactions as well.

ΣΚΟΠΟΣ

Σκοπός της παρούσας διατριβής είναι η μελέτη:

- (i) του είδους των δεσμών που χαρακτηρίζουν τις ενώσεις $C_6H_{6-n}M_n$ ($M = Cu, Ag, Au, n = 1 - 6$) χρησιμοποιώντας διάφορες «state-of-the-art» μεθόδους της υπολογιστικής κβαντικής χημείας,
- (ii) των ιδιοτήτων μαγνητικής απόκρισης των ενώσεων $C_6H_{6-n}M_n$ ($M = Cu, Ag, Au, n = 1 - 6$) τόσο στην απλή βασική όσο και στην τριπλή διεγερμένη τους κατάσταση,
- (iii) των φωτοφυσικών ιδιοτήτων (φάσματα απορρόφησης και εκπομπής) των ενώσεων, αναζητώντας παράλληλα με βάση αυτές τις ιδιότητες, κατά πόσο οι ενώσεις αυτές είναι κατάλληλα υλικά για εφαρμογές, όπως υλικά κλειδώματος “οπών” σε συσκευές LED.
- (iv) της εφαρμογής και συμπεριφοράς των ενώσεων $C_6H_{6-n}M_n$ ($M = Cu, Ag, Au, n = 1 - 6$) ως υλικά αποθήκευσης υδρογόνου.
- (v) της αναζήτησης ενώσεων με παρόμοια δομικά, μαγνητικά και φασματοσκοπικά χαρακτηριστικά, ώστε να μπορέσουν δυνητικά να χρησιμοποιηθούν επίσης ως υλικά αποθήκευσης υδρογόνου.

1. ΓΕΝΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η Χημεία, όπως και πολλοί άλλοι επιστημονικοί κλάδοι, έχουν επηρεαστεί σημαντικά από τη συνεχή και με εκπληκτικά βήματα αύξηση της ταχύτητας και της υπολογιστικής ισχύος των υπολογιστών. Αυτό συνέβη εν μέρει εξαιτίας της βελτίωσης πολλών υπολογιστικών τεχνικών, προσδίδοντας έτσι νέα ώθηση στην κβαντομηχανική περιγραφή των ατομικών και μοριακών συστημάτων. Σήμερα ο κλάδος της υπολογιστικής Κβαντικής Χημείας παίζει σημαντικό ρόλο στη χημική έρευνα. Με τη συνεχή βελτίωση των υπολογιστικών πακέτων η υπολογιστική Κβαντική Χημεία αποτελεί σήμερα αναπόσπαστο εργαλείο στη χημική έρευνα, που μαζί με τα πειραματικά εργαλεία συμβάλλει στην πρόβλεψη και κατανόηση της συμπεριφοράς μια ευρείας περιοχής χημικών, φυσικών και βιολογικών φαινομένων. Με την κατασκευή πλειάδων (clusters) υπολογιστών για παράλληλους υπολογισμούς με υπολογιστική ισχύ μερικών teraflops και την ανάπτυξη των αντίστοιχων αλγορίθμων μπορούμε να προβλέψουμε ότι η υπολογιστική Κβαντική Χημεία θα συνεχίσει να αλλάζει το επιστημονικό πεδίο κατά τον 21^ο αιώνα. Δεν βρισκόμαστε μακριά από τη στιγμή που οι χημικοί θα μπορούν να σχεδιάζουν καταλύτες και άλλα υλικά και να προβλέπουν τη βιολογική δραστικότητα ή τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις από τη χημική δομή και μόνο.

Η Κβαντική Χημεία, ο επιστημονικός κλάδος που αφορά όλη τη Χημεία, είναι η επιστήμη που επεξεργάζεται τη μοριακή συμπεριφορά με μια μόνο ενοποιημένη (unified) έννοια: την εξίσωση Schrödinger. Αν και υπάρχουν ειδικοί στο πεδίο της Κβαντικής Χημείας, οι υπολογιστικές κβαντομηχανικές τεχνικές εφαρμόζονται με αυξανόμενο συνεχώς ρυθμό από πειραματικούς χημικούς που είναι έμπειροι ερευνητές με καλές γνώσεις Χημείας και έχουν διαθέσιμα τα υπολογιστικά εργαλεία. Σήμερα διατίθενται στο εμπόριο πολλά υπολογιστικά πακέτα με τις πιο σύγχρονες υπολογιστικές μεθόδους, τα οποία απαιτούν ελάχιστες γνώσεις πέραν από το χημικό τύπο μιας ένωσης για να υπολογίσουν μια ποικιλία ιδιοτήτων της ένωσης. Πολλές φορές μάλιστα με τα υπολογιστικά αυτά πακέτα υπολογίζονται δομικές, φασματοσκοπικές και ιδιότητες χημικής δραστικότητας που δεν είναι διαθέσιμες από πειραματικές μετρήσεις.

Η πρόοδος που έγινε τα τελευταία χρόνια σε ότι αφορά την ακριβή κβαντομηχανική περιγραφή συστημάτων που περιέχουν στοιχεία μετάπτωσης (σύμπλοκες ενώσεις, ενώσεις συναρμογής, οργανομεταλλικές ενώσεις) δημιούργησε έναν νέο, πολύ ενδιαφέροντα κλάδο της Ανόργανης Χημείας, αυτόν της Κβαντικής Ανόργανης Χημείας. Σύγχρονες και ενδιαφέρουσες περιοχές της υπολογιστικής Χημείας που αφορούν στη Χημεία των στοιχείων μετάπτωσης έχουν δημοσιευθεί σε ειδικά τεύχη των περιοδικών, *Chemical Reviews* [1-13] και *Coordination Chemistry Reviews*, [14-29] καθώς και στο περιοδικό *Comments on Inorganic Chemistry*. [30] Μια προηγούμενη εμπειριστατωμένη ανασκόπηση των θεωρητικών μεθόδων περιγραφής της ηλεκτρονικής δομής και της χημικής δραστηριότητας των ενώσεων των στοιχείων μετάπτωσης δημοσιεύθηκε το 1991 στο περιοδικό *Coordination Chemistry Reviews*. [31] Οι Koga και Morokuma [32] δημοσίευσαν μια επισκόπηση των θεωρητικών μελετών που αναφέρονται στις καταλυτικές αντιδράσεις που καταλύονται από ενώσεις των στοιχείων μετάπτωσης, ενώ οι Gordon και Cundari [33] δημοσίευσαν άρθρο ανασκόπησης των μελετών της δεσμικότητας, της δομής και της δραστηριότητας ενώσεων των στοιχείων μετάπτωσης με τη χρησιμοποίηση δρώντων δυναμικών πυρήνα, ECPs (Effective Core Potentials). Πρόσφατα άρθρα επισκόπησης αναφέρονται σε πιο ειδικά θέματα της υπολογιστικής Χημείας, που σχετίζονται με κβαντοχημικές μελέτες των μηχανισμών αντιδράσεων μεταλλοενζύμων και καταλυτικών συνθετικών συστημάτων [34] καθώς επίσης και της ηλεκτρονιακής δομής των μεταλλικών κέντρων σε πρωτεΐνες και μοντέλα [35].

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Niu, S.; Hall, M. B. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 353.
2. Loew, G. H.; Harris, D. L. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 407
3. Siegbahn, P. E. M.; Blomberg, M. R. A. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 421.
4. Torrent, M.; Solà, M.; Frenking, G. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 439.
5. Rohmer, M.-M.; Bènard, M.; Poblet, J.-M. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 495.
6. Dedieu, A. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 543.
7. Maseras, A.; Lledós, A.; Clot, E.; Eisenstein, O. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 601.
8. Alonso, J. A. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 637.
9. Harrison, J. F. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 679.
10. Frenking, G.; Fröhlich, N. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 717.
11. Hush, N. S.; Reimers, J. R. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 775.
12. Ceulemans, A.; Chibotaru, L. F.; Heylen, G. A.; Pierloot, K.; Vanquickenborne, L. G. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 787.
13. Cundari, T. R. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 807.
14. Comba, P.; Remaenyi, R. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 238-239, 9.
15. Ellis, D. E.; Warschkow, O. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 238-239, 31.
16. Autschbach, J.; Ziegler, T. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 238-239, 83.
17. Daniel C. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 238-239, 143.
18. Newton, M. D. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 238-239, 167.
19. Ciofini, I.; Daul, C. A. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 238-239, 187.
20. Lovell, T.; Himo, F.; Han, W.-G.; Noodleman, L. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 238-239, 211.
21. Erras-Hanauer H.; Clark, T.; van Eldik, R. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 238-239, 233.
22. Georgakaki, I. P.; Thomson, L. M.; Lyon, E. J.; Hall, M. B.; Darensbourg, M. Y. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 238-239, 255.

23. Friesner, R. A.; Baik, M.-H.; Gherman, B. F.; Guallar, V.; Wirstam, M.; Murphy, R. B.; Lippard, S. J. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 238-239, 267.
24. Boone, A. J.; Chang, C. H.; Greene, S. N.; Herz, T.; Richards, N. G. J. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 238-239, 291.
25. Webster, C.; Hall, M. B. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 238-239, 315.
26. Renhold, J.; Barthel, A.; Mealli, C. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 238-239, 333.
27. Harvey, J. N.; Poli, R.; Smith, K. M. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 238-239, 347.
28. Sapunov, V. N.; Schmid, R.; Kirchner, K.; Nagashima, H. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 238-239, 363.
29. Macchi, P.; Sironi, A. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 238-239, 383.
30. Tsipis, C. A. *Comments Inorg. Chem.* **2004**, 25, 19.
31. Tsipis, C. A. *Coord. Chem. Rev.* **1991**, 108, 163.
32. Koga, K.; Morokuma, K. *Chem. Rev.* **1991**, 91, 823.
33. Gordon, M. S.; Cundari, T. R. *Coord. Chem. Rev.* **1996**, 147, 87.
34. Noodleman, L.; Lovell, T.; Han, W.-G.; Li, J.; Himo, F. *Chem. Rev.* **2004**, 104, 459.
35. Solomon, E. I.; Szilagyi, R. K.; DeBeer George S.; Basumallick, L. *Chem. Rev.* **2004** 104, 419

1.2. ΕΣΑΓΩΓΗ ΣΤΑ ΜΕΤΑΛΛΑ ΝΟΜΙΣΜΑΤΟΚΟΠΕΙΟΥ (Cu, Ag, Au)

Τα μεταλλικά στοιχεία χαλκός, άργυρος και χρυσός είναι γνωστά από τα παλιά χρόνια, όπως δείχνουν τα διάφορα αντικείμενα που βρέθηκαν σε αρχαιολογικούς χώρους. Αρχικά, μόνο ο χρυσός και ο άργυρος χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή κοσμημάτων και νομισμάτων. Αργότερα ανακαλύφθηκε ότι η προσθήκη χαλκού ελαττώνει το κόστος και ταυτόχρονα αυξάνει την αντοχή τους, επειδή έχει μεγάλη σκληρότητα. Τα στοιχεία αυτά δεν οξειδώνονται εύκολα και γι' αυτό χρησιμοποιούνται για την κατασκευή νομισμάτων. Έτσι, είναι γνωστά και ως μέταλλα νομισματοκοπείου (coinage metals). Η χρησιμοποίηση του αργύρου για την κατασκευή νομισμάτων είναι τόσο παλιά, όσο και του χρυσού. Φαίνεται, όμως, ότι χρονολογικά ο άργυρος είναι το τρίτο μέταλλο που χρησιμοποίησε ο άνθρωπος, με πρώτο το χρυσό και δεύτερο το χαλκό.

Τα στοιχεία χαλκός, άργυρος και χρυσός ανήκουν στην 11 η (IB) ομάδα του περιοδικού πίνακα και έχουν τα κοινά χαρακτηριστικά των μεταβατικών στοιχείων. Τα στοιχεία αυτά έχουν ηλεκτρονική διαμόρφωση $(n-1)d^{10}ns^1$ ($n = 4, 5, 6$). Παρόλο που τα d τροχιακά τους είναι συμπληρωμένα, τα d ηλεκτρόνια δεν είναι αδρανή και συμμετέχουν σε μεταλλικούς δεσμούς. Για να δώσουν ιόντα, πρέπει ένα ζεύγος από τα d ηλεκτρόνια να ιονιστεί. Με αυτόν τον τρόπο εμφανίζεται ο μεταβατικός χαρακτήρας των στοιχείων, γεγονός που συνδέεται και με τη συμμετοχή των d τροχιακών στο μεταλλικό δεσμό. Τα στοιχεία αυτά παρουσιάζουν μεταβλητό σθένος και σχηματίζουν σύμπλοκες ενώσεις. Έχουν σαφή μεταλλικό χαρακτήρα, είναι όλκιμα και ελατά και εμφανίζουν υψηλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα. Βρίσκουν σπουδαίες πρακτικές εφαρμογές και σχηματίζουν κράματα με σημαντικό πρακτικό ενδιαφέρον.

Τα μέταλλα χαλκός, άργυρος και χρυσός έχουν την τάση να σχηματίζουν clusters, δηλαδή ενώσεις στις οποίες τα άτομα των μετάλλων συνδέονται μεταξύ τους με δεσμούς μετάλλου–μέταλλου. Όταν όλα τα άτομα είναι άτομα του ίδιου στοιχείου, τότε τα clusters ονομάζονται ομοπυρηνικά, ενώ όταν περιέχουν άτομα από διαφορετικά στοιχεία, ονομάζονται ετεροπυρηνικά. Τα clusters αποτελούν ένα σημαντικό συνδετικό κρίκο μεταξύ των μεμονωμένων ατόμων και των μορίων από τη μια πλευρά και των ογκωδών στερεών (bulk) από την άλλη. Αυτός είναι και ο λόγος

που τα μεταλλικά clusters, ιδιαίτερα αυτά των μετάλλων νομισματοκοπείου, αποτελούν αντικείμενο μελέτης εδώ και πολλά χρόνια. Οι μελέτες των clusters των μετάλλων νομισματοκοπείου εστιάζονται στην εύρεση των δομών, των ενεργειών και των διαφόρων ιδιοτήτων τους, καθώς και στην καταλυτική τους δραστηριότητα. Το εύρος της μελέτης ξεκινάει από μικρά clusters (δύο ή περισσότερων ατόμων) και φτάνει μέχρι τα νανοσωματίδια. Επίσης έχουν μελετηθεί άτομα, ιόντα και μεταλλικά στερεά αυτών, καθώς επίσης και η χρήση τους ως υποκαταστάτες σε βενζολικούς δακτυλίους.

Οι γεωμετρικές δομές καθώς και πληθώρα ιδιοτήτων όπως φασματοσκοπικές, αρωματικές, φωτοχημικές κτλ της χρήσης αυτών των μετάλλων ως υποκαταστάτες σε βενζολικούς δακτυλίους, αποτελούν το αντικείμενο της παρούσας διδακτορικής διατριβής. Εξαιρετικό ενδιαφέρον παρουσιάζουν επίσης οι εφαρμογές των νέων αυτών δομών σε επιστημονικό, όσο και τεχνολογικό επίπεδο.

1.3. ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΗ ΚΒΑΝΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

Ο κλάδος της Χημείας που ασχολείται με τον τρόπο εφαρμογής των θεωρητικών αρχών της κβαντομηχανικής σε διάφορα χημικά συστήματα αποτελεί την Κβαντική Χημεία. Η ανάπτυξη και εφαρμογή κβαντοχημικών υπολογιστικών μεθόδων αποτελεί το αντικείμενο της υπολογιστικής κβαντικής χημείας. Ο ρόλος της υπολογιστικής κβαντικής χημείας στην προώθηση της έρευνας σε μια πληθώρα επιστημονικών κλάδων, όπως πχ της συνθετικής οργανικής, οργανομεταλλικής και ανόργανης χημείας, της μοριακής βιολογίας, της μοριακής ηλεκτρονικής, της ραδιοαστρονομίας, της αστροχημείας, της νανοχημείας, της πυρηνικής φυσικής και της φυσικής στερεής κατάστασης είναι σήμερα αδιαμφισβήτητα ανεκτίμητος. Μέχρι σήμερα έχουν αναπτυχθεί διάφορες μέθοδοι και υπολογιστικές τεχνικές, το μεγαλύτερο μέρος των οποίων βασίζεται στις αρχές της κβαντομηχανικής και στοχεύουν στην επίλυση της θεμελιώδους εξίσωσης της κβαντομηχανικής, της περίφημης εξίσωσης Schrödinger.

$$H\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r})$$

Οι υπολογιστικές μέθοδοι μοριακών κβαντοχημικών υπολογισμών μπορούν να καταταγούν σε τρεις κατηγορίες:

1. *ημιεμπειρικές μέθοδοι κβαντοχημικών υπολογισμών*
2. *ab initio μέθοδοι κβαντοχημικών υπολογισμών*
3. *DFT μέθοδοι κβαντοχημικών υπολογισμών*

Επειδή στην παρούσα διατριβή οι υπολογιστικές μέθοδοι μοριακών κβαντοχημικών υπολογισμών που εφαρμόστηκαν βασίζονται στη θεωρία της συναρτησιακής πυκνότητας, θα περιγραφούν στη συνέχεια, με συντομία, οι βασικές αρχές της θεωρίας του συναρτησιακού πυκνότητας (Density Functional Theory, DFT)

1.4. ΘΕΩΡΙΑ ΣΥΝΑΡΤΗΣΙΑΚΟΥ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ (Density Functional Theory)

1.4.1. Γενικά για τη Θεωρία του Συναρτησιακού Πυκνότητας (DFT)

Εξαιτίας των υπολογιστικών προβλημάτων που συνοδεύουν τις εφαρμογές των *ab initio* μεθόδων μοριακών τροχιακών στη μελέτη της δομής και της χημικής δραστηρότητας των ενώσεων συναρμογής και των οργανομεταλλικών ενώσεων οι περισσότερες θεωρητικές μελέτες στο πεδίο της Ανόργανης Χημείας εφαρμόζουν τις μεθόδους του συναρτησιακού πυκνότητας (Density Functional Theory) με το ακρώνυμο DFT. Η DFT βασίζεται στο γεγονός ότι όλες οι μοριακές ηλεκτρονικές ιδιότητες μπορούν να υπολογιστούν αρκεί να γνωρίζουμε την ηλεκτρονική πυκνότητα $\rho(\mathbf{r})$ του μορίου. Έτσι, οι μοριακές ιδιότητες είναι συναρτησιακά της $\rho(\mathbf{r})$ αφού η ηλεκτρονική πυκνότητα αυτή καθεαυτή είναι συνάρτηση των χωρικών συντεταγμένων $\mathbf{r}$. Στα πλαίσια της DFT η ηλεκτρονική ενέργεια ενός συστήματος N ηλεκτρονίων θα δίνεται από τη σχέση:

$$E_{\text{DFT}} = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu} + \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} J_{\mu\nu\lambda\sigma} + E_X(\rho) + E_C(\rho) + V_{\text{nuc}}$$

όπου $E_X(\rho)$ και $E_C(\rho)$ είναι δύο εμπειρικά παραγόμενες συναρτήσεις που αντικαθιστούν τη μήτρα ανταλλαγής και αναφέρονται ως συναρτησιακά ανταλλαγής (exchange) και συσχέτισης (correlation) αντίστοιχα. Το σημείο εκκίνησης βασίζεται σε μια διεργασία SCF κατά την οποία προσδιορίζονται ταυτόχρονα το φορτίο και οι πυκνότητες spin της βασικής κατάστασης λύνοντας τις εξισώσεις Kohn-Sham ενός σωματιδίου. Η DFT παρέχει μια σταθερή βάση για την ανάπτυξη υπολογιστικών στρατηγικών που θα μας δώσουν πληροφορίες για τη δομή, την ενέργεια και τις ιδιότητες των μορίων σε πολύ μικρότερο κόστος από ότι οι *ab initio* τεχνικές. Μια πολύ ενδιαφέρουσα δημοσίευση από τους Koch και Holthauen με τίτλο «Chemist's Guide to Density Functional Theory» αναφέρεται αναλυτικά στις δυνατότητες της DFT για την περιγραφή μιας ποικιλίας μοριακών ιδιοτήτων και αποτελεί έναν χρήσιμο οδηγό για τον μη ειδικό το πώς θα εκτελέσει τους ανάλογους υπολογισμούς [1]. Επίσης άλλες πρόσφατες δημοσιεύσεις από τους

Geerlings και τους συνεργάτες του [2] και από τους Ayers και τους συνεργάτες του [3,4] αναφέρονται λεπτομερώς στην εννοιολογική DFT. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον για τον Ανόργανο χημικό παρουσιάζει το άρθρο επισκόπησης των Cramer και Truhlar [4] που περιγράφει λεπτομερώς τις εφαρμογές της DFT στη Χημεία των στοιχείων μετάπτωσης. Παρά τις απλές της αρχές η DFT δίνει πολύ καλά αποτελέσματα στις περισσότερες περιπτώσεις.

Στα μαθηματικά μια συνάρτηση $f(x)$ αποτελεί έναν κανόνα που συνδέει έναν αριθμό με κάθε τιμή της μεταβλητής x για την οποία ορίζεται η συνάρτηση. Κατά ανάλογο τρόπο μια συναρτησιακό $F(f)$ αποτελεί έναν κανόνα που συνδέει έναν αριθμό με κάθε συνάρτηση f .

Στα 1964 οι Pierre Hohenberg και Walter Kohn έδειξαν ότι η εξίσωση Schrödinger που είναι μια εξίσωση της κυματοσυνάρτησης N -ηλεκτρονίων, που περιέχει $3N$ μεταβλητές, τις συντεταγμένες των ηλεκτρονίων στο χώρο, ή ακόμη και τέσσερις όταν λαμβάνεται υπόψη και το σπιν των ηλεκτρονίων μπορεί να δοθεί και με τη μορφή μιας εξίσωσης της ηλεκτρονιακής πυκνότητας που περιέχει μόνο τρεις μεταβλητές [6]. Με άλλα λόγια η DFT προσπαθεί να υπολογίσει την E_0 αι άλλες μοριακές ιδιότητες από την ηλεκτρονιακή πυκνότητα ρ_0 της βασικής κατάστασης, χωρίς να είναι απαραίτητο να υπολογίσει τη μοριακή κυματοσυνάρτηση.

Ένα βήμα παραπέρα για την εφαρμογή της DFT σε πραγματικά συστήματα έγινε στα 1965 από τους Kohn και Sham με τη διατύπωση των φερώνυμων εξισώσεων [7] (εξισώσεις KS) που προέκυψαν από το θεώρημα των Hohenberg-Kohn.

Οι εξισώσεις KS ανασχεδιάζουν το πρόβλημα της εξίσωσης Schrödinger των αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων κινούμενων σε εξωτερικό ιονικό δυναμικό (ion potential) σε πρόβλημα μη αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων κινούμενων σε «δρών» δυναμικό (effective potential). Οι συνεισφορές στην ολική ενέργεια διαιρούνται σε δύο κύρια μέρη. Το πρώτο μέρος που υπολογίζεται εύκολα περιέχει τις κινητικές ενέργειες, τις δυναμικές ενέργειες και τις κλασσικές ενέργειες Coulomb των μη αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων. Το δεύτερο μέρος είναι αυτό που παρουσιάζει δυσκολίες στους υπολογισμούς και συνίσταται από τις υπόλοιπες ενέργειες. Οι ενέργειες αυτές ενσωματώνουν κβαντικά φαινόμενα πολλών σωμάτων. Το μέρος αυτό της

εξίσωσης KS ονομάζεται συναρτησιακό ανταλλαγής-ενέργειας συσχέτισης (exchange correlation energy).

$$E_0 = \int \rho(r) v(r) dr + T_s[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{xc}[\rho]$$

Το συναρτησιακό ανταλλαγής-ενέργειας συσχέτισης διαχωρίζεται συνήθως σε δύο μέρη το συναρτησιακό ανταλλαγής (exchange functional) και το συναρτησιακό ενέργειας συσχέτισης (correlation functional). Το συναρτησιακό ανταλλαγής προκύπτει από την αρχή της αντισυμμετρίας, ενώ το συναρτησιακό ενέργειας συσχέτισης περιλαμβάνει την ενέργεια συσχέτισης Coulomb, η οποία συνδέεται με τις διηλεκτρονικές απώσεις, τον όρο της κινητικής συσχέτισης και μιας αυτο-αλληλεπιδρώσας συσχέτισης (self-interaction correlation, SIC). Η SIC προκύπτει από το γεγονός ότι ένα μέρος της ηλεκτρονιακής πυκνότητας ρ συγκεκριμένου ηλεκτρονίου αλληλεπιδρά λαθεμένα με την ηλεκτρονιακή πυκνότητα του ίδιου ηλεκτρονίου δια μέσου του χώρου. Είναι γνωστό ότι ένα ηλεκτρόνιο δεν μπορεί να αλληλεπιδράσει με τον εαυτό του.

Το δεύτερο μέρος της εξίσωσης KS είναι το μόνο άγνωστο μέρος της εξίσωσης. Αν γνωρίζαμε το ακριβές συναρτησιακό ανταλλαγής – συσχέτισης όλες οι ιδιότητες ενός συστήματος θα μπορούσαν να υπολογιστούν με ακρίβεια κατά το ίδιο τρόπο με τον οποίο υπολογίζονται οι ιδιότητες του μοριακού υδρογόνου με βάση την εξίσωση Schrödinger. Το συναρτησιακό αυτό είναι γνωστό ως «μαντικό» συναρτησιακό (Divine Functional).

Οι κυματοσυναρτήσεις που υπολογίζονται με την DFT αναφέρονται ως τροχιακά Kohn-Sham (KS orbitals) και διαφέρουν από τα τροχιακά SCF ως προς τα συναρτησιακά ανταλλαγής (XC functionals). Αν γνωρίζαμε την ακριβή μορφή των συναρτησιακών XC η μέθοδος DFT θα μας έδινε την ακριβή ενέργεια του συστήματος.

Η DFT περιγράφει τις ηλεκτρονικές καταστάσεις των ατόμων, μορίων και υλικών, από την άποψη της τρισδιάστατης ηλεκτρονικής πυκνότητας του συστήματος. Αυτό αποτελεί μια σημαντική απλοποίηση της Θεωρίας Κυματοσυναρτήσεων (WFT, Wave Function Theory), η οποία, για σύστημα N ηλεκτρονίων, υπολογίζει μια $3N$ -διάστατη αντισυμμετρική κυματοσυνάρτηση [1].

Παρόλο που η DFT θεωρείται σχετικά νέα θεωρία, χρησιμοποιείται εδώ και 45 χρόνια με τη μοντέρνα της διατύπωση [8] και έχει ρίζες [9,10] τόσο παλιές, όσο και η εξίσωση Schrödinger. Πρακτικά, η DFT χρησιμοποιείται σχεδόν πάντα με τη μορφή που παρουσιάστηκε από τους Kohn και Sham [7], συμπεριλαμβάνοντας την επέκταση πόλωσης spin [11,12]. Η βασική ποσότητα στη DFT είναι η πολυηλεκτρονιακή πυκνότητα spin, $\rho(\mathbf{r})$. Η διατύπωση των Kohn και Sham με χρήση της επέκτασης πόλωσης spin περιλαμβάνει έναν παράγοντα που προκύπτει από ένα σύνολο N τροχιακών, τα οποία αντιστοιχούν σε ένα μη δραστικό σύστημα ηλεκτρονίων με τις ίδιες πυκνότητες spin, ρ^α και ρ^β , με το πραγματικό σύστημα. Η πυκνότητα spin ρ είναι το άθροισμα των πυκνοτήτων spin ρ^α και ρ^β , η πυκνότητα spin ρ^α είναι η τρισδιάστατη ηλεκτρονική πυκνότητα όλων των ηλεκτρονίων με αριστερόστροφο spin και η πυκνότητα spin ρ^β είναι η τρισδιάστατη πυκνότητα spin όλων των ηλεκτρονίων με δεξιόστροφο spin. Στην διατύπωση της θεωρίας των Kohn και Sham χωρίς τη χρήση της επέκτασης πόλωσης spin (η οποία χρησιμοποιείται σε μόρια κλειστής στοιβάδας και σε μη μαγνητικά στερεά), οι πυκνότητες spin ρ^α και ρ^β είναι ίσες μεταξύ τους.

Η DFT αποτελεί σήμερα την πλέον χρησιμοποιούμενη μέθοδο της Θεωρίας Ηλεκτρονικής Δομής. Αυτό συμβαίνει επειδή είναι αρκετά πιο εύχρηστη μέθοδος από την WFT, καθώς και από το γεγονός ότι ανταγωνίζεται πολύ καλά άλλες μεθόδους σε ότι αφορά στην ακρίβεια των αποτελεσμάτων, με εξαίρεση τα πολύ μικρά συστήματα. Τα παραπάνω ισχύουν ακόμα και στην Οργανική Χημεία, αλλά τα πραγματικά πλεονεκτήματα της DFT φαίνονται σε μεταλλικά συστήματα και ειδικά σε συστήματα που περιλαμβάνουν μεταβατικά μέταλλα. Ο λόγος γι' αυτό είναι η στατική συσχέτιση ηλεκτρονίων.

Για να έχουμε μεγάλη ακρίβεια στους υπολογισμούς ηλεκτρονιακής δομής, είναι πολύ σημαντικό αυτοί να περιλαμβάνουν τη συσχέτιση ηλεκτρονίων. Υπάρχουν δύο τύποι συσχέτισης ηλεκτρονίων: ο πρώτος τύπος ονομάζεται δυναμική συσχέτιση και ο δεύτερος τύπος στατική ή μη δυναμική συσχέτιση. Η δυναμική συσχέτιση είναι ένα μικρού εύρους φαινόμενο, κατά το οποίο τα ηλεκτρόνια αποφεύγουν το ένα το άλλο, με σκοπό να ελαττώσουν τις ηλεκτρονικές απώσεις. Το φαινόμενο αυτό είναι πολύ γενικό για πεπερασμένα συστήματα που περιέχουν δύο ή περισσότερα ηλεκτρόνια. Η δυναμική συσχέτιση σε μια κυματοσυνάρτηση αλληλεπίδρασης διαμόρφωσης

απαιτεί ένα μεγάλο αριθμό διαμορφώσεων ηλεκτρονίων και καθιστά τη σύγκλιση πολύ αργή. Η στατική συσχέτιση είναι ένα μεσαίου ή μεγάλου εύρους φαινόμενο και χρησιμοποιεί ένα μικρό αριθμό (σε κάποιες περιπτώσεις δύο ή και περισσότερες) ηλεκτρονικών διαμορφώσεων, οι οποίες σχεδόν εκφυλίζονται [13,14]. Φαινόμενα στατικής συσχέτισης παρουσιάζονται στα μεταβατικά μέταλλα, εξαιτίας των μερικώς συμπληρωμένων d υποστοιβάδων, καθώς και των σχεδόν εκφυλισμένων $(n+1)s$ και nd υποστοιβάδων. Έτσι, τα μέταλλα αυτά χαρακτηρίζονται από πληθώρα σχεδόν εκφυλισμένων καταστάσεων.

Η προσθήκη φαινομένων συσχέτισης, με ισορροπημένο τρόπο, σε υπολογισμούς WFT είναι αρκετά δύσκολος. Αντίθετα, στην περίπτωση υπολογισμών DFT, η προσθήκη αυτή είναι εύκολη και μάλιστα παρέχει αποτελέσματα μεγάλης ακρίβειας στις περισσότερες περιπτώσεις. Το γεγονός αυτό αυξάνει την υπολογιστική απόδοση της DFT και καθιστά τη μέθοδο κατάλληλη για εφαρμογές στη χημεία των μεταβατικών μετάλλων.

1.4.2. Τα συναρτησιακά ως βασικό εργαλείο της DFT

Συναρτησιακά LDA και LSDA

Το πρώτο βήμα για το «μαντικό» συναρτησιακό ήταν η προσέγγιση τοπικής πυκνότητας (Local Density Approximation) με το ακρώνυμο LDA, όπου μόνο το ηλεκτρόνιο σε ένα σημείο του συστήματος χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της συνεισφοράς αυτού του σημείου στην ολική ενέργεια ανταλλαγής-συσχέτισης του συστήματος. Οι Hohenberg και Kohn έδειξαν ότι, όταν η πυκνότητα μεταβάλλεται αργά ως προς τη θέση στο χώρο, η ενέργεια ανταλλαγής-συσχέτισης δίνεται από τη σχέση:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}(\rho) dr$$

όπου $dr = dx dy dz$ και ϵ_{xc} είναι η ενέργεια ανταλλαγής συν την ενέργεια συσχέτισης για ηλεκτρόνιο σε jellium. Το jellium είναι ένα υποθετικό, ηλεκτρικά ουδέτερο, απείρου όγκου σύστημα που αποτελείται από άπειρο αριθμό αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων, τα οποία κινούνται σε χώρο με ομοιόμορφα κατανομημένα θετικά φορτία. Ο αριθμός των ηλεκτρονίων ανά μονάδα όγκου έχει μια μη μηδενική σταθερή τιμή. Αυτό σημαίνει ότι η LDA υποθέτει ένα ομοιογενές αέριο ηλεκτρονίων,

ωστόσο όμως εφαρμόζεται επιτυχώς και για ανομοιογενή συστήματα. Γι' αυτόν το λόγο η LDA χρησιμοποιείται εκτεταμένα ακόμη και σήμερα.

Η ιδέα στην LDA είναι η εξής: η προσέγγιση της ενέργειας πυκνότητας ανταλλαγής-συσχέτισης σε ένα σημείο ενός πραγματικού ανομοιογενούς συστήματος με βάση την αντίστοιχη έκφραση για το ομοιογενές αέριο ηλεκτρονίων. Το συναρτησιακό ανταλλαγής-συσχέτισης προκύπτει από την ολοκλήρωση της παρακάτω εξίσωσης:

$$V_{xc} = \rho(r) \frac{de_{xc}^{hom}(\rho(r))}{d\rho(r)} + e_{xc}^{hom}(\rho(r))$$

Στις περισσότερες εφαρμογές της LDA, η ενέργεια συσχέτισης εκφράζεται από τις αναλυτικές παραμετροποιήσεις [15] των αποτελεσμάτων ενός ομοιογενούς αερίου ηλεκτρονίων, όπως αυτές προκύπτουν από τις προσομοιώσεις Monte-Carlo [16]:

$$e_c(\rho(r)) = \begin{cases} -0.1423/(1 + 1.9529r_s^{1/2} + 0.03334r_s) & , r_s \geq 1 \\ -0.0480 + 0.0311\ln r_s - 0.0116r_s + 0.0020r_s\ln r_s & , r_s < 1 \end{cases}$$

όπου

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho} \right)^{1/3}$$

είναι η ακτίνα κατά Wigner-Seitz. Για την ενέργεια ανταλλαγής η πιο διαδεδομένη έκφραση, η οποία προέρχεται από τον υπολογισμό του ολοκληρώματος Fock για την ορίζουσα Slater των τροχιακών στην περίπτωση που έχουμε ένα ομοιόμορφο αέριο, είναι η παρακάτω:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \int \rho^{4/3}(r) dr$$

Η LDA θα πρέπει γενικά να χρησιμοποιείται μόνο για συστήματα όπου η πυκνότητα μεταβάλλεται αργά. Ωστόσο, η LDA λειτουργεί πολύ καλά και για συστήματα που είναι πέρα από αυτό το όριο. Η μεγάλη αυτή επιτυχία μπορεί να αποδοθεί και να εξηγηθεί με βάση την ακύρωση των σφαλμάτων. Ένα μεγάλο μειονέκτημα της LDA είναι η ανεπαρκής ακύρωση συνεισφορών των αυτο-αλληλεπιδράσεων. Ως αποτέλεσμα αυτού, το δυναμικό ανταλλαγής-συσχέτισης, V_{xc} δεν περιγράφει σωστά την ασυμπτωτική συμπεριφορά που είναι ανάλογη του $1/r$, για συστήματα που

είναι εντοπισμένα (όπως άτομα, μόρια κλπ.), αλλά αντίθετα φθίνει εκθετικά. Η πιο γνωστή και περισσότερο χρησιμοποιούμενη μέθοδος LDA είναι η μέθοδος VWN, που πήρε το ακρώνυμό της από τα αρχικά των επωνύμων των ερευνητών Vosko, Wilk και Nusair [17].

Η γενίκευση της LDA που επιτρέπει διαφορετικά χωρικά τροχιακά για ηλεκτρόνια με αντίθετο σπιν είναι γνωστή ως προσέγγιση τοπικής πυκνότητας σπιν (Local Spin Density Approximation) και φέρει το ακρώνυμο LSDA [17]. Η LSDA δίνει καλύτερα αποτελέσματα από την LDA για μόρια ανοιχτής στιβάδας και για μοριακές γεωμετρίες κοντά στο σημείο διάστασης αφού χειρίζεται ξεχωριστά την ηλεκτρονιακή πυκνότητα των α σπιν $\rho^a(\mathbf{r})$ και την ηλεκτρονιακή πυκνότητα των β σπιν $\rho^b(\mathbf{r})$. Έτσι το συναρτησιακό ανταλλαγής-συσχέτισης γράφεται με τη μορφή:

$$E_{xc}^{LSDA} = E_{xc}[\rho^a, \rho^b]$$

Η LSDA κάνει την υπόθεση όπως και η LDA ότι η $\rho(\mathbf{r})$ είναι μια συνάρτηση της θέσης που μεταβάλλεται αργά. Παρά το γεγονός ότι αυτό δεν είναι σωστό η LSDA δουλεύει παρδόξως καλά για τον υπολογισμό μοριακών γεωμετριών, δονητικών συχνοτήτων και διπολικών ροπών ακόμη και για ενώσεις συναρμογής των μεταβατικών μετάλλων. Όμως οι ενέργειες ατομοποίησης που υπολογίζονται με την LSDA δεν είναι πολύ ακριβείς. Για πιο ακριβή αποτελέσματα χρειάζονται συναρτησιακά πέραν της LSDA. Μερικά παραδείγματα συναρτησιακών LDA αποτελούν τα συναρτησιακά: BP86, SLYP, BLYP, PW91, PBE, PBELYP, *mPWPW*, *mPWLYP*.

Συναρτησιακά GGA

Τα συναρτησιακά GGA βασίζονται στην προσέγγιση γενικευμένης κλίσης (Generalized Gradient Approximation, GGA). Τα συναρτησιακά αυτά χρησιμοποιούν όχι μόνο την πυκνότητα φορτίου $\rho(\mathbf{r})$ αλλά και την κλίση της $\nabla \rho(\mathbf{r})$.

Τα συναρτησιακά GGA προέκυψαν από μια σημαντική βελτίωση των προσεγγίσεων LDA και LSDA με την εισαγωγή ενός ακόμη όρου στην έκφραση της ενέργειας ανταλλαγής-συσχέτισης, αυτού της πυκνότητας κλίσης:

$$E_{xc}^{GGA} = \int \rho(\mathbf{r}) e_{xc}(\rho(\mathbf{r}); \nabla \rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r}$$

Η επανομαζόμενη και ως προσέγγιση γενικευμένης κλίσης (GGA, Generalized Gradient Approximation) διεύρυνε σημαντικά τις εφαρμογές των κβαντοχημικών υπολογισμών DFT. Οι παράγοντες αυτοί συνήθως χωρίζονται σε δύο μέρη, σε έναν παράγοντα ανταλλαγής και σε έναν παράγοντα συσχέτισης:

$$E_{XC}^{GGA} = E_X^{GGA} + E_C^{GGA}$$

Το πιο γνωστό αλλά και ευρέως χρησιμοποιούμενο συναρτησιακό ανταλλαγής είναι αυτό του Becke [18]. Ο Becke το 1988 ανέπτυξε ένα καινούριο συναρτησιακό ανταλλαγής, τροποποιώντας ένα παλαιότερο συναρτησιακό με το όνομα LGC (Lowest-Order Gradient Correction), το οποίο είναι μια διόρθωση της LDA και έχει τη μορφή:

$$E_X^{LGC} = E_X^{LDA} - \beta \int \frac{(\nabla \rho(r))^2}{\rho(r)^{4/3}} dr$$

όπου β είναι μια σταθερά. Το παραπάνω συναρτησιακό είχε ορισμένα σημαντικά μειονεκτήματα. Όμως, μέσω της τροποποίησής του από τον Becke, αναιρέθηκαν σε ένα μεγάλο βαθμό τα μειονεκτήματα αυτά. Η τελική μορφή του είναι:

$$E_X^{BB8} = E_X^{LDA} - \beta \int \rho(r)^{4/3} \frac{\chi^2}{(1+6\beta\chi \sinh^{-1}\chi)} dr$$

όπου $\beta = 0.042$ a.u. μια σταθερά και χ είναι μια αδιάστατη παράμετρος:

$$\chi = |\nabla \rho|/\rho^{4/3}$$

Πολύ δημοφιλή, αλλά και ακριβή συναρτησιακά συσχέτισης διορθωμένης κλίσης είναι αυτά του Perdew (P86) [19] και των Perdew και Wang (PW91) [20-24], καθώς και των Lee, Yang και Parr (LYP) [25,26]. Οι Lee, Yang και Parr, στηριζόμενοι σε έναν παλαιότερο τύπο για την εύρεση της ενέργειας συσχέτισης από τους Colle και Salvatti [27,28], συμπεριέλαβαν σε αυτόν και την τοπική πυκνότητα κινητικής ενέργειας, κάνοντας ταυτόχρονα κάποιες βελτιώσεις. Ο τύπος της ενέργειας συσχέτισης που πρότειναν οι Colle και Salvatti είναι:

$$E_C^{CS} = -4a \int \frac{\rho_2^{HF}(r,r)}{\rho(r)} \left(\frac{1+b\rho(r)^{-8/3} [\nabla_s^2 \rho_2^{HF}(r,s)]_{s=0} \exp[-c\rho^{-1/3}(r)]}{(1+d\rho(r)^{-1/3})} \right) dr$$

όπου $a = 0.049$, $b = 0.132$, $c = 0.2533$ και $d = 0.349$.

Μετά την εισαγωγή της τοπικής πυκνότητας κινητικής ενέργειας και με μερικές άλλες βελτιστοποιήσεις, οι Lee, Yang και Parr κατέληξαν στην παρακάτω αναλυτική έκφραση της ενέργειας συσχέτισης:

$$E_C^{LYP} = -a \int \frac{1}{1+d\rho^{-1/3}} \left\{ \rho + b\rho^{-2/3} \left[C_F \rho^{5/3} - 2t_w + \left(\frac{1}{9}t_w + \frac{1}{18}t_w(\nabla^2 \rho) \right) \right] \right\} e^{-C_F \rho^{-1/3}} d\mathbf{r}$$

όπου $a = 0.049$, 17 η πυκνότητα κινητικής ενέργειας Thomas-Fermi και (t_w η τοπική πυκνότητα κινητικής ενέργειας Weinsacker.

Ο συνδυασμός των δύο παραπάνω συναρτησιακών, του Becke88 και της LYP δίνει το δημοφιλές συναρτησιακό BLYP. Άλλος, ευρέως γνωστός, συνδυασμός είναι ο PBE [29,30].

Τα συναρτησιακά διορθωμένης κλίσης ονομάζονται συχνά και «μη τοπικά» συναρτησιακά επειδή εισάγονται κάποια μη τοπικά φαινόμενα κατά τον προσδιορισμό της συνεισφοράς των σημείων στην ολική ενέργεια ανταλλαγής-συσχέτισης. Η ολική ενέργεια ανταλλαγής-συσχέτισης στα συναρτησιακά GGA διαχωρίζεται σε μέρη ανταλλαγής και συσχέτισης τα οποία μοντελοποιούνται ξεχωριστά. Τα συναρτησιακά διορθωμένης κλίσης παρέχουν βελτιωμένη ακρίβεια για μοριακά συστήματα, αλλά χρειάζονται παραπέρα βήματα ώστε να δημιουργήσουμε τα «μαντικά» συναρτησιακά.

Συναρτησιακά meta-GGA

Πρόσφατα αναπτύχθηκε μια άλλη κατηγορία προσέγγισης γενικευμένης κλίσης, η meta-GGA [31], η οποία εξαρτάται άμεσα από την πυκνότητα κινητικής ενέργειας του συστήματος Kohn-Sham. Το πρώτο και μοναδικό meta-GGA συναρτησιακό είναι το TPSS. Αυτό το νέο και ευέλικτο συναρτησιακό δεν εξαρτάται μόνο από την πυκνότητα, αλλά και από τα τροχιακά Kohn-Sham. Για τα συναρτησιακά αυτά η ενέργεια εξαρτάται και από τη Λαπλασιανή (Laplacian) της πυκνότητας $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$ και/ή από την τροχιακή κινητική ενέργεια. Μερικά παραδείγματα είναι: BB95, TPSS.

Υβριδικά συναρτησιακά

Τα υβριδικά συναρτησιακά δεν αποτελούν μια διαφορετική κατηγορία σε σχέση με τα προαναφερθέντα συναρτησιακά, αλλά θα μπορούσαν να χαρακτηριστούν σαν μια μίξη των

παραπάνω ή αλλιώς ένα υβρίδιο αυτών. Θα πρέπει να τονισθεί ότι, επειδή το μέγεθος της ενέργειας συσχέτισης είναι κάτω από το 10% της ενέργειας ανταλλαγής, είναι επιτακτική η ανάγκη να υπολογισθεί με μεγάλη ακρίβεια η ενέργεια ανταλλαγής. Έτσι ο Becke το 1993, έχοντας κατά νου την παραπάνω παρατήρηση, προχώρησε στην δημιουργία ενός νέου υβριδικού συναρτησιακού, που έμελε να φέρει την επανάσταση στη DFT [32]. Ο Becke, συμπεριέλαβε στο συναρτησιακό την ενέργεια ανταλλαγής HF, E_X^{HF} και σε συνδυασμό με το διορθωμένης κλίσης συναρτησιακό ανταλλαγής-συσχέτισης, E_{XC}^{DFT} διατύπωσε το υβριδικό συναρτησιακό ανταλλαγής-συσχέτισης, σύμφωνα με τον παρακάτω γενικό τύπο:

$$E_{XC}^{B3} = a^{HF} E_X^{HF} + a^{DFT} E_{XC}^{DFT}$$

Η παραπάνω έκφραση μπορεί να αναπτυχθεί ως εξής:

$$E_{XC}^{B3} = \alpha_0 E_X^{HF} + (1 - \alpha_0) E_X^{LSDA} + \alpha_X \Delta E_X^{B88} + E_C^{LSDA} + \alpha_C \Delta E_C^{PW91}$$

Στην παραπάνω έκφραση οι α_0 , α_X και α_C είναι τρεις ημιεμπειρικοί συντελεστές που υπολογίστηκαν από την εφαρμογή της γραμμικής μεθόδου ελαχίστων τετραγώνων σε 56 ενέργειες ατομοποίησης, 42 δυναμικά ιοντισμού, 8 πρωτονιοσυγγένειες και 10 ολικές ατομικές ενέργειες δέκα στοιχείων της πρώτης περιόδου. Οι βελτιστοποιημένοι συντελεστές που προέκυψαν έχουν τιμές $\alpha_0 = 0.20$, $\alpha_X = 0.72$ και $\alpha_C = 0.81$. Πιο συγκεκριμένα ο πρώτος συντελεστής α_0 καθορίζει την ακριβή ποσότητα ανταλλαγής, ο δεύτερος α_X τη συμμετοχή του διορθωμένης κλίσης συναρτησιακού παράγοντα ανταλλαγής στην LSDA και τέλος ο α_C καθορίζει τη συμμετοχή του διορθωμένης κλίσης συναρτησιακού παράγοντα συσχέτισης στην LSDA. Με βάση το παραπάνω συναρτησιακό B3, μπορεί κάποιος να κάνει συνδυασμούς με διάφορους συναρτησιακούς παράγοντες συσχέτισης, ώστε να προκύψουν όσο το δυνατόν πιο ακριβή συναρτησιακά. Έτσι, αν συνδυαστεί με το P86, που είναι ένα συναρτησιακό συσχέτισης, προκύπτει το πολύ διαδεδομένο συναρτησιακό B3P86. Τέλος, αν συνδυαστεί με το LYP, προκύπτει το υβριδικό συναρτησιακό B3LYP [33]. Το τελευταίο είναι ένα από τα περισσότερο χρησιμοποιούμενα συναρτησιακά και έχει τη μορφή:

$$E_{XC}^{B3LYP} = 0.20 E_X^{HF} + 0.80 E_X^{LSDA} + 0.72 E_X^{B88} + 0.81 E_C^{LYP} + 0.19 E_C^{VWN}$$

Θα πρέπει να τονισθεί η μεγάλη αποδοχή που έχει το B3LYP από ένα μεγάλο μέρος της επιστημονικής κοινότητας, αφού τα αποτελέσματά του για διαφορετικά μοριακά συστήματα είναι πολύ ικανοποιητικά. Όμως, όπως ισχύει σε όλες τις προσεγγιστικές μεθόδους, έτσι και το B3LYP εμφανίζει ορισμένα μειονεκτήματα. Δύο από τα βασικότερα είναι η μη σωστή περιγραφή των δεσμών van der Waals και των δεσμών υδρογόνου, όπως επίσης και την αδυναμία να προβλέπει το δεσμό σε διμερή μόρια των ευγενών αερίων. Απάντηση σε αυτά τα μειονεκτήματα και βελτίωση σε πολλά άλλα ήρθε να δώσει ένα νέο υβριδικό συναρτησιακό με το όνομα X3LYP [34]. Οι Goddard κ.α. επανέφεραν το συναρτησιακό PW91 στην έκφραση του συναρτησιακού και βελτιστοποιώντας ξανά τους συντελεστές κατέληξαν στην παρακάτω μορφή υβριδικού συναρτησιακού:

$$E_{XC}^{X3LYP} = 0.218E_X^{HF} + 0.782E_X^{LSDA} + 0.5424E_X^{B88} + 0.1674E_X^{PW91} + 0.871E_C^{LYP} + 0.129E_C^{VWN}$$

Μερικά ακόμη παραδείγματα υβριδικών συναρτησιακών είναι: B3PW91, B3LYP, B1LYP, PBE), MPWiK, HSE.

Τα υβριδικά συναρτησιακά δεν δίνουν μόνον καλές γεωμετρικές δομές, δονητικές συχνότητες και διπολικές ροπές, αλλά και ακριβείς ενέργειες ατομοποίησης. Ως εκ τούτου οι περισσότεροι από τους υπολογισμούς DFT που γίνονται σήμερα χρησιμοποιούν υβριδικά συναρτησιακά για τον υπολογισμό της ενέργειας ανταλλαγής-συσχέτισης. Σήμερα υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός υβριδικών συναρτησιακών. Αυτό αποτελεί καλό σημάδι για τη χρησιμότητα της DFT, όμως υπάρχει σοβαρή ένδειξη ότι κανένα από τα υβριδικά συναρτησιακά δεν είναι κατάλληλο για όλα τα συστήματα. Ένα άλλο πρόβλημα που προκύπτει από προηγούμενες παρατηρήσεις είναι ότι αυξανόμενης της πολυπλοκότητας των συστημάτων που ερευνώνται με την DFT το ζήτημα της επιλογής του κατάλληλου συναρτησιακού καθίσταται πολύ δύσκολο. Πράγματι ο καλύτερος τρόπος για να εκτιμήσουμε κάθε νέο συναρτησιακό στην DFT είναι να εκτελέσουμε συστηματικές συγκρίσεις των αποτελεσμάτων που υπολογίζονται με διάφορα συναρτησιακά με τα καλύτερα θεωρητικά και πειραματικά αποτελέσματα. Αν και τα υβριδικά συναρτησιακά δίνουν γενικά ακριβή αποτελέσματα χρειάζονται παραπέρα βελτιώσεις της ακρίβειας των υπολογισμών DFT καθώς επίσης και την ανάπτυξη ακόμη καλύτερων συναρτησιακών. Οι δύο κύριες στρατηγικές που

ακολουθούνται στην ανάπτυξη βελτιωμένων συναρτησιακών είναι η «σκάλα του Ιακώβ» (jacob's ladder) και τα υβριδικά συναρτησιακά.

Τον Ιούνιο του 2000 στο συμπόσιο DFT2000 στο Menton της Γαλλίας ο John Perdiew παρουσίασε το όραμά του για πέντε γενεές συναρτησιακών με τη μορφή της σκάλας του Ιακώβ [35]. Το σχήμα της σκάλας του Ιακώβ είναι η παραδοσιακή στρατηγική στην κοινότητα των φυσικών και είναι μια επέκταση της στρατηγικής που οδηγεί στις GGA. Σύμφωνα με τη Βίβλο ο Ιακώβ είδε σε ένα όνειρο μια σκάλα που κατέβαινε από τον Ουρανό στη γη και άγγελοι να σκαρφαλώνουν και να κατεβαίνουν τη σκάλα. Στο όραμα του Perdew οι άγγελοι είναι οι χρήστες της DFT που ανεβαίνουν τη σκάλα για να κερδίσουν μεγαλύτερη ακρίβεια αλλά και που χρειάζεται να είναι σε θέση να κατεβούν τη σκάλα ανάλογα με τις ανάγκες τους. Η σκάλα στο σχήμα του Perdew (Σχήμα 1.2) έχει πέντε σκαλοπάτια τα οποία οδηγούν στις «μαντικές» συναρτησιακές, τον Ουρανό που είναι ο τελικός στόχος στην ανάπτυξη των συναρτησιακών.



Σχήμα 1.2. Το σχήμα της σκάλας του Ιακώβ που παρουσιάστηκε σε συνέδριο από τον John Perdew το 2000.

Το πρώτο σκαλοπάτι αποτελεί η LDA που χρησιμοποιεί μόνον την ηλεκτρονιακή πυκνότητα. Το δεύτερο σκαλοπάτι αποτελεί η GGA που λαμβάνει υπόψη και την κλίση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας. Τα τρίτο σκαλοπάτι περιέχει τα meta-GGA συναρτησιακά, όπου εισάγεται και η πυκνότητα κινητικής ενέργειας. Το τέταρτο σκαλοπάτι προσεγγίζει τα «μαντικά» συναρτησιακά με

τη χρησιμοποίηση της ακριβούς ανταλλαγής. Αυτό πετυχαίνεται με την προσθήκη της πλήρους εξάρτησής της από τα κατεχόμενα τροχιακά. Το πέμπτο και τελικό σκαλοπάτι διατηρεί όλες τις προηγούμενες εξαρτήσεις και προσθέτει και την εξάρτηση από τα κενά τροχιακά καθιστώντας έτσι τη συναρτησιακό ολοκληρωτικά μη τοπικό.

Το σχήμα της σκάλας του Ιακώβ υιοθετήθηκε από τους φυσικούς. Στην κοινότητα όμως των χημικών η κύρια στρατηγική είναι ο εξευγενισμός της χρήσης των υβριδικών συναρτησιακών. Η φιλοσοφία της στρατηγικής αυτής είναι η ανάπτυξη νέων υβριδικών συναρτησιακών και η εκτίμησή τους ώστε να έχουμε καλύτερη προσέγγιση των «μαντικών» συναρτησιακών ανταλλαγής-συσχέτισης. Είναι βέβαιο ότι το μείγμα συναρτησιακών ακριβούς ανταλλαγής και GGA συνήθως καθορίζεται από το ταίριασμα ορισμένων ιδιοτήτων των μορίων.

Μακρινής περιοχής διορθωμένα διπλά-υβριδικά συναρτησιακά πυκνότητας (Long-range Double-hybrid density functionals) και συναρτησιακά με διορθώσεις διασποράς (Dispersion Corrected Double-hybrid density functionals, DFT-D).

Με τα μακρινής περιοχής διορθωμένα διπλά-υβριδικά συναρτησιακά πετυχαίνεται η διόρθωση των λαθών της αυτο-αλληλεπίδρασης των ηλεκτρονίων στη DFT με την εισαγωγή του 100% της ανταλλαγής Hartree-Fock στις αλληλεπιδράσεις μακρινών αποστάσεων. Ένας σημαντικός αριθμός δημοσιεύσεων αφορά στην ανάπτυξη μακρινής περιοχής διορθωμένων διπλών-υβριδικών συναρτησιακών και συναρτησιακών με διορθώσεις διασποράς [36-43]. Μερικά από τα συναρτησιακά αυτά που χρησιμοποιούνται άρκετά σε υπολογιστικά πρψτόκολλα της DFT είναι τα B97XD, ω -B97XD [44], CAM-B3LYP [45], η τάξη των συναρτησιακών DFT-D3 [46], το LC- ω -PBE κ.ά.

1.4.3. Τα πλέον κοινά συναρτησιακά από το 1964 έως σήμερα

Η επιλογή του συναρτησιακού για συγκεκριμένο υπολογισμό αποτελεί το μόνο περιορισμό της DFT. Προς το παρόν δεν υπάρχει κανένας συστηματικός τρόπος επιλογής του συναρτησιακού και τα πλέον χρησιμοποιούμενα συναρτησιακά στη βιβλιογραφία προέκυψαν από την προσεκτική σύγκριση των αποτελεσμάτων με τα διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι

χρειάζεται ιδιαίτερη προσοχή στην επιλογή του συναρτησιακού όταν θέλουμε να υπολογίσουμε καταστάσεις spin στη Χημεία των στοιχείων μετάπτωσης.

Στον παρακάτω Πίνακα 1.2. γίνεται μια γρήγορη αναφορά στα συναρτησιακά που περιέχονται στο υπολογιστικό πακέτο Gaussian09.

Πίνακας 1.2. Μια γρήγορη αναφορά στα συναρτησιακά που περιέχονται στο υπολογιστικό πακέτο Gaussian09.

ΣΥΝΔΥΑΖΟΜΕΝΕΣ ΣΥΝΑΡΤΗΣΙΑΚΕΣ		ΜΟΝΕΣ ΣΥΝΑΡΤΗΣΙΑΚΕΣ		
Ανταλλαγής	Συσχέτισης	Μόνο ανταλλαγής	Καθαρές	Υβριδικές
S	VWN	HFS	VSXC	B3LYP
XA	VWN5	XAlpha	HCTH	B3P86
B	LYP	HFB	HCTH93	B3PW91
PW91	PL		HCTH147	B1B95
mPW	P86		HCTH407	mPW1PW91
G96	PW91		tHCTH	mPW1LYP
PBE	B95		M06L	mPW1PBE
O	PBE		B97D	mPW3PBE
TPSS	TPSS			B98
BRx	KCIS			B971
PKZB	BRC			B972
wPBEh	PKZB			PBE1PBE
PBEh	VP86			B1LYP
	V5LYP			O3LYP
				BHandH
Μακρινής περιοχής				BHandHLYP
διορθωμένα				BMK
LC-				M06
				M06HF
				M062X
				tHCTHhyb
				HSEh1PBE
				HSE2PBE
				HSEhPBE
				PBEh1PBE
				wB97XD
				wB97
				wB97X
				TPSSh
				X3LYP
				LC-wPBE
				CAM-B3LYP

Στους Πίνακες 1.3, 1.4 και 1.5 δίνονται τα συναρτησιακά που προτάθηκαν από το 1964 μέχρι το 1989 (Πίνακας 1.3), από το 1990 μέχρι το 1999 (Πίνακας 1.4) και από το 2000 μέχρι σήμερα (Πίνακας 1.5).

Πίνακας 1.3. Τα πιο κοινά συναρτησιακά από το 1964 έως το 1989.

Ακρώνυμο	Έτος	Συγγραφείς	Σχόλια
BR89	1989	Becke and Roussel	xc, meta-GGA
LYP	1988	Lee, Yang and Parr	c, GGA
B88	1988	Axel Becke	x, GGA
P86	1986	John Perdew	c, GGA
PW86	1986	Perdew and Yang	x, GGA
LM83	1983	Langreth and Mehl	c, GGA (first)
PZ81	1981	Perdew and Zunger	xc, SIC
Xalpha	1974	Slater	x, local
LDA	1965	many	xc, local

Το πρώτο συναρτησιακό ήταν της προσέγγισης LDA και αναπτύχθηκε το 1965. Το 1974 ο Slater για να βελτιώσει την LDA εισήγαγε τη μέθοδο Χ α . [47,48]. Το Χ α είναι ένα τοπικό συναρτησιακό, στο οποίο η συνεισφορά της ενέργειας συσχέτισης λαμβάνεται ίση με το μηδέν. Μερικά χρόνια αργότερα, το 1981 οι Perdew και Zunger [49] ανέπτυξαν ένα συναρτησιακό που ονομάστηκε PZ81 στο οποίο έλαβαν υπόψη τους και τη διόρθωση αυτο-αλληλεπίδρασης. Ωστόσο το μεγαλύτερο βήμα έγινε το 1983 με την ανάπτυξη του συναρτησιακού LM83 από τους Langreth και Mehl [50]. Το LM83 θεωρείται ότι είναι το πρώτο συναρτησιακό GGA για την ενέργεια συσχέτισης. Το πρώτο συναρτησιακό GGA για την ενέργεια ανταλλαγής είναι το PW86 που αναπτύχθηκε το 1986 από τους Perdew και Wang [51] μαζί με το P86 που αποτελεί τη GGA για την ενέργεια συσχέτισης [52]. Τα δύο αυτά συναρτησιακά χρησιμοποιήθηκαν σε μια μεγάλη ποικιλία συστημάτων, αλλά εγκαταλείφθηκαν μερικά χρόνια αργότερα όταν αναπτύχθηκαν νέα πιο ακριβή συναρτησιακά.

Τον Ιανουάριο του 1988 οι Lee, Yang και Parr [25] εισήγαγαν το συναρτησιακό συσχέτισης που φέρει το ακρώνυμο LYP από τα αρχικά των ονομάτων τους. Επαναδιατύπωσαν τη σχέση των Colle και Salvetti για την ενέργεια συσχέτισης στην οποία η πυκνότητα της ενέργειας συσχέτισης εκφράζεται με όρους της ηλεκτρονικής πυκνότητας και της Λαπλασιανής της μήτρας πυκνοτήτων δεύτερης τάξης HF, ώστε να συμπεριλάβει την πυκνότητα και την τοπική πυκνότητα κινητικής ενέργειας. Μετά την εισαγωγή της κλίσης της τοπικής πυκνότητας κινητικής ενέργειας, προέκυψε το συναρτησιακό LYP. Το LYP αποτελεί ένα από τα πιο κοινά συναρτησιακά της ενέργειας

συσχέτισης και χρησιμοποιείται σε πολλά υβριδικά συναρτησιακά, όπως είναι BLYP και B3LYP, [25] που δίνουν πολύ ακριβή αποτελέσματα.

Πίνακας 1.4. Τα πιο κοινά συναρτησιακά από το 1990 έως το 1999.

Ακρόνυμο	Έτος	Συγγραφείς	Σχόλια
PBE0	1999	Adamo and Barone	xc, Hybrid
PKZB	1999	Perdew, Kurth, Zupan and Blaha	meta-GGA
VSXC	1998	Van Voorhis and Scuseria	xc, meta-GGA
mPW1PW91	1998	Adamo and Barone	Hybrid
HCTH-93	1998	Hamprecht, Cohen, Tozer and Handy	xc, GGA
K2-BVWN	1998	Sherif Kafafi	xc, Hybrid
B97	1997	Axel Becke	xc
PBE	1996	Perdew, Burke and Ernzerhof	xc, GGA
B3LYP	1994	Gaussian Inc.	xc, Hybrid
½ & ½	1993	Becke	Original Hybrid
PW91	1991	Perdew and Wang	Xc

Τον Σεπτέμβριο του ίδιου χρόνου, 1988, ο Becke [53, 54] εισήγαγε ένα συναρτησιακό ενέργειας ανταλλαγής με σωστή ασυμπτωτική συμπεριφορά. Ονόμασε το συναρτησιακό αυτό B88. Το B88 περιέχει μια μόνο παράμετρο και σε εκείνη την περίοδο του χρόνου έδωσε σημαντικά ακριβή αποτελέσματα για μια ποικιλία ατομικών συστημάτων ξεπερνώντας προηγούμενα συναρτησιακά που περιείχαν δυο ή περισσότερες παραμέτρους. Τον επόμενο χρόνο οι Becke και Rousel [55] παρουσίασαν ένα νέο συναρτησιακό ανταλλαγής meta-GGA, το οποίο ονόμασαν BR89. Το συναρτησιακό ανταλλαγής BR89 θεωρείται ως ένα από τα πρώτα συναρτησιακά meta-GGA.

Το 1991 οι Perdew και Wang [56-58] εισήγαγαν το meta-GGA συναρτησιακό που ονομάστηκε PW91. Το 1993 ο Becke [54] πρότεινε τη μίξη της GGA με ακριβή συναρτησιακά ανταλλαγής που οδήγησαν στο υβριδικό συναρτησιακό B3P. Το B3P είναι υβριδικό συναρτησιακό που αναμειγνύει την ακριβή ανταλλαγή Hartree-Fock με τα συναρτησιακά VWN80c [59], B88x [18] και P91C [60].

$$E_{xc}^{B3P} = E_x(\text{LDA}) + E_c(\text{VWN80c}) + a_0 E_x(\text{HF}) - a_0 E_x(\text{LDA}) + a_x E_x(\text{B88}_x) + a_c E_c(\text{P91}_c)$$

Αν και θεωρείται ως το πρώτο υβριδικό συναρτησιακό το αρχέτυπο υβριδικό συναρτησιακό είναι ½ & ½ ή B93xc19 που εισήγαγε ο Becke νωρίτερα.

$$E_{xc}^{B93} = \frac{1}{2} E_x(\text{HF}) + \frac{1}{2} E_{xc}(\text{LDA})$$

Το 1994 η Gaussian Inc. [61] εισήγαγε μια παραλλαγή του συναρτησιακού B3P το B3LYP [25]. Το νέο αυτό υβριδικό συναρτησιακό τριών παραμέτρων αναμειγνύει το συναρτησιακό ανταλλαγής B88 με το συναρτησιακό συσχέτισης LYP [25] με ακριβή ανταλλαγή.

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1-a_0)E_x(LDA) + a_0 E_x(HF) + a_x E_x(B88) + a_c E_c(LYP) + (1-a_c)E_c(VWN)$$

όπου VWN21 είναι το συναρτησιακό συσχέτισης που εισήγαγαν οι Vosko, Wilk and Nusair και a_0 , a_x και a_c οι τρεις παράμετροι. Οι τρεις παράμετροι που δίνουν τα καλύτερα αποτελέσματα έχουν τις τιμές 0.20 , 0.73 and 0.81 αντίστοιχα. Το συναρτησιακό B3LYP είναι το περισσότερο χρησιμοποιούμενο μέχρι σήμερα συναρτησιακό αφού δίνει αποτελέσματα υψηλής ακριβείας για πολλές ιδιότητες ποικίλων συστημάτων.

Το 1996 οι Perdew, Burke and Ernzerhof προσπάθησαν να βελτιώσουν το συναρτησιακό PW91 [56-58] με την εισαγωγή ενός συναρτησιακού συσχέτισης GGA και το ονόμασαν συναρτησιακό PBE από τα αρχικά των ονομάτων τους [62]. Το συναρτησιακό PBE είναι μια απλή παραγωγή του PW91 στην οποία όλες οι παράμετροι είναι θεμελιώδεις σταθερές.

Το 1997 ο Becke ανέπτυξε το αρχικό συναρτησιακό ανταλλαγής και τα συναρτησιακά συσχέτισης παράλληλου και αντιπαράλληλου σπιν σε εκθετικές σειρές που περιέχουν την πυκνότητα και την πρώτη παράγωγό τους. Συμπεριέλαβε ένα κλάσμα της ακριβούς τροχιακής ανταλλαγής και βελτιστοποίησε τις παραμέτρους κατά τρόπο μη αυτοσυνεπή χρησιμοποιώντας μόνο ενεργειακά δεδομένα. Το νέο συναρτησιακό ανταλλαγής συσχέτισης είναι γνωστό ως B97 [63, 64] και περιέχει δέκα παραμέτρους

Οι Hamprecht, Cohen, Tozer and Handy βασιζόμενοι στο συναρτησιακό B97 εισήγαγαν ένα χρόνο αργότερα το συναρτησιακό ανταλλαγής συσχέτισης που ονομάσανε HCTH [65]

Στις αρχές του 1998 ο Kafafi πρότεινε το υβριδικό συναρτησιακό K2-BVWN [66] το οποίο έδωσε ενδιαφέροντα αποτελέσματα. Την ίδια περίοδο οι Adamo και Barone πρότειναν το υβριδικό συναρτησιακό mPW91PW91 [67] το οποίο βελτίωσε τη συμπεριφορά μακρινών αποστάσεων, ενώ οι Van Voorhis και Scuseria εισήγαγαν το meta-GGA συναρτησιακό VSXC [68]. Το VSXC έδωσε πολύ καλά αποτελέσματα συγκρίσιμα με αυτά άλλων συναρτησιακών της εποχής εκείνης είχε όμως το μειονέκτημα των πολλών παραμέτρων (συνολικά 21) που περιείχε.

$$\rho_{\sigma} e^{\text{LDA}}_{x,\sigma} f(x_{\sigma}, z_{\sigma}) dr + \int f(x_{\sigma}, z_{\sigma}) D_{\sigma} e^{\text{LDA}}_c dr$$

$$\int E^{\text{VSXC}}_{xc} = \sum_{\sigma}$$

όπου $f(x_{\sigma}, z_{\sigma})$ είναι μια μη τοπική συνάρτηση που περιέχει πέντε παραμέτρους και οι αδιάστατες μεταβλητές x, z και D_{σ} αποτελούν ένα αδιάστατο παράγοντα.

Το 1999 οι Adamo και Barone πρότειναν το υβριδικό συναρτησιακό PBE0 [69] το οποίο δεν περιέχει παραμέτρους. Η απουσία παραμέτρων στο PBE0 το κατέστησαν ευρύτατα διαδεδομένο στην Κβαντική Χημεία. Το PBE0 εφαρμόζεται επίσης με επιτυχία σε υπολογιστικά πρωτόκολλα TD-DFT.

Πίνακας 1.5. Οι πιο κοινές συναρτησιακές από το 2000 έως σήμερα.

Ακρόνυμο	Έτος	Συγγραφείς	Σχόλια
M05-2X	2005	Zhao Schultz Truhlar	Hybrid meta
BMK	2004	Boese and Martin	xc, kinetic
X3LYP	2004	Xin Xu, Goddard, Muller, Zhang	Hybrid
mPBE	2002	Adamo and Barone	xc
OPTX	2001	Handy and Cohen	x
HCTH-402	2001	Boese and Handy	xc, GGA
HCTH-147	2000	Doltsinis, Handy and Sprik	xc, GGA
PSC00	2000	Proynov, Chermette and Salahub	xc, meta-GGA
B00	2000	Axel Becke	xc, meta-GGA

Κατά το έτος 2000 προτάθηκαν πολλά νέα συναρτησιακά. Ένα από αυτά ήταν το B00 [70] που προτάθηκε από τον Becke και είναι meta-GGA συναρτησιακό ανταλλαγής συσχέτισης. Ένα άλλο καλά υποσχόμενο συναρτησιακό ήταν το PSC00 [71] που δημιουργήθηκε από τους Proynov, Chermette και Salahub και περιείχε στη συσχέτιση την πυκνότητα κινητικής ενέργειας και τη Λαπλασιανή της ηλεκτρονιακής πυκνότητας ως μη τοπικές μεταβλητές. Το μέρος αυτό του συναρτησιακού συνδυάστηκε με το μη τοπικό συναρτησιακό του Becke. Τέλος οι Doltsinis, Handy and Sprik εισήγαγαν ένα βελτιωμένο συναρτησιακό HCTH που ονομάσανε HCTH-147 [72] λόγω της παραμετροποίησής του ως προς 147 συστήματα.

Το 2001 οι Handy και Cohen πρότειναν ένα συναρτησιακό δύο παραμέτρων που ονόμασαν OPTX [73]. Τα συναρτησιακά OPTX συνδυάστηκαν στη συνέχεια με διάφορα συναρτησιακά

συσχέτισης όπως π.χ. LYP, P86 και P91 για να δώσουν τα συναρτησιακά OLYP, OP86 και OP91 [74], αντίστοιχα.

Ένα χρόνο αργότερα οι Adamo και Barone πρότειναν μια τροποποίηση του συναρτησιακού ανταλλαγής PBE και τη δημιουργία του συναρτησιακού mPBE [75], το οποίο θεωρήθηκε την εποχή εκείνη ως το καλύτερο συναρτησιακό.

Το 2003 οι Tao, Perdew, Staroverov και Scuseria εισήγαγαν το συναρτησιακό TPSS [76, 77] που είναι κατάλληλο για υπολογισμό ιδιοτήτων μορίων, στερεών και επιφανειών. Μερικούς μήνες μετά οι Tao, Perdew, Staroverov και Scuseria εισήγαγαν μια υβριδική παραλλαγή του TPSS μιας παραμέτρου που ονόμασαν TPPSh [78].

$$E_{xc}^{TPSSh} = aE_x^{\text{exact}} + (1-a)E_x^{TPSS} + E_c^{TPSS}$$

Η βέλτιστη τιμή της παραμέτρου είναι $\alpha = 0.10$. Το γεγονός ότι το TPPSh παραμένει ομοιόμορφα ακριβής για μεγάλη ποικιλία συστημάτων πρέπει να θεωρηθεί ως ένα από τα καλύτερα συναρτησιακά στη μοντέρνα υπολογιστική κβαντική χημεία.

Στο τέλος του 2004 ο Xin Xu και οι συνεργάτες του εισήγαγαν ένα τροποποιημένο συναρτησιακό B3LYP, το X3LYP [79].

$$E_{xc}^{X3LYP} = a_0 E_x^{\text{Exact}} + (1-a_0) E_x^{\text{Slater}} + a_x \Delta E_x^{\text{extended}} + a_c E_c^{\text{VWN}} + (1-a_c) E_c^{\text{LYP}}$$

όπου α_0 , α_x , α_c είναι παράμετροι και E_x^{extended} είναι το εκτεταμένο συναρτησιακό ανταλλαγής που περιέχει δύο νέες παραμέτρους τις α_{x1} and α_{x2} .

Κατά το τέλος του 2005 παρουσιάστηκαν δύο νέα συναρτησιακά [80, 81]. Το πρώτο ονομάστηκε M05 και σχεδιάστηκε για πολύ γενικούς σκοπούς. Το M05 λειτουργεί πολύ καλά για την κινητική, τη θερμοχημεία και τις μη ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις των ενώσεων τόσο των στοιχείων των κύριων ομάδων του Πίνακα Περιοδικότητας όσο και αυτών των στοιχείων μεταπτώσεως. Το δεύτερο παρουσιάστηκε από τους Yan Zhao, Nathan Schultz και Donald Truhlar είναι ένα meta υβριδικό συναρτησιακό ανταλλαγής συσχέτισης και ονομάστηκε M05-2X. Σε αντίθεση με το αρχικό M05 το M05-2X είναι συναρτησιακό με υψηλή μη τοπικότητα και με διπλάσια ποσότητα μη τοπικής ανταλλαγής (2X) που παραμετροποιήθηκε μόνο για αμέταλλα. Το

μοντέρνο αυτό συναρτησιακό λειτουργεί ακόμη καλύτερα για την κινητική, τη θερμοχημεία και τις μη ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις.

Τέλος, θα αναφέρουμε μερικά ακόμη συναρτησιακά που χρησιμοποιήθηκαν κατά καιρούς και χρησιμοποιούνται ακόμη και σήμερα [82-86]. Αυτά είναι τα B1B95, mPW1PBE, HSEh1PBE, HSE1PBE, O3LYP, M062X, BHandHLYP, LC-wPBE, CAM-B3LYP, wB97XD, η P2BLYP και μια σειρά άλλων διορθωμένων μακρινής περιοχής (Long-range corrected) κατάλληλων για τη μελέτη μη ομοιοπολικών αλληλεπιδράσεων (πχ B3LYP-D3, LC-wPBE, TPSS-D3, revPBE-D3, B2PLYP, κ.ά.). Όλα αυτά τα συναρτησιακά περιέχονται στο υπολογιστικό πακέτο Gaussian09 [87].

