



**Universitat de les
Illes Balears**

Facultat de Ciències

Memòria del Treball de Fi de Grau

Estudi computacional dels efectes sinèrgics entre interaccions d'enllaç d'halogen i anió π .

Joan Barceló Adrover

Grau de Química

Any acadèmic 2017-18

DNI de l'alumne: 43223640Q

Treball tutelat per David Quiñonero Santiago
Departament de Química

S'autoritza la Universitat a incloure aquest treball en el Repositori Institucional per a la seva consulta en accés obert i difusió en línia, amb finalitats exclusivament acadèmiques i d'investigació

Autor		Tutor	
Sí	No	Sí	No
X		X	

Paraules clau del treball:

π -hole, σ -hole, enllaç d'halogen, anió- π , efectes cooperatius, transferència de densitat de càrrega, model d'interacció

Índex de continguts

1. Resum.....	4
2. Introducció.....	4
2.1. Interaccions anió- π : anells aromàtics desactivats i π -hole.....	5
2.2. Introducció als σ -hole i enllaç d'halogen.	6
2.3. Concepte de cooperativitat.....	6
3. Metodologia de càlcul	7
4. Resultats i discussió.....	9
4.1. Complexos binaris: anió- π	10
4.2. Complexos binaris: enllaç d'halogen.	18
4.3. Efectes de cooperativitat entre enllaç d'halogen i anió- π	24
5. Conclusions	32

1. Resum

L'objectiu del present treball és analitzar, mitjançant càlculs mecano-quàntics, sistemes supramoleculars basats en interaccions anió- π , enllaç d'halogen i en la seva cooperativitat; en l'apartat d'interaccions anió- π , s'han estudiat les variacions en la força d'interacció segons els halògens substituents (-F, -Cl, -Br, -I) de l'anell aromàtic trisubstituit, l'anió halur que cedeix densitat de càrrega a l'anell desactivat, i les diferències en la magnitud del π -hole entre sistemes benzènics i heteroaromàtics (triazines i *s*-triazines); per les interaccions d'enllaç d'halogen, s'han observat les diferències d'interacció entre sistemes aromàtics monosubstituïts i trisubstituïts, així com l'increment de σ -hole en base a l'halogen substituent i el cedidor de densitat de càrrega al substituent. Un altre punt a considerar és com afecta en l'optimització de cada model anió- π el fet de que s'imposi el grup de simetria molecular (diferències entre models C_{3v} i C_1). També s'han examinat totes aquestes variacions en sistemes supramoleculars en els quals ambdues interaccions puguin coexistir, avaluant-se els efectes cooperatius entre les interaccions anió- π i enllaç d'halogen. Finalment, a partir dels models d'interacció optimitzats s'han derivat altres estudis; estudi de freqüències dels primers modes de vibració, visualització de la superfície de potencial electrostàtic i magnitud de densitat electrònica i la seva laplaciana als punts crítics d'enllaç que es generen (deguts a la interacció) segons la teoria quàntica *Atoms in Molecules*.

2. Introducció

Les interaccions anió- π foren identificades en octubre de 1993 per l'equip de Hans Joerg Schneider en sistemes ciclofànics (consistents en un anell aromàtic amb substituents alifàtics com a pont entre posicions no adjacents de l'anell), i posteriorment descrites l'any 2002 en tres estudis teòrics pels respectius equips de Pere M^a Deyà (responsables del seu anomenament), el d'Ibon Alkorta i el de Mark Mascal, com a interaccions no covalents^{1,2} energèticament semblants als ponts d'hidrogen i que involucren sistemes aromàtics deficients en electrons i anions cedidors de densitat de càrrega al π -hole.

Per la seva banda, les interaccions per enllaç d'halogen deuen el seu descobriment a les publicacions en 1968 i 1969 dels equips de Odd Hassel i Henry Bent; la nomenclatura d'*enllaç d'halogen* nasqué de les investigacions³ de l'equip de Dumas amb complexos halogenats de C i Si en 1978, amb subseqüents estudis⁴ de Peter Politzer i Jane S. Murray en el reconeixement el caràcter direccional de les mateixes per a transferir densitat de càrrega a halògens que actuen com a electròfils a través d'una regió deficiente en densitat de càrrega electrònica, o σ -hole.

Malgrat el caràcter teòric d'aquest estudi, nombroses publicacions han plantejat al llarg de la darrera dècada la importància de les interaccions anió- π i enllaços d'halogen en la sostenibilitat de diferents sistemes biològics; s'han observat atraccions anió- π en enzims lipases i endoglucanases, així com enllaç d'halogen en seqüències halogenades d'ADN (d(CCAGTAC *br*⁵U GG, on *br*⁵U indica 5-bromouridine)). Cal notar, a més, que ja hi ha publicacions⁵ centrades envers als efectes cooperatius tractats en aquest treball (per sistemes moleculars diferents als aquí detallats), mereixent especial menció d'aquestes la proposta de prevalència de cooperativitat anió- π /enllaç d'halogen en sistemes perfluorocarbonats (entre els quals s'inclouen els perfluoroaromàtics) en

¹ B. Schottel, H. Chifotides, K. Dumbar, *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, 37, 68

² D. Wang, M. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135 (2), 892

³ J.-M. Dumas, H. Peurichard, M. Gomel, *J. Chem. Res (S)*, **1978**, 2, 54

⁴ P. Politzer, J.S. Murray, T. Clark, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2013**, 15, 11178

⁵ M. Giesse, M. Albrecht, K. Rissanen, *Chem. Rev.*, **2015**, 115, 5072

les àrees de reconeixement molecular i estructures cristal·lines^{6,7}. Tant les interaccions anió- π com les d'enllaç d'halogen juguen un paper essencial en processos de reconeixement cel·lular i de regulació enzimàtica, contribuint a l'associació específica entre diferents components macromoleculars. Altres aplicacions inclouen el disseny de sensors i receptors basats en interaccions anió- π ⁸.

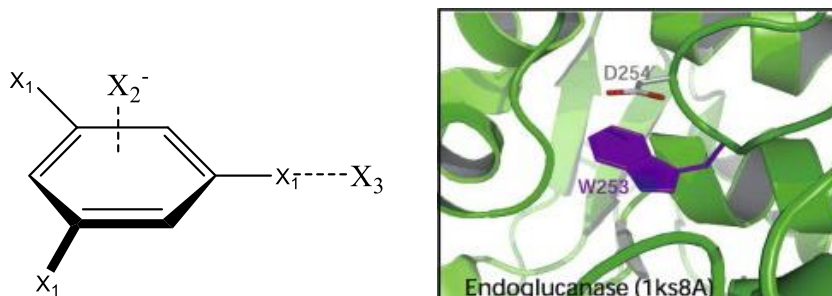


Figura 1: A l'esquerra, model d'interacció cooperatiu entre les interaccions anió- π i enllaç d'halogen presa com a base d'estudi; X_1 engloba els substituents halogen de l'anell aromàtic, X_2^- els anions que interaccionen amb l'anell aromàtic desactivat, i X_3 comprèn les bases de Lewis que interaccionen amb el σ -hole. A la dreta, grups funcionals de l'enzim endoglucanasa que es veuen implicats en interaccions tipus anió- π .

2.1 Interaccions anió- π : anells aromàtics desactivats i π -hole.

Les interaccions anió- π consisteixen en una transferència de densitat de càrrega entre un anell aromàtic deficient en electrons (desactivat) i un anió, essent la magnitud d'aquests dependent principalment del caràcter nucleòfil (cedidor de densitat de càrrega) de l'anió i del grau de desactivació del sistema aromàtic. Aquest darrer factor s'estudiarà en base a l'efecte desactivant del sistema aromàtic per part dels substituents halogen (substractors per inducció i donadors per ressonància), o bé en base a la presència d'àtoms electronegatius en l'anell, que substreuen part de la densitat de càrrega del núvol electrònic del sistema π (com es dona pels N en triazines).

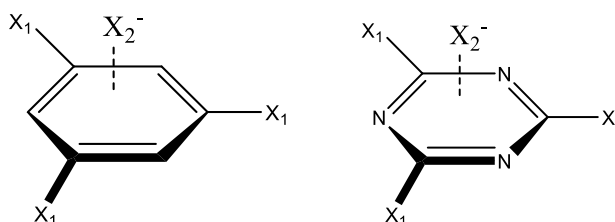


Figura 2: Models de partida per a l'optimització de **complexos anió- π** corresponents a trihalobenzens i trihalotriazines, amb l'anió (X_2^-) situat per sobre de l'anell aromàtic i en l'eix de simetria principal C_3 .

La regió de potencial electrostàtic positiu localitzat per sobre i per sota del pla molecular d'un anell aromàtic (o heteroaromàtic) altament desactivat és el que es coneix com a **π -hole**, i és a través d'aquest que es produeixen les contribucions coulombianes i de transferència de càrrega des de l'anió a l'anell necessàries per a permetre la interacció anió- π . Com és d'esperar, el π -hole té capacitat per rebre densitat electrònica de qualsevol espècie que actuï com a base de Lewis, el qual justifica el seu paper en altres interaccions no covalents com l'apilament de sistemes aromàtics (π -stacking) i la interacció de parells d'electrons d'una base de Lewis amb el sistema π (*lone pair- π*)⁹.

⁶ C. Suvobrata, S. Zi-Zhang, B. Iverson i B. Moore, *FEBS Letters*, **2012**, 586, 4180

⁷ M.Giese, M.Albrecht i K.Rissanen, *Chem. Commun.*, **2016**, 52, 1778

⁸ P.Gale, E.Howe, X. Wu, *Chem*, **2016**, 1, 351

⁹ D.Quionero, A. Frontera i P.M. Deyà, *Comput. Theor. Chem*, **2012**, 998, 51

2.2. Introducció als σ -hole i enllaç d'halogen.

L'elevada electronegativitat dels àtoms d'halogen en composts haloorgànics justifica que es considerin com a centres d'elevada densitat d'electrònica, capaços d'establir interaccions atractives en actuar com a centres donadors de densitat electrònica (bases de Lewis). No obstant, en aquest estudi s'analitzarà la possibilitat de que un substituent halogen pugui actuar també com a receptor de densitat electrònica aportada per una base de Lewis, definint-se com a donador d'enllaç d'halogen.

És convenient en aquest punt recordar que els substituents halogenats presenten un caràcter dual i oposat en els seus efectes inductius i de ressonància amb l'anell aromàtic; són importants substractors de densitat electrònica sobre el pla molecular (al qual es deu el seu efecte desactivant) a la vegada que transferidors lleugers d'electrons per ressonància a l'anell a través dels seus parells d'electrons sobre el pla d'enllaç π . És a través d'aquests parells d'electrons perpendiculars a l'enllaç σ que l'halogen substituent pot actuar com a cedidor de densitat de càrrega i acceptor d'enllaç d'hidrogen. No obstant, a la vegada que aquesta regió rica en densitat electrònica, existeix una regió electròfila (de potencial electrostàtic positiu) més enllà de l'enllaç entre el C i l'halogen substituent, oposada a l'enllaç σ . Mitjançant aquest dèficit local de càrrega electrònica (o **σ -hole**), qualsevol anió o molècula cedidora de densitat de càrrega pot establir interaccions no covalents amb l'halogen substituent, que aquí actua com a electròfil. Aquest és el tipus d'interaccions que es coneixen com a enllaç d'halogen (*halogen bonding*, sovint abreviat com *XB*), resultat de la distribució anisotròpica de la densitat de càrrega en torn a l'halogen substituent.

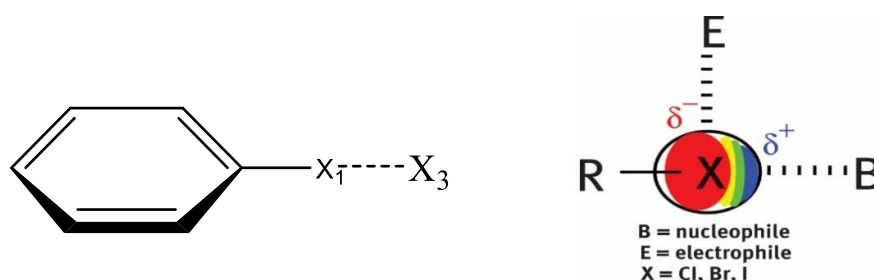


Figura 3: A l'esquerra, el model d'interacció d'enllaç d'halogen entre un donador de densitat electrònica (X_3) i un halobenzè, on el primer cedeix densitat electrònica al halosubstituent penetrant en el seu volum de van der Waals. A la dreta, una representació¹⁰ de la distribució de densitat de càrrega, més rica sobre l'enllaç σ i els parells d'electrons perpendicular a l'eix d'enllaç σ .

2.3. Concepte de cooperativitat.

Un cop descrites les anteriors interaccions, cal avaluar els efectes de la conjugació d'ambdós tipus d'interaccions en un mateix model de sistema aromàtic, tant a nivell energètic com geomètric. Amb aquest objectiu, ens fixarem en tots els aspectes estudiats en els apartats anteriors i observarem els respectius patrons de variació en el grau d'interacció, tant per l'enllaç d'halogen com les anió- π . Els sistemes examinats aquí deriven dels anteriorment tractats; sistemes benzènics i triazines en trisubstitució, on sobre l'eix d'un dels substituents halur (-F, -Cl, -Br, -I) i a una distància aproximada de 2.0-3.0 Å es situa una espècie donadora de densitat electrònica al σ -hole (F⁻, Cl⁻, NH₃ o N₂), mentre sobre el centre de l'anell aromàtic hi ha un anió (F⁻, Cl⁻, Br⁻) cedidor de densitat de càrrega al π -hole del sistema aromàticament desactivat.