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1 Koch W.; Holthausen, M. C. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*; Wiley-VCH: Weinheim, **2000**
- 2 Geerlings, P.; De Proft, F.; Langenaeker, W. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1793.
- 3 Anderson, J. S. M. ; Melin, J.; Ayers, P. W. *J. Chem. Theor. Comput.* **2007**, *3*, 358.
- 4 Anderson, J. S. M. ; Melin, J.; Ayers, P. W. *J. Chem. Theor. Comput.* **2007**, *3*, 375.
- 5 Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 10757.
- 6 Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev. B* **1964**, *136*, B864.
- 7 Kohn, W.; Sham, L. J. *Phys. Rev.*, **1965**, *140*, A1133.
- 8 Kohn, W.; Becke, A. D.; Parr, R. G. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 12974.
- 9 Thomas, L. H. *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.* **1927**, *23*, 542.
- 10 Fermi, E. *Z. Phys.* **1928**, *48*, 73.
- 11 von Barth, U.; Hedin, L. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1972**, *5*, 1629.
- 12 Rajagopal, A. K.; Callaway, J. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1973**, *7*, 1912.
- 13 Hartree, D. R.; Hartree, W.; Swirles, B. *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A* **1939**, *238*, 229.
- 14 Sinanoglu, O.; Tuan, D. F. *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 1740.
- 15 Perdew, J. P.; Zunger, A. *Phys. Rev. B* **1981**, *23*, 5048.
- 16 Ceperley, D. M.; Alder, B. I. *Phys. Rev. Lett.* **1980**, *45*, 466.
- 17 Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M. *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200.
- 18 Becke, A. D. *Phys. Rev. A*, **1988**, *38*, 3098.
- 19 Perdew, J. P. *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822.
- 20 Burke, K.; Perdew, J. P.; Wang, Y. *Electronic Density Functional Theory: Recent Progress and New Directions*, Ed. J. F. Dobson, G. Vignale, M. P. Das, Plenum (**1998**)
- 21 Perdew, J. P. *Electronic Structure of Solids '91*, Ed. P. Ziesche, H. Eschrig, Akademie Verlag, Berlin, *11* (**1991**)

- 22 Perdew, J. P.; Chevary, J. A.; Vosko, S. H.; Jackson, K. A.; Pederson, M. R.; Singh, D. J.; Fiolhais, C. *Phys. Rev. B* **1992**, *46*, 6671.
- 23 Perdew, J. P.; Chevary, J. A.; Vosko, S. H.; Jackson, K. A.; Pederson, M. R.; Singh, D. J.; Fiolhais, C. *Phys. Rev. B* **1993**, *48*, 4978.
- 24 Perdew, J. P.; Burke, K.; Wang, Y. *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 16533.
- 25 Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1998**, *37*, 785.
- 26 Miehlich, B.; Savin, A.; Stoll, H.; Preuss, H. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 200.
- 27 Colle, R.; Salvetti, D. *Theor. Chim. Acta* **1975**, *37*, 329.
- 28 Colle, R.; Salvetti, D. *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*, 1404.
- 29 Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
- 30 Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1396.
- 31 Tao, J.; Perdew, J.; Staroverov, V. N.; Scuseria, G. E. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 146401.
- 32 Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- 33 Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623.
- 34 Xu, X.; Goddard III, W. A. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2004**, *101*, 2673.
- 35 Perdew, J. P.; Schmidt, K. in *Density Functional Theory and Its Applications to Materials*; Van-Doren, V., Alsenoy, C.V., Geerlings., P., Eds.; American Institute of Physics: New York **2001**.
- 36 Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 157.
- 37 Chai, J. D.; Head-Gordon, M. *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 084106.
- 38 Chai, J. D.; Head-Gordon, M. *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 174105.
- 39 Chai, J. D.; Head-Gordon, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 6615.
- 40 Schwabe, T.; Grimme, S. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 3397.
- 41 Wang, C. W.; Hui, K.; Chai, J. D. *J. Chem. Phys.* **2016**, *145*, 204101.
- 42 Lin, Y. S.; Li, G. D.; Mao, S. P.; Chai, J. D. *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9*, 263.
- 43 Grimme, S. *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2011**, *1*, 211.

- 44 Chai, J. D.; Head-Gordon, M. *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 174105-1
- 45 Yanai, T.; Tew, D. P.; Handy, N. C. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *393*, 51.
- 46 Vydrov, O. A.; Scuseria, G. E. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 234109-1.
- 47 Slater, J. C. *The Self-Consistent Field for Molecules and Solids*, (McGraw-Hill, New York, **1974**)
- 48 Schwarz, K. *Phys. Rev. B* **1971**, *5*, 2466.
- 49 Perdew J. P.; Zunger, A. *Phys. Rev. B* **1981**, *23*, 5048.
- 50 Langreth, D. C.; Mel, M. J. *Phys. Rev. B* **1983**, *28*, 1809.
- 51 Perdew J. P.; Wang, Y. *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8800.
- 52 Perdew J. P. *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822.
- 53 Becke, A. D. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- 54 Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372.
- 55 Becke, A. D.; Roussel, M. R. *Phys. Rev. A* **1989**, *39*, 3761.
- 56 Perdew J. P. *Phys. Rev. B* **1991**, *44*, 13298.
- 57 Perdew J. P.; Wang, Y. *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13244.
- 58 Perdew J. P.; Chevary, J. A.; Vosko, S. H.; Jackson, K. A.; Pederson, M. R.; Singh, D. J.; Fiolhais, C. *Phys. Rev. B* **1992**, *46*, 6671.
- 59 Vosko, S. H.; Wilk L.; Nusair, M. *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200.
- 60 Gaussian News, v.5, no. 2, summer **1994**, p.2.
- 61 Perdew J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
- 62 Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 8554.
- 63 Schmider, H. L.; Becke, A. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 8188.
- 64 Schmider, H. L.; Becke, A. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 9624.
- 65 Hamprecht, F. A.; Cohen, A. J.; Tozer, D. J.; Handy, N.C. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 6264.
- 66 Kafafi, S. A. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 10404.
- 67 Adamo, C.; Barone, V. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 664.
- 68 Voorhis, T. V.; Scuseria, G. E. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 400.

- 69 Adamo, C.; Barone, V. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158.
- 70 Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 4020.
- 71 E. Proynov, H. Chermette and D. R. Salahub, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 10013.
- 72 Boese, D. A.; Doltsinis, N. L.; Handy, N. C.; Sprik, M. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 1670
- 73 Handy, N. C.; Cohen, A. *J. Mol. Phys.* **2001**, *99*, 403.
- 74 Xu, X.; Goddard, W. A. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 8495.
- 75 Adamo, C.; Barone, J. *Chem. Phys.* **2002**, *116*, 5933.
- 76 Tao, J.; Perdew J. P.; Staroverov, V.N.; Scuseria, G. E. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 146401.
- 77 Perdew J. P.; Tao, J.; Staroverov, V.N.; Scuseria, G. E. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 6898.
- 78 Staroverov, V.N.; Scuseria, G. E.; Tao, J.; Perdew, J. P. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 12129.
- 79 Xu, X.; Zhang, Q.; Muller, R. P.; Goddard, W. A. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 014105.
- 80 Zhao, Y.; Schultz, N. E.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Theory Comput.* **2006**, *2*, 364-382.
- 81 Zhao, Y.; Schultz, N. E.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 121103.
- 82 Yanai, T.; Tew, D.; Handy, N. "A new hybrid exchange-correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP)," *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *393*, 51.
- 83 Mguyen, K. A.; Day, P. N.; Pachter, R. *Int. J. Quantum Chem.* **2010**, *110*, 2247.
- 84 Kobayashi, R.; Amos, R. D. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *429*, 106.
- 85 Li, R.; Zheng, J.; Truhlar, D. G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 12697.
- 86 Silverstein, D. W.; Jensen, L. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 194302.
- 87 Frisch, M. J.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millan, 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.; Pople, J. A. Gaussian 09, Revision A.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.

1.5. ΣΥΝΟΛΑ ΒΑΣΗΣ

Σ' έναν υπολογισμό είτε αυτός είναι *ab initio* είτε είναι στο επίπεδο της DFT ο ερευνητής δεν έχει να επιλέξει μόνον την πιο κατάλληλη συναρτησιακό αλλά και το απαιτούμενο σύνολο βάσης (basis set). Το 1951 οι Hall και Roothaan εισήγαγαν μία νέα θεωρία την LCAO-SCF-MO, σύμφωνα με την οποία το κάθε τροχιακό SCF μπορεί να εκφραστεί ως γραμμικός συνδυασμός κάποιων τροχιακών συναρτήσεων βάσης. Με αυτόν τον τρόπο μια κυματοσυνάρτηση ενός πολύπλοκου συστήματος ηλεκτρονίων μπορεί να γραφεί και ως γραμμικός συνδυασμός ενός συνόλου μονοηλεκτρονιακών συναρτήσεων. Το σύνολο αυτό είναι προκαθορισμένο και ονομάζεται σύνολο βάσης. Οι συναρτήσεις βάσης μοιάζουν με τα ατομικά τροχιακά, αλλά ως σύνολο βάσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί οποιοδήποτε άλλο σύνολο συναρτήσεων.

Γενικότερα οι συναρτήσεις βάσης που χρησιμοποιούνται στους καβντοχημικούς υπολογισμούς είναι δύο τύπων:

1 Τα τροχιακά τύπου Slater (STO)

2 Τα τροχιακά τύπου Gauss (GTO)

Τα τροχιακά τύπου Slater αποτελούν εκθετικές συναρτήσεις που για ένα άτομο α θα είναι της μορφής:

$$S(\zeta, r) = N_n r_{\alpha^{n-1}} \exp(-\zeta r) \cdot Y_l^m(\theta_\alpha, \phi_\alpha)$$

όπου N_n είναι η σταθερά κανονικοποίησης, $Y_l^m(\theta, \phi)$ είναι οι σφαιρικές αρμονικές και ζ ο τροχιακός εκθέτης που η τιμή του καθορίζει την έκταση του τροχιακού στο χώρο. Τα τροχιακά τύπου Slater προκύπτουν από ένα δυναμικό της μορφής :

$$V(r) = \frac{\zeta n}{r} + \frac{n(n-1) - l(l+1)}{2r^2}$$

Ο ζ μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ως παράμετρος μεταβολών για τον προσδιορισμό της βέλτιστης τιμής των συντελεστών. Για $l = n-1$ το δυναμικό αυτό είναι ανάλογο του r^{-1} , οπότε τα τροχιακά είναι ίδια με τα ατομικά τροχιακά των υδρογονοειδών ατόμων. Τα τροχιακά τύπου Slater παρέχουν σωστή περιγραφή της συμπεριφοράς της κυματοσυνάρτησης τόσο κοντά όσο και μακριά

από το χώρο του πυρήνα και αποτελούν τις καλύτερες συναρτήσεις βάσης για κβαντοχημικούς υπολογισμούς σε ατομικό επίπεδο. Όμως, δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε μοριακούς υπολογισμούς γιατί ο υπολογισμός είναι αρκετά χρονοβόρος και τα αποτελέσματα όχι και τόσο καλά.

Τα τροχιακά τύπου Gauss είναι και αυτά εκθετικές συναρτήσεις που διαφέρουν από τα τροχιακά τύπου Slater μόνο ως προς τον τροχιακό εκθέτη.

$$G(\zeta, r) = N_n r_{\alpha}^{n-1} \exp(-\zeta r^2) \cdot Y_l^m(\theta, \phi)$$

όπου N_n είναι η και πάλι η σταθερά κανονικοποίησης, $Y_l^m(\theta, \phi)$ είναι οι σφαιρικές αρμονικές και ζ ο τροχιακός εκθέτης. Τα τροχιακά αυτά στους κβαντοχημικούς υπολογισμούς χρησιμοποιούνται με την καρτεσιανή τους μορφή:

$$G(\zeta, r) = N_n x^i y^j z^k \exp(-\zeta r^2)$$

όπου i, j και k είναι μη αρνητικοί ακέραιοι αριθμοί. Όταν $i + j + k = 0$ το τροχιακό είναι s τύπου. Όταν $i + j + k = 1$ είναι p τύπου και όταν $i + j + k = 2$ το GTO είναι d τύπου. Τα τροχιακά τύπου Gauss προκύπτουν από ένα δυναμικό της μορφής:

$$V(r) = 2\zeta^2 r^2 + \frac{n(n-1) - l(l+1)}{2r^2}$$

Τέτοιες συναρτήσεις είναι εύκολα ολοκληρώσιμες, γι' αυτό και αποτελούν τις κατά κύριο λόγο χρησιμοποιούμενες συναρτήσεις στους μοριακούς κβαντικούς υπολογισμούς.

Τα τροχιακά τύπου Gauss δεν παρέχουν σωστή περιγραφή της συμπεριφοράς της κυματοσυνάρτησης ούτε κοντά στον πυρήνα ούτε μακριά από αυτόν. Λόγω όμως των υπολογιστικών τους πλεονεκτημάτων αντικαθιστούν τα τροχιακά τύπου Slater στους κβαντοχημικούς υπολογισμούς. Για την περιγραφή μιας συνάρτησης STO χρησιμοποιούνται συνήθως περισσότερα από ένα τροχιακά τύπου Gauss. Όσο περισσότερα τροχιακά τύπου Gauss αντικαθιστούν ένα τροχιακό τύπου Slater τόσο το καλύτερο.

1.5.1. Σύνολα ελάχιστης βάσης (Minimal Basis Sets)

Τα σύνολα ελάχιστης βάσης ή απλού ζήτα όπως αλλιώς ονομάζονται αποτελούν τα πιο απλά σύνολα βάσης. Σε αυτά κάθε κατεχόμενο από ηλεκτρόνια τροχιακό των ατόμων που απαρτίζουν το μόριο εκφράζεται με μία μόνο συνάρτηση βάσης. Τα σύνολα ελάχιστης βάσης μπορεί να περιέχουν STO ή GTO συναρτήσεις. Όταν έχουν STO κάθε συνάρτηση βάσης εκπροσωπείται από ένα STO. Όταν είναι GTO τότε απαιτούνται περισσότερα GTO για κάθε συνάρτηση βάσης, οπότε η συνάρτηση βάσης θα εκφράζεται ως γραμμικό άθροισμα ενός αριθμού GTO. Τα σύνολα ελάχιστης βάσης ονομάζονται και σύνολα απλού ζήτα γιατί για κάθε μία από τις συναρτήσεις βάσης πρόκειται να βελτιστοποιηθεί μόνο μια παράμετρος ζ . Τα σύνολα ελάχιστης βάσης δε δίνουν ακριβή αποτελέσματα, αλλά χρησιμοποιούνται περισσότερο για ποιοτικούς υπολογισμούς σε μεγάλα συστήματα.

1.5.2. Σύνολα βάσης διπλού ζήτα (Double Zeta Basis Sets)

Στα σύνολα βάσης διπλού ζήτα κάθε κατεχόμενο ατομικό τροχιακό εκφράζεται με δύο συναρτήσεις βάσης που είναι συνήθως STO. Η ονομασία DZ που χρησιμοποιείται για να περιγράψει τέτοια σύνολα βάσης οφείλεται στο γεγονός ότι για κάθε συνάρτηση βάσης πρόκειται να βελτιστοποιηθούν δύο παράμετροι ζ_1 και ζ_2 . Τα σύνολα βάσης διπλού ζήτα παρέχουν ικανοποιητική ακρίβεια στους μοριακούς κβαντικούς υπολογισμούς. Η ακρίβεια αυτή μπορεί να αυξηθεί ακόμα περισσότερο αν στα σύνολα βάσης προστεθούν συναρτήσεις πόλωσης.

Οι συναρτήσεις πόλωσης είναι τροχιακά με κβαντικό αριθμό l μεγαλύτερο από αυτόν των τροχιακών που περιγράφουν τη βασική κατάσταση του ατόμου. Τα τροχιακά αυτά στο ουδέτερο άτομο δεν περιέχουν ηλεκτρόνια. Οι συναρτήσεις πόλωσης χρησιμοποιούνται για την ακριβή περιγραφή της ηλεκτρονιακής πυκνότητας των μορίων, λόγω της χαμηλότερης συμμετρίας τους με τα άτομα και για περιγραφή της ανταπόκρισης της ηλεκτρονιακής πυκνότητας στην επίδραση κάποιου εξωτερικού πεδίου.

1.5.3. Εκτεταμένα σύνολα βάσης (Extended Basis Sets)

Σαν εκτεταμένα σύνολα βάσης θεωρούνται όλα τα σύνολα βάσης στα οποία το κάθε κατεχόμενο ατομικό τροχιακό εκφράζεται με περισσότερες από δύο συναρτήσεις βάσης. Όσο αυξάνεται ο αριθμός των συναρτήσεων βάσης η ολική ενέργεια SCF ελαττώνεται και η περιγραφή των ατομικών και των μοριακών τροχιακών είναι όλο και καλύτερη. Εάν το εκτεταμένο σύνολο βάσης είναι απείρων διαστάσεων, που είναι οριακή περίπτωση, τα ατομικά και μοριακά τροχιακά περιγράφονται επακριβώς και η ενέργεια SCF έχει την ελάχιστη τιμή που είναι γνωστή ως όριο Hartree – Fock.

1.5.4. Σύνολα βάσης ανάπτυξης STO με GTO

Όπως προαναφέρθηκε, η χρησιμοποίηση συναρτήσεων βάσης STO καθιστά τους κβαντικούς υπολογισμούς δύσκολους αν όχι αδύνατους. Γι' αυτόν το λόγο οι συναρτήσεις STO έχουν αντικατασταθεί με GTO, οπότε η κάθε συνάρτηση βάσης STO αντικαθίσταται με γραμμικό συνδυασμό GTO και έτσι δημιουργούνται τα σύνολα βάσης ανάπτυξης STO με GTO που συμβολίζονται ως STO-NG. Στα σύνολα βάσης STO-NG ξεκινάμε με τη βελτιστοποίηση των εκθετών με ατομικούς υπολογισμούς SCF χρησιμοποιώντας σύνολα ελάχιστης βάσης. Στη συνέχεια προσομοιάζουμε το κάθε STO με γραμμικό συνδυασμό GTO. Αυτό μπορούμε να το πετύχουμε με τη βοήθεια της θεωρίας των ελάχιστων τετραγώνων. Το κάθε STO εκπροσωπείται από συγκεκριμένο γραμμικό συνδυασμό GTO. Τα s STO εκφράζονται με γραμμικό συνδυασμό s GTO, τα p STO με p GTO κ.ο.κ.

1.5.5. Σύνολα βάσης διαχωρισμένης στοιβάδας σθένους (Split Valence Basis Set)

Στη Χημεία τα ηλεκτρόνια της στοιβάδας σθένους είναι αυτά τα οποία λαμβάνουν κυρίως μέρος στη δημιουργία του χημικού δεσμού. Μπορούμε να δώσουμε μεγαλύτερη ευκαμψία σε ένα σύνολο βάσης STO-NG αν διακρίνουμε τα τροχιακά της στοιβάδας σθένους σε εσωτερικά και εξωτερικά τροχιακά και τους επιτρέψουμε να μεταβάλλονται ανεξάρτητα. Αυτά τα σύνολα βάσης ονομάζονται σύνολα βάσης «διαχωρισμένης» στοιβάδας σθένους ή σύνολα βάσης SV. Ο γενικός τύπος γι' αυτά

τα σύνολα βάσης είναι ο STO $l-mnG$, όπου l , m και n μας δίνουν τον αριθμό των GTO που προσομοιάζουν τα τροχιακά. Για παράδειγμα το σύνολο βάσης STO 4-31G στο άτομο του άνθρακα περιέχει 4 GTO που περιγράφουν το 1s τροχιακό (εσωτερική στοιβάδα), 3 GTO που περιγράφουν ένα σύνολο 2s και 2p «εσωτερικών» ατομικών τροχιακών (στοιβάδα σθένους) και 1 GTO που περιγράφει ένα σύνολο «εξωτερικών» 2s και 2p ατομικών τροχιακών (στοιβάδα σθένους). Μπορούμε επίσης να προσθέσουμε και συναρτήσεις πόλωσης που συμβολίζονται με έναν αστερίσκο * αν πρόκειται για προσθήκη d συναρτήσεων σε βαρύ άτομο ή με δύο αστερίσκους ** αν πρόκειται για προσθήκη p συναρτήσεων πόλωσης σε ελαφρύ άτομο.

Επιπροσθέτως για να περιγράψουμε ηλεκτρονιακές πυκνότητες που εκτείνονται σε μεγάλες αποστάσεις, όπως ανιόντα και ενώσεις με μονήρη ζεύγη ηλεκτρονίων, μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε συναρτήσεις διάχυσης. Το χαρακτηριστικό αυτών των συναρτήσεων διάχυσης είναι η πολύ χαμηλή τιμή του εκθέτη ζ . Αυτά τα σύνολα βάσης εμπεριέχονται στα σύγχρονα πακέτα λογισμικού για ηλεκτρονικούς υπολογιστές όπως το Gaussian 03 και το. Gaussian 09.

1.5.6. Δρώντα Πυρηνικά Δυναμικά (Effective Core Potential)

Τα στοιχεία τα οποία βρίσκονται στην τρίτη και σε υψηλότερες σειρές του περιοδικού πίνακα, όπως για παράδειγμα οι Ακτινίδες και οι Λανθανίδες, έχουν πολύ μεγάλο αριθμό ηλεκτρονίων. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα τη δυσκολία περιγραφής τους από τα υπάρχοντα σύνολα βάσης, καθώς και την αύξηση στο χρόνο και στην υπολογιστική ισχύ για την ολοκλήρωση των κβαντικών υπολογισμών. Ο Hellman πρότεινε, δίνοντας λύση στο παραπάνω πρόβλημα, την αντικατάσταση των συναρτήσεων βάσης των εσωτερικών ηλεκτρονίων με έναν όρο δυναμικού στη χαμιλτωνιανή, το οποίο ονομάστηκε δρων πυρηνικό δυναμικό (Effective Core Potential, ECP) ή αλλιώς ψευδοδυναμικό (pseudopotential). Η γενική μορφή του είναι η εξής:

$$U_{ECP}(r) = \sum_i \alpha_i r^{n_i} e^{-\alpha_i r^2}$$

όπου α_i , n_i και α_i εξαρτώνται από τη στροφορμή (s -, p -, d -, κτλ).

Η διαφορά του δρώντος πυρηνικού δυναμικού από τις ημιεμπειρικές μεθόδους είναι ότι σε αυτές δε λαμβάνονται καθόλου υπόψη τα εσωτερικά ηλεκτρόνια, ενώ στο ECP λαμβάνονται ως δυναμικό. Με τον τρόπο αυτό και τα εσωτερικά ηλεκτρόνια λαμβάνονται λοιπόν υπόψη και ο χρόνος του θεωρητικού υπολογισμού μειώνεται κατά πολύ. Η ενέργεια η οποία προκύπτει από έναν τέτοιο υπολογισμό, στον οποίο χρησιμοποιείται σύνολο βάσης ECP, ονομάζεται ενέργεια στιβάδας σθένους. Σημαντικό μειονέκτημα αποτελεί το γεγονός ότι ορισμένες μοριακές ιδιότητες οι οποίες εξαρτώνται από την ηλεκτρονιακή πυκνότητα κοντά στον πυρήνα, δεν μπορούν να υπολογιστούν με ακρίβεια όταν χρησιμοποιείται ένα σύνολο βάσης ECP. Ανάλογα με τον αριθμό των ηλεκτρονίων που θα περιέχει το δυναμικό του πυρήνα τα σύνολα βάσης ECP χωρίζονται σε δύο κατηγορίες.

1. Στα Relativistic Large Core ECP (RLC-ECP) τα οποία περιέχουν όλα τα ηλεκτρόνια, εκτός από αυτά τα οποία ανήκουν στην εξωτερική στιβάδα.
2. Στα Relativistic Small Core ECP (RSC-ECP) τα οποία δεν περιέχουν και την αμέσως προηγούμενη από τη στιβάδα σθένους.

Είναι προφανές ότι τα ECP που ανήκουν στην πρώτη κατηγορία δίνουν γρηγορότερα αποτελέσματα, καθώς περιέχουν περισσότερα ηλεκτρόνια, ενώ αυτά της δεύτερης κατηγορίας είναι σαφώς πιο ακριβή. Δύο από τα πιο διαδεδομένα σύνολα βάσης ECP είναι το LANL2DZ (Los Alamos National Laboratory Double Z) και το SDD (Stuttgart Dresden).

1.5.7. Σύνολα βάσης συμπυκνωμένων GTO (Contracted Gaussian Basis Set)

Τα σύνολα βάσης αυτού του τύπου είναι γραμμικοί συνδυασμοί GTO με συγκεκριμένους συντελεστές που είναι σταθεροί και παραμένουν σταθεροί και κατά τη διάρκεια του υπολογισμού. Η χρησιμοποίηση αυτών των συμπυκνωμένων GTO που συμβολίζονται ως CGTO απλοποιεί σημαντικά τον υπολογισμό και έτσι μειώνεται και ο χρόνος που χρειάζεται ο υπολογισμός.

Ο συνδυασμός των συνόλων βάσης συντελεί στο να προσεγγιστεί καλύτερα η κυματοσυνάρτησή του. Η επιλογή λοιπόν του κατάλληλου συνόλου βάσης είναι το κυριότερο

στοιχείο ενός κβαντοχημικού υπολογισμού. Τα κριτήρια για την επιλογή του κατάλληλου συνόλου βάσης είναι τα εξής:

- ✓ Όσο μεγαλύτερο είναι το σύνολο βάσης τόσο πιο ακριβές είναι το αποτέλεσμα δηλαδή τα τροχιακά προσεγγίζονται με μεγαλύτερη ακρίβεια.
- ✓ Το σύνολο βάσης όμως δεν πρέπει να είναι πολύ μεγάλο ώστε να μειωθεί ο αριθμός των ολοκληρωμάτων που πρέπει να υπολογισθούν και κατά συνέπεια να μειωθεί και ο χρόνος και το κόστος του υπολογισμού.
- ✓ Οι συναρτήσεις βάσεις πρέπει να οδηγούν και σε ολοκληρώματα που λύνονται εύκολα για τον ίδιο λόγο που αναφέρθηκε πιο πάνω.
- ✓ Οι συναρτήσεις που αποτελούν το σύνολο βάσης θα πρέπει να έχουν σωστή συμπεριφορά και κοντά και μακριά από τους πυρήνες.
- ✓ Τέλος όσο πιο χαμηλή είναι η τιμή της συνολικής ενέργειας τόσο καλύτερα. Η τιμή της συνολικής ενέργειας ελαττώνεται όταν έχουμε καλύτερη εκπροσώπηση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας των εσωτερικών στοιβάδων.

1.6. ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΛΗΘΥΣΜΙΑΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

1.6.1. Πληθυσμιακή ανάλυση φυσικών τροχιακών δεσμού NBO

Η πληθυσμιακή ανάλυση των φυσικών τροχιακών δεσμού (Natural Bond Orbital, NBO) δημιουργήθηκε με σκοπό να δώσει μια καλύτερη ερμηνεία της ηλεκτρονιακής δομής του μορίου που μελετάται με βάση τις δομές Lewis. Οι δομές Lewis μπορούν να χρησιμοποιηθούν και για την ερμηνεία του χημικού δεσμού, για το λόγο αυτό η μέθοδος NBO χρησιμοποιείται και για την ερμηνεία του Χημικού Δεσμού. Πρώτος εισήγαγε την έννοια των φυσικών τροχιακών ο Löwdin το 1955 προσπαθώντας μέσω αυτών να περιγράψει ένα μοναδικό σύνολο ορθοκανονικών συναρτήσεων ενός ηλεκτρονίου, οι οποίες είναι εγγενείς στην κυματοσυνάρτηση N -ηλεκτρονίων $\psi(1,2,\dots,N)$. Με μαθηματικούς όρους οι συναρτήσεις αυτές μπορούν να θεωρηθούν ότι είναι τα ιδιοτροχιακά της ψ και άρα τα καλύτερα δυνατά για να περιγράψουν την ηλεκτρονιακή πυκνότητά της.

Η πληθυσμιακή ανάλυση των φυσικών τροχιακών (Natural Population Analysis) δημιουργήθηκε και χρησιμοποιήθηκε από τον Weinhold και τους συνεργάτες του [1,2] και αποτελεί ένα ενδιάμεσο σε μία αλληλουχία μετασχηματισμών, που ξεκινάει από ένα σύνολο βάσης ατομικών τροχιακών, τα οποία μετασχηματίζονται σε διάφορα εντοπισμένα σύνολα βάσης, όπως τα φυσικά ατομικά τροχιακά (Natural Atomic Orbitals) τα οποία με τη σειρά τους μετασχηματίζονται σε φυσικά υβριδισμένα τροχιακά (Natural Hybrid Orbitals), σε φυσικά τροχιακά δεσμού (Natural Bond Orbitals) και τελικά σε φυσικά ημι-εντοπισμένα μοριακά τροχιακά (NLMOs). Τα τελευταία μπορούν να μετασχηματιστούν σε φυσικά μη-εντοπισμένα τροχιακά (Natural Orbitals) ή σε κανονικά μοριακά τροχιακά (Molecular Orbitals). Παρακάτω δίνεται σχηματικά η πορεία των μετασχηματισμών.



Όλα αυτά τα εντοπισμένα φυσικά σύνολα είναι πλήρη και ορθοκανονικά και περιγράφουν με μεγάλη ακρίβεια κάθε ιδιότητα της κυματοσυνάρτησης ψ .

1.6.2. Ανάλυση διαχωρισμού της ενέργειας (Energy Decomposition Analysis, EDA)

Η μέθοδος της ανάλυσης διαχωρισμού της ενέργειας (energy decomposition analysis, EDA) που αναπτύχθηκε από τον Morokuma [3] και τους Ziegler και Rauk [4] αποτελεί μια πανίσχυρη μέθοδο που γεφυρώνει το κενό μεταξύ της στοιχειώδους καβαντομηχανικής και της εννοιολογικά απλής ερμηνείας της φύσης του χημικού δεσμού. Σύμφωνα με την EDA η ενέργεια αλληλεπίδρασης ΔE_{int} , μεταξύ δύο μοριακών θραυσμάτων A και B ενός μορίου A-B διαχωρίζεται σε τρεις καλώς οριζόμενους όρους που μπορούν να ερμηνευτούν με χημικούς όρους. Οι όροι αυτοί είναι: (1) η κλασσική ενέργεια ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ηλεκτρονιακών πυκνοτήτων των A και B, ΔE_{elstat} , (2) οι απώσεις ανταλλαγής μεταξύ των A και B που οφείλονται στην απαγορευτική αρχή Pauli, ΔE_{Pauli} και (3) και η ενέργεια που κερδίζεται από τη μείξη των τροχιακών των A και B, ΔE_{orb} .

Σύμφωνα με την EDA ο σχηματισμός ενός μορίου A-B που περιγράφεται από την κυματοσυνάρτηση Ψ_{AB} και έχει ενέργεια E_{AB} ως αποτέλεσμα των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των θραυσμάτων A^0 και B^0 στις ηλεκτρονιακές και γεωμετρικές θεμελιώδεις καταστάσεις ψ_A^0 και ψ_B^0 με ενέργειες E_A^0 και E_B^0 συμβαίνει σε διάφορα στάδια. Στο πρώτο στάδιο τα θραύσματα A^0 και B^0 υφίστανται παραμόρφωση των γεωμετριών ισορροπίας τους και οι κυματοσυναρτήσεις ψ_A^0 και ψ_B^0 αποκτώντας τις γεωμετρίες που έχουν στο μόριο A-B και περιγράφονται από τις κυματοσυναρτήσεις ψ_A και ψ_B με ενέργειες E_A και E_B . Η ενέργεια που απαιτείται για τις παραμορφώσεις αυτές ονομάζεται προπαρασκευαστική ενέργεια (preparation energy) ΔE_{prep} ,

$$\Delta E_{\text{prep}} = E_A - E_A^0 + E_B - E_B^0$$

Η EDA εστιάζεται στην ανάλυση της ΔE_{int} , που δίνεται από τη διαφορά μεταξύ των ενεργειών του μορίου A-B και των προπαρασκευασθέντων θραυσμάτων E_A και E_B ,

$$\Delta E_{\text{int}} = E_{\text{AB}} - E_A - E_B$$

Η ενέργεια διάσπασης δεσμού, D_e , είναι (εξ' ορισμού έχει αρνητικό πρόσημο) το άθροισμα των ΔE_{int} και ΔE_{prep} ,

$$-D_e = \Delta E_{\text{int}} + \Delta E_{\text{prep}}$$

Στο πρώτο στάδιο σχηματισμού του δεσμού τα παραμορφωμένα μοριακά θραύσματα A και B με «παγωμένες» πυκνότητες φορτίου πλησιάζουν το ένα το άλλο μέχρι τις θέσεις που έχουν στο σχηματιζόμενο δεσμό. Η κατάσταση αυτή αποτελεί το προ-μόριο που περιγράφεται από την κυματοσυνάρτηση $\psi_A\psi_B$ και έχει ενέργεια E_{AB}^0 . Η αλληλεπίδραση μεταξύ των «παγωμένων» πυκνοτήτων φορτίου των A και B στη γεωμετρία ισορροπίας του μορίου AB δίνει την κλασσική αλληλεπίδραση Coulomb ΔE_{elstat} , που στις περισσότερες περιπτώσεις είναι ελκτική,

$$\Delta E_{int} = \sum_{\alpha \in A} \sum_{\beta \in B} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{R_{\alpha\beta}} + \int dr V_B(r) \rho_A(r) + \int dr V_A(r) \rho_B(r) + \int \int dr_1 dr_2 \frac{\rho_A(r_1) \rho_B(r_2)}{r_{12}}$$

Στο δεύτερο στάδιο της EDA, η κυματοσυνάρτηση $\psi_A\psi_B$ αντισυμμετρικοποιείται για να δώσει μια ενδιάμεση κατάσταση Ψ^0 με ενέργεια E^0 . Η διαφορά ενέργειας $E_{AB}^0 - E^0$ ονομάζεται άπωση ανταλλαγής (Pauli), ΔE_{Pauli}

$$\Psi^0 = NA \{ \psi_A \psi_B \}$$

$$\Delta E_{Pauli} = E_{AB}^0 - E^0$$

Στο τρίτο στάδιο η Ψ^0 χαλαρώνει για να δώσει την τελική κατάσταση Ψ_{AB} που έχει ενέργεια E_{AB} . Η ελάττωση της ενέργειας που συμβαίνει ταυτοποιείται ως η ομοιοπολική συνεισφορά στο χημικό δεσμό. Ονομάζεται ενέργεια τροχιακής αλληλεπίδρασης, ΔE_{orb}

$$\Delta E_{orb} = E_{AB} - E_{AB}^0$$

Το άθροισμα των ΔE_{elstat} , ΔE_{Pauli} και ΔE_{orb} δίνει την ενέργεια αλληλεπίδρασης ΔE_{int} ,

$$\Delta E_{int} = \Delta E_{elstat} + \Delta E_{Pauli} + \Delta E_{orb}$$

Η ΔE_{orb} είναι πάντοτε ελκτική, η ΔE_{Pauli} είναι πάντα απωστική και η ΔE_{elstat} είναι συνήθως ελκτική.

1.6.3. Ανάλυση κατάτμησης του φορτίου (Charge Decomposition Analysis, CDA)

Η μέθοδος της ανάλυσης κατάτμησης φορτίου, CDA είναι μια μέθοδος πληθυσμιακής ανάλυσης που βασίζεται στη θεωρία μοριακών τροχιακών. Η μέθοδος αυτή αναπτύχθηκε [5] έχοντας ως στόχο την ανάλυση του χημικού δεσμού που σχηματίζεται μεταξύ ενός δότη και ενός δέκτη ηλεκτρονίων. Η CDA μπορεί να θεωρηθεί ως μια ποσοτική έκφραση του μοντέλου Dewar-Chatt-Duncanson (DCD) [6] σύμφωνα με το οποίο ο δεσμός μετάλλου - ligand είναι συνεργιστικός

που κυρίως προκύπτει από ένα συνδυασμό μεταφοράς ηλεκτρονικής πυκνότητας από το ligand προς το μέταλλο και το ανάποδο δηλαδή επαναφορά ηλεκτρονικής πυκνότητας από το μέταλλο προς το ligand. Με άλλα λόγια λαμβάνεται υπόψη ότι σε ένα δεσμό μετάλλου - ligand, M-L το μέταλλο και το ligand δρουν ως οξύ και βάση κατά Lewis αντίστοιχα. Η CDA εφαρμόστηκε κυρίως στη μελέτη των σύμπλοκων ενώσεων των μεταβατικών μετάλλων δεδομένου ότι είναι η πολυπληθέστερη κατηγορία ενώσεων που διαθέτουν δεσμούς δότη-δέκτη e (δεσμοί συναρμογής, M-L). Σύμφωνα με τη βασική θεώρηση της CDA, η κυματοσυνάρτηση μιας σύμπλοκης ένωσης L_nTM-X εκφράζεται ως γραμμικός συνδυασμός των μοριακών τροχιακών των δυο θραυσμάτων κλειστής στοιβάδας (closed shell) L_nTM και X μεταξύ των οποίων σχηματίζεται δεσμός δότη/δέκτη e . Η αλληλεπίδραση $L_nTM \cdots X$ θεωρείται ότι προκύπτει από (α) αλληλεπικάλυψη κατεχόμενων MO του X με τα μη κατεχόμενα MO του L_nTM (μεταφορά ηλεκτρονικής πυκνότητας $X \rightarrow L_nTM$, d), (β) αλληλεπικάλυψη μη κατεχόμενων MO του X με κατεχόμενα MO του L_nTM (επαναφορά ηλεκτρονικής πυκνότητας $X \leftarrow TML_n$, b), (γ) αλληλεπικάλυψη κατεχόμενων MO του X με κατεχόμενα MO του L_nTM (απωστικός όρος πόλωσης $X \leftrightarrow TML_n$, r) και (δ) αλληλεπικάλυψη μη κατεχόμενων MO του X με μη κατεχόμενα MO του L_nTM (όρος ηρεμίας, Δ). Ο όρος Δ θεωρείται ότι δε συνεισφέρει στην ηλεκτρονιακή δομή του συμπλόκου και έχει βρεθεί ότι μπορεί να μας δώσει μια ένδειξη για το αν ο δεσμός $X-TML_n$ αντιστοιχεί σε αλληλεπίδραση δότη/δέκτη e . Έτσι, όταν η τιμή του Δ αποκλίνει κατά πολύ από το 0 τότε ο δεσμός $X-TML_n$ θεωρείται ότι είναι ομοιοπολικός δεσμός που σχηματίζεται μεταξύ δυο θραυσμάτων ανοικτής στοιβάδας (open shell). Αντίθετα, όταν το Δ είναι 0 ή κοντά στο 0 τότε ο δεσμός $X-TML_n$ θεωρείται ότι αντιστοιχεί σε μια αλληλεπίδραση οξέος-βάσεως κατά Lewis ή με άλλα λόγια αλληλεπίδραση δότη/δέκτη e . Εφόσον η μεταφορά και η επαναφορά ηλεκτρονικής πυκνότητας υπολογίζεται για κάθε MO χωριστά είναι δυνατό να υπολογισθεί η συνεισφορά της σ μεταφοράς $X \rightarrow TML_n$ και της π επαναφοράς $X \leftarrow TML_n$ στην συνολική μεταφορά φορτίου που λαμβάνει χώρα μεταξύ των δυο θραυσμάτων X και TML_n . Η CDA μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε συνδυασμό είτε με τη θεωρία HF, είτε με τη μέθοδο πληθυσμιακής ανάλυσης NBO είτε τέλος και με υπολογισμούς DFT οι οποίοι γίνονται με τροχιακά

Kohn-Sham. Οι υπολογισμοί CDA δεν είναι ευαίσθητοι σε σχέση με είδος του συνόλου βάσης αν και έχει βρεθεί ότι για μεγάλα σύνολα βάσης παρουσιάζει κάποια εξάρτηση.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F. *Chem. Rev.* **1988**, 88, 899.
2. Weinhold, F. *In The Encyclopedia of Computational Chemistry*; Schleyer, P.v.R. Ed.; John Wiley & Sons: Chichester **1998**, 1792.
3. Morokuma, K. *J Chem Phys* **1971**, 55,1236.
4. Ziegler, T.; Rauk, A. *Theoretica Chimica Acta* **1977**, 46,1.
5. Dapprich, S.; Frenking, G. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 9352.
6. Chatt, J.; Duncanson, L. A. *J. Chem. Soc.* **1953**, 2929.

1.7. ΧΡΟΝΟ-ΕΞΑΡΤΩΜΕΝΟΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ DFT (TD-DFT)

Η μέθοδος της χρονο-εξαρτώμενης γραμμικής απόκρισης στους υπολογισμούς DFT (Time-dependent Linear Response Theory, LR-TDDFT) αποτελεί πανίσχυρο εργαλείο, για τον υπολογισμό των ηλεκτρονικών μεταπτώσεων (ηλεκτρονικά φάσματα) και των δυναμικών πολωσιμοτήτων και υπερπολωσιμοτήτων των μορίων.

Ο υπολογισμός των ηλεκτρονικών φασμάτων είναι αρκετά δύσκολος. Το πρόβλημα προκύπτει από το γεγονός ότι για τον υπολογισμό της πυκνότητας και της ενέργειας με τους *ab initio* υπολογισμούς ελαχιστοποιείται η ενέργεια ως προς την πυκνότητα. Όταν λοιπόν εκτελείται ένας τέτοιος υπολογισμός της ενέργειας και της πυκνότητας μιας διεγερμένης κατάστασης θα πρέπει να υπάρχει κάτι στους υπολογισμούς που να μην επιτρέπει την μετάπτωση της διεγερμένης κατάστασης στη βασική κατάσταση. Ένας ρεαλιστικός κβαντοχημικός χειρισμός των ηλεκτρονικών μεταπτώσεων στα άτομα και μόρια απαιτεί την κατάλληλη εισαγωγή των στατικών και δυναμικών φαινομένων στην ενέργεια ανταλλαγής. Αυτό απαιτεί την εκτέλεση εκτεταμένων υπολογισμών αλληλεπίδρασης διαμορφώσεων πολλαπλής αναφοράς (multi-reference CI, MR-CI) ή υπολογισμών πλήρους δρώντος χώρου (CompleteActiveSpace, CAS) σε συνδυασμό με υπολογισμούς PT2 (CAS-PT2) ώστε να επιτευχθεί ακρίβεια της τάξης των 0.1 eV στις ενέργειες διέγερσης.

Για τη μελέτη των ηλεκτρονικών φασμάτων των ενώσεων συναρμογής των στοιχείων μετάπτωσης μπορούμε να εφαρμόσουμε τέσσερις τύπους κβαντοχημικών υπολογισμών:

- (1) τους παραλλακτικούς SCF, CI και MCSCF.
- (2) τους υπολογισμούς TD-DFT [1-3].
- (3) τους υπολογισμούς συζευγμένων πλειάδων CCSD, EOM-CCSD [4-8].
- (4) τους υπολογισμούς διαταραχών δεύτερης τάξης απλής κατάστασης (SingleState, SS), ή πολλαπλών καταστάσεων (Multistate, MS), όπως είναι οι μέθοδοι SS-CASPT2 και MS-CASPT2 [9-11].

Όλες οι παραπάνω μέθοδοι είναι ενσωματωμένες στα περισσότερα από τα διαθέσιμα πακέτα κβαντοχημικών υπολογισμών.

Οι εξισώσεις της TD-DFT είναι στην πράξη οι εξισώσεις Casida. Γράφοντας τη δυναμική πολωσιμότητα στη βάση KS προκύπτει η παρακάτω σχέση:

$$\begin{bmatrix} A(\omega) & B(\omega) \\ B(\omega) & A(\omega) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \vec{X}_I \\ \vec{Y}_I \end{bmatrix} = \omega_I \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \vec{X}_I \\ \vec{Y}_I \end{bmatrix}$$

$$\text{με } A_{i\alpha\sigma, j\beta\tau}(\omega) = \delta_{\sigma\tau} \delta_{ij} \delta_{\alpha\beta} (\varepsilon_{\alpha\sigma} - \varepsilon_{i\sigma}) + (ia|f_H + f_{xc}^{\sigma\tau}(\omega)|jb), \quad B_{i\alpha\sigma, j\beta\tau}(\omega) = (ia|f_H + f_{xc}^{\sigma\tau}(\omega)|jb)$$

$$f_{xc}^{\sigma\tau}(r_1, r_2; \omega) = \int e^{i\omega a(t_1 - t_2)} \frac{\delta^2 A_{xc}[\rho \uparrow, \rho \downarrow]}{\delta \rho_\sigma(r_1, t_1) \delta \rho_\tau(r_2, t_2)} \delta(t_1 - t_2)$$

Στην αδιαβατική προσέγγιση ο πυρήνας (kernel) της TDDFT είναι ανεξάρτητος του χρόνου και ως εκ τούτου ο αριθμός των λύσεων των εξισώσεων casida είναι ίσος με τις διαστάσεις των μητρών.

Χρησιμοποιώντας ένα κλάσμα της ακριβούς ανταλλαγής στα συναρτησιακά οδηγεί στη σχέση:

$$\begin{bmatrix} A(\omega) & B(\omega) \\ B(\omega) & A(\omega) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \vec{X}_I \\ \vec{Y}_I \end{bmatrix} = \omega_I \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \vec{X}_I \\ \vec{Y}_I \end{bmatrix}$$

$$\text{όπου } A_{i\alpha\sigma, j\beta\tau}(\omega) = \delta_{\sigma\tau} \delta_{ij} \delta_{\alpha\beta} (\varepsilon_{\alpha\sigma} - \varepsilon_{i\sigma}) + (ia|f_H + f_{xc}^{\sigma\tau}(\omega)|jb) - c_x \delta_{\sigma\tau} [(ib|f_H|ba) + (ia|f_x^{\sigma\sigma}|bj)]$$

$$B_{i\alpha\sigma, j\beta\tau}(\omega) = (ia|f_H + f_{xc}^{\sigma\tau}(\omega)|jb) - c_x \delta_{\sigma\tau} [(ib|f_H|ba) + (ia|f_x^{\sigma\sigma}|bj)]$$

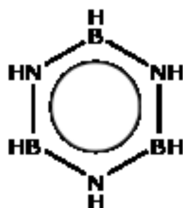
Ο συντελεστής c_x είναι αυτός που ρυθμίζει την ακριβή ανταλλαγή στο kernel της TD-DFT.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1 Čížek J.; Paldus, J. *Int. J. Quantum. Chem.***1971**, 5, 359.
- 2 Dewar M. J. S.; Thiel, W. *J. Am. Chem. Soc.***1977**, 99, 4899.
- 3 Thiel W. in *Encyclopedia of Computational Chemistry*, Schleyer P. V. R.; Allinger, N. L.; Clark, T.; Gasteiger, J.; Kollman, P. A.; Schaefer, H. F. III; Schreiner, P. R. (eds.), **1998**, vol 3, p.1599, Wiley, Chichester.
- 4 Dewar M. J. S.; Zuebis, E. G.; Healy, E. F.; Stewart, J. P. *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**107, 3902.
- 5 Holder A. J.; in *Encyclopedia of Computational Chemistry*, Schleyer P. V. R.; Allinger, N. L.; Clark, T.; Gasteiger, J.; Kollman, P. A.; Schaefer, H. F. III; Schreiner, P. R. (eds.),**1998**, vol 1, p.8, Wiley, Chichester.
- 6 Stewart J. J. P., **1989**. *J. Comput. Chem.*, 10, 209.
- 7 Stewart J. J. P.; in *Encyclopedia of Computational Chemistry*, Schleyer P. V. R.; Allinger, N. L.; Clark, T.; Gasteiger, J.; Kollman, P. A.; Schaefer, H. F. III; Schreiner, P. R. (eds.),**1998**, vol 3, p.2080, Wiley, Chichester.
- 8 Hehre W. J.; Yu, J. *Book of Abstracts, 210th ACS National Meeting*, Chicago, IL, 20/24 August, **1995**.
- 9 Koch W.; Holthausen, M. C. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*; Wiley-VCH: Weinheim, **2000**.
- 10 Bartolotti L. J.; Flurich, K. in *Reviews in Computational Chemistry*, Lipkowitz, K.B.; Boyd D.B. (Eds.), **1996**., vol. 7, VCH, New York.
- 11 Parr R. G.; Yang, W. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, Oxford, **1989**.

1.8. ΜΕΤΑΛΛΟΑΡΩΜΑΤΙΚΟΤΗΤΑ

Μέχρι πρόσφατα, η έννοια της αρωματικότητας εφαρμόστηκε κυρίως στο πεδίο της οργανικής χημείας με το πλέον χαρακτηριστικό παράδειγμα αυτό του βενζολίου. Αντίθετα στην ανόργανη χημεία, η έννοια της αρωματικότητας έχει εφαρμοστεί μέχρι πρότινος κατ' αποκλειστικότητα στην περίπτωση της βοραζίνης, η οποία θεωρείται ως το "ανόργανο βενζόλιο" με το μόριο να αποτελείται από έναν εξαμελή δακτύλιο από εναλλασσόμενα άτομα B και N.



Βοραζίνη

Η αρωματικότητα αποτελεί μια γενική αλλά ταυτόχρονα και μια αόριστα καθορισμένη χημική έννοια. Για την έννοια της αρωματικότητας, η οποία εισήχθη το 1865-1866 από τον A. Kekulé [1,2], δεν έχει ακόμη προταθεί κάποιος επακριβής ορισμός. Ως συνέπεια της έλλειψης ενός γενικά αποδεκτού ορισμού της αρωματικότητας, ο όρος αυτός εξακολουθεί να είναι ασαφής. Επιπλέον σημειώνεται ότι η αρωματικότητα δεν είναι μία μετρήσιμη ποσότητα και έτσι πρέπει να καθοριστεί κατά σύμβαση. Μέχρι σήμερα, εκτός από την κλασσική έννοια της αρωματικότητας την οποία συναντούμε στις οργανικές ενώσεις, έχει αναφερθεί στη διεθνή βιβλιογραφία ένας αριθμός "τύπων" αρωματικότητας οι οποίοι αναφέρονται σε διάφορα συστήματα, όπως ετεροκυκλικές ενώσεις [3,4], μεταλλοκυκλικούς δακτυλίους στους οποίους η μεταλλο-αρωματικότητα σταθεροποιεί διάφορους χηλικούς δακτυλίους [5], ανόργανα μόρια [6-9] καθώς και οξείδια των στοιχείων μετάπτωσης [10].

1.8.1. Κριτήρια αρωματικότητας

Λόγω της σημασίας της αρωματικότητας στη χημεία, έχουν γίνει πολλές προσπάθειες προκειμένου να εκτιμηθεί και να παραχθεί ένα καθολικά αποδεκτό μέτρο γι' αυτήν. Ωστόσο, εξαιτίας των πολλών ορισμών της, δεν έχει ακόμα επιτευχθεί κάποιος γενικά αποδεκτός ποσοτικός καθορισμός της. Η εκτίμηση της αρωματικότητας βασίζεται συνήθως στα κλασσικά κριτήρια

αρωματικότητας, τα οποία μπορούν να διαιρεθούν σε τέσσερις κατηγορίες: ενεργειακά, δομικά ή γεωμετρικά, μαγνητικά και χημικής δραστηριότητας [11,12]. Επίσης μπορεί να προστεθεί και μία πέμπτη κατηγορία που βασίζεται σε ηλεκτρονιακά κριτήρια και επιτυγχάνεται με μεθόδους υπολογισμού ηλεκτρονιακής δομής (*ab initio* και DFT) [13-16]. Παρακάτω περιγράφονται εν συντομία τα κριτήρια αυτά διάγνωσης της αρωματικότητας:

Ενεργειακά κριτήρια αρωματικότητας

Τα ενεργειακά κριτήρια διάγνωσης της αρωματικότητας στηρίζονται στο γεγονός ότι οι ενώσεις με π -συζυγιακό σύστημα είναι πιο σταθερές από τα ισομερή τους δίχως π -συζυγιακό σύστημα. Με τα ενεργειακά κριτήρια συγκρίνεται η επιπλέον σταθερότητα της δομής, εξαιτίας του κυκλικού απεντοπισμού της ηλεκτρονιακής πυκνότητας, με ορισμένα μόρια αναφοράς που στις περισσότερες περιπτώσεις είναι ολεφίνες ή συζυγή πολυένια [12,17-19]. Το συνηθέστερα χρησιμοποιούμενο από τα ενεργειακά κριτήρια αρωματικότητας είναι η αρωματική ενέργεια σταθεροποίησης (Aromatic Stabilization Energy, ASE), η οποία υπολογίζεται ως το ενεργειακό αποτέλεσμα μιας φανταστικής ομοδεσμικής αντίδρασης [20-22]. Τα ενεργειακά δεδομένα μπορούν να συγκεντρωθούν τόσο από πείραμα, όσο και από κβαντοχημικούς υπολογισμούς. Η ASE επηρεάζεται πολύ από το είδος της αντίδρασης, καθώς και από το επίπεδο της εφαρμοζόμενης θεωρίας. Επομένως, είναι σημαντικό να χρησιμοποιηθούν ακριβή ενεργειακά δεδομένα (από υψηλής ποιότητας κβαντοχημικούς υπολογισμούς) και να επιλεγεί η κατάλληλη δομή “αναφοράς”.

Μαγνητικά κριτήρια αρωματικότητας

Τα μαγνητικά κριτήρια διάγνωσης της αρωματικότητας βασίζονται στα ομοιόμορφα μαγνητικά πεδία που εφαρμόζονται εξωτερικά στις αρωματικές ενώσεις και που είναι κάθετα στο επίπεδο του μορίου τους. Μέχρι σήμερα έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορα μαγνητικά κριτήρια για τη διάγνωση της αρωματικότητας των μορίων [11,15,23-27]. Η μαγνητική αρωματικότητα μπορεί να ορισθεί ως η ικανότητα μιας ένωσης να διατηρεί ένα ρεύμα στο δακτύλιο. Οι ενώσεις αυτού του είδους ονομάζονται διατροπικές, ενώ αντίθετα, οι αντι-αρωματικές ενώσεις ονομάζονται παρατροπικές. Διάφορες μέθοδοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να διαπιστωθεί αν μια ένωση μπορεί να

διατηρεί ρεύμα στο δακτύλιο. Ιστορικά, η χαρακτηριστική χημική μετατόπιση του πρωτονίου στα φάσματα ^1H NMR, η ανισοτροπία διαμαγνητικής επιδεκτικότητας $\Delta\chi^m$ και η μαγνητική ανύψωση (magnetic hexaltation) Λ είναι τα πιο σημαντικά μαγνητικά κριτήρια για τον προσδιορισμό της αρωματικότητας. Τα πρωτόνια που συνδέονται με τους αρωματικούς δακτυλίους υφίστανται χαρακτηριστική μετατόπιση σε χαμηλότερες τιμές πεδίου σε σχέση με τις αντίστοιχες των ολεφινών. Εντούτοις, όταν τα πρωτόνια είναι πάνω ή μέσα στον αρωματικό δακτύλιο, όπως π.χ. στην περίπτωση των εσωτερικών πρωτονίων των αννουλενίων, παρατηρείται μετατόπιση προς υψηλότερες τιμές πεδίου στο φάσμα ^1H NMR. Για τις αντι-αρωματικές ενώσεις οι μετατοπίσεις στο φάσμα ^1H NMR είναι αντίθετες σε σχέση με εκείνες των αρωματικών ενώσεων. Πρόσφατα, ο Mitchell πρότεινε τη μέτρηση της αρωματικότητας με βάση τη φασματοσκοπία NMR [28]. Ως προς τις διαμαγνητικές επιδεκτικότητες, δύο παράγοντες είναι σημαντικοί για τη διάγνωση της αρωματικότητας των ενώσεων, η μαγνητική ανισοτροπία [29-30] και η μαγνητική ανύψωση [31]. Αρωματικά μόρια βρέθηκε να έχουν υψηλές ανισοτροπίες διαμαγνητικής επιδεκτικότητας $\Delta\chi^m$, που ορίστηκε ως:

$$\Delta\chi^m = \chi_{zz}^m - \frac{1}{2} \left(\chi_{xx}^m + \chi_{yy}^m \right)$$

όπου χ_{zz}^m , χ_{xx}^m και χ_{yy}^m είναι οι τρεις κύρια συνιστώσες της διαμαγνητικής επιδεκτικότητας.

Η μαγνητική ανύψωση Λ ορίζεται ως η διαφορά μεταξύ της μέσης μοριακής μαγνητικής επιδεκτικότητας $\bar{\chi}^m$ και της επιδεκτικότητας που υπολογίζεται από υποθετικά ατομικά και δεσμικά προσθήματα, σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\Lambda^m = \bar{\chi}^m - \chi_{\text{calc}}^m$$

Η παράμετρος αυτή είναι αρνητική για τις αρωματικές ενώσεις (διαμαγνητικές) και θετική για τις αντι-αρωματικές ενώσεις (παραμαγνητικές).

Η ένταση του ρεύματος που αναπτύσσεται στους δακτυλίους έχει επίσης χρησιμοποιηθεί ως κριτήριο αρωματικότητας [27,32]. Σε ένα πρόσφατο άρθρο για την αρωματικότητα στο περιοδικό

Chemical Reviews, οι Gomes και Mallion [27] ανέφεραν την αρωματικότητα ως ένα μοντέλο του ρεύματος που διαρρέει τους δακτυλίους. Η ιδέα της μοντελοποίησης των μαγνητικών ιδιοτήτων και των χημικών σημάτων των αρωματικών ενώσεων που εμφανίζουν ρεύμα στο δακτύλιο είναι μια πολύ φυσική "μικρογραφία" των ιδεών της κλασσικής φυσικής που διατυπώθηκαν από τον Kirchhoff.

Οι αρωματικές ενώσεις με π -συζυγιστικό σύστημα υποστηρίζουν ένα ρεύμα στο δακτύλιο, το οποίο ασκεί μαγνητική αποπροστασία στα άτομα που βρίσκονται εξωτερικά του δακτυλίου, ενώ αντίθετα μαγνητική προστασία στα άτομα που βρίσκονται μέσα στο δακτύλιο. Ο συντελεστής μαγνητικής προστασίας, $\vec{\sigma}$ συσχετίζει το εξωτερικά εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο, $\vec{B}_{\text{ext}}$ με το επαγόμενο εσωτερικά στο μόριο μαγνητικό πεδίο $\vec{B}_{\text{ind}}$ σύμφωνα με τη ακόλουθη εξίσωση:

$$\vec{B}_{\text{ind}}(\vec{R}) = -\vec{\sigma}(\vec{R}) \vec{B}_{\text{ext}}$$

Το επαγόμενο μαγνητικό πεδίο σε ένα σημείο $\vec{R}$ μπορεί να υπολογιστεί από την πυκνότητα του ρεύματος η οποία εφαρμόζεται με βάση το νόμο των Biot-Savart:

$$\vec{B}_{\text{ind}}(\vec{R}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \int \frac{\vec{j}(\vec{r}) \times (\vec{r} - \vec{R})}{|\vec{r} - \vec{R}|^3} d^3 r$$

Ο συντελεστής προστασίας μπορεί να υπολογιστεί από την πυκνότητα του ρεύματος, η οποία προκαλείται από το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο $\vec{B}_{\text{ext}}$.

Πιο πρόσφατα, ένας νέος και ευρέως χρησιμοποιούμενος σήμερα δείκτης αρωματικότητας είναι ο δείκτης χημικής μετατόπισης ανεξάρτητου πυρήνα (NICS), που προτάθηκε από τον Schleyer και τους συνεργάτες του [19,33]. Ο δείκτης αυτός ορίζεται ως η αρνητική τιμή μαγνητικής προστασίας που προκύπτει από υπολογισμό της αρωματικότητας στο κέντρο του δακτυλίου ή σε κάποια άλλα ενδιαφέροντα σημεία του συστήματος. Οι αρνητικές τιμές NICS αντιστοιχούν στην αρωματικότητα (π.χ. -11,5 ppm για το βενζόλιο), ενώ οι θετικές τιμές συνδέονται με την αντι-αρωματικότητα (π.χ. +28,8 ppm για το κυκλοβουταδιένιο). Όσο πιο αρνητικές είναι οι τιμές του NICS, τόσο πιο αρωματικοί είναι οι δακτύλιοι. Για τον υπολογισμό του NICS υπάρχουν πολλές

μέθοδοι (π.χ. IGLO, GIAO κ.ά.), οι οποίες είναι δυνατό να περιλαμβάνουν υπολογισμούς NICS στο κέντρο των δακτυλίων [33], NICS(0) καθώς επίσης σε απόσταση 1 Å πάνω από αυτούς, NICS(1) ή και 2 Å [34], NICS(2) κ ο. κ. Το συνολικό NICS σε ένα συγκεκριμένο σημείο μπορεί να αναλυθεί σε παρατροπικές και διατροπικές συνιστώσες, οι οποίες προκύπτουν κυρίως από σ και π Mos [35] και να εκτιμηθεί η συνεισφορά των MOs στο NICS [25,36]. Οι τιμές NICS μπορούν επίσης να απεικονιστούν γραφικά στον τρισδιάστατο χώρο [37,38].

Κριτήρια αρωματικότητας με βάση τη χημική δραστηριότητα

Τα κριτήρια αρωματικότητας που βασίζονται στη χημική δραστηριότητα του μορίου αναφέρονται στο γεγονός ότι οι αρωματικές ενώσεις τις περισσότερες φορές τείνουν να αντιδράσουν με τέτοιο τρόπο ώστε να διατηρείται το π -ηλεκτρονιακό σύστημα. Έτσι προτιμούν την ηλεκτρονιόφιλη υποκατάσταση αντί των αντιδράσεων προσθήκης. Το πρόβλημα με τα κριτήρια χημικής δραστηριότητας της αρωματικότητας είναι ότι εξαρτώνται από τη διαφορά της ελεύθερης ενέργειας μεταξύ της θεμελιώδους κατάστασης του μορίου και της μεταβατικής καταστάσεως της αντίδρασης. Από αυτήν την άποψη, η αρωματικότητα δεν είναι εύκολο να μετρηθεί γιατί δεν εξαρτάται μόνο από τη θεμελιώδη κατάσταση και επιπλέον μπορεί να ποικίλει ανάλογα με την επιλογή του αντιδραστηρίου.

Ηλεκτρονικά κριτήρια αρωματικότητας

Τα ηλεκτρονικά κριτήρια διάγνωσης της αρωματικότητας βασίζονται στην ηλεκτρονιακή πυκνότητα $\rho(\mathbf{r})$ του αρωματικού συστήματος. Η χρήση των ηλεκτρονιακών κριτηρίων για τη διάγνωση της αρωματικότητας είναι λιγότερο κοινή από τα υπόλοιπα κριτήρια. Τα κυριότερα από αυτά είναι το ενεργειακό χάσμα HOMO-LUMO, η απόλυτη και η σχετική σκληρότητα, το ηλεκτροστατικό δυναμικό, η πολωσιμότητα, η ανάλυση της συνάρτησης ηλεκτρονιακού εντοπισμού (Electron Localization Function, ELF) ο δείκτης απεντοπισμού (Delocalization Index, DI) και ο δείκτης LOL (Localized Orbital Locator) [15,16,39]. Επίσης, για τη διάγνωση της αρωματικότητας χρησιμοποιείται η ανάλυση φυσικών τροχιακών δεσμού (NBO) [40,41] καθώς και ένας δείκτης που λαμβάνει υπόψη τις τοπικές ιδιότητες της ηλεκτρονιακής πυκνότητας σε ορισμένα

σημεία των εξαμελών δακτυλίων [42] και στηρίζεται στη θεωρία AIM (Atoms in Molecules) του Bader [43-45].

Η σφαιρική σκληρότητα η ορίζεται ως η διαφορά μεταξύ της ιδιοτιμής του LUMO και του HOMO:

$$\eta = \epsilon_{\text{LUMO}} - \epsilon_{\text{HOMO}}$$

και αποτελεί μέτρο της σταθερότητας με βάση την αρχή μέγιστης σκληρότητας η οποία διατυπώθηκε από τον Pearson [46]. Είναι προφανές, ότι η “σχετική σκληρότητα” $\Delta\eta$, που είναι η διαφορά μεταξύ του π -συζυγιστικού συστήματος και ενός συστήματος αναφοράς που επιλέγεται σύμφωνα με τη μέθοδο ισομερισμού, αποτελεί ένα αξιόπιστο μέτρο αρωματικότητας.

Το μοριακό ηλεκτροστατικό δυναμικό έχει επίσης προταθεί ως μέτρο αρωματικότητας για μια σειρά πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων από τους Suresh και Gadre [47].

Η συνάρτηση ηλεκτρονιακού εντοπισμού (ELF) που ορίζεται ως εξής:

$$\text{ELF} = \frac{1}{1 + (D/D_h)^2}$$

$$\text{όπου } D = \frac{1}{2} \sum_i |\nabla \psi_i(r)|^2 - \frac{1}{8} \frac{|\nabla \rho(r)|^2}{\rho(r)} \quad \text{και} \quad \begin{matrix} r^{5/3} \\ 3\pi^{2/3} \rho \\ D_h = \frac{3}{10} \end{matrix}$$

βρέθηκε ότι είναι ένα καλό μέτρο αρωματικότητας για τη σειρά των πεντα-υποκατεστημένων κυκλο-πενταδιενυλικών συστημάτων [48]. Τέλος, ο δείκτης απεντοπισμού $\delta(A,B)$ ο οποίος εξάγεται από τη θεωρία AIM προτάθηκε ως άλλος ένας πιθανός ηλεκτρονικός δείκτης της αρωματικότητας [16,49-54].

Τέλος, ο δείκτης LOL είναι μια ακόμα συνάρτηση εντοπισμού των περιοχών υψηλού ηλεκτρονιακού εντοπισμού, η οποία προτάθηκε από τους Schmider και Becke [55] και δίνεται από τη σχέση:

$$\text{LOL}(r) = \frac{\tau(r)}{1 + \tau(r)}$$

$$\tau(r) = \frac{D_0(r)}{(1/2) \sum_i \eta_i |\nabla \varphi_i(r)|}$$

όπου $D_0(\mathbf{r})$ είναι η ίδια συνάρτηση που ορίζει και την ELF.

Συνοψίζοντας, για τη διάγνωση της αρωματικότητας είναι απαραίτητο να χρησιμοποιηθούν διάφοροι δείκτες, δεδομένου ότι κανένας από τους προταθέντες δείκτες δεν έχει ένα άμεσο και σαφές αποτέλεσμα γι' αυτήν. Αυτό αφορά κυρίως τους δείκτες, οι οποίοι υπολογίζουν διαφορετικές ιδιότητες του συστήματος αναφοράς. Ωστόσο, όσον αφορά τα μεταλλικά αρωματικά συστήματα συνιστάται ο συνδυασμός των μαγνητικών και ηλεκτρονιακών κριτηρίων.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Kekulé, A. *Bull. Chem. Soc. Fr.* **1865**, 3, 98.
2. Kekulé, A. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1866**, 137, 1866.
3. Schleyer, P.v.R.; Jiao, H.; Hommes, N.v.E.; Malkin, V. G.; Malkina, O. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 12669.
4. Bird, C. W. *Tetrahedron* **1998**, 54, 4641.
5. Goldfuss, B.; Schleyer, P.v.R. *Organometallics* **1997**, 16, 1543.
6. King, R. B. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1992**, 32, 42.
7. Hirsch, A.; Chen, Z.; Jiao, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, 40, 2834.
8. Tsipis, A. C. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 2740.
9. Tsipis, A. C. *Struct. Bond* **2010**, 136, 217.
10. King, R. B. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **2001**, 41, 517.
11. Katritzky, A. R.; Jug, K. D.C. *Oniciu, Chem. Rev.* **2001**, 101, 1421.
12. Krygowski, T. M.; Cyrański, M. K.; Czarnocki, Z.; Hafelinger, G.; Katritzky, A. R. *Tetrahedron* **2000**, 56, 1783.
13. De Proft, F.; Geerlings, P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, 6, 242.
14. Silvi, B. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, 6, 256.
15. De Proft, F.; Geerlings, P. *Chem. Rev.* **2001**, 101, 1451.
16. Poater, J.; Fradera, X.; Duran, M.; Solá, M. *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 400.
17. Slayden, S. W.; Liebman, J. F. *Chem. Rev.* **2001**, 101, 1541.
18. Minkin, V. I.; Glukhovtsev, M. N.; Simkin, B. Y. *Aromaticity and Antiaromaticity: Electronic and Structural Aspects*, J. Wiley & Sons, New York, **1994**.
19. Schleyer, P.v.R.; Jiao, H. *Pure Appl. Chem.* **1996**, 68, 209.
20. Glukhovtsev, M. N.; Schleyer, P.v.R. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 198, 547.
21. Suresh, C. H.; Koga, N. *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 1965.
22. George, P.; Trachtman, M.; Bock, C. W.; Brett, A. M. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1977**, 2, 1036.

23. Krygowski, T. M.; Cyrański, M. K. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1385.
24. Lazzeretti, P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 217.
25. Corminboeuf, C.; Heine, T.; Seifert, G.; Schleyer, P.v.R.; Weber, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 273.
26. Havenith, R. W. A.; Engelberts, J. J.; Fowler, P. W.; Steiner, E.; van Lenthe, J. H.; Lazzeretti, P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 289.
27. Gomes, J. A. N. F.; Mallion, R. B. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1349.
28. Mitchell, R. H. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1301.
29. Hutter, D. H.; Flygare, W. H. *Top. Curr. Chem.* **1976**, *63*, 89, and references therein.
30. Flygare, W. H. *Chem. Rev.* **1974**, *74*, 653.
31. Dauben Jr., H. J.; Wilson, J. D.; Laity, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 811.
32. P. Lazzeretti, in: Emsley, J. W.; Feeney, J.; Sutcliffe (Eds.), L. H. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Elsevier, Amsterdam*, **2000**, pp. 1–88.
33. Schleyer, P.v.R.; Maerker, C.; Dransfeld, A.; Jiao, H.; van Eikema Hommes, N. J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317.
34. Schleyer, P.v.R.; Manoharan, M.; Wang, Z.; Kiran, X. B.; Jiao, H.; Puchta, R.; Eikema Hommes, N. J. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2465.
35. Schleyer, P.v.R.; Jiao, H.; Eikema Hommes, N. J.; Malkin, V. G.; Malkina, O. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12669.
36. Heine, T.; Schleyer, P.v.R.; Corminboeuf, C.; Seifert, G.; Reviakine, R.; Weber, J. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 6470.
37. Klod, S.; Kleinpeter, E. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **2001**, *2*, 1893.
38. Klod, S.; Koch, A.; Kleinpeter, E. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **2002**, *2*, 1506.
39. Lepetit, C.; Nielsen, M. B.; Diederich, F.; Chauvin, R. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 5056.
40. Bean, G. P. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 2497.
41. Sadlej-Sosnowska, N. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 8737.
42. Howard, S. T.; Krygowski, T. M. *Can. J. Chem.* **1997**, *75*, 1174.

43. Bader, R. F. W. *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 9.
44. Bader, R. F. W. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 893.
45. Bader, R. F. W. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford, **1990**.
46. Pearson, R. G. *Chemical Hardness*, Wiley, New York, **1997**.
47. Sursesh, C. H.; Gadre, S. R. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 2505.
48. Chesnut, D. B.; Bartolotti, L. J. *J. Chem. Phys.* **2000**, *253*, 1.
49. Fradera, X.; Austen, M. A.; Bader, R. F. W. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 304.
50. Chesnut, D. B.; Bartolotti, L. J. *J. Chem. Phys.* **2000**, *257*, 175.
51. Poater, J.; Solá, M.; Duran, M.; Fradera, X. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 2052.
52. Poater, J.; Solá, M.; Duran, M.; Fradera, X. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 4794.
53. Fradera, X.; Poater, J.; Simon, S.; Duran, M.; Solá, M. *Theor. Chem. Acc.* **2002**, *108*, 214.
54. Poater, J.; Solá, M.; Duran, M.; Fradera, X. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 6249.
55. Schmider, H. L.; Becke, A. D. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **2000**, *527*, 51.

1.9. Η DFT ΣΕ ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ CLUSTERS ΚΑΙ ΕΝΩΣΕΙΣ ΤΟΥ Cu, Ag και Au

Στη συνέχεια θα αναφερθούμε σε διάφορες μεθόδους (συναρτησιακά) DFT που έχουν χρησιμοποιηθεί κατά καιρούς στη βιβλιογραφία για τη μελέτη διαφόρων clusters και ενώσεων του Cu, του Ag και του Au. Ο Roldan [30] χρησιμοποίησε τις μεθόδους LDA και PW91 για τη μελέτη νανοσωματιδίων χαλκού και αργύρου με 38 έως 146 άτομα, καθώς και νανοσωματιδίων χρυσού με 38 έως 225 άτομα. Τα ίδια συναρτησιακά χρησιμοποιήθηκαν και για τη μελέτη ουδέτερων και ανιοντικών clusters χαλκού με μοριακό τύπο Cu_9 [31]. Ο Góell [32] μελέτησε την αλληλεπίδραση μοριακού οξυγόνου με ατομικό χαλκό, χρησιμοποιώντας τόσο υβριδικά συναρτησιακά, όπως το B3LYP, όσο και μεθόδους συσχέτισης υψηλού επιπέδου, όπως η CCSD(T) και η CASPT2. Ο Cramer [33] υπολόγισε τις σχετικές ενέργειες της απλής και τριπλής κατάστασης για ένα σύνολο επτά μορίων του χαλκού, με γενικό μοριακό τύπο LCuO_2 ($\text{L} = \text{Ligand}$). Για τη μελέτη αυτή χρησιμοποιήθηκαν διάφορες μέθοδοι DFT, όπως η BLYP, η B3LYP, η mPW1PW, η M06-L, η M06-2X, καθώς και μέθοδοι συσχέτισης υψηλού επιπέδου, όπως η CASPT2. Ο σκοπός της μελέτης αυτής ήταν να γίνει μια σύγκριση των αποτελεσμάτων που παρέχονται από τις διάφορες μεθόδους. Η δραστηριότητα των ενώσεων του χαλκού με γενικό μοριακό τύπο LCuO_2 ($\text{L} = \text{Ligand}$) έχει μελετηθεί και από άλλες ερευνητικές ομάδες. Έτσι, μελετήθηκε η επίδραση θειοαιθερικού ligand σε ένα δικετιμίδιο του μονοσθενούς χαλκού [34], με χρήση των μεθόδων BLYP και B3LYP, με σκοπό να χαρακτηριστούν οι γεωμετρικές και ενεργειακές λεπτομέρειες της ένωσης, καθώς και να εξηγηθεί η πειραματικά παρατηρούμενη ισορροπία μεταξύ της ένωσης αυτής και του δι-(μ-οξο) διμερούς. Ο Gherman [35] χρησιμοποίησε τη μέθοδο B3LYP για τη μελέτη της οξυγόνωσης, καθώς και άλλων ιδιοτήτων ενώσεων του χαλκού με γενικό μοριακό τύπο LCuO_2 ($\text{L} = \text{Ligand}$), χρησιμοποιώντας δικετιμιδικά και ανιλιδο-ιμινο ligands. Επίσης, μελετήθηκε η φθορίωση τέτοιου τύπου ενώσεων του χαλκού [36], με χρήση επίσης του συναρτησιακού B3LYP. Τέλος, μελετήθηκε η πιθανή επίδραση διαφόρων άλλων βοηθητικών ligands στις ενώσεις αυτές του χαλκού [37], με χρήση επίσης του συναρτησιακού B3LYP.

Αντίστοιχες μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί και σε διπυρηνικές ενώσεις του χαλκού, με γενικό μοριακό τύπο $(\text{CuL})_2\text{O}_2$. Χαρακτηριστικό παράδειγμα σε αυτήν την κατηγορία αποτελεί η μελέτη του Sander [38] που παρέχει ένα λεπτομερή χαρακτηρισμό των μηχανισμών που σχετίζονται με την αρωματική υδροξυλίωση, η οποία επιτυγχάνεται με τη βοήθεια ένωσης της μορφής $(\text{CuL})_2\text{O}_2$ με πυρήνα $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$.

Ο Osako [39] χρησιμοποίησε τη μέθοδο B98 για να αποδείξει ότι το δραστικό ενδιάμεσο που δημιουργείται κατά την ενεργοποίηση μοριακού οξυγόνου από χαλκό, είναι το υδροϋπεροξειδίο του χαλκού CuOOH . Η μέθοδος B3LYP χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη της σπουδαιότητας του υδροϋπεροξειδικού ενδιαμέσου CuOOH στην καταλυτική μετατροπή 1-αμινο-κυκλοπροπανο-καρβοξυλικού οξέος σε αιθυλένιο, με τη βοήθεια υπεροξειδίου του υδρογόνου [40]. Τέλος, το υδροϋπεροξειδικό ενδιάμεσο CuOOH , σε ακετονικό διάλυμα, μπορεί να αντιδράσει με ένα μόριο διαλύτη και να δημιουργήσει ένα συναρμοσμένο υδροξυ-υπεροξυ-προπανικό θραύσμα, το οποίο είναι ικανό να προκαλέσει αρωματική υδροξυλίωση σε αρωματικούς δακτυλίους [41]. Ο μηχανισμός αυτός μελετήθηκε με χρήση της μεθόδου mPWPW [42].

Ο Crawford [43] έκανε μια ενδιαφέρουσα μελέτη του cluster $\text{Ag}_{28}\text{Si}_{26}(\text{P}(\text{O})\text{PhOMe})_{12}(\text{PPh}_3)_{12}$, το οποίο είναι ένας ημιαγωγός. Οι υπολογισμοί του βασίστηκαν στη μέθοδο BP86. Ενδιαφέρον παρουσιάζει η μελέτη της επίδρασης προπενίου σε clusters χρυσού και μεικτά clusters αργύρου-χρυσού με χρήση των μεθόδων PW91 και PBE [44,45], καθώς και η μελέτη των ιδιοτήτων μικρών clusters χρυσού, τα οποία παίζουν σημαντικό ρόλο στην ετερογενή κατάλυση [46,47]. Ο Johansson [48] μελέτησε τη μετατροπή δισδιάστατων ανιοντικών clusters χρυσού στα αντίστοιχα τρισδιάστατα ισομερή, χρησιμοποιώντας διάφορες μεθόδους DFT, όπως η mTPSS, η υβριδική mTPSS, η GGA, η BLYP, η B3LYP η LSDA και η X3LYP. Οι μέθοδοι BP86, TPSS και TD-DFT χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη του ανιοντικού cluster Au_3 [49], ενώ η μέθοδος PW91 χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό των βέλτιστων γεωμετριών των clusters Au και Au_3 [50]. Ο Torres [51] μελέτησε την απορρόφηση οξυγόνου από clusters χρυσού της μορφής Au_nO_2^+ ($n = 4-8$) και MAu_nO_2^+ ($n = 3-7$, $M = \text{Ti, Fe}$) χρησιμοποιώντας τη μέθοδο PBE. Αντίστοιχα, μελετήθηκε η ρόφηση μοριακού οξυγόνου και μονοξειδίου του άνθρακα σε clusters χρυσού της μορφής Au_n^{m+} ($n =$

1,9 και 13, $m = 0,1$ και 3) [52-54], χρησιμοποιώντας τη μέθοδο B3LYP. Ο Cheong [55] χρησιμοποίησε τη μέθοδο B3LYP για να μελετήσει τους μηχανισμούς του ομογενούς κυκλοϊσομερισμού των 1,5-αλενυνών σε τριένια με καταλύτη χρυσό, ενώ οι Soriano και Marco-Contelles [56] μελέτησαν τους μηχανισμούς κυκλοϊσομερισμού ενινών και προπαργυλικών εστέρων με καταλύτες χρυσό και λευκόχρυσο. Τέλος, ενδιαφέρον παρουσιάζει η μελέτη των ενώσεων AuCO , Au_2CO , καθώς και των ανιόντων και κατιόντων τους [57]. Για τη μελέτη αυτή χρησιμοποιήθηκαν διάφορες μέθοδοι DFT, όπως η B3LYP, η BP86, η PW91, η LSDA και η M06-L.

Από όλα τα παραπάνω λοιπόν βλέπουμε ότι υπάρχουν στη βιβλιογραφία πάρα πολλές μελέτες πάνω σε clusters και ενώσεις του Cu, Ag και Au, οι οποίες βασίζονται σε μεθόδους DFT. Αντίστοιχες μελέτες, όπως αυτές που αναφέρονται παραπάνω, έχουν γίνει για clusters και ενώσεις όλων των υπόλοιπων μεταβατικών μετάλλων, με χρήση της DFT. Αυτό ενισχύει το γεγονός ότι η DFT δίνει πάρα πολύ καλά αποτελέσματα σε συστήματα που περιέχουν μεταβατικά μέταλλα

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Roldan, A.; Vines, F.; Illas, F.; Ricart, J.; Neyman, K. *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 565.
2. Calaminici, P.; Koster, A. M.; Gomez-Sandoval, Z. *J. Chem. Theory Comput.* **2007**, *3*, 905.
3. Góell, M.; Luis, J. M.; Rodriguez-Santiago, L.; Sodupe, M.; Sola`, M. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 1308.
4. Cramer, C. J.; Gour, J. R.; Kinal, A.; Wtoch, M.; Piecuch, P.; Moughal Shahi, A. R.; Gagliardi, L. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 3754.
5. Aboeella, N. W.; Gherman, B. F.; Hill, L. M. R.; York, J. T.; Holm, N.; Young, V. G.; Cramer, C. J.; Tolman, W. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3445.
6. Gherman, B. F.; Tolman, W. B.; Cramer, C. J. *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1950.
7. Hill, L. M. R.; Gherman, B. F.; Aboeella, N. W.; Cramer, C. J.; Tolman, W. B. *Dalton Trans.* **2006**, 4944.
8. Heppner, D. E.; Gherman, B. F.; Tolman, W. B.; Cramer, C. J. *Dalton Trans.* **2006**, 4773.
9. Sander, O.; Henss, A.; Nather, C.; Wurtele, C.; Holthausen, M. C.; Schindler, S.; Tuczek, F. *Chem.–Eur. J.* **2008**, *14*, 9714.
10. Osako, T.; Nagatomo, S.; Kitagawa, T.; Cramer, C. J.; Itoh, S. *J. Biol. Inorg. Chem.* **2005**, *10*, 581.
11. Ghattas, W.; Giorgi, M.; Mekmouche, Y.; Tanaka, T.; Rockenbauer, A.; Reglier, M.; Hitomi, Y.; Simaan, A. J. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 4627.
12. Kunishita, A.; Teraoka, J.; Scanlon, J. D.; Matsumoto, T.; Suzuki, M.; Cramer, C. J.; Itoh, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7248.
13. Kunishita, A.; Scanlon, J. D.; Ishimaru, H.; Honda, K.; Ogura, T.; Suzuki, M.; Cramer, C. J.; Itoh, S. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 8222.
14. Crawford, N. R. M.; Schrod, C.; Rothenberger, A.; Shi, W.; Ahlrichs, R. *Chem.–Eur. J.* **2008**, *14*, 319.
15. Chretien, S.; Gordon, M. S.; Metiu, H. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 3756.
16. Chretien, S.; Gordon, M. S.; Metiu, H. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 9931.

- 17 Pyykkö, P. *Inorg. Chim. Acta* **2005**, 358, 4113.
- 18 Pyykkö, P. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 1967.
- 19 Johansson, M. P.; Lechtken, A.; Schooss, D.; Kappes, M. M.; Furche, F. *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.* **2008**, 77, 053202.
- 20 Lechtken, A.; Schooss, D.; Stairs, J. R.; Blom, M. N.; Furche, F.; Morgner, N.; Kostko, O.; Issendorff, B. V.; Kappes, M. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, 46, 2944.
- 21 Li, J.; Li, X.; Zhai, H.-J.; Wang, L.-S. *Science* **2003**, 299, 864.
- 22 Torres, M. B.; Fernandez, E. M.; Balbas, L. C. *J. Phys. Chem. A* **2008**, 112, 6678.
- 23 Prestianni, A.; Martorana, A.; Labat, F.; Ciofini, I.; Adamo, C. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 12240.
- 24 Prestianni, A.; Martorana, A.; Ciofini, I.; Labat, F.; Adamo, C. *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 18061.
- 25 Prestianni, A.; Martorana, A.; Labat, F.; Ciofini, I.; Adamo, C. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **2009**, 903, 34.
- 26 Cheong, P. H.-Y.; Morganelli, P.; Luzung, M. R.; Houk, K. N.; Toste, F. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 4517.
- 27 Soriano, E.; Marco-Contelles, J. *Acc. Chem. Res.* **2009**, 42, 1026.
- 28 Schwerdtfeger, P.; Lein, M.; Krawczyk, R. P.; Jacob, C. R. *J. Chem. Phys.* **2009**, 128, 124302.

2. ΠΑΡΑΘΕΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

2.1. ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΣΤΑΔΙΑΚΗΣ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΤΟΥ BENZOLΙΚΟΥ ΠΥΡΗΝΑ ΜΕ ΑΤΟΜΑ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΤΟΥ ΝΟΜΙΣΜΑΤΟΚΟΠΕΙΟΥ

2.1.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η μετάλλωση των οργανικών ενώσεων είναι μία από τις πιο κοινές μεθόδους για τη σύνθεση όργανομεταλλικών ενώσεων. Η διαδικασία μετάλλωσης αντιστοιχεί σε μία αντίδραση υποκατάστασης στην οποία ένα όξινο άτομο υδρογόνου της οργανικής ένωσης αντικαταστάθηκε από ένα μέταλλο για να προκύψει τελικά μια όργανομεταλλική ένωση [1]. Η πιο ισχυρή μέθοδος μετάλλωσης βασίζεται στην ανταλλαγή υδρογόνου-μετάλλου. Η μέθοδος αυτή είναι πολύ χρήσιμη στη μελέτη της σχετικής οξύτητας των πολύ ασθενών όξινων υδρογονανθράκων και στην αποπρωτονίωση και μετέπειτα ενεργοποίηση των διαφόρων αρενίων, όπως το βενζόλιο.

Μεταξύ των μεθόδων μετάλλωσης που μελετήθηκαν, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η μετάλλωση με λίθιο. Στην περίπτωση όργανομεταλλικών ενώσεων λιθίου, οι οποίες είναι ίσως οι πιο πολύ μελετημένες διεθνώς, λαμβάνουμε πολύ δραστικά οργανολιθικά αντιδραστήρια με εφαρμογές στην οργανική συνθετική χημεία [1-4]. Εξαιρετικής μεγάλης σημασίας είναι η λιθίωση αρενίων με μεθόδους όπως η γνωστή Directed ortho Metalation (DoM) [2]. Μετά την πρωτοποριακή μέθοδο του Gilman [5], έχουν αναπτυχθεί διάφορες μεθοδολογίες σύνθεσης αρυλολιθιο ενώσεων [6-14], όπως η ανταλλαγή αλογόνου-λιθίου [11,15], η απευθείας λιθίωση [16-21] και η άμεση αποπρωτονίωση [17,21-23]. Πρέπει να σημειωθεί ότι η λιθίωση των μη υποκατεστημένων αρενίων είναι μια εξαιρετικά αργή διαδικασία. Μέσω υπολογισμών με χρήση υπολογιστικών πρωτοκόλλων της DFT αποδεικνύεται ότι η αντίδραση αφαίρεσης ενός πρωτονίου από το φαινυλολίθιο είναι λιγότερο ενδόθερμη σε σχέση με το βενζόλιο [24]. Ο καλύτερος τρόπος για τη διαδοχική αντικατάσταση όλων των ατόμων υδρογόνου από λίθιο στο βενζόλιο, είναι η όρθο-λιθίωση από την οποία σε αντίθεση με τη μέτα-λιθίωση προκύπτει η ευνοϊκή ηλεκτροστατική τριπλή ιοντική σταθεροποίηση του καρβανιόντος [25]. Οι υπολογισμοί DFT μας δείχνουν επίσης ότι η μετατροπή του φαινυλολιθίου σε εξαλιθιοβενζόλιο είναι εξώθερμη σε κάθε βήμα και ο σχηματισμός του προϊόντος μπορεί να προέρχεται από διαδοχική απομάκρυνση πρωτονίων

ακολουθούμενη από δέσμευση κατιόντων Li^+ [25]. Επιπλέον, οι Baran *et al.* [26] ανέφεραν μετατροπή του εξαχλωροβενζολίου σε εξαλιθιοβενζόλιο με απόδοση πάνω από 60%. Ταυτόχρονη αντικατάσταση όλων των ατόμων υδρογόνου του βενζολίου μπορεί επίσης να επιτευχθεί χρησιμοποιώντας ως αρχικά αντιδραστήρια εξαχλωροβενζόλιο και *t*-BuLi [27].

Η μετάλλωση με άλλα αλκαλιμέταλλα, όπως κάλιο ή νάτριο, είναι επίσης γνωστή, όπως για παράδειγμα η αντίδραση βενζολίου με αιθυλο-νάτριο $\text{C}_2\text{H}_5\text{Na}$ με παραγωγή προϊόντων αιθανίου C_2H_6 και φαινυλονατρίου $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}$. Άλλα μέταλλα έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί, όπως το Mg στο βρωμιούχο φαινυλομαγνήσιο [28], ενώ η υδραργυρίωση του κυκλοπενταδιενικού δακτυλίου έχει αποτελέσει το θέμα αρκετών μελετών [29-32].

Τα μέταλλα νομισματοκοπείου (Cu, Ag και Au) που βρίσκονται στην 11^η ομάδα του Περιοδικού Πίνακα, είναι επίσης γνωστά για τη μετάλλωση του βενζολίου. Ο φαινυλοχαλκός $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}$ είναι η πρώτη οργανομεταλλική ένωση χαλκού και η σύνθεση της αναφέρθηκε από τον Reich το 1923, όπου λαμβάνεται ως προϊόν αντίδρασης με απόδοση 60%, από βρωμιούχο φαινυλομαγνήσιο και ιωδιούχο χαλκό σε αιθέρα [33]. Από τότε έχουν αναφερθεί διάφορες άλλες μέθοδοι για τη σύνθεση του $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}$ [34-39]. Με χρήση της φασματοσκοπίας ^{13}C NMR, οι Bertz *et al.* [40] έδειξαν ότι ο $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}$ είναι ένα μείγμα ισορροπίας μεταξύ του αντίστοιχου “τετραμερούς” και “τριμερούς” σε διαλύτη DMSO. Η παρουσία του φαινυλοχαλκού στην αέρια φάση που λαμβάνεται με εκρόφηση λείζερ/ιονισμού από δις(διβενζόλυομεθυλο)χαλκό(II) έχει επίσης επιβεβαιωθεί κάνοντας χρήση διαδοχικής φασματομετρίας μάζας (MS/MS) [41]. Επίσης, ο φαινυλοχαλκός και τα clusters του είναι ευρέως διαδεδομένα ως αντιδραστήρια και καταλύτες στην οργανική σύνθεση [42]. Από το 1923 και μετά, έχουν γίνει πολλές ανεπιτυχείς προσπάθειες σύνθεσης και απομόνωσης του φαινυλοαργύρου. $\text{C}_6\text{H}_5\text{Ag}$ [43-46] μέχρι που οι Beverwijk *et al.* [47] τελικά πέτυχαν να συνθέσουν, να απομονώσουν και τελικά να χαρακτηρίσουν τον φαινυλοαργυρο σαν μία από τις πιο σταθερές μη φθοριωμένες σ-δεσμικές οργανομεταλλικές ενώσεις αργύρου που ήταν γνωστή ως τότε. Τέλος, ο φαινυλοχρυσός $\text{C}_6\text{H}_5\text{Au}$ έχει επίσης συντεθεί και μαζί με το αντίστοιχο ομόλογό του με άργυρο $\text{C}_6\text{H}_5\text{Ag}$, τα ανιόντα τους $[\text{AuC}_6\text{H}_5]^-$ και $[\text{AgC}_6\text{H}_5]^-$ έχουν μελετηθεί από τους Tang *et al.* [48] χρησιμοποιώντας φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία PES (Photoelectron Spectroscopy) σε

συνδυασμό με υπολογισμούς DFT. Σε μεταγενέστερη εργασία οι Tang *et al.* [49], χρησιμοποιώντας τις ίδιες τεχνικές και μεθόδους, μελέτησαν τόσο τη δομή, όσο και τον μηχανισμό σχηματισμού των $[C_6H_5Cu_m]^-$ ($m = 1-3$). Παρόμοια μελέτη σχετικά με τη δομή, όσο και τον μηχανισμό σχηματισμού των αντίστοιχων ενώσεων αργύρου και χρυσού $[C_6H_5M_m]^-$ ($M = Ag$ or Au , $m = 1-3$), έγινε με χρήση υπολογισμών πρωτοκόλλων DFT στο επίπεδο της θεωρίας B3LYP//6-311G(d,p)/Lanl2dz [50].

Οι υποκατεστημένοι από μέταλλα βενζολικοί δακτύλιοι και ειδικά εκείνοι με λίθιο, εκτός από ισχυρά αντιδραστήρια – καταλύτες στην οργανική σύνθεση, έχουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον τόσο στη βασική έρευνα όσο και στη θεωρητική μελέτη τους, κυρίως για τον προσδιορισμό των δομών τους, των σχετικών σταθεροτήτων των ισομερών τους, καθώς και για διάφορες άλλες ενδιαφέρουσες ιδιότητες τους. *Ab initio* κβαντικοχημικοί υπολογισμοί για το εξαλίθιο βενζόλιο [51] έδειξαν ότι η σταθερότερη ενεργειακά δομή αντιστοιχεί σε ένα εσωτερικό εξαμελή ανθρακικό δακτύλιο παρόμοιο με τον βενζολικό “περιτριγυρισμένο” από έξι άτομα λιθίου. Οι δομές και οι σχετικές ενέργειες των ισομερών των διλίθιο-, τριλίθιο-, τετραλίθιο-, πενταλίθιο, και εξαλίθιο-βενζολίων, μελετήθηκαν με υπολογισμούς DFT [52,53]. Βασιζόμενοι στα αποτελέσματα των υπολογισμών αυτών, προκύπτει ότι οι βήμα προς βήμα αντιδράσεις υποκατάστασης του υδρογόνου από λίθιο στο φαινυλολίθιο, με χρήση του φαινυλολιθίου ως πηγή λιθίου, είναι εξώθερμες. Οι ενέργειες αποπρωτονίωσης όλων των πιθανών λιθιοβενζολίων ($C_6Li_nH_{6-n}$, $n = 0-6$) βρέθηκαν να είναι από 360,0 έως 397,2 kcal mol⁻¹ στο επίπεδο θεωρίας B3LYP/6-311+G(d,p) με τις περισσότερες τιμές ενέργειας να είναι μικρότερες από την ελεύθερη ενέργεια αποπρωτονίωσης του βενζολίου (391,8 kcal mol⁻¹) στο ίδιο επίπεδο θεωρίας [54]. Σε μία πρόσφατη εργασία των Merino *et al.* [55], επανεξετάστηκε η δυναμική ενέργεια επιφανείας του C_6Li_6 με χρήση υπολογισμών Born–Oppenheimer Molecular Dynamics (BOMD) όπου βρέθηκε ένα νέο μη-συμμετρικό global minimum. Η ερευνητική ομάδα των Merino *et al.* κατέληξε ότι πρόκειται για τρία θραύσματα C_2^{2-} ισχυρά συνδεδεμένα μέσω γεφυρών λιθίου.

Τα μεταλλωμένα βενζόλια αναμένεται να έχουν ενδιαφέροντες ιδιότητες με σημαντικές εφαρμογές. Κατά συνέπεια, η λιθίωση του μορίου του βενζολίου θα οδηγήσει σε τεράστια αύξηση

της δεύτερης υπερπολωσιμότητας [56]. Έτσι, για το εξαλιθιοβενζόλιο ο δεύτερος όρος υπερπολωσιμότητας που είναι υπεύθυνος για την τρίτη αρμονική γενιά έχει εκτιμηθεί ότι είναι της τάξεως των $10^7 e^4 \alpha_0^4 E_h^{-3}$.

Επιπλέον, η πιθανότητα χρήσης του εξαλιθιοβενζολίου με μορφή αστέρι ως υλικό αποθήκευσης υδρογόνου ερευνήθηκε με τη βοήθεια υπολογιστικών πρωτοκόλλων της DFT καθώς και με *ab initio* υπολογισμούς μοριακής δυναμικής [57]. Οι υπολογισμοί προέβλεψαν ότι το εξαλιθιοβενζόλιο θα μπορούσε να είναι ένας καλός υποψήφιος για να χρησιμεύσει ως υλικό αποθήκευσης υδρογόνου, η οποία μπορεί να απορροφά αποτελεσματικά υδρογόνο σε μοριακή μορφή του σε χαμηλή θερμοκρασία και να το εκροφά σε θερμοκρασία δωματίου.

Συνεχίζοντας το ενδιαφέρον στη μελέτη των υποκατεστημένων βενζολίων από μέταλλα νομισματοκοπείου [58] τέθηκε ο στόχος να ερευνηθούν περαιτέρω οι ηλεκτρονικές, ενεργειακές, δεσμικές, μαγνητοτροπικές και φασματοσκοπικές ιδιότητες μιας σειράς ενώσεων του γενικού τύπου $C_6H_{6-n}M_n$ ($M = Cu, Ag, Au, n = 1 - 6$), που προκύπτουν από τη διαδοχική αντικατάσταση των ατόμων υδρογόνου του βενζολίου με μέταλλα νομισματοκοπείου. Η παραπάνω μελέτη έγινε αποκλειστικά με υπολογιστικά πρωτόκολλα της DFT.

2.1.2. ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΕΣ ΛΕΠΤΟΜΕΡΕΙΕΣ

Όλοι οι υπολογισμοί έγιναν χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα Gaussian09 [59]. Οι γεωμετρίες όλων των στάσιμων σημείων (stationary points) έχουν βελτιστοποιηθεί πλήρως, χωρίς περιορισμούς συμμετρίας, χρησιμοποιώντας το υβριδικό συναρτησιακό του 1997 των Perdew, Burke και Ernzerhof [60-65] όπως εφαρμόζεται στο πρόγραμμα Gaussian09 [59]. Αυτό το συναρτησιακό χρησιμοποιεί 25% ανταλλαγή και 75% συσχέτιση στάθμισης και συμβολίζεται ως PBE0. Για τις βελτιστοποιήσεις γεωμετριών χρησιμοποιήθηκε το σύνολο βάσης Def2-QZVPP για όλα τα άτομα. Εφεξής το υπολογιστικό πρωτόκολλο που χρησιμοποιήθηκε στους υπολογισμούς DFT θα έχει τη συντομογραφία PBE0/Def2-QZVPP. Όλες οι σταθερές δομές έχουν αναγνωρισθεί ως ενεργειακά ελάχιστα (minima) με αριθμό φανταστικών συχνοτήτων $N_{\text{Imag}} = 0$. Είναι καλά τεκμηριωμένο ότι η DFT παρέχει ένα "εικονικό χημικό εργαστήριο συντονισμού» και είναι σε θέση

να υπολογίσει ακόμα και ιδιότητες που είναι δύσκολο ή αδύνατο να μετρηθούν πειραματικά. Επίσης μπορεί εύκολα να μελετήσει και τα θέματα της υπολογιστικής χημείας που αφορούν την χημεία μετάλλων μετάπτωσης.

Η πληθυσμιακή ανάλυση NBO (Natural Bond Orbital) εκτελέστηκε με χρήση της μεθόδου του Weinhold μέσω του προγράμματος NBO 6.0 [66-68].

Οι τανυστές μαγνητικής θωράκισης υπολογίστηκαν με τη μέθοδο GIAO (Gauge-Including Atomic Orbitals) στο πλαίσιο της DFT, όπως αυτή εκτελείται με χρήση της πλατφόρμας προγραμμάτων Gaussian09 με συναρτησιακό επίσης το PBE0 (εν συντομία GIAO-BPE0/Def2-QZVPP). Οι τιμές χημικής μετατόπισης ανεξαρτήτου πυρήνα NICS (Nucleus-Independent Chemical Shift) υπολογίστηκαν στο ίδιο επίπεδο θεωρίας με τη μέθοδο που περιέγραψαν οι Schleyer *et al.* [71]. Ο συντελεστής μαγνητικής θωράκισης υπολογίστηκε με τη βοήθεια του θεωρητικού ατόμου “φάντασμα” Bq το οποίο τοποθετείται στο κέντρο του δακτυλίου και κατά μήκος του κάθετου στην επιφάνεια του δακτυλίου άξονα zz ανά 0.1 Å σε απόσταση έως τα 5.0 Å πάνω και -5.0 Å κάτω από το επίπεδο του δακτυλίου. Οι διατροπικές ενώσεις εμφανίζουν αρνητικές τιμές NICS, όπου $NICS < 0$ υποδηλώνει αρωματικότητα. Αντιθέτως, οι παρατροπικές ενώσεις, εμφανίζουν θετικές τιμές NICS, όπου $NICS > 0$ υποδηλώνει αντιαρωματικότητα.

Τα φάσματα απορρόφησης και εκπομπής προσομοιώθηκαν στην αέρια φάση με υπολογισμούς TD-DFT στο επίπεδο CAM-B3LYP / Def2-QZVPP, με το λιγότερο 50 singlet–singlet διεγέρσεις.

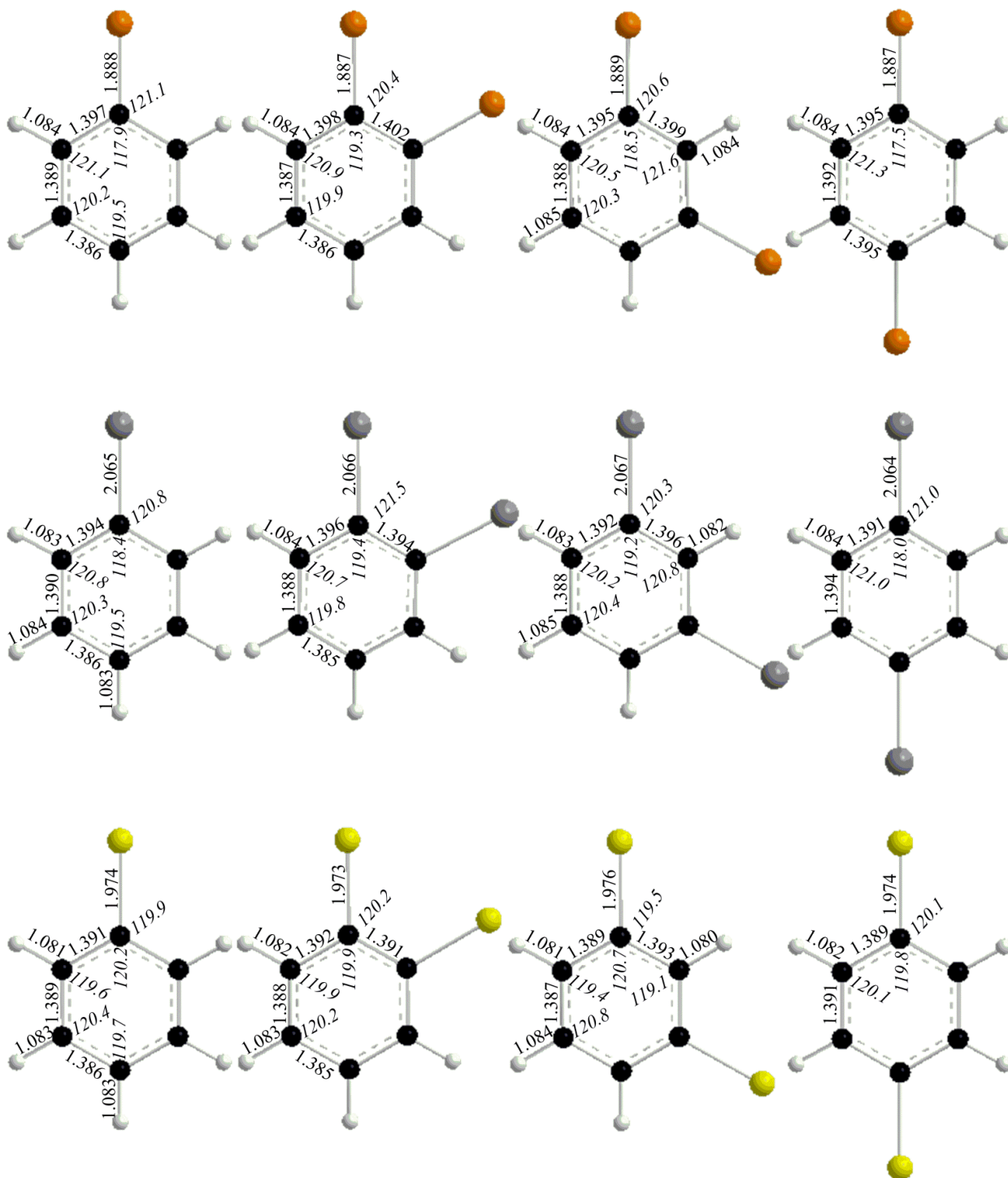
Τόσο οι τοπολογικές όσο και οι ενεργειακές ιδιότητες $\rho(\mathbf{r})$ στα κρίσιμα σημεία δεσμού (3,-1) BCPs (bond critical points), υπολογίστηκαν με χρήση της μεθόδου QTAIM (Quantum Theory of Atoms In Molecules) του Bader [72,73]. Οι διδιάστατες γραφικές παραστάσεις *ELF* (Electron Localization Function), ο παράγοντας $Sign(\lambda_2(\mathbf{r}))\rho(\mathbf{r})$ και οι τρισδιάστατες γραφικές παραστάσεις *RDG* (Reduced Density Gradient) λήφθηκαν με χρήση του προγράμματος MultiWFN version 3.2 [74,75]. Ο όρος λ_2 του παράγοντα $Sign(\lambda_2(\mathbf{r}))\rho(\mathbf{r})$ προκύπτει ως η δεύτερη μεγαλύτερη ιδιοτιμή από το μέσο όρο της ηλεκτρονιακής πυκνότητας της Hessian μήτρας υπολογισμένη μέσω της δυναμικής τροχιάς. Τέλος, οι υπολογισμοί AdNDP (Adaptive natural density partitioning) πραγματοποιήθηκαν επίσης με βάση το λογισμικό MultiWFN 3.2.

2.1.3. ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

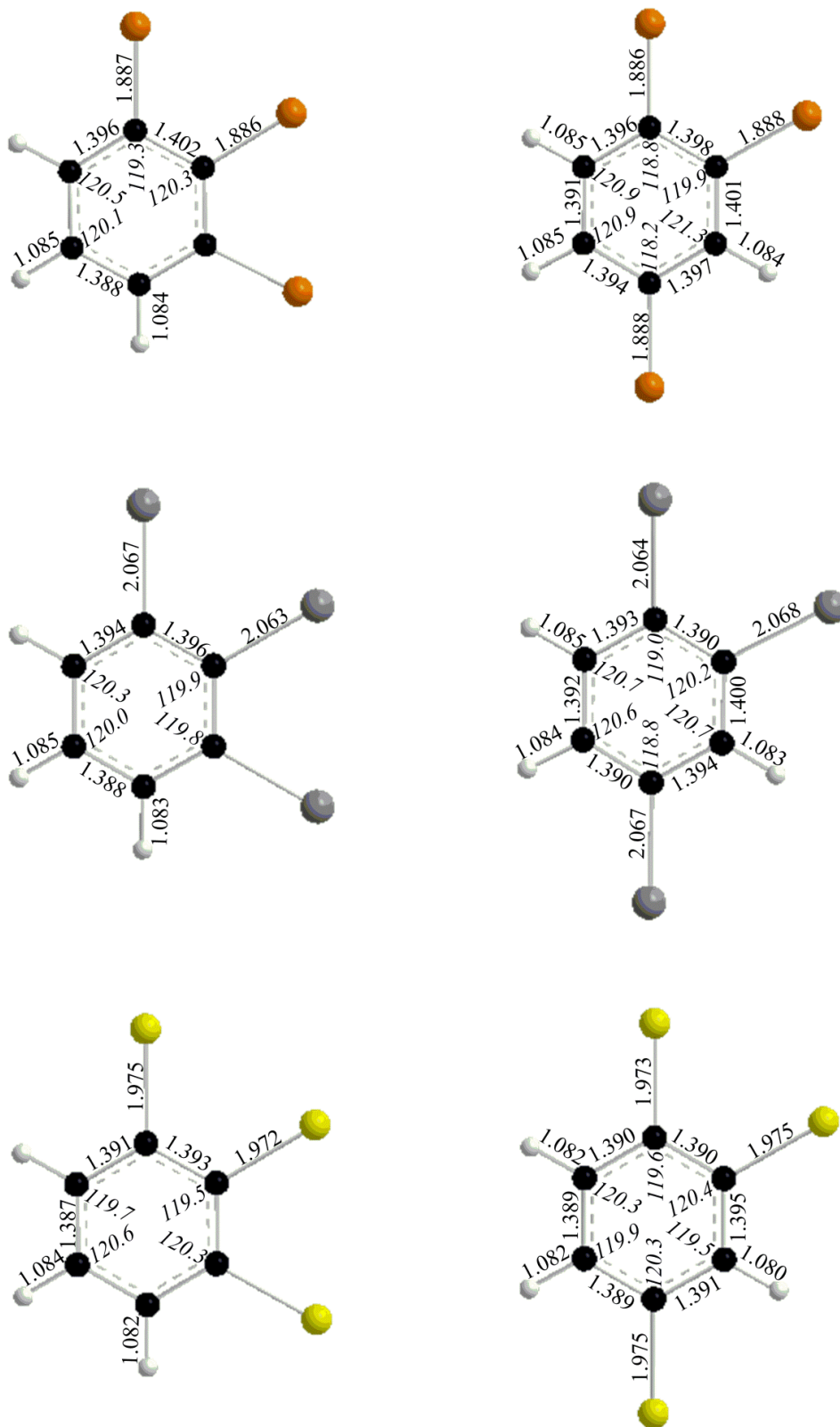
Δομικές και δεσμικές ιδιότητες υποκατεστημένων βενζολικών δακτυλίων από μέταλλα νομισματοκοπείου

Οι γεωμετρικές δομές των υποκατεστημένων βενζολικών δακτυλίων από μέταλλα νομισματοκοπείου του γενικού τύπου $C_6H_{6-n}M_n$ ($M = Cu, Ag, Au, n = 1 - 6$) βελτιστοποιήθηκαν στο επίπεδο θεωρίας PBE0/Def2-QZVPP και απεικονίζονται στα Σχήματα 2.1.1 - 2.1.3.. Τα Σχήματα 2.1.1 - 2.1.3. απεικονίζουν επίσης επιλεγμένες δομικές και δεσμικές παραμέτρους των ενώσεων αυτών. Για να πάρουμε μια βαθύτερη γνώση σχετικά με τα χαρακτηριστικά δεσμών C-M ($M = Cu, Ag, Au$) των υποκατεστημένων βενζολικών δακτυλίων από μέταλλα νομισματοκοπείου, οι βελτιστοποιημένες γεωμετρίες μαζί με επιλεγμένες δομικές και δεσμικές παραμέτρους για τα φαινυλοαλκαλιμέταλλα του γενικού τύπου C_6H_5M ($M = Li, Na$ ή K) και για το βενζόλιο, υπολογίστηκαν στο ίδιο επίπεδο θεωρίας και παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.1.4. Αναλυτικές δομικές παράμετροι των υποκατεστημένων βενζολικών δακτυλίων από μέταλλα νομισματοκοπείου που μελετηθήκαν, βρίσκονται στα σχήματα 2.1.1 - 2.1.5.

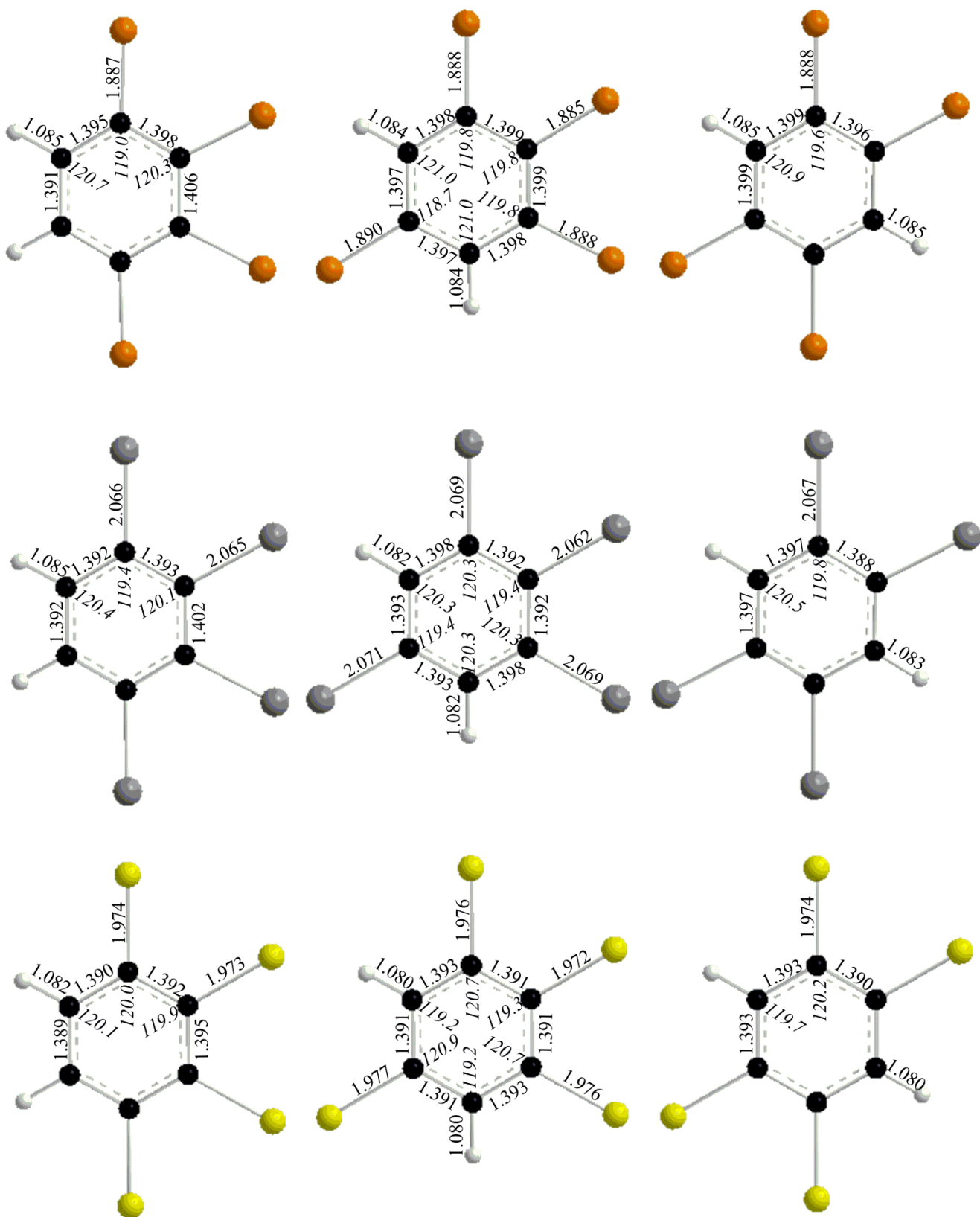
Όλες οι δομές των ενώσεων του τύπου $C_6H_{6-n}M_n$ ($M = Cu, Ag, Au, n = 1 - 6$) που μελετήθηκαν, διατηρούν την επίπεδη γεωμετρία τους, όπως συμβαίνει με το βενζόλιο. Το ίδιο βρέθηκε να συμβαίνει και για τις περιπτώσεις των ενώσεων C_6H_5M ($M = Li, Na$ ή K). Ο μέσος όρος των τιμών μήκους δεσμού $R_e(C-M)$ που υπολογίστηκαν είναι 1,888, 2,066 και 1,974 για $M = Cu, Ag$ ή Au αντίστοιχα. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι το μήκος δεσμού άνθρακα μετάλλου C-M των ενώσεων $C_6H_{6-n}M_n$ ($M = Cu, Ag, Au, n = 1 - 6$) δεν μεταβάλλεται αισθητά κατά την υποκατάσταση. Με άλλα λόγια, το μήκος δεσμού $R_e(C-M)$ είναι σχεδόν αμετάβλητο είτε μεταξύ των διαφόρων ισομερών, είτε αυξάνοντας τον αριθμό των μέταλλο-υποκαταστατών στον βενζολικό δακτύλιο. Το εύρος τιμών που λήφθηκαν για τα μήκη δεσμών $R_e(C-Cu)$, $R_e(C-Ag)$ και $R_e(C-Au)$ είναι αντίστοιχα 1,886 – 1,889 Å, 2,062 – 2,069 Å και 1,973 – 1,976 Å.



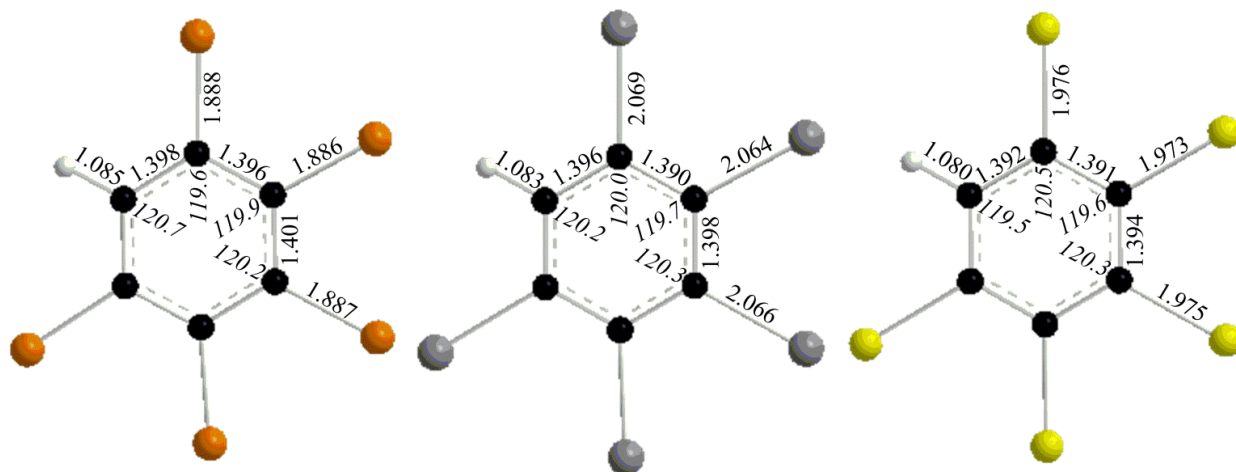
Σχήμα 2.1.1. Βελτιστοποιημένες γεωμετρικές δομές και επιλεγμένες δομικές παράμετροι των ενώσεων του γενικού τύπου $C_6H_{6-n}M_n$ ($M = Cu, Ag, Au, n = 1 \text{ ή } 2$) υπολογισμένες στο επίπεδο θεωρίας PBE0/Def2-QZVPP (Τα άτομα Cu, Ag και Au απεικονίζονται με κόκκινες, γκρι και κίτρινες σφαίρες αντίστοιχα).



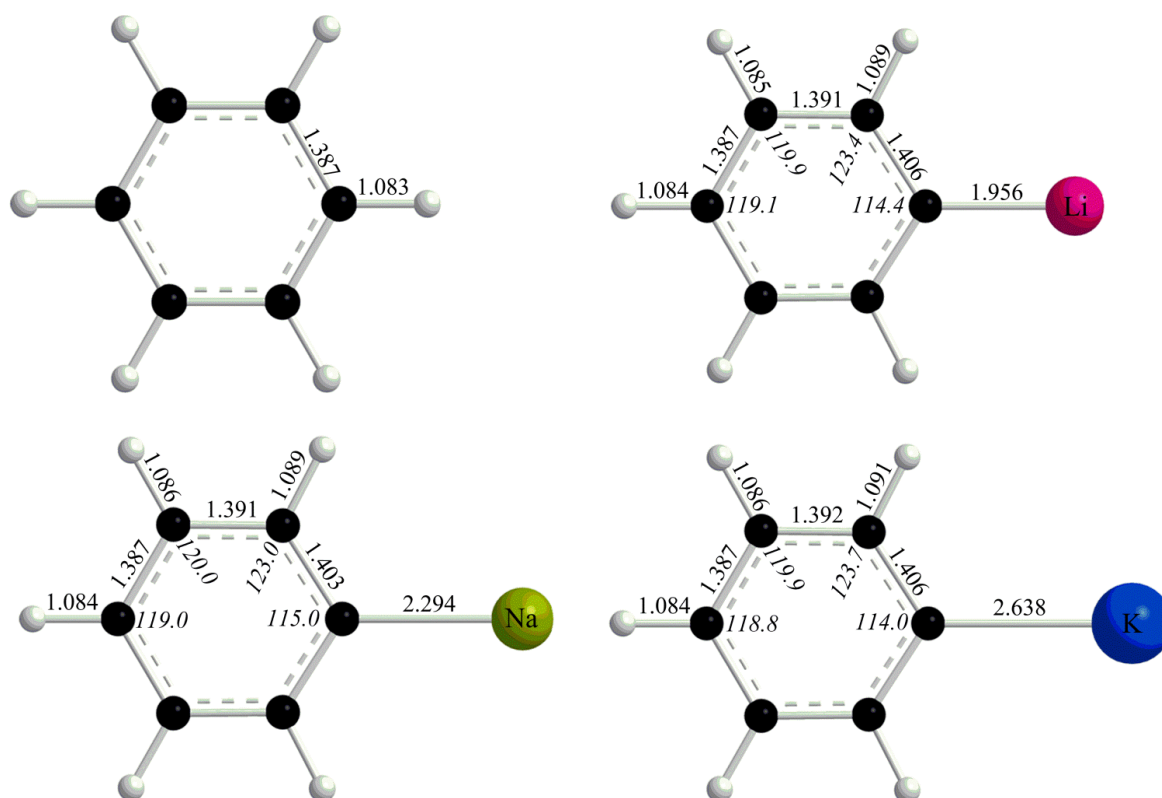
Σχήμα 2.1.2. Βελτιστοποιημένες γεωμετρικές δομές και επιλεγμένες δομικές παράμετροι των ενώσεων του γενικού τύπου $C_6H_3M_3$ ($M = Cu, Ag, Au$) υπολογισμένες στο επίπεδο θεωρίας PBE0/Def2-QZVPP (Τα άτομα Cu, Ag και Au απεικονίζονται με κόκκινες, γκρι και κίτρινες σφαίρες αντίστοιχα).



Σχήμα 2.1.3. Βελτιστοποιημένες γεωμετρικές δομές και επιλεγμένες δομικές παράμετροι των ενώσεων του γενικού τύπου $C_6H_2M_4$ ($M = Cu, Ag, Au$) υπολογισμένες στο επίπεδο θεωρίας PBE0/Def2-QZVPP (Τα άτομα Cu, Ag και Au απεικονίζονται με κόκκινες, γκρι και κίτρινες σφαίρες αντίστοιχα).



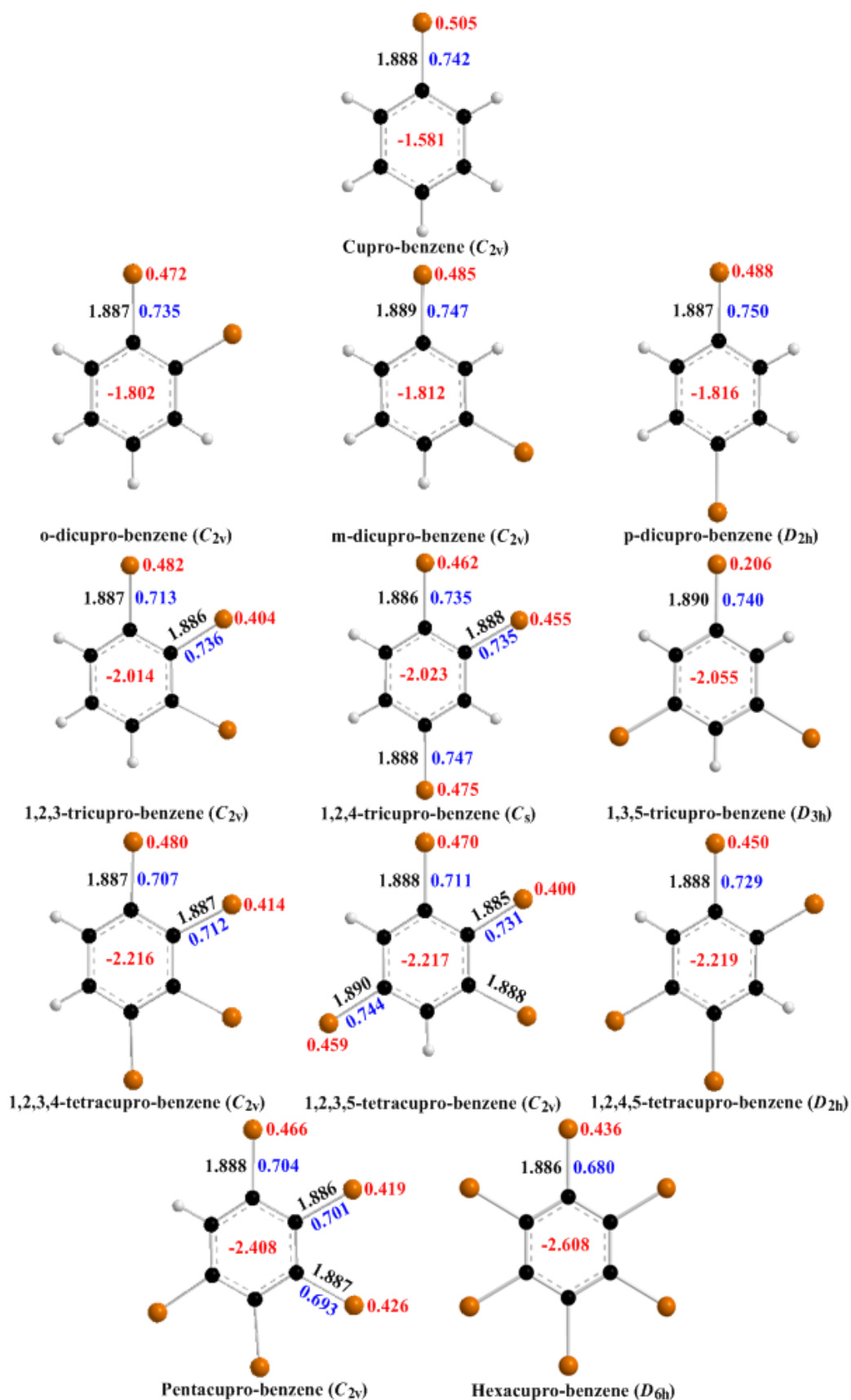
Σχήμα 2.1.4. Βελτιστοποιημένες γεωμετρικές δομές και επιλεγμένες δομικές παράμετροι των ενώσεων του γενικού τύπου C_6HM_5 ($M = Cu, Ag, Au$) υπολογισμένες στο επίπεδο θεωρίας PBE0/Def2-QZVPP (Τα άτομα Cu, Ag και Au απεικονίζονται με κόκκινες, γκρι και κίτρινες σφαίρες αντίστοιχα).



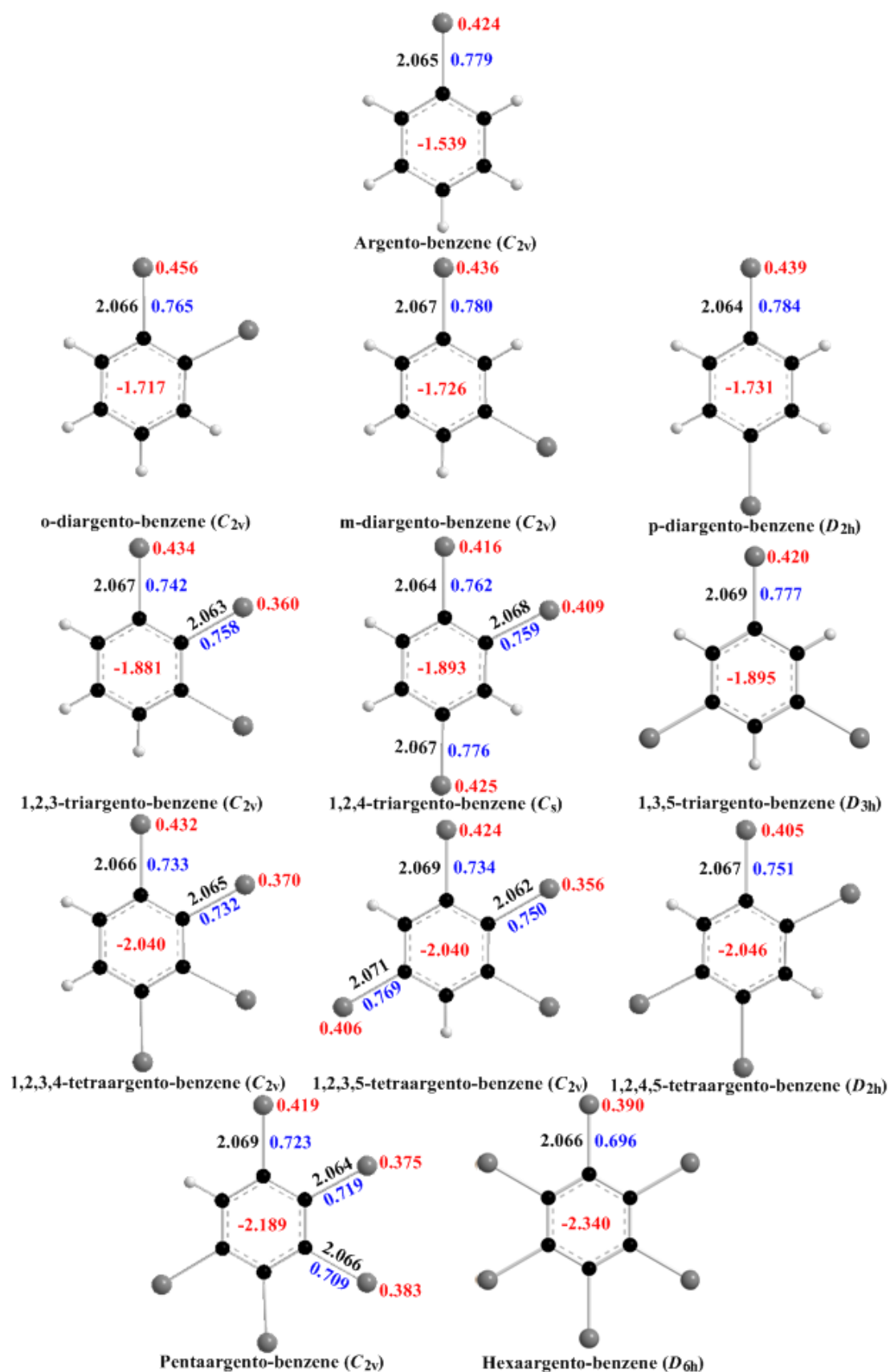
Σχήμα 2.1.5. Βελτιστοποιημένες γεωμετρικές δομές και επιλεγμένες δομικές παράμετροι των ενώσεων του γενικού τύπου C_6H_5M ($M = Li, Na, K$) υπολογισμένες στο επίπεδο θεωρίας PBE0/Def2-QZVPP.

Κατά τη μετάλλωση των εξαμελών καρβοκυκλικών δακτυλίων προκύπτουν γενικά πολύ μικρές αλλαγές, διατηρώντας την σταθερότητα και την επίπεδη γεωμετρία της δομής. Μια από τις αλλαγές είναι ότι παύει να υφίσταται η ισότητα των μηκών δεσμού μεταξύ των ανθράκων $R_e(\text{C-C})$ στις νέες ενώσεις του γενικού τύπου $\text{C}_6\text{H}_{6-n}\text{M}_n$. Το εύρος αυτών των τιμών είναι από 1,388 έως 1,402 Å. Αξίζει να σημειωθεί ότι το μήκος δεσμού $R_e(\text{C-C})$ για τα φαινυλοαλκαλιμέταλλα του γενικού τύπου $\text{C}_6\text{H}_5\text{M}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$ ή K) βρέθηκε να είναι επίσης μεταξύ του παρόμοιου εύρους των 1.387 - 1.406 Å. Συνεπώς παρατηρούμε ότι η μετάλλωση των βενζολικών δακτυλίων προκαλεί συρρίκνωση σε κάποιους δεσμούς άνθρακα – άνθρακα, καθώς οι υπόλοιποι επιμηκύνονται ελάχιστα, έχοντας πάντα ως σημείο αναφοράς τον δεσμό $R_e(\text{C-C})$ του βενζολίου ($R_e(\text{C-C}) = 1,397$ Å). Οι πιο άμεσα επηρεασμένοι δεσμοί άνθρακα – άνθρακα είναι εκείνοι που πρόσκεινται στο δεσμό άνθρακα - μετάλλου. Συνεπώς, οι πιο απομακρυσμένοι δεσμοί άνθρακα – άνθρακα από τον υποκατεστημένο άνθρακα του νέου δεσμού C-M επηρεάζονται λιγότερο. Σε κάθε περίπτωση οι δεσμοί 1-2 και 1-6 επιμηκύνονται περισσότερο από του υπόλοιπους. Λιγότερη επιμήκυνση εμφανίζουν οι δεσμοί άνθρακα – άνθρακα 2-3 και 5-6, ενώ οι δεσμοί 3-4 και 4-5 οι οποίοι είναι οι πιο απομακρυσμένοι από τον δεσμό άνθρακα – μετάλλου της υποκατάστασης, ελάχιστα συρρικνώνονται στις ενώσεις $\text{C}_6\text{H}_{6-n}\text{M}_n$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}, n = 1 - 6$). Σχετικά με τα φαινυλοαλκαλιμέταλλα της μορφής $\text{C}_6\text{H}_5\text{M}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$ ή K), η δομή παραμένει ανεπηρέαστη.

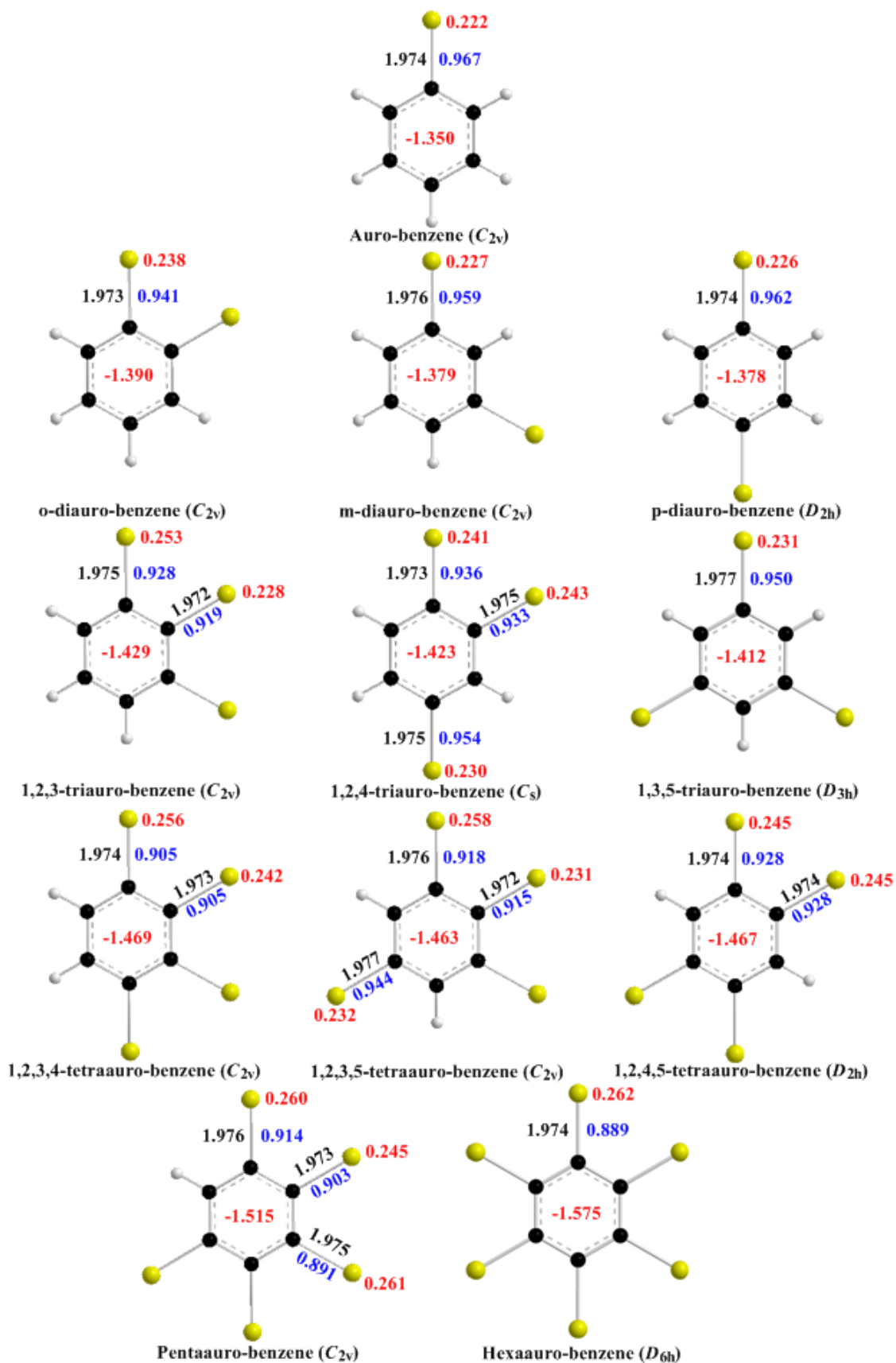
Αυτές οι δομικές αλλαγές υποδεικνύουν μία επίπεδη πόλωση στην ηλεκτρονιακή πυκνότητα των εξαμελών καρβοκυκλικών δακτυλίων με τη διπολική ροπή να κατευθύνεται από το μέταλλο στο άτομο άνθρακα. Αυτή η πόλωση επηρεάζει επίσης τις γωνίες δεσμού άνθρακα- άνθρακα- άνθρακα οι οποίες βρέθηκαν να κυμαίνονται μεταξύ $117,5 - 121,3^\circ$, διαφέροντας από την τιμή των 120° που βρέθηκε για το C_6H_6 (D_{6h}). Επιπλέον, μια μικρή απόκλιση από την τιμή αναφοράς των 120° παρατηρήθηκε για τις γωνίες άνθρακα - άνθρακα - μέταλλο και άνθρακα - άνθρακα - υδρογόνο. Οι τιμές της διπολικής ροπής βρέθηκαν να είναι υψηλότερες για τους αλκαλιωμένους σε σχέση με τους υποκατεστημένους βενζολικούς δακτυλίους από μέταλλα νομισματοκοπείου.



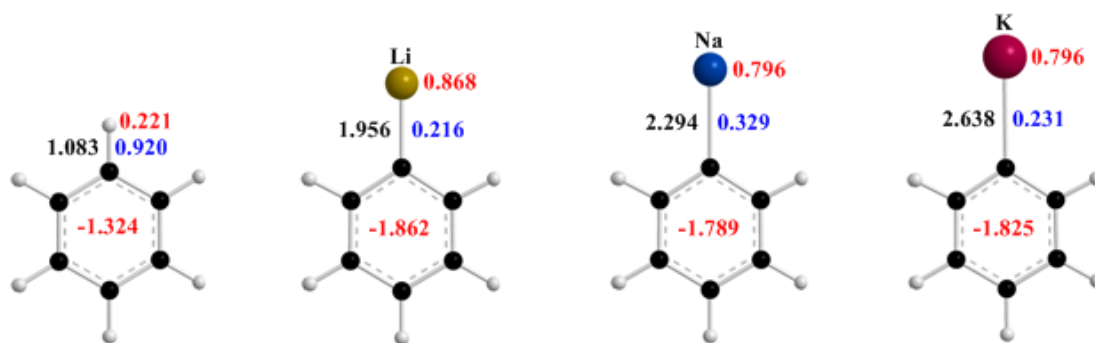
Σχήμα 2.1.6. Γεωμετρικές δομές (μήκη δεσμού σε Å), φυσικό ατομικό φορτίο (με κόκκινο) και Wiberg Bond Orders (με μπλε) των ενώσεων $C_6H_{6-n}Cu_n$ ($n = 1 - 6$) υπολογισμένα στο επίπεδο θεωρίας PBE0/Def2-QZVPP.



Σχήμα 2.1.7. Γεωμετρικές δομές (μήκη δεσμού σε Å), φυσικό ατομικό φορτίο (με κόκκινο) και Wiberg Bond Orders (με μπλε) των ενώσεων $C_6H_5Ag_n$ ($n = 1 - 6$) υπολογισμένα στο επίπεδο θεωρίας PBE0/Def2-QZVPP.



Σχήμα 2.1.8. Γεωμετρικές δομές (μήκη δεσμού σε Å), φυσικό ατομικό φορτίο (με κόκκινο) και Wiberg Bond Orders (με μπλε) των ενώσεων $C_6H_{6-n}Au_n$ ($n = 1 - 6$) υπολογισμένα στο επίπεδο θεωρίας PBE0/Def2-QZVPP.



Σχήμα 2.1.9. Γεωμετρικές δομές (μήκη δεσμού σε Å), φυσικό ατομικό φορτίο (με κόκκινο) και Wiberg Bond Orders (με μπλε) των ενώσεων C_6H_5M ($M = Li, Na$ ή K) υπολογισμένα στο επίπεδο θεωρίας PBE0/Def2-QZVPP.

Οι τιμές ενέργειας διάσπασης δεσμού D_0 , διπολικής ροπής μ , φυσικής ηλεκτρονιακής διαμόρφωσης, nec (natural electron configurations) επιλεγμένων δομών C_6H_5M που υπολογίστηκαν στο επίπεδο θεωρίας PBE0/Def2-QZVPP δίνονται στον Πίνακα 2.1.

Πίνακας 2.1. Τιμές ενέργειας διάσπασης δεσμού D_0 (kcal/mol) για ετερολύτικη και ομολύτικη διάσπαση (τιμές σε παρένθεση) του δεσμού άνθρακα-μετάλλου, διπολικής ροπής μ (σε Debye) και φυσικής ηλεκτρονιακής διαμόρφωσης nec (natural electron configurations) των ενώσεων C_6H_5M ($M = Li, Na, K, Cu, Ag, Au, H$) που υπολογίστηκαν στο επίπεδο θεωρίας PBE0/Def2-QZVPP.

Ένωση	D_0	μ	nec(M)	nec(C)
C_6H_5Li	-162 (-53)	6.667	$2s^{0.10}2p^{0.01}$	$2s^{1.16}2p^{3.41}$
C_6H_5Na	-141 (-39)	7.441	$3s^{0.20}3p^{0.01}$	$2s^{1.14}2p^{3.31}$
C_6H_5K	-119 (-38)	9.413	$4s^{0.12}4p^{0.01}$	$2s^{1.17}2p^{3.31}$
C_6H_5Cu	-216 (-57)	2.634	$4s^{0.63}3d^{9.86}4p^{0.01}$	$2s^{1.06}2p^{3.28}$
C_6H_5Ag	-204 (-47)	2.477	$5s^{0.66}4d^{9.88}5p^{0.01}$	$2s^{1.05}2p^{3.23}$
C_6H_5Au	-256 (-64)	0.470	$6s^{1.08}5d^{9.70}6p^{0.01}$	$2s^{1.00}2p^{3.13}$
$C_6H_6^a$	-402 (-107)	0.000	$1s^{0.78}$	$2s^{0.97}2p^{3.24}$

^a Για την ένωση C_6H_6 οι τιμές αναφέρονται στον δεσμό C-H.

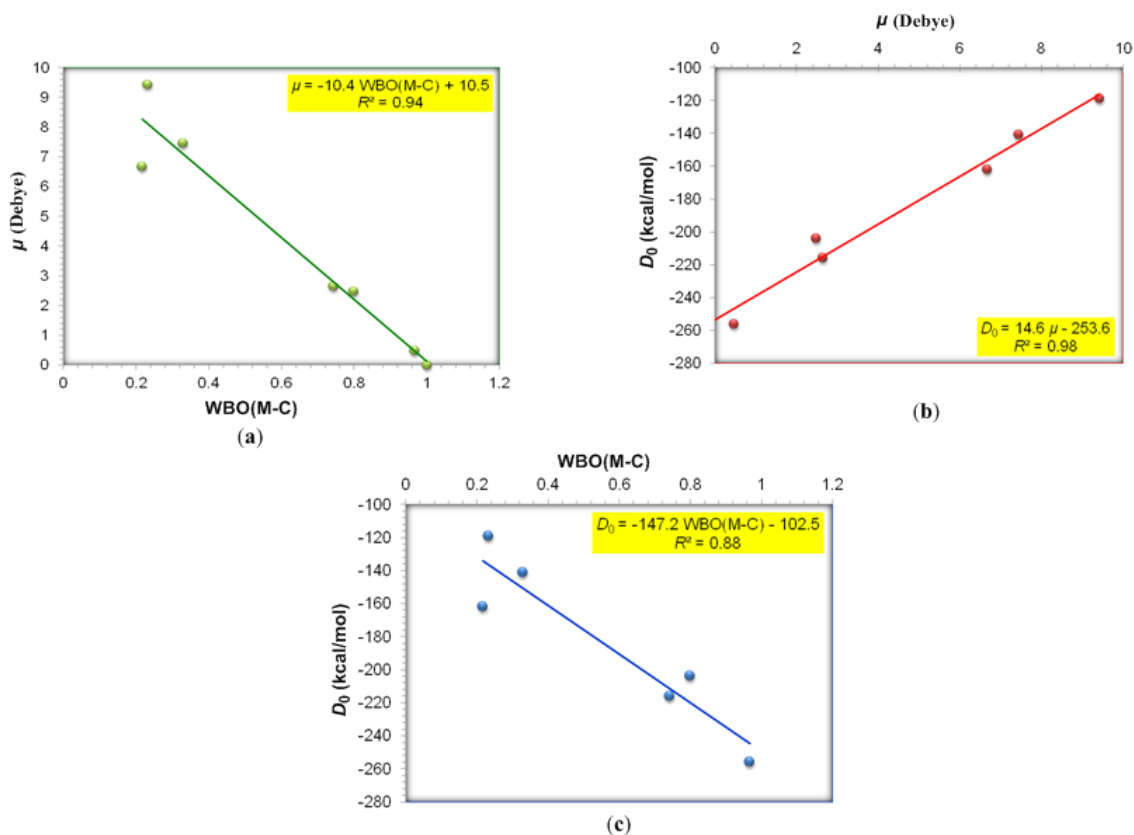
Παρατηρώντας τον Πίνακα 2.1 βλέπουμε ότι η διπολική ροπή αυξάνεται από το μηδέν για το βενζόλιο σε 9,4 D για το C_6H_5K ακολουθώντας την σειρά $C_6H_6 < C_6H_5Au < C_6H_5Ag < C_6H_5Cu < C_6H_5Li < C_6H_5Na < C_6H_5K$. Συνεπώς, η μετάλλωση του βενζολίου με ένα αλκαλιμέταλλο προκαλεί μεγαλύτερη πόλωση σε σχέση με τη υποκατάσταση με μέταλλο νομισματοκοπείου. Αυτό υποδηλώνει ότι για τις ενώσεις του τύπου C_6H_5M ($M = Li, Na$ ή K), ο δεσμός άνθρακα – μετάλλου έχει υψηλότερο ηλεκτροστατικό χαρακτήρα συγκριτικά με τις αντίστοιχες ενώσεις με μέταλλα

νομισματοκοπείου. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που βρέθηκαν από τους Bachrach *et al.* [24], με χρήση υπολογισμών DFT στο επίπεδο θεωρίας B3LYP/6-311+G(d,p) οι υπολογισμοί δείχνουν ότι η χαμηλότερης ενέργειας δομή του C_6H_5Li αντιστοιχεί σε ένα ο-δικαρβανιόν γεφυρωμένο με ένα κατιόν Li^+ , μεγιστοποιώντας έτσι τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις, καθώς το μεγαλύτερης ενέργειας και πιο ασταθές ισομερές είναι η δομή που περιλαμβάνει το σχηματισμό ενός σ -δεσμού C-Li μεταξύ του φαινυλίου και του ατόμου Li.

Στη συνέχεια, μελετήθηκε η φύση των δεσμών άνθρακα-μετάλλου, C-M, στους υποκατεστημένους βενζολικούς δακτυλίους από μέταλλα νομισματοκοπείου. Προς το παρόν, καμία συστηματική θεωρητική μελέτη δεν έχει πραγματοποιηθεί για την κατάσταση του δεσμού C-M, ακόμη και στις πολύ γνωστές εδώ και καιρό C_6H_5Cu και C_6H_5Ag .

Η μελέτη των ενεργειακών, ηλεκτρονιακών και δεσμικών παραμέτρων των ενώσεων $C_6H_{6-n}M_n$ που προκύπτουν από υπολογισμούς ανάλυσης NBO στο επίπεδο θεωρίας PBE0/Def2-QZVPP (βλ. Σχήμα 2.1.6 - 2.1.9 και Πίνακα 2.1) αποκαλύπτει ότι ο δεσμός άνθρακα-μετάλλου είναι ισχυρότερος για υποκατεστημένα βενζόλια από μέταλλα νομισματοκοπείου σε σχέση με τα αλκαλιμέταλλα. Όπως είναι αναμενόμενο, τόσο η ετερολυτική όσο και η ομολυτική ενέργεια διάσπασης δεσμού άνθρακα-υδρογόνου στο βενζολικό δακτύλιο, είναι αρκετά υψηλότερη με την αντίστοιχη ενέργεια διάσπασης του δεσμού άνθρακα-μέταλλο στα υποκατεστημένα βενζόλια. Λόγω της μεγαλύτερης πόλωσης που εμφανίζεται στα αλκαλιμέταλλα, τα άτομα μετάλλου και άνθρακα που συμμετέχουν στις αλληλεπιδράσεις C-M στις ενώσεις C_6H_5M ($M = Li, Na$ ή K), έχουν κατά πολύ υψηλότερα θετικά και αρνητικά φυσικά ατομικά φορτία σε σχέση με τις αντίστοιχες τιμές που λαμβάνονται για τις ενώσεις του γενικού τύπου C_6H_5M ($M = Cu, Ag$ ή Au) (βλ. Σχήμα 2.1.6.-2.1.9.). Συνεπώς, ο δεσμός άνθρακα-μετάλλου εμφανίζει λιγότερο ηλεκτροστατικό χαρακτήρα στις ενώσεις του τύπου C_6H_5M ($M = Cu, Ag$ ή Au) σε σχέση με τις ενώσεις του τύπου C_6H_5M ($M = Li, Na$ ή K). Οι τιμές WBO (Wiberg Bond Orders) για τους δεσμούς άνθρακα-μέταλλο WBO(C-M) για τις ενώσεις C_6H_5M ($M = Li, Na$ ή K), (βλ. Σχήμα 2.1.9), είναι πολύ μικρές υποδηλώνοντας την ύπαρξη πολύ ασθενών ομοιοπολικών αλληλεπιδράσεων. Από την άλλη πλευρά, οι τιμές WBO(C-M) που υπολογίστηκαν για τις ενώσεις του γενικού τύπου C_6H_5M ($M = Cu, Ag$ ή

Au) (βλ. Σχήμα 2.1.6 - 2.1.8) είναι πολύ υψηλότερες και πιο κοντά στο 1. Αυτό είναι και ένδειξη του υψηλότερου ομοιοπολικού χαρακτήρα των αλληλεπιδράσεων άνθρακα–μετάλλου όταν το μέταλλο είναι μέταλλο νομισματοκοπείου σε σχέση αν αυτό είναι αλκαλιμέταλλο. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι η τιμή WBO(C-Au) για το C_6H_5Au είναι ελαφρώς μεγαλύτερη ακόμα και από την τιμή του δεσμού άνθρακα–υδρογόνου στο βενζόλιο, δείχνοντας τη γνωστή συμπεριφορά του χρυσού που μοιάζει με αυτήν του υδρογόνου [76-83]. Κατά παρέκκλιση, η διπολική ροπή των C_6H_5M συσχετίζεται ιδιαίτερα με την υπολογισμένη τιμή WBO(C-M) και η συσχέτιση αυτή ($R^2 > 0.94$) απεικονίζεται στο Σχήμα 2.1.10.



Σχήμα 2.1.10. Γραμμική συσχέτιση των (a) μ με WBO(C-M), (b) D_0 (C-M) με μ και (c) D_0 (C-M) με WBO(C-M).

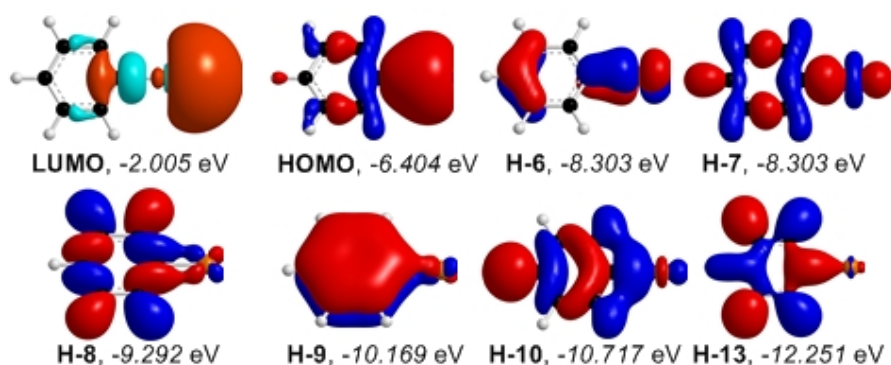
Μπορεί να φανεί ξεκάθαρα ότι όσο υψηλότερη είναι η διπολική ροπή των ενώσεων C_6H_5M τόσο χαμηλότερη είναι η τιμή WBO (C-M). Με άλλα λόγια, όσο υψηλότερη είναι η πόλωση που προκαλείται κατά την μετάλλωση του βενζολίου τόσο χαμηλότερος είναι ο ομοιοπολικός χαρακτήρας του δεσμού άνθρακα-μετάλλου. Εξαιρώντας το βενζόλιο, παρατηρούμε εξαιρετική γραμμική συσχέτιση της υπολογισμένης ενέργειας ετερολυτικής διάσπασης D_0 (C-M) με τη

συνολική διπολική ροπή (βλ. Σχήμα 2.1.10b). Επιπλέον, η $D_0(\text{C-M})$ παρουσιάζει μία αρκετά καλή γραμμική συσχέτιση με τη WBO (C-M). Και οι δύο αυτές γραμμικές συσχετίσεις απεικονίζουν μια πολική ομοιοπολική αλληλεπίδραση μεταξύ του μετάλλου και του δακτυλίου του φαινυλίου. Επίσης, οι ενέργειες διάσπασης $D_0(\text{C-M})$ (Πίνακας 2.1.) για την ομολυτική διάσπαση των δεσμών άνθρακα-μετάλλου δίνουν πολύ μικρές συσχετίσεις είτε με τη συνολική διπολική ροπή μ , είτε με τις τιμές WBO (C-M).