¹⁰ P. Costa, *Phys. Sci. Rev.*, **2017**, 2 (11)

3. Metodologia de càlcul

```
.....
*                                     *
*           D E F I N E               *
*                                     *
*   TURBOMOLE'S INTERACTIVE INPUT PROGRAM   *
*                                     *
*   Quantum Chemistry Group      University of Karlsruhe   *
*                                     *
*.....

DATA WILL BE WRITTEN TO THE NEW FILE control

IF YOU WANT TO READ DEFAULT-DATA FROM ANOTHER control-TYPE FILE,
THEN ENTER ITS LOCATION/NAME OR OTHERWISE HIT >return<.
```

Figura 4: Interfaç del Turbomole en accedir al programa des d'una consola de comandos Linux.

Per a obtenir les geometries i energies dels sistemes optimitzats mitjançant càlculs mecano-quàntics seguint la teoria del funcional de la densitat (DFT), s'ha recrrit al programa de càlcul teòric *TURBOMOLE* inclòs en un servidor Linux. Primerament s'ha emprat el programa Gaussview per a dissenyar el model molecular corresponent i guardar-lo com a arxiu *input* de Gaussian (.gjf) editable amb processador de text. Des d'aquest s'han pres les coordenades cartesianes de cada àtom i introduït en Linux mitjançant el programa *vi*; les coordenades han estat després convertides al format de coordenades internes tractables per *TURBOMOLE*, per les quals se'n pot reconèixer o definir el grup de simetria des del propi programa. Les següents passes comprenen la definició del conjunt de base (s'ha emprat la base *aug-cc-pVTZ*, amb consistència correlacional i funcions de polarització a tots els àtoms) la definició de la càrrega i orbitals inicials mitjançant la teoria extesa de Hückel, i finalment el mètode de càlcul; aquí es defineixen el grau de convergència i nombre d'iteracions per *Self Consistent Field*, a més dels funcionals de densitat (*funcional M06-2X* amb *gridsize m5*) i les bases auxiliars (idèntiques a les bases de càlcul principal). No obstant, les bases de càlcul emprades no estan definides per als àtoms de I (tampoc pels de Br en el cas de les auxiliars) a la versió actual del *TURBOMOLE*, pel qual s'han assignat específicament per aquests la base *aug-cc-pVTZ-PP*, que operen associant un pseudopotencial al *core* electrònic. Ara, definit tot el sistema de partida, s'executa l'optimització, i les coordenades modificades permeten la creació d'un output que conté l'energia de la nova geometria i ens permetrà caracteritzar el model estudiat (distàncies d'enllaç, angles i diedres).

En aquest punt, per a determinar l'energia de totes les interaccions que avaluarem és necessari haver calculat l'energia de cadascun dels seus components (anell trisubstituit i anions, NH_3 o N_2) i restar-les del total del model complet; aquesta metodologia per si mateixa permet obtenir el valor brut de la interacció intermolecular que té lloc, si bé no possibilita diferenciar contribucions aïllades d'àtoms o conjunts particulars d'aquests (separar les fraccions energètiques associades a les repulsions en un sistema anió- π , on principalment ens interessen les atraccions anell-anió). Addicionalment, s'han examinat les diferències energètiques i geomètriques entre els casos pel quals s'ha reconegut el grup de simetria en el càlcul i aquells en els que no (grup C_1), observant-se de forma puntual geometries completament diferents.

A continuació, a partir dels arxius *output* corresponents a les geometries optimitzades per a cada model és possible avaluar la condició de mínim energètic mitjançant càlculs analítics de les freqüències vibracionals harmòniques (emprant el programa *aoforce* de Turbomole), requerint-se per aquest que s'hagi assolit la convergència per al nombre d'iteracions definides en els càlculs *SCF*. Els valors de les constants de força associats a les freqüències dels primers modes normals de vibració ens permeten veure si s'ha assolit la geometria del mínim en el perfil energètic. També s'han emprat els programes Gaussian i Gaussview per a calcular i visualitzar el potencial

electrostàtic de la superfície de densitat electrònica a 0.001 u.a., avaluant-ne el valor sobre els punts de la superfície (assimilable a la de van der Waals) a través dels quals s'estableix la interacció anió- π o enllaç d'halogen.

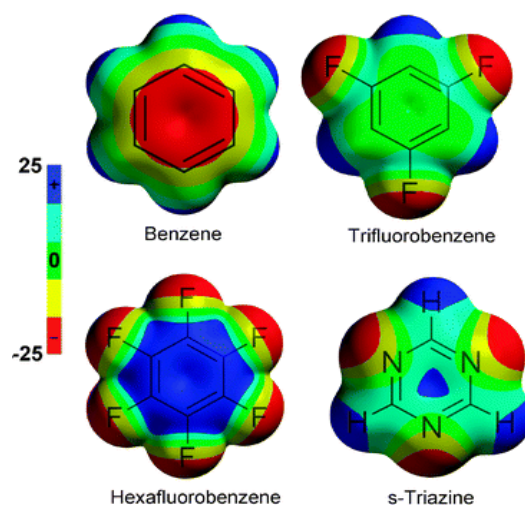


Figura 5: Representació bibliogràfica¹⁰ de la superfície de potencial electrostàtic (mesurat en u.a.) per diferents anells aromàtics i heteroaromàtics. Es presenta una gradació de color en base a la riquesa de densitat electrònica en torn a la molècula; les zones deficientes en densitat electrònica estan colorejades en blau intens, mentre que les riques en electrons presenten una tonalitat vermella.

Donat que les interaccions no covalents es caracteritzen per valors baixos de densitat electrònica i de gradient de densitat reduït (RDG), s'ha d'usar el programa NCIPLOT per a localitzar-les. Aquestes regions són mapejades a l'espai real dibuixant una isosuperfície de RDG per a un valor baix de RDG, donant una visualització rica de les interaccions no covalents com a regions amples de l'espai real. Aquesta darrera visualització s'ha fet amb el programa *Visual Molecular Dynamics*, mitjançant el qual s'han pogut comparar visualment la mida dels σ -hole i π -hole dels models d'efectes cooperatius respecte als propis d'anió- π i enllaç d'halogen; també amb el programa *AIMAll*, s'han pogut analitzar els valors de densitat electrònica i la seva laplaciana sobre el punt crític d'enllaç de la interacció, identificat pel propi programa a partir d'un arxiu *wfx* generat amb el programa Gaussian.

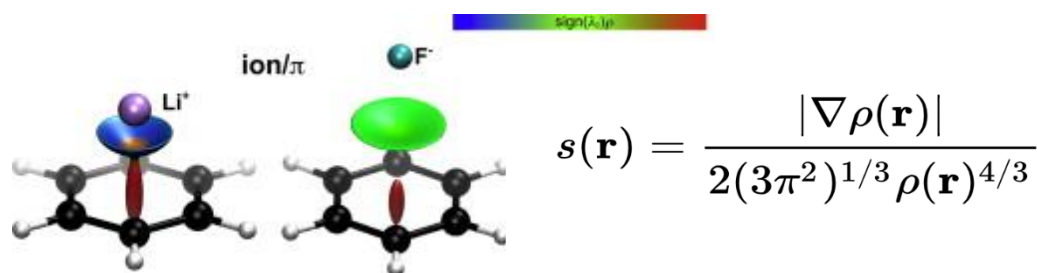


Figura 6: Representació Non Covalent Interactions (d'origen bibliogràfic¹¹) de complexos que participen en interaccions ió- π i el color assignat al π -hole segons el signe positiu (color vermell) o negatiu (color blau) del gradient de densitat reduït (RDG o $s(r)$) sobre el punt crític d'interacció. El valor de RDG depèn a la seva vegada del signe de la densitat electrònica en el mateix punt.

¹¹ A. Bauzá, D. Quiñero, P. M. Deyà i A. Frontera, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, *14*, 14061

¹² M. Alonso, B. Pinter, T. Woler, P. Geerlings, F. de Proft, *Comput. Theor. Chem.*, **2015**, *1053*, 150

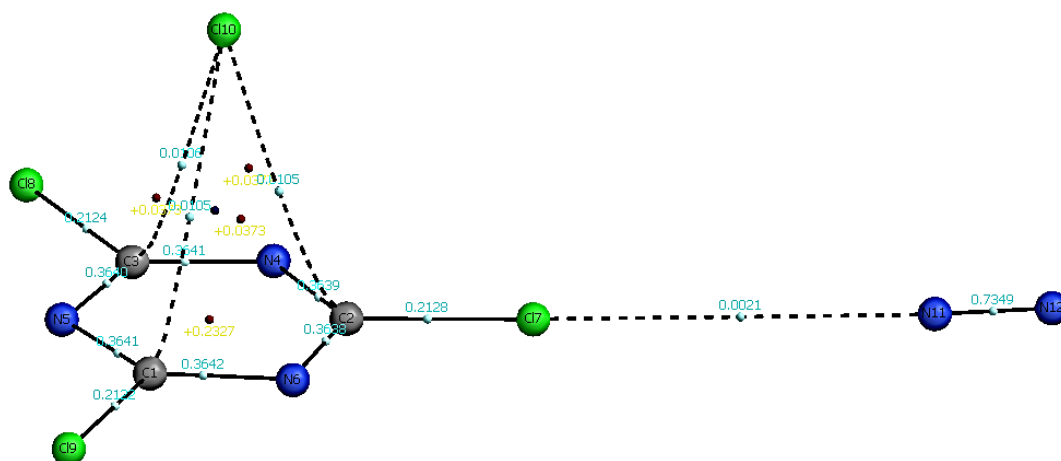


Figura 7: Representació d'un sistema ternari (triclorotriazina amb Cl i N₂) visualitzat pel programa AIMAll, on es marquen en blau els valors de densitat d'alguns dels punts crítics d'enllaç (incloent els d'interacció anió- π , en el punt mig entre l'anió clorur i el centre de l'anell aromàtic, i d'enllaç d'halogen, entre el substituent -Cl i el N₂ acceptor d'enllaç d'halogen); en groc apareixen els valors de la laplaciana (∇^2), de la densitat electrònica en alguns punts, apareguent amb valor positiu arran de la riquesa de densitat electrònica en la regió d'interacció anió- π .

4. Resultats i discussió

En primer lloc, s'exposa que a la pràctica totalitat de complexos binaris (anió- π , enllaç d'halogen) i ternaris (on coexisteixen ambdues interaccions), les freqüències associades als primers modes de vibració prenen valors imaginaris; aquest fet suposaria que cap dels sistemes estudiats es correspondria amb un vertader mínim energètic, havent-hi algun factor o contribució que impedeix l'estabilització completa. En el cas dels complexos binaris anió- π , queda palès que l'anió no interactua només amb l'anell aromàtic, sinó que també produeix un efecte repulsiu sobre els substituents halogenats (evidenciat per un increment de distància C-X_{substituent}), que incrementa la distància d'enllaç respecte a l'òptima. En complexos binaris d'enllaç d'halogen, a més d'interaccionar a través del σ -hole, el donant de densitat electrònica també es veu repel·lit per parells d'electrons localitzats del substituent (i en un major grau si el donant està carregat negativament), el qual produeix un efecte repulsiu oposat a l'atractiu del propi enllaç d'halogen. En complexos ternaris, ambdós factors d'inestabilització es sumen i manifesten en forma de freqüències de valor imaginari encara més acusat pels primers modes de vibració.

Cal indicar els càlculs aplicats per a obtenir les energies d'interacció de cada complex, segons les següents expressions:

$$E_{\text{anió-}\pi}^{\text{complex binari}} = E_{\text{total}}^{\text{complex binari}} - E_{\text{anió}} - E_{\text{anell aromàtic}}$$

$$E_{\text{enllaç d'halogen}}^{\text{complex binari}} = E_{\text{total}}^{\text{complex binari}} - E_{\text{acceptor enllaç d'halogen}} - E_{\text{anell aromàtic}}$$

El raonament és substraure de l'energia total associada al complex binari optimitzat (anió- π o enllaç d'halogen) les contribucions energètiques dels seus constituents (anell aromàtic i anió o acceptor d'enllaç d'halogen, segons el cas), obtenint-ne el valor energètic de la interacció analitzada.

4.1. Complexos binaris anió- π .

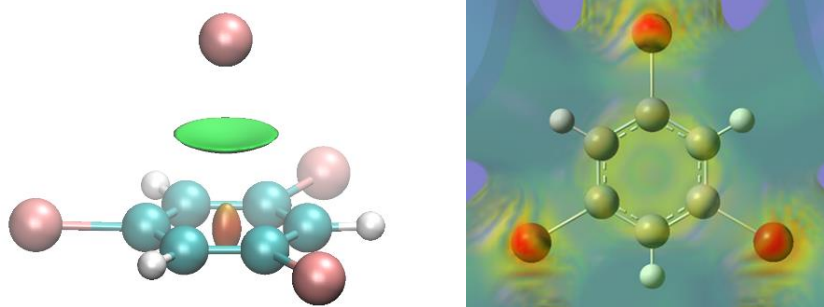


Figura 8: A l'esquerra, el càlcul NCIPlot d'un complex binari anió- π (tribromobenzè interaccionant amb un anió bromur) visualitzat amb el programa VMD 1.9.3. El π -hole és visible entre l'anió i el centre geomètric de l'anell aromàtic, amb una assignació de color verdós propi d'un valor del gradient reduït de densitat electrònica pròxim a 0,0 a.u. ($\pm 0,005$, aproximadament) segons el Non-covalent Interaction Index. En el centre de l'anell benzènic, s'observa una regió en el que el gradient pren un valor pròxim a 0,03 a.u. (mateixa incertesa aproximada que per al σ -hole). A la dreta, la visualització de la superfície de potencial electrostàtic del tribromobenzè, sobre la qual el punt en el que l'anell establiria la interacció anió- π presenta un valor potencial electrostàtic de -0,0008 u.a. dins un rang de -0,0023 a +0,0023 u.a.

Com s'observarà en alguns resultats, el caràcter nucleòfil de l'anió pot causar competència directa d'aquest model d'interacció amb el propi d'una substitució nucleòfila aromàtica. També s'ha observat un darrer tipus de geometria en la qual no es produeix l'anió- π arran de que en l'anió prevaleix la tendència a establir un o múltiples enllaços d'hidrogen; es tracta d'un comportament observat en un únic cas, en el triclorobenzè interaccionant amb F^- sense reconeixement de simetria (C_1).