Σε όλους τους υποκαταστημένους βενζολικούς δακτυλίους από μέταλλα νομισματοκοπείου, το μέταλλο υποκαταστάτης αποκτάει θετικό φυσικό ατομικό φορτίο, ενώ τα άμεσα συνδεδεμένα άτομα άνθρακα με τα μέταλλα αποκτούν το υψηλότερο αρνητικό φυσικό ατομικό φορτίο σε σχέση με τα υπόλοιπα άτομα άνθρακα των καρβοκυκλικών δακτυλίων. Οι καρβοκυκλικοί δακτύλιοι αποκτούν σχετικά υψηλό αρνητικό φυσικό φορτίο που κυμαίνεται από -1,581 έως -2,608, -1,539 έως -2,340 και -1,350 έως -1,575 $|e|$ στους υποκαταστημένους από χαλκό, άργυρο και χρυσό βενζολικούς δακτυλίους αντίστοιχα. Αυτή η κατανομή πυκνότητας φορτίου που αυξάνεται με την αύξηση της μετάλλωσης συμβάλλει στις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις του δεσμού άνθρακα-μετάλλου. Από την άλλη πλευρά, οι μεγάλες τιμές της WBO(C-M) είναι ενδεικτικές για τον ομοιοπολικό χαρακτήρα των δεσμών C-M των ενώσεων του γενικού τύπου $\text{C}_6\text{H}_5\text{M}$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}$ ή Au) και ως εκ τούτου οι αλληλεπιδράσεις σύνδεσης C-M διέπονται από την αλληλεπίδραση των ηλεκτροστατικών και ομοιοπολικών αλληλεπιδράσεων. Αυτά τα ευρήματα τονίζουν ότι, η φύση των δεσμών C-M στις ενώσεις του γενικού τύπου $\text{C}_6\text{H}_5\text{M}$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}$ ή Au) βρίσκεται μεταξύ των δύο άκρων, δηλαδή μεταξύ του ομοιοπολικού δεσμού C-H σαν αυτόν του βενζολίου, και της ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης στο δεσμό C-M των ενώσεων του γενικού τύπου $\text{C}_6\text{H}_5\text{M}$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}$ ή Au). Επιπλέον, οι φυσικές διαμορφώσεις ηλεκτρονίων, *nec.*, δείχνουν ότι τα άτομα μετάλλου χάνουν ηλεκτρονιακή πυκνότητα από τα ατομικά τροχιακά, AOs, $(n-1)d$, η οποία μεταφέρεται κυρίως στα ns και σε πολύ μικρότερο βαθμό στα np AOs των μέταλλο-υποκαταστατών Cu, Ag ή Au. Οι τιμές φυσικής διαμόρφωσης ηλεκτρονίων *nec* των ατόμων άνθρακα που δεσμεύονται άμεσα με τα άτομα μετάλλων δείχνουν ότι η πυκνότητα ηλεκτρονίων μεταφέρεται από αμφότερα τα $2s$ και $2p$ AOs, ενώ υπάρχει μια αμελητέα αύξηση της πυκνότητας

ηλεκτρονίων στα 3s και 3p AOs. Έτσι, το *pec* των ατόμων που συμμετέχουν στις αλληλεπιδράσεις C-M μας δείχνει ότι η πυκνότητα ηλεκτρονίων μεταφέρεται από τα 2s και 2p AOs του ατόμου C προς κυρίως τα ns AOs των ατόμων μετάλλου.

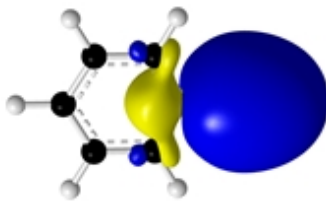
Ένας αντιπροσωπευτικός αριθμός σχετικών δεσμικών μοριακών τροχιακών, MOs, των ενώσεων του γενικού τύπου $C_6H_{6-n}M_n$ καταδεικνύει τις ισχυρές ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις που χαρακτηρίζουν τον δεσμό άνθρακα–μετάλλου. Στο Σχήμα 2.1.11 απεικονίζονται οι τρισδιάστατες επιφάνειες των σχετικών δεσμικών MOs όπου στηρίζεται ο ισχύ των ομοιοπολικών αλληλεπιδράσεων C-M για τον φαινυλο-χαλκό C_6H_5Cu , εκπροσωπώντας συγχρόνως τον χρυσό και τον άργυρο στις αντίστοιχες ενώσεις που σχηματίζουν ως υποκαταστάτες του βενζολίου.



Σχήμα 2.1.11. Τρισδιάστατες επιφάνειες των δεσμικών MOs που είναι υπεύθυνα για τις ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις του δεσμού C-M της ένωσης C_6H_5Cu (οι τιμές με *italics* είναι οι τιμές ενέργειας τροχιακού σε eV)

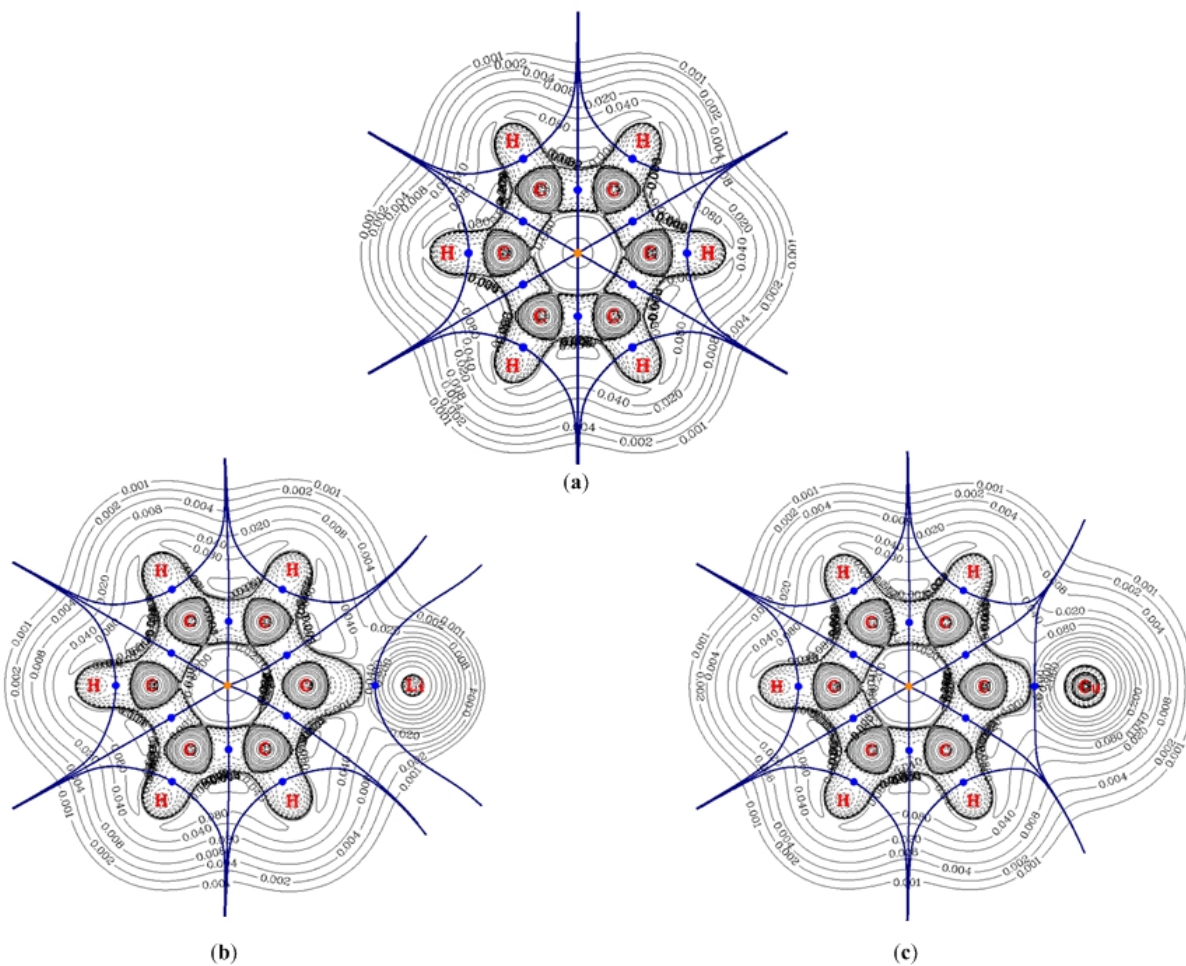
Μπορεί να φανεί ξεκάθαρα ότι οι ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις C-M προκύπτουν από τον σε φάση συνδυασμό των (n-1)d AOs του μετάλλου [60] (με εξαίρεση του HOMO όπου τα ns AOs του μετάλλου συμμετέχουν επίσης στον δεσμό) με τα 2p AOs του άνθρακα. Τα τροχιακά αυτά εντοπίζονται κυρίως στο άτομο ipso-C ή στην περίπτωση HOMO-9 θα μπορούσαν ακόμη και να απεντοπιστούν σε ολόκληρο το δακτύλιο του θραύσματος φαινυλίου σχηματίζοντας ένα π-τύπου MO. Ωστόσο, πρέπει να τονιστεί ότι, τα δεσμικά MOs που παίζουν ρόλο στις ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις C-M, πολώνονται κυρίως είτε προς το μέταλλο είτε προς τα άτομα C του φαινυλικού θραύσματος. Σύμφωνα με την ανάλυση σύνθεσης των μοριακών τροχιακών, οι δεσμοί C-M προκύπτουν από εξαιρετικά πολωμένες ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις. Η ομοιοπολική

αλληλεπίδραση C-M στις ενώσεις του τύπου $C_6H_{6-n}M_n$ αντανακλάται επίσης στο αντίστοιχο NBO $\sigma(C-Cu)$ όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.1.12 για την ένωση C_6H_5Cu . Ανάλογα δεσμικά NBOs βρέθηκαν σε όλες τις υπόλοιπες ενώσεις της μορφής $C_6H_{6-n}M_n$, ενώ δεν υπάρχουν τέτοια τροχιακά για τις περιπτώσεις των C_6H_5M ($M = Li, Na$ or K).



Σχήμα 2.1.12. Τρισδιάστατη απεικόνιση του $\sigma(C-M)$ NBO για την ένωση C_6H_5Cu

Για να ρίξουμε περισσότερο φως στη νεφελώδη φύση του δεσμού C-M των ενώσεων του γενικού τύπου C_6H_5M ($M = Cu, Ag, Au$) χρησιμοποιήθηκε επίσης η μεθοδολογία Quantum Theory of Atoms In Molecules (QTAIM) του Bader [72,73] εκτελώντας υπολογισμούς AIM. Στον Πίνακα 2.2 υπάρχουν επιλεγμένες τοπολογικές και ενεργειακές ιδιότητες του $\rho(\mathbf{r})$ που υπολογίζεται στο (3, -1) δεσμικό κρίσιμο σημείο, BCP (Bond Critical Point), του δεσμού C-M για τις ενώσεις του γενικού τύπου C_6H_5M ($M = Li, Na, K, Cu, Ag$ ή Au) και του βενζόλιου, ενώ οι γραμμικοί χάρτες περιγράμματος της Laplacian πυκνότητας ηλεκτρονίων, $\nabla^2\rho_{BCP}$ αντιπροσωπευτικών ενώσεων του τύπου C_6H_5M και του βενζόλιου απεικονίζονται σχηματικά στο Σχήμα 2.1.13.



Σχήμα 2.1.13. Γραμμικοί χάρτες περιγράμματος της $\nabla^2\rho_{\text{BCP}}$ για C_6H_6 (a), $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$ (b) and $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}$ (c) (τα μπλε και πορτοκαλί σημεία δείχνουν τα BCPs και RCPs αντίστοιχα).

Πίνακας 2.2. Τοπολογικές και ενεργειακές ιδιότητες του $\rho(\mathbf{r})$ που υπολογίζονται στο (3, -1) δεσμικό κρίσιμο σημείο ,BCP (Bond Critical Point), του δεσμού C-M για τις ενώσεις του γενικού τύπου C_6H_5M και του βενζολίου. Οι μονάδες μέτρησης για κάθε περίπτωση βρίσκονται στις αντίστοιχες παρενθέσεις: ρ_{BCP} ($e\text{\AA}^{-3}$), and $\nabla^2\rho_{BCP}$ ($e\text{\AA}^{-5}$), G_{BCP} , V_{BCP} και H_{BCP} (in kJ/mol per atomic unit volume) και H_{BCP}/ρ_{BCP} (in kJ/mol per electron). Η παράμετρος τάξης δεσμού H_{BCP}/ρ_{BCP} αντιπροσωπεύει τους ομοιοπολικούς δεσμούς ($H_{BCP} < 0$)

Ένωση	ρ_{BCP}	$\nabla^2\rho_{BCP}$	G_{BCP}	V_{BCP}	$ V_{BCP} /G_{BCP}$	H_{BCP}	G_{BCP}/ρ_{BCP}	H_{BCP}/ρ_{BCP}
C_6H_6	0.291	-1.148	0.044	-0.375	8.523	-0.331	0.151	-1.137
C_6H_5Li	0.048	0.211	0.054	-0.055	1.019	-0.001	1.125	-0.021
C_6H_5Na	0.037	0.158	0.038	-0.037	0.974	0.001	1.027	0.027
C_6H_5K	0.034	0.091	0.024	-0.026	1.083	-0.002	0.706	-0.059
C_6H_5Cu	0.129	0.194	0.113	-0.177	1.566	-0.064	0.876	-0.496
C_6H_5Ag	0.115	0.166	0.090	-0.139	1.544	-0.049	0.783	-0.426
C_6H_5Au	0.159	0.022	0.102	-0.198	1.941	-0.096	0.642	-0.604

Σύμφωνα με τη θεωρία του Bader [72,73] η παρουσία ενός Κρίσιμου Σημείου Δεσμού, BCP (Bond Critical Point) μεταξύ δύο ατόμων δείχνει σχηματισμό δεσμού. Οι τιμές ορισμένων παραμέτρων σε BCPs χρησιμοποιούνται, προκειμένου να αποσαφηνιστεί η φύση του δεσμού που σχηματίζεται μεταξύ δύο ατόμων. Έτσι, εάν η πυκνότητα ηλεκτρονίων ρ_{BCP} σε ένα BCP μεταξύ δύο ατόμων, είναι μεγάλη (> 0.2 a.u.) και η Laplacian τιμή του $\nabla^2\rho_{BCP}$ του είναι μεγάλη και αρνητική, τότε ο δεσμός που σχηματίζεται θεωρείται ομοιοπολικός. Ωστόσο, όταν τα μέταλλα μετάπτωσης είναι παρόντα, ο χαρακτήρας διάχυσης της κατανομής των ηλεκτρονίων [84] οδηγεί σε θετικές τιμές $\nabla^2\rho_{BCP}$ και μικρές τιμές ρ_{BCP} . Ως εκ τούτου, ο Bader πρότεινε [85] ότι πρέπει να δίνεται ιδιαίτερη προσοχή κατά τη χρήση των τιμών των δύο αυτών παραμέτρων για να περιγράψει τον απεντοπισμένο δεσμό, όταν μεταβατικά μέταλλα συμμετέχουν στην αλληλεπίδραση. Συνεπώς, ένας αριθμός διαφορετικών παραμέτρων έχουν προταθεί για να περιγραφεί η σύνδεση μεταξύ δύο ατόμων στο πλαίσιο της θεωρίας AIM. Οι Cremer *et al.* [86] πρότειναν ότι ένας δεσμός μεταξύ δύο ατόμων θα μπορούσε να θεωρηθεί ως ομοιοπολικός εάν η τιμή της συνολικής ενεργειακής πυκνότητας στο αντίστοιχο BCP, H_{BCP} είναι αρνητική. Επιπλέον, οι Espinosa *et al.* [87] με βάση την

τιμή του λόγου $|V_{BCP}|/G_{BCP}$, όπου V_{BCP} είναι το δυναμικό ενεργειακής πυκνότητας και G_{BCP} είναι η κινητική ενέργεια πυκνότητας σε ένα BCP, ταξινομήσαν τις αλληλεπιδράσεις σύνδεσης σε τρεις κατηγορίες: (i) καθαρά κλειστού κελύφους αλληλεπιδράσεις (π.χ. ιοντικούς δεσμούς, δεσμούς υδρογόνου και van der Waals αλληλεπιδράσεις) που χαρακτηρίζεται από $|V_{BCP}|/G_{BCP} < 1$ ($\nabla^2 \rho_{BCP} > 0$ και $H_{BCP} > 0$), (ii) καθαρά ανοικτού κελύφους (ομοιοπολικών) αλληλεπιδράσεις που χαρακτηρίζεται από $|V_{BCP}|/G_{BCP} > 2$ ($\nabla^2 \rho_{BCP} < 0$ and $H_{BCP} < 0$) και (iii) ενδιάμεσοι δεσμοί με $1 < |V_{BCP}|/G_{BCP} < 2$ (i.e. $\nabla^2 \rho_{BCP} > 0$ and $H_{BCP} < 0$). Τέλος, οι Macchi *et al.* [84] αναφέρουν ότι ένας ομοιοπολικός δεσμός που περιλαμβάνει άτομα μετάλλου μετάπτωσης παρουσιάζει μικρές τιμές $\nabla^2 \rho_{BCP}$ και ρ_{BCP} , συνολική ενεργειακή πυκνότητα, $H_{BCP} < 0$ και λόγο G_{BCP}/ρ_{BCP} μικρότερο από 1.

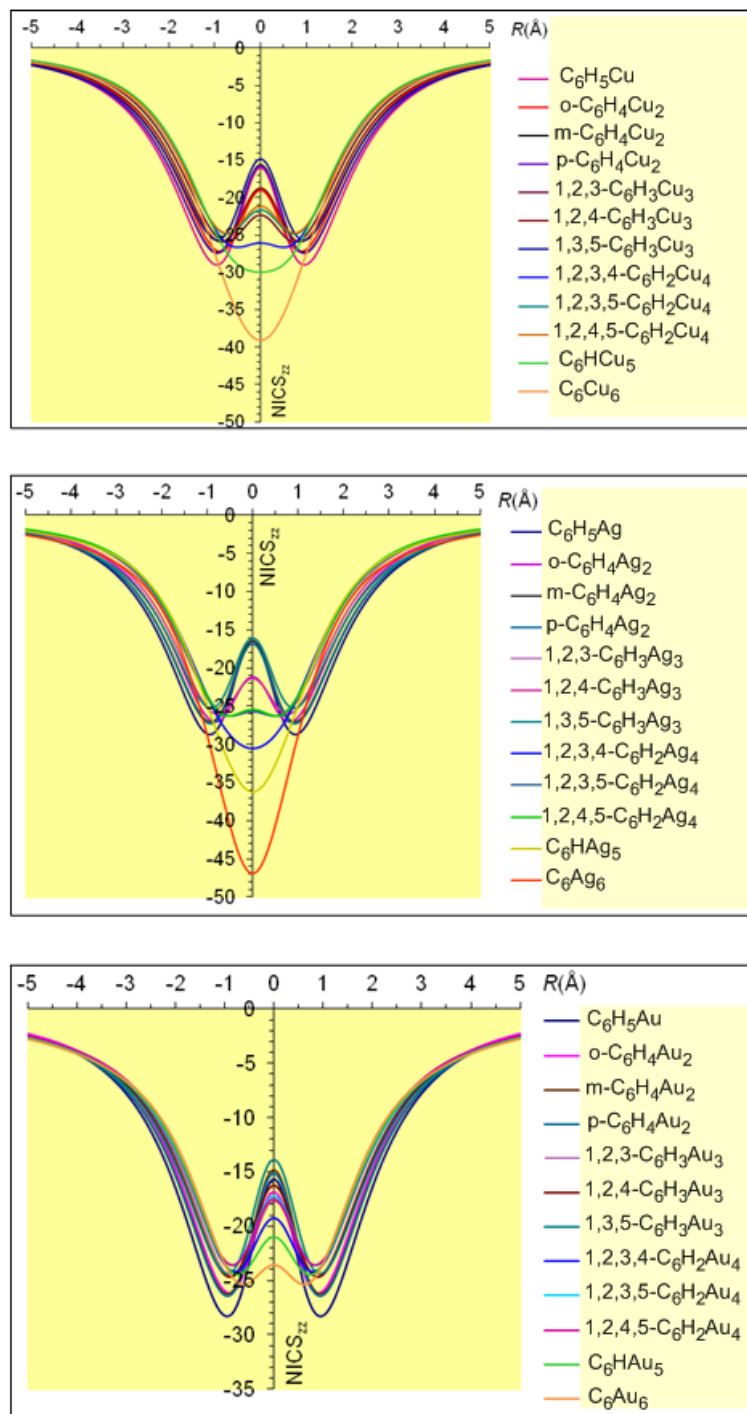
Μελετώντας τον Πίνακα 2.2 προκύπτει ότι ο ομοιοπολικός χαρακτήρας του δεσμού C-H στο βενζόλιο αντικατοπτρίζεται ξεκάθαρα στις αντίστοιχες τιμές AIM ($\rho_{BCP} > 2$, $\nabla^2 \rho_{BCP} < 0$, $|V_{BCP}|/G_{BCP} \gg 2$, $H_{BCP} < 0$, $G_{BCP}/\rho_{BCP} < 1$ και $H_{BCP}/\rho_{BCP} \ll 1$). Ακόμα παρατηρώντας το Σχήμα 2.1.13. επιβεβαιώνεται η ύπαρξη BCPs μεταξύ του φαινυλίου και του μετάλλου που συνδέεται με το άτομο άνθρακα. Το κρίσιμο σημείο του δακτυλίου (RCP) που βρέθηκε στο κέντρο του καρβοκυκλικού δακτυλίου διατηρείται επίσης στους υποκατεστημένους βενζολικούς δακτυλίου.

Η παρουσία των BCPs μεταξύ του μετάλλου και του ατόμου άνθρακα του φαινυλίου είναι ενδεικτική του σχηματισμού του δεσμού C-M. Ωστόσο, οι τιμές των ρ_{BCP} που υπολογίστηκαν για το C-M BCP μεταλλωμένων βενζολίων είναι πολύ μικρότερη από την αντίστοιχη τιμή ρ_{BCP} C-H BCP που υπολογίστηκε για το βενζόλιο. Οι μικρές τιμές ρ_{BCP} είναι χαρακτηριστικές είτε σε κλειστού κελύφους είτε σε δότη-δέκτη αλληλεπιδράσεις [84]. Επιπλέον, οι τιμές των $\nabla^2 \rho_{BCP}$ για το C-M BCP, στα μεταλλωμένα βενζόλια είναι όλες θετικές σε αντίθεση με εκείνες του βενζολίου για το οποίο είναι αρνητικές. Κανονικά, οι θετικές τιμές $\nabla^2 \rho_{BCP}$ δείχνουν ότι δεν υπάρχει καμία δεσμική αλληλεπίδραση, αλλά, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, αυτό δεν ισχύει πάντα, ιδιαίτερα για τα μέταλλα μεταπτώσεως. Παρ' όλα αυτά, με βάση τις τιμές $\nabla^2 \rho_{BCP}$ δεν είναι σαφές αν η αλληλεπίδραση C-M έχει υψηλό κλειστού κελύφους (ιοντικό) ή δότη-δέκτη χαρακτήρα. Από την

άλλη πλευρά, σε όλες τις περιπτώσεις (εκτός από το C_6H_5Na) ισχύει ότι $1 < |V_{BCP}|/G_{BCP} < 2$ και σύμφωνα με τους Espinosa *et al.* [87], η αλληλεπίδραση C-M αναμένεται να είναι μεταξύ ιοντικής και ομοιοπολικής. Μόνο στο C_6H_5Na ο δεσμός C-M εμφανίζει τιμή για τον λόγο $|V_{BCP}|/G_{BCP}$ χαμηλότερη από 1, που αντιστοιχεί σε μια καθαρή αλληλεπίδραση κλειστού κελύφους (ιοντική ή van der Waals) | V_{BCP} . Στη συνέχεια, οι τιμές τόσο της ενεργειακής πυκνότητας H_{BCP} όσο και του λόγου H_{BCP}/ρ_{BCP} είναι σε όλες τις περιπτώσεις αρνητικές αντανakλώντας τον μερικό ομοιοπολικό χαρακτήρα των δεσμών C-M. Εξάιρεση είναι και πάλι το C_6H_5Na , όπου και οι δύο αυτές παράμετροι είναι θετικές υποδεικνύοντας μία αλληλεπίδραση κλειστού κελύφους C-Na. Τέλος, ο λόγος G_{BCP}/ρ_{BCP} είναι μεγαλύτερος από 1 μόνο για τα C_6H_5Li και C_6H_5Na δείχνοντας μια αλληλεπίδραση C-M κλειστού κελύφους, ενώ σε όλες τις άλλες περιπτώσεις είναι μικρότερος από 1 και σε συνδυασμό με τις άλλες παραμέτρους AIM δείχνει μια αλληλεπίδραση C-M δότη - δέκτη (εκτός φυσικά της καθαρά ομοιοπολικής αλληλεπίδρασης C-H με τον λόγο G_{BCP}/ρ_{BCP} να υπολογίζεται κοντά στο μηδέν).

Μαγνητοτροπικές ιδιότητες των ενώσεων του γενικού τύπου $C_6H_{6-n}M_n$ ($M = Cu, Ag, Au, n = 1 - 6$)

Στη συνέχεια θα διερευνηθεί η επίδραση των μετάλλωσης στις ιδιότητες μαγνητικής απόκρισης (magnetotropic) των υποκατεστημένων βενζολικών δακτυλίων από μέταλλα νομισματοκοπείου. Οι μαγνητικές ιδιότητες απόκρισης των ενώσεων του γενικού τύπου $C_6H_{6-n}M_n$ ($M = Cu, Ag, Au, n = 1 - 6$), μελετήθηκαν με βάση το μαγνητικό κριτήριο αρωματικότητας NICS (Nucleus-Independent Chemical Shift), που προτάθηκε από τους Schleyer *et al.* [71] Τα προφίλ σάρωσης $NICS_{zz}$ των ενώσεων $C_6H_{6-n}M_n$ ($M = Cu, Ag, Au, n = 1 - 6$) δίνονται στο Σχήμα 2.1.14. Στον Πίνακα 2.3 δίνονται οι τιμές $NICS_{zz}$ που υπολογίστηκαν στο κέντρο του δακτυλίου, $NICS_{zz}(0)$ και $1.0 \text{ \AA}$ πάνω από το κέντρο του δακτυλίου, $NICS_{zz}(1)$.



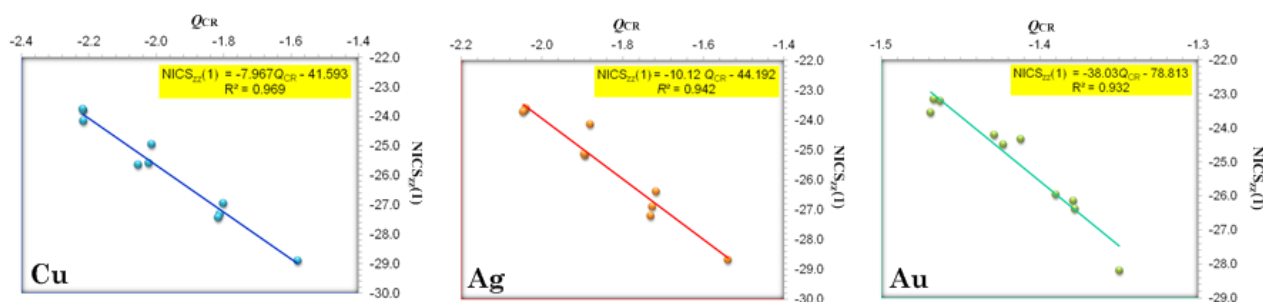
Σχήμα 2.1.14. Πρόφιλ σάρωσης NICS_{zz} των ενώσεων του γενικού τύπου $C_6H_{6-n}M_n$ ($M = Cu, Ag, Au$, $n = 1 - 6$) υπολογισμένα στο επίπεδο θεωρίας GIAO/PBE0/Def2-QZVPP.

Πίνακας 2.3. Τιμές $NICS_{zz}$ (σε ppm) που υπολογίστηκαν στο κέντρο του δακτυλίου, $NICS_{zz}(0)$, και $1,0 \text{ \AA}$ πάνω από το κέντρο του δακτυλίου, $NICS_{zz}(1)$, για τους υποκατεστημένους απο χαλκό, άργυρο και χρυσό βενζολικούς δακτυλίους & για το μόριο του βενζολίου C_6H_6 , στην απλή βασική τους κατάσταση με υπολογισμούς στο επίπεδο θεωρίας GIAO/PBE0/Def2-QZVPP.

Ένωση	$NICS_{zz}(0)$	$NICS_{zz}(1)$	Ένωση	$NICS_{zz}(0)$	$NICS_{zz}(1)$	Ένωση	$NICS_{zz}(0)$	$NICS_{zz}(1)$
C_6H_5Cu	-16.0	-28.9	C_6H_5Ag	-16.5	-28.7	C_6H_5Au	-15.7	-28.2
o- $C_6H_4Cu_2$	-19.0	-27.0	o- $C_6H_4Ag_2$	-21.1	-26.4	o- $C_6H_4Au_2$	-16.9	-26.0
m- $C_6H_4Cu_2$	-15.7	-27.3	m- $C_6H_4Ag_2$	-16.5	-26.9	m- $C_6H_4Au_2$	-14.8	-26.1
p- $C_6H_4Cu_2$	-15.8	-27.5	p- $C_6H_4Ag_2$	-16.9	-27.2	p- $C_6H_4Au_2$	-15.2	-26.4
1,2,3- $C_6H_3Cu_3$	-22.3	-24.9	1,2,3- $C_6H_3Ag_3$	-25.6	-24.1	1,2,3- $C_6H_3Au_3$	-17.7	-24.2
1,2,4- $C_6H_3Cu_3$	-18.7	-25.6	1,2,4- $C_6H_3Ag_3$	-21.3	-25.2	1,2,4- $C_6H_3Au_3$	-16.2	-24.5
1,3,5- $C_6H_3Cu_3$	-14.9	-25.6	1,3,5- $C_6H_3Ag_3$	-16.1	-25.1	1,3,5- $C_6H_3Au_3$	-13.9	-24.3
1,2,3,4- $C_6H_2Cu_4$	-26.1	-24.2	1,2,3,4- $C_6H_2Ag_4$	-30.5	-23.6	1,2,3,4- $C_6H_2Au_4$	-19.3	-23.5
1,2,3,5- $C_6H_2Cu_4$	-21.6	-23.8	1,2,3,5- $C_6H_2Ag_4$	-25.7	-23.6	1,2,3,5- $C_6H_2Au_4$	-17.2	-23.2
1,2,4,5- $C_6H_2Cu_4$	-21.2	-23.8	1,2,4,5- $C_6H_2Ag_4$	-25.5	-23.7	1,2,4,5- $C_6H_2Au_4$	-17.5	-23.2
C_6HCu_5	-30.0	-24.5	C_6HAg_5	-36.2	-24.8	C_6HAu_5	-21.0	-23.4
C_6Cu_6	-39.1	-27.4	C_6HAg_6	-46.9	-28.8	C_6Au_6	-23.5	-23.4
C_6H_6	-16.4	-30.4						

Από τον Πίνακα 2.3 φαίνεται ότι η διατροπικότητα (αρωματικότητα) των υποκατεστημένων βενζολικών δακτυλίων από μέταλλα νομισματοκοπείου είναι χαμηλότερη από τη διατροπικότητα του βενζολίου πιθανότατα λόγω της παραμόρφωσης της απεντοπισμένης ηλεκτρονιακής πυκνότητας που προκαλείται από τους μεταλλο-υποκαταστάτες. Από μια φαινομενολογική άποψη οι μεταλλικοί υποκαταστάτες μειώνουν τον ηλεκτρονικό απεντοπισμό μέσω του εντοπισμού της ηλεκτρονιακής πυκνότητας στα άτομα ipso-C των καρβοκυκλικών δακτυλίων, καθιστώντας έτσι τα απεντοπισμένα π ηλεκτρόνια πιο “αργά” από ότι στο αρωματικό βενζόλιο. Η αρωματικότητα των ενώσεων του γενικού τύπου $C_6H_{6-n}M_n$ ($M = Cu, Ag, Au, n = 1 - 6$), όπως αυτή εκφράζεται από τον δείκτη αρωματικότητας $NICS_{zz}(1)$ μειώνεται ελαφρά κατά μήκος της σειράς των υποκαταστημένων από χαλκό, άργυρο και χρυσό βενζολικών δακτυλίων. Επιπλέον, ο δείκτης αρωματικότητας $NICS_{zz}(1)$ μειώνεται με την αύξηση της υποκατάστασης (εκτός των πέντα- και έξα-υποκαταστημένων βενζολικών δακτυλίων από μέταλλα νομισματοκοπείου). Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι, εκτός των πέντα- και έξα-υποκαταστημένων βενζολικών δακτυλίων από μέταλλα νομισματοκοπείου, ο δείκτης αρωματικότητας $NICS_{zz}(1)$ δίνει εξαιρετική γραμμική συσχέτιση με

το αρνητικό φυσικό φορτίο που εντοπίζεται στον αρωματικό καρβοκυκλικό δακτύλιο, Q_{CR} . Οι συσχετίσεις του $NICS_{zz}(1)$ σε σχέση με το Q_{CR} φαίνονται στο Σχήμα. 2.1.15.

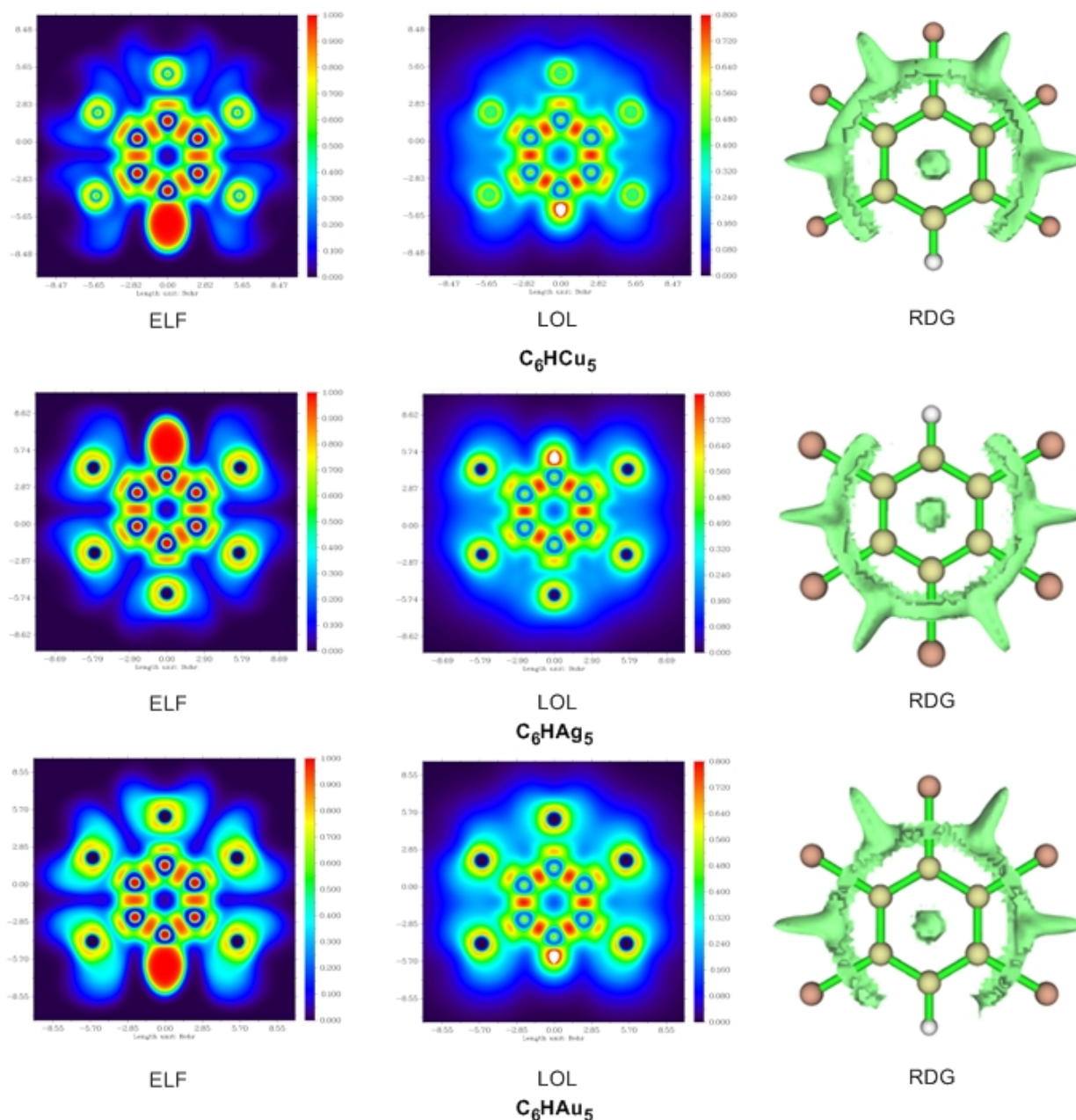


Σχήμα 2.1.15. Γραμμική συσχέτιση του $NICS_{zz}(1)$ με το Q_{CR} των ενώσεων του γενικού τύπου $C_6H_6-nM_n$ ($M = Cu, Ag, Au$, $n = 1 - 4$).

Η απόκλιση των πέντα- και έξα- υποκαταστημένων βενζολικών δακτυλίων από μέταλλα νομισματοκοπείου από τις γραμμικές συσχετίσεις θα μπορούσε πιθανόν να οφείλεται σε ένα επιπλέον περιφερειακό δακτύλιο που προκύπτει από τον σ -απεντοπισμό εντός της συστοιχίας των περιφερειακών μέταλλο υποκαταστατών νομισματοκοπείου. Το γεγονός ότι τα προφίλ σάρωσης $NICS_{zz}$ των πέντα- και έξα- υποκαταστημένων βενζολικών δακτυλίων από μέταλλα νομισματοκοπείου εμφανίζουν ελάχιστο στο μοριακό τους επίπεδο (βλέπε τις τιμές $NICS_{zz}(0)$) επισημαίνει επίσης την ύπαρξη σ -απεντοπισμού για το επιπλέον ρεύμα δακτυλίου. Στην πραγματικότητα το επιπλέον ρεύμα δακτυλίου λόγω των περιφερειακών υποκαταστημένων μεταλλικών δακτυλίων αντικατοπτρίζεται στη χωρική οργάνωση του μηχανισμού σύνδεσης των υποκαταστημένων βενζολικών δακτυλίων από μέταλλα νομισματοκοπείου που αναγνωρίζεται εύκολα στα σχέδια τομής ELF (Electron Localization Functions), και του LOL (Localized Orbital Locator) που απεικονίζονται σχηματικά για τις ενώσεις C_6HM_5 ($M = Cu, Ag, Au$) στο Σχήμα 2.1.16. Οι αναπαραστάσεις ELF και LOL στις ενώσεις C_6HM_5 ($M = Cu, Ag, Au$) έχουν μελετηθεί προηγουμένως [58].

Επίσης η μελέτη και ο προσδιορισμός των LOL, των ηλεκτρονίων δεσμού και των μονήρων ζευγών ηλεκτρονίων επαληθεύει [88,89] τη φύση της ηλεκτρονιακής δομής των συστημάτων αυτών. Οι πιο αργές περιοχές ηλεκτρονίων ($LOL > 0,5$) βρίσκονται μεταξύ των συνδεδεμένων

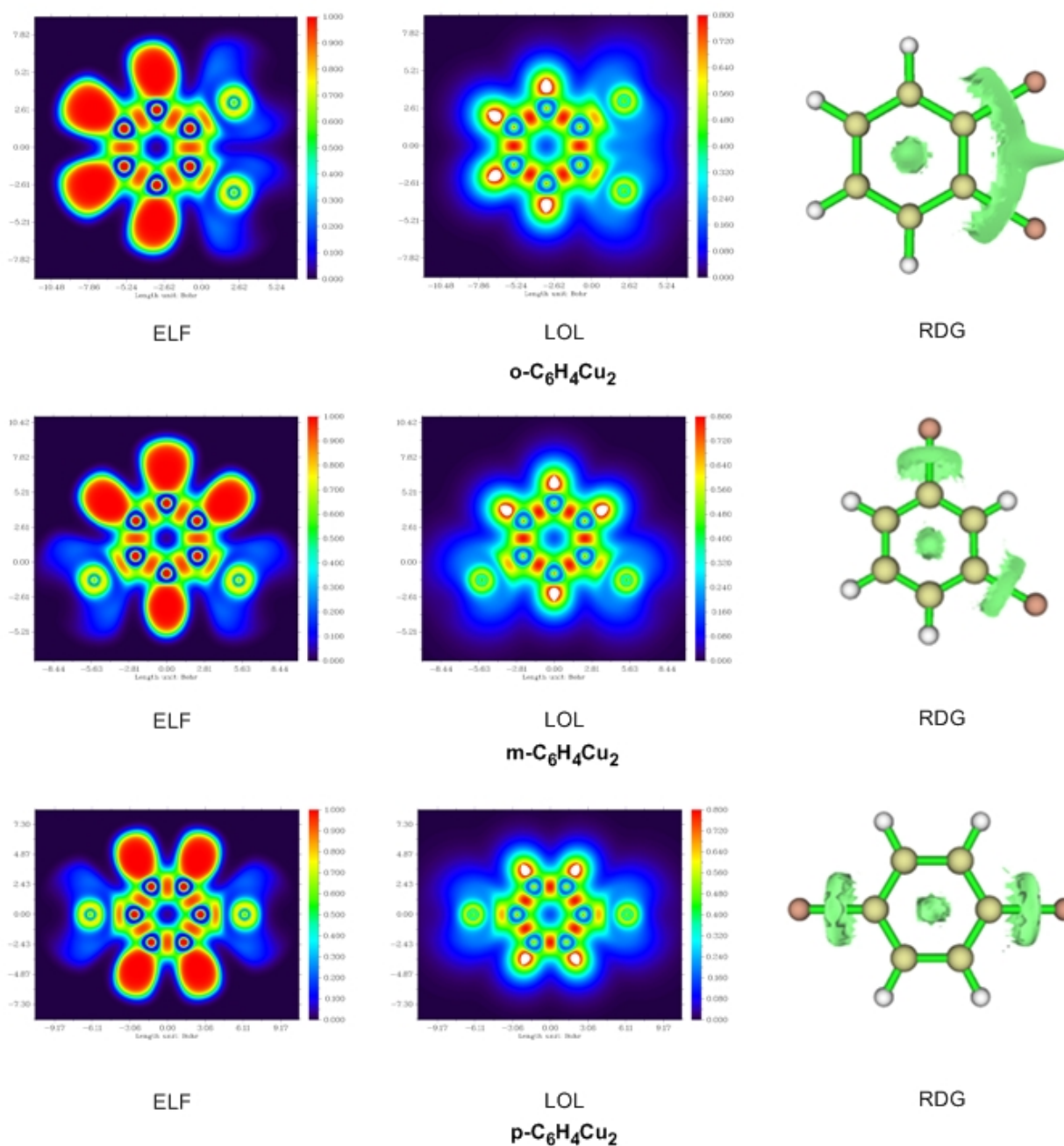
ατόμων τα οποία αντιστοιχούν σε τυπική δεσμική κατάσταση $2c-2e$ (φαίνονται με κίτρινο-κόκκινο χρώμα). Τα ανοιχτό πράσινο LOL ($LOL \approx 0.5$) χαρακτηρίζει τα ταχύτερα κινούμενα ηλεκτρόνια (απεντοπισμένα ηλεκτρόνια) χαρακτηριστικό των δεσμών πολλαπλών κέντρων. Τα μονήρη ζεύγη είναι ορατά ως βαθύ κόκκινα δρεπάνια στα άτομα. Τα υπόλοιπα χρώματα (ανοιχτό μπλε, μπλε και βαθύ μπλε) που αντιστοιχούν σε $0,0 < LOL < 0,5$, αντιπροσωπεύουν περιοχές που αποφεύγονται όλο και περισσότερο από τα ηλεκτρόνια, όπως ο χώρος μακριά από πυρήνες, και ο χώρος μεταξύ των στιβάδων των ατόμων. Αξιοσημείωτη είναι η απεντοπισμένη πυκνότητα ηλεκτρονίων πάνω από τους πλήρως μέταλλο υποκαταστημένους δακτυλίους στις ενώσεις C_6HM_5 ($M = Cu, Ag, Au$) (ανοιχτό μπλε χρώμα). Οι ασθενείς μεταλλοφιλικές αλληλεπιδράσεις που υπάρχουν στους υποκατεστημένους βενζολικούς δακτυλίους του γενικού τύπου C_6HM_5 αντανakλάται στις αποστάσεις $Cu \cdots Cu$, $Ag \cdots Ag$ και $Au \cdots Au$ που βρέθηκαν στις περιοχές από 3,304 έως 3,319, 3,387 έως 3,511 και 3,355 έως 3,365 Å αντίστοιχα (αυτές οι αποστάσεις είναι μικρότερες από το άθροισμα των ακτίνων van der Waals των αντίστοιχων μετάλλων). Οι ασθενείς αλληλεπιδράσεις van der Waals φαίνονται καθαρά στα τρισδιάστατα διαγράμματα *RDG* (Reduced Density Gradient) και φαίνονται επίσης στο Σχήμα. 2.1.16. Με βάση τη γραμμική συσχέτιση των $NICS_{zz}(1)-Q_{CR}$ μπορούμε να προβλέψουμε ότι η συμβολή του περιφερειακού ρεύματος δακτυλίου στο π -τύπου ρεύμα δακτυλίου που σχετίζονται με τον καρβοκυκλικό δακτύλιο ότι είναι περίπου 2,1-2,8 ppm για τις ενώσεις C_6HM_5 και 4,5 – 8,3 ppm για τις ενώσεις C_6M_6 .



Σχήμα 2.1.16. Αναπαραστάσεις τομής ELF και LOL στο επίπεδο του δακτυλίου για ενώσεις της μορφής C_6HM_5 ($M = Cu, Ag, Au$) μαζί με τρισδιάστατα διαγράμματα RDG, (isosurface 0,750)

Τέλος, οι οριακές αλλαγές των τιμών $NICS_{zz}(1)$ που παρατηρήθηκαν για τα ισομερή μπορούσαν να γίνουν αντιληπτές με σύγκριση των αναπαραστάσεων ELF και LOL, όπως το παράδειγμα που αναφέρεται στους όρθο-, μέτα- και πάρα- υποκατεστημένους βενζολικούς δακτυλίου από μέταλλα νομισματοκοπείου και φαίνεται στο Σχήμα 2.1.17. Μπορεί να φανεί ότι η τοπολογία των αναπαραστάσεων ELF και LOL των τριών ισομερών είναι πρακτικά παρόμοια. Αξίζει να

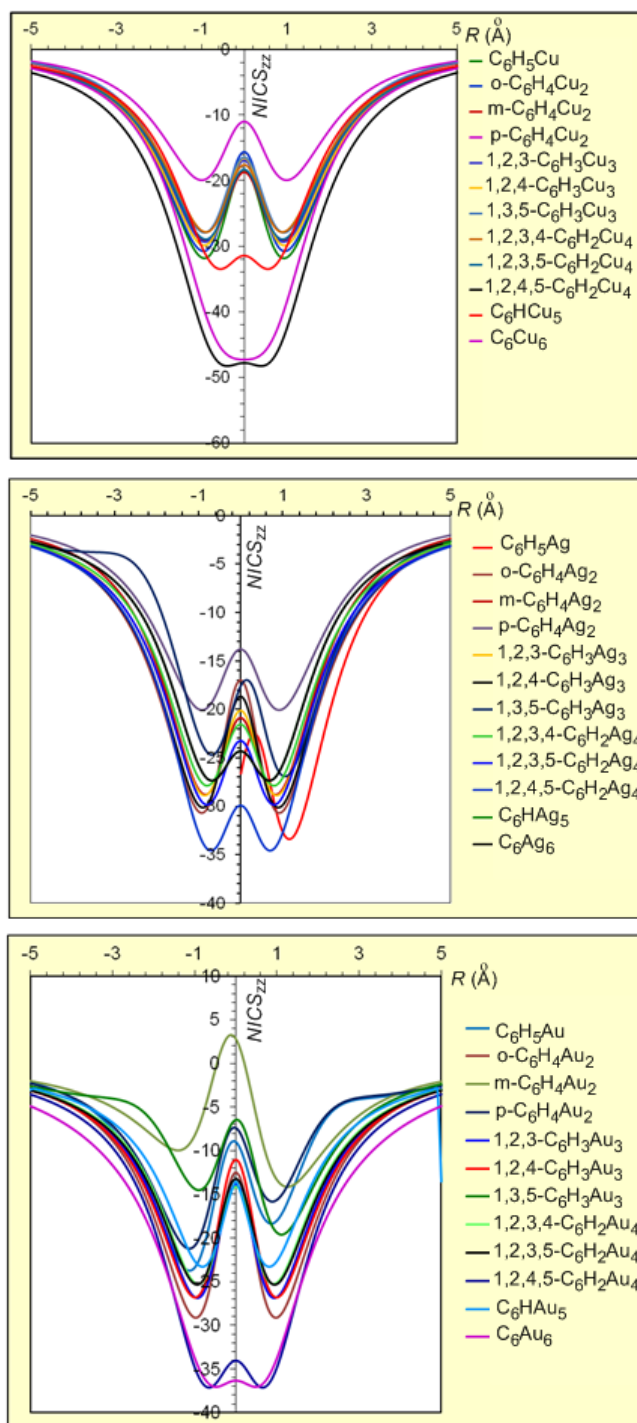
παρατηρηθεί η ασθενής αλληλεπίδραση van der Waals μεταξύ των υποκαταστατών Cu στο ο-ισομερές, όπως φαίνεται στην τρισδιάστατη απεικόνιση της *RDG* (Σχήμα. 2.1.17).



Σχήμα 2.1.17. Αναπαραστάσεις τομής ELF και LOL στο επίπεδο του δακτυλίου για ενώσεις του γενικού τύπου $\text{C}_6\text{H}_4\text{M}_2$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$) μαζί με τα τρισδιάστατα διαγράμματα της *RDG* (isosurface 0.750)

Λαμβάνοντας υπόψη ότι το βενζόλιο από αρωματικό γίνεται αντιαρωματικό στην τριπλή διεγερμένη κατάσταση, διερευνήθηκε η επίδραση της μετάλλωσης στις ιδιότητες μαγνητικής απόκρισης των υποκαταστημένων βενζολικών δακτυλίων από μέταλλα νομισματοκοπείου στην

τριπλή διεγερμένη κατάσταση τους. Τα προφίλ σάρωσης $NICS_{zz}$ των ενώσεων του γενικού τύπου $C_6H_{6-n}M_n$ ($M = Cu, Ag, Au, n = 1 - 6$) στην τριπλή διεγερμένη κατάσταση δίνεται στο Σχήμα 2.1.18, ενώ τα πιο βασικά χαρακτηριστικά των καμπύλων σάρωσης $NICS_{zz}$ δίνονται στον Πίνακα 2.4.



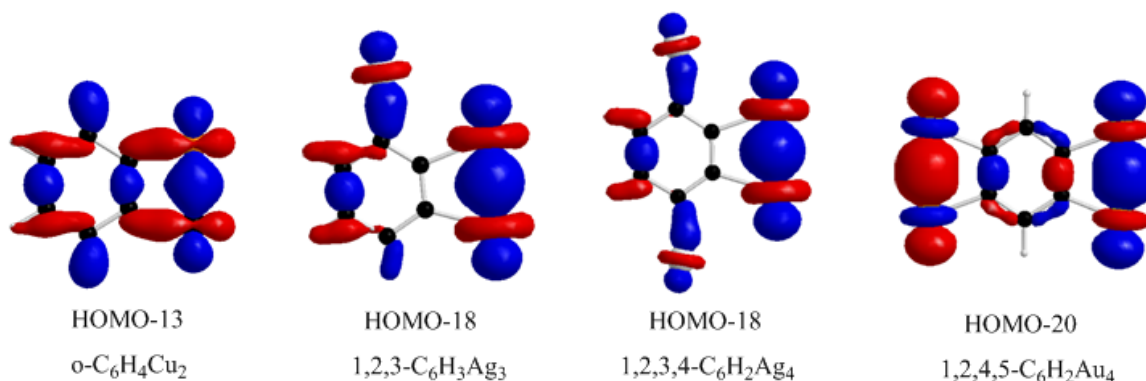
Σχήμα 2.1.18. Πρόφιλ σάρωσης $NICS_{zz}$ των ενώσεων του γενικού τύπου $C_6H_{6-n}M_n$ ($M = Cu, Ag, Au, n = 1 - 6$) στην τριπλή διεγερμένη τους κατάσταση, υπολογισμένα στο επίπεδο θεωρίας GIAO/PBE0/Def2-QZVPP.

Πίνακας 2.4. Οι τιμές NICS_{zz} (σε ppm) που υπολογίστηκαν στο κέντρο του δακτυλίου, $\text{NICS}_{zz}(0)$ και σε $1\text{\AA}$ πάνω απο το επίπεδο του δακτυλίου $\text{NICS}_{zz}(1)$ τόσο για τους υποκαταστημένους απο χαλκό, άργυρο και χρυσό βενζολικούς δακτύλιους, όσο και για το μόριο του βενζολίου C_6H_6 , στην τριπλή διεγερμένη τους κατάσταση στο επίπεδο θεωρίας GIAO/PBE0/Def2-QZVPP

Ένωση	$\text{NICS}_{zz}(0)$	$\text{NICS}_{zz}(1)$	Ένωση	$\text{NICS}_{zz}(0)$	$\text{NICS}_{zz}(1)$	Ένωση	$\text{NICS}_{zz}(0)$	$\text{NICS}_{zz}(1)$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}$	-18.3	-31.7	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Ag}$	-26.6	-32.7	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Au}$	-9.0	-18.0
o- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cu}_2$	-15.6	-30.7	o- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Ag}_2$	-16.9	-30.5	o- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Au}_2$	-12.5	-29.1
m- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cu}_2$	-18.7	-28.9	m- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Ag}_2$	-20.9	-28.2	m- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Au}_2$	2.8	-13.3
p- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cu}_2$	-11.0	-19.9	p- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Ag}_2$	-13.8	-20.0	p- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Au}_2$	-7.4	-15.6
1,2,3- $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cu}_3$	-17.0	-29.2	1,2,3- $\text{C}_6\text{H}_3\text{Ag}_3$	-20.1	-28.5	1,2,3- $\text{C}_6\text{H}_3\text{Au}_3$	-13.9	-26.8
1,2,4- $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cu}_3$	-16.6	-29.8	1,2,4- $\text{C}_6\text{H}_3\text{Ag}_3$	-18.7	-29.9	1,2,4- $\text{C}_6\text{H}_3\text{Au}_3$	-11.0	-26.8
1,3,5- $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cu}_3$	-16.4	-27.8	1,3,5- $\text{C}_6\text{H}_3\text{Ag}_3$	-17.6	-26.8	1,3,5- $\text{C}_6\text{H}_3\text{Au}_3$	-6.5	-19.4
1,2,3,4- $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cu}_4$	-17.6	-27.7	1,2,3,4- $\text{C}_6\text{H}_2\text{Ag}_4$	-21.5	-27.1	1,2,3,4- $\text{C}_6\text{H}_2\text{Au}_4$	-14.1	-25.1
1,2,3,5- $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cu}_4$	-18.3	-28.7	1,2,3,5- $\text{C}_6\text{H}_2\text{Ag}_4$	-23.2	-29.0	1,2,3,5- $\text{C}_6\text{H}_2\text{Au}_4$	-13.2	-25.3
1,2,4,5- $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cu}_4$	-47.8	-42.6	1,2,4,5- $\text{C}_6\text{H}_2\text{Ag}_4$	-29.9	-32.8	1,2,4,5- $\text{C}_6\text{H}_2\text{Au}_4$	-34.1	-34.8
C_6HCu_5	-31.4	-30.0	C_6HAg_5	-24.3	-25.8	C_6HAu_5	-13.6	-22.7
C_6Cu_6	-47.3	-38.5	C_6Ag_6	-36.8	-30.6	C_6Au_6	-36.3	-33.7
C_6H_6	185.1	141.0						

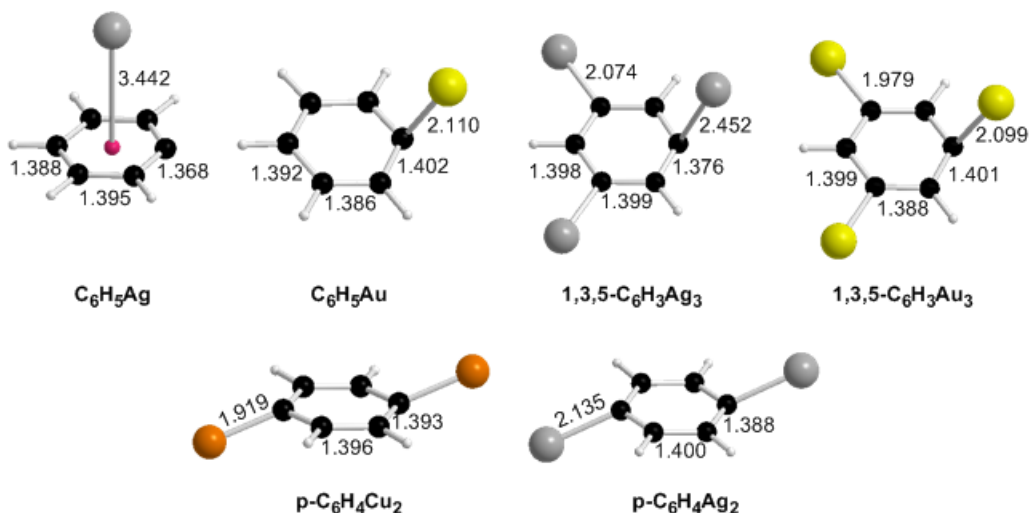
Οι βελτιστοποιημένες γεωμετρίες των T_1 καταστάσεων των ενώσεων του γενικού τύπου $\text{C}_6\text{H}_{6-n}\text{M}_n$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}; n = 1 - 6$) φαίνονται στα Σχήματα 2.1.28 - 2.1.30. Οι δομικές μεταβολές που προκαλούνται κατά τη διεγερση σε σχέση με τα φάσματα εκπομπής των υποκαταστημένων βενζολικών δακτυλίων από μέταλλα νομισματοκοπείου αναλύονται παρακάτω. Ωστόσο, θα πρέπει να τονιστεί στο σημείο αυτό ότι η πιο χαρακτηριστική δομική αλλαγή που υφίσταται στις τριπλές διεγερμένες καταστάσεις είναι η ενίσχυση των μεταλλοφιλικών αλληλεπιδράσεων όποτε είναι δυνατό να οδηγούν στο σχηματισμό δεσμών M-M, οι οποίοι συμμετέχουν στο σχηματισμό μεταλλικών δακτυλίων. Τα εκτιμώμενα μήκη δεσμού Cu-Cu, Ag-Ag και Au-Au βρέθηκαν να είναι από 2,326 έως 2,511 Å, 2,652 έως 2,906 Å και 2,612 - 2,818 Å αντίστοιχα, οι οποίες βρίσκονται σε σχεδόν πλήρη αντιστοιχία με τα μήκη δεσμού των διατομικών Cu-Cu, Ag-Ag και Au-Au που υπολογίστηκαν να είναι 2,273, 2,561 και 2,511 Å αντίστοιχα. Οι μεταλλοφιλικές αλληλεπιδράσεις περιλαμβάνουν σχηματισμό μοριακών τροχιακών $\sigma(\text{M-M})$ που σχηματίζονται από την σε φάση επικάλυψη των ατομικών τροχιακών d_z^2 των μεταλλο υποκαταστατών νομισματοκοπείου (Σχήμα 2.1.19). Αξιοσημείωτες δομικές αλλαγές παρατηρούνται στις τριπλές διεγερμένες καταστάσεις των

C_6H_5Ag , C_6H_5Au , $1,3,5-C_6H_3Ag_3$ και $1,3,5-C_6H_3Au_3$ όπου ένας από τους μεταλλικούς υποκατάστατες βρίσκεται έξω από το επίπεδο του καρβοκυκλικού δακτυλίου (Σχ. 2.1.20). Το ίδιο ισχύει και για τα $p-C_6H_4Cu_2$ και $p-C_6H_4Ag_2$ με τα δύο άτομα μετάλλου να υιοθετούν την *trans* διαμόρφωση σε σχέση με το επίπεδο του καρβοκυκλικού δακτύλιου (γωνίες κάμψης σε σχέση με το επίπεδο του καρβοκυκλικού δακτυλίου ίσες με 21,7 και 25,2°, αντίστοιχα).



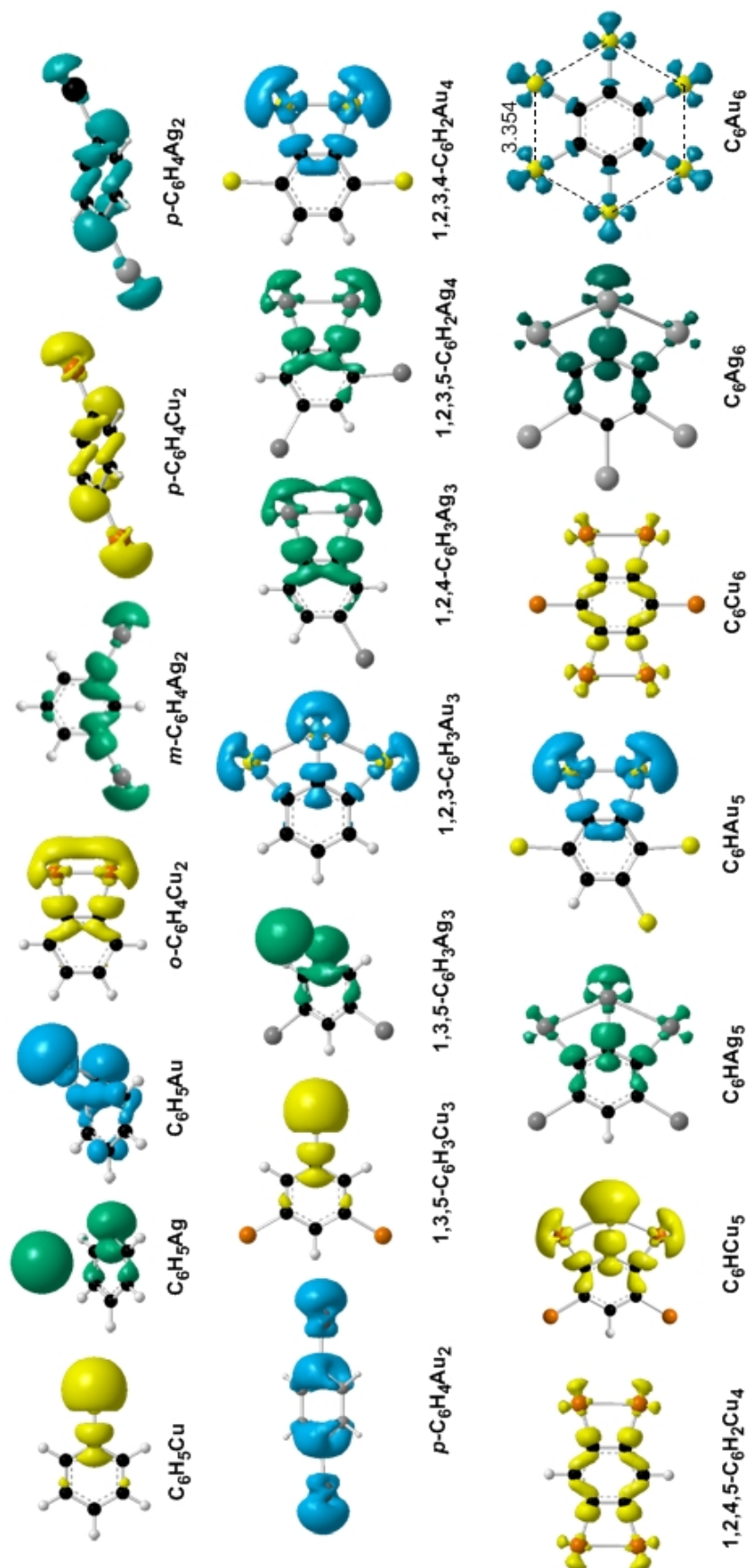
Σχήμα 2.1.19. Τρισδιάστατες απεικονίσεις των μοριακών τροχιακών $\sigma(M-M)$ των ενώσεων του γενικού τύπου $C_6H_{6-n}M_n$ ($M = Cu, Ag, Au$; $n = 1 - 6$) που υποστηρίζουν τις μεταλλοφιλικές αλληλεπιδράσεις στην τριπλή διεγερμένη κατάσταση.

Μια προσεκτική ματιά στον Πίνακα 2.4 αποκαλύπτει ότι, σε αντίθεση με το αρωματικό μόριο του βενζολίου, οι ενώσεις του γενικού τύπου $C_6H_{6-n}M_n$ ($M = Cu, Ag, Au$; $n = 1 - 6$) διατηρούν τον αρωματικό χαρακτήρα στην τριπλή διεγερμένη κατάσταση. Αυτό θα μπορούσε να οφείλεται στο γεγονός ότι η πυκνότητα σπιν εντοπίζεται κατά κύριο λόγο στους μεταλλο-υποκαταστάτες νομισματοκοπείου (Σχήμα 2.1.21) και ως εκ τούτου ο απεντοπισμός π -ηλεκτρονίων στον καρβοκυκλικό δακτύλιο παραμένει σχεδόν αμετάβλητος στην τριπλή διεγερμένη κατάσταση. Αξίζει να σημειωθεί ότι στις περισσότερες περιπτώσεις, στην τριπλή διεγερμένη κατάσταση βρέθηκε υψηλότερος αρωματικός χαρακτήρας σε σχέση με την κύρια βασική κατάσταση. Αυτό πιθανότατα να οφείλεται στην συμβολή του σχηματισμού τετραμελών μεταλλικών δακτυλίων στην μαγνητική αρωματικότητα.



Σχήμα 2.1.20. Γεωμετρικές δομές (μήκη δεσμού σε Å) των ενώσεων $\text{C}_6\text{H}_5\text{Ag}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Au}$, $1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Ag}_3$, $1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Au}_3$, $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cu}_2$ και $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Ag}_2$ στην τριπλή διεγερμένη κατάσταση υπολογισμένα στο επίπεδο θεωρίας PBE0/Def2-QZVPP.

Όλα τα υποκαταστημένα από χαλκό βενζόλια, εκτός από το $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cu}_2$, στην τριπλή διεγερμένη κατάσταση διαθέτουν υψηλότερο αρωματικό χαρακτήρα σε σχέση με την κύρια βασική κατάσταση. Συγκρίνοντας τις τιμές $\text{NICS}_{zz}(1)$ των τριπλών και βασικών καταστάσεων η αύξηση που παρατηρείται ανέρχεται σε 1,6 έως 18,4 ppm. Οι υψηλότερες τιμές βρέθηκαν για τις ενώσεις $1,2,4,5\text{-C}_6\text{H}_2\text{Cu}_4$ (18,4 ppm) και C_6Cu_6 (11,1 ppm) αντίστοιχα. Και στις δύο ενώσεις $1,2,4,5\text{-C}_6\text{H}_2\text{Cu}_4$ και C_6Cu_6 υπάρχουν δύο τετραμελείς μεταλλικοί δακτύλιοι σε para-θέση που ενδέχεται να συμβάλλουν στον αρωματικό χαρακτήρα του κεντρικού καρβοκυκλικού δακτυλίου. Αξίζει να σημειωθεί ότι για τις ενώσεις $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cu}_2$, $1,2,3\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cu}_3$, $1,2,4\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cu}_3$, $1,2,3,4\text{-C}_6\text{H}_2\text{Cu}_4$ και $1,2,3,5\text{-C}_6\text{H}_2\text{Cu}_4$ που περιλαμβάνουν μόνο ένα τετραμελή μεταλλικό δακτύλιο, η αύξηση των τιμών $\text{NICS}_{zz}(1)$ είναι από 3,7 - 5,0 ppm. Στο $\text{C}_6\text{H}\text{Cu}_5$ εμπλέκονται δύο τετραμελείς μεταλλικοί δακτύλιοι σε ortho-θέση και η αύξηση της τιμής $\text{NICS}_{zz}(1)$ είναι 5,5 ppm. Είναι λοιπόν προφανές ότι η αύξηση του αρωματικού χαρακτήρα στην τριπλή διεγερμένη κατάσταση οφείλεται στην συνεισφορά των τετραμελών μεταλλικών δακτυλίων στη μαγνητική αρωματικότητα.



Σχήμα 2.1.21. Τρισδιάστατες απεικονίσεις των πυκνοτήτων σπιν (isospin surface = 0.005) στην τριπλή διεγερμένη κατάσταση αντιπροσωπευτικών ενώσεων $C_6H_{6-n}M_n$ ($M = Cu, Ag, Au$; $n = 1 - 6$).

Η μαγνητοτροπική συμπεριφορά της τριπλής διεγερμένης κατάστασης των άργυρο υποκαταστημένων βενζολίων είναι παρόμοια με εκείνη των με χαλκό υποκαταστημένων βενζολίων. Η αύξηση των τιμών $\text{NICS}_{zz}(1)$ βρέθηκε στην περιοχή των 1.3 - 9.1 ppm, με υψηλότερη την τιμή του 1,2,4,5- $\text{C}_6\text{H}_2\text{Ag}_4$. Για τις ενώσεις o- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Ag}_2$, 1,2,3- $\text{C}_6\text{H}_3\text{Ag}_3$, 1,2,4- $\text{C}_6\text{H}_3\text{Ag}_3$, 1,2,3,4- $\text{C}_6\text{H}_2\text{Ag}_4$ και 1,2,3,5- $\text{C}_6\text{H}_2\text{Ag}_4$ που εμφανίζουν ένα τετραμελή μεταλλικό δακτύλιο, η αύξηση των τιμών $\text{NICS}_{zz}(1)$ είναι από 3,5 έως 5,4 ppm όπως και στην περίπτωση των αντίστοιχων χαλκό υποκατεστημένων βενζολίων. Η τριπλή διεγερμένη κατάσταση των m- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Ag}_2$, 1,3,5- $\text{C}_6\text{H}_3\text{Ag}_3$, C_6HAg_5 και C_6Ag_6 έχουν σχεδόν παρόμοιο αρωματικό χαρακτήρα με εκείνη των αντίστοιχων ενώσεων στη βασική κατάσταση με αμελητέα αύξηση των τιμών $\text{NICS}_{zz}(1)$ από 1.0 έως 1.8 ppm.

Τέλος, η τριπλή διεγερμένη κατάσταση των υποκαταστημένων με χρυσό βενζολικών δακτυλίων παρουσίασαν διαφορετική μαγνητοτροπική συμπεριφορά. Έτσι, ο αρωματικός χαρακτήρας των $\text{C}_6\text{H}_5\text{Au}$, m- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Au}_2$, p- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Au}_2$ και 1,3,5- $\text{C}_6\text{H}_3\text{Au}_3$ μειώνεται σε σχέση με τον αρωματικό χαρακτήρα στην απλή βασικής τους κατάσταση (η μείωση των τιμών $\text{NICS}_{zz}(1)$ είναι -10,2, -12,8, -10,8 και -4,9 ppm αντίστοιχα). Σε αυτές τις περιπτώσεις ο εντοπισμός μιας μικρής ποσότητας πυκνότητας σπιν στα άτομα άνθρακα του καρβοκυκλικού δακτυλίου διαταράσσει την απεντοπισμένη πυκνότητα π-ηλεκτρονίων, ως εκ τούτου προκύπτει μείωση της μαγνητοτροπικότητας. Όπως και στην περίπτωση των υποκαταστημένων από χρυσό και άργυρο βενζολικών δακτυλίων, η μεγαλύτερη αύξηση της μαγνητοτροπικότητας εμφανίζεται στην τριπλή διεγερμένη κατάσταση του 1,2,4,5- $\text{C}_6\text{H}_2\text{Au}_4$ (11,6 ppm), ενώ για τα o- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Au}_2$, 1,2,4- $\text{C}_6\text{H}_3\text{Au}_3$, 1,2,3,4- $\text{C}_6\text{H}_2\text{Au}_4$ και 1,2,3,5- $\text{C}_6\text{H}_2\text{Au}_4$ που περιλαμβάνουν ένα τετραμελή μεταλλικό δακτύλιο η αύξηση των τιμών $\text{NICS}_{zz}(1)$ βρέθηκαν στην περιοχή 1,6 – 3,1 ppm. Η τριπλή διεγερμένη κατάσταση του C_6HAu_5 που περιλαμβάνει έναν τετραμελή μεταλλικό δακτύλιο κατέχει σχεδόν παρόμοιο αρωματικό χαρακτήρα με εκείνη της απλής βασικής κατάστασης (η μείωση του $\text{NICS}_{zz}(1)$ είναι αμελητέα, -0.7 ppm). Αξιοσημείωτος είναι ο υψηλότερος αρωματικός χαρακτήρας της τριπλής διεγερμένης κατάστασης του μορίου C_6Au_6 (η αύξηση του $\text{NICS}_{zz}(1)$ είναι 10,3 ppm) αφού η πυκνότητα σπιν κατανέμεται ομοιόμορφα επί των ατόμων Au, και ως εκ τούτου ο περιφερειακός εξαμελής δακτύλιος Au_6 συμβάλλει στην μαγνητοτροπικότητα του C_6Au_6 στην

τριπλή κατάσταση. Αξίζει να τονίσουμε ότι η τριπλή κατάσταση των C_6Au_6 περιλαμβάνει έξι τετραμελείς μεταλλικούς δακτυλίους λόγω των χρυσοφιλικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των υποκαταστατών Au.

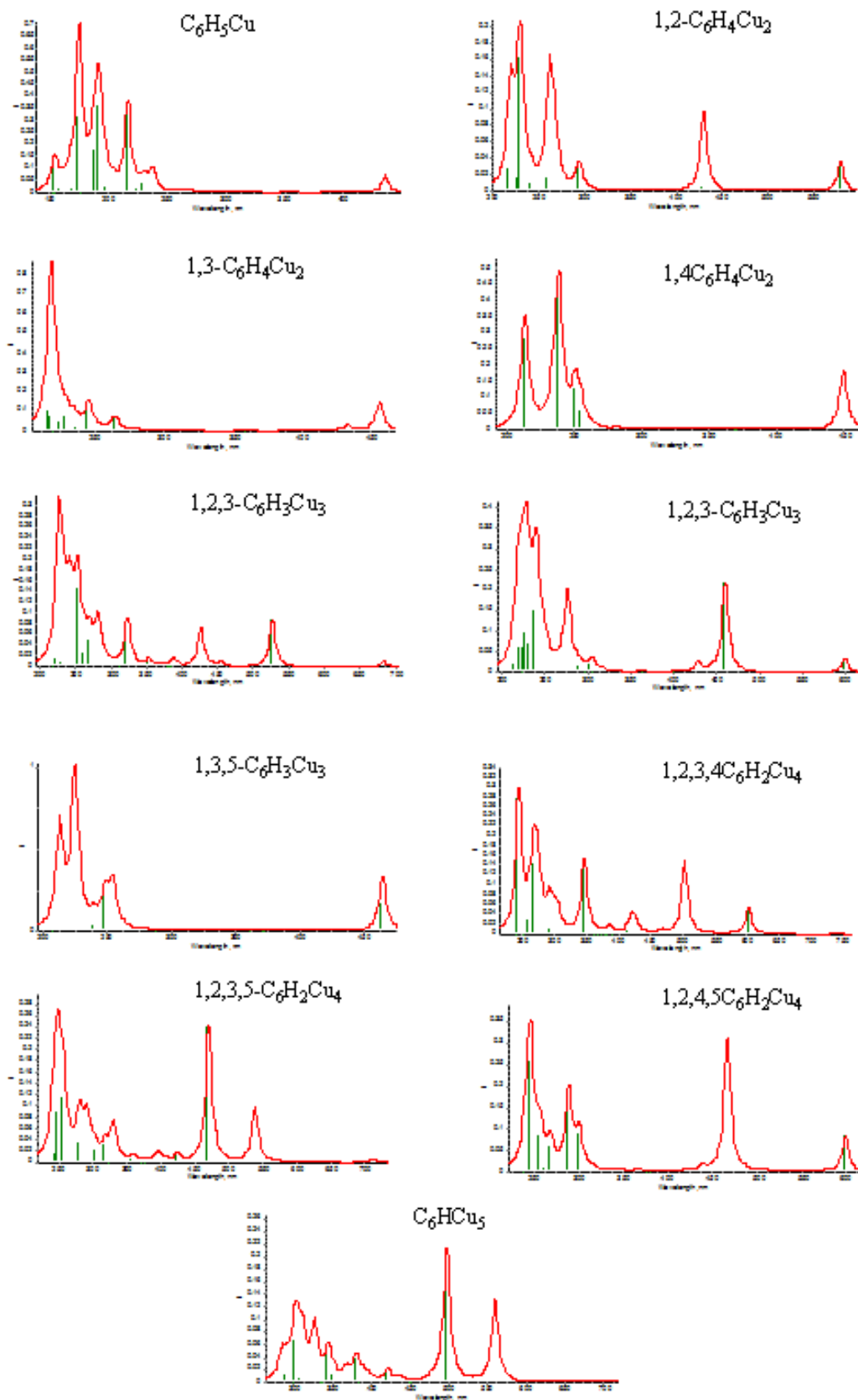
Φασματοσκοπικές ιδιότητες των ενώσεων του γενικού τύπου $C_6H_{6-n}M_n$ ($M = Cu, Ag, Au, n = 1 - 6$)

Προκειμένου να βοηθηθεί η μελέτη του φασματοσκοπικού χαρακτηρισμού καθώς και η μελλοντική σύνθεση των $C_6H_{6-n}M_n$ ($M = Cu, Ag, Au, n = 1 - 6$), υπολογίζονται και αναλύονται τα φάσματα απορρόφησής των ενώσεων αυτών (UV-Vis). Επιπλέον, προκειμένου να αποκτήσουμε μια πιο ξεκάθαρη εικόνα σχετικά με τις εφαρμογές των ενώσεων αυτών σε οπτικοηλεκτρονικές συσκευές, όπως σε OLEDs ή Solar Cells μελετήθηκαν οι διεγερμένες καταστάσεις μέσω των φασμάτων εκπομπής.