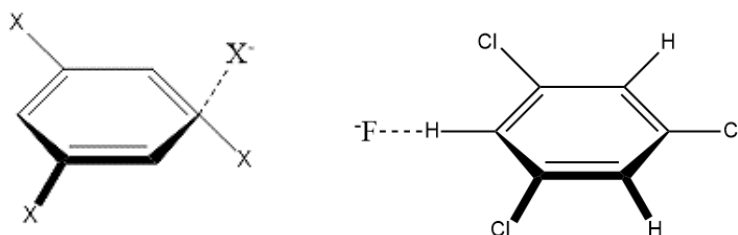


Figura 9: Representacions de dues geometries que s'han assolit per optimització dels corresponents complexos binaris anió- π de partida, per les quals la geometria de mínima energia no s'estableix la interacció anió- π . A l'esquerra, es modela en els quals l'anió té preferència nucleòfila i inicia un mecanisme de substitució amb els substituents de l'anell benzènic, anomenat a la bibliografia com a **complex de Meisenheimer**. A la dreta, l'únic cas observat dels complexos anió- π analitzats en el que l'anió es desplaça per a establir la interacció d'enllaç d'hidrogen.

Per a identificar el màxim possible de patrons de variació, s'han estudiat sistemes anió- π no només per als anells benzènics (en substitució 1,3,5), sinó també pels de la *s*-triazina i de les triazines 1,3,5-trisubstituïdes; aquestes darreres anul·len la possibilitat d'establiment d'enllaços d'hidrogen que condueixen a l'assoliment d'una geometria energèticament diferent a l'esperada, ja que no presenten -H aromàtics. Altres condicions definides per a obtenir un major nombre de resultats vendrien associades a la imposició de simetria (grup puntual C_{3v} per aquest model d'interacció) o manca d'aquesta (grup de simetria C_1).

És d'interès estudiar les energies d'interacció anió- π , així com la variació de distàncies d'enllaç (C-C, C- $X_{\text{substituent}}$ i C- - $X_{\text{anió}}$) i angles (C=C-X, C=C-H i $X_{\text{anió}}$ - -C- $X_{\text{substituent}}$), comparant-los segons l'anió i substituents implicats.

A continuació s'adjunten les energies (en kcal/mol) determinades per als complexos binaris anió- π , indicant-se les diferències segons la simetria i la base de càlcul emprada. S'han subratllat en gris els casos en que la geometria no s'adequa a la definida com a complex anió- π , pel qual presenten diferències molt significatives en energia respecte a la resta.

▪ Benzè trisubstituit

	ENERGIES D'INTERACCIÓ ANIÓ- π (kcal/mol)					
	AMB F ⁻		AMB Cl ⁻		AMB Br ⁻	
	C _{3v}	C ₁	C _{3v}	C ₁	C _{3v}	C ₁
TRIFLUOROBENZÈ	-10,70	-24,50	-6,79	-6,79	-8,77	-8,68
TRICLOROBENZÈ	-12,74	-28,95	-8,10	-8,08	-7,29	-7,27
TRIBROMOBENZÈ	-13,57	-13,56	-8,68	-8,67	-7,82	-8,66
TRIIODOBENZÈ	-13,80	-13,78	-8,89	-13,57	-8,05	-8,03

▪ Triazina trisubstituída

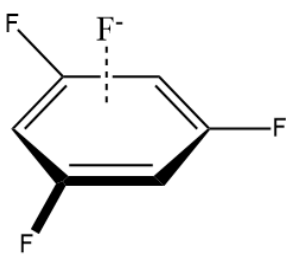
	ENERGIES D'INTERACCIÓ ANIÓ- π (kcal/mol)					
	AMB F ⁻		AMB Cl ⁻		AMB Br ⁻	
	C _{3v}	C ₁	C _{3v}	C ₁	C _{3v}	C ₁
TRIFLUOROTRIAZINA	-27,89	-62,16	-17,54	-15,59	-15,48	-15,47
TRICLOROTRIAZINA	-26,30	-65,61	-16,21	-32,10	-14,26	-14,26
TRIBROMOTRIAZINA	-27,18	-27,18	-16,47	-16,45	-14,47	-14,46
TRIIODOTRIAZINA	-26,13	-26,14	-16,14	-16,12	-14,20	-14,18

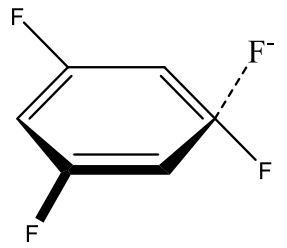
▪ *s*-Triazina

ENERGIES D'INTERACCIÓ DE l' <i>s</i> -TRIAZINA ANIÓ- π (kcal/mol)					
AMB F ⁻		AMB Cl ⁻		AMB Br ⁻	
C _{3v}	C ₁	C _{3v}	C ₁	C _{3v}	C ₁
-13,24	-34,17	-7,51	-7,49	-6,67	-6,66

A continuació es seleccionen els paràmetres energètics i geomètrics (extrets de les geometries optimitzades) dels casos que ens ajuden a observar millor els patrons de variació. Els parèntesis a la dreta de les distàncies d'enllaç o angles inclosos dins els C₁ indiquen la diferència d'angle o distància d'enllaç respecte al C_{3v}, quan els models d'interacció són el mateix. També s'exposen les diferències energètiques entre els C_{3v} i C₁ per a cada cas.

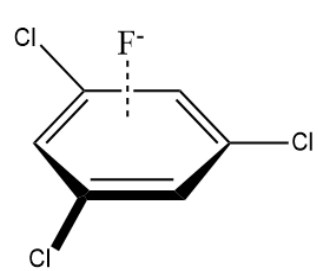
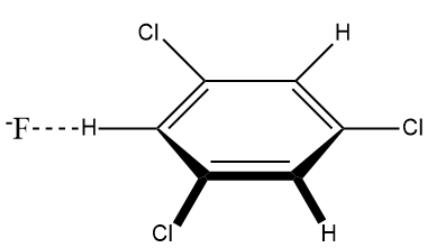
TRIHALOBENZÈ

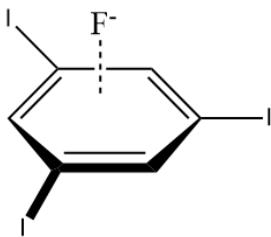
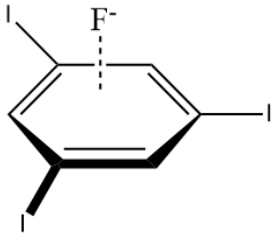
TRIFLUOROBENZÈ amb F ⁻	
C _{3v}	Energia: -10,70 kcal/mol
	Model d'interacció: Sistema anió- π Distàncies d'enllaç (Å): <ul style="list-style-type: none"> ▪ C_R-F: 1,347 ▪ C_R=C: 1,377 ▪ C_R--F⁻: 3,004 Angles d'enllaç (°): <ul style="list-style-type: none"> ○ C=C_R-F: 118,29 ○ C_R=C-H: 121,26 ○ F-C_R--F⁻: 116,25

Energia: -24,50 kcal/mol	
C₁	Model d'interacció: <u>Complex de Meisenheimer</u>
	Distàncies d'enllaç (Å): <ul style="list-style-type: none"> ▪ C_R-F: 1,347 ▪ C_R=C: 1,377 ▪ C_R--F⁻: 2,990 Angles d'enllaç (°): <ul style="list-style-type: none"> ○ C=C_R-F: 118,30 ○ C_R=C-H: 121,64 ○ F-C_R--F: 116,11
Diferència energètica (C_{3v}-C₁) = +13,80 kcal/mol	

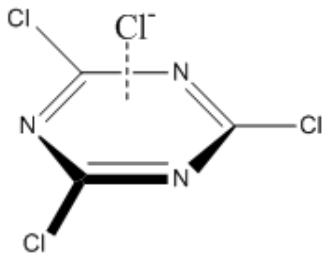
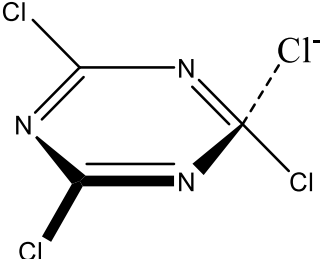
Aclarim amb l'exemple superior en base a quins àtoms es mesuren les distàncies i angles, establint el criteri que s'aplicarà tots els exemples posteriors. El carboni indicat com a de referència (C_R) és un dels que sosté un halogen substituent, i que en sistemes anió-π trisubstituïts (tant per benzens com per triazines) pot referir-se a qualsevol dels tres carbonis halosubstituïts. No obstant, en complexos de Meisenheimer es correspon específicament amb el carboni que sofreix l'atac nucleòfil. Sempre que s'especifiqui una distància d'enllaç C=C o C=N, aquest enllaç sempre contendrà el carboni de referència elegit per al complex.

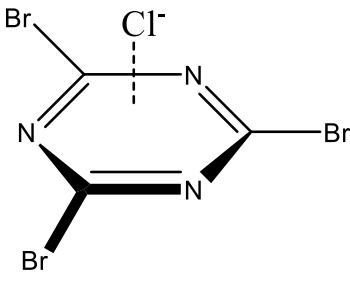
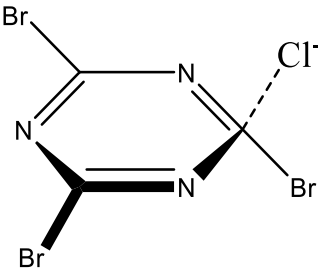
En l'estudi de complexos binaris d'enllaç d'halogen, el carboni de referència és aquell que sosté l'halogen substituent que actua com a donador d'enllaç d'halogen.

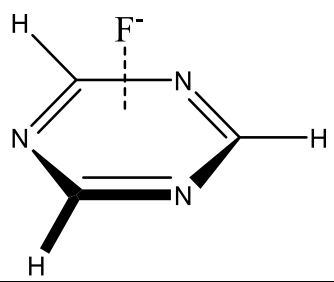
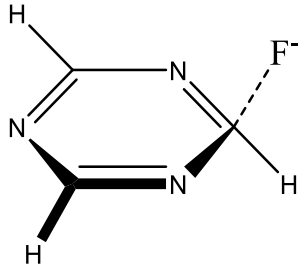
TRICLOROENZÈ amb F⁻	
C_{3v}	Energia: -12,74 kcal/mol
	Model d'interacció: <u>Sistema anió-π</u> Distàncies d'enllaç (Å): <ul style="list-style-type: none"> ▪ C-Cl: 1,743 ▪ C=C: 1,379 ▪ C--X⁻: 2,936 Angles d'enllaç (°): <ul style="list-style-type: none"> ○ C=C-X: 118,78 ○ C=C-H: 121,19 ○ Cl-C--F: 116,69
C₁	Energia: -28,95 kcal/mol
	Model d'interacció: <u>Enllaç d'hidrogen (X en el pla de l'anell)</u> Distàncies d'enllaç (Å): <ul style="list-style-type: none"> ▪ C-Cl: 1,777 ▪ C=C: 1,384 ▪ H--F⁻: 2,299 Angles d'enllaç (°): <ul style="list-style-type: none"> ○ C=C-Cl: 118,72 ○ C=C-H: 121,99 ○ C-H--F: 179,64
Diferència energètica (C_{3v}-C₁) = +16,21 kcal/mol	

TRIIODOBENZÈ amb F⁻	
C_{3v}	Energia: -13,80 kcal/mol
	Model d'interacció: <u>Sistema anió-π</u> Distàncies d'enllaç (Å): <ul style="list-style-type: none"> ▪ C-I: 2,110 ▪ C=C: 1,388 ▪ C -- F⁻: 2,909 Angles d'enllaç (°): <ul style="list-style-type: none"> ○ C=C-F: 118,68 ○ C=C-H: 121,32 ○ I-C - F: 116,75
C₁	Energia: -13,78 kcal/mol
	Model d'interacció: <u>Sistema anió-π</u> Distàncies d'enllaç (Å): <ul style="list-style-type: none"> ▪ C-I: 2,110 (-0,000) ▪ C=C: 1,388 (+0,000) ▪ C -- F⁻: 2,907 (-0,002) Angles d'enllaç (°): <ul style="list-style-type: none"> ○ C=C-I: 118,67 (+0,00) ○ C=C-H: 121,29 (-0,03) ○ X-C - X: 116,48 (-0,27)
Diferència energètica (C_{3v}-C₁) = -0,02 kcal/mol	

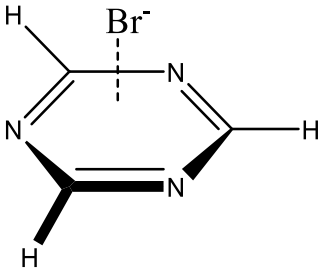
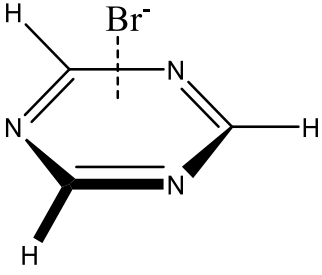
TRIHALOTRIAZINA

TRICLOROTRIAZINA amb Cl⁻	
C_{3v}	Energia: -16,21 kcal/mol
	Model d'interacció: <u>Sistema anió-π</u> Distàncies d'enllaç (Å): <ul style="list-style-type: none"> ▪ C-X: 1,733 ▪ C=N: 1,322 ▪ C -- X⁻: 3,245 Angles d'enllaç (°): <ul style="list-style-type: none"> ○ N=C-X: 116,14 ○ X-C - X: 112,98
C₁	Energia: -32,10 kcal/mol
	Model d'interacció: <u>Complex de Meisenheimer</u> Distàncies d'enllaç (Å): <ul style="list-style-type: none"> ▪ C-X: 1,830 ▪ C=C: 1,381 ▪ C -- X⁻: 3,516 Angles d'enllaç (°): <ul style="list-style-type: none"> ○ N=C-X: 109,39 ○ X-C - X: 102,47
Diferència energètica (C_{3v}-C₁) = +15,89 kcal/mol	

TRIBROMOTRIAZINA amb Cl⁻	
C_{3v}	Energia: -16,47 kcal/mol
	Model d'interacció: <u>Sistema anió-π</u> Distàncies d'enllaç (Å): <ul style="list-style-type: none"> ▪ C-B: 1,890 ▪ N=C: 1,322 ▪ C - Cl: 3,238 Angles d'enllaç (°): <ul style="list-style-type: none"> ○ N=C-X: 116,16 ○ X-C - X: 112,68
C₁	Energia: -16,45 kcal/mol
	Model d'interacció: <u>Complex de Meisenheimer</u> Distàncies d'enllaç (Å): <ul style="list-style-type: none"> ▪ C-Br: 3,426 ▪ N=C: 1,323 ▪ C - Cl: 1,731 Angles d'enllaç (°): <ul style="list-style-type: none"> ○ N=C-Br: 116,15 ○ Br-C - Cl: 112,76
Diferència energètica (C_{3v}-C₁) = -0,02 kcal/mol	

s-TRIAZINA amb F⁻	
C_{3v}	Energia: -13,25 kcal/mol
	Model d'interacció: <u>Sistema anió-π</u> Distàncies d'enllaç (Å): <ul style="list-style-type: none"> ▪ C-H: 1,085 ▪ C=N: 1,325 ▪ C - F: 2,813 Angles d'enllaç (°): <ul style="list-style-type: none"> ○ N=C-H: 116,79 ○ H-C - F: 116,46
C₁	Energia: -34,17 kcal/mol
	Model d'interacció: <u>Complex de Meisenheimer</u> Distàncies d'enllaç (Å): <ul style="list-style-type: none"> ▪ C-H: 1,091 ▪ N=C: 1,300 ▪ C - X: 1,466 Angles d'enllaç (°): <ul style="list-style-type: none"> ○ N=C-H: 116,20 ○ H-C - X: 101,68
Diferència energètica (C_{3v}-C₁) = +20,93 kcal/mol	

s-TRIAZINA

s-TRIAZINA amb Br⁻	
C_{3v}	Energia: -6,67 kcal/mol
	Model d'interacció: <u>Sistema anió-π</u> Distàncies d'enllaç (Å): <ul style="list-style-type: none"> ▪ C-H: 1,091 ▪ N=C: 1,331 ▪ C -- X⁻: 3,614 Angles d'enllaç (°): <ul style="list-style-type: none"> ○ N=C-H: 116,92 ○ H-C- - X⁻: 110,17
C_1	Energia: -6,66 kcal/mol
	Model d'interacció: <u>Sistema anió-π</u> Distàncies d'enllaç (Å): <ul style="list-style-type: none"> ▪ C-X: 1,091 (+0,000) ▪ C=C: 1,331 (+0,000) ▪ C -- X⁻: 3,612 (-0,002) Angles d'enllaç (°): <ul style="list-style-type: none"> ○ N=C-H: 116,91 (-0,01) ○ H-C- - X⁻: 110,16 (-0,01)
Diferència energètica (C_{3v}-C_1) = -0.01 kcal/mol	

Variacions energètiques segons els substituents de l'anell aromàtic.

S'observa una consistència en bona part dels valors de diferències energètiques (C_{3v} - C_1) si bé les excepcions a aquesta norma solen involucrar models amb anions fluorur; la capacitat polaritzant i elevada càrrega efectiva d'aquests dona peu a una preferència per l'atac nucleofílic sobre l'anell aromàtic (complex de Meisenheimer) enfront a la interacció anió- π . També cal recordar que en els sistemes aromàtics substituïts amb grups -I, l'assignació de bases de càlcul que associen un pseudopotencial al *core* electrònic resulta en valors més positius de l'esperat segons la progressió dels substituents.

La successió escollida pels 1,3,5-trihalobenzens amb F⁻ ens permet comprovar que per a un mateix anió, i seguint la seqüència de substituents -F> -Cl> -Br > -I, l'energia d'interacció anió- π esdevé més forta. Aquí convé reconèixer que els enllaços C-F són més curts que els C-Cl i aquests que els C-Br, i seguint aquest ordre, l'anió experimentarà repulsions més distants i menys intenses amb els substituents, permetent-li interaccionar millor amb el π -hole. Aquest raonament ve suportat per un decreixement en les distàncies d'interacció C- - X⁻ amb l'increment del període de l'halogen substituent (si bé el cas del tribromobenzè amb Cl⁻ és anòmal, amb l'energia d'interacció anió- π molt més baixa que les anteriors i la distància C - - X⁻ molt major). Una altra dada observable en els trihalobenzens amb F⁻ rau en l'increment de la distància C=C segons el període de l'halogen; s'observa que en 1,3,5-trifluorobenzè interaccionant amb F⁻ aquesta distància és de 1,378 Å, i es va incrementant a 1,379 Å, 1,386 Å i 1,388 Å en l'ordre de substituents -Cl, -Br, -I. Pel que fa a les distàncies C-X_{substituent}, la comparació dels 1,3,5-trihalobenzens i 1,3,5-trihalotriazines interaccionant en anió- π ens permeten extreure la conclusió

de que amb l'increment del grau de substitució en l'anell les distàncies decreixen lleugerament; la distància C-F per al fluorobenzè és de 1,343 Å, el del 1,3,5-trifluorobenzè és de 1,336 Å i el del trifluorobenzè amb F⁻, Cl⁻ i Br⁻ són respectivament 1,347, 1,343 i 1,349 Å. Per contra, l'increment del període de l'anió té l'efecte advers (incrementar la distància C-X) per repulsions electrostàtiques. Aquestes dades delaten el doble joc que ocorre en complexos anió- π ; per una banda es depèn de que l'anell es trobi desactivat pels substituents (amb el -F més substractor que el -Cl, -Br i -I, com evidencien les distàncies d'enllaç C-X), i per l'altra, les repulsions entre els substituents i l'anió dificulten una interacció anió- π plenament efectiva. No obstant, sembla que l'efecte desactivant prima sobre l'efecte repulsiu, al qual es deu que les energies d'interacció dels trifluorobenzens decreixin amb el període, i que les distàncies C - X_{anió} segueixin la mateixa tendència.

Variacions energètiques i geomètriques segons l'anió coordinat a l'anell aromàtic.

El conjunt dels trihalobenzens és aquell que presenta més complexos binaris pròpiament anió- π , amb les úniques excepcions sent dos casos de simetria C₁ que donen lloc a la formació d'adductes de Meisenheimer; el primer és el trifluorobenzè amb F⁻, el qual estableix una interacció tipus addició-substitució nucleòfila, on el F⁻ s'aproxima per a establir un enllaç sigma amb un dels carbonis que sostenen un substituent -F, assolint una distància de 1,438 Å amb aquest C i reduint l'angle X-C-X de 116,25° fins a 97,50°. L'altre cas és l'esmentat 1,3,5-triclorobenzè amb F⁻, on l'anió fluorur desplaça fins al pla de l'anell i estableix un enllaç d'hidrogen amb un dels -H aromàtics, amb un angle X-C - X de 179,64°. Per tant, aquests dos adductes no es consideren complexos anió- π .

Pel que fa als angles C=C-X i C=C-H, les variacions per als sistemes anió- π generalment són mínimes, situant-se sobre els 118° en el primer i 121° pel segon, si bé no sembla haver-hi una relació lògica entre les variacions, ja sigui per substituent o anió.

Variacions en la magnitud del π -hole en base a heteroàtoms dins l'anell.

Alguns patrons observats pels trihalobenzens es manifesten també a les trihalotriazines, si bé en aquestes la presència de tres N en l'anell aromàtic suposa distàncies C=N més curtes que les C=C aromàtiques dels benzens. En base a les tricloro i trifluorotriazines, els valors de la interacció anió- π (generalment, i amb diverses excepcions que s'han de confirmar per càlcul de freqüències) són més acusats que ens els anàlegs trihalobenzens; el triclorobenzè interacciona amb Br⁻ amb una energia de -12,74 kcal/mol, i el seu anàleg de triazina presenta una energia d'interacció de -26,30 kcal/mol; el tribromobenzè en anió- π amb el Br⁻ presenta una energia d'interacció de -7,82 kcal/mol, mentre que la tribromotriazina l'energia és de -14,47 kcal/mol. No obstant, pel que respecta a l'anió, s'observa la tendència de que l'energia decreix per models d'interacció anió- π amb Cl⁻ respecte als que interaccionen amb F⁻, i els que interaccionen amb F⁻ l'energia és de l'ordre del doble dels que ho fan Br⁻. És notable aquest comportament (existent pels quatre tipus de substituents), sobretot quan les distàncies C - X augmenten amb el període (de forma inversa als trihalobenzens). Pot resultar d'interès conèixer com els parells d'electrons lliures i perpendiculars als orbitals p aromàtics donin peu a aquest patró de variació.

A diferència del trihalobenzens, els angles N=C-X sí presenten un patró mínimament distingible per als angle N=C-X i X-C - X. En el primer i referint-nos principalment als complexos anió- π de

tribromo i triiodobenzè, l'angle N=C-X es va incrementant amb el període de l'anió (un increment de l'ordre de 0,5°), mentre que pels mateixos casos l'angle X-C - - X té la tendència de disminuir amb el període (aproximadament 8°).

Efectes de substitució en triazines.

Tant la *s*-triazina com les trihalotriazines presenten el fet en comú de que quan no se li imposa grup de simetria (són C₁), els sistemes que contenen F⁻ i Cl⁻ formen complexos de Meisenheimer; en el cas del F⁻ ja s'havia observat aquest fet en el trifluorobenzè, però en triazines aquest model d'interacció existeix per tots els casos trihalotriazina amb Cl⁻ excepte els de triode, on dominen els models d'interacció anió- π . Especialment cal destacar que es donen en *s*-triazines, on els substituents són -H, i no substituents halogen com el -Cl o el -Br (dels quals se'n podria esperar que es comportessin com a grups sortints). La *s*-triazina amb Br⁻ forma un sistema anió- π , al igual que els seus quatre equivalents trifluoro-, tricloro-, tribromo- i triiodo-. Tot i així, els resultats amb *s*-triazines permeten comprovar els efectes d'interacció en anells no desactivats, complint-se la tendència lògica de que com menor és la relació càrrega/radi per l'anió (F⁻ > Cl⁻ > Br⁻), major energia d'interacció es produeix entre l'anió i el sistema aromàtic.

A continuació s'adjunten els resultats dels càlculs *Atoms in Molecules*, els quals es base en la quantificació de la densitat electrònica (ρ , expressat en unitats atòmiques) i la laplaciana de la densitat electrònica en el punt crític d'enllaç associat a la interacció anió- π , juntament amb un gràfic que correlaciona els valors de densitat amb les energies obtingudes.

	Valors de ρ ANIÓ- π (u.a.) en punt crític				Valors de ∇^2 ANIÓ- π (u.a.) en punt crític			
	TRIALOBENZENS		TRIALOTRIAZINES		TRIALOBENZENS		TRIALOTRIAZINES	
	Cl ⁻	Br ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	Cl ⁻	Br ⁻
-Cl _{subst}	0,0073	0,0067	0,0147	0,0094	0,0237	0,0203	0,0497	0,0286
-Br _{subst}	0,0075	0,0069	0,0107	0,0095	0,0243	0,0209	0,0354	0,0291
-I _{subst}	0,0076	0,0069	0,0106	0,0093	0,0249	0,0211	0,0351	0,0287

	ENERGIES TZ ANIÓ- π (kcal/mol)			
	TRIALOBENZENS		TRIALOTRIAZINES	
	Cl ⁻	Br ⁻	Cl ⁻	Br ⁻
-Cl _{subst}	-8,10	-7,29	-16,23	-14,26
-Br _{subst}	-8,68	-7,82	-16,45	-14,47
-I _{subst}	-8,89	-8,05	-16,14	-14,20

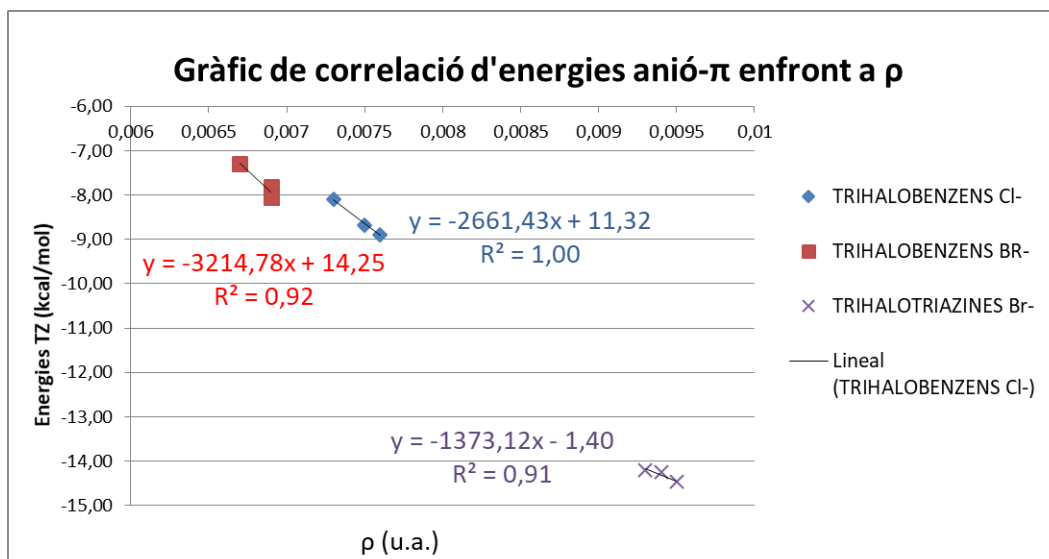


Figura 10: Es representen els valors de les energies d'interacció de complexos anió- π calculades enfront al valor de densitat en el punt crític per al mateix complex.