Φάσματα απορρόφησης

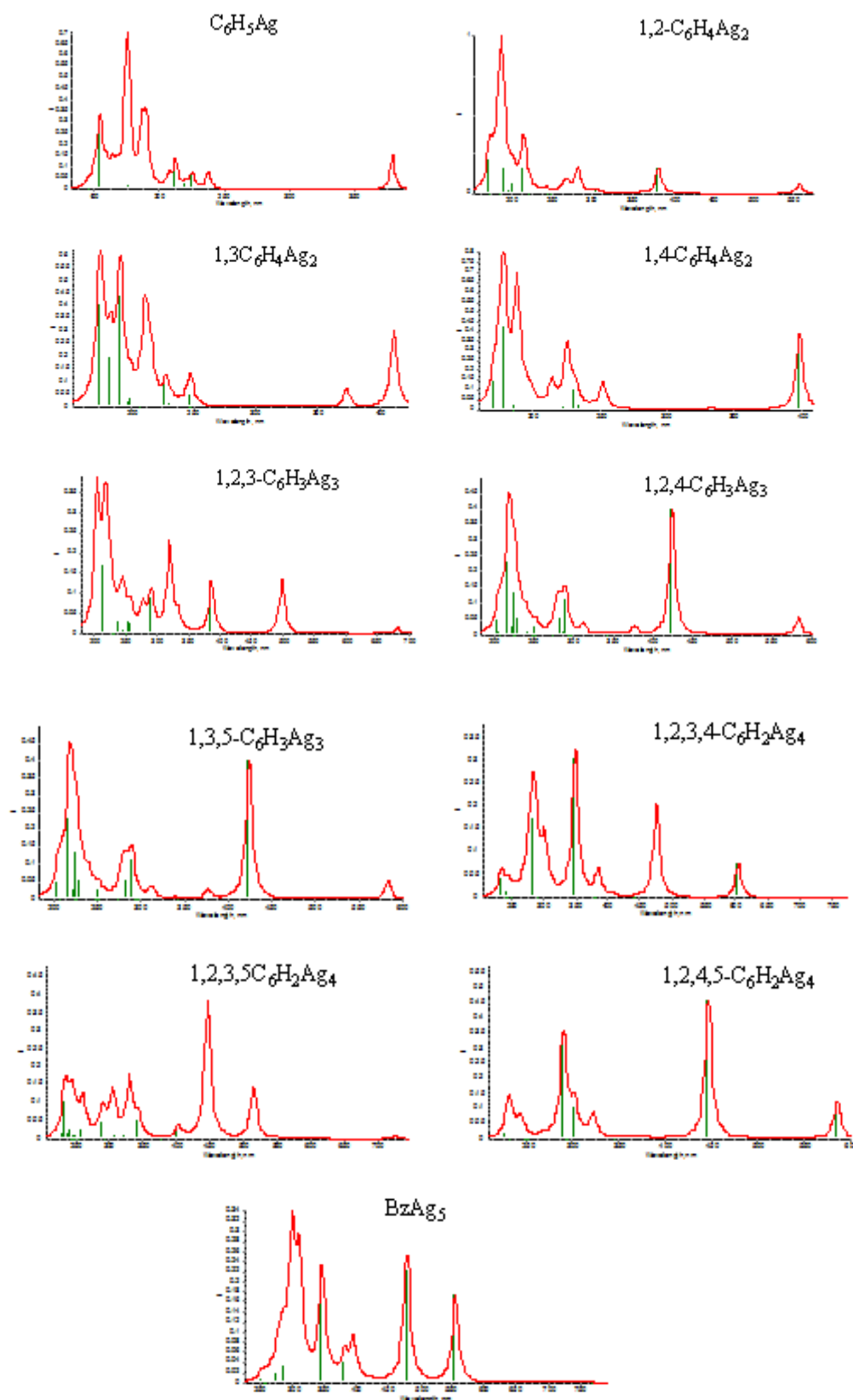
Η προσομοίωση των φασμάτων απορρόφησης με τη μέθοδο TD-DFT των C_6H_5Cu , C_6H_5Ag και C_6H_5Au , μαζί με εκείνη του βενζολίου έγινε στο επίπεδο θεωρίας CAM-B3LYP / Def2-QZVPP απεικονίζονται σχηματικά στο Σχήμα 2.1.26. Οι τρισδιάστατες απεικονίσεις των μοριακών τροχιακών που εμπλέκονται στις αντίστοιχες ηλεκτρονικές μεταπτώσεις παρουσιάζονται επίσης στο Σχήμα 2.1.26. Τα φάσματα απορρόφησης των υπόλοιπων ενώσεων $C_6H_{6-n}M_n$ ($M = Cu, Ag, Au, n = 1 - 6$) απεικονίζονται στα Σχήματα 2.1.22 - 2.1.25.

Παρατηρώντας το Σχήμα 2.1.26 και τα Σχήματα 2.1.22 - 2.1.25, αποκαλύπτεται ότι η μετάλλωση του βενζολίου προκαλεί μεταβολές στα φάσματα απορρόφησης. Κατά συνέπεια, τα φάσματα απορρόφησης των μέταλλο-υποκαταστημένων βενζολίων εμφανίζουν περισσότερες ζώνες απορρόφησης από αυτές που παρατηρούνται στο φάσμα απορρόφησης του βενζολίου. Για παράδειγμα το φάσμα απορρόφησης του C_6H_5Cu εμφανίζει εννέα ζώνες, ενώ εκείνες των C_6H_5Ag και C_6H_5Au εμφανίζουν έξι ζώνες απορρόφησης. Αντίθετα, το φάσμα απορρόφησης του βενζολίου είναι πολύ πιο απλό και εμφανίζει μόνο δύο ζώνες με κορυφές στα 173 nm και 118 nm. Η πρώτη διατηρείται στα φάσματα απορρόφησης των μέταλλο-υποκαταστημένων βενζολίων ενώ η δεύτερη

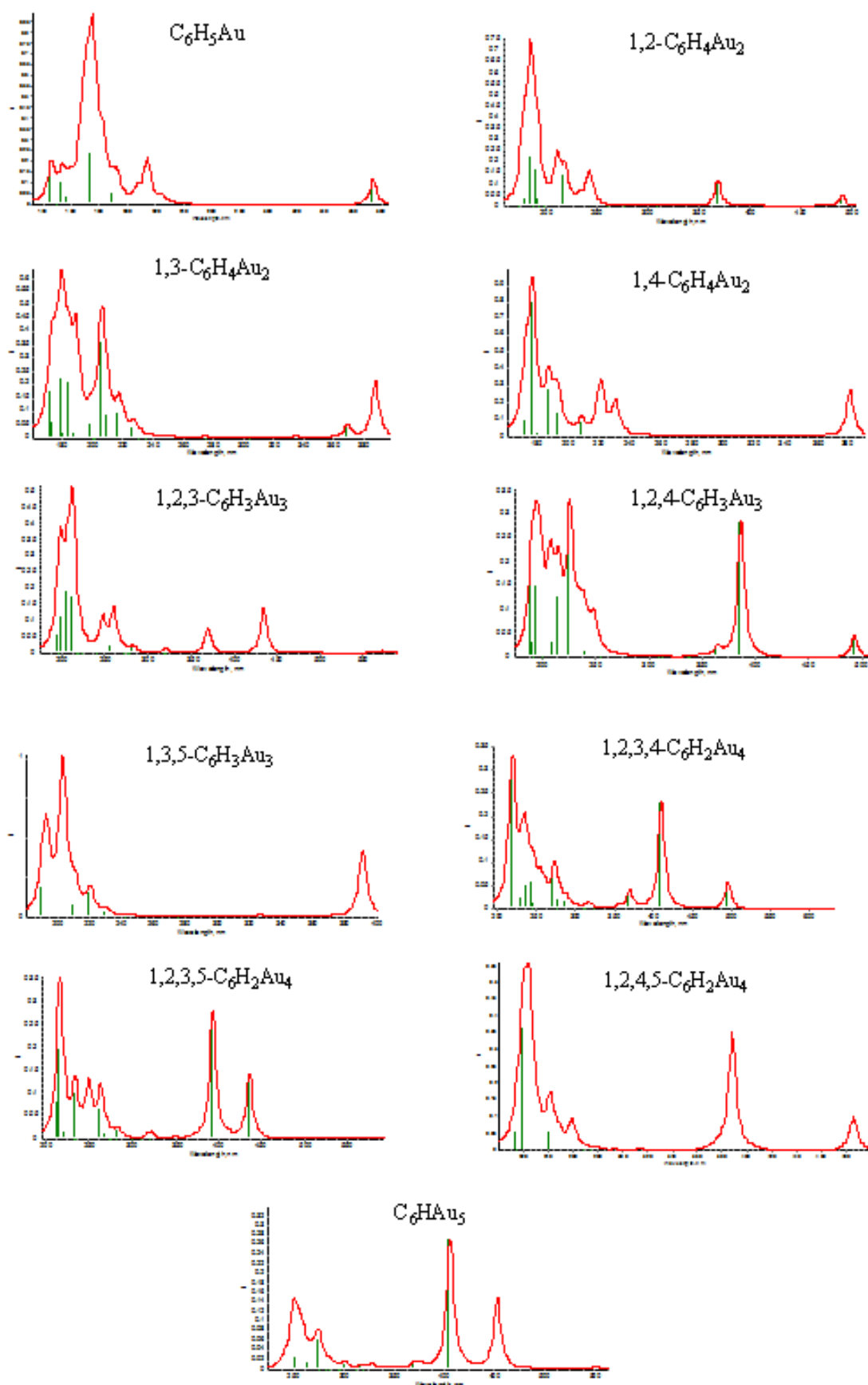


Σχήμα 2.1.22. Φάσματα απορρόφησης των ενώσεων του γενικού τύπου $C_6H_{6-n}M_n$ ($M = Cu$, $n = 1 - 5$) στην αέρια κατάσταση, υπολογισμένα στο επίπεδο θεωρίας CAM-B3LYP/Def2-QZVPP.

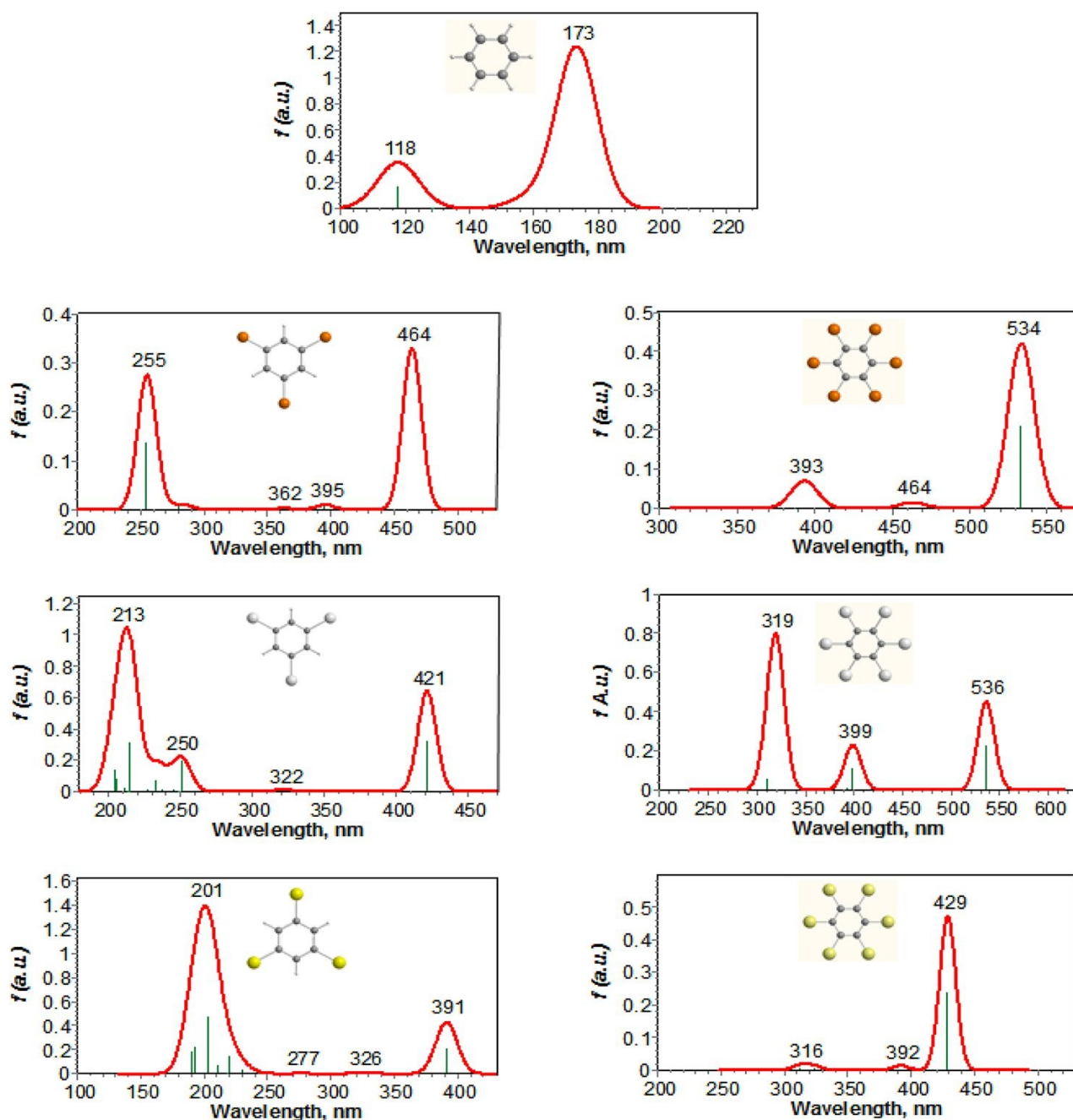
κορυφή εξαφανίζεται. Μετά την μετάλλωση, δύο επιπλέον αλλαγές εμφανίζονται στα φάσματα απορρόφησης των μεταλλο-υποκαταστημένων βενζολίων. Προκύπτει διάσπαση της ζώνης που εμφανίζεται στα 173 nm σε μια ομάδα ζωνών με κορυφές στην περιοχή 150-250 nm καθώς επίσης και η εμφάνιση μιας ασθενούς ζώνης κοντά στην ορατή περιοχή του φάσματος. Η πιο έντονη ζώνη στα φάσματα απορρόφησης των μεταλλο-υποκαταστημένων βενζολίων είναι οριακά μετατοπισμένη σε σχέση με την πιο έντονη ζώνη στο φάσμα απορρόφησης του βενζολίου. Αυτή η ζώνη προκύπτει από τις ηλεκτρονικές μεταπτώσεις μεταξύ MOs που βρίσκονται κυρίως στο φαίνυλο τμήμα, οι οποίες θα μπορούσαν να χαρακτηριστούν ως intraligand, IL, μεταπτώσεις. Εξαιρέση αποτελεί το C_6H_5Au όπου αυτή η ζώνη απορρόφησης παρουσιάζει έναν κλασσικό LMCT χαρακτήρα δεδομένου ότι τόσο το HOMO και HOMO-2 βρίσκονται στο τμήμα του φαίνυλου, ενώ το LUMO+3 και LUMO+4 βρίσκονται στο άτομο του μετάλλου (Σχήμα 2.1.26). Η υψηλότερη ενεργειακά ζώνη απορρόφησης στα φάσματα απορρόφησης των μεταλλο-υποκαταστημένων βενζολίων που εμφανίζεται στην περιοχή των 150-160 nm προκύπτει από διεγέρσεις μεταξύ MOs που βρίσκεται κυρίως στο άτομο του μετάλλου και, ως εκ τούτου θα μπορούσε να χαρακτηριστεί επισήμως ως metal centered, MC, μεταπτώσεις. Οι ζώνες απορρόφησης με κορυφές στην περιοχή 200 - 250 nm, καθώς και εκείνες που εμφανίζουν κορυφές κοντά ή εντός της ορατής περιοχής του φάσματος προκύπτουν από ηλεκτρονικές μεταπτώσεις μεταξύ των MOs που βρίσκονται επί του ατόμου μετάλλου και έτσι έχουν προσεγγιστικά χαρακτηριστεί ως μεταπτώσεις MC. Οι ασθενείς χαμηλής ενέργειας ζώνες απορρόφησης στην ορατή περιοχή του φάσματος προκύπτουν κυρίως από μεταπτώσεις HOMO $\rightarrow$ LUMO. Αξίζει να σημειωθεί ότι υπάρχει μια γραμμική συσχέτιση λ_{max} αυτών των μεταπτώσεων με τον συντελεστή NICS_{zz}(1) των απλών βασικών καταστάσεων των υποκαταστημένων βενζολίων από μέταλλα νομισματοκοπείου (Σχήμα 2.1.27). Αυτό θα μπορούσε να οφείλεται στην συνεισφορά του διατροπικού ρεύματος δακτυλίου των επιτρεπτών ($T_{x,y}$) μεταβάσεων HOMO $\rightarrow$ LUMO.



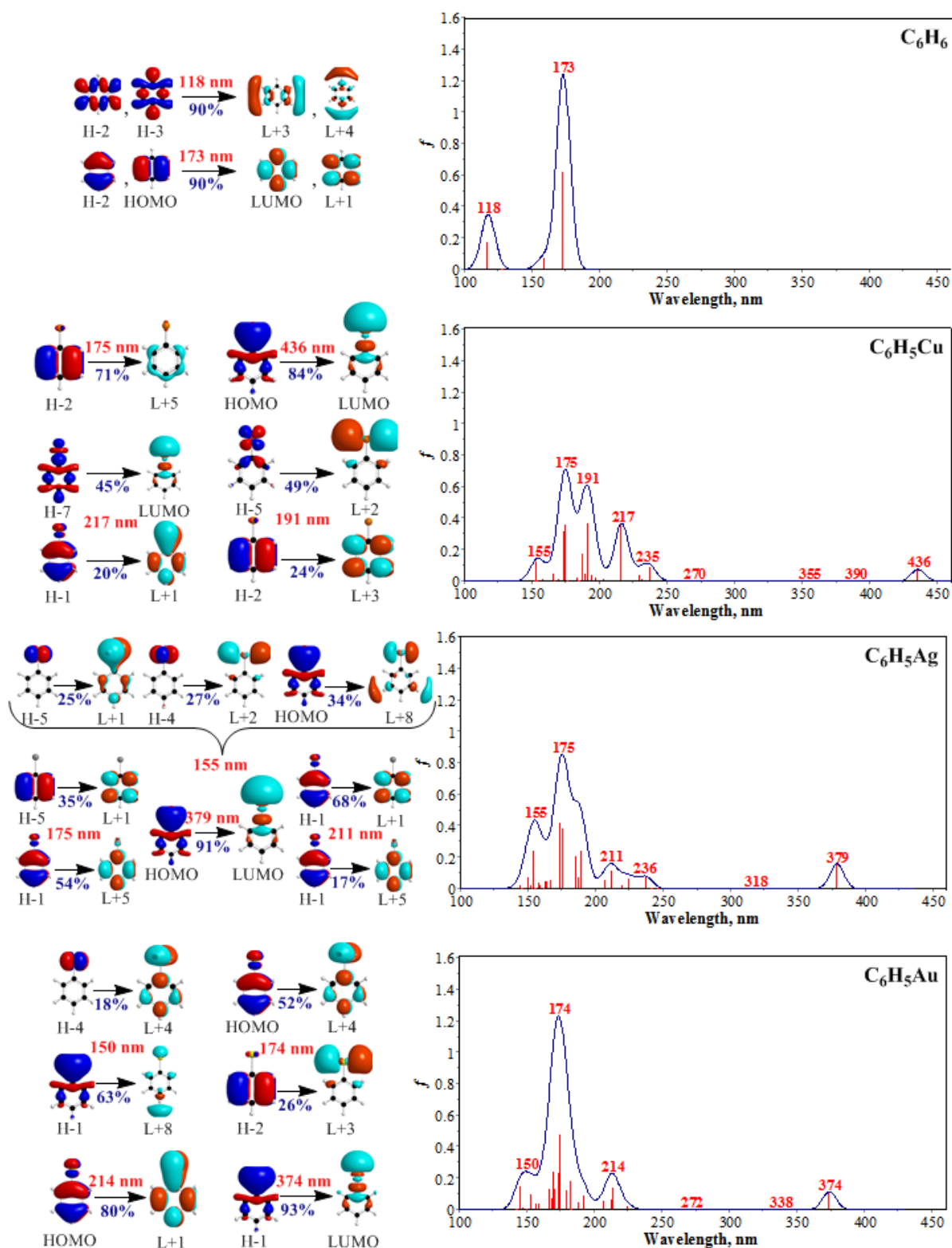
Σχήμα 2.1.23. Φάσματα απορρόφησης των ενώσεων του γενικού τύπου $C_6H_{6-n}M_n$ ($M = Ag$, $n = 1 - 5$) στην αέρια κατάσταση, υπολογισμένα στο επίπεδο θεωρίας CAM-B3LYP/Def2-QZVPP.



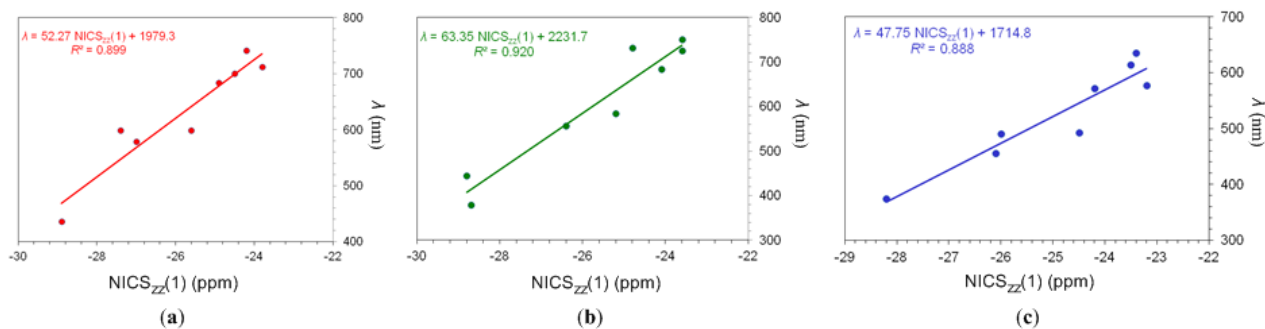
Σχήμα 2.1.24. Φάσματα απορρόφησης των ενώσεων του γενικού τύπου $C_6H_{6-n}M_n$ ($M = Au$, $n = 1 - 5$) στην αέρια κατάσταση, υπολογισμένα στο επίπεδο θεωρίας CAM-B3LYP/Def2-QZVPP.



Σχήμα 2.1.25. Φάσματα απορρόφησης των ενώσεων του γενικού τύπου $C_6H_{6-n}M_n$ ($M = Cu, Ag, Au$, $n = 0, 3, 6$) στην αέρια κατάσταση, υπολογισμένα στο επίπεδο θεωρίας CAM-B3LYP/Def2-QZVPP.



Σχήμα 2.1.26. Προσομοιώσεις φασμάτων απορρόφησης με τη μέθοδο TD-DFT των C₆H₅Cu, C₆H₅Ag, C₆H₅Au, και C₆H₆ όπως υπολογίστηκαν στο επίπεδο θεωρίας CAM-B3LYP/Def2-QZVPP TDDFT στην αέρια κατάσταση, μαζί με τις τρισδιάστατες απεικονίσεις των μοριακών τροχιακών που εμπλέκονται στις αντίστοιχες ηλεκτρονικές μεταπτώσεις.



Σχήμα 2.1.27. Γραμμική συσχέτιση του $\lambda_{\max}$ των μεταπτώσεων HOMO $\rightarrow$ LUMO που εμφανίζουν απορροφήσεις στην ορατή περιοχή του φάσματος με τις τιμές NICS_{zz}(1) στην απλή βασική κατάσταση των υποκαταστημένων βενζολίων από μέταλλα νομισματοκοπείου. **(a)** υποκαταστημένα βενζόλια με χαλκό, **(b)** υποκαταστημένα βενζόλια με άργυρο **(c)** υποκαταστημένα βενζόλια με χρυσό

Φασματοσκοπία εκπομπής

Οι ενώσεις του γενικού τύπου $C_6H_{6-n}M_n$ ($M = Cu, Ag, Au, n = 1 - 6$) αναμένεται να εμφανίζουν φωσφορισμό πιθανότατα στην τριπλή διεγερμένη τους κατάσταση, T_1 . Η σταθερά μη ραδιενεργής απόσβεσης, k_{nr} από την τριπλή κατάσταση T_1 στη θεμελιώδη S_0 εκφράζεται σύμφωνα με το νόμο ενεργειακού χάσματος [90],

$$k_{nr}(T_1 \rightarrow S_0) \propto \exp\{-\beta[E(T_1) - E(S_0)]\}$$

όπου η k_{nr} αυξάνεται όσο η ενεργειακή διαφορά μεταξύ των καταστάσεων T_1 και S_0 μειώνεται. Επιπλέον, η μη-ραδιενεργή διάσπαση είναι ταχύτερη όταν οι δομικές στρεβλώσεις, που εκφράζονται με την παράμετρο β , είναι μεγάλες. Μια ένωση αναμένεται να είναι αποτελεσματική για εφαρμογή σε οπτοηλεκτρονικές συσκευές εάν η σταθερά k_{nr} είναι μικρή, ενώ αντιθέτως η τιμή της σταθεράς ακτινοβολίας απόσβεσης k_r είναι υψηλή. Ως εκ τούτου, οι αποτελεσματικές ενώσεις αναμένεται να εμφανίζουν υψηλή διαφορά ενέργειας $[E(T_1) - E(S_0)]$ και μικρές τιμές της παραμέτρου β .

Στον Πίνακα 2.5 δίνεται η διαφορά ενέργειας $[E(T_1) - E(S_0)]$, $\Delta E_{(S_0-T_1)}$, η zero-zero μετάπτωση, ν_{0-0} που υπολογίστηκε ως η διαφορά ενέργειας μεταξύ των διορθωμένων ενεργειών μηδενικού

σημείου των καταστάσεων S_0 και T_1 και η ενέργεια κάθετης εκπομπής, E_{VE} . Η τελευταία λαμβάνεται ως η διαφορά μεταξύ της συνολικής ενέργειας της ένωσης στην κατάσταση S_0 και την κατάσταση S_0 στη γεωμετρία της διεγερμένης κατάστασης T_1 . Η E_{VE} αντιστοιχεί στα μέγιστα εκπομπών [91] και είναι πιο συχνή για σύγκριση με πειραματικές μέγιστα των ταινιών.

Πίνακας 2.5. Ενεργειακές παράμετροι των ενώσεων του γενικού τύπου $C_6H_{6-n}M_n$ ($M = Cu, Ag, Au, n = 1 - 6$) που υπολογίστηκαν στο επίπεδο PBE0 / Def2-QZVPP

Ένωση	$\Delta E_{(S_0-T_1)}$	V_{0-0}	Ένωση	$\Delta E_{(S_0-T_1)}$	V_{0-0}	Ένωση	$\Delta E_{(S_0-T_1)}$	V_{0-0}
C_6H_5Cu	47.82	605	C_6H_5Ag	47.11	621	C_6H_5Au	56.78	516
o- $C_6H_4Cu_2$	17.27	1679	o- $C_6H_4Ag_2$	20.97	1402	o- $C_6H_4Au_2$	31.46	923
m- $M_6H_4Cu_2$	55.40	528	m- $M_6H_4Ag_2$	52.98	551	m- $M_6H_4Au_2$	66.60	438
p- $C_6H_4Cu_2$	59.20	494	p- $C_6H_4Ag_2$	57.72	507	p- $C_6H_4Au_2$	56.40	519
1,2,3- $C_6H_3Cu_3$	14.92	1945	1,2,3- $C_6H_3Ag_3$	17.36	1700	1,2,3- $C_6H_3Au_3$	28.47	1019
1,2,4- $C_6H_3Cu_3$	15.83	1840	1,2,4- $C_6H_3Ag_3$	19.26	1533	1,2,4- $C_6H_3Au_3$	31.19	931
1,3,5- $C_6H_3Cu_3$	44.61	653	1,3,5- $C_6H_3Ag_3$	42.95	684	1,3,5- $C_6H_3Au_3$	55.04	533
1,2,3,4- $C_6H_2Cu_4$	13.32	2183	1,2,3,4- $C_6H_2Ag_4$	15.31	1939	1,2,3,4- $C_6H_2Au_4$	26.12	1109
1,2,3,5- $C_6H_2Cu_4$	13.78	2120	1,2,3,5- $C_6H_2Ag_4$	16.09	1846	1,2,3,5- $C_6H_2Au_4$	28.20	1029
1,2,4,5- $C_6H_2Cu_4$	19.39	1507	1,2,4,5- $C_6H_2Ag_4$	16.96	1753	1,2,4,5- $C_6H_2Au_4$	40.01	724
C_6H_5Cu	8.58	3584	C_6H_5Ag	15.51	1937	C_6H_5Au	25.91	1118
C_6Cu_6			C_6Ag_6			C_6Au_6		

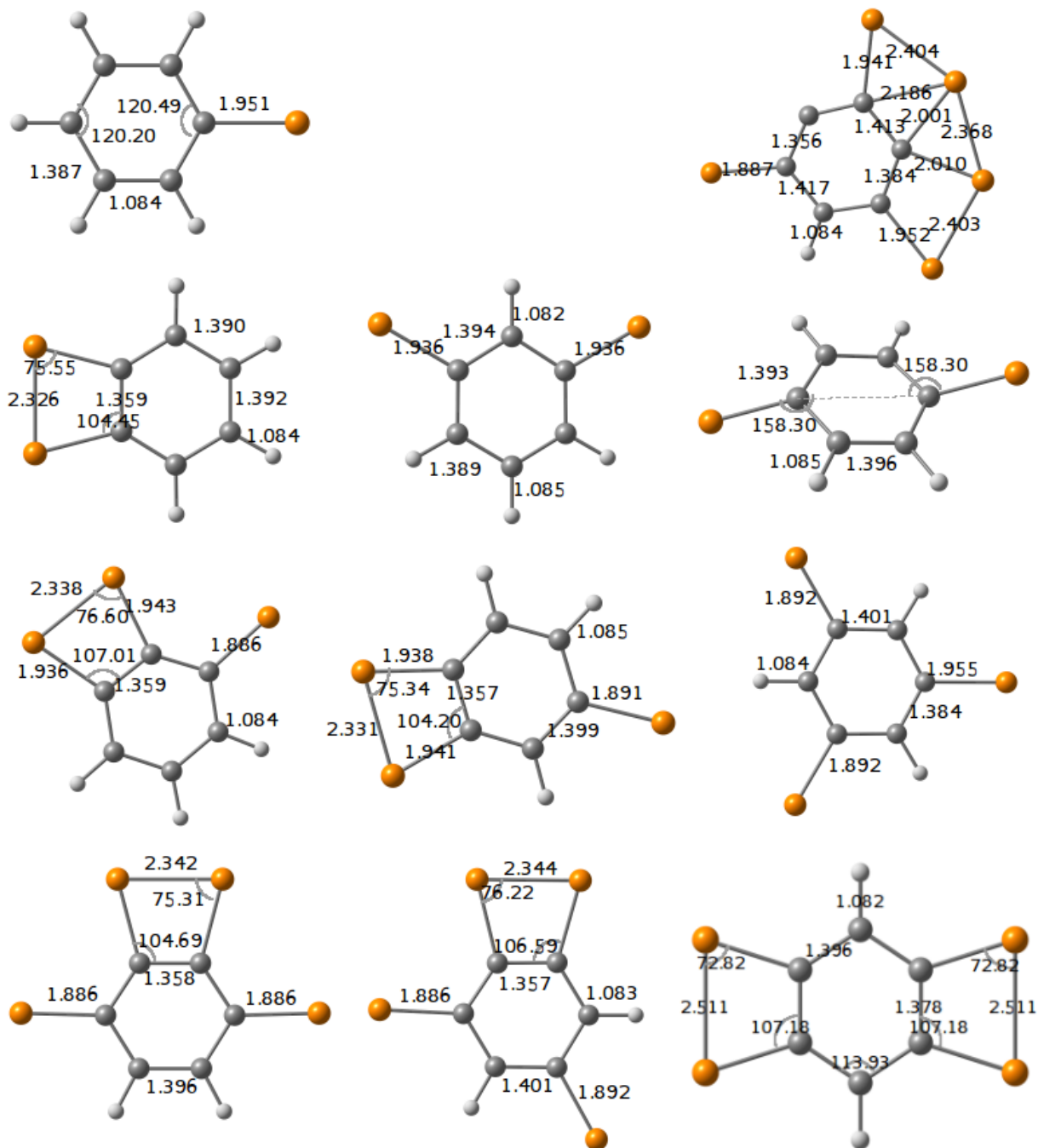
Μελετώντας τον Πίνακα 2.5 παρατηρούμε ότι η $\Delta E_{(S_0-T_1)}$ βρίσκεται μέσα σε ένα σχετικά ευρύ φάσμα, στην περιοχή των 8,5 - 66,6 kcal/mol. Η μεγαλύτερη μεταβολή του $\Delta E_{(S_0-T_1)}$ παρατηρείται μεταξύ των διαφόρων ισομερών ή κατά την αλλαγή του αριθμού των ατόμων μετάλλου νομισματοκοπείου. Έτσι, για παράδειγμα η ένωση o- $C_6H_4Cu_2$ εμφανίζει μια τιμή $\Delta E_{(S_0-T_1)}$ ίση με μόνο 17,3 kcal/mol, ενώ τα ισομερή m- $C_6H_4Cu_2$ και p- $C_6H_4Cu_2$ εμφανίζουν τιμές 55.4 και 59.2 kcal/mol αντίστοιχα. Το ίδιο ισχύει και κατά την αντικατάσταση Cu με Ag ή Au. Από την άλλη πλευρά, οι υψηλότερες τιμές $\Delta E_{(S_0-T_1)}$ παρατηρήθηκαν για τις περιπτώσεις που φέρουν δύο μέταλλα νομισματοκοπείου και ειδικά για τα m- και p- ισομερή. Αντίθετα, οι ενώσεις που φέρουν περισσότερους από τρεις μεταλλικούς υποκαταστάτες εμφανίζουν σχετικά χαμηλές τιμές. Παρ'όλα αυτά, η υψηλότερη $\Delta E_{(S_0-T_1)}$ υπολογίζεται για την ένωση m- $C_6H_4Au_2$, η οποία είναι ίση με 67 kcal/mol. Η τιμή αυτή είναι υψηλότερη από την τιμή $\Delta E_{(S_0-T_1)}$ του πιο κοινού OLED dopant, *fac*-tris(2-phenylpyridine)iridium, Ir(ppy)₃, που βρέθηκε πειραματικά να είναι ίση με 56.2 kcal/mol (2.44eV) [92]. Η χαμηλότερη τιμή $\Delta E_{(S_0-T_1)}$ υπολογίζεται για το C_6H_5Cu και είναι ίσο προς μόλις 8,6

kcal/mol. Η 0-0 μετάπτωση παρουσιάζει επίσης μια μεγάλη διακύμανση στο εύρος από 494 έως 3584 nm.

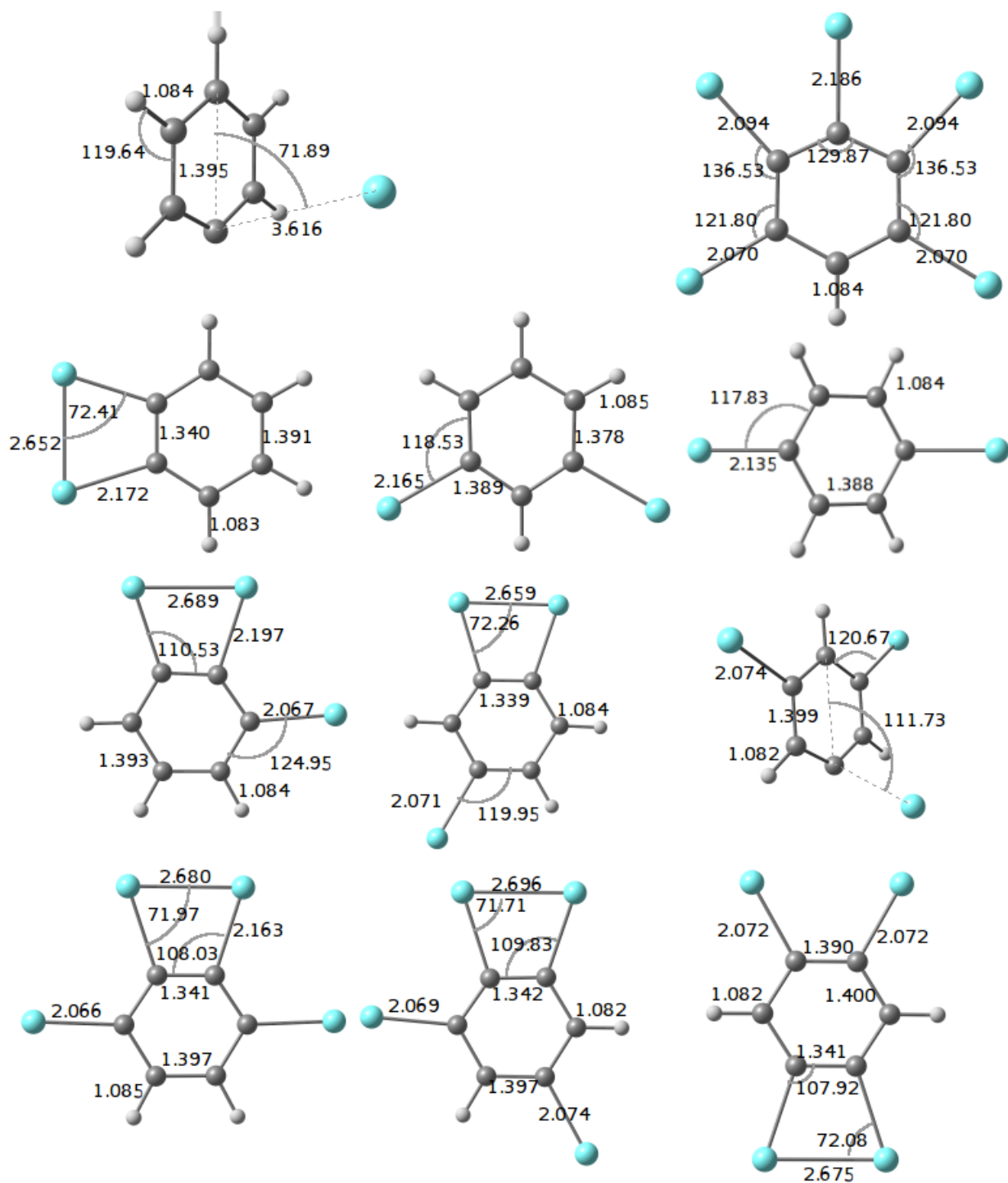
Για τη δομική παραμόρφωση των ενώσεων του γενικού τύπου $C_6H_{6-n}M_n$ ($M = Cu, Ag, Au, n = 1 - 5$) κατά τη διέγερση $S_0 \rightarrow T_1$ παρατηρείται μια πολύ διαφορετική συμπεριφορά. Βασικά οι ενώσεις $C_6H_{6-n}M_n$ ($M = Cu, Ag, Au, n = 1 - 5$) θα μπορούσαν να ταξινομηθούν σε τρεις κατηγορίες με βάση τις δομικές αλλαγές κατά τη διάρκεια της διέγερσης $S_0 \rightarrow T_1$: (i) ενώσεις με μόνη δομική αλλαγή την επιμήκυνση των δεσμών C-M, (ii) ενώσεις όπου παρατηρείται τόσο επιμήκυνση όσο και εκτός επιπέδου κάμψη των δεσμών C-M και (iii) ενώσεις όπου έχουμε επιμήκυνση των δεσμών C-M και συνοδεύονται από σχηματισμό δεσμού M-M.

Οι βελτιστοποιημένες γεωμετρίες των T_1 καταστάσεων των ενώσεων $C_6H_{6-n}M_n$ ($M = Cu, Ag, Au; n = 1 - 5$) απεικονίζονται στα Σχήματα Σχημάτα 2.1.28 - 2.1.30. Μελετώντας τα Σχημάτα 2.1.28 - 2.1.30 φαίνεται ότι για το C_6H_5Cu δεν παρατηρείται καμία αξιοσημείωτη δομική αλλαγή κατά τη διέγερση από S_0 σε T_1 πέρα από μόνο μία επιμήκυνση του δεσμού C-Cu κατά 0,063 Å κατατάσσοντας την ένωση αυτή στην πρώτη κατηγορία. Σε αντίθεση, κατά τη διέγερση από S_0 σε T_1 στην ένωση C_6H_5Ag υπάρχει διάσπαση του δεσμού C-Ag με το άτομο Ag να βρίσκεται σχεδόν πάνω από το κέντρο του καρβοκυκλικού δακτυλίου (Σχήμα 2.1.20).

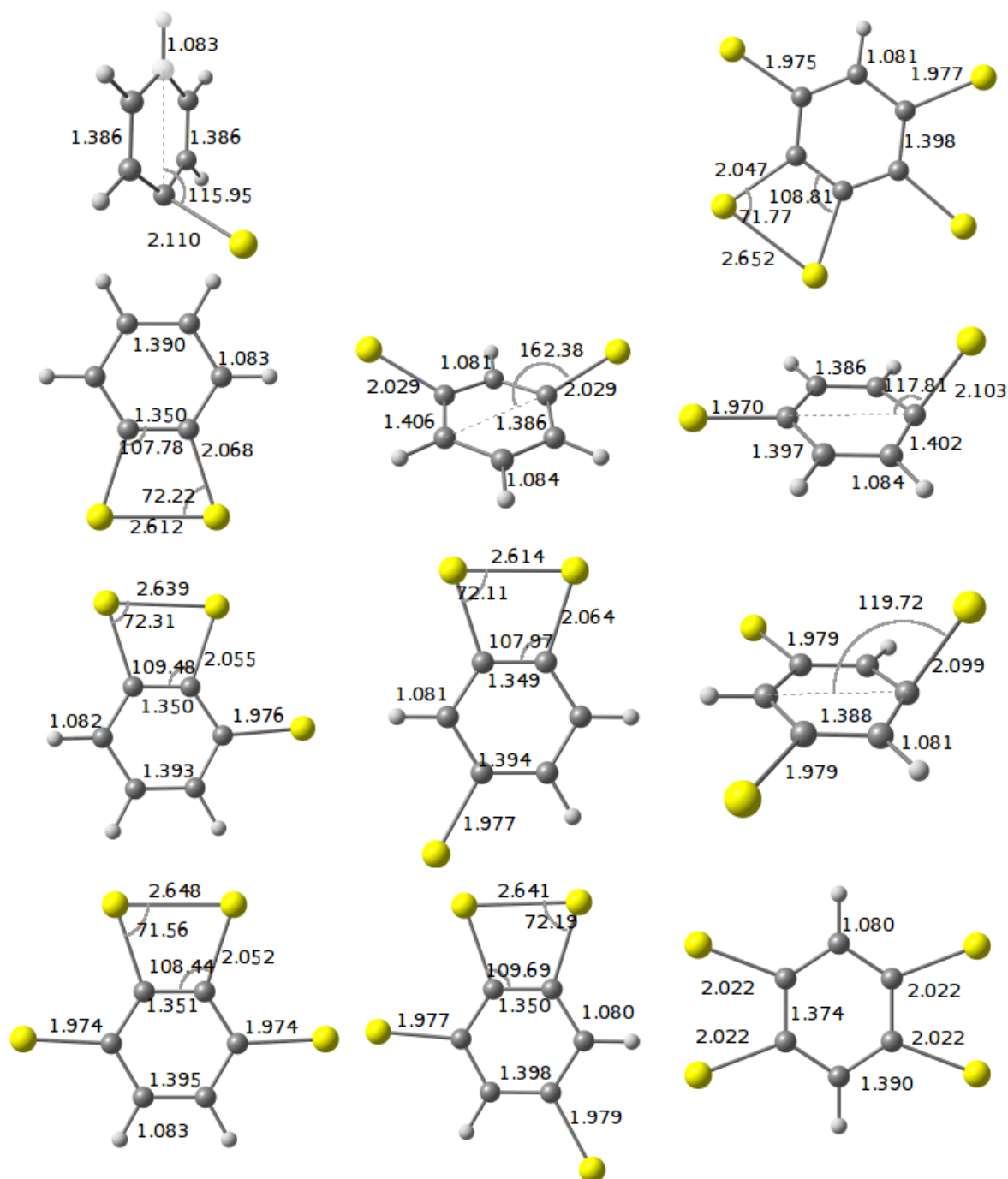
Τέλος, για την ένωση C_6H_5Au η διέγερση από S_0 σε T_1 προκαλεί επιμήκυνση (περίπου 0,146 Å) και μια εκτός επιπέδου κάμψη του δεσμού C-Au (Σχήμα 2.1.30). Ως εκ τούτου, οι ενώσεις C_6H_5Ag και C_6H_5Au κατατάσσονται στη δεύτερη κατηγορία. Στην πρώτη κατηγορία εμπίπτουν επίσης οι ενώσεις m- $C_6H_4Cu_2$, m- $M_6H_4Ag_2$ και 1,3,5- $C_6H_3Cu_3$.



Σχήμα 2.1.28. Βελτιστοποιημένες δομές και επιλεγμένες δομικές παράμετροι των ενώσεων του γενικού τύπου $C_6H_{6-n}M_n$ ($M = Cu$, $n = 1 - 5$) στην T_1 κατάσταση υπολογισμένα στο επίπεδο θεωρίας PBE0/Def2-QZVPP.



Σχήμα 2.1.29. Βελτιστοποιημένες δομές και επιλεγμένες δομικές παράμετροι των ενώσεων του γενικού τύπου $C_6H_{6-n}M_n$ ($M = Ag$, $n = 1 - 5$) στην T_1 κατάσταση υπολογισμένα στο επίπεδο θεωρίας PBE0/Def2-QZVPP.



Σχήμα 2.1.30. Βελτιστοποιημένες δομές και επιλεγμένες δομικές παράμετροι των ενώσεων του γενικού τύπου $C_6H_{6-n}M_n$ ($M = Au$, $n = 1 - 5$) στην T_1 κατάσταση υπολογισμένα στο επίπεδο θεωρίας PBE0/Def2-QZVPP.

Η δεύτερη κατηγορία περιλαμβάνει επίσης τις ενώσεις C_6H_5Ag , C_6H_5Au , $p-C_6H_4M_2$ ($M = Cu$, Ag ή Au), $m-C_6H_4Au_2$ και $1,3,5-C_6H_3M_3$ ($M = Ag$ ή Au). Όλοι οι υπόλοιποι υποκαταστημένοι βενζολικοί δακτύλιοι από μέταλλα νομισματοκοπείου εμπίπτουν στην τρίτη κατηγορία η οποία είναι η μεγαλύτερη. Για παράδειγμα, στην ένωση $o-C_6H_4Cu_2$ η απόσταση $Cu-Cu$ γίνεται ίση με

2,326 Å στην κατάσταση T_1 ενώ στην κατάσταση S_0 είναι 3,310 Å. Σαφώς, υπάρχει ένας σχηματισμός δεσμού Cu-Cu κατά τη διέγερση από S_0 σε T_1 που οφείλεται στην ενίσχυση των χαλκοφιλικών αλληλεπιδράσεων. Το ίδιο φαινόμενο παρατηρείται για ένα μεγάλο αριθμό υποκαταστήμενων βενζολικών δακτυλίων από μέταλλα νομισματοκοπείου όπου ένας, δύο ή ακόμη και τρεις δεσμοί M-M σχηματίζονται στη διεγερμένη κατάσταση T_1 λόγω χαλκο-, άργυρο- και χρυσο-φιλικών αλληλεπιδράσεων. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι, τα μήκη δεσμού C-C του εξαμελούς καρβοκυκλικού δακτυλίου επηρεάζονται επίσης κατά τη διέγερση από S_0 σε T_1 . Έτσι, οι δεσμοί C-C μεταξύ των ατόμων ipso-C αλληλεπιδρούν απευθείας με τα άτομα μετάλλου, καθώς και εκείνοι οι δεσμοί που είναι δίπλα τους συρρικνώνονται κατά περίπου 0,05 και 0,01 Å, αντίστοιχα, ενώ οι υπόλοιποι δεσμοί C-C επηρεάζονται οριακά ή σε ορισμένες περιπτώσεις δεν επηρεάζονται.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Mallan, J. M.; Bebb, R. L. *Chem. Rev.* **1969**, 69, 693.
2. Snieckus, V. *Chem. Rev.* **1990**, 90, 879.
3. Wakefield, B. J. *Organolithium Methods*; Academic Press: London. (1988)
4. Wietelmann, U.; Bauer, R. J. "Lithium and Lithium Compounds", *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Weinheim: Wiley-VCH, (2005), doi:10.1002/14356007.a15_393.
5. Eisch, J. J. *Organometallics* **2002**, 21, 5439.
6. Omae, I. *Chem. Rev.* **1979**, 79, 287.
7. Parham, W. E.; Bradsher, C. K. *Acc. Chem. Res.* **1982**, 15, 300.
8. Beak, P.; Snieckus, V. *Acc. Chem. Res.* **1982**, 15, 306.
9. Narashimhan, N. S.; Mali, R. S. *Synthesis* **1983**, 957.
10. Beak, P.; Meyers, A. I. *Acc. Chem. Res.* **1986**, 19, 356.
11. Bailey, W. F.; Patricia, J. J. *J. Organomet. Chem.* **1988**, 352, 1.
12. Wakefield, B. J. *Organolithium Methods*, Academic: London, London (1990)
13. Wakefield, B. J. *The Chemistry of Organolithium Compounds*, 2nd ed., Pergamon: New York (1990).
14. Comins, D. L. *Synlett.* **1992**, 615.
15. Wiberg, K. B.; Sklenak, S.; Bailey, W. F. *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 2014.
16. van Eikema Hommes, N. J. R.; Schleyer, P. R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 755.
17. Chadwick, S. T.; Rennels, R. A.; Rutherford, J. L.; Collum, D. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 8640.
18. Betz, J.; Bauer, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 8699.
19. Saá, J. M. *Helv. Chim. Acta* **2002**, 85, 814.
20. Slocum, D. W.; Dumbris, S.; Brown, S.; Jackson, G.; LaMastus, R.; Mullins, E.; Ray, J.; Shelton, P.; Walstrom, A.; Wilcox, J. M.; Holman, R. W. *Tetrahedron* **2003**, 59, 8275.
21. van Eikema Hommes, N. J. R.; Schleyer, P. R. *Tetrahedron* **1994**, 50, 5903.
22. Saá, J. M.; Martorell, G.; Frontera, A. *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 5194.

23. Bachrach, S. M.; Hare, M.; Kass, S. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 12646.
24. Bachrach, S. M.; Miller, J. V. Jr *J. Org. Chem* **2002**, 67, 7389.
25. Bachrach, S. M.; Chamberlin, A. C. *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 2111.
26. Baran, J. R. Jr; Lagow, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 9415.
27. Baran, J. R. Jr; Hendrickson, C.; Laude, D. A. Jr; Lagow, R. J. *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 3759.
28. Stucky, G. D.; Rundle, R. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 1002.
29. Kur, S. A.; Heeg, M. J.; Winter, C. H. *Organometallics* **1994**, 13, 1865.
30. Nesmeyanov, A. N.; Anisimov, K. N.; Valueva, E. P. *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.* **1962**, 1683.
31. Kovar, R. F.; Rausch, M. D. *J. Org. Chem.* **1973**, 38, 1918.
32. Perevalova, E. G.; Shumilina, E. V.; Leontéva, L. I. *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.* **1978**, 1438.
33. Reich, K. *Compt. Rend.* **1923**, 177, 322.
34. Gilman, H.; Straley, J. M. *Rec. Trav. Chim.* **1936**, 55, 821.
35. Gilman, H.; Jones, R. G.; Woods, L. A. *J. Org. Chem.* **1952**, 17, 1630.
36. Gilman, H.; Woods, L. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1943**, 65, 435.
37. Bolth, F. A.; Whaley, W. M.; Starkey, E. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1943**, 65, 1456.
38. Bolth, F. A.; Whaley, W. M.; Starkey, E. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, 68, 793.
39. Warf, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 3702.
40. Bertz, S. H.; Dabbagh, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 11640.
41. Frański, R.; Kozik, T.; Staniszewski, B.; Urbaniak, W. *Cent. Eur. J. Chem.* **2010**, 8, 508.
42. He, X.; Ruhlandt-Senge, K.; Power, P. P.; Bertz, S. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 6963.
43. Krause, E.; Wendt, B. *Ber.* **1923**, 56, 2054.
44. Reich, R. C. *R. Acad. Sci. Paris.* **1923**, 177, 322.
45. Gilman, H.; Straley, J. M. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1936**, 55, 821.
46. Hasizimoto, H.; Nakano, T. *J. Org. Chem.* **1966**, 31, 891.

47. Beverwijk, C. D. M.; van der Kerk, G. J. M. Leusink, A. J.; Noltes, J. G. *Organomet. Chem Rev A* **1970**, 5, 215.
48. Sun, S.; Xing, X.; Liu, H.; Tang, Z. *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 11742.
49. Liu, X-J.; Zhang, X.; Han, K-L.; Xing, X-P.; Sun, S-T.; Tang, Z. *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, 3248.
50. Liu, X-J.; Yang, C-L.; Zhang, X.; Han, K-L.; Tang, Z-C. *J. Comput. Chem.* **2008**, 29, 1667.
51. Xie, Y.; Schaefer III, H. F. *Chem. Phys. Let.* **1991**, 179, 563.
52. Smith, B. J. *Chem. Phys. Let.* **1993**, 207, 403.
53. Bachrach, S. M.; Miller, J. M. Jr *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 7389.
54. Bachrach, S. M.; Chamberlin, A. C. *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 2111.
55. Moreno, D.; Martínez-Guajardo, G.; Díaz-Celaya, A.; Mercero, J. M.; de Coss, R.; Perez-Peralta, N.; Merino, G. *Chem. A Eur. J.* **2013**, 19, 12668.
56. Raptis, S. G.; Papadopoulos, M. G.; Sadlej, A J *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, 2, 3393.
57. Giri, S.; Lund, F.; Núñez, A. S.; Toro-Labbé, A. *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117, 5544.
58. Tsipis, A. C. *Organometallics* **2012**, 31, 7206.
59. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A. Jr; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K.N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. **(2009)** Gaussian 09, revision D.01. Gaussian, Inc, Wallingford.

60. Ernzerhof, M.; Scuseria, G. E. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 5029.
61. Adamo, C.; Barone, V. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *274*, 242.
62. Adamo, C.; Barone, V. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6160.
63. Adamo, C.; Scuseria, G. E.; Barone, V. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 2889.
64. Adamo, C.; Barone, V. *Theor. Chem. Acc.* **2000**, *105*, 169.
65. Vetter, V.; Adamo, C.; Maldivi, P. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *325*, 99.
66. Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899.
67. Weinhold, F. In *The Encyclopedia of Computational Chemistry*; Schleyer PR, Ed.; Wiley: Chichester, U.K., **1998**, p 1792.
68. **NBO 6.0**. Glendening, E. D.; Badenhoop, J. K.; Reed, A. E.; Carpenter, J. E.; Bohmann, J. A.; Morales, C. M.; Landis, C. R.; Weinhold, F. Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison **2013**
69. Ditchfield, R. *Mol. Phys.* **1974**, *27*, 789.
70. Gauss, J. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 3629.
71. Schleyer, P. R.; Maerker, C.; Dransfeld, A.; Jiao, H.; Hommes, N. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317.
72. Bader, R. F. W. *Atoms in Molecules - A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford (**1990**).
73. Bader, R. F. W. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 7314.
74. Lu, T.; Chen, F. *J. Comp. Chem.* **2012**, *33*, 580.
75. Lu, T.; Chen, F. *J. Mol. Graph. Model.* **2012**, *38*, 314.
76. Pyykkö, P.; Zhao, Y-F. *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *177*, 103.
77. Schmidbauer, H.; Gabai, F. P.; Schier, A.; Riede, J. *Organometallics* **1995**, *14*, 4969.
78. Pyykkö, P.; Tamm, T. *Organometallics* **1998**, *17*, 4842.
79. Kiran, B.; Li, X.; Zhai, H.-J.; Cui, L.-F.; Wang, L.-S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2125.
80. Li, X.; Kiran, B.; Wang, L. S. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 4366.
81. Zhai, H. J.; Wang, L. S.; Zubarev, D. Y.; Boldyrev, A. I. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 1689.

82. Kiran, B.; Li, X.; Zhai, H. J.; Wang, L. S. *J. Chem. Phys.* **2006**, 125, 133204.
83. Zaleski-Ejgierd, P.; Pyykkö, P. *Can. J. Chem.* **2009**, 87, 798.
84. Macchi, P.; Sironi, A. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 238-239, 383.
85. Cortés-Guzmán, F.; Bader, R. F. W. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 633.
86. Cremer, D.; Kraka, E. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 627.
87. Espinosa, E.; Alkorta, I.; Elguero, J.; Molins, E. *J. Chem. Phys.* **2002**, 117, 5529.
88. Schmider, H. L.; Becke, A. D. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **2000**, 527, 51.
89. Schmider, H. L.; Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **2002**, 116, 3184.
90. Lakowicz, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer-Verlag, 3rd Ed., vol. XXVI, (2006) 954.
91. Cai, Z.-L.; Reimers, J. R. *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 8389.
92. Hofbeck, T.; Yersin, H. *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 9290.

2.2. ΜΕΛΕΤΗ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΗΜΕΝΩΝ BENZΟΙΚΩΝ ΔΑΚΤΥΛΙΩΝ ΑΠΟ ΜΕΤΑΛΛΑ ΝΟΜΙΣΜΑΤΟΚΟΠΕΙΟΥ ΩΣ ΥΛΙΚΑ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

2.2.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο σχεδιασμός των νέων υλικών για αποθήκευση υδρογόνου συνεχίζει να αποτελεί σημαντικό τομέα της έρευνας για την ανάπτυξη των μελλοντικών εφαρμογών ενέργειας από υδρογόνο που προκύπτουν σε μεγάλο βαθμό από τις τεχνολογικές απαιτήσεις, ειδικά για εφαρμογές κίνησης [1-9]. Ο πρωταρχικός στόχος για την "Οικονομία του Υδρογόνου» [10-15] που πρέπει να υλοποιηθεί είναι η εξεύρεση ασφαλών, αποτελεσματικών και αποδοτικών συστημάτων δέσμευσης του αερίου H_2 , που θα αντικαταστήσουν τις τρέχουσες τεχνολογίες που βασίζονται στη συμπίεση του H_2 ως υγρό ή ως αέριο σε εξαιρετικά χαμηλές θερμοκρασίες ή υψηλές πιέσεις [10]. Ως εκ τούτου, υπάρχει σημαντικό παγκόσμιο ενδιαφέρον στην όσο το δυνατό καλύτερη προσέγγιση των ορίων του United States, Department of Energy (DOE) που είναι 6.5 wt% κατά βάρος και 45 g L^{-1} κατά όγκο αποθήκευση H_2 από το 2010, και 9,0 wt%, και 81 g L^{-1} από το 2015 για εφαρμογές κίνησης [16].

Τα υλικά αποθήκευσης υδρογόνου θα μπορούσαν να διαιρεθούν σε δύο κατηγορίες ανάλογα με το μηχανισμό της ρόφησης υδρογόνου, δηλαδή σε υλικά που η προσρόφηση οφείλεται σε φυσιορόφηση και σε υλικά που η προσρόφηση οφείλεται σε χημειορόφηση. Στην περίπτωση της φυσιορόφησης, το μοριακό υδρογόνο είναι ασθενώς δεσμευμένο στην επιφάνεια του υλικού με δυνάμεις van der Waals ή δεσμούς υδρογόνου. Στην περίπτωση της χημειορόφησης, μόρια H_2 διασπώνται σε ατομικό υδρογόνο, το οποίο στη συνέχεια απορροφάται κατά το μεγαλύτερο μέρος του σχηματίζοντας είτε ισχυρούς ιοντικούς είτε ομοιοπολικούς δεσμούς με το υλικό. Ένα ιδανικό σύστημα αποθήκευσης θα είναι εκείνο όπου το υδρογόνο ενώνεται μοριακά αλλά με μια ενέργεια δεσμού μεταξύ της φυσιορόφησης και της χημειορόφησης.

Τα άτομα μεταβατικών μετάλλων αλληλεπιδρούν με τα μόρια H_2 και σχηματίζουν σύμπλοκα διυδρογόνου μέσω της λεγόμενης αλληλεπίδρασης Kubas [17, 18]. Αυτή η αλληλεπίδραση

προσφέρει μια σπάνια ευκαιρία για την ανάπτυξη αναστρέψιμων μέσων αποθήκευσης υδρογόνου με εφαρμογή σε θερμοκρασία δωματίου [19], καθώς η ενέργεια συνδέσεως του μορίου H_2 στο σύστημα θεωρητικά εκτιμάται ότι είναι της τάξης των 0.2-0.6 eV [20]. Ένα καλό μέσο για την αποθήκευση υδρογόνου μέσα από τις αλληλεπιδράσεις Kubas θα πρέπει να είναι συγκριτικά χαμηλού μοριακού βάρους, να είναι φθηνό και θα πρέπει να είναι ικανό για ταχεία κινητική συμπεριφορά προσρόφησης - εκρόφησης η οποία προσομοιώνει μια αποτελεσματική διαδικασία συναρμογής και απομάκρυνσης [6]. Μια εναλλακτική λύση για τη χημική αποθήκευση υδρογόνου παρέχεται από υλικά αποθήκευσης υδρογόνου ως υδριδίο/πρωτόνιο H σε συνδυασμό με άλλα στοιχεία (π.χ., B, C, N). Ένας πλήρης κατάλογος αυτής της κατηγορίας των υλικών χημικής αποθήκευσης υδρογόνου δίνεται από τους Demirci και Miele [7]. Η αποθήκευση υδρογόνου σε μεταλλικά υδρίδια είναι επίσης το επίκεντρο της έρευνας. Για παράδειγμα, το δίδρο μαγνήσιο συνδυάζει υψηλή ικανότητα αποθήκευσης H_2 κατά 7,7% κατά βάρος με χρήση του χαμηλού κόστους αφθόνως διαθέσιμου μαγνησίου [21-23]. Στα μεταλλικά υδρίδια οι αλληλεπιδράσεις υδρογόνου-μετάλλου αντιστοιχούν σε ένα σ δεσμό υδριδίου μετάλλου, στις οποίες το υδρογόνο μοιράζεται το 1s ηλεκτρόνιο του με ένα από τα διαθέσιμα ηλεκτρόνια σθένους του μετάλλου και μπορεί να οδηγήσει σε τέσσερα βασικά είδη υδριδίων: MH , MH_2 , MH_3 , και MH_4 [24]. Ένας συνδυασμός πειραματικής και θεωρητικής μελέτης των ενώσεων της μορφής $MH_x(H_2)_y$ ($M = La-Gd$; $x = 1-4$; $y = 0-6$) έχει πρόσφατα αναφερθεί από την Gagliardi και την ομάδα της [24].

Μέταλλο-υποκαταστημένα βενζόλια και ιδιαίτερα τα λιθωμένα βενζόλια, εκτός από το ότι είναι πολύ ισχυρά αντιδραστήρια στην οργανική σύνθεση, είναι και ιδιαίτερου ενδιαφέροντος στη βασική έρευνα και αρκετά μεγάλος όγκος θεωρητικών εργασιών έχει αφιερωθεί στον προσδιορισμό των δομών τους, της σχετικής σταθερότητας των ισομερών τους, καθώς και διάφορων άλλων ιδιοτήτων τους. Πολύ πρόσφατα οι Giri *et al.* [25] διερεύνησαν με τη βοήθεια της DFT και *ab initio* υπολογισμών μοριακής δυναμικής τη δυνατότητα χρησιμοποίησης των εξαλίθιο βενζολίων (δομής αστεριού) ως υλικών αποθήκευσης υδρογόνου. Οι υπολογισμοί προέβλεψαν ότι το εξαλίθιο βενζόλιο θα μπορούσε να είναι ένας καλός υποψήφιος για να χρησιμεύσει ως υλικό αποθήκευσης υδρογόνου, το οποίο μπορεί να απορροφά αποτελεσματικά υδρογόνο στη μοριακή μορφή του σε

χαμηλή θερμοκρασία και να το εκροφά σε θερμοκρασία δωματίου. Το C_6Li_6 μπορεί να δεσμεύσει από 6 έως 12 μόρια H_2 σε μοριακή μορφή με ένα καλό ποσοστό σταθμικού βάρους (9,6% κατά βάρος για το $H_2@C_6Li_6$) [6].

Τα μέταλλα της ομάδας 11 (Cu, Ag και Au) είναι επίσης γνωστό ότι δρουν ως υποκαταστάτες βενζολίου. Ο φαινυλοχαλκός, C_6H_5Cu είναι η πρώτη οργανομεταλλική ένωση χαλκού και η σύνθεση του αναφέρθηκε από τον Reich το 1923 ως ένα ακατέργαστο προϊόν που λαμβάνεται με απόδοση 60% από την αντίδραση βρωμιούχου φαινυλομαγνησίου με ιωδιούχο χαλκό σε αιθέρα [26]. Από τότε, διάφορες άλλες μέθοδοι για τη σύνθεση του C_6H_5Cu έχουν αναφερθεί [27-32]. Ο φαινυλοχαλκός καθώς και τα clusters του χρησιμοποιούνται ευρέως ως αντιδραστήρια στην οργανική σύνθεση [33]. Από το 1923 αρκετές ανεπιτυχείς προσπάθειες έγιναν για την σύνθεση και απομόνωση του φαινυλοαργύρου, C_6H_5Ag [34-36] μέχρι που οι Beverwijk *et al.* [37] συνθέσαν, απομόνωσαν και χαρακτήρισαν τον φαινυλοάργυρο ως μία από τις πιο σταθερές μη φθοριωμένες σ-δεσμικές οργανομεταλλικές ενώσεις αργύρου για εκείνη την εποχή. Τέλος, ο φαινυλοχρυσός, C_6H_5Au έχει επίσης συντεθεί όπως το άργυρο ομόλογό του, C_6H_5Ag , καθώς επίσης και τα ανιόντα τους $[AuC_6H_5]^-$ και $[AgC_6H_5]^-$ έχουν μελετηθεί από τους Tang *et al.* [38] με χρήση φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων PES (photoelectron spectroscopy) και υπολογισμών DFT. Σε μεταγενέστερη εργασία, οι Tang *et al.* [39], χρησιμοποιώντας τις ίδιες τεχνικές και μεθόδους μελέτησαν τη δομή και τον μηχανισμό σχηματισμού των $[C_6H_5Cu_m]^-$ ($m = 1-3$). Η δομή και ο μηχανισμός σχηματισμού των ενώσεων $[C_6H_5M_m]^-$ ($M = Ag$ ή Au , $m = 1-3$), έχουν επίσης μελετηθεί λεπτομερώς χρησιμοποιώντας υπολογισμούς DFT στο επίπεδο της θεωρίας B3LYP/6-311G(d,p)/Lanl2dz [40].

Συνεχίζοντας το ενδιαφέρον μας στη μελέτη των υποκαταστημένων βενζολίων από μέταλλα νομισματοκοπείου [41, 42] διερευνήσαμε με μεθόδους υπολογισμού ηλεκτρονιακής δομής την ικανότητα αποθήκευσης υδρογόνου των ενώσεων αυτών και συνεπώς την δυνητική χρήση αυτών των μορίων ως υλικά αποθήκευσης υδρογόνου.

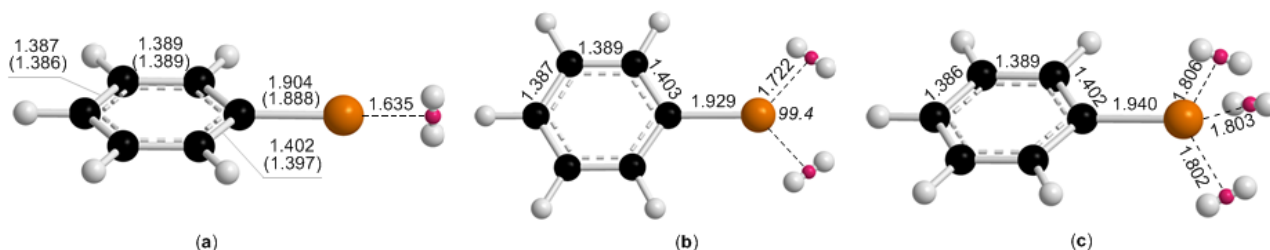
2.2.2. ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΑ ΠΡΩΤΟΚΟΛΛΑ

Όλοι οι υπολογισμοί έγιναν χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα Gaussian09 [43]. Οι γεωμετρίες όλων των στάσιμων σημείων έχουν βελτιστοποιηθεί πλήρως, χωρίς περιορισμούς συμμετρίας, χρησιμοποιώντας το υβριδικό συναρτησιακό του 1999 των Perdew, Burke και Ernzerhof [44-49] που συμβολίζεται ως PBE0 όπως εφαρμόζεται στο πρόγραμμα Gaussian09 [43]. Για τις βελτιστοποιήσεις της γεωμετρίας των ενώσεων που μελετούνται χρησιμοποιήθηκε το σύνολο βάσης Def2-QZVPP για όλα τα άτομα. Εφεξής το υπολογιστικό πρωτόκολλο που εφαρμόστηκε θα αναφέρεται εν συντομία ως PBE0 / Def2-QZVPP. Όλα τα στάσιμα σημεία έχουν αναγνωριστεί ως ενεργειακά ελάχιστα (αριθμός των φανταστικών συχνοτήτων NImag = 0). Η πληθυσμιακή ανάλυση φυσικών τροχιακών δεσμού, NBO έγινε χρησιμοποιώντας τη μέθοδο Weinhold όπως υλοποιείται στο λογισμικό NBO 6.0 [50-52]. Οι μαγνητικοί τανυστές προστασίας (magnetic shielding tensor elements) έχουν υπολογιστεί με τη μέθοδο GIAO (gauge-including atomic orbitals) στα πλαίσια της DFT [53, 54] όπως εφαρμόζεται στο πρόγραμμα Gaussian09 [43] με χρήση του συναρτησιακού PBE0 (συντομογραφία πρωτοκόλλου: GIAO-PBE0/Def2-QZVPP). Οι τοπολογικές και ενεργειακές ιδιότητες του $\rho(\mathbf{r})$ στα (3, -1) δεσμικά κρίσιμα σημεία (BCPs) υπολογίστηκαν με τη βοήθεια [55, 56] της μεθόδου QTAIM (Quantum Theory of Atoms In Molecules) του Bader. Οι 2D ELF (Electron Localization Function) απεικονίσεις με την συνάρτηση πραγματικού χώρου $Sign(\lambda_2(\mathbf{r}))\rho(\mathbf{r})$ με promolecular προσέγγιση, καθώς και οι 3-D απεικονίσεις της RDG (Reduced Density Gradient) λαμβάνονται χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα Multiwfn έκδοση 3.2. [57, 58]. Ο όρος λ_2 στη συνάρτηση $Sign(\lambda_2(\mathbf{r}))\rho(\mathbf{r})$ λαμβάνεται ως η δεύτερη μεγαλύτερη ιδιοτιμή της μέσης πυκνότητας ηλεκτρονίων της Hessian μήτρας που υπολογίζεται μέσω της δυναμικής πορείας. Οι υπολογισμοί AdNDP (Adaptive natural density partitioning) [59], έγιναν επίσης με χρήση του προγράμματος Multiwfn 3.2.

Ικανότητα αποθήκευσης υδρογόνου σε φαινυλο-χαλκό, C_6H_5Cu

Αρχικά θα διερευνηθεί η δυνατότητα αποθήκευσης του υδρογόνου σε φαινυλο-χαλκό, C_6H_5Cu μελετώντας τις αλληλεπιδράσεις χαλκού - H_2 με μεθόδους υπολογισμού ηλεκτρονιακής δομής. Στο

Σχήμα 2.2.1 απεικονίζονται οι βελτιστοποιημένες γεωμετρίες στο επίπεδο θεωρίας PBE0/Def2-QZVPP, μαζί με επιλεγμένες δομικές παραμέτρους για τα μόρια του τύπου $C_6H_5Cu(H_2)_n$ ($n = 1-3$). Αξίζει να σημειωθεί ότι όλες οι προσπάθειες αποθήκευσης στο κέντρο του χαλκού με τέσσερα μόρια H_2 ήταν ανεπιτυχείς, δεδομένου ότι στις προκύπτουσες βελτιστοποιημένες γεωμετρίες το τέταρτο μόριο H_2 ήταν πάντα μακριά από το χαλκό.



Σχήμα 2.2.1. Βελτιστοποιημένες γεωμετρικές δομές και επιλεγμένες δομικές παράμετροι των (a) $C_6H_5Cu(\eta^2-H_2)$, (b) $C_6H_5Cu(\eta^2-H_2)_2$ και (c) $C_6H_5Cu(\eta^2-H_2)_3$, υπολογισμένα στο επίπεδο θεωρίας PBE0/Def2-QZVPP (οι αριθμοί στις παρενθέσεις αντιστοιχούν στις δομικές παραμέτρους του αρχικού μορίου C_6H_5Cu).

Στην ένωση $C_6H_5Cu(H_2)$ το ligand H_2 συναρμόζεται σε άτομο Cu μέσω μιας πλευρικής συναρμογής (συναρμογή η^2) υιοθετώντας έναν τέλεια κατακόρυφο προσανατολισμό σε σχέση με το επίπεδο του καρβοκυκλικού δακτυλίου. Η απόσταση μεταξύ του κεντρικού ατόμου χαλκού και το κέντρο βάρους του δεσμού H-H, Cu-cd(H-H) είναι 1,635 Å. Γενικώς, η δομική ακεραιότητα και επιπεδότητα του καρβοκυκλικού δακτυλίου διατηρούνται στο σύστημα $C_6H_5Cu(\eta^2-H_2)$. Η πιο σημαντική δομική αλλαγή που εντοπίζεται στο τμήμα C_6H_5Cu κατά την αλληλεπίδρασή του με H_2 είναι η επιμήκυνση του δεσμού C-Cu κατά περίπου 0,016 Å. Μπορεί επίσης να φανεί ότι ο δεσμός H-H του συναρμοσμένου μορίου H_2 στο σύμπλοκο $C_6H_5Cu(\eta^2-H_2)$ επιμηκώνεται κατά 0.044 Å.

Η διορθωμένη ενέργεια αλληλεπίδρασης BSSE, IE , για την αλληλεπίδραση $C_6H_5Cu \cdots (\eta^2-H_2)$ υπολογίζεται ότι είναι ίση με 13,8 kcal/mol στο επίπεδο PBE0/def2-QZVPP. Θα πρέπει να σημειωθεί εδώ ότι, σύμφωνα με τους στόχους US DOE για εφαρμογές αποθήκευσης υδρογόνου, η ενέργεια δέσμευσης (ή ενέργεια αλληλεπίδρασης) ανά μόριο H_2 , η οποία μερικές φορές αναφέρεται επίσης ως ενέργεια απομάκρυνσης ή ισοδύναμα ενέργεια απορρόφησης, πρέπει να είναι στην περιοχή από 0,7 eV – 0,2 eV (ή 16,1 - 4,6 kcal/mol) [60]. Προφανώς, η αναμενόμενη IE για το

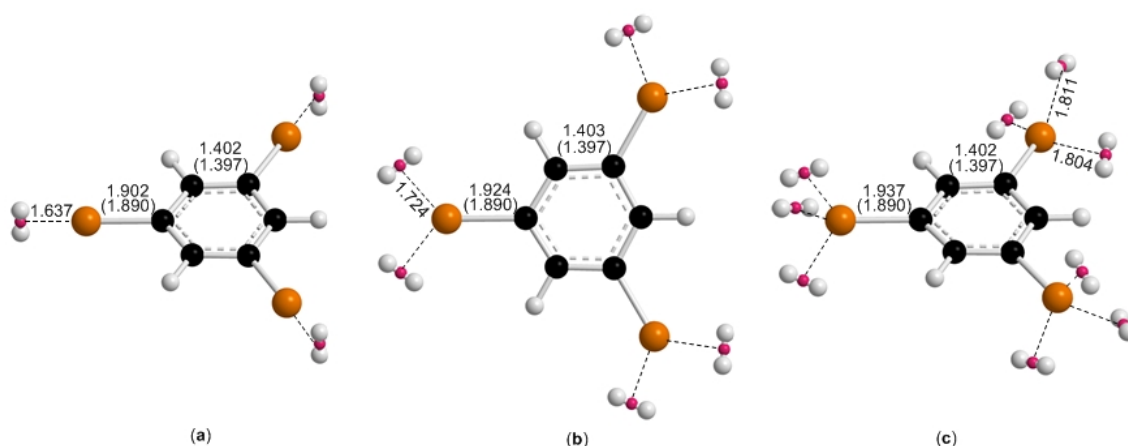
σύμπλοκο $C_6H_5Cu \cdots (\eta^2-H_2)$ βρίσκεται εντός των στόχων του US DOE. Κατά την προσάρτηση ενός δεύτερου μορίου H_2 στο σύμπλοκο $C_6H_5Cu(\eta^2-H_2)$, παρατηρείται περαιτέρω επιμήκυνση του δεσμού C-Cu με 0.046 Å και η συνολική επιμήκυνση σε σχέση με το μήκος του δεσμού C-Cu βρέθηκαν στο C_6H_5Cu να ανέρχεται κατά 0,062 Å. Η επιμήκυνση των δύο H-H δεσμών στο σύμπλοκο $C_6H_5Cu(\eta^2-H_2)_2$ είναι 0,045 Å και είναι σχεδόν η ίδια με εκείνη που διαπιστώθηκε για το σύμπλοκο $C_6H_5Cu(\eta^2-H_2)$. Τα μόρια H_2 που συναρμόζονται στο σύμπλοκο $C_6H_5Cu(\eta^2-H_2)_2$ βρέθηκαν να είναι πιο μακριά από το μεταλλικό κέντρο με τις αποστάσεις Cu-cd(H-H) να υπολογίζονται ίσες με 1,722 Å. Παρ' όλα αυτά, οι δομικές παράμετροι του καρβοκυκλικού δακτυλίου παραμένουν πρακτικά ανεπηρέαστες. Το σύμπλοκο $C_6H_5Cu(\eta^2-H_2)_2$ υιοθετεί μια επίπεδη τριγωνική διάταξη των δύο H_2 με το φαινυλικό μέρος. Η διορθωμένη ενέργεια *IE* κατά BSSE για την συναρμογή του δεύτερου μορίου H_2 στο μεταλλικό κέντρο χαλκού υπολογίζεται να είναι 7,9 kcal/mol, η οποία είναι και πάλι εντός των στόχων US DOE. Η συναρμογή ενός τρίτου μορίου H_2 σε άτομο χαλκού έχει ως αποτέλεσμα μια ψευδο τετραεδρική διάταξη των ligands γύρω από το μεταλλικό κέντρο. Στο σύμπλοκο $C_6H_5Cu(\eta^2-H_2)_3$ ο δεσμός C-Cu και οι αποστάσεις Cu-cd(H-H) είναι μεγαλύτερα σε σύγκριση με εκείνα που βρέθηκαν για τα σύμπλοκα που φέρουν ένα ή δύο μόρια H_2 . Έτσι, ο δεσμός C-Cu στο σύμπλοκο $C_6H_5Cu(\eta^2-H_2)_3$ υπολογίζεται ότι είναι 1.940 Å, και επιμηκώνεται κατά 0,073 Å σε σχέση με τον δεσμό που βρίσκεται στο C_6H_5Cu , καθώς οι αποστάσεις Cu-cd(H-H) υπολογίζονται να είναι πάνω από 1,8 Å. Ωστόσο, θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι δομικές παράμετροι του καρβοκυκλικού δακτυλίου είναι σχεδόν αμετάβλητες κατά την προσάρτηση των τριών μορίων H_2 με το μεταλλικό κέντρο χαλκού. Τέλος, η ενέργεια αλληλεπίδρασης του τρίτου μορίου H_2 με το σύμπλοκο $C_6H_5Cu(\eta^2-H_2)_2$ υπολογίζεται να είναι 5,6 kcal/mol, και για μια ακόμη φορά εντός των στόχων US DOE. Συνολικά, η μέση *IE* ανά μόριο H_2 στο $C_6H_5Cu(\eta^2-H_2)_3$ ανέρχεται σε 9,1 kcal/mol. Αξιοσημείωτη είναι η παρατηρούμενη σταθεροποίηση του C_6H_5Cu κάτω από ατμόσφαιρα υδρογόνου.