D'aquest gràfic s'extreu la conclusió de que existeix una relació directa entre ambdues magnituds; a major densitat electrònica en el punt crític (proporcional a l'augment del període del substituent, i major relació càrrega/radi de l'anió), major resulta l'energia d'interacció anió- π .

4.2. Complexos binaris: enllaç d'halogen.

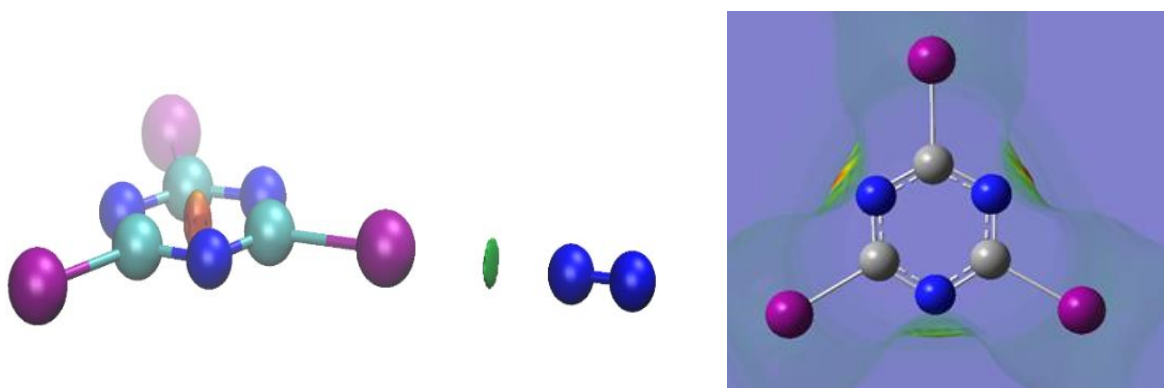


Figura 11: A l'esquerra representació d'un model d'interacció d'enllaç d'halogen (on el dinitrogen actua com a donador de densitat electrònica sobre la triiodotriazina) visualitzat amb el programa VMD 1.9.3. Entre el N_2 i el substituent halogenat queda visible el σ -hole, amb una assignació de color verdós propi d'un valor del gradient de densitat pròxim a 0 a.u. ($\pm 0,005$, aproximadament) segons el Non-covalent Interaction Index. En el centre de l'anell triazínic, s'observa una regió en el que el gradient pren un valor pròxim a 0.03 a.u. (mateixa incertesa aproximada que per al σ -hole). A la dreta, una representació de la superfície de potencial electrostàtic amb les mateixes especificacions que l'apartat anterior (matriu, isovalues, densitat, rang), determinant un valor de potencial electrostàtic de +0,0034 u.a. sobre el punt en el que s'establiria l'enllaç d'halogen.

Els sistemes que s'estudiaran energètica i geomètricament comprenen anells de benzè monosubstituïts i trisubstituïts, juntament amb triazines trisubstituïdes. Així mateix, s'avaluaran les alteracions en la magnitud de l'enllaç d'halogen segons el donador de densitat electrònica (funció per la qual s'han estudiat casos amb F^- , Cl^- , NH_3 i N_2).

S'han subratllat novament els casos que no s'adeqüen a la geometria òptima per a establir l'enllaç d'halogen, i que com a resultat presenten energies significativament diferents a la resta i sovint incongruents amb les tendències observades a la discussió de resultats.

Monosubstitució (benzè)

	ENERGIES D'INTERACCIÓ ENLLAÇ D'HALOGEN (kcal/mol)			
	AMB F ⁻	AMB Cl ⁻	AMB NH ₃	AMB N ₂
FLUOROBENZÈ	-19,40	-11,27	-1,19	-0,07
CLOROBENZÈ	-8,65	-2,67	-3,42	-0,30
BROMOBENZÈ	-15,65	-6,10	-1,54	-0,38
IODOBENZÈ	-28,78	-12,86	-3,21	-0,63

1,3,5 -Trisubstitució (benzè i triazines)

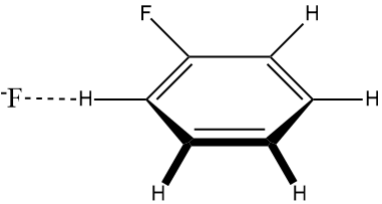
	ENERGIES D'INTERACCIÓ ENLLAÇ D'HALOGEN (kcal/mol)			
	AMB F ⁻	AMB Cl ⁻	AMB NH ₃	AMB N ₂
TRIFLUOROBENZÈ	-0,90	-1,11	-1,25	-0,41
TRICLOROBENZÈ	-15,40	-7,50	-1,34	-0,41
TRIBROMOBENZÈ	-24,07	-12,48	-2,43	-0,50
TRIIODOBENZÈ	-38,47	-19,82	-4,28	-0,79

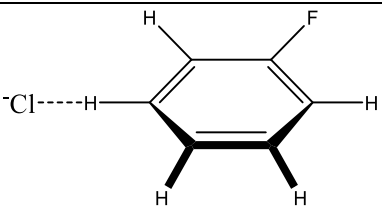
	ENERGIES D'INTERACCIÓ ENLLAÇ D'HALOGEN (kcal/mol)			
	AMB F ⁻	AMB Cl ⁻	AMB NH ₃	AMB N ₂
TRIFLUOROTRIAZINA	-3,37	-1,76	-9,20	-0,21
TRICLOROTRIAZINA	-20,87	-10,62	-2,24	-0,49
TRIBROMOTRIAZINA	-29,97	-16,45	-3,36	-0,58
TRIIODOTRIAZINA	-44,46	-23,98	-5,28	-0,90

HALOBENZENS

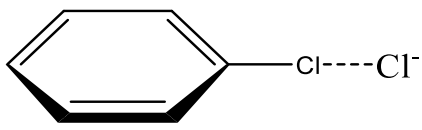
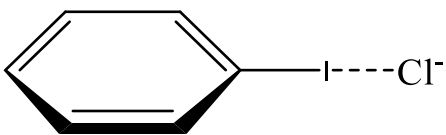
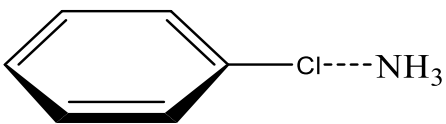
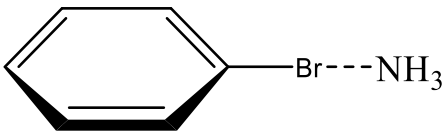
S'adjunten les distàncies originals de cada enllaç C-X, pel qual en cada interacció s'indicarà entre parèntesi la variació de cada C-X respecte a l'halobenzè corresponent. També s'adjunten algunes imatges d'aquells casos no ajustats exactament al model de Chemdraw.

	Distància d'enllaç C-X original (Å)
FLUOROBENZÈ	1,343
CLOROBENZÈ	1,739
BROMOBENZÈ	1,896
IODOBENZÈ	2,097

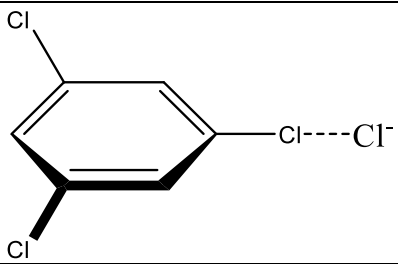
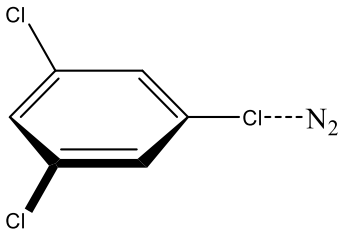
FLUOROBENZÈ amb F ⁻	
	Model d'interacció: <u>Enllaç d'hidrogen</u> Distàncies d'enllaç (Å): <ul style="list-style-type: none">▪ C-F: 1.367 (+0.024)▪ H -- F⁻: 1.552 Energia: 30.42 kcal/mol

FLUOROBENZÈ amb Cl⁻	
	Model d'interacció: <u>Enllaç d'hidrogen</u> Distàncies d'enllaç (Å): <ul style="list-style-type: none"> ▪ C-F: 1.364 (+0.021) ▪ H -- Cl⁻: 2.648 Energia: 38.55 kcal/mol

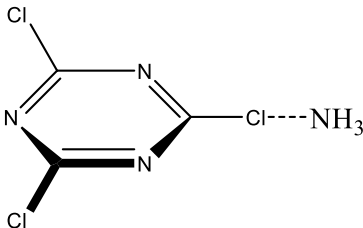
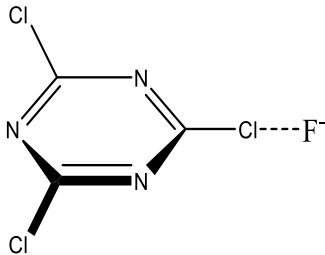
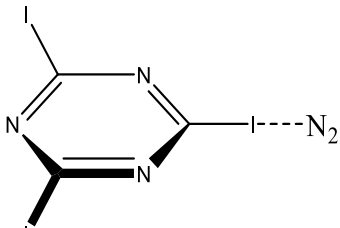
Noteu, entre aquests dos exemples, la diferència de posició relativa de l'hidrogen que estableix enllaç d'hidrogen amb l'anió respecte al substituent -F (en *orto*- i *meta*-, respectivament).

CLOROBENZÈ amb Cl⁻	
	Model d'interacció: <u>Interacció per enllaç d'halogen</u> Distàncies d'enllaç (Å): <ul style="list-style-type: none"> ▪ C-Cl: 1,727 (-0,012) ▪ Cl -- Cl⁻: 3,138 Energia: -2,67 kcal/mol En aquest cas, la distància <u>C-Cl</u> s'ha acurçat.
IODOBENZÈ amb Cl⁻	
	Model d'interacció: <u>Interacció per enllaç d'halogen</u> Distàncies d'enllaç (Å): <ul style="list-style-type: none"> ▪ C-I: 2,132 (+0,034) ▪ I -- Cl⁻: 2,985 Energia: -12,86 kcal/mol
CLOROBENZÈ amb NH₃	
	Model d'interacció: <u>Interacció per enllaç d'halogen</u> Distàncies d'enllaç (Å): <ul style="list-style-type: none"> ▪ C-Cl: 1,736 (-0,002) ▪ Cl -- NH₃: 3,215 Energia: -0,60 kcal/mol En aquest cas també s'ha acurçat l' <u>enllaç C-Cl</u> .
BROMOBENZÈ amb NH₃	
	Model d'interacció: <u>Interacció per enllaç d'halogen</u> Distàncies d'enllaç (Å): <ul style="list-style-type: none"> ▪ C-Br: 1,895 (-0,001) ▪ Br -- NH₃: 3,166 Energia: -1,54 kcal/mol En aquest cas també s'ha acurçat l' <u>enllaç C-Br</u> .

TRIHALOBENZÈ

TRICLOROBENZÈ amb Cl ⁻	
	Model d'interacció: <u>Interacció per enllaç d'halogen</u> Distàncies d'enllaç (Å): <ul style="list-style-type: none">▪ C-Cl: 1,723▪ Cl -- Cl⁻: 3,037 Energia: -7,50 kcal/mol En aquest cas, la distància d'enllaç C-Cl s'ha acurçat.
TRICLOROBENZÈ amb N ₂	
	Model d'interacció: <u>Interacció per enllaç d'halogen</u> Distàncies d'enllaç (Å): <ul style="list-style-type: none">▪ C-Cl: 1,739▪ Cl - - N₂: 3,294 Energia: -0,41 kcal/mol

TRIHALOTRIAZINA

TRIFLUOROTRIAZINA amb NH ₃	
	Model d'interacció: <u>Interacció per enllaç d'halogen</u> Distàncies d'enllaç (Å): <ul style="list-style-type: none">▪ C-Cl: 1,687▪ Cl- - NH₃: 2,256 Energia: -0,08 kcal/mol
TRICLOROTRIAZINA amb F ⁻	
	Model d'interacció: <u>Interacció per enllaç d'halogen</u> Distàncies d'enllaç (Å): <ul style="list-style-type: none">▪ C-Cl: 1,687▪ Cl -- F⁻: 2,256 Energia: -20,87 kcal/mol
TRIIODOTRIAZINA amb N ₂	
	Model d'interacció: <u>Interacció per enllaç d'halogen</u> Distàncies d'enllaç (Å): <ul style="list-style-type: none">▪ C-I: 2,098▪ I - N₂: 3,332 Energia: -0,90 kcal/mol

Variacions segons la polaritzabilitat dels substituents aromàtics .

Les geometries obtingudes pel fluorobenzè i trifluorobenzè interaccionant amb F⁻, Cl⁻ i NH₃ indiquen que les interaccions prevalents són de tipus enllaç d'hidrogen; no obstant en el fluorobenzè, el -H aromàtic amb els que aquests anions interaccionen és diferent, ja que en el cas del F⁻, aquest estableix enllaç d'hidrogen amb el -H en *orto*- respecte al substituent -F aromàtic, mentre que el Cl⁻ l'estableix amb l'-H en *meta*. Aquesta reduïda capacitat per a rebre enllaços d'halogen en anells fluorosubstituïts (amb σ -hole molt reduït) es deu a la baixa polaritzabilitat del -F, pel que en cap cas actua com a receptor de pont d'halogen. Per a la resta d'halobenzens i trihalobenzens el NH₃ es situa sobre l'eix de l'enllaç C-X per actuar com a donador de pont d'halogen sobre el -X.

Un altre factor d'interès és la distància d'enllaç C-X; així com s'observa que en els casos de monosubstitució dels halobenzens l'enllaç s'allarga en presència de l'acceptor d'enllaç d'halogen (atraccions cap a aquest a través del σ -hole), els casos del clorobenzè interaccionant amb Cl⁻, i clorobenzè i bromobenzè interaccionant amb NH₃, la distància d'enllaç C-X és més curta que la que presentarien sense l'acceptor d'enllaç d'halogen. Per a la resta de resultats de monosubstitució aquesta distància C-X augmenta, però en trisubstitució la deficiència electrònica a l'interior de l'anell augmenta en funció del substituent, pel qual es torna a observar un fenomen competitiu entre factors intra- i supramolecular, que definiran per a cada cas particular si la distància C-X augmenta o disminueix respecte a l'original; el grau de desactivació de l'anell aromàtic que fortaleix l'enllaç C-X per augment de polaritat, i l'eficàcia de l'acceptor d'enllaç d'halogen, lligada al seu caràcter polaritzant.

Per la seva banda, les trihalotriazines establint enllaç d'halogen amb NH₃ i N₂ serveixen molt bé per il·lustrar la tendència d'increment d'energia d'interacció amb el període dels substituents; en augmentar el radi atòmic de l'halosubstituent augmenta la seva polaritzabilitat i la mida del seu σ -hole, a través del qual es pot establir un enllaç d'halogen més intens.

Finalment, es constata que la variació de la distància $X_{\text{substituent}^-} - X_{\text{donador}}$ és inversament proporcional a l'energia d'interacció; com més intens és l'enllaç d'halogen (-12,33 kcal/mol pel tribromobenzè amb Cl⁻ enfront als -19,82 kcal/mol pel triiodobenzè amb Cl⁻), més curta torna aquesta distància (3,082 Å pel primer enfront als 2,984 Å del darrer).

Variacions segons el donador de densitat de càrrega (acceptor d'enllaç d'halogen).

Examinant tots els sistemes d'enllaç d'halogen es pot observar que les energies d'interacció del F⁻ superen les dels equivalents amb Cl⁻; l'anió fluorur és més petit i de major relació càrrega/radi, el qual li atribueix un major caràcter polaritzant sobre la regió electropositiva del σ -hole i major grau d'interacció. Per aquest fet els acceptors d'enllaç d'halogen aniònics presenten invariablement un major grau d'interacció que els no carregats, com NH₃ i N₂. Entre aquests dos, l'NH₃ té el seu parell d'electrons (mitjançant el qual pot actuar com a base de Lewis, interaccionant amb el σ -hole de l'halogen substituent) ubicat a un orbital molecular amb hibridació sp^3 , mentre que el parell d'electrons de la molècula de N₂ es troba ubicat a un orbital sp , el qual permet que l'NH₃ actuï com a millor base de Lewis i per tant com a millor acceptor d'enllaços d'halogen, resultant en energies d'interacció més elevades.

Monosubstitució enfront a trisubstitució.

Comparant halobenzens monosubstituïts amb trisubstituïts, com més desactivat es troba l'anell aromàtic pel major nombre de substituents, més intens és l'enllaç d'halogen; així, l'energia d'interacció del iodobenzè amb Cl⁻ és de -12,86 kcal/mol, mentre que en el triiodobenzè amb Cl⁻

aquesta és de -19,82 kcal/mol, similarment a que el bromobenzè i tribromobenzè amb NH₃ es diferencien en +0,89 kcal/mol respecte al primer.

DENSITAT ELECTRÒNICA SOBRE PUNT CRÍTIC PER ENLLAÇ D'HALOGEN AMB N ₂ (u.a.)								
HALOBENZENS			TRIALOBENZENS			TRIALOTRIAZINES		
-Cl _{subst}	-Br _{subst}	-I _{subst}	-Cl _{subst}	-Br _{subst}	-I _{subst}	-Cl _{subst}	-Br _{subst}	-I _{subst}
0,0021	0,0027	0,0065	0,0024	0,0043	0,0064	0,0033	0,0069	0,0079

ENERGIES ENLLAÇ D'HALOGEN AMB N ₂ (kcal/mol)								
HALOBENZENS			TRIALOBENZENS			TRIALOTRIAZINES		
Cl _{subst}	Br _{subst}	I _{subst}	Cl _{subst}	Br _{subst}	I _{subst}	Cl _{subst}	Br _{subst}	-I _{subst}
-0,30	-0,38	-0,63	-0,41	-0,50	-0,79	-0,49	-0,58	-0,90

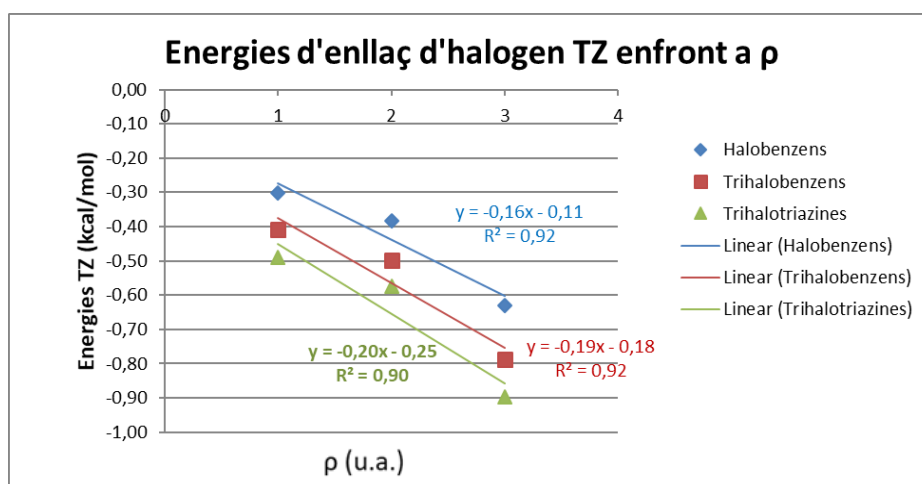


Figura 12: Representació d'energies d'interacció de complexos optimitzats per enllaç d'halogen enfront a la densitat electrònica en el punt crític.

Es constata un grau de correlació entre ambdós paràmetres, en tant que amb l'increment del període del substituent augmenta la densitat electrònica en el punt crític i l'energia d'interacció d'enllaç d'halogen.

4.3. Efectes de cooperativitat entre enllaç d'halogen i anió- π .

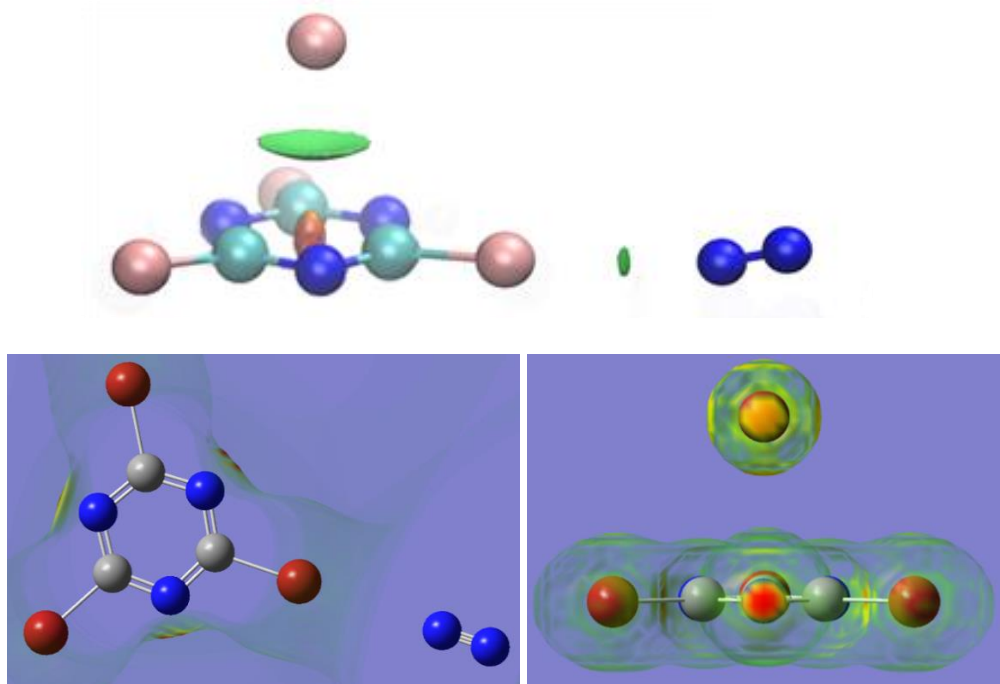


Figura 13: A la dreta, queda representat el model Non Covalent Interactions per al tribromobenzè en enllaç d'halogen amb N_2 i anió- π amb Br^- , en el qual s'observen simultàniament el π -hole i σ -hole. El fet de que el color assignat sigui idèntic a l'indicat pels apartats anteriors justifica que les variacions en el gradient reduït de densitat electrònica no han variat significativament (mantenint-se dins el mateix ordre de magnitud), pel qual la cooperativitat només tendria efectes lleus sobre les interaccions individuals. A l'esquerra, la superfície de potencial electrostàtic dels complexos ternaris de tribromotriazina amb N_2 i Br^- , sotmesa a les mateixes especificacions (matriu, isovalues, densitat i rang) que anteriorment, amb uns valors de potencial electrostàtic estimat de $-0,0013$ i $-0,0021$ u.a. pels punts d'interacció d'enllaç d'halogen i anió- π , respectivament.

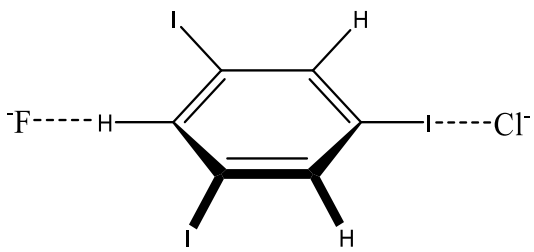
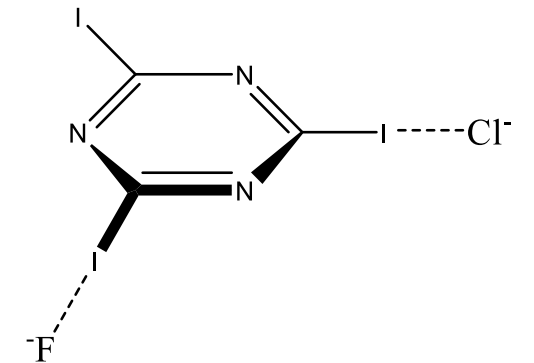
Per a l'estudi energètic de complexos ternaris, s'han avaluat les variacions d'energia d'interacció d'anió- π i enllaç d'halogen que hi coexisteixen. Per aquest motiu es repeteix la substracció de les contribucions energètiques de les molècules i ions que componen el sistema, però aquesta operació no es suficient per a determinar l'energia associada a cada interacció de forma aïllada; cal restar-hi l'energia de l'altra interacció (emprant-hi la determinada pel seu complex binari), i a més, la contribució d'interacció entre l'anió i l'acceptor d'enllaç d'halogen.

$$E_{\text{anió-}\pi}^{\text{complex ternari}} = E_{\text{total}}^{\text{complex ternari}} - E_{XB}^{\text{complex binari}} - E_{\text{components}} - E_{\text{acceptor } XB - X^-}$$

$$E_{\text{enllaç d'halogen}}^{\text{complex ternari}} = E_{\text{total}}^{\text{complex ternari}} - E_{\text{anió-}\pi}^{\text{complex binari}} - E_{\text{components}} - E_{\text{acceptor } XB - X^-}$$

CASOS amb F, Cl i NH_3 com a acceptors d'enllaç d'halogen.

A continuació es mostren els resultats corresponents als complexos ternaris, on coexisteixen ambdues interaccions (anió- π i enllaç d'halogen). S'exposen els paràmetres energètics i geomètrics per als casos que ajudaran a il·lustrar millor la problemàtica observada pels anions fluorur i clorur i l'amoniac com acceptors d'enllaç d'halogen.

Cl⁻ enllaç d'halogen --- TRIODO... --- F⁻ anió-π	
Benzè	Energia HB amb F ⁻ / XB amb Cl ⁻ : +17,35 / +11,09 kcal/mol
	Model d'interacció: <u>Enllaç d'hidrogen i enllaç d'halogen</u> Distàncies d'enllaç (Å): <ul style="list-style-type: none"> ▪ C-I_{donador} XB: 2,124 ▪ C=C: 1,391 Angles d'enllaç (°): <ul style="list-style-type: none"> ○ C=C-H: 116,91 ○ H-C- - F⁻: 110,17
Triazina	Energia XB amb F ⁻ / XB amb Cl ⁻ : -41,40 / -28,80 kcal/mol
	Model d'interacció: <u>Doble enllaç d'halogen</u> Distàncies d'enllaç (Å): <ul style="list-style-type: none"> ▪ C-I: 2,122 per F⁻ / 2,114 per Cl⁻ ▪ C=N: 1,335 Angles d'enllaç (°): <ul style="list-style-type: none"> ○ N=C-I_{donador} XB: 119,44

Ambdós complexos ternaris mostrats adalt no s'ajusten al model de coexistència d'interaccions anió-π i enllaç d'halogen, si bé representen adequadament diversos conjunts dels complexos estudiats i ens permet raonar sobre perquè no es donen. En tots els casos s'ha partit d'un complex anió-π amb un acceptor d'enllaç d'halogen en el pla molecular; a la majoria d'aquests, s'observa que les repulsions són massa significatives com per a que els anions mantinguin la seva posició, pel qual es distancien fins al punt de que només un dels tipus d'interacció és present segons el que s'ha raonat a la introducció. Aquest comportament també s'ha donat amb els anells monohalosubstituïts, raó per la qual s'han omès d'aquest apartat.