Οι θεωρητικές σταθμικές ικανότητες αποθήκευσης για τα σύμπλοκα $C_6H_5Cu(\eta^2-H_2)$, $C_6H_5Cu(\eta^2-H_2)_2$ και $C_6H_5Cu(\eta^2-H_2)_3$ είναι 1,4, 2,8 και 4,1% κατά βάρος αντίστοιχα που βρίσκονται κάτω από τον στόχο του US DOE για το 2015 ο οποίος είναι 5,5% κ.β. [61]. Από την άλλη πλευρά,

οι ογκομετρικές ικανότητες αποθήκευσης των $C_6H_5Cu(\eta^2-H_2)$, $C_6H_5Cu(\eta^2-H_2)_2$ και $C_6H_5Cu(\eta^2-H_2)_3$, με βάση τους υπολογισμούς μοριακού όγκου, βρίσκονται να είναι 24, 41 και 50 g/L, αντίστοιχα. Και πάλι, αυτοί οι αριθμοί είναι κάτω από το στόχο ογκομετρικής χωρητικότητας του US DOE για το 2015, που είναι 70 g/L. [61]. Ως εκ τούτου, στη συνέχεια ακολουθεί μελέτη της ικανότητας αποθήκευσης H_2 από τα άλλα υποκατεστημένα βενζόλια από μέταλλα νομισματοκοπείου που φέρουν περισσότερα από ένα άτομα του μετάλλου. Λόγω του στόχου US DOE για υλικά χαμηλού κόστους, η μελέτη επικεντρώθηκε μόνο στα συστήματα που φέρουν άτομα χαλκού για προφανείς λόγους. Ανάμεσα σε όλες τις περιπτώσεις υποκατάστασης βενζολικών δακτυλίων από χαλκό, έχει διαπιστωθεί ότι ο καλύτερος εν δυνάμει υποψήφιος που αξίζει να εξεταστεί ως υλικό αποθήκευσης H_2 , είναι το μόριο 1,3,5- $Cu_3C_6H_3$.

Ικανότητα αποθήκευσης υδρογόνου του 1,3,5- $Cu_3C_6H_3$

Οι βελτιστοποιημένες δομές μαζί με επιλεγμένες δομικές παράμετροι του μορίου 1,3,5- $Cu_3C_6H_3$ σταδιακά “φορτωμένο” με 3, 6 και έως 9 μόρια H_2 υπολογισμένα στο επίπεδο PBE0/def2-QZVPP φαίνονται στο Σχήμα 2.2.2. Όλες οι προσπάθειες αποθήκευσης με περισσότερα από 9 μόρια H_2 στο μόριο του 1,3,5- $Cu_3C_6H_3$ ήταν ανεπιτυχείς, δεδομένου ότι τα επιπλέον μόρια H_2 ήταν πάντα μακριά από τα μεταλλικά κέντρα του χαλκού.



Σχήμα 2.2.2. Βελτιστοποιημένες δομές μαζί με επιλεγμένες δομικές παράμετροι του (a) 1,3,5- $C_6H_3Cu(\eta^2-H_2)Cu(\eta^2-H_2)Cu(\eta^2-H_2)$, (b) 1,3,5- $C_6H_3Cu(\eta^2-H_2)_2Cu(\eta^2-H_2)_2Cu(\eta^2-H_2)_2$ και (c) 1,3,5- $C_6H_3Cu(\eta^2-H_2)_3Cu(\eta^2-H_2)_3Cu(\eta^2-H_2)_3$ υπολογισμένα στο επίπεδο PBE0/def2-QZVPP (οι αριθμοί στην παρένθεση αναφέρονται στις δομικές παραμέτρους του μορίου 1,3,5- $C_6H_3Cu_3$).

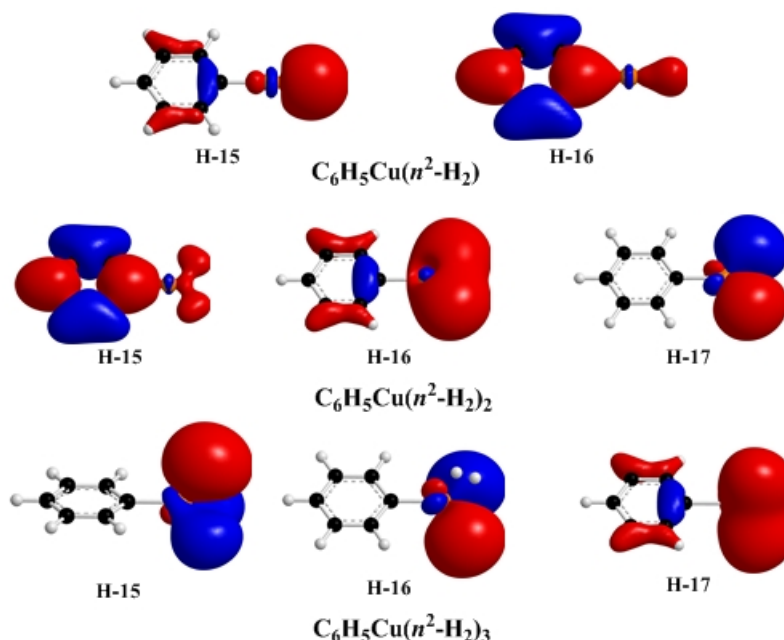
Συγκεκριμένα, η μελέτη του Σχήματος 2.2.2 αποκαλύπτει ότι τα μόρια H_2 που συνδέονται με τα μεταλλικά κέντρα του χαλκού των περιπτώσεων του 1,3,5- $Cu_3C_6H_3$ με παρόμοιο τρόπο όπως αυτό που βρέθηκε στις περιπτώσεις του C_6H_5Cu δηλαδή με ένα τρόπο η^2 υιοθετώντας μια κάθετη, επίπεδη τριγωνική και τετραεδρική γεωμετρία γύρω από τα μεταλλικά κέντρα των 1,3,5- $C_6H_3Cu(\eta^2-H_2)Cu(\eta^2-H_2)Cu(\eta^2-H_2)$, 1,3,5- $C_6H_3Cu(\eta^2-H_2)_2Cu(\eta^2-H_2)_2Cu(\eta^2-H_2)_2$ και 1,3,5- $C_6H_3Cu(\eta^2-H_2)_3Cu(\eta^2-H_2)_3Cu(\eta^2-H_2)_3$ αντίστοιχα. Οι υπολογισμένες αποστάσεις Cu-cd(H-H) είναι ελαφρώς μεγαλύτερες σε σύγκριση με εκείνες που βρίσκονται στα αντίστοιχα σύμπλοκα $C_6H_5Cu(\eta^2-H_2)$, $C_6H_5Cu(\eta^2-H_2)_2$ και $C_6H_5Cu(\eta^2-H_2)_3$. Σε αντίθεση, κατά την προσάρτηση των μορίων H_2 , οι δεσμοί C-Cu στα σύμπλοκα 1,3,5- $C_6H_3Cu(\eta^2-H_2)Cu(\eta^2-H_2)Cu(\eta^2-H_2)$, 1,3,5- $C_6H_3Cu(\eta^2-H_2)_2Cu(\eta^2-H_2)_2Cu(\eta^2-H_2)_2$ και 1,3,5- $C_6H_3Cu(\eta^2-H_2)_3Cu(\eta^2-H_2)_3Cu(\eta^2-H_2)_3$ είναι ελαφρώς λιγότερο επιμηκυμένοι σε σύγκριση με την επιμήκυνση του δεσμού C-Cu που παρατηρήθηκε για τα ανάλογα σύμπλοκα του τύπου $C_6H_5Cu(\eta^2-H_2)_n$ ($n = 1-3$). Τέλος, η δομική ακεραιότητα και επιπεδότητα του καρβοκυκλικού δακτυλίου διατηρείται με οριακές αλλαγές των δομικών παραμέτρων της. Οι ενέργειες αλληλεπίδρασης ανά μόριο H_2 (η BSSE περιλαμβάνεται) είναι 12,7, 6,6 και 4,8 kcal/mol για το 1,3,5- $Cu_3C_6H_3$ που φέρει 3, 6 και 9 μόρια H_2 αντίστοιχα και βρίσκονται εντός του εύρους που τέθηκε ως στόχο του US DOE. Οι σταθμικές ικανότητες αποθήκευσης των συμπλόκων 1,3,5- $C_6H_3Cu(\eta^2-H_2)Cu(\eta^2-H_2)Cu(\eta^2-H_2)$, 1,3,5- $C_6H_3Cu(\eta^2-H_2)_2Cu(\eta^2-H_2)_2Cu(\eta^2-H_2)_2$ και 1,3,5- $C_6H_3Cu(\eta^2-H_2)_3Cu(\eta^2-H_2)_3Cu(\eta^2-H_2)_3$ είναι 2,2, 4,3 και 6,3% κατά βάρος αντίστοιχα, ενώ οι αντίστοιχες ογκομετρικές ικανότητες αποθήκευσης είναι 67, 110 και 98 g/L. Προφανώς, οι τιμές για την ενέργεια σύνδεσης, η σταθμική καθώς και η ογκομετρική χωρητικότητα που έχουν υπολογιστεί για το 1,3,5- $Cu_3C_6H_3(\eta^2-H_2)_9$ είναι πάνω από τους στόχους που έχουν τεθεί από το US DOE.

Λοιπές παράμετροι σταθεροποίησης των νέων συμπλόκων με υδρογόνο

Λαμβάνοντας υπόψη τη χρήση των υποκαταστημένων βενζολικών δακτυλίων από μέταλλα νομισματοκοπείου ως πιθανούς υποψήφιους υλικών για αποθήκευση H_2 σκεφτήκαμε ότι θα ήταν σκόπιμο να μελετηθεί σε βάθος η αλληλεπίδραση τους με μόρια H_2 . Για οικονομικούς κυρίως

λόγους εξετάσθηκαν μόνο τα είδη που φέρουν μεταλλικό κέντρο χαλκού και για λόγους σύγκρισης εξετάσθηκαν τα παρακάτω σύμπλοκα: $1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)$, $1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)_2\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)_2\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)_2$ και $1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)_3\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)_3\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)_3$. Οι εκτιμώμενες τάξεις δεσμών Wiberg Bond Orders (WBOs) για την αλληλεπίδραση $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}\cdots(\eta^2\text{-H}_2)$ στα σύμπλοκα $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)_2$ και $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)_3$ είναι 0,284, 0,21 και 0,318 αντίστοιχα που επιδεικνύουν ασθενείς ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις $\text{Cu}\cdots(\eta^2\text{-H}_2)$. Με την προσθήκη ενός δεύτερου μορίου H_2 στο $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)$ η WBO αυξάνεται, ενώ προσθέτοντας ένα τρίτο μόριο H_2 στο $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)_2$ η WBO μειώνεται ελαφρά.

Τα τρισδιάστατα διαγράμματα των MOs για τις αλληλεπιδράσεις $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}\cdots(\eta^2\text{-H}_2)$ φαίνονται στο Σχήμα 2.2.3. Στο σύμπλοκο $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)$ τα δύο δεσμικά MOs που προκύπτουν από τον σε-φάση συνδυασμό του $3d_z^2$ AO του χαλκού με το σ δεσμικό MO του H_2 περιγράφουν τις ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις του τύπου $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}\cdots(\eta^2\text{-H}_2)$. Από την άλλη πλευρά, η ομοιοπολική “συνιστώσα” της αλληλεπίδρασης $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}\cdots(\eta^2\text{-H}_2)$ τόσο στο $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)_2$ όσο στο $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)_3$, οφείλεται σε τρία δεσμικά MOs που προκύπτουν από τον σε-φάση συνδυασμό των $3d_z^2$ και $3d_{x^2-y^2}$ AOs του Cu με τα σ MOs των συναρμοσμένων μορίων H_2 .

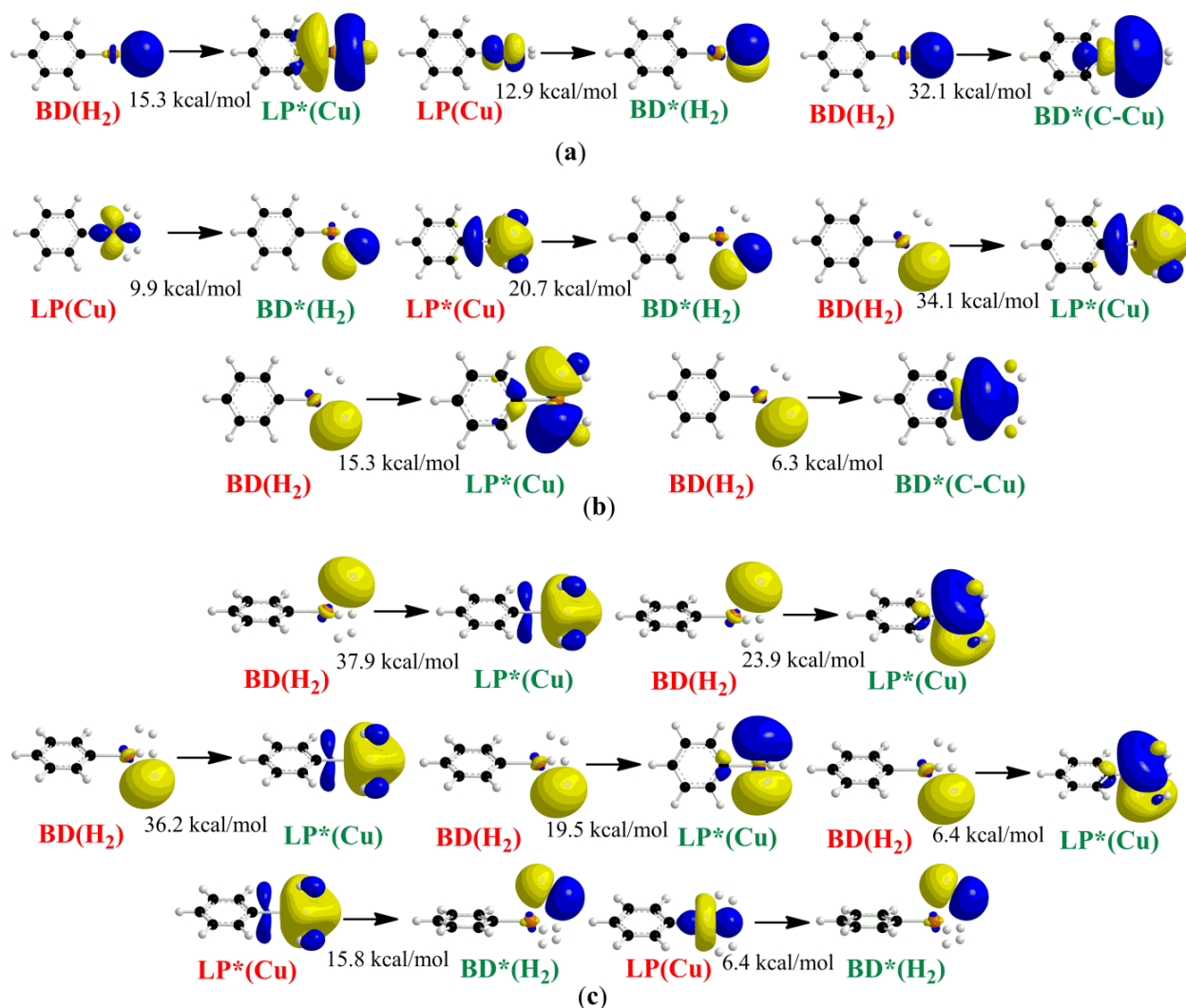


Σχήμα 2.2.3. Τρισδιάστατα διαγράμματα των MOs για τις αλληλεπιδράσεις $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}\cdots(\eta^2\text{-H}_2)$ στα σύμπλοκα του τύπου $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)_n$ ($n=1-3$).

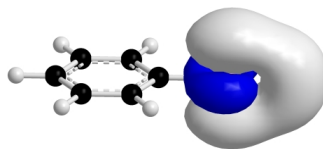
Στη συνέχεια μελετήθηκαν οι πιθανές υπερσυζιαγιακές αλληλεπιδράσεις $C_6H_5Cu \cdots (\eta^2-H_2)$ για τα σύμπλοκα $C_6H_5Cu(\eta^2-H_2)_n$ ($n = 1-3$). Η ενέργεια σταθεροποίησης, $\Delta E(2)$ που σχετίζεται με τις πιθανές αλληλεπιδράσεις μεταφοράς φορτίου (CT) μεταξύ των τροχιακών δότη-δέκτη που υπολογίστηκαν από τις δεύτερης τάξης διαταρακτικές εκτιμήσεις της μήτρας Fock στην ανάλυση NBO σύμφωνα με την εξίσωση $\Delta E(2) = q_i F_{ij}^2 / \epsilon_i - \epsilon_j$, επιτρέπει τον εντοπισμό υπερσυζιαγιακών αλληλεπιδράσεων. Η εξίσωση αυτή αξιολογεί το μέγεθος της αλληλεπίδρασης δότη-δέκτη όσον αφορά τη χωρική επικάλυψη NBO, χρησιμοποιώντας τα off-diagonal στοιχεία της μήτρας Fock F_{ij} και τη διαφορά ενέργειας μεταξύ των NBOs, $\epsilon_i - \epsilon_j$, σταθμισμένο με την πληρότητα του δότη NBO, q_i . Οι πιο χαρακτηριστικές υπερσυζιαγιακές αλληλεπιδράσεις δότη-δέκτη που σχετίζονται με την σύνδεση των $Cu \cdots (\eta^2-H_2)$ στα σύμπλοκα $C_6H_5Cu(\eta^2-H_2)_n$ ($n = 1-3$) δίνονται σχηματικά στο Σχήμα 2.2.4, μαζί με τις αντίστοιχες τιμές της ενέργειας σταθεροποίησης, $\Delta E(2)$.

Τρεις σημαντικές υπερσυζιαγιακές αλληλεπιδράσεις συμβαίνουν στο σύμπλοκο $C_6H_5Cu(\eta^2-H_2)$ (Σχήμα 2.2.4). Η πρώτη αλληλεπίδραση δότη-δέκτη συνεπάγεται μεταφορά φορτίου από ένα δεσμικό NBO σ -τύπου που βρίσκεται στο μόριο H_2 προς ένα αντιδεσμικό LP^* NBO (LP σημαίνει μονήρες ζεύγος), το οποίο είναι κυρίως ένα p AO χαλκού. Αυτή η αλληλεπίδραση σταθεροποιεί το σύστημα κατά περίπου 15 kcal/mol. Η δεύτερη αλληλεπίδραση δότη-δέκτη συνεπάγεται μεταφορά φορτίου από ένα LP NBO d τύπου που βρίσκεται στον χαλκό προς ένα αντιδεσμικό BD^* NBO (BD σημαίνει δεσμικό) σ^* τύπου στο μόριο H_2 σταθεροποιώντας το σύστημα κατά περίπου 13 kcal/mol. Τέλος, η τρίτη υπερσυζιαγιακή αλληλεπίδραση συνεπάγεται μεταφορά φορτίου από δεσμικό NBO σ τύπου στο συναρμοσμένο μόριο H_2 προς ένα αντιδεσμικό BD^* NBO που εντοπίζεται στον δεσμό άνθρακα-μετάλλου, η οποία σταθεροποιεί το σύστημα κατά περισσότερο από 32 kcal/mol. Η συνολική ενέργεια σταθεροποίησης λόγω των τριών υπερσυζιαγιακών αλληλεπιδράσεων στα σύμπλοκα της μορφής $C_6H_5Cu(\eta^2-H_2)$ είναι 60,3 kcal/mol. Ως εκ τούτου, η συναρμογή του H_2 στο μεταλλικό κέντρο Cu στο μόριο $C_6H_5Cu(\eta^2-H_2)$ θα μπορούσε να θεωρηθεί ως αλληλεπίδραση τύπου «Kubas». Η αλληλεπίδραση αυτή περιλαμβάνει την απόδοση δύο ηλεκτρονίων από το σ δεσμικό MO του μορίου H_2 σε κενό $3d$ AO του μετάλλου συνοδευόμενη από αντίθετης φοράς απόδοση ηλεκτρονίων από ένα πλήρης d AO του μετάλλου προς το σ^* αντιδεσμικό MO του μορίου H_2 [17,

18, 62]. Ωστόσο, θα πρέπει να σημειωθεί ότι στην ένωση $C_6H_5Cu(\eta^2-H_2)$ υπάρχει προσφορά ηλεκτρονίων από το σ δεσμικό MO του H_2 σε κενό $4p$ AO του κεντρικού ατόμου Cu, αφού το σύνολο των $3d$ AOs του είναι πλήρη, ενώ υπάρχει επίσης αντίθετης φοράς απόδοση από τα $3d$ AOs του χαλκού στο σ^* αντιδεσμικό MO H_2 . Επιπλέον, με χρήση της μεθόδου AdNDP (Adaptive Natural Density Partitioning)[26] αποκαλύφθηκε η ύπαρξη ενός δεσμού $3c-2e$ για την αλληλεπίδραση $C_6H_5Cu \cdots (\eta^2-H_2)$ (Σχήμα 2.2.5).



Σχήμα 2.2.4. Επιλεγμένες υπερσυζιαγικές αλληλεπιδράσεις για (a) $C_6H_5Cu(\eta^2-H_2)$, (b) $C_6H_5Cu(\eta^2-H_2)_2$ και (c) $C_6H_5Cu(\eta^2-H_2)_3$ (με κόκκινο και μπλε είναι τα NBOs του δότη – δέκτη και, οι αριθμοί αφορούν την ενέργεια $\Delta E(2)$).



Σχήμα 2.2.5. Απεικόνιση δεσμού 3c-2e για την αλληλεπίδραση $C_6H_5Cu \cdots (\eta^2-H_2)$

Ο δεσμός 3c-2e σχηματίζεται από την σε φάση αλληλεπίδραση ενός $3d$ AO του Cu και του σ MO του H_2 . Αξίζει να σημειωθεί ότι, στα συστήματα αυτά υπάρχει επίσης μια μεταφορά ηλεκτρονίων από το σ δεσμικό MO του μορίου H_2 προς το σ^* αντιδεσμικό MO που εντοπίζεται στο δεσμό C-Cu, η οποία μεταξύ όλων των τριών υπερσυζυγιακών φαινομένων που παρατηρούνται, ως επί το πλείστον σταθεροποιεί το σύστημα. Το $\sigma^*(C-Cu)$ NBO που εμπλέκεται σε αυτή την υπερσυζυγιακή αλληλεπίδραση προκύπτει από ένα sp (74,07% p χαρακτήρα) φυσικό υβριδικό τροχιακό (NHO) στο $ipso$ άτομο άνθρακα που αλληλεπιδρούν σε φάση με ένα sd (90% s χαρακτήρα και 6% d χαρακτήρα) NHO του χαλκού, που έχει τη μορφή $\sigma^*(C-Cu) = 0.4677 h_C - 0.8839 h_{Cu}$. Έτσι, η επιμήκυνση του δεσμού C-Cu του C_6H_5Cu κατά την αλληλεπίδραση με H_2 είναι πιθανόν να οφείλεται στη μεταφορά ηλεκτρονίων του τύπου $\sigma(H-H) \rightarrow \sigma^*(C-Cu)$. Συνολικά, με βάση τα φορτία NBO στα σύμπλοκα του γενικού τύπου $C_6H_5Cu(\eta^2-H_2)$ υπάρχει καθαρή μεταφορά πυκνότητας ηλεκτρονίων κατά 0,07 $|e|$ από το H_2 στο C_6H_5Cu . Η πυκνότητα ηλεκτρονίων μεταφέρεται από το 1σ MO του H_2 προς κυρίως τα $4s$ και $4p$ AOs του Cu, δεδομένου ότι η φυσική διαμόρφωση ηλεκτρονίων (NEC) των ατόμων H και Cu στο σύμπλοκο $C_6H_5Cu \cdots (\eta^2-H_2)$ είναι $1s^{0.96}1p^{0.01}$ και $3d^{9.83}4s^{0.59}4p^{0.07}$ αντίστοιχα.

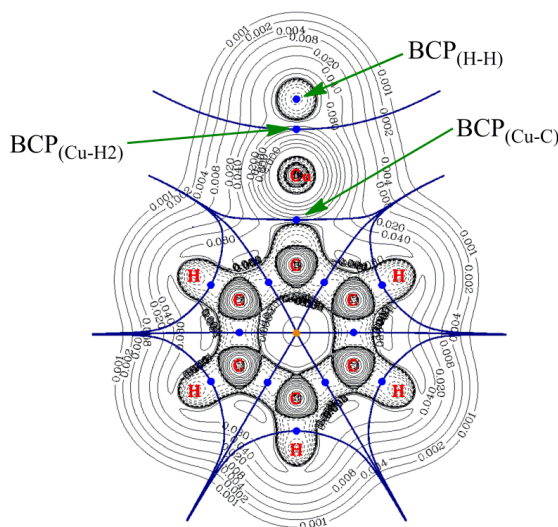
Η εισαγωγή ενός δεύτερου μορίου H_2 στο σύμπλοκο $C_6H_5Cu(\eta^2-H_2)$ οδηγεί σε δέκα υπερσυζυγιακές αλληλεπιδράσεις που σχετίζονται με την αλληλεπίδραση $C_6H_5Cu \cdots (\eta^2-H_2)$ (πέντε για κάθε μόριο H_2). Αυτές οι υπερσυζυγιακές αλληλεπιδράσεις αντιστοιχούν σε ένα σύνολο ενέργειας σταθεροποίησης, $\Delta E(2)$ άνω των 172 kcal / mol. Πέντε υπερσυζυγιακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ του C_6H_5Cu και ενός από τα δύο μόρια H_2 των $C_6H_5Cu(\eta^2-H_2)_2$, μαζί με τις αντίστοιχες τιμές $\Delta E(2)$ φαίνονται στο Σχήμα 2.2.4. Οι άλλες πέντε υπερσυζυγιακές αλληλεπιδράσεις είναι ακριβώς οι ίδιες για εκείνες που αναφέρονται στο Σχήμα 2.2.4 για το σύμπλοκο $C_6H_5Cu(\eta^2-H_2)$.

Στη συνέχεια αναλύουμε τις υπερσυζυγιακές αλληλεπιδράσεις που σχετίζονται με την αλληλεπίδραση στα σύμπλοκα του γενικού τύπου $C_6H_5Cu(\eta^2-H_2)_2$. Η πρώτη υπερσυζυγιακή αλληλεπίδραση προκύπτει από τη μεταφορά ηλεκτρονιακής πυκνότητας από ένα LP NBO του τύπου d που βρίσκεται στο χαλκό προς ένα αντιδεσμικό BD * NBO σ^* τύπου επί του μορίου H_2 σταθεροποιώντας το σύστημα κατά σχεδόν 10 kcal/mol. Η δεύτερη υπερσυζυγιακή αλληλεπίδραση οφείλεται σε μεταφορά ηλεκτρονιακής πυκνότητας από ένα μερικώς κατειλημμένο LP * AO p -τύπου του χαλκού προς ένα αντιδεσμικό BD * NBO σ^* -τύπου του H_2 σταθεροποιώντας το σύστημα κατά περισσότερο από 20 kcal/mol. Η τρίτη και η τέταρτη υπερσυζυγιακή αλληλεπιδράση προκύπτουν από τη μεταφορά ηλεκτρονιακής πυκνότητας από ένα δεσμικό NBO σ -τύπου που βρίσκεται στο μόριο H_2 προς το LP * NBOs που βρίσκεται στο μεταλλικό κέντρο του χαλκού. Τέλος, η πεμπτή υπερσυζυγιακή αλληλεπίδραση αντιστοιχεί σε μια μεταφορά ηλεκτρονίων του τύπου $\sigma(H-H) \rightarrow \sigma^*(C-Cu)$ η οποία είναι υπεύθυνη για την επιμήκυνση του δεσμού C-Cu που προκαλείται από τη συναρμογή του H_2 στο μεταλλικό κέντρο Cu. Όπως παρατηρείται για το σύμπλοκο $C_6H_5Cu(\eta^2-H_2)$, στο $C_6H_5Cu(\eta^2-H_2)_2$ υπάρχει σχεδόν η ίδια καθαρή μεταφορά ηλεκτρονιακής πυκνότητας κατά 0,066 |e| από κάθε μόριο H_2 (συνολικά 0,132 |e|) προς το τμήμα C_6H_5Cu . Η πυκνότητα ηλεκτρονίων μεταφέρεται από το 1σ MO των μορίων H_2 προς κυρίως τα $4s$ και $4p$ AOs του μεταλλικού χαλκού κέντρο.

Για τα σύμπλοκα του τύπου $C_6H_5Cu(\eta^2-H_2)_3$, η ανάλυση NBO αποκάλυψε ένα μεγάλο αριθμό υπερσυζυγιακών αλληλεπιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στις αλληλεπιδράσεις $C_6H_5Cu \cdots (\eta^2-H_2)$. Οι πιο σημαντικές από αυτές φαίνονται στο Σχήμα 2.2.4, και θα μπορούσαν να ταξινομηθούν σε δύο ομάδες: Μία ομάδα που αποτελείται από υπερσυζυγιακές αλληλεπιδράσεις που σχετίζονται με τις αλληλεπιδράσεις με τη συμμετοχή των δύο μορίων H_2 , που βρίσκεται κάτω από το επίπεδο του καρβοκυκλικού δακτυλίου, ενώ η δεύτερη ομάδα περιλαμβάνει υπερσυζυγιακές αλληλεπιδράσεις σχετικές με το τρίτο μόριο H_2 , που βρίσκεται πάνω από τον καρβοκυκλικό δακτύλιο και παρουσιάζουν μια ελαφρώς μεγαλύτερη απόσταση Cu- $cd(H-H)$ σε σύγκριση με τα άλλα δύο ligand H_2 (Σχήμα 2.2.3c). Όλες αυτές οι υπερσυζυγιακές αλληλεπιδράσεις σταθεροποιούν το σύστημα κατά περίπου 247 kcal/mol. Παρατηρώντας το Σχήμα 2.2.4, προκύπτει ότι υπάρχει ένας αριθμός

υπερσυζυγιακών αλληλεπιδράσεων με μεταφορά ηλεκτρονιακής πυκνότητας από τα $\sigma(\text{H-H})$ τύπου NBOs προς τα p -τύπου NBOs χαλκού, καθώς και μια αντίστροφης φοράς μεταφορά από του d -τύπου NBO του χαλκού προς τα αντιδεσμικά $\sigma^*(\text{H-H})$ τύπου NBOs. Στο σύμπλοκο $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)_3$, υπάρχει μια ακόμα μεγαλύτερη μεταφορά ηλεκτρονιακής πυκνότητας από το 1σ MO των μορίων H_2 προς το $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}$ που υπολογίζεται ίση με $0,29 |e|$ με βάση τα φυσικά φορτία κατά τη σύγκριση με την αντίστοιχη μεταφορά ηλεκτρονιακής πυκνότητας που παρατηρείται στα $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)_2$ και $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)$.

Για να οριοθετηθεί περαιτέρω η φύση των αλληλεπιδράσεων $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}\cdots(\eta^2\text{-H}_2)$ έγινε μια σειρά από υπολογισμούς AIM για τα σύμπλοκα $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)_2$ και $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)_3$. Οι χάρτες γραμμικού περιγράμματος της Laplacian της ηλεκτρονιακής πυκνότητας, $\nabla^2\rho_{\text{BCP}}$, για το σύμπλοκο $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)$ απεικονίζεται στο Σχήμα 2.2.6, ενώ παρόμοια διαγράμματα λαμβάνονται για τα σύμπλοκα $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)_2$ και $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)_3$. Σε όλες τις περιπτώσεις παρατηρείται ένα BCP ανάμεσα στο μεταλλικό κέντρο χαλκού και το μόριο H_2 , υποδεικνύοντας ότι υπάρχει μια δεσμική αλληλεπίδραση $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}\cdots(\eta^2\text{-H}_2)$. Προκειμένου να αναλυθούν τα παραπάνω, υπολογίσαμε παραμέτρους AIM για τρία BCPs. Αρχικά για εκείνο που βρέθηκε μεταξύ $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}$ και H_2 , ένα δεύτερο που βρέθηκε μεταξύ του μεταλλικού κέντρου χαλκού και το φαινύλιο και ένα τρίτο που βρέθηκε για τον δεσμό H-H στο μόριο H_2 . Αυτά τα BCPs υποδηλώνονται αντίστοιχα ως $\text{BCP}_{(\text{Cu-H}_2)}$, $\text{BCP}_{(\text{C-Cu})}$ και $\text{BCP}_{(\text{H-H})}$ (Σχήμα 2.2.6).



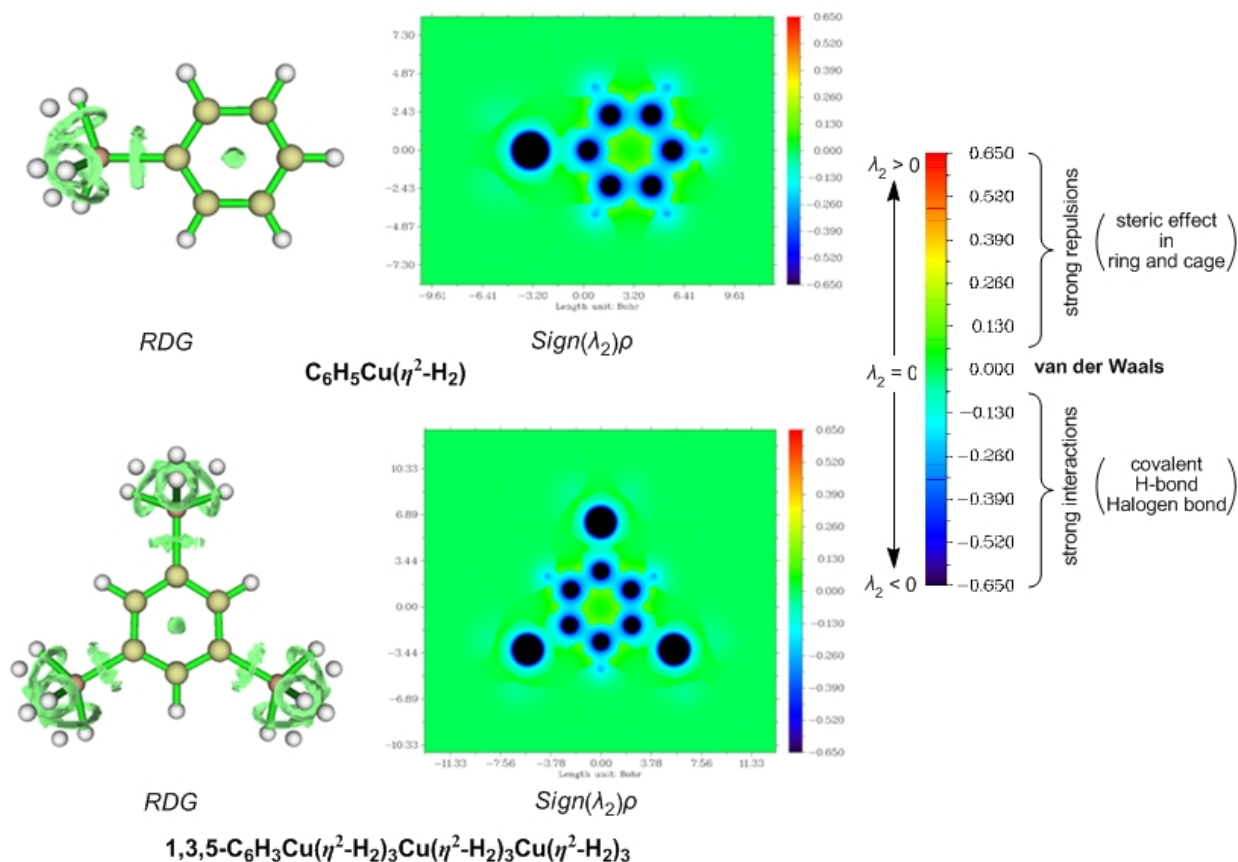
Σχήμα 2.2.6. Κρίσιμα σημεία δεσμού του $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)$, $\text{BCP}_{(\text{Cu-H}_2)}$, $\text{BCP}_{(\text{C-Cu})}$ και $\text{BCP}_{(\text{H-H})}$

Σύμφωνα με τη θεωρία Bader [55, 56], η παρουσία ενός BCP (Bond Critical Point) μεταξύ δύο ατόμων δείχνει σχηματισμό δεσμού. Οι τιμές ορισμένων παραμέτρων στα BCPs χρησιμοποιούνται προκειμένου να αποσαφηνιστεί η φύση του δεσμού που σχηματίζεται μεταξύ δύο ατόμων. Έτσι, εάν η ηλεκτρονιακή πυκνότητα σε BCP μεταξύ δύο ατόμων, ρ_{BCP} είναι μεγάλη ($> 0,2$ a.u.) και η τιμή της Laplacian του, $\nabla^2 \rho_{\text{BCP}}$ είναι μεγάλη και αρνητική, τότε ο δεσμός που σχηματίζεται θεωρείται να είναι ομοιοπολικός. Ωστόσο, όταν είναι παρόντα μέταλλα μετάπτωσης, ο χαρακτήρας διάχυσης της κατανομής της ηλεκτρονιακής πυκνότητας [63] οδηγεί σε θετικές τιμές $\nabla^2 \rho_{\text{BCP}}$ και μικρές τιμές ρ_{BCP} . Ως εκ τούτου, ο Bader πρότεινε [64] ότι πρέπει να δίνεται προσοχή κατά τη χρήση των τιμών των δύο αυτών παραμέτρων για να περιγράψουμε έναν δεσμό όταν μεταβατικά μέταλλα συμμετέχουν στην αλληλεπίδραση. Συνεπώς, ένας αριθμός διαφορετικών παραμέτρων έχουν προταθεί για την περιγραφή της σύνδεσης μεταξύ των δύο ατόμων στο πλαίσιο της θεωρίας AIM. Οι Cremer *et al.* [65] πρότειναν ότι ένας δεσμός μεταξύ δύο ατόμων θα μπορούσε να θεωρηθεί ως ομοιοπολικός εάν η τιμή της συνολικής ενεργειακής πυκνότητας στο αντίστοιχο BCP, H_{BCP} είναι αρνητική. Επιπλέον, οι Espinosa *et al.* [66] με βάση την τιμή του λόγου $|V_{\text{BCP}}|/G_{\text{BCP}}$, όπου V_{BCP} είναι η πιθανή ενεργειακή πυκνότητα σε BCP και G_{BCP} είναι η πυκνότητα κινητικής ενέργειας σε BCP, ταξινομούν τις αλληλεπιδράσεις σύνδεσης σε τρεις κατηγορίες: (i) Καθαρά αλληλεπιδράσεις κλειστής στιβάδας (closed shell), όπως είναι οι ιοντικοί δεσμοί, οι δεσμοί υδρογόνου και οι αλληλεπιδράσεις van der Waals) που χαρακτηρίζεται από $|V_{\text{BCP}}|/G_{\text{BCP}} < 1$ ($\nabla^2 \rho_{\text{BCP}} > 0$ και $H_{\text{BCP}} > 0$), (ii) καθαρά αλληλεπιδράσεις ανοικτής στιβάδας (open-shell), όπως είναι οι ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις που χαρακτηρίζονται από $|V_{\text{BCP}}|/G_{\text{BCP}} > 2$ ($\nabla^2 \rho_{\text{BCP}} < 0$ και $H_{\text{BCP}} < 0$) και (iii) αλληλεπιδράσεις ενδιάμεσων δεσμών με $1 < |V_{\text{BCP}}|/G_{\text{BCP}} < 2$ (i.e. $\nabla^2 \rho_{\text{BCP}} > 0$ and $H_{\text{BCP}} < 0$). Τέλος, οι Macchi *et al.*, [63] αναφέρουν ότι ένας ομοιοπολικός δεσμός που περιλαμβάνει άτομα μετάλλου μετάπτωσης παρουσιάζει μικρές τιμές $\nabla^2 \rho_{\text{BCP}}$ και ρ_{BCP} , αρνητική συνολική ενεργειακή πυκνότητα, $H_{\text{BCP}} < 0$ και λόγο $G_{\text{BCP}}/\rho_{\text{BCP}}$ μικρότερο από 1.

Αρχικά εξετάστηκαν οι τιμές των παραμέτρων AIM που υπολογίζονται για το $\text{BCP}_{(\text{Cu-H}_2)}$. Οι τιμές της πυκνότητας ηλεκτρονίων, $\rho(\mathbf{r})$ και η Laplacian του, $\nabla^2 \rho_{\text{BCP}}$ διαπιστώνεται ότι είναι 0,088 και 0,318 αντίστοιχα. Κατά συνέπεια, η αλληλεπίδραση $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}\cdots(\eta^2\text{-H}_2)$ δεν μπορεί να θεωρηθεί, όπως αναμένεται, ως καθαρά ομοιοπολική αλληλεπίδραση. Ωστόσο, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, όταν ένα μέταλλο μετάπτωσης είναι παρόν σε μία αλληλεπίδραση, τότε οι τιμές και των δύο αυτών των δύο παραμέτρων θα πρέπει να εξεταστούν με προσοχή [30] και θα πρέπει να εξεταστεί επίσης μια σειρά άλλων παραμέτρων. Ως εκ τούτου, η ενεργειακή πυκνότητα H_{BCP} και ο λόγος $H_{\text{BCP}}/\rho_{\text{BCP}}$ είναι -0,031 και -0,352 αντίστοιχα και δείχνουν ένα μερικώς ομοιοπολικό χαρακτήρα για την αλληλεπίδραση $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}\cdots(\eta^2\text{-H}_2)$. Από την άλλη πλευρά, ο λόγος $|V_{\text{BCP}}|/G_{\text{BCP}}$ είναι 1,279 δηλαδή είναι μεταξύ 1 και 2 και ως εκ τούτου η αλληλεπίδραση $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}\cdots(\eta^2\text{-H}_2)$ αναμένεται να παρουσιάσει ένα χαρακτήρα μεταξύ ομοιοπολικού και ιοντικού [33]. Τέλος, ο δείκτης $G_{\text{BCP}}/\rho_{\text{BCP}}$ είναι 1,247 δηλαδή μεγαλύτερος από 1, δείχνοντας μια αλληλεπίδραση closed-shell (δυνάμεις διασποράς) μεταξύ του μεταλλικού κέντρου χαλκού και του μορίου H_2 . Συνολικά, με βάση τις τιμές των παραμέτρων AIM στο $\text{BCP}_{(\text{Cu-H}_2)}$ θα μπορούσαμε να συμπεράνουμε ότι η αλληλεπίδραση $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}\cdots(\eta^2\text{-H}_2)$ παρουσιάζει ένα μικτό ομοιοπολικό-ιοντικό χαρακτήρα που περιλαμβάνει επίσης ένα στοιχείο που προκύπτει από διαμοριακές δυνάμεις διασποράς.

Η συναρμογή ενός δευτέρου μορίου H_2 οδηγεί σε μείωση του $\rho(\mathbf{r})$ και της Laplacian του, $\nabla^2 \rho_{\text{BCP}}$, τα οποία βρίσκονται να είναι 0,076 και 0,250 αντίστοιχα. Το ίδιο ισχύει και για την H_{BCP} και για τον λόγο $H_{\text{BCP}}/\rho_{\text{BCP}}$ που βρέθηκαν να είναι -0,024 και -0,316 αντίστοιχα. Ο λόγος $|V_{\text{BCP}}|/G_{\text{BCP}}$ είναι αμετάβλητα ίσος με 1,279 ενώ ο λόγος $G_{\text{BCP}}/\rho_{\text{BCP}}$ είναι 1,132 ο οποίος εξακολουθεί να είναι υψηλότερος από 1. Έτσι, η αλληλεπίδραση $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}\cdots(\eta^2\text{-H}_2)$ στο σύμπλοκο $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)_2$ διατηρεί ποιοτικώς τον ίδιο χαρακτήρα όπως στο $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)$. Με την συναρμογή ενός τρίτου μορίου H_2 έχουμε περαιτέρω μείωση των παραμέτρων AIM στο $\text{BCP}_{(\text{Cu-H}_2)}$, δηλαδή $\rho(\mathbf{r}) = 0,064$, $\nabla^2 \rho_{\text{BCP}} = 0,209$, $H_{\text{BCP}} = -0,017$, ο λόγος $H_{\text{BCP}}/\rho_{\text{BCP}}$ ίσος με -0,266, ο λόγος $|V_{\text{BCP}}|/G_{\text{BCP}}$ ίσος με 1,243 και ο λόγος $G_{\text{BCP}}/\rho_{\text{BCP}}$ ίσος με 1,094. Ως εκ τούτου, για μία ακόμη φορά με η συναρμογή ενός μορίου H_2 δεν επηρεάζει σημαντικά τη φύση της αλληλεπίδρασης $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}\cdots(\eta^2\text{-H}_2)$. Λαμβάνοντας

υπόψη ότι οι παράμετροι AIM δείχνουν την εμπλοκή των δυνάμεων διασποράς στην αλληλεπίδραση $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}\cdots(\eta^2\text{-H}_2)$, μελετήθηκε επιπλέον η *RDG* (Reduced Density Gradient) και η συνάρτηση πραγματικού χώρου $\text{Sign}(\lambda_2(\mathbf{r}))\rho(\mathbf{r})$ (Σχήμα 2.2.7).



Σχήμα 2.2.7. Τρισδιάστατες αναπαραστάσεις της *RDG* (isosurface = 0,650) μαζί με τις αντίστοιχες δισδιάστατες αναπαραστάσεις της $\text{Sign}(\lambda_2(\mathbf{r}))\rho(\mathbf{r})$ για τα σύμπλοκα $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)$ και $1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)_3\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)_3\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)_3$ όπως υπολογίστηκαν στο επίπεδο θεωρίας PBE0/Def2-QZVPP.

Από το Σχήμα 2.2.7 μπορεί να φανεί ότι τα πράσινα δισκοειδής *RDGs* γύρω από τους δεσμούς $\text{Cu}\cdots(\eta^2\text{-H}_2)$ καταδεικνύουν σαφώς τις αδύναμες συνιστώσες van der Waals αυτών των αλληλεπιδράσεων. Αυτό επιβεβαιώνεται και από τον όρο λ_2 στη συνάρτηση $\text{Sign}(\lambda_2(\mathbf{r}))\rho(\mathbf{r})$, ο οποίος είναι σχεδόν μηδέν στο BCP του δεσμού $\text{Cu}\cdots(\eta^2\text{-H}_2)$. Επιπλέον, οι όροι *RDGs* και λ_2 μας δείχνουν τις μεταλλοφιλικές αλληλεπιδράσεις όποτε αυτές υπάρχουν.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Züttel, A. *Mater. Today* **2003**, 6, 24.
2. Crabtree, G. W.; Dresselhaus, M. S.; Buchanan, M. V. *Phys. Today* **2004**, 57, 39.
3. Coontz, R.; Hanson, B. *Science* **2004**, 305, 957.
4. Lubitz, W.; Tumas, W. *Chem. Rev.* **2007**, 107, 3900.
5. Hector, L. G. Jr; Herbst, J. F. *J. Phys. Condens. Matter*, **2008**, 064229.
6. Giri, S.; Bandaru, S.; Chakraborty, A.; Chattaraj, P. K. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 20602.
7. Demirchi, U. B.; Miele, P. *Energy Environ. Sci.* **2011**, 4, 3334.
8. Pan, S.; Banerjee, S.; Chattaraj, P. K. *J. Mex. Chem. Soc.* **2012**, 56, 229.
9. Giri, S.; Lund, F.; Núñez, A. S.; ChaToro-Labbé, A. *J. Phys. Chem. A* **2013**, 117, 5544.
10. Hirscher, M. *Handbook of Hydrogen Storage: New Materials for Future Energy Storage*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (**2010**).
11. Schlapbach, L.; Züttel, A. *Nature* **2001**, 414, 353.
12. Schlapbach, L. *MRS Bull.* **2002**, 27, 675 and other articles in this special issue.
13. Jones, R. H.; Thomas, G. J. *Materials for the Hydrogen Economy*, CRC press, Boca Raton (**2008**).
14. Züttel, A.; Borgschulte, A.; Schlapbach, L. *Hydrogen as a Future Energy Carrier*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (**2008**).
15. Gupta, R. B. *Hydrogen Fuel : Production, Transport, and Storage*, CRC press, Boca Raton (**2009**).
16. US DOE EERE Fuel cell technologies program. <<http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/>>.
17. Kubas, G. J. *Science* **2006**, 314, 1096.
18. Kubas, G. J. *J. Organomet. Chem.* **2001**, 635, 37.
19. Lee, H.; Huang, B.; Duan, W.; Ihm, J. *Phys. Rev. B* **2010**, 82, 085439 and references therein.

20. Kim, Y.-H.; Zhao, Y.; Williamson, A.; Heben, M. J.; Zhang, S. B. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, 96, 016102.
21. Imamura, H.; Masanari, K.; Kusuhashi, M.; Katsumoto, H.; Sumi, T.; Sakata, Y. *J. Alloys Compd.* **2005**, 386 (1-2), 211.
22. Zaluski, L.; Zaluska, A.; Strom-Olsen, J. O. *J. Alloys Compd.* **1997**, 253, 70.
23. Liang, G.; Huot, J.; Boily, S.; Van Neste, A.; Schulz, R. *J. Alloys Compd.* **1999**, 291 (1-2), 295.
24. Infante, I.; Gagliardi, L.; Wang, X.; Andrews, L. *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113, 2446.
25. Giri, S.; Lund, F.; Núñez, A. S.; Toro-Labbé, A. *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117, 5544.
26. Reich, K. *Compt. Rend.* **1923**, 177, 322.
27. Gilman, H.; Straley, J. M. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1936**, 55, 821.
28. Gilman, H.; Jones, R. G.; Woods, L. A. *J. Org. Chem.* **1952**, 17, 1630.
29. Gilman, H.; Woods, L. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1943**, 65, 435.
30. Bolth, F. A.; Whaley, W. M.; Starkey, E. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1943**, 65, 1456.
31. Bolth, F. A.; Whaley, W. M.; Starkey, E. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, 68, 793.
32. Warf, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 3702.
33. He, X.; Ruhlandt-Senge, K.; Power, P. P.; Bertz, S. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 6963.
34. Krause, E.; Wendt, B. *Ber.* **1923**, 56, 2054.
35. Reich, R.; *C. R. Acad. Sci. Paris* **1923**, 177, 322.
36. Hasizimoto, H.; Nakano, T. *J. Org. Chem.* **1966**, 31, 891.
37. Beverwijk, C. D. M.; van der Kerk, G. J. M.; Leusink, A. J.; Noltes, J. G. *Organometal. Chem Rev.* **1970**, 5, 215.
38. Sun, S.; Xing, X.; Liu, H.; Tang, Z. *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 11742.
39. Liu, X.-J.; Zhang, X.; Han, K.-L.; Xing, X.-P.; Sun, S.-T.; Tang, Z. *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, 3248.

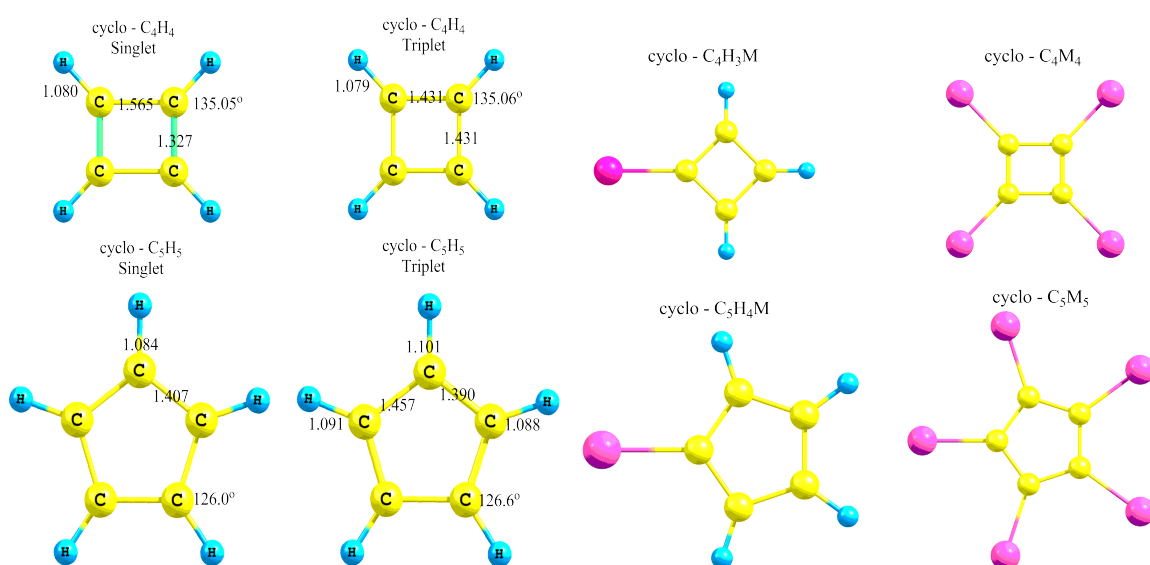
40. Liu, X.-J.; Yang, C.-L.; Zhang, X.; Han, K.-L.; Tang, Z.-C. *J. Comput. Chem.* **2008**, *29*, 1667.
41. Tsipis, A. C. *Organometallics* **2012**, *31*, 7206.
42. Tsipis, A. C.; Gkarpounis, D. N. *J. Mol. Mod.* (2015).
43. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A. Jr; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K.N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. (2010) Gaussian 09, revision D.01. Gaussian, Inc, Wallingford.
44. Ernzerhof, M.; Scuseria, G. E. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 5029.
45. Adamo, C.; Barone, V. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *274*, 242.
46. Adamo, C.; Barone, V. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6160.
47. Adamo, C.; Scuseria, G. E.; Barone, V. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 2889.
48. Adamo, C.; Barone, V. *Theor. Chem. Acc.* **2000**, *105*, 169.
49. Vetere, V.; Adamo, C.; Maldivi, P. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *325*, 99.
50. Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899.
51. Weinhold, F. In *The Encyclopedia of Computational Chemistry*; P.R. Schleyer, Ed.; Wiley: Chichester, U.K., (1998); p 1792.

52. NBO 6.0 Glendening, . E. D.; Badenhoop, J. K.; Reed, A .E.; Carpenter, J. E.; Bohmann, J. A.; Morales, C. M.; Landis, C. R.; Weinhold, F. Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison (**2013**).
53. Ditchfield, R. *Mol. Phys.* **1974**, 27, 789.
54. Gauss, J. *J. Chem. Phys.* **1993**, 99, 3629.
55. Bader, R. F. W. *Atoms in Molecules - A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, (**1990**).
56. Bader, R. F. W. *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 7314.
57. Lu, T.; Chen, F. *J. Comp. Chem.* **2012**, 33, 580.
58. Lu, T.; Chen, F. *J. Mol. Graph. Model.* **2012**, 38, 314.
59. Yu. Zubarev, D.; Boldyrev, A. I. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, 10, 5207.
60. Shevlin, S. A.; Guo, Z. X. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 211.
61. Yang, J.; Sudik, A.; Wolverton, C.; Siegel, D. J. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 656.
62. Kubas, G. J. *Chem. Rev.* **2007**, 107, 4152.
63. Macchi, P.; Sironi, A. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 238-239, 383.
64. Cortés-Guzmán, F.; Bader, R. F. W. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 633.
65. Cremer, D.; Kraka, E. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 627.
66. Espinosa, E.; Alkorta, I.; Elguero, J.; Molins, E. *J. Chem. Phys.* **2002**, 117, 5529.

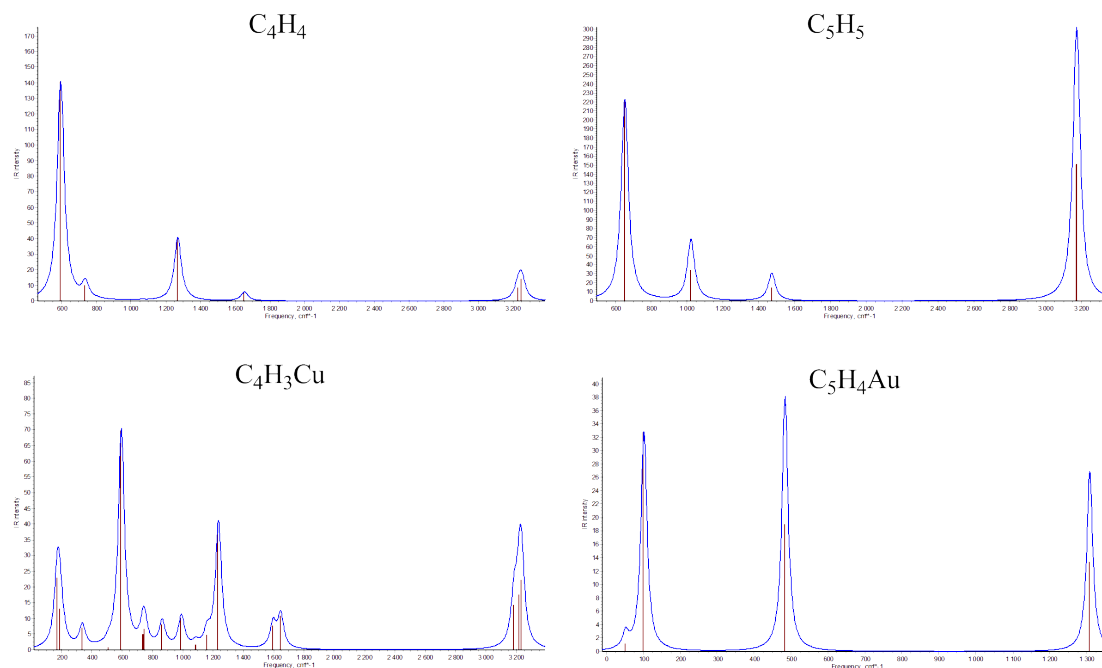
2.3. ΜΕΛΕΤΗ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΤΕΤΡΑΜΕΛΩΝ ΚΑΙ ΠΕΝΤΑΜΕΛΩΝ ΑΝΘΡΑΚΙΚΩΝ ΔΑΚΤΥΛΙΩΝ ΑΠΟ ΜΕΤΑΛΛΑ ΝΟΜΙΣΜΑΤΟΚΟΠΕΙΟΥ ΓΙΑ ΔΥΝΗΤΙΚΗ ΧΡΗΣΗ ΤΟΥΣ ΩΣ ΥΛΙΚΑ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

2.3.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

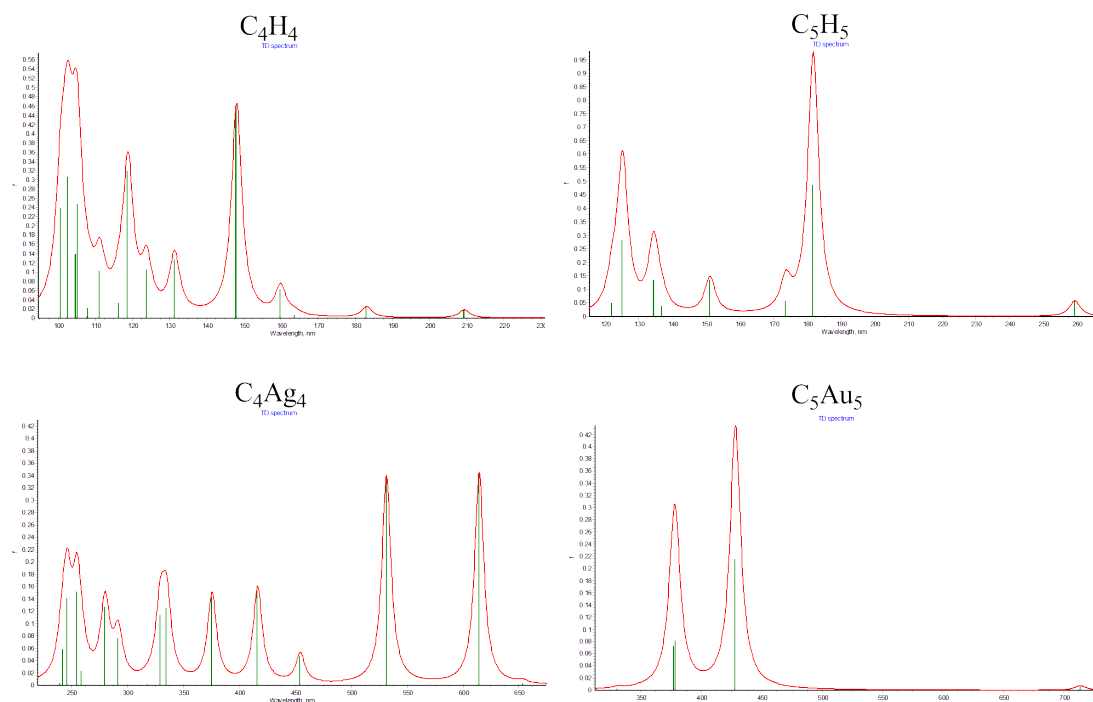
Ως επίλογος της παρούσας διδακτορικής διατριβής, θεωρήθηκε καλό να ξεκινήσει μια μελέτη η οποία θα μπορούσε να αποτελέσει θεμέλιο για περαιτέρω έρευνα σχετικά με την ικανότητα χρήσης διαφόρων συστημάτων για χρήση τους ως υλικά αποθήκευσης υδρογόνου. Έτσι, έλαβε χώρα μια πρώτη θεωρητική εκτίμηση της σταθερότητας των αντίστοιχων τετραμελών και πενταμελών ανθρακικών δακτυλίων υποκατεστημένων από μέταλλα νομισματοκοπείου. Για τον λόγο αυτό, έγινε μια νέα σειρά υπολογισμών για την εύρεση των δομικών και φασματοσκοπικών χαρακτηριστικών των νέων συστημάτων στο ίδιο επίπεδο θεωρίας PBE0/Def2-QZVPP, τα αποτελέσματα των οποίων φαίνονται στα παρακάτω σχήματα.



Σχήμα 2.3.1.: Γεωμετρικές δομές των τετραμελών και πενταμελών ανθρακικών δακτυλίων υποκατεστημένων και μη από μέταλλα νομισματοκοπείου υπολογισμένες στο επίπεδο θεωρίας PBE0/Def2-QZVPP.



Σχήμα 2.3.2.: Προσομοιώσεις φασμάτων IR με των τετραμελών και πενταμελών ανθρακικών δακτυλίων υποκατεστημένων και μη από μέταλλα νομισματοκοπείου όπως υπολογίστηκαν στο επίπεδο θεωρίας PBE0/Def2-QZVPP. στην αέρια κατάσταση



Σχήμα 2.3.3.: Προσομοιώσεις φασμάτων απορρόφησης με τη μέθοδο TDDFT των των τετραμελών και πενταμελών ανθρακικών δακτυλίων υποκατεστημένων και μη από μέταλλα νομισματοκοπείου

όπως υπολογίστηκαν στο επίπεδο θεωρίας CAM-B3LYP / Def2-QZVPP TDDFT στην αέρια κατάσταση

Με βάση τα αποτελέσματα που λήφθηκαν, τόσο τα παραπάνω συστήματα, όσο και τα επιμέρους κατά περίπτωση ισομερή, δείχνουν ανάλογη συμπεριφορά με τα εξαμελή συστήματα που αποτέλεσαν το αντικείμενο μελέτης της παρούσας διδακτορικής διατριβής.

3. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Σχετικά με το πρώτο μέρος της διδακτορική διατριβής, μελετήθηκαν οι ενώσεις της μορφής $C_6H_{6-n}M_n$ ($M = Cu, Ag, Au, n = 1 - 6$) με χρήση υπολογιστικών μεθόδων ηλεκτρονικής δομής. Τα πιο σημαντικά συμπεράσματα στα οποία προκύπτουν παραθέτονται παρακάτω:

1. Οι δομικές, ενεργειακές, δεσμικές, μαγνητοτροπικές και φασματοσκοπικές ιδιότητες των υποκατεστήμενων βενζολικών δακτυλίων από μέταλλα νομισματοκοπείου υπολογίστηκαν στο επίπεδο θεωρίας PBE0 / Def2-QZVPP και τελικά μπόρεσαν να συγκριθούν με τις αντίστοιχες ιδιότητες του μη-υποκατεστημένου αρωματικού βενζολίου.
2. Οι υποκατεστημένοι βενζολικοί δακτύλιοι από μέταλλα νομισματοκοπείου προβλέπεται να είναι σταθερά αρωματικά μόρια με δυνατότητα σύνθεσης, καθώς παρουσιάζουν ενδιαφέρουσες ιδιότητες με δυνητικά τεχνολογικό ενδιαφέρον. Ωστόσο, περαιτέρω έρευνες για το σχεδιασμό πιθανών μηχανισμών αντίδρασης για τη σύνθεση και την απομόνωση τους βρίσκονται σε εξέλιξη.
3. Το είδος δεσμού των υποκατεστήμενων βενζολικών δακτυλίων από μέταλλα νομισματοκοπείου και των συμπλεγμάτων τους με υδρογόνο έχει αναλυθεί διεξοδικά με τη βοήθεια ενός πλήθους μεθόδων υπολογισμού ηλεκτρονικής δομής (NBO, AIM, ELF, RDG και $Sign(\lambda_2(\mathbf{r}))\rho(\mathbf{r})$ συναρτήσεων). Οι ενεργειακές, ηλεκτρονικές και δεσμικές παράμετροι των ενώσεων τις μορφής $C_6H_{6-n}M_n$ ($M = Cu, Ag, Au, Li, Na, K$) που προέρχονται από τους υπολογισμούς ανάλυσης NBO στο επίπεδο θεωρίας PBE0 / Def2-QZVPP αποκαλύπτουν ότι ο δεσμός C-M είναι ισχυρότερος για τα μέταλλα νομισματοκοπείου από τους υποκαταστάτες αλκαλιμετάλλου με σχέση τόσο με την ετερολυτική όσο την ομολυτική διάσπαση δεσμού. Η φύση των δεσμών C-M στις ενώσεις C_6H_5M ($M = Cu, Ag$ or Au) βρίσκεται ανάμεσα στα δύο άκρα, δηλαδή όπως στο βενζόλιο, όπου ο δεσμός C-H είναι ουσιαστικά ένας «καθαρός» ομοιοπολικός δεσμός και όπως του δεσμού C-M στις ενώσεις της μορφής C_6H_5M ($M = Li, Na$ or K) όπου πρόκειται ουσιαστικά για "καθαρά" ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση.
4. Η διατροπικότητα (αρωματικότητα) των υποκατεστήμενων βενζολικών δακτυλίων από μέταλλα νομισματοκοπείου βρέθηκε να είναι χαμηλότερη από την διατροπικότητα του βενζολίου πιθανότατα λόγω της παραμόρφωσης της απεντοπισμένης πυκνότητας ηλεκτρονίων που

προκαλείται από τους μεταλλικούς υποκαταστάτες νομισματοκοπείου. Η αρωματικότητα των ενώσεων της μορφής $C_6H_{6-n}M_n$ ($M = Cu, Ag, Au, n = 1 - 6$), όπως αυτή εκφράζεται από τον δείκτη αρωματικότητας $NICS_{zz}(1)$ μειώνεται ελαφρώς κατά μήκος της σειράς των χακλό-, άργυρο- και χρυσό – υποκατεστημένων βενζολικών δακτυλίων. Σε αντίθεση με το αρωματικό βενζόλιο, οι ενώσεις $C_6H_{6-n}M_n$ ($M = Cu, Ag, Au, n = 1 - 6$), προβλέπονται να είναι αρωματικές ακόμη και στην τριπλή διεγερμένη κατάσταση. Αυτό θα μπορούσε να οφείλεται στο γεγονός ότι η πυκνότητα σπιν εντοπίζεται κατά κύριο λόγο στους μέταλλο υποκαταστάτες νομισματοκοπείου ή στους τετραμελείς δακτυλίους που σχηματίζονται μέσω μεταλλοφιλικών αλληλεπιδράσεων και συνεπώς η μετεγκατάσταση π-ηλεκτρονίων στον καρβοκυκλικό δακτύλιο παραμένει σχεδόν αμετάβλητη στις περιπτώσεις της τριπλής διεγερμένης κατάστασης. Στις περισσότερες περιπτώσεις, στην τριπλή διεγερμένη κατάσταση εμφανίζεται υψηλότερος αρωματικός χαρακτήρας σε σχέση με την βασική κατάσταση, κάτι το οποίο οφείλεται στη συμβολή των τετραμελών δακτυλίων. Εξαιρετική γραμμική συσχέτιση μεταξύ των τιμών $NICS_{zz}(1)$ και του συνολικού αρνητικού φυσικού φορτίου που αποκτήθηκε από τον καρβοκυκλικό δακτύλιο, καθώς και μεταξύ των τιμών $NICS_{zz}(1)$ και του μήκος κύματος, λ των $HOMO \rightarrow LUMO$ μεταβάσεων στα φάσματα απορρόφησης των υποκατεστημένων βενζολικών δακτυλίων από μέταλλα νομισματοκοπείου.

5. Η μετάλλωση του βενζολίου από μέταλλα νομισματοκοπείου παρουσιάζει σημαντικές μεταβολές στα φάσματα απορρόφησης οδηγώντας σε επιπλέον ζώνες απορρόφησης που απορροφούν κοντά ή στην ορατή περιοχή του φάσματος και αποδίδονται σε metal centered (CM) ηλεκτρονικές μεταβάσεις. Τα φάσματα εκπομπής των υποκατεστημένων βενζολικών δακτυλίων από μέταλλα νομισματοκοπείου χαρακτηρίζονται από υψηλές τιμές $\Delta E_{(S_0-T_1)}$ κυρίως για τα δι-υποκατεστημένα m- και p-ισομερή, με την υψηλότερη τιμή $\Delta E_{(S_0-T_1)}$ του m- $C_6H_4Au_2$ στα 67 kcal / mol. Η τιμή αυτή είναι υψηλότερη από την τιμή $\Delta E_{(S_0-T_1)}$ από το πιο κοινό OLED dopant, (*fac*-tris(2-phenylpyridine)iridium, $Ir(ppy)_3$), το οποίο έχει βρεθεί πειραματικά να είναι ίση με 56.2 kcal / mol (2,44 eV).

Στη συνέχεια, ολοκληρώνοντας την μελέτη μέσω DFT υπολογισμών της ικανότητας αποθήκευσης υδρογόνου των ενώσεων C_6H_5Cu και 1,3,5- $Cu_3C_6H_3$ διαπιστώθηκε ότι αυτές οι

ενώσεις πληρούν τις απαιτήσεις-στόχους κατά το US DOE για χαμηλού κόστους υλικά αποθήκευσης υδρογόνου. Μια εμπεριστατωμένη ανάλυση της αλληλεπιδράσης $\text{Cu}\cdots(\eta^2\text{-H}_2)$ με τη βοήθεια ενός πλήθους μεθόδων υπολογισμού ηλεκτρονικής δομής (NBO, AIM, ELF, RDG και της συνάρτησης $\text{Sign}(\lambda_2(\mathbf{r}))\rho(\mathbf{r})$) έδειξαν ότι η αλληλεπιδράση $\text{Cu}\cdots(\eta^2\text{-H}_2)$ παρουσιάζει μικτό ομοιοπολικού-ιοντικό χαρακτήρα που συνοδεύεται από ασθενείς διαμοριακές αλληλεπιδράσεις διασποράς.

Τέλος, είναι ξεκάθαρο ότι οι ενώσεις που αποτελούνται από έναν τετραμελή ή έναν πενταμελή δακτύλιο, εμφανίζουν παρόμοια συμπεριφορά σε σχέση με του αντίστοιχους εξαμελής βενζολικούς δακτυλίους κατά την υποκατάσταση τους από μέταλλα νομισματοκοπείου, τόσο δομικά όσο και φασματοσκοπικά. Αξίζει λοιπόν το τρίτο και τελευταίο μέρος αυτής της διατριβής να αποτελέσει την αρχή μιας νέας μελέτης με στόχο την διερεύνηση της καταλληλότητας των ενώσεων αυτών ως υλικά αποθήκευσης υδρογόνου.

4. ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ

Sequential metalation of benzene: electronic, bonding, magnetotropic and spectroscopic properties of coinage metalated benzenes studied by DFT

Athanassios C. Tsipis¹ · Dimitrios N. Gkarkounis¹

Received: 1 February 2015 / Accepted: 23 March 2015
© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2015

Abstract A series of coinage metalated benzenes formulated as $C_6H_{6-n}M_n$ ($M=Cu, Ag, Au, n=1-5$) were investigated by means of density functional theory (DFT) calculations. The structural, energetic, magnetotropic and spectroscopic properties of the coinage metalated benzenes were analyzed thoroughly and compared to the respective properties of the archetype aromatic benzene molecule. In contrast to the latter, the $C_6H_{6-n}M_n$ ($M=Cu, Ag, Au, n=1-5$) molecules are predicted to be aromatic even in their excited triplet state. Excellent linear correlations between (i) the zz component of the nucleus independent chemical shift [NICS_{zz}(1)] values and the total negative natural charge acquired by the carbocyclic ring, and (ii) the NICS_{zz}(1) vs wavelength (λ) of the HOMO→LUMO transitions in the absorption spectra of the coinage metalated benzenes were established. The emission spectra of the coinage metalated benzenes were characterized by high $\Delta E_{(S_0-T_1)}$ values, particularly for the di-substituted — and *p*-isomers, with the highest $\Delta E_{(S_0-T_1)}$ value of 67 kcal mol⁻¹ calculated for the *m*- $M_6H_4Au_2$ species. The bonding pattern of the coinage metalated benzenes was analyzed thoroughly by means of a multitude of electronic structure calculation methods [natural bond orbital (NBO), atoms-in-molecules (AIM), electron localization function (ELF), reduced density gradient (RDG) and $Sign(\lambda_2(r))\rho(r)$ functions]. Our findings indicate whole classes of new coinage metalated benzenes (mono-, di-, tri-,

four- and five-substituted) opening a new chemistry for the coinage metalated benzenes, indicating that their chemistry will be worthwhile studying both experimentally and theoretically in the future.

Keywords Coinage metalated benzenes · Magnetotropy · DFT · Cuprated benzenes · Argentated benzenes · Aurated benzenes

Introduction

Metalation of organic compounds is a very common route for the synthesis of a variety of organometallic compounds. The metalation process corresponds to a substitution reaction in which an acidic hydrogen atom of an organic molecule is replaced by a metal atom to yield an organometallic compound [1]. The most powerful method of metalation is based on the hydrogen-metal exchange process. Hydrogen-metal exchange metalation is very useful in, for example, studying the relative acidities of extremely weak acidic hydrocarbons, and in the deprotonation and subsequent functionalization of various arenes, such as the archetype benzene molecule.

Among the metalation processes studied so far, lithiation, which yields very reactive organolithium reagents with applications in synthetic organic chemistry, is perhaps the most widely studied [1–4]. Of immense importance is the lithiation of arenes by means of the so-called directed ortho metalation (DoM) method [2]. Since the pioneering work of Gilman [5], several methodologies have been developed to synthesize aryllithium compounds [6–14], namely halogen–lithium exchange [11, 15], directed lithiation [16–21] and direct deprotonation processes [17, 21–23]. It should be noted that the lithiation of unsubstituted arenes is normally a very slow process. Density functional theory (DFT) electronic structure

Electronic supplementary material The online version of this article (doi:10.1007/s00894-015-2661-x) contains supplementary material, which is available to authorized users.