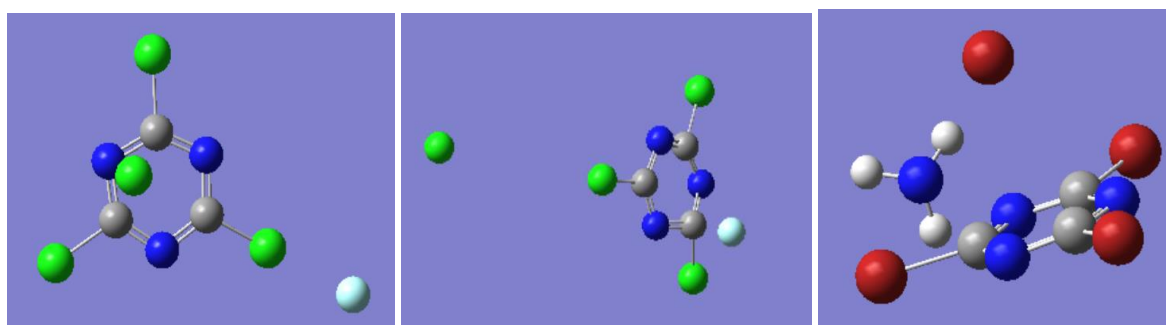
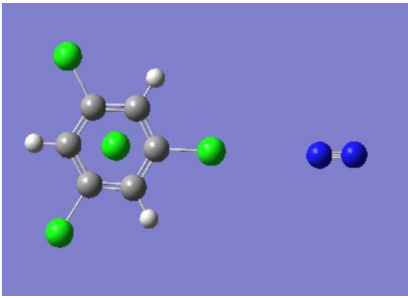
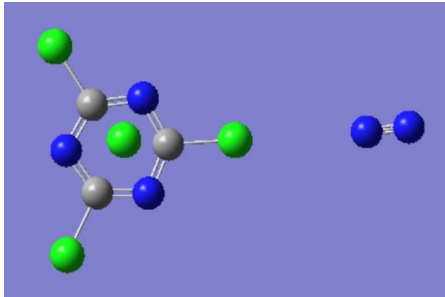
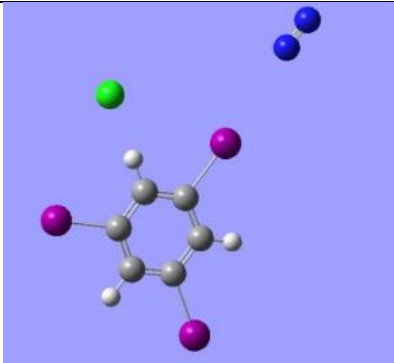
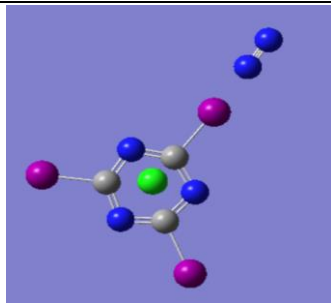


Figura 14: Exemples il·lustratius de la problemàtica esmentada. D'esquerra a dreta, un cas de desplaçament per repulsions del clorur per repulsions amb l'F⁻ acceptor d'enllaç d'halogen (efectes cooperatius discutibles); en el d'enmig, el fluorur en anió-π causa repulsions sobre el Cl⁻ donador d'enllaç d'halogen i efectua una S_NA⁻; al complex de la dreta, l'NH₃ es desplaça per establir pont d'H amb els N de l'anell i un Br⁻ en anió-π.

Per altra banda, els complexos ternaris amb NH_3 presenten el problema de que típicament l'anió es desplaça per a establir un enllaç d'hidrogen amb un dels hidrògens de l'amoniac, de manera que cap d'ambdós participa en les interaccions desitjades segons els models esperats. En resposta a aquestes dificultats, s'han realitzat càlculs d'optimització de models d'interacció d'enllaç d'halogen com els seguits a apartats anteriors per a la molècula de dinitrogen (N_2), la qual no presenta -H associables a anions com en el cas de l' NH_3 , a la vegada que presentant càrrega neutra és menys susceptible a repulsions electrostàtiques. Per tot l'exposat, el N_2 conformarà la base de l'anàlisi dels complexos ternaris, amb una contribució energètica $E_{\text{acceptor } \text{N}_2 - \text{X}^-}$ de l'ordre de 10^{-2} kcal/mol.

N_2 enllaç d'halogen --- TRICLORO... --- Cl^- anió-π	
Benzè	Energia anió-π / XB : -7,94 / -0,25 kcal/mol
	Model d'interacció: <u>Aniό-π i enllaç d'halogen</u> Distàncies d'enllaç (Å): <ul style="list-style-type: none"> ▪ C-Cl: 1,743 ▪ C=C: 1,388 ▪ C - - Cl^-: 3,367 ▪ $\text{Cl}_{\text{substituent}} - - \text{N}_2$ XB: 3,413 Angles d'enllaç (°): <ul style="list-style-type: none"> ○ C=C-Cl: 118,85 ○ $\text{Cl}^- - - \text{C-Cl}_{\text{substituent}}$: 105,50
Triazina	Energia aniό-π / XB : -17,74 / -0,17 kcal/mol
	Model d'interacció: <u>Aniό-π i enllaç d'halogen</u> Distàncies d'enllaç (Å): <ul style="list-style-type: none"> ▪ C-Cl: 1,732 ▪ C=N: 1,323 ▪ C - - Cl^-: 3,237 ▪ $\text{Cl}_{\text{substituent}} - - \text{N}_2$ XB: 3,404 Angles d'enllaç (°): <ul style="list-style-type: none"> ○ N=C-Cl: 116,19 ○ $\text{Cl}^- - - \text{C-Cl}$: 112,40
Aniό-π: Diferència (Benzè-Triazina) = +9,80 kcal/mol Enllaç d'X: Diferència (Benzè-Triazina) = -0,08 kcal/mol	

N_2 enllaç d'halogen --- TRIODO... --- Cl^- aniό-π	
Benzè	Energia pont d'hidrogen / XB : -8,87 / -0,96 kcal/mol
	Model d'interacció: <u>Pont d'hidrogen i enllaç d'halogen</u> Distàncies d'enllaç (Å): <ul style="list-style-type: none"> ▪ C-I: 2,099 ▪ C=C: 1,387 ▪ $\text{I}_{\text{substituent}} - \text{N}_2$ XB: 3,483 Angles d'enllaç (°): <ul style="list-style-type: none"> ○ C=C-X: 118,28 ○ $\text{N}_2 - - \text{I-C}$: 177,07

Triazina		Energia anió- π / XB : -15,83 / -0,48 kcal/mol
	Model d'interacció: <u>Anió-π i enllaç d'halogen</u> Distàncies d'enllaç (Å): <ul style="list-style-type: none"> ▪ C-I: 1,910 ▪ C=N: 1,312 ▪ C - - Cl: 2,400 ▪ I_{substituent} - - N₂ XB: 1,821 Angles d'enllaç (°): <ul style="list-style-type: none"> ○ N=C-X: 115,556 ○ Cl^{anió} - - C-I_{substituent}: 117,017 	
	Anió-π: Diferència (Benzè-Triazina) = +6,96 kcal/mol Enllaç d'X: Diferència (Benzè-Triazina) = -0,48 kcal/mol	

Visualitzats aquests casos, s'exposen a continuació les energies de tots els complexos d'estudi d'efectes cooperatius (indicant-se en columnes els substituents del l'anell aromàtic i en files els anions situats sobre l'anell aromàtic), i algunes observacions en la línia del que s'ha analitzat per a apartats anteriors.

	ENERGIES D'INTERACCIÓ DE COMPLEXOS TERNARIS AMB N ₂ (kcal/mol)											
	Anió- π						Enllaç d'halogen					
	TRIHALOBENZENS			TRIHALOTRIAZINES			TRIHALOBENZENS			TRIHALOTRIAZINES		
	-Cl _{subst}	-Br _{subst}	-I _{subst}	-Cl _{subst}	-Br _{subst}	-I _{subst}	-Cl _{subst}	-Br _{subst}	-I _{subst}	-Cl _{subst}	-Br _{subst}	-I _{subst}
Cl ⁻	-7,94	-8,55		-17,74	-16,31	-13,57	-0,25	-0,44		-0,17	-0,33	-0,48
Br ⁻	-6,99	-7,66	-7,72	-14,16	-14,21	-13,80	-0,24	-0,34	-0,50	-0,17	-0,31	-0,50

- Les energies d'interacció anió- π són almenys d'un ordre de magnitud superior que les d'enllaç d'halogen. A més, les energies d'interacció anió- π en trihalotriazines prenen un valor bastant superior al dels trihalobenzens, justificat per un anell aromàtic més desactivat (a causa de la major electronegativitat dels N constituents de l'anell respecte als C).
- En els sistemes benzènics trisubstituïts, l'increment del període dels substituents resulta en un increment en el grau d'interacció anió- π , mentre que en triazines, la tendència seguida és la contrària. En aquest punt, cal identificar que les triazines són sistemes heteroaromàtics amb un sistema π més desactivat que el del benzens, pel qual la seva energia d'interacció anió- π és superior en tots els casos. Sota aquesta base teòrica, amb l'increment del període del substituent lliga un augment dels electrons disponibles d'aquest per a participar en donació per ressonància a l'anell aromàtic. Es tractaria doncs d'una diferència molt significativa en les participacions dels substituents de l'anell aromàtic amb el sistema π d'aquest; allà on en sistemes benzènics els substituents participen poc en donació per ressonància pel fet de que el sistema π és més ric en electrons, el de les triazines és més deficient en electrons i facilitarà l'acceptació d'electrons per ressonància.
- L'únic cas pel qual no es produeix coexistència d'interacció és el del triiodobenzè establert anió- π amb Cl⁻ i enllaç d'halogen amb N₂; en l'optimització d'aquest, el Cl⁻ s'ha vist desplaçat fins al pla de l'anell i ha establert un enllaç d'hidrogen amb l'hidrogen aromàtic adjacent al iode substituent que participa en enllaç d'halogen.
- Per a ambdós casos les distàncies d'enllaç C-X s'acursen més en triazines que en benzens. La distància C - - X^{anió} també és més curta per a les triazines, justificant l'increment d'energia d'interacció.

- La major cooperativitat sembla venir donada amb l'increment del període en substitució per a les triazines; el substituent esdevé més polaritzable amb el període (menor relació càrrega/radi, major magnitud del σ -hole) i resulta més accessible en donació de densitat de càrrega de part del N₂. Al mateix temps, l'increment de distància d'enllaç C-I respecte als altres substituents halogenats permet major interacció de l'anió amb l'anell aromàtic (menor grau de repulsió anió-substituent), derivant en una major magnitud del π -hole. Ambdós factors contribueixen a que la magnitud d'ambdues interaccions s'incrementi cooperativament.
- Els angles N=C-X són més tancats en halotriazines que en halobenzens, mentre que els angles X⁻anió - C-X_{substituent} es mostren més tancats pels darrers.

Un cop determinades i aïllades les energies d'interacció anió- π i enllaç d'halogen en complexos ternaris, ha estat d'interès comparar-les respecte a les dels complexos binaris, amb la finalitat de concloure si la interacció ha sortit reforçada o debilitada amb l'associació. Per a aquest propòsit, s'indicarà com a Q el quocient de cooperativitat entre el complex ternari respecte al binari per a cada interacció particular. Així doncs, si Q>1 la interacció en l'associació ternària és major que en la binària, mentre que si Q<1 n'ha sortit debilitada. En aquest punt, no obstant, es pot plantejar dues possibilitats per al complex binari; pot ser aquell la geometria del qual s'ha optimitzat i determinat la energia en els apartats d'anió- π i enllaç d'halogen (els quals s'anomenaran com a complexos o geometries *no frozen*), o pot considerar-se com l'associació de parells de components (complexos binaris interns) de la geometria optimitzada d'un sistema ternari¹⁰; així, s'ha determinat el quocient de cooperativitat pels sistemes *frozen* i *no frozen* (Q_{FROZEN} i Q_{NOFROZEN}, respectivament), i s'han agrupat segons el tipus d'interacció.

$$Q_{FROZEN} = \frac{E_{ternari}}{E_{binari}^{frozen}} \quad Q_{NOFROZEN} = \frac{E_{ternari}}{E_{binari}^{no\ frozen}}$$

Q _{FROZEN} EFECTES COOPERATIUS AMB N ₂												
Anió- π						Enllaç d'halogen						
TRIALOBENZENS			TRIALOTRIAZINES			TRIALOBENZENS			TRIALOTRIAZINES			
-Cl _{subst}	-Br _{subst}	-I _{subst}	-Cl _{subst}	-Br _{subst}	-I _{subst}	-Cl _{subst}	-Br _{subst}	-I _{subst}	-Cl _{subst}	-Br _{subst}	-I _{subst}	
Cl ⁻	0,98	0,99		1,09	0,99	0,98	0,61	0,88		0,35	5,35	0,98
Br ⁻	0,96	0,98	0,96	1,10	0,99	0,98	1,10	1,41	0,91	1,10	0,98	3,47
Q _{NOFROZEN} EFECTES COOPERATIUS AMB N ₂												
Anió- π						Enllaç d'halogen						
TRIALOBENZENS			TRIALOTRIAZINES			TRIALOBENZENS			TRIALOTRIAZINES			
-Cl _{subst}	-Br _{subst}	-I _{subst}	-Cl _{subst}	-Br _{subst}	-I _{subst}	-Cl _{subst}	-Br _{subst}	-I _{subst}	-Cl _{subst}	-Br _{subst}	-I _{subst}	
Cl ⁻	0,98	0,99		1,09	0,99	0,99	0,61	0,58		0,35	0,58	0,53
Br ⁻	0,96	0,98	0,96	0,99	0,98	0,97	0,59	0,67	0,58	0,42	0,54	0,56

¹⁰ Per a la determinació de l'energia de sistemes *frozen*, s'ha pres el output d'optimització de Gaussian per al sistema d'efectes cooperatius d'interès i s'ha borrar un dels components amb el Gaussview (l'anió per a formar complexos binaris *frozen* d'enllaç d'halogen, i el N₂ per als complexos binaris *frozen* d'anió- π). Tenint així el complex binari intern del complex ternari, s'ha extret l'energia del sistema (sense optimitzar-lo) novament amb el comando `ridft > ridft.out &`.

La conclusió més immediata és que per pràcticament tots els sistemes anió- π , la interacció surt debilitada respecte al complexos binaris (tant pels *frozen* com pels *no frozen*), amb l'excepció dels complexos de triclorotriazina amb N_2 i anions clorur i bromur. Per a la resta de sistemes anió- π estudiats, l'energia d'interacció decreix, si bé en una magnitud poc significativa, i pràcticament idèntica tant en associacions binàries *frozen* com en *no frozen*. Per la seva banda, hi ha variacions molt més acusades per a energies d'interacció d'enllaç d'halogen; per alguns dels valors dels complexos *frozen* $Q_{\text{FROZEN}} > 1$, fet que no ocorre pels complexos *no frozen*; en aquests darrers, l'energia d'interacció d'enllaç d'halogen ha decregut en aproximadament un 50% de la seva intensitat respecte als complexos binaris optimitzats. Queda concloure, doncs, que els enllaços d'halogen surten cooperativament reforçats respecte a la contribució binària interna corresponent a la geometria del complex ternari, però debilitats respecte a la interacció del complex binari d'enllaç d'halogen en la seva geometria òptima. Hi ha una sèrie de valors que rompen aquesta tendència, amb un ordre de magnitud superior als de la resta; cal aclarir aquí que les contribucions d'enllaç d'halogen són de l'ordre de 10^{-1} kcal/mol en una energia total del complex ternari que es situa entre les 10^6 - 10^7 kcal/mol; una contribució molt reduïda i que, en intentar aïllar el seu valor, depèn fonamentalment no només de l'exactitud en l'energia del complex ternari, sinó també de tots els components i contribucions que se li han de restar. És també per aquest grau d'error implícit en la determinació de les energies que (conjuntament amb el baix ordre de magnitud energètic de les energies de l'enllaç d'halogen) els resultats per a aquesta interacció són menys fiables respecte als de l'anió- π (les quals són d'almenys un ordre de magnitud superior en energia) i s'han exposat de forma qualitativa. És en la línia d'aquest raonament que és difícil extreure un patró lògic de les Q per enllaç d'halogen en base als substituents o als anions implicats, més enllà de que els anells tribromosubstituïts mantenen un valor de Q elevat i amb menors variacions respecte als triclorosubstituïts i triiodosubstituïts. Per a complementar i precisar sobre aquestes observacions, s'ha recurre als resultats de densitat electrònica (ρ) sobre el punt crític d'enllaç associat a cada interacció pels càlculs *Atoms in Molecules*.

DENSITAT ELECTRÒNICA SOBRE EL PUNT CRÍTIC (u.a.) EFECTES COOPERATIUS AMB N_2												
Anió- π						Enllaç d'halogen						
TRIALOBENZENS			TRIALOTRIAZINES			TRIALOBENZENS			TRIALOTRIAZINES			
-Cl subst	-Br subst	-I subst	-Cl subst	-Br subst	-I subst	-Cl subst	-Br subst	-I subst	-Cl subst	-Br subst	-I subst	
Cl ⁻	0,0084	0,0095		0,0106	0,0108	0,0112	0,0019	0,0043		0,0021	0,0032	0,0053
Br ⁻	0,0079	0,0095	0,0068	0,0092	0,0094	0,0095	0,0020	0,0060	0,0048	0,0022	0,0060	0,0061
ENERGIES D'INTERACCIONS EN COMPLEXOS TERNARIS (kcal/mol)												
Anió- π						Enllaç d'halogen						
TRIALOBENZENS			TRIALOTRIAZINES			TRIALOBENZENS			TRIALOTRIAZINES			
-Cl subst	-Br subst	-I subst	-Cl subst	-Br subst	-I subst	-Cl subst	-Br subst	-I subst	-Cl subst	-Br subst	-I subst	
Cl ⁻	-7,94	-8,49		-16,01	-15,68	-15,83	-0,25	-0,31		-0,27	-0,33	-0,48
Br ⁻	-6,99	-7,66	-7,72	-12,72	-14,21	-13,80	-0,24	-0,34	-0,46	-0,29	-0,31	-0,50

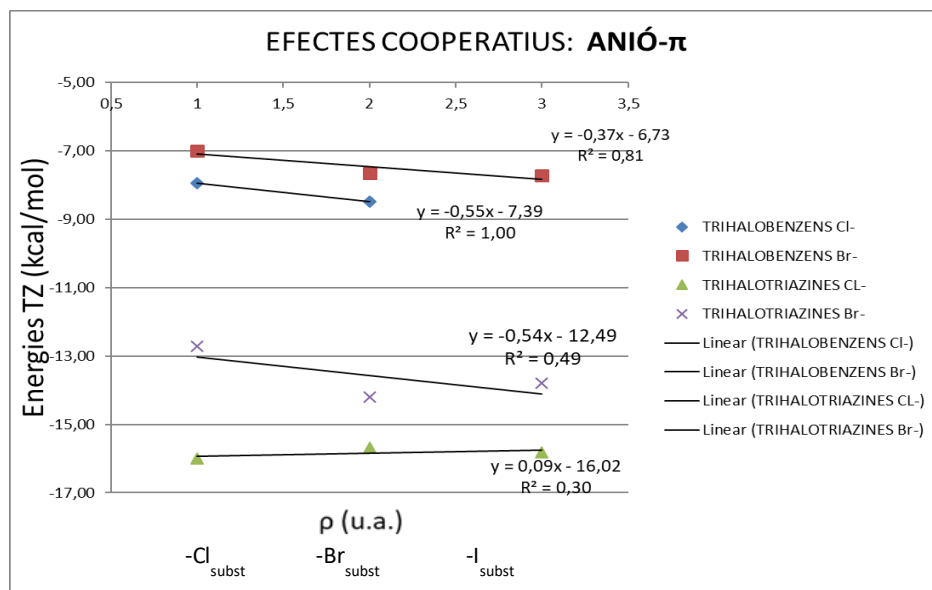


Figura 15: Gràfic de correlació de les energies d'interacció anió- π amb la densitat sobre el punt crític.

Per als trihalobenzens amb Cl⁻, l'ajust de $R^2=0,81$ permet deduir una proporcionalitat entre ambdues magnituds, i amb Br⁻, tenint només dos punts, la pendent decreixent semblant permet sospitar un patró de variació semblant; a major període del substituent, major és l'energia d'interacció i la densitat electrònica en el punt crític. No obstant, en triazines l'ajust és insuficient com per a establir una proporcionalitat, principalment arran d'una desviació per als complexos ternaris que contenen tribromotriazina.

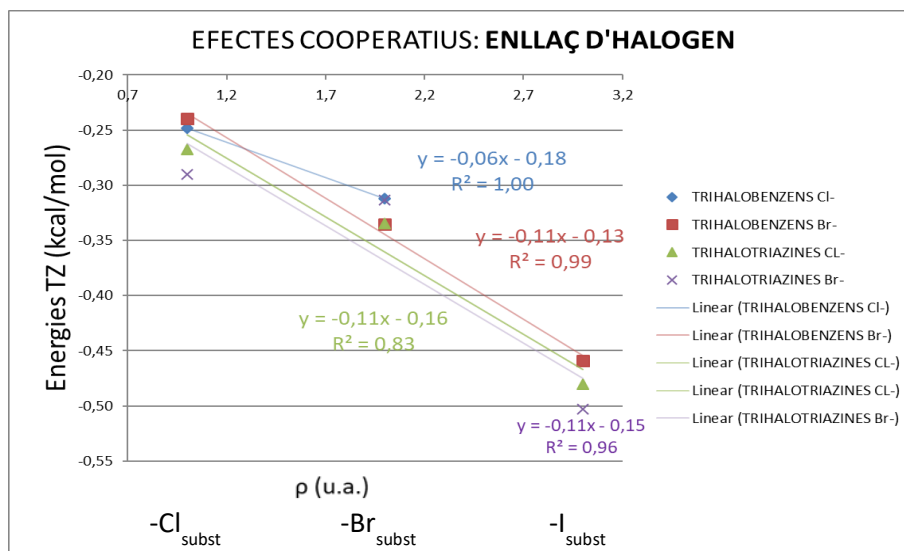


Figura 16: Gràfic de correlació de les energies d'interacció d'enllaç d'halogen amb la densitat sobre el punt crític.

Per aquestes interaccions sí que s'observa un ajust pràcticament lineal per a tots els complexos, podent-se establir una correlació directa entre la densitat electrònica sobre el punt crític amb l'energia d'enllaç d'halogen. A major període del substituent, major és la magnitud del σ -hole i en tots els casos aquest fet es tradueix en una major transferència de densitat de càrrega entre el N₂ i el substituent, fent l'enllaç d'halogen més efectiu.

Finalment, és possible quantificar la magnitud energètica dels efectes cooperatius, és a dir, la contribució a l'energia global del sistema únicament deguda a la coexistència d'ambdós tipus d'interaccions en un sistema ternari. Aquesta *energia de cooperativitat* resulta de substreure els termes energètics de cada component i de les esmentades tres interaccions que hi participen (anió- π , enllaç d'halogen i $N_2 - X^-$); aquestes energies d'interacció es corresponen amb les calculades abans per als complexos ternaris ($E_{\text{enllaç d'halogen}}^{\text{complex ternari}}$ i $E_{\text{anió-}\pi}^{\text{complex ternari}}$).

$$E_{\text{anió-}\pi}^{\text{complex ternari}} = E_{\text{total}}^{\text{complex ternari}} - E_{XB}^{\text{complex ternari}} - E_{\text{anió-}\pi}^{\text{complex ternari}} - E_{\text{components}} - E_{\text{acceptor } N_2 - X^-}$$

	ENERGIES D'EFECTES COOPERATIUS AMB N_2 (kcal/mol)											
	FROZEN						NO FROZEN					
	TRIHALOBENZENS			TRIHALOTRIAZINES			TRIHALOBENZENS			TRIHALOTRIAZINES		
	-Cl _{subst}	-Br _{subst}	-I _{subst}	-Cl _{subst}	-Br _{subst}	-I _{subst}	-Cl _{subst}	-Br _{subst}	-I _{subst}	-Cl _{subst}	-Br _{subst}	-I _{subst}
Cl ⁻	-0,11	-0,11		-0,21	0,28	-0,27	-0,16	-0,06		-0,32	-0,79	-0,31
Br ⁻	-0,08	-0,11	-0,02	-0,17	-0,14	-0,82	-0,30	-0,16	-0,33	-1,66	-0,26	-0,40

Com s'ha comentat prèviament, aquests resultats contenen un error acumulat degut als càlculs. el qual es manifesta en els dos valors clarament anòmals subratllats en gris (un valor positiu que indicaria efectes anticooperatius, i un valor negatiu d'un ordre superior a la resta). Aquest resultats depenen simultàniament de tots els factors que afecten tant a les interaccions anió- π com a les d'enllaç d'halogen.

És a partir d'aquests fets que s'addueix la dificultat en extreure conclusions d'aquests valors amb la mateixa claredat que en apartats anteriors, si bé sí que s'observen tres tendències; en primer lloc, que els valors negatius de l'energia de cooperativitat per pràcticament tots els casos indica que ha augmentat el grau d'interacció dels components del complex ternari a causa de la coexistència d'ambdues interaccions. També es destaca que un major grau de desactivació de l'anell aromàtic degut a la presència d'heteroàtoms resulta en un increment de cooperativitat, en coherència amb els resultats per les interaccions anió- π i enllaç d'halogen que indicaven que ambdues es veuen reforçades en trihalotriazines respecte als trihalobenzens. Finalment, es fa notar que els valors d'energia de cooperativitat en sí són generalment d'un ordre de magnitud superior als de $E_{\text{acceptor } N_2 - X^-}$ (10^{-1} kcal/mol enfront a 10^{-2} kcal/mol), on la contribució d'aquests darrers s'han considerat com a ínfima respecte a l'energia total del complex ternari (de l'ordre de 10^6 - 10^7 kcal/mol), si bé sorprenentment del mateix ordre decimal que les d'enllaç d'halogen, denotant que des dins d'un marc teòric, mereixen tenir-se en consideració.

5. Conclusions

Al llarg d'aquest treball, s'ha estudiat els patrons energètics i de distribució de densitat de càrrega per als complexos implicats en interaccions anió- π i enllaç d'halogen, determinant-ne que:

- En complexos binaris anió- π , l'energia d'interacció s'incrementa molt significativament com més desactivat es trobi l'anell aromàtic, bé sigui per un major grau de substracció de densitat de càrrega per part dels substituents, o bé per l'electronegativitat dels N en triazines. A major dèficit d'electrons en el sistema π , major atracció electrostàtica hi haurà entre l'anell i l'anió (major π -hole), i l'anió interaccionarà millor amb una relació de càrrega/radi elevada, cedint major densitat electrònica al punt crític entre ambdós constituents.
- En complexos binaris d'enllaç d'halogen, la magnitud del σ -hole s'incrementa amb l'augment del període dels substituents halogenats (major polaritzabilitat). La interacció és major com major sigui la relació càrrega/radi del donant de densitat electrònica, i encara més si aquest presenta càrrega negativa (augmentant l'atracció coulombiana amb la regió deficient en electrons del substituent sobre el seu eix d'enllaç). A més, la fortalesa d'enllaç d'halogen és superior en triazines respecte als benzens, ja que les primeres substreuen més densitat electrònica per ressonància, causant l'amplificació del σ -hole.
- En sistemes ternaris, ambdues interaccions per a sistemes trisubstituïts poden coexistir si bé debilitades respecte als complexos binaris optimitzats; no obstant, les interaccions anió- π surten mínimament debilitades respecte a les d'enllaç d'halogen (menys energètiques per si mateixes), si bé comparat amb l'energia d'enllaç d'halogen del complex binari *frozen*, els enllaços d'halogen surten reforçats en múltiples casos individuals, depenent de la cooperativitat única en cada complex ternari entre l'anió- π i l'enllaç d'halogen. Avaluant la correlació de densitat electrònica en el punt crític amb les energies, per a les d'enllaç d'halogen existeix proporcionalitat entre ambdós; en anió- π l'ajust és adequat pels trihalobenzens, malgrat en trihalotriazines la proporcionalitat és més dubtosa. Finalment, queda pal·lès que existeix cooperativitat en els sistemes ternaris i que la seva contribució energètica és del mateix ordre decimal que les d'enllaç d'halogen.