✉ Athanassios C. Tsipis
attsipis@uoi.gr

¹ Department of Chemistry, Tsipis Laboratory of Inorganic and General Chemistry, University of Ioannina, Ioannina 45110, Greece

calculations revealed that it is less endothermic to remove a proton from phenyllithium than from benzene [24]. The best way to sequentially replace all H atoms in the benzene molecule by lithium is the ortho lithiation method, which, in contrast to the meta lithiation, takes advantage of the favorable ion triplet electrostatic stabilization of the carbanion centers [25]. DFT calculations suggest that disproportionation of phenyllithium to hexalithiobenzene is exothermic for every step, and that the formation of this compound could possibly proceed by sequential proton removal followed by Li^+ cation capture [25]. Nevertheless, Baran et al. [26] reported conversion of hexachlorobenzene to hexalithiobenzene in over 60 % yield. Simultaneous replacement of all H atoms of the benzene molecule by six lithium atoms could also be achieved using hexachlorobenzene and *t*-BuLi as starting materials [27].

Metalation with other alkali metals, e.g., sodium or potassium, is also known; for example, the reaction of benzene with ethylsodium $\text{C}_2\text{H}_5\text{Na}$ yields ethane C_2H_6 and phenylsodium $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}$. Other metals have also been used, e.g., Mg in phenylmagnesium bromide [28], while mercuriation of the cyclopentadienyl ring has been the subject of several studies [29–32].

Group 11 coinage metals (Cu, Ag and Au) are also known to metalate benzene. Phenylcopper $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}$ is the first organocopper compound and its synthesis was reported by Reich in 1923 as an impure product obtained in 60 % yield from phenylmagnesium bromide and cuprous iodide in ether [33]. Since then, several other methods for the synthesis of $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}$ have been reported [34–39]. Using ^{13}C NMR spectroscopy, Bertz et al. [40] have shown that $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}$ is an equilibrium mixture of ‘tetramer’ and ‘trimer’ in dimethylsulfoxide (DMSO) solution. The presence of phenylcopper in the gas phase obtained by laser desorption/ionization from bis(dibenzoylmethane)copper(II) has also been confirmed using tandem mass spectrometry (MS/MS) [41]. Phenylcopper and its clusters are used widely as reagents in organic synthesis [42]. Since 1923, several unsuccessful attempts were made to synthesize and isolate phenylsilver $\text{C}_6\text{H}_5\text{Ag}$ [43–46] until Beverwijk et al. [47] synthesized, isolated and characterized phenylsilver as one of the most stable unfluorinated σ -bonded organosilver compounds known at that time. Finally, phenylgold $\text{C}_6\text{H}_5\text{Au}$ has also been synthesized and, along with its silver counterpart $\text{C}_6\text{H}_5\text{Ag}$, as well as their anions $[\text{AuC}_6\text{H}_5]^-$ and $[\text{AgC}_6\text{H}_5]^-$, has been studied by Tang et al. [48] using photoelectron spectroscopy (PES) and DFT calculations. In subsequent work employing the same techniques and methods, Tang et al. [49] studied the structure and formation mechanism of $[\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}_m]^-$ ($m=1-3$). The structure and mechanism of formation of the silver and gold counterparts, namely $[\text{C}_6\text{H}_5\text{M}_m]^-$ ($\text{M}=\text{Ag}$ or Au , $m=1-3$), have also been studied in detail using DFT calculations at the B3LYP//6-311G(d,p)/Lan12dz level of theory [50].

Metalated benzenes, and particularly the lithiated benzenes, aside from being very powerful reagents in organic synthesis, are of particular interest in fundamental research and quite a lot of theoretical work has been devoted to the determination of their structures, relative stabilities of their isomers, as well as their various other intriguing properties. Ab initio quantum chemical calculations on hexalithiobenzene [51] showed that the lowest energy structure corresponds to a benzene-like inner hexagon of carbon atoms surrounded by six Li atoms in bridging positions. The structures and relative energies of the isomers of the dilithio-, trilitio-, tetralithio-, pentalithio- and hexalithiobenzenes were also investigated by DFT calculations [24, 52]. Based on the results, it was concluded that the sequential substitution processes of hydrogen with lithium in phenyllithium, using phenyllithium as the lithium source, are exothermic. The deprotonation energies of all possible lithiobenzenes $\text{C}_6\text{Li}_n\text{H}_{6-n}$, $n=0-5$ were found within the range 365.0 to 397.2 kcal mol $^{-1}$ at the B3LYP/6-311+G(d,p) level, with most of them being less than the deprotonation free energy of benzene estimated to be 391.8 kcal mol $^{-1}$ at the same level of theory [25]. In a very recent theoretical study, Merino et al. [53] re-examined the potential energy surface of C_6Li_6 by employing Born-Oppenheimer molecular dynamics (BOMD) calculations and found a new non-symmetric global minimum, which they described as three C_2^{2-} fragments strongly aggregated through lithium bridges.

Metalated benzenes are expected to possess intriguing properties with important applications. Accordingly, lithiation of the benzene molecule leads to an enormous increase in the second hyperpolarizability [54]. Thus, for hexalithiobenzene, the second hyperpolarizability term responsible for the third harmonic generation has been estimated to be of the order of $10^7 e^4 \alpha_0^4 E_h^{-3}$. Furthermore, the possibility of using the star-like hexalithiobenzene as a hydrogen storage material was investigated by DFT and ab initio molecular dynamics (MD) calculations [55], which predicted that hexalithiobenzene would be a good candidate to serve as a hydrogen-storage material that can efficiently absorb hydrogen in its molecular form at low temperature and desorb it at room temperature.

Continuing our interest in the study of coinage metalated benzenes [56], we set out to explore, employing DFT electronic structure calculation methods, the electronic, energetic, bonding, magnetotropic and spectroscopic properties of a series of $\text{C}_6\text{H}_{6-n}\text{M}_n$ ($\text{M}=\text{Cu}$, Ag , Au , $n=1-5$) molecules resulting from the sequential replacement of the hydrogen atoms of benzene by coinage metal atoms. Our main objectives were to explore: (1) the bonding mode of $\text{C}_6\text{H}_{6-n}\text{M}_n$ ($\text{M}=\text{Cu}$, Ag , Au , $n=1-5$) molecules using a multitude of “state-of-the-art” theoretical methodologies; (2) the magnetic response properties of $\text{C}_6\text{H}_{6-n}\text{M}_n$ ($\text{M}=\text{Cu}$, Ag , Au , $n=1-5$) molecules for the ground singlet and excited triplet states and to find out how they are perturbed upon metalation; and (3) the

photophysical properties (absorption and emission spectra) of the compounds, investigating their potential application as “hole” blocking materials in LED devices.

Computational details

All calculations were performed using the Gaussian09 program suite [57]. The geometries of all stationary points were fully optimized, without symmetry constraints, employing the 1997 hybrid functional of Perdew, Burke, and Ernzerhof [58–63] as implemented in Gaussian09 [57]. This functional uses 25 % exchange and 75 % correlation weighting and is denoted as PBE0. For the geometry optimizations we used the Def2-QZVPP basis set for all atoms. Hereafter, the method used in DFT calculations is abbreviated as PBE0/Def2-QZVPP. All stationary points were identified as minima (number of imaginary frequencies $N_{\text{imag}}=0$). It is well established that DFT provides a numerical “virtual coordination chemistry lab” able to compute properties that are difficult or even impossible to measure experimentally. Areas of computational chemistry concerning transition metal chemistry have been covered in special issues of *Chemical Reviews* and *Coordination Chemistry Reviews*.

The natural bond orbital (NBO) population analysis was performed using Weinhold's methodology as implemented in the NBO 6.0 software [64–66]. Magnetic shielding tensors were computed with the GIAO (gauge-including atomic orbitals) DFT method [67, 68] as implemented in Gaussian09 [57] employing the PBE0 functional (abbreviated as GIAO-PBE0/Def2-QZVPP method). Nucleus-independent chemical shift (NICS) values were computed at the same level according to the procedure described by Schleyer et al. [69]. The magnetic shielding tensor element was calculated for ghost atoms, Bq, located at the center of the ring and along the z-axis at points of distance increments of 0.1 Å up to a distance of 5.0 Å above the ring plane and −5.0 Å below the ring plane. Negative (diatropic) NICS values indicate aromaticity, while positive (paratropic) values imply antiaromaticity. Absorption and emission spectra were simulated in the gas phase by TD-DFT calculations at the CAM-B3LYP/Def2-QZVPP level, including the lowest 50 singlet–singlet excitations. Topological and energetic properties of $\rho(\mathbf{r})$ at the (3,−1) bond critical points (BCPs) were calculated by means of the Bader's [70, 71] quantum theory of atoms in molecules (QTAIM) methodology. The 2D plots of the electron localization function (ELF) and the real space $\text{Sign}(\lambda_2(\mathbf{r}))\rho(\mathbf{r})$ function with promolecular approximation, as well as the 3-D surfaces of the reduced density gradient (RDG) were obtained using Multiwfn software version 3.2 [72, 73]. The λ_2 term in the $\text{Sign}(\lambda_2(\mathbf{r}))\rho(\mathbf{r})$ function was obtained as the second largest eigenvalue of the averaged electron density Hessian matrix computed through the dynamical trajectory. Adaptive

natural density partitioning (AdNDP) calculations were performed as implemented in Multiwfn 3.2.

Results and discussion

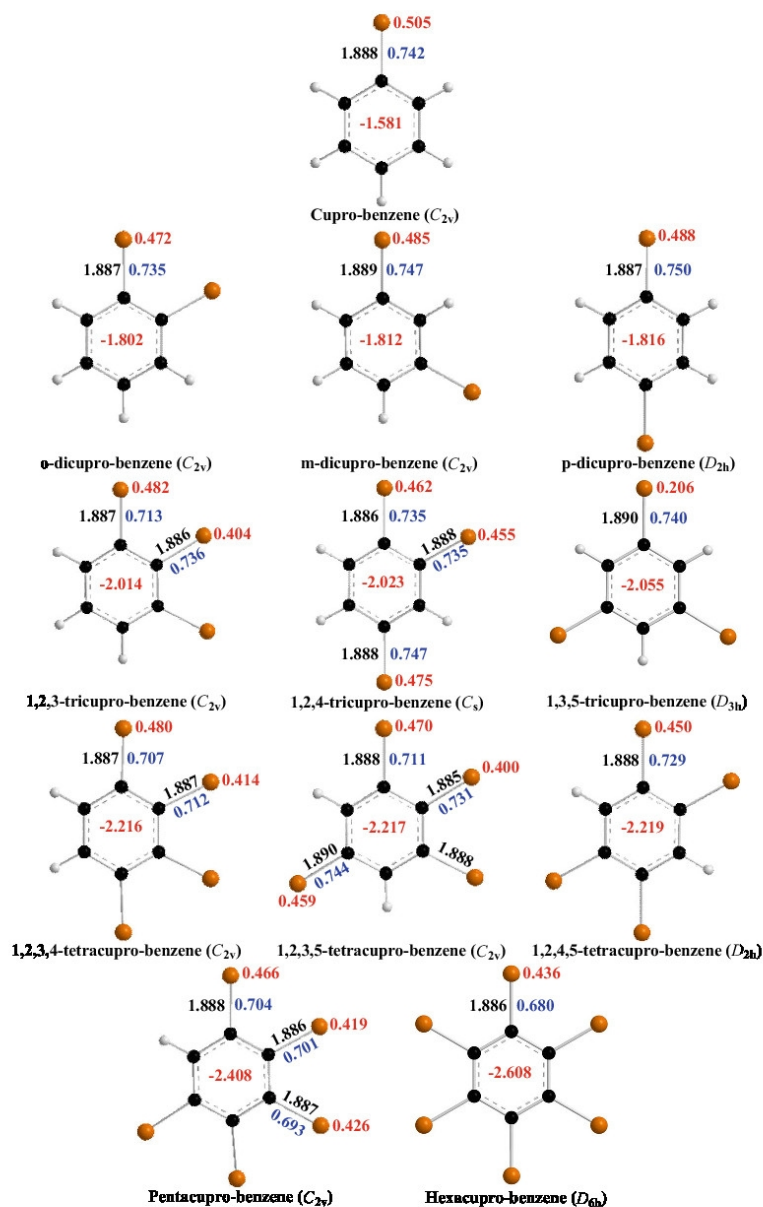
Structural and bonding features of coinage metalated benzenes

The geometries of coinage metalated benzenes $\text{C}_6\text{H}_{6-n}\text{M}_n$ ($\text{M}=\text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}, n=1-5$) optimized at the PBE0/Def2-QZVPP level are depicted schematically in Figs. 1, 2 and 3; these figures also display selected structural and bonding parameters of these coinage metalated benzenes. To gain deeper insight into the bonding features of coinage metalated benzenes, the optimized geometries along with selected structural and bonding parameters for the phenylalkalimetal, $\text{C}_6\text{H}_5\text{M}$ ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}$ or K) species and “free” benzene, calculated at the same level of theory, are given in Fig. 4. Detailed structural parameters of both the coinage metalated benzenes and the phenylalkalimetals are given in the SI (Figs. S1–S5).

All coinage metalated benzenes, $\text{C}_6\text{H}_{6-n}\text{M}_n$ ($\text{M}=\text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}, n=1-5$) keep the planarity of the archetype benzene molecule. The same holds also true for the $\text{C}_6\text{H}_5\text{M}$ ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}$ or K) species. The estimated average values of the carbon–metal bond lengths, $R_{\text{c}}(\text{C}-\text{M})$ are 1.888, 2.066 and 1.974 for $\text{M}=\text{Cu}, \text{Ag}$ or Au , respectively. It is worth noting that the calculated C–M bond lengths of the $\text{C}_6\text{H}_{6-n}\text{M}_n$ ($\text{M}=\text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}, n=1-5$) species do not vary significantly along the series. In other words, the $R_{\text{c}}(\text{C}-\text{M})$ bond lengths are almost invariant either amongst the various isomers or upon increasing the number of coinage metal substituents. Accordingly, the $R_{\text{c}}(\text{C}-\text{Cu})$, $R_{\text{c}}(\text{C}-\text{Ag})$ and $R_{\text{c}}(\text{C}-\text{Au})$ bond lengths fall within the ranges 1.886–1.889 Å, 2.062–2.069 Å and 1.973–1.976 Å, respectively.

Upon metalation, the six-membered carbocyclic rings undergo only marginal changes, retaining their integrity and planarity, but the C–C bond equality no longer exists [the $R_{\text{c}}(\text{C}-\text{C})$ bond lengths in the $\text{C}_6\text{H}_{6-n}\text{M}_n$ species vary from 1.388 up to 1.402 Å]. It should be noted that the $R_{\text{c}}(\text{C}-\text{C})$ bond lengths in the alkali-metalated benzenes, $\text{C}_6\text{H}_5\text{M}$ ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}$ or K) fell within almost the same range (1.387–1.406 Å). Generally, the metalation of benzene causes shrinkage to some of the C–C bonds, while the rest are elongated marginally with respect to the $R_{\text{c}}(\text{C}-\text{C})$ bond lengths of “free” benzene [$R_{\text{c}}(\text{C}-\text{C})=1.397$ Å]. Nonetheless, the most-affected C–C bonds are those adjacent to the C–M bonds, while the least affected are those distant from the C–M bonds. In all cases, the two 1–2 and 1–6 C–C bonds are elongated with respect to those found in benzene. The same holds true for the 2–3 and 5–6 C–C bonds, though to a much lesser extent. Finally, the 3–4 and 4–5 C–C bonds, being most distant from the C–M bonds, are shortened marginally in the $\text{C}_6\text{H}_{6-n}\text{M}_n$ ($\text{M}=\text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}, n=1-5$)

Fig. 1 Equilibrium structures (bond lengths in Angstroms), natural atomic charges (red) and Wiberg bond orders (WBOs; blue) of $C_6H_{6-n}Cu_n$ ($n=1-6$) molecules calculated at the PBE0/Def2-QZVPP level

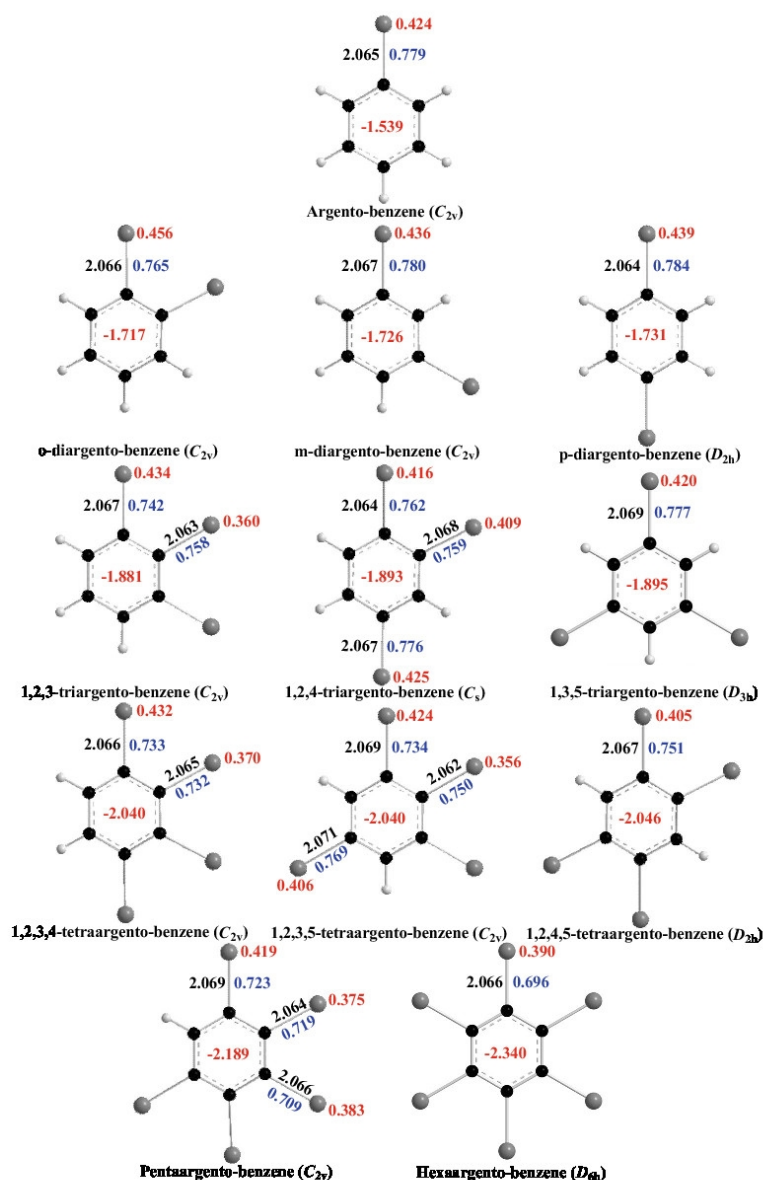


molecules, while in the alkali-metalated C_6H_5M ($M=Li$, Na or K) benzenes remain unaffected.

These structural changes introduce an in-plane polarization of the electron density in the six-membered carbocyclic ring

with a subsequent onset of a dipole moment directed from the metal to the p-carbon atom. This polarization also affects the $C-C-C$ bond angles, which are found in the range of $117.5-121.3^\circ$ differing from the ideal value of 120° found for the

Fig. 2 Equilibrium structures (bond lengths in Angstroms), natural atomic charges (red) and WBOs (blue) of $C_6H_6-nAg_n$ ($n=1-6$) molecules calculated at the PBE0/Def2-QZVPP level

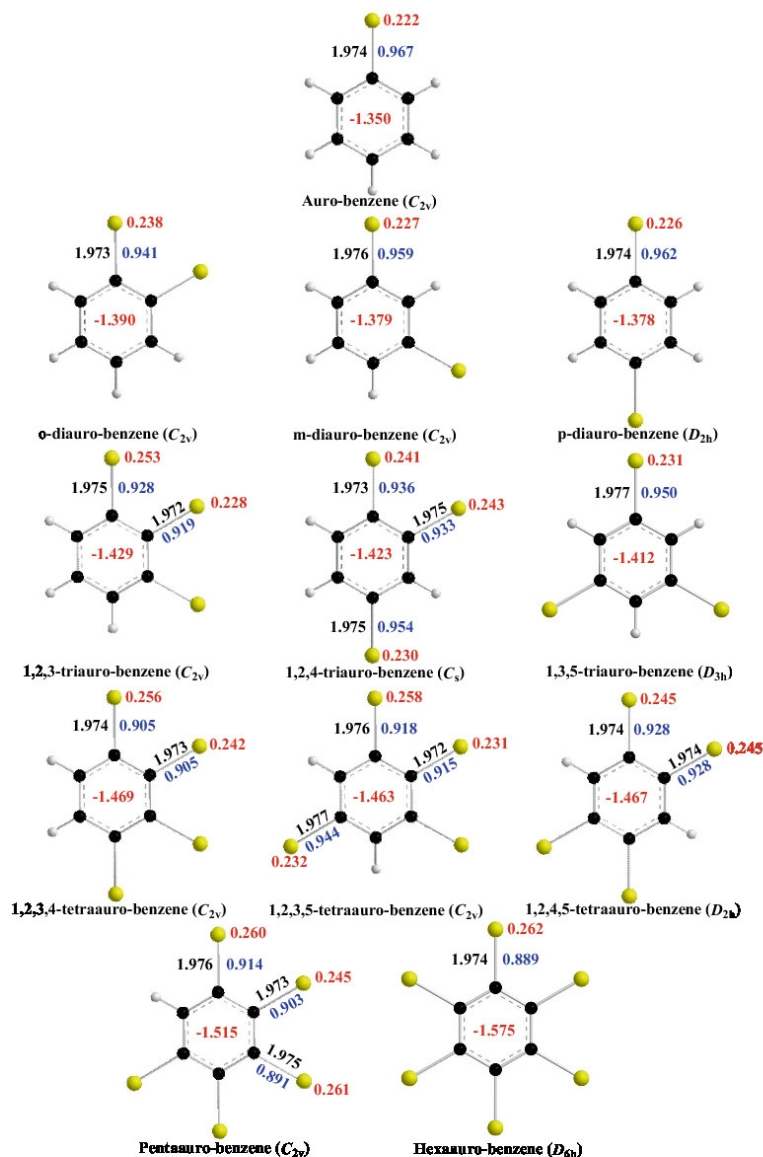


C_6H_6 (D_{6h}) molecule. In addition, a very small deviation from the value of 120° was observed for both the $\angle C-C-M$ and $\angle C-C-H$ bond angles. The dipole moments were found to be higher for the alkali-metalated than the coinage-metalated benzenes. The bond dissociation energies, D_0 , dipole

moments μ , and natural electron configurations (*nec*) of selected C_6H_5M species calculated at the PBE0/Def2-QZVPP level are compiled in Table 1.

Inspection of Table 1 reveals that the dipole moment increases from zero in benzene up to 9.4 D in C_6H_5K , following

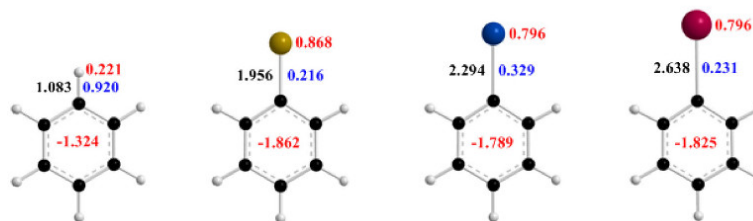
Fig. 3 Equilibrium structures (bond lengths in Angstroms), natural atomic charges (red) and WBOs (blue) of $C_6H_6-nAu_n$ ($n=1-6$) molecules calculated at the PBE0/Def2-QZVPP level



the trend: $C_6H_6 < C_6H_5Au < C_6H_5Ag < C_6H_5Cu < C_6H_5Li < C_6H_5Na < C_6H_5K$. Consequently, benzene metalation with an alkali metal causes a larger polarization of the phenyl moiety than metalation with a coinage metal, implying that, in the C_6H_5M ($M=Li, Na$ or K) species, the C-M bond exhibits a higher electrostatic character than in the respective species

bearing coinage metals. This is in line with results reported by Bachrach et al. [24], employing DFT calculations at the B3LYP/6-311+G(d,p) level. The calculations revealed that the lowest energy structure of C_6H_5Li corresponds to the most favorable arrangement of an o-dicarbocation bridged singly to a Li^+ cation, thus maximizing the electrostatic interactions,

Fig. 4 Equilibrium structures (bond lengths in Ångströms), natural atomic charges (red) and WBOs (blue) of alkali-metalated benzenes, C_6H_5M ($M=Li, Na$ or K) and the “free” benzene molecule calculated at the PBE0/Def2-QZVPP level



while the highest energy and least favorable arrangement is the structure involving formation of a C–Li σ -bond between the phenyl and Li atom.

Next, we set out to shed light on the nature of the metal–carbon, C–M, bond in coinage-metalated benzenes. To the best of our knowledge, no systematic theoretical study has been carried out so far to delineate the C–M bonding situation even in the long-known C_6H_5Cu and C_6H_5Ag species.

Perusal of the energetic, electronic and bonding parameters of the $C_6H_5M_n$ species derived from NBO analysis calculations at the PBE0/Def2-QZVPP level (see Figs. 1–4, Table 1) reveals that the C–M bond is stronger for the coinage metal than the alkali metal substituents with respect to either the heterolytic or the homolytic bond dissociation process. As expected, both the heterolytic and homolytic bond dissociation energies of the C–H bond in benzene are much higher than the respective C–M bond dissociation energies in the metalated benzenes. Due to higher polarization introduced by alkali metals, the metal and carbon atoms participating in C–M interactions in the C_6H_5M ($M=Li, Na$ or K) molecules have much higher positive and negative natural atomic charges, respectively, as compared to those found for the C_6H_5M ($M=Cu, Ag$ or Au) species (Figs. 1–4). Accordingly, the C–M bond is expected to exhibit less electrostatic character in C_6H_5M ($M=Cu, Ag$ or Au) than in C_6H_5M ($M=Li, Na$ or K) species. The estimated Wiberg bond

orders (WBOs) for the C–M bonds, WBO(C–M) in the C_6H_5M ($M=Li, Na$ or K) species (Fig. 4) were very small, implying the existence of very weak covalent interactions. On the other hand, the estimated WBO(C–M) values for the C_6H_5M ($M=Cu, Ag$ or Au) species (Figs. 1–3) are much higher and closer to 1. This is indicative of the much higher covalent character of the C–M interactions when M is coinage metal rather than an alkali metal. It is important to note that, in C_6H_5Au , the WBO(C–Au) value is slightly higher even than that found for the C–H bond in “free” benzene, demonstrating the well known phenomenon of gold behaving like hydrogen [74–81]. Notwithstanding, the dipole moment of the C_6H_5M species is highly correlated with the estimated WBO(C–M) values; the respective μ versus WBO(C–M) linear relationship ($R^2>0.94$) is given in Fig. 5.

It can be seen that, the higher the dipole moment of the C_6H_5M species, the lower the WBO(C–M) value. In other words, the higher the polarization induced upon metalation of benzene, the lower the covalent character of the C–M bond. Excluding benzene, we observe an excellent linear correlation of the calculated heterolytic dissociation energies $D_0(C-M)$ with the total dipole moment (Fig. 5b). In addition, $D_0(C-M)$ exhibits quite a good linear correlation with WBO(C–M). Both these linear correlations illustrate a polar covalent interaction between the metal and the phenyl ring. Note that the dissociation energies $D_0(C-M)$ (Table 1) for the homolytic dissociation of the C–M bonds give very poor correlations with either the total dipole moment μ or the WBO(C–M) values.

In all coinage metalated benzenes the coinage metal substituents acquire positive natural atomic charge, while the carbon atoms bonded directly to the metals acquire a higher negative natural atomic charge relative to the remaining C atoms of the carbocyclic rings. The carbocyclic rings acquire in total a relatively high negative natural charge ranging from -1.581 to -2.608 , -1.539 to -2.340 and -1.350 to -1.575 e in the cuprated, argentated and aurated benzenes, respectively. Such a charge density distribution, which increases upon increasing metalation, contributes to the electrostatic interactions of the C–M bonding. On the other hand, the large values of the WBO(C–M) are also indicative of the covalent character of the C–M bonds in the C_6H_5M ($M=Cu, Ag$ or Au) species and

Table 1 Bond dissociation energies, D_0 (in kcal mol $^{-1}$) for the heterolytic and homolytic (figures in parentheses) dissociation of the C–M bond, dipole moments, μ (in Debye) and natural electron configurations (*nec*) of the C_6H_5M ($M=Li, Na, K, Cu, Ag, Au, H$) species calculated at the PBE0/Def2-QZVPP level

Species	D_0	μ	<i>nec</i> (M)	<i>nec</i> (C)
C_6H_5Li	–162 (–53)	6.667	$2s^0 102p^{0.01}$	$2s^{1.16} 2p^{3.41}$
C_6H_5Na	–141 (–39)	7.441	$3s^0 203p^{0.01}$	$2s^{1.14} 2p^{3.31}$
C_6H_5K	–119 (–38)	9.413	$4s^0 124p^{0.01}$	$2s^{1.17} 2p^{3.31}$
C_6H_5Cu	–216 (–57)	2.634	$4s^0 633d^{0.86} 4p^{0.01}$	$2s^{1.06} 2p^{3.28}$
C_6H_5Ag	–204 (–47)	2.477	$5s^0 664d^{0.88} 5p^{0.01}$	$2s^{1.05} 2p^{3.23}$
C_6H_5Au	–256 (–64)	0.470	$6s^0 1085d^{0.70} 6p^{0.01}$	$2s^{1.00} 2p^{3.13}$
$C_6H_6^a$	–402 (–107)	0.000	$1s^0 78$	$2s^{0.97} 2p^{3.24}$

^a For the C_6H_6 molecule the numbers refer to the C–H bond

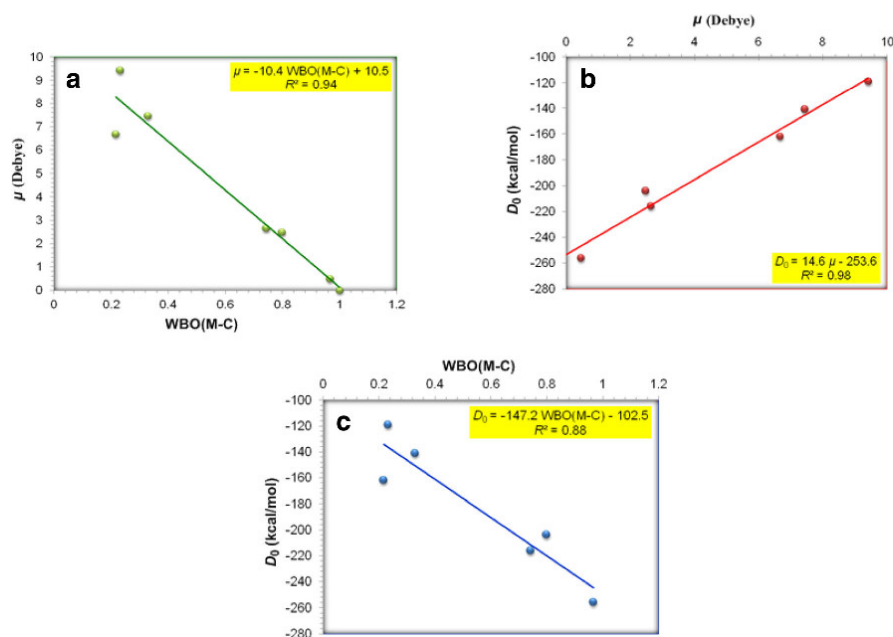


Fig. 5 Linear correlations of **a** μ vs WBO(C-M), **b** D_0 (C-M) vs μ and **c** D_0 (C-M) vs WBO(C-M)

therefore the C–M bonding interactions are governed by an interplay of electrostatic and covalent interactions. These findings point out that the nature of the C–M bonds in the $\text{C}_6\text{H}_5\text{M}$ ($\text{M}=\text{Cu}$, Ag or Au) species lies between the two extremes, i.e., that of benzene, where the C–H bond is practically a “pure” covalent C–H bond, and that of the C–M bond in the $\text{C}_6\text{H}_5\text{M}$ ($\text{M}=\text{Li}$, Na or K) species, which involves practically “pure” electrostatic interactions. In addition, the natural electron configurations, *nec*, illustrate that the metal atoms lose electron density from the $(n-1)d$ atomic orbitals (AOs), which is transferred mainly to *ns* and, to a much lesser extent, to *np* AOs of the coinage metal substituents. The *nec* of the C atoms bound directly to the metal atoms indicate that electron density is transferred from both the *2s* and *2p* AOs, while there is a negligible increase in electron density in the *3s* and *3p* AOs. Thus, the *nec* of the atoms participating in the C–M interactions imply that electron density is transferred from the *2s* and *2p* AOs of the C atom mainly towards the *ns* AOs of the metal atoms.

A number of relevant bonding molecular orbitals (MOs) of the $\text{C}_6\text{H}_{6-n}\text{M}_n$ species demonstrate the strong covalent interactions that characterize C–M bonding. Figure 6 shows the three-dimensional (3D) contour surfaces of relevant bonding MOs supporting the C–M covalent interactions in phenylcopper $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}$ as representative of the set of coinage metalated benzenes.

It can be seen that the covalent C–M interactions arise from an in-phase combination of metal $(n-1)d$ AOs (with the exception of the HOMO, where the metal *ns* AOs also participate in bonding) with the *2p* AOs of carbon. The latter are localized mainly on the ipso-C atom or, in the case of HOMO-9, they could even be delocalized over the entire ring of the phenyl fragment, forming a π -type MO. However, it should be stressed that the bonding MOs accounting for the covalent C–M interactions are polarized mainly either towards the metal or the C atoms of the phenyl moiety. According to MO composition analysis, the C–M bonds arise from extremely polarized covalent interactions. The C–M covalent interaction in the $\text{C}_6\text{H}_{6-n}\text{M}_n$ species is also reflected in the respective σ (C–M) natural bonding orbital (NBO) shown in Scheme 1 for the $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}$ molecule. Analogous bonding NBOs are found in all

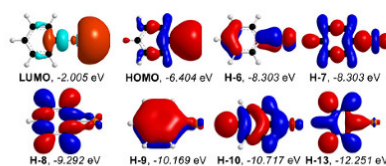
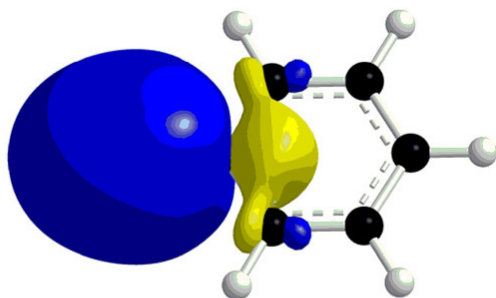


Fig. 6 Three dimensional (3D) contour surfaces of the bonding molecular orbitals (MOs) responsible for the C–M covalent interactions in the $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}$ molecule (numbers in *italics* are the orbital energies, in eV)



Scheme 1 Three-dimensional (3D) plot of the $\sigma(\text{C-M})$ natural bonding orbital (NBO) in the $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}$ molecule

the other $\text{C}_6\text{H}_5\text{M}_n$ species, while no such orbitals exist in the $\text{C}_6\text{H}_5\text{M}$ ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}$ or K) species.

In order to shed more light on the nebulous nature of the C–M bond in the $\text{C}_6\text{H}_5\text{M}$ ($\text{M}=\text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$) species we also employed Bader's [70, 71] QTAIM methodology, performing AIM calculations. Table 2 reports selected topological and energetic properties of $\rho(r)$ calculated at the (3,–1) bond critical point (BCP) of the C–M bond in the $\text{C}_6\text{H}_5\text{M}$ ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cu}, \text{Ag}$ or Au) species and benzene, while the contour line maps of the Laplacian of the electron density, $\nabla^2\rho_{\text{BCP}}$ of representative $\text{C}_6\text{H}_5\text{M}$ species, along with that of the benzene molecule, are depicted schematically in Fig. 7.

According to Bader's [70, 71] theory, the presence of a BCP between two atoms indicates bond formation. The values of certain parameters at BCPs are used to clarify the nature of the bond formed between two atoms. Thus, if the electron density at a BCP, ρ_{BCP} , between two atoms is large (>0.2 a.u.) and the value of its Laplacian, $\nabla^2\rho_{\text{BCP}}$, is large and negative then the bond formed is considered to be covalent. However, when transition metals are present, the diffuse character of the electron distribution [82] leads to positive $\nabla^2\rho_{\text{BCP}}$ values and small ρ_{BCP} values. Hence, Bader suggested [83] that caution should be taken upon using the values of these two parameters to describe the delocalized bonding encountered when transition metals participate in the interaction.

Consequently, a number of different parameters have been proposed in order to describe bonding between two atoms within the framework of the AIM theory. Cremer et al. [84] proposed that a bond between two atoms could be considered as covalent if the value of the total energy density at the respective BCP, H_{BCP} , is negative. In addition, based on the value of the $|V_{\text{BCP}}|/G_{\text{BCP}}$ ratio, where V_{BCP} is the potential energy density at BCP and G_{BCP} is the kinetic energy density at BCP, Espinosa et al. [85] classified the bonding interactions into three categories: (1) Pure closed-shell interactions (e.g., ionic bonds, hydrogen bonds and van der Waals interactions) characterized by $|V_{\text{BCP}}|/G_{\text{BCP}} < 1$ ($\nabla^2\rho_{\text{BCP}} > 0$ and $H_{\text{BCP}} > 0$); (2) pure open-shell (covalent) interactions characterized by $|V_{\text{BCP}}|/G_{\text{BCP}} > 2$ ($\nabla^2\rho_{\text{BCP}} < 0$ and $H_{\text{BCP}} < 0$); and (3) intermediate bonds with $1 < |V_{\text{BCP}}|/G_{\text{BCP}} < 2$ (i.e., $\nabla^2\rho_{\text{BCP}} > 0$ and $H_{\text{BCP}} < 0$). Finally, Macchi et al. [82] outlined that a covalent bond involving transition metal atoms exhibits small $\nabla^2\rho_{\text{BCP}}$ and ρ_{BCP} values, negative total energy density, $H_{\text{BCP}} < 0$ and a $G_{\text{BCP}}/\rho_{\text{BCP}}$ ratio less than 1.

Perusal of Table 2 reveals that the covalent character of the C–H bond in benzene is clearly reflected in the values of the respective AIM parameters ($\rho_{\text{BCP}} > 2$, $\nabla^2\rho_{\text{BCP}} < 0$, $|V_{\text{BCP}}|/G_{\text{BCP}} > 2$, $H_{\text{BCP}} < 0$, $G_{\text{BCP}}/\rho_{\text{BCP}} < 1$ and $H_{\text{BCP}}/\rho_{\text{BCP}} < 1$). Inspection of Fig. 7 affirms the existence of BCPs between the phenyl moiety and the metal attached to the carbon atom. The ring critical point (RCP) found at the center of the carbocyclic ring is retained also in the metalated benzenes.

The presence of BCPs between the metal and carbon atom of the phenyl moiety is indicative of C–M bond formation. However, the values of ρ_{BCP} calculated for the C–M BCP in the metalated benzenes is much smaller than the respective ρ_{BCP} C–H BCP value calculated for benzene. Small ρ_{BCP} values are characteristic of either a closed-shell or a donor–acceptor interaction [82]. In addition, the values of $\nabla^2\rho_{\text{BCP}}$ for the C–M BCP in metalated benzenes are all positive, in contrast to those of benzene, which is negative. Normally, positive $\nabla^2\rho_{\text{BCP}}$ values mean that there is no bonding interaction but, as mentioned above, this is not always valid, especially for

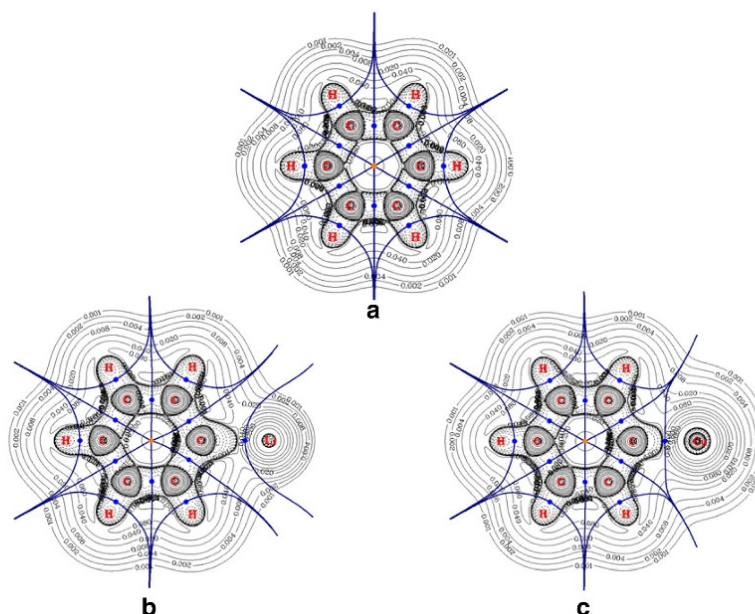
Table 2 Topological and energetic properties of $\rho(r)$ calculated at the (3,–1) bond critical point (BCP) of the C–M bond in $\text{C}_6\text{H}_5\text{M}$ species and benzene

Species	ρ_{BCP} ($\text{e}\text{\AA}^{-3}$)	$\nabla^2\rho_{\text{BCP}}$ ($\text{e}\text{\AA}^{-5}$)	G_{BCP}^a	V_{BCP}^a	$ V_{\text{BCP}} /G_{\text{BCP}}$	H_{BCP}^a	$G_{\text{BCP}}/\rho_{\text{BCP}}$	$H_{\text{BCP}}/\rho_{\text{BCP}}$ ($\text{kJ mol}^{-1} \text{electron}^{-1}$) ^b
C_6H_6	0.291	–1.148	0.044	–0.375	8.523	–0.331	0.151	–1.137
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$	0.048	0.211	0.054	–0.055	1.019	–0.001	1.125	–0.021
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}$	0.037	0.158	0.038	–0.037	0.974	0.001	1.027	0.027
$\text{C}_6\text{H}_5\text{K}$	0.034	0.091	0.024	–0.026	1.083	–0.002	0.706	–0.059
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}$	0.129	0.194	0.113	–0.177	1.566	–0.064	0.876	–0.496
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Ag}$	0.115	0.166	0.090	–0.139	1.544	–0.049	0.783	–0.426
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Au}$	0.159	0.022	0.102	–0.198	1.941	–0.096	0.642	–0.604

^a kJ mol^{-1} (atomic unit volume)^{–1} and $H_{\text{BCP}}/\rho_{\text{BCP}}$

^b The bond degree parameter $H_{\text{BCP}}/\rho_{\text{BCP}}$ represents either the covalence ($H_{\text{BCP}} < 0$) or the softening ($H_{\text{BCP}} > 0$) degree of the interaction

Fig. 7 Contour line maps of the Laplacian of the electron density, $\nabla^2\rho_{\text{BCP}}$, for **a** C_6H_6 , **b** $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$ and **c** $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}$. Blue and orange dots indicate bond critical points (BCPs) and ring critical points (RCPs), respectively



transition metals. Nevertheless, based on the $\nabla^2\rho_{\text{BCP}}$ values, it is not clear if the C–M interactions have typically large closed-shell (ionic) or donor–acceptor character. On the other hand, in all cases (except $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}$) we have $1 < |V_{\text{BCP}}|/G_{\text{BCP}} < 2$ and, according to Espinosa et al. [85], the C–M interaction is expected to be intermediate between ionic and covalent. Only in $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}$ does the C–M bond exhibit a value for the $|V_{\text{BCP}}|/G_{\text{BCP}}$ ratio that is lower than 1, corresponding to a pure closed-shell interaction (ionic or van der Waals). Next, the values of both the energy density H_{BCP} and the ratio $H_{\text{BCP}}/\rho_{\text{BCP}}$ were in all cases negative, probably reflecting the partial covalent character of the C–M bonds again, the exception is $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}$, where both these parameters are positive, indicating a closed-shell C–Na interaction. Finally, the $G_{\text{BCP}}/\rho_{\text{BCP}}$ ratio is higher than 1 only for $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$ and $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}$, pointing to a closed-shell C–M interaction, while in all other cases it is lower than 1 and, in conjunction with the other AIM parameters, indicates a donor–acceptor C–M interaction (except of course for the pure covalent C–H interaction with $G_{\text{BCP}}/\rho_{\text{BCP}}$ ratio close to zero).

Magnetotropic properties of the $\text{C}_6\text{H}_{6-n}\text{M}_n$ ($\text{M}=\text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}, n=1-5$) species

Next we explored the effect of metalation on the magnetic response (magnetotropic) properties of coinage metalated benzenes. The magnetic response properties of the C_6H_6

$_n\text{M}_n$ ($\text{M}=\text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}, n=1-6$) species were studied by employing the magnetic criterion, viz. nucleus-independent chemical shift (NICS), proposed by Schleyer et al. [69] The NICS_{zz}-scan profiles of the $\text{C}_6\text{H}_{6-n}\text{M}_n$ ($\text{M}=\text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}, n=1-6$) molecules are given in the SI (Fig. S6). Collected in Table 3 are the NICS_{zz} values calculated at the ring center, NICS_{zz}(0) and 1.0 Å above the ring center NICS_{zz}(1).

It can be observed from Table 3 that the diatropicity (aromaticity) of the coinage metalated benzenes is lower than the diatropicity of the archetype benzene molecule, probably due to the deformation of the delocalized electron density induced by the coinage metal substituents. From a phenomenological point of view, the coinage metal substituents reduce electron delocalization through the localization of electron density on the ipso-C atoms of the carbocyclic rings, thus rendering the delocalized π electrons slower than in the archetype benzene aromatic. The aromaticity of the $\text{C}_6\text{H}_{6-n}\text{M}_n$ ($\text{M}=\text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}, n=1-6$) molecules, as expressed by the NICS_{zz}(1) aromaticity index, decreases slightly along the series of cuprated-, argentated- and aured-benzenes. Furthermore, the NICS_{zz}(1) aromaticity index decreases with increasing substitution (except of the penta- and hexa- coinage metalated benzenes). It is important to note that, excluding the penta- and hexa-coinage metalated benzenes, the NICS_{zz}(1) aromaticity index gives excellent linear correlations with the

Table 3 The nucleus-independent chemical shift (NICS_{zz}) values (in ppm) calculated at the ring center, NICS_{zz}(0) and 1.0 Å above the ring center NICS_{zz}(1) for the cuprated-, argentated- and aurated-benzenes and the archetype C₆H₆ molecule, in their singlet ground states, calculated at the GIAO/PBE0/Def2-QZVPP level

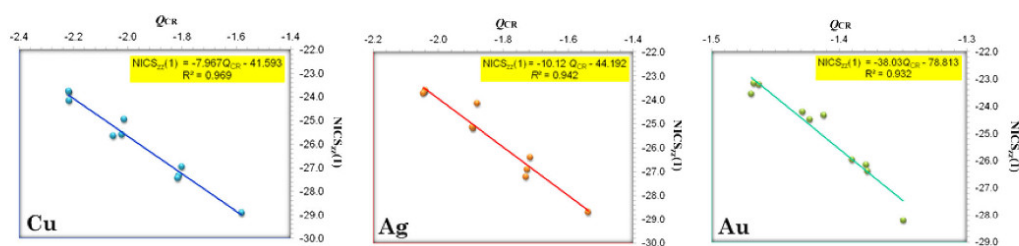
Compound	NICS _{zz} (0)	NICS _{zz} (1)	Compound	NICS _{zz} (0)	NICS _{zz} (1)	Compound	NICS _{zz} (0)	NICS _{zz} (1)
C ₆ H ₅ Cu	-16.0	-28.9	C ₆ H ₅ Ag	-16.5	-28.7	C ₆ H ₅ Au	-15.7	-28.2
o-C ₆ H ₄ Cu ₂	-19.0	-27.0	o-C ₆ H ₄ Ag ₂	-21.1	-26.4	o-C ₆ H ₄ Au ₂	-16.9	-26.0
m-C ₆ H ₄ Cu ₂	-15.7	-27.3	m-C ₆ H ₄ Ag ₂	-16.5	-26.9	m-C ₆ H ₄ Au ₂	-14.8	-26.1
p-C ₆ H ₄ Cu ₂	-15.8	-27.5	p-C ₆ H ₄ Ag ₂	-16.9	-27.2	p-C ₆ H ₄ Au ₂	-15.2	-26.4
1,2,3-C ₆ H ₃ Cu ₃	-22.3	-24.9	1,2,3-C ₆ H ₃ Ag ₃	-25.6	-24.1	1,2,3-C ₆ H ₃ Au ₃	-17.7	-24.2
1,2,4-C ₆ H ₃ Cu ₃	-18.7	-25.6	1,2,4-C ₆ H ₃ Ag ₃	-21.3	-25.2	1,2,4-C ₆ H ₃ Au ₃	-16.2	-24.5
1,3,5-C ₆ H ₃ Cu ₃	-14.9	-25.6	1,3,5-C ₆ H ₃ Ag ₃	-16.1	-25.1	1,3,5-C ₆ H ₃ Au ₃	-13.9	-24.3
1,2,3,4-C ₆ H ₂ Cu ₄	-26.1	-24.2	1,2,3,4-C ₆ H ₂ Ag ₄	-30.5	-23.6	1,2,3,4-C ₆ H ₂ Au ₄	-19.3	-23.5
1,2,3,5-C ₆ H ₂ Cu ₄	-21.6	-23.8	1,2,3,5-C ₆ H ₂ Ag ₄	-25.7	-23.6	1,2,3,5-C ₆ H ₂ Au ₄	-17.2	-23.2
1,2,4,5-C ₆ H ₂ Cu ₄	-21.2	-23.8	1,2,4,5-C ₆ H ₂ Ag ₄	-25.5	-23.7	1,2,4,5-C ₆ H ₂ Au ₄	-17.5	-23.2
C ₆ HCu ₅	-30.0	-24.5	C ₆ HAg ₅	-36.2	-24.8	C ₆ HAu ₅	-21.0	-23.4
C ₆ Cu ₆	-39.1	-27.4	C ₆ Ag ₆	-46.9	-28.8	C ₆ Au ₆	-23.5	-23.4
C ₆ H ₆	-16.4	-30.4						

negative natural charge residing on the aromatic carbocyclic ring, Q_{CR} . The NICS_{zz}(1) versus Q_{CR} correlations are shown in Fig. 8.

The deviation of the penta- and hexa-coinage metalated benzenes from linear relationships is probably due to an extra ring current attributed to σ -delocalization within the array of peripheral coinage metal substituents. The fact that the NICS_{zz}-scan profiles of the penta- and hexa-coinage metalated benzenes have a minimum in the molecular plane [cf. NICS_{zz}(0) values] also points to an origin within the σ -delocalization for the additional ring current. In effect, the extra ring current due to the peripheral all-metal rings is reflected in the spatial organization of the bonding mechanism in the coinage metallated benzenes, which is recognized easily by the cut-plane electron localization functions (ELF) and localized orbital locator (LOL) representations depicted schematically for the C₆HM₅ (M=Cu, Ag, Au) in Fig. 9. The ELF and LOL representations of the C₆M₆ (M=Cu, Ag, Au) molecules were reported earlier [56].

Identification of LOL basins such as atomic shells, bonds and lone electron pairs reflect the nature of the electronic

structure of the investigated systems [86, 87]. The slowest electron regions (LOL > 0.5) are located between the bonded atoms corresponding to the typical 2c–2e bonding situation (shown in yellow-red). The pale green LOL basins (LOL ≈ 0.5) characterize faster moving electrons (delocalized electrons) typical of multicenter bonding. Lone pairs are visible as deep red sickles on the atoms. The remaining colors (lighter blue, blue and deep blue) corresponding to 0.0 < LOL < 0.5, represent regions in space that are increasingly avoided by electrons, such as the space far away from nuclei, and the space between the shells of atoms. The delocalized electron density over the outer all-metal rings in the C₆HM₅ (M=Cu, Ag, Au) coinage metallated benzenes (pale blue color) is noteworthy. The weak metallophilic interactions that exist in the C₆HM₅ coinage metallated benzenes is reflected by the Cu⋯Cu, Ag⋯Ag and Au⋯Au distances found in the range of 3.304–3.319, 3.387–3.511 and 3.355–3.365 Å, respectively (these distances are lower than the sum of the van der Waals radii of the respective metals). The weak van der Waals interactions are clearly shown in the 3D plots of the reduced density gradient (RDG) in Fig. 9. Based on the NICS_{zz}(1) versus

**Fig. 8** Linear correlations of nucleus-independent chemical shift (NICS)_{zz}(1) vs Q_{CR} of C₆H_{6-n}M_n (M=Cu, Ag, Au, n=1–4) molecules

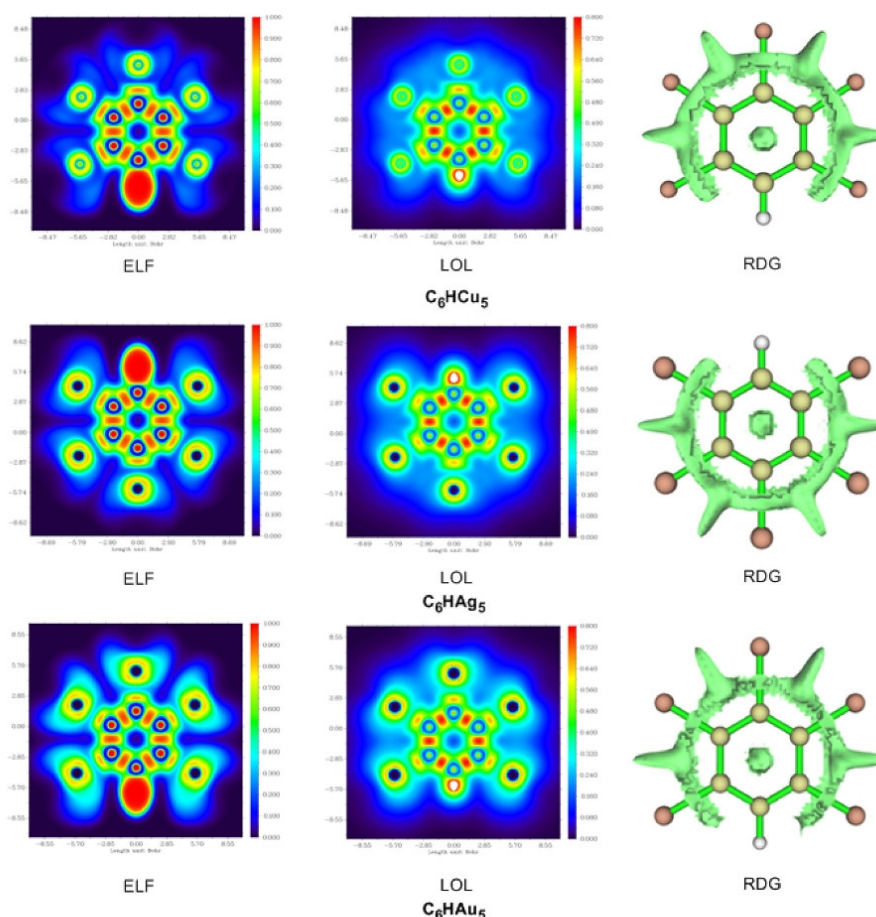


Fig. 9 Cut-plane electron localization functions (ELF) and localized orbital locator (LOL) profiles on the ring plane of C_6HM_5 ($M=Cu, Ag, Au$) molecules along with 3D plots of the reduced density gradient (RDG; isosurface 0.750)

Q_{CR} linear relationships, we predict that the contribution of the peripheral ring current to the π -type ring current associated with the carbocyclic ring is about 2.1–2.8 ppm for C_6HM_5 and 4.5–8.3 ppm for the C_6M_6 species.

Finally, the marginal changes in $NICS_{zz}(1)$ values observed for the isomers can be understood by comparing their ELF and LOL representations; an example referring to o-, m- and p-coinage metalated benzenes is shown in Fig. 10. It can be seen that the topology of the ELF and LOL representations of the three isomers is quite similar. Note the weak van der Waals interactions between the Cu substituents in the o-isomer as reflected in the 3-D plots of the RDG (Fig. 10).

Considering that the archetype benzene aromatic becomes antiaromatic in the triplet excited state, we decided to explore

the effect of metalation on the magnetic response properties of coinage metalated benzenes in their triplet excited states. The $NICS_{zz}$ -scan profiles of the $C_6H_{6-n}M_n$ ($M=Cu, Ag, Au, n=1-6$) molecules in the triplet excited states are given in the supplementary information (SI; Fig. S7) while the most salient features of the $NICS_{zz}$ -scan curves are compiled in Table 4.

The optimized geometries of the T_1 states of the $C_6H_{6-n}M_n$ ($M=Cu, Ag, Au; n=1-6$) species are given in Figs. S8–S10. The structural changes induced upon excitation will be discussed below in relation to the emission spectra of coinage metalated benzenes. However, it should be stressed at this point that the most characteristic structural change undergone by the triplet states is the enhancement of the metallophilic interactions whenever possible, which leads to the formation

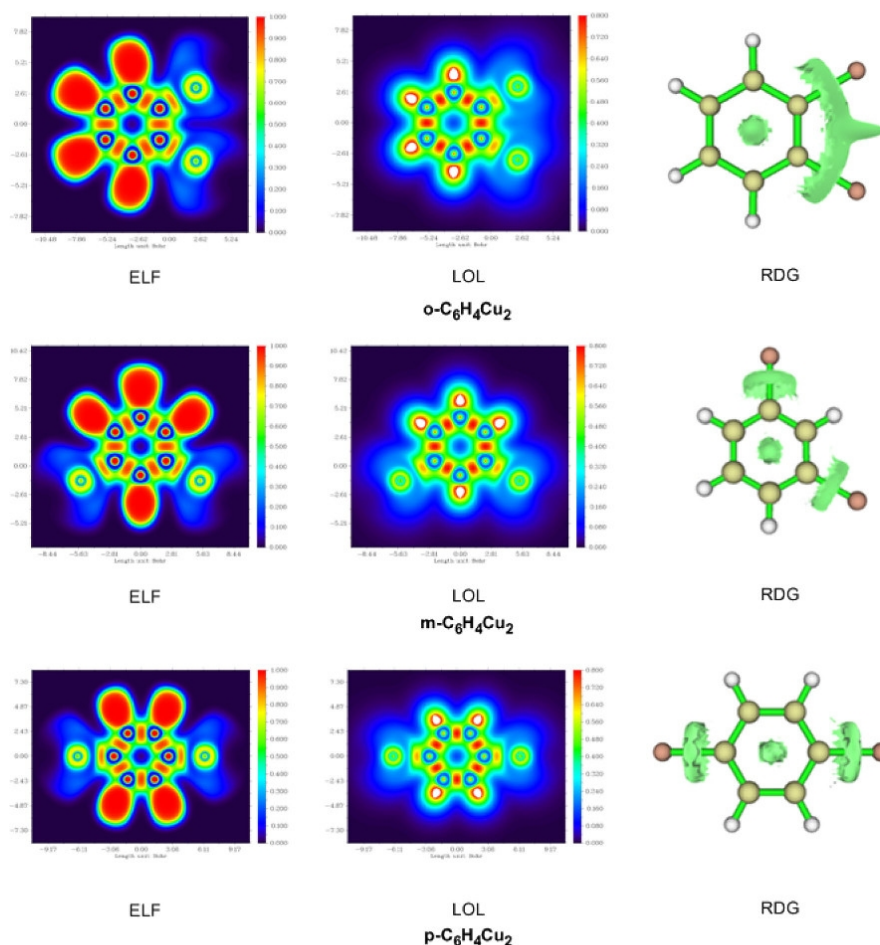


Fig. 10 Cut-plane ELF and LOL profiles on the ring plane of $C_6H_4M_2$ ($M=Cu, Ag, Au$) molecules along with 3D plots of the RDG (isosurface 0.750)

of M–M bonds that participate in the formation of four-membered metallacycle rings. The estimated Cu–Cu, Ag–Ag and Au–Au bond distances were found in the range 2.326–2.511 Å, 2.652–2.906 Å and 2.612–2.818 Å, respectively, which compares well with the Cu–Cu, Ag–Ag and Au–Au bond distances in the diatomics, which were 2.273, 2.561 and 2.511 Å, respectively. The metallophilic interactions involve formation of $\sigma(M-M)$ MOs, which are constructed from the in-phase overlap of d_z^2 AOs of the coinage metal substituents (Scheme 2). Remarkable structural changes occur in the triplet states of C_6H_3Ag , C_6H_3Au , 1,3,5- $C_6H_3Ag_3$ and 1,3,5- $C_6H_3Au_3$ molecules, with one of the metal substituents being moved out of the plane of the carbocyclic ring (Fig. 11). The same holds true for the p- $C_6H_4Cu_2$ and p- $C_6H_4Ag_2$ species

with the two metal atoms adopting a trans configuration with respect to the carbocyclic ring plane (bending angles with respect to the carbocyclic ring plane are 21.7 and 25.2°, respectively). Probably, it is the spin density distribution in the triplet state of the aromatic ring in relation with the coinage metal atom that determines its particular bonding mode.

Inspection of Table 4 reveals that, in contrast to the aromatic archetype benzene molecule, the $C_6H_{6-n}M_n$ ($M=Cu, Ag, Au$; $n=1-6$) species keep the iraromatic character also in the triplet excited states. This could be due to the fact that the spin density is localized primarily on the coinage metal substituents or on the four-membered metallacycle rings (Scheme 3) and therefore the π -electron delocalization on the carbocyclic ring remains practically unperturbed in the triplet state.

Table 4 The NICS_{zz} values (in ppm) calculated at the ring center, $\text{NICS}_{zz}(0)$ and 0.9 Å above the ring center $\text{NICS}_{zz}(0.9)$ for the cuprated-, argentated- and aurated-benzenes and the archetype C_6H_6 molecule, in their triplet excited states, calculated at the GIAO/PBEO/Def2-QZVPP level of theory

Compound	$\text{NICS}_{zz}(0)$	$\text{NICS}_{zz}(1)$	Compound	$\text{NICS}_{zz}(0)$	$\text{NICS}_{zz}(1)$	Compound	$\text{NICS}_{zz}(0)$	$\text{NICS}_{zz}(1)$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}$	-18.3	-31.7	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Ag}$	-26.6	-32.7	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Au}$	-9.0	-18.0
$\text{o-C}_6\text{H}_4\text{Cu}_2$	-15.6	-30.7	$\text{o-C}_6\text{H}_4\text{Ag}_2$	-16.9	-30.5	$\text{o-C}_6\text{H}_4\text{Au}_2$	-12.5	-29.1
$\text{m-C}_6\text{H}_4\text{Cu}_2$	-18.7	-28.9	$\text{m-C}_6\text{H}_4\text{Ag}_2$	-20.9	-28.2	$\text{m-C}_6\text{H}_4\text{Au}_2$	2.8	-13.3
$\text{p-C}_6\text{H}_4\text{Cu}_2$	-11.0	-19.9	$\text{p-C}_6\text{H}_4\text{Ag}_2$	-13.8	-20.0	$\text{p-C}_6\text{H}_4\text{Au}_2$	-7.4	-15.6
$1,2,3\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cu}_3$	-17.0	-29.2	$1,2,3\text{-C}_6\text{H}_3\text{Ag}_3$	-20.1	-28.5	$1,2,3\text{-C}_6\text{H}_3\text{Au}_3$	-13.9	-26.8
$1,2,4\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cu}_3$	-16.6	-29.8	$1,2,4\text{-C}_6\text{H}_3\text{Ag}_3$	-18.7	-29.9	$1,2,4\text{-C}_6\text{H}_3\text{Au}_3$	-11.0	-26.8
$1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cu}_3$	-16.4	-27.8	$1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Ag}_3$	-17.6	-26.8	$1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Au}_3$	-6.5	-19.4
$1,2,3,4\text{-C}_6\text{H}_2\text{Cu}_4$	-17.6	-27.7	$1,2,3,4\text{-C}_6\text{H}_2\text{Ag}_4$	-21.5	-27.1	$1,2,3,4\text{-C}_6\text{H}_2\text{Au}_4$	-14.1	-25.1
$1,2,3,5\text{-C}_6\text{H}_2\text{Cu}_4$	-18.3	-28.7	$1,2,3,5\text{-C}_6\text{H}_2\text{Ag}_4$	-23.2	-29.0	$1,2,3,5\text{-C}_6\text{H}_2\text{Au}_4$	-13.2	-25.3
$1,2,4,5\text{-C}_6\text{H}_2\text{Cu}_4$	-47.8	-42.6	$1,2,4,5\text{-C}_6\text{H}_2\text{Ag}_4$	-29.9	-32.8	$1,2,4,5\text{-C}_6\text{H}_2\text{Au}_4$	-34.1	-34.8
C_6HCu_5	-31.4	-30.0	C_6HAg_5	-24.3	-25.8	C_6HAu_5	-13.6	-22.7
C_6Cu_6	-47.3	-38.5	C_6Ag_6	-36.8	-30.6	C_6Au_6	-36.3	-33.7
C_6H_6	185.1	141.0						

Notably, in most cases the triplet states possess higher aromatic character than the singlet ground states, probably due to the contribution of the four-membered metallacycle rings forming the magnetic aromaticity.

All cuprated benzenes, except $\text{p-C}_6\text{H}_4\text{Cu}_2$, in the triplet states possess higher aromatic character than in the singlet ground states. Comparing the $\text{NICS}_{zz}(1)$ values of the triplet and singlet states, the increase observed ranged from 1.6 up to 18.4 ppm, the highest values characterizing the $1,2,4,5\text{-C}_6\text{H}_2\text{Cu}_4$ (18.4 ppm)

and C_6Cu_6 (11.1 ppm) compounds. Both $1,2,4,5\text{-C}_6\text{H}_2\text{Cu}_4$ and C_6Cu_6 compounds involve two four-membered metallacycle rings in the p-position, which might contribute to the aromaticity of the central carbocyclic ring. Notably, in $\text{o-C}_6\text{H}_4\text{Cu}_2$, $1,2,3\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cu}_3$, $1,2,4\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cu}_3$, $1,2,3,4\text{-C}_6\text{H}_2\text{Cu}_4$ and $1,2,3,5\text{-C}_6\text{H}_2\text{Cu}_4$ molecules, which involve only one four-membered metallacycle ring, the increase in the $\text{NICS}_{zz}(1)$ values are 3.7–5.0 ppm. In C_6HCu_5 , involving two four-membered metallacycle rings in o-position, the increase in the $\text{NICS}_{zz}(1)$ value is

Scheme 2 3D plots of $\sigma(\text{M-M})$ MOs in representative $\text{C}_6\text{H}_6\text{-}n\text{M}_n$ ($\text{M}=\text{Cu, Ag, Au}$; $n=1\text{--}6$) molecules supporting the metalophilic interactions occurring in the triplet excited states

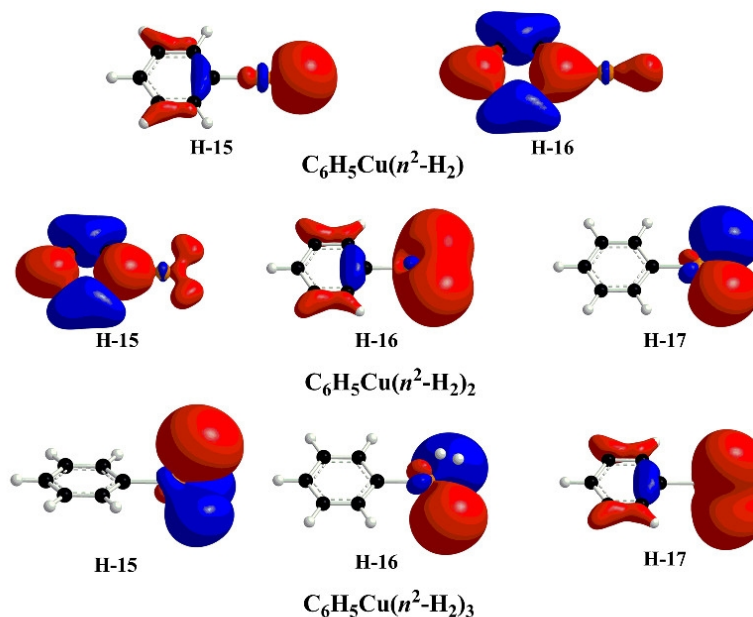
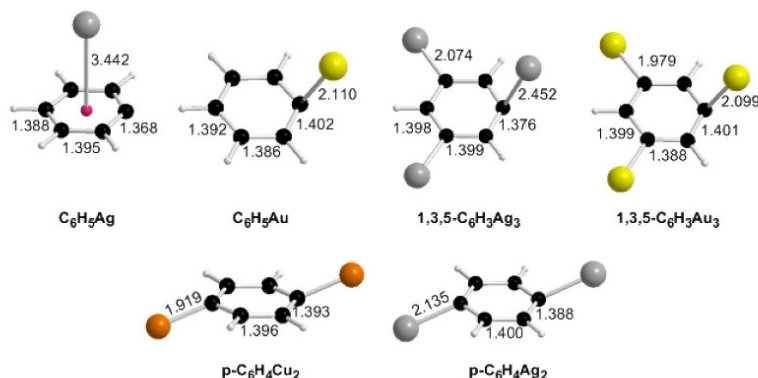


Fig. 11 Equilibrium structures (bond lengths in Ångströms) of C_6H_5Ag , C_6H_5Au , 1,3,5- $C_6H_3Ag_3$, 1,3,5- $C_6H_3Au_3$, $p-C_6H_4Cu_2$ and $p-C_6H_4Ag_2$ molecules in their triplet excited states calculated at the PBE0/Def2-QZVPP level of theory



5.5 ppm. It is thus obvious that the increase in aromaticity in the triplet states comes from the contribution of the four-membered metallacycle rings formed to the magnetic aromaticity.

The magnetotropic behavior of the triplet states of argentated benzenes is similar to that of cuprated benzenes. The increase in $NICS_{zz}(1)$ values is in the range of 1.3–9.1 ppm, with the highest value characterizing the 1,2,4,5- $C_6H_2Ag_4$ species. In $o-C_6H_4Ag_2$, 1,2,3- $C_6H_3Ag_3$, 1,2,4- $C_6H_3Ag_3$, 1,2,3,4- $C_6H_2Ag_4$ and 1,2,3,5- $C_6H_2Ag_4$ molecules involving one four-membered metallacycle ring, the increase in $NICS_{zz}(1)$ values was in the range 3.5–5.4 ppm, as was the case with the corresponding cuprated analogues. The triplet states of $m-C_6H_4Ag_2$, 1,3,5- $C_6H_3Ag_3$, C_6HAg_5 and C_6HAg_6 possess very similar aromatic character to that of the singlet ground states and the increase in the $NICS_{zz}(1)$ values is negligible (1.0–1.8 ppm).

Finally, the triplet states of auroated benzenes showed different magnetotropic behavior. Thus, the aromatic character in the C_6H_5Au , $m-C_6H_4Au_2$, $p-C_6H_4Au_2$ and 1,3,5- $C_6H_3Au_3$ species decreases relative to the aromatic character of the singlet ground states [the decrease of the $NICS_{zz}(1)$ values are –10.2, –12.8, –10.8 and –4.9 ppm, respectively]. In these species the localization of a small amount of spin density on the carbon atoms of the carbocyclic ring perturbs the delocalized π -electron density, hence the decrease in magnetotropy. As in the case of cuprated and argentated

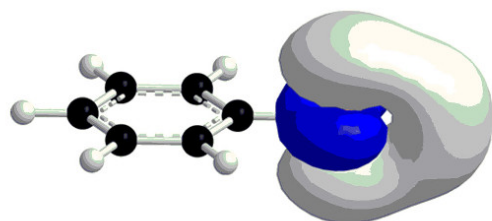
benzenes, the highest increase in magnetotropy occurs in the triplet state of 1,2,4,5- $C_6H_2Au_4$ (11.6 ppm), while in $o-C_6H_4Au_2$, 1,2,4- $C_6H_3Au_3$, 1,2,3,4- $C_6H_2Au_4$ and 1,2,3,5- $C_6H_2Au_4$ molecules involving one four-membered metallacycle ring, the increase in the $NICS_{zz}(1)$ values are found in the range 1.6–3.1 ppm. The triplet state of C_6HAg_5 , involving one four-membered metallacycle ring, has almost identical aromatic character to that of the singlet ground state [the decrease of the $NICS_{zz}(1)$ value is negligible, –0.7 ppm]. Notably, the higher aromatic character of the triplet state of the C_6HAg_6 molecule [the increase in $NICS_{zz}(1)$ value is 10.3 ppm] for the spin density is distributed uniformly on the Au atoms, and therefore the peripheral six-membered Au_6 ring contributes to the magnetotropy of C_6HAg_6 species in the triplet state. Note that the triplet state of C_6HAg_6 involves six four-membered metallacycle rings due to aurophilic interactions between the Au substituents.

Spectroscopic properties of the $C_6H_{6-n}M_n$ ($M=Cu, Ag, Au, n=1-5$) species

To assist the spectroscopic characterization, with a view to the future synthesis of the $C_6H_{6-n}M_n$ ($M=Cu, Ag, Au, n=1-5$) species, we calculated and analyzed their absorption (UV–vis) spectra. Moreover, in order to gain insight into the performance of coinage metalated benzenes with respect to a potential application in optoelectronic devices, e.g., in organic light emitting devices (OLEDs) or solar cells, we also studied excited states (emission spectra).

Absorption spectra

The time-dependent DFT (TDDFT) simulated absorption spectra of C_6H_5Cu , C_6H_5Ag and C_6H_5Au monometalated benzenes, along with that of the “free” benzene molecule calculated at the CAM-B3LYP/Def2-QZVPP level are depicted schematically in Fig. 12, along with 3D contour plots of molecular orbitals



Scheme 3 3D plots of the spin densities (isospin surface=0.005) in the triplet excited states of representative $C_6H_{6-n}M_n$ ($M=Cu, Ag, Au; n=1-6$) molecules

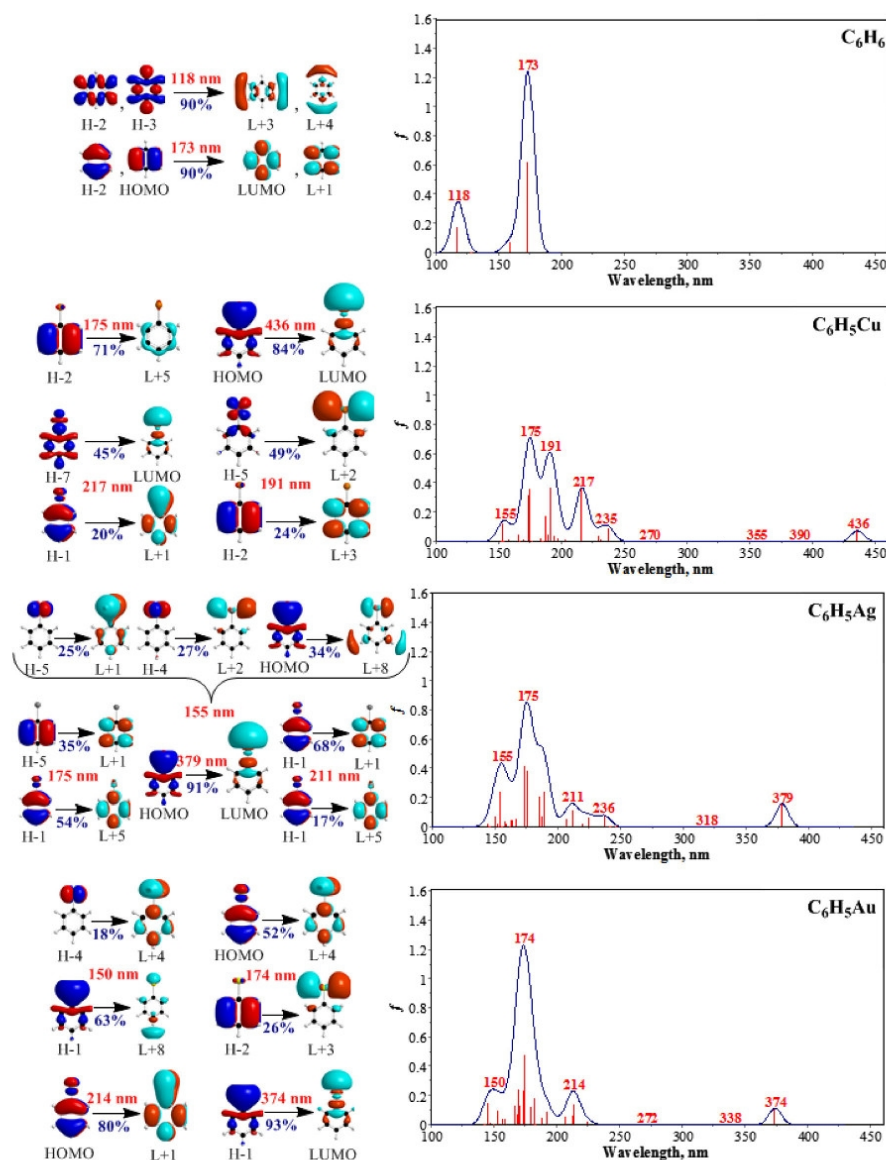


Fig. 12 Time-dependent density functional theory (TDDFT) simulated absorption spectra of C_6H_6 , C_6H_5Cu , C_6H_5Ag and C_6H_5Au , along with the 3D contour plot of molecular orbitals involved in the electronic transitions calculated at the CAM-B3LYP/Def2-QZVPP level in the gas phase

involved in the respective electronic transitions. The calculated absorption spectra of the remaining $C_6H_5M_n$ ($M=Cu, Ag, Au, n=1-5$) species are given in the SI (Figs. S11–S13).

Inspection of Fig. 12 and Figs. S11–S13 reveals that metalation of benzene introduces significant changes into the

absorption spectra. Accordingly, the absorption spectra of metalated benzenes exhibit many more bands than those observed in the absorption spectrum of benzene. For example the absorption spectrum of C_6H_5Cu exhibits nine bands, while those of C_6H_5Ag and C_6H_5Au exhibit six absorption bands.

In contrast, the absorption spectrum of benzene is much simpler, exhibiting only two bands peaking at 173 nm and 118 nm. The former is retained in the absorption spectra of metalated benzenes while the latter disappears. Upon metalation, two more changes appear in the absorption spectra of metalated benzenes, i.e., the band appearing at 173 nm is split up into a group of bands peaking in the range of 150–250 nm, and a weak band appears near or at the visible region of the spectrum. The most intense band in the absorption spectra of metalated benzenes is shifted marginally with respect to the most intense band in the absorption spectrum of benzene. This band arises from electronic transitions between MOs located mainly at the phenyl moiety, which could be formally assigned as intraligand (IL) transitions. An exception is C_6H_5Au , where this band exhibits a formal ligand-to-metal charge-transfer (LMCT) character since both HOMO and HOMO-2 are located on the phenyl moiety, while LUMO+3 and LUMO+4 are located on the metal atom (Fig. 12). The highest energy band in the absorption spectra of metalated benzenes appears in the region of 150–160 nm and arises from excitations between MOs located mainly on the metal atom. This band could therefore be formally assigned as a metal-centered (MC) transition. The absorption bands peaking in the region 200–250 nm as well those peaking near or within the visible region of the spectra arise from electronic transitions between MOs located on the metal atom, and thus are tentatively assigned as MC transitions. The weak low energy bands absorbing in the visible region of the spectra arise mainly from HOMO→LUMO transitions. Notably, there is a linear correlation between λ_{max} of these transitions and NICS_{zz}(1) of the singlet ground states of the coinage metalated benzenes (Fig. 13). This could be due to the contribution to the induced diatropic ring current from the translationally (T_{xy}) allowed HOMO→LUMO transitions.

Emission spectra

The $C_6H_{6-n}M_n$ ($M=Cu, Ag, Au, n=1-5$) systems are expected to exhibit phosphorescence, most probably from their first

triplet excited state, T_1 . The nonradiative decay rate constant, k_{nr} from the T_1 state to the S_0 ground state is expressed according to the energy gap law [88] as:

$$k_{nr}(T_1 \rightarrow S_0) \propto \exp\{-\beta[E(T_1) - E(S_0)]\}$$

i.e., k_{nr} increases as the energy difference between the T_1 and S_0 states decreases. In addition, the nonradiative decay is faster when the structural distortions, expressed as the parameter β , are large. A compound is expected to be efficient for application in optoelectronic devices if k_{nr} is small while, in contrast, its radiative decay rate constant, k_r , is high. Therefore, efficient compounds are expected to exhibit high $[E(T_1) - E(S_0)]$ energy difference and small values of the β parameter.

Table 5 lists the $[E(T_1) - E(S_0)]$ energy difference, $\Delta E_{(S_0-T_1)}$, the zero-zero transition, ν_{0-0} , calculated as the energy difference between the zero point corrected total energies of the S_0 and T_1 states and the vertical emission energy, E_{VE} . The latter is taken as the difference between the total energies of the compounds in their S_0 ground state and the S_0 state at the geometry of the T_1 excited state. The E_{VE} value corresponds roughly to emission maxima [89], and is the value most commonly compared to experimental band maxima.

Inspection of Table 5 reveals that $\Delta E_{(S_0-T_1)}$ lies within a relatively wide range, in the region 8.5–66.6 kcal mol⁻¹. The largest variation of $\Delta E_{(S_0-T_1)}$ was observed among the various isomeric species or upon changing the number of coinage metal atoms. Thus, for example, *o*- $C_6H_4Cu_2$ exhibited a $\Delta E_{(S_0-T_1)}$ value equal to only 17.3 kcal mol⁻¹, while *m*- $C_6H_4Cu_2$ and *p*- $C_6H_4Cu_2$ isomers exhibited values of 55.4 and 59.2 kcal mol⁻¹, respectively. The same holds also true upon replacing Cu with Ag or Au. On the other hand, the highest $\Delta E_{(S_0-T_1)}$ values were observed for the species bearing two coinage metals and especially for the — and *p*-isomers. In contrast, species bearing more than three coinage metal substituents exhibited in general relatively low $\Delta E_{(S_0-T_1)}$ values. Nevertheless, the highest $\Delta E_{(S_0-T_1)}$, which was as high as 67 kcal mol⁻¹, was calculated for the *m*- $C_6H_4Au_2$ species. The latter is higher than the $\Delta E_{(S_0-T_1)}$ value of the most common OLED dopant, *fac*-tris(2-

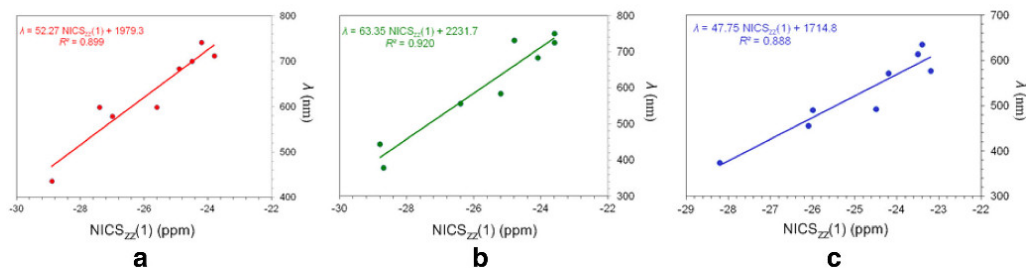


Fig. 13a–c Linear correlation of λ_{max} of the HOMO–LUMO transitions absorbing in the visible region of the spectrum with NICS_{zz}(1) values of the singlet ground states of coinage metalated benzenes. **a** Copperated benzenes, **b** argentated benzenes, **c** aurated benzenes

Table 5 Energetic parameters of the $C_6H_{6-n}M_n$ ($M=Cu, Ag, Au, n=1-6$) molecules calculated at the PBE0/Def2-QZVPP level

Species	$\Delta E_{(S_0-T_1)}$	ν_{0-0}	Species	$\Delta E_{(S_0-T_1)}$	ν_{0-0}	Species	$\Delta E_{(S_0-T_1)}$	ν_{0-0}
C_6H_5Cu	47.82	605	C_6H_5Ag	47.11	621	C_6H_5Au	56.78	516
$o-C_6H_4Cu_2$	17.27	1679	$o-C_6H_4Ag_2$	20.97	1402	$o-C_6H_4Au_2$	31.46	923
$m-M_6H_4Cu_2$	55.40	528	$m-M_6H_4Ag_2$	52.98	551	$m-M_6H_4Au_2$	66.60	438
$p-C_6H_4Cu_2$	59.20	494	$p-C_6H_4Ag_2$	57.72	507	$p-C_6H_4Au_2$	56.40	519
$1,2,3-C_6H_3Cu_3$	14.92	1945	$1,2,3-C_6H_3Ag_3$	17.36	1700	$1,2,3-C_6H_3Au_3$	28.47	1019
$1,2,4-C_6H_3Cu_3$	15.83	1840	$1,2,4-C_6H_3Ag_3$	19.26	1533	$1,2,4-C_6H_3Au_3$	31.19	931
$1,3,5-C_6H_3Cu_3$	44.61	653	$1,3,5-C_6H_3Ag_3$	42.95	684	$1,3,5-C_6H_3Au_3$	55.04	533
$1,2,3,4-C_6H_2Cu_4$	13.32	2183	$1,2,3,4-C_6H_2Ag_4$	15.31	1939	$1,2,3,4-C_6H_2Au_4$	26.12	1109
$1,2,3,5-C_6H_2Cu_4$	13.78	2120	$1,2,3,5-C_6H_2Ag_4$	16.09	1846	$1,2,3,5-C_6H_2Au_4$	28.20	1029
$1,2,4,5-C_6H_2Cu_4$	19.39	1507	$1,2,4,5-C_6H_2Ag_4$	16.96	1753	$1,2,4,5-C_6H_2Au_4$	40.01	724
C_6HCu_5	8.58	3584	C_6HAg_5	15.51	1937	C_6HAu_5	25.91	1118
C_6Cu_6			C_6Ag_6			C_6Au_6		

phenyl(pyridine)iridium, $Ir(ppy)_3$, which has been found experimentally to be $56.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ (2.44 eV) [90]. The lowest $\Delta E(S_0-T_1)$ value was calculated for the C_6HCu_5 species, being only $8.6 \text{ kcal mol}^{-1}$. The 0–0 transition also exhibits a large variance within the range 494 up to 3584 nm.

For structural distortion of the $C_6H_{6-n}M_n$ ($M=Cu, Ag, Au, n=1-6$) species upon $S_0 \rightarrow T_1$ excitation, very diverse behavior was observed. Basically, the $C_6H_{6-n}M_n$ ($M=Cu, Ag, Au, n=1-6$) species could be classified into three categories based on the structural changes observed during $S_0 \rightarrow T_1$ excitation: (1) species in which the only striking structural change concerns the elongation of the C–M bonds, (2) species where both elongation and out-of-plane bending of the C–M bonds is observed, and (3) species where we have C–M elongation accompanied by M–M bond formation.

The optimized geometries of the T_1 states of the $C_6H_{6-n}M_n$ ($M=Cu, Ag, Au; n=1-6$) species are given in the SI (Figs. S8–S10). An inspection of Figs. S8–S10 reveals that C_6H_5Cu exhibits no remarkable structural changes upon the S_0 to T_1 excitation since only an elongation of the C–Cu bond by $0.063 \text{ \AA}$ could be observed and this species falls into the first category. In contrast, upon the S_0 to T_1 excitation, in C_6H_5Ag there is a C–Ag bond dissociation and the Ag metal atom is located almost above the center of the carbocyclic ring (Scheme 3).

Finally, in C_6H_5Au , the S_0 to T_1 excitation causes an elongation (by about $0.146 \text{ \AA}$) and an out-of-plane bending of the C–Au bond (Fig. S13). Therefore, both C_6H_5Ag and C_6H_5Au fall into the second category with respect to the structural changes that are undergone upon $S_0 \rightarrow T_1$ excitation. The three other coinage metalated benzenes, namely the $m-C_6H_4Cu_2$, $m-M_6H_4Ag_2$ and $1,3,5-C_6H_3Cu_3$ species, also fall within the first category.

The second category encompasses, in addition to C_6H_5Ag and C_6H_5Au , the $p-C_6H_4M_2$ ($M=Cu, Ag$ or Au), $m-C_6H_4Au_2$ and $1,3,5-C_6H_3M_3$ ($M=Ag$ or Au) molecules. All the

remaining coinage metalated benzenes fall into the third, largest, category. For example, in $o-C_6H_4Cu_2$, the Cu–Cu distance becomes equal to $2.326 \text{ \AA}$ in the T_1 state, while in the S_0 state it is $3.310 \text{ \AA}$. Clearly, there is Cu–Cu bond formation upon $S_0 \rightarrow T_1$ excitation due to the enhancement of the cuprophilic interactions. The same phenomenon was observed for a large number of coinage metalated benzenes where one, two or even three M–M bonds are formed in their T_1 state due to cupro-, argento- and aurophilic interactions. It should be noted that the C–C bond lengths of the six-membered carbocyclic rings are also affected upon $S_0 \rightarrow T_1$ excitation. Thus, the C–C bonds between the ipso-C atoms interacting directly with the metal atoms, as well as those next to them, shrink by about 0.05 and $0.01 \text{ \AA}$, respectively, while the remaining C–C bonds are marginally, or in some cases not, affected.

Conclusions

In this work we investigated a series of coinage metalated benzenes formulated as $C_6H_{6-n}M_n$ ($M=Cu, Ag, Au, n=1-5$) employing electronic structure calculations methods. Important results are summarized as follows:

1. The structural, energetic, magnetotropic and spectroscopic properties of the aromatic coinage metalated benzenes were analyzed at the PBE0/Def2-QZVPP level and compared to the respective properties of the unsubstituted archetype aromatic benzene molecule.
2. The coinage metalated benzenes were predicted to be stable aromatic molecules that are viable for synthesis of molecules exhibiting intriguing properties with potential technological interest. However, further investigations to design possible reaction routes for the synthesis and isolation of the coinage metalated benzenes are needed and are underway.

3. The bonding pattern of the coinage metalated benzenes and their complexes loaded with hydrogen were analyzed thoroughly by means of a multitude of electronic structure calculation methods [NBO, AIM, ELF, RDG and $\text{Sign}(\lambda_2(r))\rho(r)$ functions]. The energetic, electronic and bonding parameters of the $\text{C}_6\text{H}_{6-n}\text{M}_n$ ($\text{M}=\text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}, \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) species derived from NBO analysis calculations at the PBE0/Def2-QZVPP level revealed that the C–M bond is stronger for the coinage metal than the alkali metal substituents with respect to both the heterolytic and the homolytic bond dissociation processes. The nature of the C–M bonds in the $\text{C}_6\text{H}_5\text{M}$ ($\text{M}=\text{Cu}, \text{Ag}$ or Au) species lies between the two extremes, i.e., that of benzene where the C–H bond is practically a “pure” covalent C–H bond and that of the C–M bond in $\text{C}_6\text{H}_5\text{M}$ ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}$ or K) species, which effectively involves “pure” electrostatic interactions.
4. The diatropicity (aromaticity) of the coinage metalated benzenes was found to be lower than the diatropicity of the archetype benzene molecule, due probably to deformation of the delocalized electron density induced by coinage metal substituents. The aromaticity of the $\text{C}_6\text{H}_{6-n}\text{M}_n$ ($\text{M}=\text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}, n=1-6$) molecules, as expressed by the $\text{NICS}_{zz}(1)$ aromaticity index decreases slightly along the series of the cuprated-, argentated- and aurred-benzenes. In contrast to the archetype aromatic benzene molecule, the $\text{C}_6\text{H}_{6-n}\text{M}_n$ ($\text{M}=\text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}, n=1-5$) molecules are predicted to be aromatic even in the excited triplet state. This could be due to the fact that the spin density is localized primarily on the coinage metal substituents or on the four-membered metallacycle rings formed through metalophilic interactions and therefore the π -electron delocalization on the carbocyclic ring remains practically unperturbed in the triplet states. In most cases, the triplet states possess higher aromatic character than the singlet ground states, probably due to the contribution of the four-membered metallacycle rings formed to the magnetic aromaticity. Excellent linear correlations between the $\text{NICS}_{zz}(1)$ values and the total negative natural charge acquired by the carbocyclic ring as well as between the $\text{NICS}_{zz}(1)$ values and the wavelength, λ , of the HOMO→LUMO transitions in the absorption spectra of the coinage metalated benzenes were established.
5. The coinage metalation of benzene introduces significant changes in the absorption spectra, giving rise to extra absorption bands absorbing near or at the visible region of the spectrum, which are assigned to metal centered (CM) electronic transitions. The emission spectra of the coinage metalated benzenes are characterized by high $\Delta E(S_0-T_1)$ values, particularly for the di-substituted — and p-isomers, with the highest $\Delta E(S_0-T_1)$ value of 67 kcal mol^{-1} calculated for the m- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Au}_2$ species. The latter is higher than the $\Delta E(S_0-T_1)$ value of the most common OLED dopant, the fac-tris(2-phenylpyridine)iridium, $\text{Ir}(\text{ppy})_3$, which has been found experimentally to be equal to $56.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ (2.44 eV).

References

1. Mallan JM, Bebb RL (1969) Chem Rev 69:693
2. Snieckus V (1990) Chem Rev 90:879
3. Wakefield BJ (1988) Organolithium methods. Academic, London
4. Wietehmann U, Bauer RJ (2005) Lithium and lithium compounds. In: Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. Wiley, Weinheim. doi:10.1002/14356007.a15_393
5. Eisch JJ (2002) Organometallics 21:5439
6. Omai I (1979) Chem Rev 79:287
7. Parham WE, Bradsher CK (1982) Acc Chem Res 15:300
8. Beak P, Snieckus V (1982) Acc Chem Res 15:306
9. Narashimhan NS, Mali RS (1983) Synthesis 957
10. Beak P, Meyers AI (1986) Acc Chem Res 19:356
11. Bailey WF, Patricia JJ (1988) J Organomet Chem 352:1
12. Wakefield BJ (1990) Organolithium methods. Academic, London
13. Wakefield BJ (1990) The chemistry of organolithium compounds, 2nd edn. Pergamon, New York
14. Comins DL (1992) Synlett 615
15. Wiberg KB, Sklenak S, Bailey WF (2000) J Org Chem 65:2014
16. van Eikema HNJ, Schleyer PR (1992) Angew Chem Int Ed Engl 31:755
17. Chadwick ST, Remels RA, Rutherford JL, Collum DB (2000) J Am Chem Soc 122:8640
18. Betz J, Bauer W (2002) J Am Chem Soc 124:8699
19. Saa JM (2002) Helv Chim Acta 85:814
20. Slocum DW, Dumbis S, Brown S, Jackson G, LaMastus R, Mullins E, Ray J, Shelton P, Walstrom A, Wilcox JM, Holman RW (2003) Tetrahedron 59:8275
21. van Eikema Hommes NJR, Schleyer PR (1994) Tetrahedron 50:5903
22. Saa JM, Martorell G, Frontera A (1996) J Org Chem 61:5194
23. Bachrach SM, Hare M, Kass SR (1998) J Am Chem Soc 120:12646
24. Bachrach SM, Miller JV Jr (2002) J Org Chem 67:7389
25. Bachrach SM, Chamberlin AC (2004) J Org Chem 69:2111
26. Baran JR Jr, Lagow RJ (1990) J Am Chem Soc 112:9415
27. Baran JR Jr, Hendrickson C, Laude DA Jr, Lagow RJ (1992) J Org Chem 57:3759
28. Stucky GD, Rundle RE (1963) J Am Chem Soc 85:1002
29. Kur SA, Heeg MJ, Winter CH (1994) Organometallics 13:1865
30. Nesmeyanov AN, Anisimov KN, Valueva EP (1962) Izv Akad Nauk SSSR, Ser Khim 1683
31. Kovar RF, Rausch MD (1973) J Org Chem 38:1918
32. Perevalova EG, Shumilina EV, Leonteva LI (1978) Izv Akad Nauk SSSR, Ser Khim 1438
33. Reich K (1923) Compt Rendus Geosci 177:322
34. Gilman H, Straley JM (1936) Rec Trav Chim 55:821
35. Gilman H, Jones RG, Woods LA (1952) J Org Chem 17:1630
36. Gilman H, Woods LA (1943) J Am Chem Soc 65:435
37. Bolth FA, Whaley WM, Starkey EB (1943) J Am Chem Soc 65:1456
38. Bolth FA, Whaley WM, Starkey EB (1946) J Am Chem Soc 68:793
39. Warf JC (1952) J Am Chem Soc 74:3702
40. Bertz SH, Dabbagh G (1993) J Am Chem Soc 115:11640
41. Frański R, Kozik T, Staniszcwski B, Urbaniak W (2010) Cent Eur J Chem 8:508

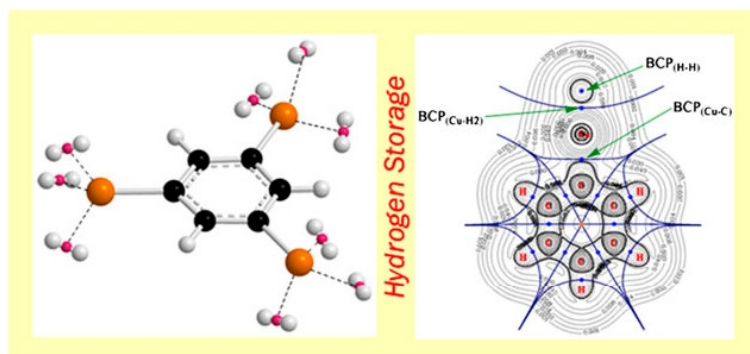
42. He X, Ruhlandt-Senge K, Power PP, Bertz SH (1994) *J Am Chem Soc* 116:6963
43. Krause E, Wendt B (1923) *Ber* 56:2054
44. Reich RC (1923) *R Acad Sci Paris* 177:322
45. Gilman H, Straley JM (1936) *Recl Trav Chim Pays-Bas* 55:821
46. Hasizimoto H, Nakano T (1966) *J Org Chem* 31:891
47. Beverwijk CDM, van der Kerk GJM, Leusink AJ, Noltes JG (1970) *Organometal Chem Rev A* 5:215
48. Sun S, Xing X, Liu H, Tang Z (2005) *J Phys Chem A* 109:11742
49. Liu X-J, Zhang X, Han K-L, Xing X-P, Sun S-T, Tang Z (2007) *J Phys Chem A* 111:3248
50. Liu X-J, Yang C-L, Zhang X, Han K-L, Tang Z-C (2008) *J Comput Chem* 29:1667–1674
51. Xie Y, Schaefer HF III (1991) *Chem Phys Lett* 179:563
52. Smith BJ (1993) *Chem Phys Lett* 207:403
53. Moreno D, Martínez-Guajardo G, Díaz-Celaya A, Mercero JM, de Coss R, Perez-Peralta N, Merino G (2013) *Chemistry A Eur J* 19:12668–12672
54. Raptis SG, Papadopoulos MG, Sadlej AJ (2000) *Phys Chem Chem Phys* 2:3393
55. Giri S, Lund F, Núñez AS, Toro-Labbé A (2013) *J Phys Chem C* 117:5544
56. Tzipis AC (2012) *Organometallics* 31:7206
57. Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Scalmani G, Barone V, Menucci B, Petersson GA, Nakatsuji H, Caricato M, Li X, Hratchian HP, Izmaylov AF, Bloino J, Zheng G, Sornmenberg JL, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Vreven T, Montgomery JA Jr, Peralta JE, Ogliaro F, Bearpark M, Heyd JJ, Brothers E, Kudin KN, Staroverov VN, Kobayashi R, Normand J, Raghavachari K, Rendell A, Burant JC, Iyengar SS, Tomasi J, Cossi M, Rega N, Millam JM, Klene M, Knox JE, Cross JB, Bakken V, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann RE, Yazyev O, Austin AJ, Cammi R, Pomelli C, Ochterski JW, Martin RL, Morokuma K, Zakrzewski VG, Voth GA, Salvador P, Dannenberg JJ, Dapprich S, Daniels AD, Farkas Ö, Foresman JB, Ortiz JV, Cioslowski J, Fox DJ (2009) *Gaussian 09*, revision D.01. Gaussian, Inc, Wallingford
58. Emzerhof M, Scuseria GE (1999) *J Chem Phys* 110:5029
59. Adamo C, Barone V (1997) *Chem Phys Lett* 274:242
60. Adamo C, Barone V (1999) *J Chem Phys* 110:6160
61. Adamo C, Scuseria GE, Barone V (1999) *J Chem Phys* 111:2889
62. Adamo C, Barone V (2000) *Theor Chem Acc* 105:169
63. Vetter V, Adamo C, Maldini P (2000) *Chem Phys Lett* 325:99
64. Reed AE, Curtiss LA, Weinhold F (1988) *Chem Rev* 88:899
65. Weinhold F (1998) In: Schleyer PR (ed) *The Encyclopedia of Computational Chemistry*. Wiley, Chichester, UK, p 1792
66. NBO 6.0. Glendening ED, Badenhoop JK, Reed AE, Carpenter JE, Bohmann JA, Morales CM, Landis CR, Weinhold F *Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison* 2013
67. Ditchfield R (1974) *Mol Phys* 27:789
68. Gauss J (1993) *J Chem Phys* 99:3629
69. Schleyer PR, Maercker C, Dransfeld A, Jiao H, Hommes NJ (1996) *J Am Chem Soc* 118:6317
70. Bader RFW (1990) *Atoms in molecules—a quantum theory*. Oxford University Press, Oxford
71. Bader RFW (1998) *J Phys Chem A* 102:7314
72. Lu T, Chen F (2012) *J Comp Chem* 33:580
73. Lu T, Chen F (2012) *J Mol Graph Model* 38:314
74. Pykkö P, Zhao Y-F (1991) *Chem Phys Lett* 177:103–106
75. Schmidbauer H, Gabai FP, Schier A, Riede J (1995) *Organometallics* 14:4969–4971
76. Pykkö P, Tamra T (1998) *Organometallics* 17:4842–4852
77. Kiran B, Li X, Zhai H-J, Cui L-F, Wang L-S (2004) *Angew Chem Int Ed* 43:2125–2129
78. Li X, Kiran B, Wang LS (2005) *J Phys Chem A* 109:4366–4374
79. Zhai HJ, Wang LS, Zubarev DY, Boldyrev AI (2006) *J Phys Chem A* 110:1689–1693
80. Kiran B, Li X, Zhai HJ, Wang LS (2006) *J Chem Phys* 125:133204
81. Zaleski-Eggierd P, Pykkö P (2009) *Can J Chem* 87:798–801
82. Macchi P, Sironi A (2003) *Coord Chem Rev* 238–239:383
83. Cortés-Guzmán F, Bader RFW (2005) *Coord Chem Rev* 249:633
84. Cremer D, Kraka E (1984) *Angew Chem Int Ed Engl* 23:627
85. Espinosa E, Alkorta I, Elguero J, Molins E (2002) *J Chem Phys* 117:5529
86. Schmider HL, Becke AD (2000) *J Mol Struct THEOCHEM* 527: 51–61
87. Schmider HL, Becke AD (2002) *J Chem Phys* 116:3184–3193
88. Lakowicz JR (2006) *Principles of fluorescence spectroscopy*. Springer, 3rd edn, vol. XXVI, 954
89. Cai Z-L, Reimers JR (2000) *J Phys Chem A* 104:8389
90. Hofbeck T, Yersin H (2010) *Inorg Chem* 49:9290

The hydrogen storage capacity of coinage metalated benzenes studied by DFT

ATHANASSIOS C. TSIPIS* and DIMITRIOS N. GKARMPOUNIS

Laboratory of Inorganic and General Chemistry, Department of Chemistry, University of Ioannina, Ioannina, Greece

(Received 7 April 2015; accepted 29 May 2015)



The hydrogen storage capacity of representative cuprated benzenes (C_6H_5Cu and $1,3,5-Cu_3C_6H_3$ molecules) has been investigated by DFT calculations and found to fulfill the US department of energy target requirements for low-cost hydrogen storage materials. A thorough analysis of the bonding $Cu \cdots (\eta^2-H_2)$ interactions by a multitude of electronic structure calculation methods (natural bond orbital, AIM, electron localization function, reduced density gradient, and $Sign(\lambda_2(r))\rho(r)$ functions) showed that these interactions exhibit a mixed covalent-ionic character accompanied by weak intermolecular dispersion interactions as well.

Keywords: Phenylcopper; $1,3,5-Cu_3C_6H_3$ molecule; Hydrogen storage capacity; DFT; Bonding $Cu \cdots (\eta^2-H_2)$ interactions

1. Introduction

The design of new materials for hydrogen storage continues to be a major research area for the development of future hydrogen energy applications driven to a large extent by technological demands, especially for mobile applications [1]. The prime goal for “The Hydrogen Economy” [2] to be realized is that of inventing safe, efficient, and effective storage for H_2

*Corresponding author. Email: attsipis@uoi.gr

gas, and to replace current technologies based around the compression of H_2 as a liquid or as a gas using cryogenic temperatures or high pressures [2(a)]. Therefore, there is major worldwide interest in meeting the United States Department of Energy (DOE) targets of 6.5% w/w gravimetric and 45 g L^{-1} volumetric H_2 storage by 2010, and 9.0% w/w and 81 g L^{-1} by 2015 for mobile applications [3].

Hydrogen storage materials could be divided into two classes depending on the mechanism of hydrogen sorption: materials where adsorption is due to physisorption or due to chemisorption. In the case of physisorption, molecular hydrogen is weakly bound to the surface of the material by van der Waals or hydrogen bonds. In the case of chemisorption, H_2 molecules dissociate into atomic hydrogen which is then absorbed into the bulk, forming stronger ionic or covalent bonds with the material. An ideal storage system would be one where hydrogen binds molecularly but with a binding energy that is intermediate between the physisorbed and the chemisorbed state.

Transition metal (TM) atoms interacting with H_2 molecules form dihydrogen complexes through the so-called Kubas interaction [4]. This bonding mode offers a rare opportunity for the development of reversible hydrogen storage media for near room temperature operation [5], because the binding energy of the H_2 molecule in the system is theoretically estimated to be in the range of 0.2–0.6 eV [6]. A good contender for hydrogen storage through the Kubas interactions should be of comparatively low molecular weight, cheap and should be further capable of rapid adsorption–desorption kinetic behavior which simulates an effective capturing and removal process [1(f)]. An alternative for chemical hydrogen storage is provided by materials storing hydrogen as hydridic/protonic H combined with other elements (e.g., B, C, and N). An exhaustive list of this class of chemical hydrogen storage materials is given by Demirci and Miele [1(g)]. Hydrogen storage in metal hydrides has also been the focus of intensive research. For example, magnesium dihydride combines a high H_2 capacity of 7.7% w/w with the benefit of the low cost of the abundantly available magnesium [7]. In metal hydrides, the hydrogen–metal interactions correspond to a direct σ metal hydride bond, in which the hydrogen shares its 1s electron with one of the available valence electrons of the metal and can give four basic hydride species: MH, MH_2 , MH_3 , and MH_4 [8]. Depending on the properties of the metal atom involved mixed hydride/dihydrogen complexes formulated as $MH_x(H_2)_y$ ($x = 1\text{--}4$; $y = 0\text{--}6$) may be also formed. A combined experimental and theoretical study of the $MH_x(H_2)_y$ species ($M = \text{La–Gd}$; $x = 1\text{--}4$; $y = 0\text{--}6$) has recently been reported by Gagliardi and coworkers [8].

Metalated benzenes and particularly lithiated benzenes, aside from being very powerful reagents in organic synthesis, are of particular interest in fundamental research and quite a lot of theoretical work has been devoted to determination of their structures, relative stabilities of their isomers, as well as of various other intriguing properties. Very recently, Giri *et al.* [9] investigated by DFT and *ab initio* molecular dynamics calculations the possibility of using star-like hexalithiobenzene as a hydrogen storage material. Calculations predicted that hexalithiobenzene could be a good candidate to serve as hydrogen storage material which can efficiently absorb hydrogen in its molecular form at low temperature and desorb it at room temperature. C_6Li_6 can trap 6–12 H_2 molecules in molecular form with a good gravimetric weight percentage (9.6% w/w for $H_2@C_6Li_6$) [1(f)].

Group 11 coinage metals (Cu, Ag, and Au) are also known to metalate benzene. Phenylcopper, C_6H_5Cu , is the first organocopper compound and its synthesis was reported by Reich in 1923 as an impure product obtained in 60% yield from phenylmagnesium bromide and cuprous iodide in ether [10]. Since then, several other methods for synthesis of C_6H_5Cu have been reported [11]. Phenylcopper as well as its clusters are widely used as

reagents in organic synthesis [12]. Since 1923, several unsuccessful attempts were made to synthesize and isolate phenylsilver, C_6H_5Ag [13], until Beverwijk *et al.* [14] synthesized, isolated, and characterized phenylsilver as one of the most stable unfluorinated σ -bonded organosilver compounds known at that time. Finally, phenylgold, C_6H_5Au , has also been synthesized and along with its silver counterpart, C_6H_5Ag , as well as their anions $[AuC_6H_5]^-$ and $[AgC_6H_5]^-$ have been studied by Sun *et al.* [15] employing photoelectron spectroscopy and DFT calculations. In subsequent work, Liu *et al.* [16] employed the same techniques and methods to study the structure and formation mechanism of $[C_6H_5Cu_m]^-$ ($m = 1-3$). The structure and the formation mechanism of the silver and gold counterparts, $[C_6H_5M_m]^-$ ($M = Ag$ or Au , $m = 1-3$), have also been studied in detail using DFT calculations at the B3LYP//6-311G(d,p)/Lanl2dz level of theory [17].

Continuing our interest on the study of coinage metalated benzenes [18], we set out to explore herein by electronic structure calculation methods the hydrogen storage capacity of coinage metalated benzenes and the potential for using these molecules as hydrogen storage materials.

2. Computational details

All calculations were performed using the Gaussian09 program suite [19]. The geometries of all stationary points were fully optimized, without symmetry constraints, employing the 1999 hybrid functional of Perdew *et al.* [20] denoted as PBE0 as implemented in the Gaussian09 program suite [19]. For the geometry optimizations, we used the Def2-QZVPP basis set for all atoms. Hereafter, the method used in DFT calculations is abbreviated as PBE0/Def2-QZVPP. The selection of the PBE0 density functional was based on the fact that PBE0 (PBE1PBE) generally gives the best results for various properties of TM and main group element compounds [21]. Def2-QZVPP basis set is a high-quality basis set providing smaller mean errors for a variety of computed properties of TM and main group compounds [22]. All stationary points have been identified as minima. The natural bond orbital (NBO) population analysis was performed using Weinhold's methodology as implemented in the NBO 6.0 software [23]. Magnetic shielding tensors have been computed with the GIAO (gauge-including atomic orbitals) DFT method [24, 25] as implemented in the Gaussian09 series of programs [19] employing the PBE0 functional (abbreviated as GIAO-PBE0/Def2-QZVPP method). Topological and energetic properties of $\rho(r)$ at the (3,-1) bond critical points (BCPs) were calculated by means of the Bader's [26] Quantum theory of atoms in molecules (QTAIM) methodology. The 2-D plots of the electron localization function (ELF) and the real space $Sign(\lambda_2(r))\rho(r)$ function with promolecular approximation as well as the 3-D surfaces of the reduced density gradient (RDG) were obtained employing the Multiwfn software version 3.2. [27]. The λ_2 term in the $Sign(\lambda_2(r))\rho(r)$ function is obtained as the second largest eigenvalue of the averaged electron density Hessian matrix computed through the dynamical trajectory. The adaptive natural density partitioning (AdNDP) [28] calculations were employed as implemented in the Multiwfn 3.2.

3. Results and discussion

3.1. Hydrogen storage capacity of phenylcopper, C_6H_5Cu

First, we explored the hydrogen storage capability of phenylcopper, C_6H_5Cu , investigating the copper- H_2 interactions by electronic structure calculation methods. Figure 1 shows the

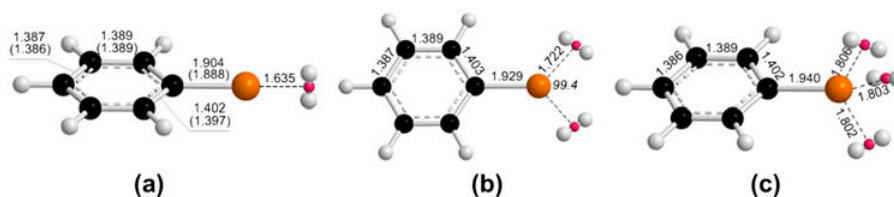


Figure 1. Optimized geometries and selected structural parameters of the (a) $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)$, (b) $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)_2$, and (c) $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)_3$ species calculated at the PBE0/Def2-QZVPP level of theory (numbers in parenthesis refer to structural parameters calculated for the parent $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}$ molecule).

PBE0/Def2-QZVPP optimized geometries along with selected structural parameters of the $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}(\text{H}_2)_n$ ($n = 1\text{--}3$) molecules. Notice that all our attempts to load the copper center with four H_2 molecules were unsuccessful, since in the resulting optimized geometries, the fourth H_2 molecule was always far apart from copper.

In $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}(\text{H}_2)$, H_2 is coordinated to Cu through a side-on coordination mode (η^2 coordination mode) adopting a perfect vertical orientation relative to the carbocyclic ring plane. The distance between the copper and the centroid of the H–H bond, Cu–cd(H–H), is 1.635 Å. Generally, the structural integrity and planarity of the carbocyclic ring are retained in $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)$. The most significant structural change undergoing the $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}$ moiety upon interaction with H_2 is elongation of the C–Cu bond by 0.016 Å. It can also be seen that the H–H bond of the coordinated H_2 molecule in the $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}\cdots(\eta^2\text{-H}_2)$ complex is elongated by 0.044 Å.

The BSSE-corrected interaction energy (IE), for the $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}\cdots(\eta^2\text{-H}_2)$ interaction is calculated to be equal to 13.8 kcal mol^{−1} at the PBE0/Def2-QZVPP level. According to the US DOE targets for hydrogen storage applications, the binding energy (or IE) per H_2 molecule, which is sometimes also referred to as the removal energy or equivalently the absorption energy, should be in the range of 0.7–0.2 eV (or 16.1–4.6 kcal mol^{−1}) [29]. Obviously, the estimated IE for $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}\cdots(\eta^2\text{-H}_2)$ is within the US DOE targets. Upon attaching a second H_2 molecule to $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)$, a further elongation of the C–Cu bond by 0.046 Å is observed and the total elongation with respect to C–Cu bond length found in $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}$ is 0.062 Å. The elongation of the two H–H bonds in $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)_2$ is 0.045 Å and it is almost the same as that found for $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)$. The coordinated H_2 molecules in $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)_2$ are further away from the metal center with Cu–cd(H–H) distances calculated equal to 1.722 Å. Nonetheless, the structural parameters of the carbocyclic ring remain practically unaffected. The $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)_2$ complex adopts a trigonal planar arrangement of the two H_2 ligands and the phenyl ligand. The BSSE-corrected IE for the attachment of the second H_2 molecule to copper is calculated to be 7.9 kcal mol^{−1}, which is again within the US DOE targets. Attachment of a third H_2 molecule to the copper results in a pseudo-tetrahedral arrangement of the ligands around the metal center. In the $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)_3$ complex, the C–Cu bond and the Cu–cd(H–H) distances are the longest compared to those found for the complexes bearing one and two H_2 molecules. Thus, the C–Cu bond in $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)_3$ is calculated to be 1.940 Å, elongated by 0.073 Å with respect to that found in $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}$, while the Cu–cd(H–H) distances are calculated to be more than 1.8 Å. However, it should be noticed that the structural parameters of the carbocyclic ring are almost unaltered upon attachment of three H_2 molecules to the copper metal center. Finally, the IE of the third H_2 molecule with $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)_2$ is calculated to be 5.6 kcal mol^{−1},

once more within the US DOE targets. Overall, the average IE per H_2 molecule in $C_6H_5Cu(\eta^2-H_2)_3$ is $9.1 \text{ kcal mol}^{-1}$. Noteworthy is the remarkable stabilization of C_6H_5Cu under a hydrogen atmosphere.

The theoretical gravimetric capacities for $C_6H_5Cu(\eta^2-H_2)$, $C_6H_5Cu(\eta^2-H_2)_2$, and $C_6H_5Cu(\eta^2-H_2)_3$ are 1.4, 2.8, and 4.1% w/w, respectively, falling below the US DOE gravimetric capacity target for 2015 which is 5.5% w/w [28]. On the other hand, the volumetric capacities of $C_6H_5Cu(\eta^2-H_2)$, $C_6H_5Cu(\eta^2-H_2)_2$, and $C_6H_5Cu(\eta^2-H_2)_3$, based on molecular volume calculations, are 24, 41, and 50 g L^{-1} , respectively. Again, these numbers are below the US DOE volumetric capacity target for 2015 which is 70 g L^{-1} . [30] Accordingly, we explored the H_2 storage capacity of the other coinage metalated benzenes bearing more than one metal atom. Due to the US DOE target for low-cost materials, we have only focused on the systems bearing copper for obvious reasons. Among all the coinage metalated species bearing more than one copper, it is found that the best potential candidate to be examined as a H_2 storage material is the 1,3,5- $Cu_3C_6H_3$ molecule.

3.2. Hydrogen storage capacity of 1,3,5- $Cu_3C_6H_3$ molecule

The optimized structures along with selected structural parameters of 1,3,5- $Cu_3C_6H_3$ gradually loaded with three, six, and up to nine H_2 molecules calculated at the PBE0/Def2-QZVPP level are shown in figure 2. Attempts to load 1,3,5- $Cu_3C_6H_3$ with more than nine H_2 molecules were unsuccessful, since the extra H_2 molecules were always away from the copper centers.

Perusal of figure 2 reveals that the H_2 molecules are attached to copper of the 1,3,5- $Cu_3C_6H_3$ species in a similar way as that found in the C_6H_5Cu species, i.e., with a η^2 fashion adopting vertical, trigonal planar, and tetrahedral arrangement around the metal centers in the 1,3,5- $C_6H_3Cu(\eta^2-H_2)Cu(\eta^2-H_2)Cu(\eta^2-H_2)$, 1,3,5- $C_6H_3Cu(\eta^2-H_2)_2Cu(\eta^2-H_2)_2Cu(\eta^2-H_2)_2$, and 1,3,5- $C_6H_3Cu(\eta^2-H_2)_3Cu(\eta^2-H_2)_3Cu(\eta^2-H_2)_3$ complexes, respectively. The calculated Cu-cd(H-H) distances are slightly elongated compared to those found in the respective $C_6H_5Cu(\eta^2-H_2)$, $C_6H_5Cu(\eta^2-H_2)_2$, and $C_6H_5Cu(\eta^2-H_2)_3$ complexes. In contrast,

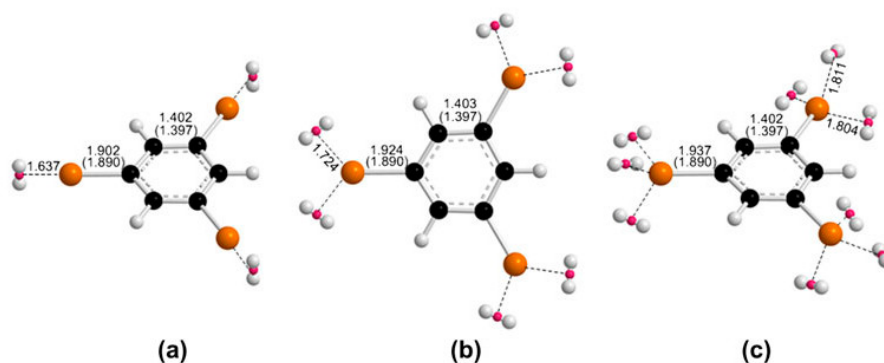


Figure 2. Optimized geometries and selected structural parameters of the (a) 1,3,5- $C_6H_3Cu(\eta^2-H_2)Cu(\eta^2-H_2)Cu(\eta^2-H_2)$, (b) 1,3,5- $C_6H_3Cu(\eta^2-H_2)_2Cu(\eta^2-H_2)_2Cu(\eta^2-H_2)_2$, and (c) 1,3,5- $C_6H_3Cu(\eta^2-H_2)_3Cu(\eta^2-H_2)_3Cu(\eta^2-H_2)_3$ complexes calculated at the PBE0/Def2-QZVPP level (numbers in parenthesis refer to structural parameters of 1,3,5- $C_6H_3Cu_3$).

upon attachment of H_2 molecules, the C–Cu bonds in $1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)$, $1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)_2\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)_2\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)_2$, and $1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)_3\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)_3$ are slightly less elongated compared to the C–Cu bond elongation observed for the analogous $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)_n$ ($n = 1\text{--}3$) complexes. Finally, the structural integrity and planarity of the carbocyclic ring is retained with marginal changes of its structural parameters. The interaction energies per H_2 molecule (BSSE included) are 12.7, 6.6, and 4.8 kcal mol^{-1} for the $1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3$ bearing three, six, and nine H_2 molecules, respectively, and are within the range set by US DOE target. The gravimetric capacities of $1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)$, $1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)_2\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)_2\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)_2$, and $1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)_3\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)_3\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)_3$ are 2.2, 4.3, and 6.3% w/w, respectively, while the respective volumetric capacities are 67, 110, and 98 g L^{-1} . Obviously, the values for the binding energy, the gravimetric as well as the volumetric capacities calculated for the $1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)_9$ species are all above the targets set by the US DOE.

Taking into account the use of the coinage metalated benzenes as potential candidates of materials for H_2 storage, we thought it would be advisable to study in more depth their interaction with H_2 molecules. For the sake of simplicity, we would examine only the species bearing one copper metal center, and for comparison, we would examine also the most promising $1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)$, $1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)_2\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)_2\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)_2$, and $1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)_3\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)_3\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)_3$ complexes. The estimated Wiberg bond orders (WBOs) for the $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu} \cdots (\eta^2\text{-H}_2)$ interaction in the $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)$,

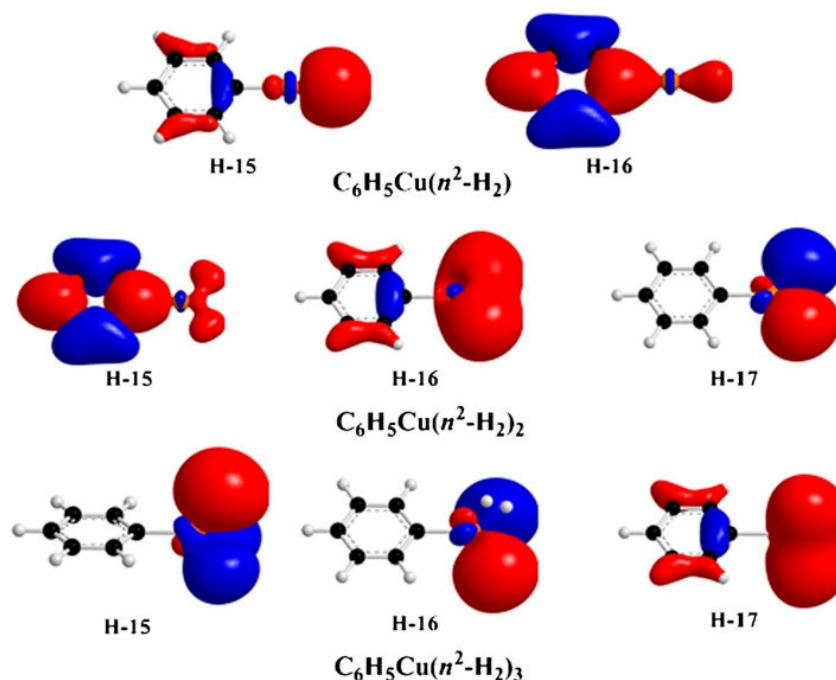


Figure 3. 3-D plots of the MOs relevant to the $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu} \cdots (\eta^2\text{-H}_2)$ interactions in $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)_n$ ($n = 1\text{--}3$) complexes (isocontour value = 0.030).

$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)_2$, and $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)_3$ complexes of 0.284, 0.321, and 0.318, respectively, demonstrate weak covalent $\text{Cu}\cdots(\eta^2\text{-H}_2)$ interactions. Upon addition of a second H_2 molecule to $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)$, the WBO increases, while, when adding a third H_2 molecule to the $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)_2$, the WBO slightly decreases.

The 3-D plots of the MOs relevant to $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}\cdots(\eta^2\text{-H}_2)$ interactions are shown in figure 3. In $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)$, two bonding MOs arising from the in-phase combination of the $3d_{z^2}$ AO of copper with the σ bonding MO of the H_2 molecule describe the covalent $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}\cdots(\eta^2\text{-H}_2)$ interactions. On the other hand, the covalent component of the $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}\cdots(\eta^2\text{-H}_2)$ interaction in both $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)_2$ and $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)_3$ is due to three bonding MOs constructed from the in-phase combination of $3d_{z^2}$ and $3d_{x^2-y^2}$ AOs of Cu with the σ MOs of the coordinated H_2 molecules.

Next, we looked for possible hyperconjugation effects on the $\text{Cu}\cdots(\eta^2\text{-H}_2)$ interactions in the $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)_n$ ($n = 1-3$) complexes. The stabilization energy, $\Delta E(2)$, associated with possible charge transfer (CT) interactions between the relevant donor-acceptor orbitals computed from the second-order perturbative estimates of the Fock matrix in the NBO analysis according to the equation $\Delta E(2) = q_i F_{ij}^2 / \epsilon_i - \epsilon_j$ allows specific hyperconjugative interactions to be pinpointed. This equation evaluates the magnitude of the donor-acceptor interaction in terms of the spatial overlap of the NBO, using the off-diagonal Fock-matrix elements F_{ij} and the difference in energy between the NBOs, $\epsilon_i - \epsilon_j$, weighted by the occupancy of the donor NBO, q_i . The most significant perturbative donor-acceptor interactions introducing favorable hyperconjugative effects related to the $\text{Cu}\cdots(\eta^2\text{-H}_2)$ bonding in the $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)_n$ ($n = 1-3$) complexes are given schematically in figure 4 along with the respective values of the stabilization energy, $\Delta E(2)$.

Three significant hyperconjugative interactions occur in $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)$ (figure 4). The first donor-acceptor interaction involves a CT from a bonding NBO of σ -type located on the H_2 molecule toward an antibonding LP* NBO (LP stands for lone pair), which is mainly a p AO of copper. This interaction stabilizes the system by about 15 kcal mol⁻¹. The second donor-acceptor interaction involves a CT from a LP NBO of d-type located on copper toward a BD* (BD stands for bonding) antibonding NBO of σ^* -type on H_2 molecule stabilizing the system by almost 13 kcal mol⁻¹. Finally, the third hyperconjugative interaction involves a CT from a bonding NBO of σ -type on coordinated H_2 molecule toward an antibonding BD* NBO localized on the carbon-metal bond, which stabilizes the system by more than 32 kcal mol⁻¹. The total stabilization energy due to the three hyperconjugative interactions in the $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)$ species is 60.3 kcal mol⁻¹. Therefore, the coordination of H_2 to the Cu center of the $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)$ molecule could be considered as a "Kubas-type" interaction. The latter involves donation of two electrons from the σ bonding MO of the H_2 molecule to a vacant 3d AO of a metal accompanied by a back-donation of electrons from a filled d AO of the metal to the σ^* antibonding MO of the H_2 molecule [4, 31]. However, it should be noticed that in $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)$ there is donation of electrons from the σ bonding MO of H_2 to a vacant 4p AO of Cu, since all of its 3d AOs are filled, while there is also a back-donation from the 3d AOs of copper to the σ^* antibonding MO of H_2 . In addition, employment of the AdNDP method [28] revealed the existence of a 3c-2e bond for the $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}\cdots(\eta^2\text{-H}_2)$ interaction (scheme 1).

The 3c-2e bond is formed from the in-phase interaction of a 3d AO of Cu and the σ MO of H_2 . Remarkably, in our systems, there is also a donation of electrons from the σ bonding MO of the H_2 molecule toward a σ^* antibonding MO located on the C-Cu bond, which among all three hyperconjugative effects observed, mostly stabilizes the system. The $\sigma^*(\text{C-Cu})$ natural bonding orbital involved in this hyperconjugative interaction is

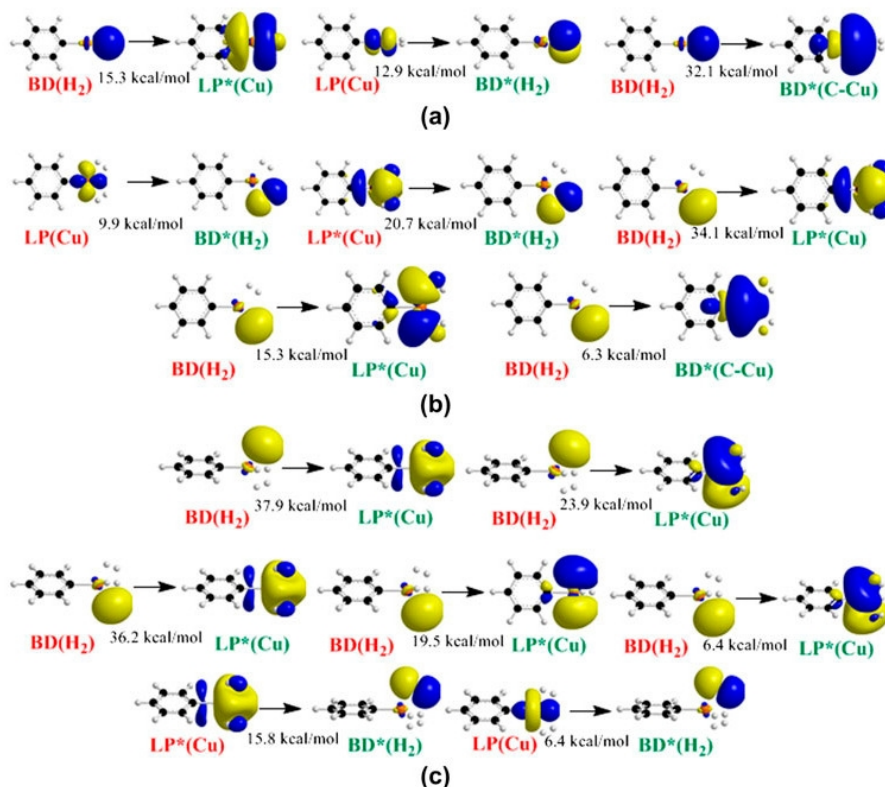


Figure 4. Selected hyperconjugative interactions in (a) $C_6H_5Cu(\eta^2-H_2)$, (b) $C_6H_5Cu(\eta^2-H_2)_2$, and (c) $C_6H_5Cu(\eta^2-H_2)_3$ species (labels of donor and acceptor NBOs are in red and blue, numbers are the respective $\Delta E(2)$ terms) (see <http://dx.doi.org/10.1080/00958972.2015.1064906> for color version).

constructed from an sp (74.07% p character) natural hybrid orbital (NHO) on the *ipso* carbon interacting in-phase with an sd (90% s character and 6% d character) NHO of copper, having the form $\sigma^*(C-Cu) = 0.4677 h_C - 0.8839 h_{Cu}$. Thus, the elongation of the C–Cu bond of C_6H_5Cu upon interaction with H_2 is probably due to the $\sigma(H-H) \rightarrow \sigma^*(C-Cu)$ electron transfer. Overall, based upon the NBO charges in the $C_6H_5Cu(\eta^2-H_2)$ species there is a net electron density transfer of 0.07 |e| from H_2 to C_6H_5Cu moiety. The electron density is transferred from the 1σ MO of H_2 toward mainly the 4s and 4p AOs of Cu, since the natural electron configuration of H and Cu in the $C_6H_5Cu \cdots (\eta^2-H_2)$ complex are $1s^{0.96}1p^{0.01}$ and $3d^{9.83}4s^{0.59}4p^{0.07}$, respectively.

Association of a second H_2 molecule with $C_6H_5Cu(\eta^2-H_2)$ leads to ten hyperconjugative interactions related to the $C_6H_5Cu \cdots (\eta^2-H_2)$ interaction (five for each H_2 molecule). These hyperconjugative interactions correspond to a total stabilization energy, $\Delta E(2)$, of more than $172 \text{ kcal mol}^{-1}$. Five hyperconjugative interactions between the C_6H_5Cu moiety and one out the two H_2 molecules of the $C_6H_5Cu(\eta^2-H_2)_2$ species along with the respective $\Delta E(2)$ values are shown in figure 4. The other five hyperconjugative interactions are exactly the same to those given in figure 4 for the $C_6H_5Cu(\eta^2-H_2)$ complex.

Let us now analyze the hyperconjugative interactions related to the $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}\cdots(\eta^2\text{-H}_2)$ interaction in $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)_2$. The first hyperconjugative interaction arises from an electron density transfer from a LP NBO of d-type located on copper toward a BD* antibonding NBO of σ^* -type on H_2 molecule stabilizing the system by almost 10 kcal mol^{-1} . The second hyperconjugative interaction is due to an electron density transfer from a partially occupied LP* of p-type AO on copper toward a BD* antibonding NBO of σ^* -type on H_2 stabilizing the system by more than 20 kcal mol^{-1} . The fourth and fifth hyperconjugative interactions arise from electron density transfer from a bonding NBO of σ -type located on the H_2 molecule toward LP* NBOs located on copper. Finally, the fifth hyperconjugative interaction corresponds to a $\sigma(\text{H-H}) \rightarrow \sigma^*(\text{C-Cu})$ electron transfer which probably accounts for the C-Cu bond elongation caused by H_2 coordination to Cu. As observed for $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)$, in $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)_2$, there is almost the same net electron density transfer of $0.066 |e|$ from each H_2 molecule (overall $0.132 |e|$) toward the $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}$ moiety. The electron density is transferred from the 1σ MO of the H_2 molecules toward mainly the 4s and 4p AOs of copper.

For the $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)_3$ species, NBO analysis revealed a large number of hyperconjugative interactions taking place in the $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}\cdots(\eta^2\text{-H}_2)$ interactions. The most significant among them shown in figure 4 could be classified into two groups: one group comprises hyperconjugative interactions relevant to the interactions involving the two structurally equivalent H_2 molecules, located below the carbocyclic ring plane, while the second group comprises hyperconjugative interactions relevant with the third H_2 molecule, located above the carbocyclic ring, exhibiting a slightly longer Cu-cd(H-H) distance compared to the other two H_2 ligands [figure 4(c)]. All these hyperconjugative interactions stabilize the system by about $247 \text{ kcal mol}^{-1}$. Inspection of figure 4 reveals that there are a number of hyperconjugative interactions with electron density transfer from $\sigma(\text{H-H})$ -type NBOs toward copper p-type NBOs as well as back-donation from copper d-type NBO toward antibonding $\sigma^*(\text{H-H})$ -type NBOs. In the $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)_3$ complex, there is an even higher electron density transfer from the 1σ MO of H_2 molecules toward the $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}$ moiety amounting to $0.29 |e|$ based on the natural charges upon comparing with the respective electron density transfer observed in $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)_2$ and $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)$.

To further delineate the nature of the $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}\cdots(\eta^2\text{-H}_2)$ interactions, we employed AIM calculations for the representative $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)_2$ and $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)_3$ species. The contour line maps of the Laplacian of the electron density, $\nabla^2 \rho_{\text{BCP}}$, for $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)$ is depicted in scheme 2, while similar diagrams are obtained for $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)_2$ and $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)_3$. In all cases, a BCP between the copper center and H_2 is observed, indicating that there is a bonding $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}\cdots(\eta^2\text{-H}_2)$ interaction. To analyze this interaction, we calculated AIM parameters for three BCPs, the one found between $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}$ and the H_2 molecule, a second one found between the copper and the phenyl moiety, and a third found for the H-H bond in the H_2 molecule. These BCPs are denoted as $\text{BCP}_{(\text{Cu-H}_2)}$, $\text{BCP}_{(\text{C-Cu})}$, and $\text{BCP}_{(\text{H-H})}$ (scheme 2).

According to Bader's [26] theory, the presence of a BCP between two atoms indicates bond formation. The values of certain parameters at BCPs are used in order to clarify the nature of the bond formed between two atoms. Thus, if the electron density at a BCP between two atoms, ρ_{BCP} , is large ($>0.2 \text{ a.u.}$) and the value of its Laplacian, $\nabla^2 \rho_{\text{BCP}}$, is large and negative, then the bond formed is considered to be covalent. However, when TMs are present, the diffuse character of the electron distribution [32] leads to positive $\nabla^2 \rho_{\text{BCP}}$ values and small ρ_{BCP} values. Hence, Cortés-Guzmán and Bader suggested [12] that caution should be taken upon using the values of these two parameters to describe the delocalized

bonding encountered when TMs participate in the interaction. Consequently, a number of different parameters have been proposed to describe the bonding between two atoms within the framework of the AIM theory. Cremer and Kraka [33] proposed that a bond between two atoms could be considered as covalent if the value of the total energy density at the respective BCP, H_{BCP} , is negative. In addition, Espinosa *et al.* [34] based upon the value of the $|V_{\text{BCP}}|/G_{\text{BCP}}$ ratio, where V_{BCP} is the potential energy density at BCP and G_{BCP} is the kinetic energy density at BCP classified the bonding interactions into three categories as follows: (i) pure closed-shell interactions (e.g. ionic bonds, hydrogen bonds, and van der Waals interactions) characterized by $|V_{\text{BCP}}|/G_{\text{BCP}} < 1$ ($\nabla^2 \rho_{\text{BCP}} > 0$ and $H_{\text{BCP}} > 0$), (ii) pure open-shell (covalent) interactions characterized by $|V_{\text{BCP}}|/G_{\text{BCP}} > 2$ ($\nabla^2 \rho_{\text{BCP}} < 0$ and $H_{\text{BCP}} < 0$), and (iii) intermediate bonds with $1 < |V_{\text{BCP}}|/G_{\text{BCP}} < 2$ (i.e. $\nabla^2 \rho_{\text{BCP}} > 0$ and $H_{\text{BCP}} < 0$). Finally, Macchi and Sironi [32] outlined that a covalent bond involving TMs exhibits small $\nabla^2 \rho_{\text{BCP}}$ and ρ_{BCP} values, negative total energy density, $H_{\text{BCP}} < 0$ and $G_{\text{BCP}}/\rho_{\text{BCP}}$ ratio lower than 1.

Let us examine first the values of the AIM parameters calculated for the $\text{BCP}_{(\text{Cu}-\text{H}_2)}$. The values of the electron density, $\rho(\mathbf{r})$, and its Laplacian, $\nabla^2 \rho_{\text{BCP}}$, are 0.088 and 0.318. Accordingly, the $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu} \cdots (\eta^2-\text{H}_2)$ interaction could not be considered, as expected, as a purely covalent interaction. However, as mentioned above, when a TM is present in an interaction, then the values of both of these two parameters should be examined with caution [32] and a number of other parameters must be examined as well. Hence, the energy density H_{BCP} and the ratio $H_{\text{BCP}}/\rho_{\text{BCP}}$ are -0.031 and -0.352 , respectively, indicating a partially covalent

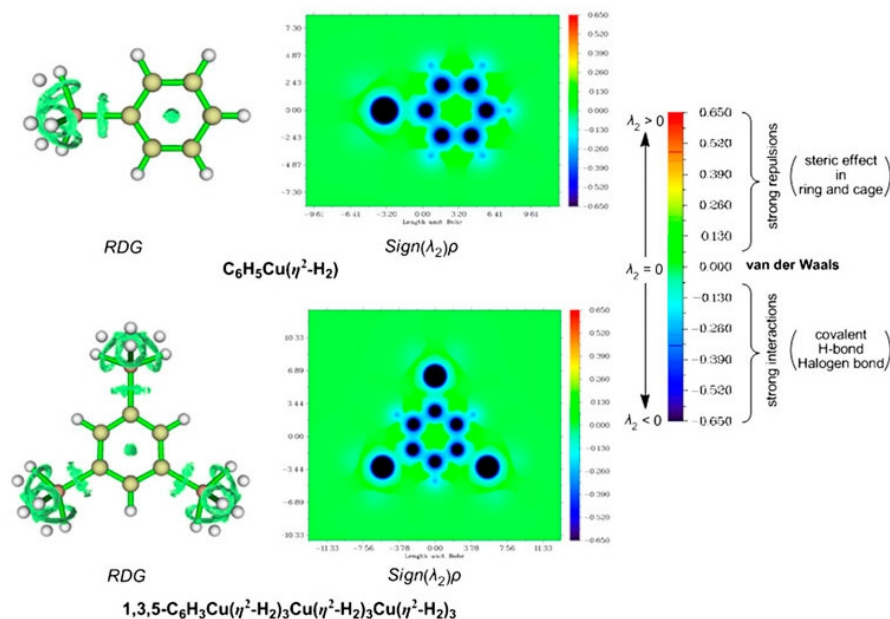
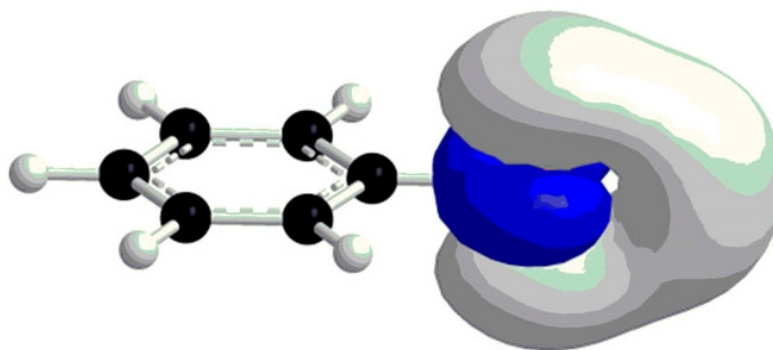
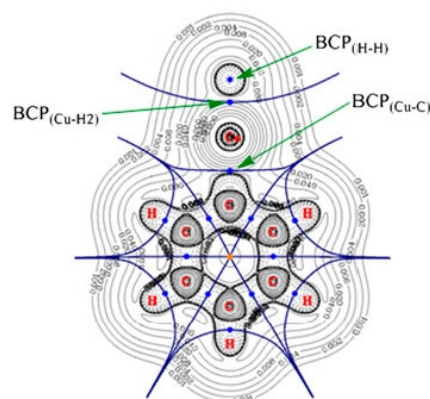


Figure 5. Reduced density gradient 3-D plots (isosurface = 0.650) along with the 2-D plots of the $\text{Sign}(\lambda_2(\mathbf{r}))\rho(\mathbf{r})$ function for $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}(\eta^2-\text{H}_2)$ and $1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cu}(\eta^2-\text{H}_2)_3\text{Cu}(\eta^2-\text{H}_2)_3$ complexes calculated at the PBE0/Def2-QZVPP level.



Scheme 1. 3D plot of the 3c-2e bonding MO calculated by AdNDP method.



Scheme 2. Contour line map of the Laplacian of the electron density, for the interaction of phenylcopper with a hydrogen molecule.

character for the $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu} \cdots (\eta^2\text{-H}_2)$ interaction. On the other hand, the $|V_{\text{BCP}}|/G_{\text{BCP}}$ ratio is 1.279 i.e., is between 1 and 2, and therefore, the $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu} \cdots (\eta^2\text{-H}_2)$ interaction is expected to exhibit character between covalent and ionic [34]. Finally, the $G_{\text{BCP}}/\rho_{\text{BCP}}$ ratio of 1.247 is higher than 1, pointing to a closed-shell interaction (dispersion forces) between the copper and H_2 . Overall, based upon the values of the AIM parameters on $\text{BCP}_{(\text{Cu-H}_2)}$, we conclude that the respective $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu} \cdots (\eta^2\text{-H}_2)$ interaction exhibits a mixed covalent-ionic character involving also a component arising from intermolecular dispersion forces.

Attachment of a second H_2 molecule results in lowering of the $\rho(\mathbf{r})$ and its Laplacian, $\nabla^2 \rho_{\text{BCP}}$, which are 0.076 and 0.250, respectively. The same holds true for the H_{BCP} and the ratio $H_{\text{BCP}}/\rho_{\text{BCP}}$ which are -0.024 and -0.316 , respectively. The ratio $|V_{\text{BCP}}|/G_{\text{BCP}}$ is invariant at 1.279 while $G_{\text{BCP}}/\rho_{\text{BCP}}$ ratio is 1.132, which is still higher than 1. Thus, the $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu} \cdots (\eta^2\text{-H}_2)$ interaction in $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)_2$ exhibits qualitatively the same character as in $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)$. Upon attaching a third H_2 molecule, we have further lowering of the AIM parameters on the $\text{BCP}_{(\text{Cu-H}_2)}$, i.e., $\rho(\mathbf{r}) = 0.064$, $\nabla^2 \rho_{\text{BCP}} = 0.209$, $H_{\text{BCP}} = -0.017$, $H_{\text{BCP}}/\rho_{\text{BCP}}$ ratio is

-0.266 , $|V_{\text{BCP}}|/G_{\text{BCP}}$ ratio is 1.243, and finally, the $G_{\text{BCP}}/\rho_{\text{BCP}}$ ratio is 1.094. Therefore, once again attaching a H_2 molecule does not affect significantly the nature of the $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}\cdots(\eta^2\text{-H}_2)$ interaction. Taking into account that AIM parameters indicate the involvement of dispersion forces in the $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}\cdots(\eta^2\text{-H}_2)$ interaction, we investigated further the RDG and the real space $\text{Sign}(\lambda_2(\mathbf{r}))\rho(\mathbf{r})$ function with promolecular approximation (figure 5).

The green disk-shaped RDGs around the $\text{Cu}\cdots(\eta^2\text{-H}_2)$ bond clearly demonstrate the weak van der Waals components of these interactions. This is further corroborated by the λ_2 term in the $\text{Sign}(\lambda_2(\mathbf{r}))\rho(\mathbf{r})$ function which is almost zero at the BCP of the $\text{Cu}\cdots(\eta^2\text{-H}_2)$ bond. Furthermore, both the RDGs and λ_2 terms illustrate the metallophilic interactions whenever possible.

4. Concluding remarks

In this work, we have investigated by means of DFT calculations the hydrogen storage capacity of $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}$ and $1,3,5\text{-Cu}_3\text{C}_6\text{H}_3$ and found that these molecules fulfill the US DOE target requirements for low-cost hydrogen storage materials. A thorough analysis of the $\text{Cu}\cdots(\eta^2\text{-H}_2)$ interactions by a multitude of electronic structure calculation methods (NBO, AIM, ELF, RDG, and $\text{Sign}(\lambda_2(\mathbf{r}))\rho(\mathbf{r})$ functions) showed that the $\text{Cu}\cdots(\eta^2\text{-H}_2)$ interactions exhibit a mixed covalent-ionic character accompanied by weak intermolecular dispersion interactions as well.

Supplementary material

Cartesian Coordinates and energies (in Hartrees) of the $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)_n$ and $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)_n\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)_n\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)_n$ ($n = 1\text{--}3$) (table S1). These data can be obtained free of charge via <http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html>.

Disclosure statement

No potential conflict of interest was reported by the authors.

Supplemental data

The supplementary material for this paper is available online at <http://dx.doi.org/10.1080/00958972.2015.1064906>.

References

- [1] (a) A. Züttel. *Mater. Today*, **6**, 24 (2003); (b) G.W. Crabtree, M.S. Dresselhaus, M.V. Buchanan. *Phys. Today*, **57**, 39 (2004); (c) R. Coontz, B. Hanson. *Science*, **305**, 957 (2004); (d) W. Lubitz, W. Tumas. *Chem. Rev.*, **107**, 3900 (2007); (e) L.G. Hector Jr., J.F. Herbst. *J. Phys.: Condens. Matter*, **20**, 064229 (2008); (f) S. Giri, S. Bandaru, A. Chakraborty, P.K. Chattaraj. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 20602 (2011); (g) U.B. Demirci, P. Miele. *Energy Environ. Sci.*, **4**, 3334 (2011); (h) S. Pan, S. Banerjee, P.K. Chattaraj. *J. Mex. Chem. Soc.*, **56**, 229 (2012); (i) S. Giri, F. Lund, A.S. Núñez, A. ChaToro-Labbé. *J. Phys. Chem. A*, **117**, 5544 (2013).
- [2] (a) M. Hirscher. *Handbook of Hydrogen Storage: New Materials for Future Energy Storage*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2010); (b) L. Schlapbach, A. Züttel. *Nature*, **414**, 353 (2001); (c) L. Schlapbach. *MRS Bull.*, **27**, 675 (2002) and other articles in this special issue; (d) R.H. Jones, G.J. Thomas. *Materials for the Hydrogen Economy*, CRC Press, Boca Raton (2008); (e) A. Züttel, A. Borgschulte, L.

- Schlapbach. *Hydrogen as a Future Energy Carrier*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2008); (f) R.B. Gupta. *Hydrogen Fuel: Production, Transport, and Storage*, CRC Press, Boca Raton (2009).
- [3] US DOE EERE Fuel cell technologies program. Available online at: <http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/>
- [4] (a) G.J. Kubas. *Science*, **314**, 1096 (2006); (b) G.J. Kubas. *J. Organomet. Chem.*, **635**, 37 (2001).
- [5] H. Lee, B. Huang, W. Duan. *J. Am. Phys. Rev. B*, **82**, 085439 (2010) and references therein.
- [6] Y.-H. Kim, Y. Zhao, A. Williamson, M.J. Heben, S.B. Zhang. *Phys. Rev. Lett.*, **96**, 016102 (2006).
- [7] (a) H. Imamura, K. Masanari, M. Kusuhara, H. Katsumoto, T. Sumi, Y. Sakata. *J. Alloys Compd.*, **386**, 211 (2005); (b) L. Zaluski, A. Zaluska, J.O. Strom-Olsen. *J. Alloys Compd.*, **253**, 70 (1997); (c) G. Liang, J. Huot, S. Boily, A. Van Neste, R. Schulz. *J. Alloys Compd.*, **291**, 295 (1999).
- [8] I. Infante, L. Gagliardi, X. Wang, L. Andrews. *J. Phys. Chem. A*, **113**, 2446 (2009).
- [9] S. Giri, F. Lund, A.S. Núñez, A. Toro-Labbé. *J. Phys. Chem. C*, **117**, 5544 (2013).
- [10] K. Reich. *Compt. Rend.*, **177**, 322 (1923).
- [11] (a) H. Gilman, J.M. Straley. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **55**, 821 (1936); (b) H. Gilman, R.G. Jones, L.A. Woods. *J. Org. Chem.*, **17**, 1630 (1952); (c) H. Gilman, L.A. Woods. *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 435 (1943); (d) F.A. Bolth, W.M. Whaley, E.B. Starkey. *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 1456 (1943); (e) F.A. Bolth, W.M. Whaley, E.B. Starkey. *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 793 (1946); (f) J.C. Warf. *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 3702 (1952).
- [12] F. Cortés-Guzmán, R.F.W. Bader. *Coord. Chem. Rev.*, **249**, 633 (2005).
- [13] (a) B. Krause, B. Wendt. *Chem. Ber.*, **56**, 2064 (1923); (b) R. Reich. *C. R. Acad. Sci. Paris*, **177**, 322 (1923); (c) H. Hasizimoto, T. Nakano. *J. Org. Chem.*, **31**, 891 (1966).
- [14] C.D.M. Beverwijk, G.J.M. van der Kerk, A.J. Leusink, J.G. Noltes. *Organomet. Chem. Rev. A*, **5**, 215 (1970).
- [15] S. Sun, X. Xing, H. Liu, Z. Tang. *J. Phys. Chem. A*, **109**, 11742 (2005).
- [16] X.-J. Liu, X. Zhang, K.-L. Han, X.-P. Xing, S.-T. Sun, Z. Tang. *J. Phys. Chem. A*, **111**, 3248 (2007).
- [17] X.-J. Liu, C.-L. Yang, X. Zhang, K.-L. Han, Z.-C. Tang. *J. Comput. Chem.*, **29**, 1667 (2008).
- [18] (a) A.C. Tsipis. *Organometallics*, **31**, 7206 (2012); (b) A.C. Tsipis, D.N. Gkampounis. *J. Mol. Model.*, **21**, 153 (2015).
- [19] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Parkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, J.A. Pople. *Gaussian 09, Revision B.01*, Gaussian, Inc., Wallingford, CT (2010).
- [20] (a) J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865 (1996); (b) M. Ernzerhof, G.E. Scuseria. *J. Chem. Phys.*, **110**, 5029 (1999); (c) C. Adamo, V. Barone. *Chem. Phys. Lett.*, **274**, 242 (1997); (d) C. Adamo, V. Barone. *J. Chem. Phys.*, **110**, 6160 (1999); (e) C. Adamo, G.E. Scuseria, V. Barone. *J. Chem. Phys.*, **111**, 2889 (1999); (f) C. Adamo, V. Barone. *Theor. Chem. Acc.*, **105**, 169 (2000); (g) V. Vetere, C. Adamo, P. Maldivi. *Chem. Phys. Lett.*, **325**, 99 (2000).
- [21] (a) P. Hirva, M. Haukka. *J. Mol. Model.*, **14**, 171 (2008); (b) J. Graciani, A.M. Márquez, J.J. Plata, Y. Ortega, N.C. Hernández, A. Meyer, C.M. Zicovich-Wilson, J.F. Sanz. *J. Chem. Theory Comput.*, **7**, 56 (2011); (c) L.F. Pašteka, T. Rajskey, M. Urbana. *J. Phys. Chem.*, **117**, 4472 (2013); (d) M. Steinmetz, S. Grimme. *Chem. Open*, **2**, 115 (2013).
- [22] F. Weigend, R. Ahlrichs. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **7**, 3297 (2005).
- [23] (a) A.E. Reed, L.A. Curtiss, F. Weinhold. *Chem. Rev.*, **88**, 899 (1988); (b) F. Weinhold. In *The Encyclopedia of Computational Chemistry*, P.R. Schleyer (Ed.), p. 1792, Wiley, Chichester (1998); (c) NBO 6.0.. E.D. Glendening, J.K. Badenhoop, A.E. Reed, J.E. Carpenter, J.A. Bohmann, C.M. Morales, C.R. Landis, F. Weinhold, *Theoretical Chemistry Institute*, University of Wisconsin, Madison (2013).
- [24] R. Ditchfield. *Mol. Phys.*, **27**, 789 (1974).
- [25] J. Gauss. *J. Chem. Phys.*, **99**, 3629 (1993).
- [26] (a) R.F.W. Bader. *Atoms in Molecules – A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford (1990); (b) R.F.W. Bader. *J. Phys. Chem. A*, **102**, 7314 (1998).
- [27] (a) T. Lu, F. Chen. *J. Comput. Chem.*, **33**, 580 (2012); (b) T. Lu, F. Chen. *J. Mol. Graph. Model.*, **38**, 314 (2012).
- [28] D.Y. Zubarev, A.I. Boldyrev. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **10**, 5207 (2008).
- [29] S.A. Shevlin, Z.X. Guo. *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 211 (2009).
- [30] J. Yang, A. Sudik, C. Wolverton, D.J. Siegel. *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 656 (2010).
- [31] G.J. Kubas. *Chem. Rev.*, **107**, 4152 (2007).
- [32] P. Macchi, A. Sironi. *Coord. Chem. Rev.*, **238–239**, 383 (2003).
- [33] D. Cremer, E. Kraka. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **23**, 627 (1984).
- [34] E. Espinosa, I. Alkorta, J. Elguero, E. Molins. *J. Chem. Phys.*, **117**, 5529 (2002).