

CHALMERS TEKNISKA HÖGSKOLA

KANDIDATARBETE

Utvärdering av en ny metod för energipartitionering

*Ett nytt sätt att karaktärisera kemisk bindning
och dess koppling till molekylära egenskaper*

Grupp:

Erik ALKSNIS
alksnis@student.chalmers.se

Adrian ERIKSSON
adreri@student.chalmers.se

Tove LARSSON
latove@student.chalmers.se

Martina OLSSON
maolss@student.chalmers.se

Rasmus PERSSON
rasper@student.chalmers.se

Fredrik SÖDERBERG
fresoder@student.chalmers.se

Examinator:

Nikola MARKOVIC
nikola.markovic@chalmers.se

Handledare:

Martin RAHM
martin.rahm@chalmers.se

Institutionen för kemi och kemiteknik,
Göteborg, Sverige, 14 maj 2018

Abstract - Evaluation of a new method for energy partitioning

Following the work of Rahm and Hoffmann, correlations between their newly proposed chemical bond descriptor Q and chemical properties of different varieties of molecules were investigated. Q can be described as the difference between the covalency and multielectron-contributions in a chemical bond. Three different areas were considered. If Q can predict the existence of molecular electrides, if Q correlates to Hammett- σ -parameters and finally if Q can predict the selectivity of arylation. In all cases Q was calculated for homolytically separated bonds.

The Hammett- σ -parameters correlated well with the Q -value for benzoic acid and the corresponding substituent in both para and meta position. The correlation suggests that Q could, similarly to the Hammett equation, predict properties such as reaction constants for reactions involving aromatic compounds.

Regarding if Q could predict molecular electrides no correlation was found. However, several new potential electrides were discovered as well as interesting results regarding the properties of electrides. When comparing selectivity in different positions between aromatic compounds involved in arylation reactions no correlation could be found using the Q -method.

In conclusion Q can potentially be useful as a descriptor since the Hammett- σ -constants were found to correlate well with Q , even though some areas of investigation did not provide satisfying results. Further research could be useful to conclude if the Q -method is applicable on more areas of study.

Sammanfattning

Utifrån Rahm och Hoffmans arbete, undersöktes möjliga korrelationer mellan deras nyligen framlagda kemiska bindningsdeskriptor Q och kemiska egenskaper hos olika varierande molekyler. Q går att beskriva som skillnaden mellan det kovalenta och det joniska bidraget i en kemisk bindning. Detta utfördes genom att fokusera på tre olika områden. Dessa områden var att utvärdera deskriptorns förmåga att förutspå molekylära elektrider, att undersöka sambandet mellan Q -värdet och Hammett- σ -parameteren samt att analysera en möjlig koppling till selektiviteten hos en mängd aromatiska molekyler vid arylation. I alla dessa fall har Q beräknas för en homolytiskt separerad bindning.

Hammett- σ -konstanten korrelerade väl med Q -värdet för bensoesyror och dess korresponderande substituent i både para- och metaposition. Korrelationen antyder att Q kan, likt Hammettkvationen, förutse egenskaper som reaktionskonstanter för reaktioner med aromater.

Potentiella molekylära elektrider undersöktes med Baderanalys för att kunna dra slutsatser om molekylerna har icke-nukleära centrum. Ingen korrelation kunde hittas för Q och elektridfenomenet, dock kunde flera nya potentiella elektrider finnas. Då selektiviteten vid arylation undersöktes kunde inget samband med Q hittas.

Slutligen kan Q potentiellt vara användbart som en deskriptor eftersom Hammett- σ -parametrarna korrelerades väl med Q , även fast några undersökningsområden inte gav tillfredställande resultat. Mer forskning kan vara användbart för att säkerställa Q s användbarhet inom ett bredare forskningsområde.

Innehåll

1 Inledning	2
1.1 Syfte	2
2 Teori	3
2.1 Hartree-Fockteori	3
2.2 Densitetsfunktionalteori	5
2.3 En ny metod för energiuppdelning	6
2.4 Karaktärisering av bindningar med Q	8
2.5 Exempel på bindningar	9
2.6 Molekylära elektrider	10
2.7 Hammett σ -parametern	11
2.8 Selektivitet vid arylation	11
3 Metod	13
3.1 Topologisk analys	14
4 Resultat och diskussion	15
4.1 Molekylära elektrider	15
4.2 Hammett- σ -parametern	18
4.3 Selektivitet vid arylation	22
5 Sammanfattande slutsatser	23
A Beräkningsresultat för elektrider	26
B Beräkningsresultat för bensoesyror	27
C Beräkningsresultat för aromater från selektivitetsanalysen	29

1 Inledning

Kunskap och förståelse om kemisk bindning är en av kemins mest fundamentala delar och står till grund för användningen av kemiska funktioner och egenskaper i dagens samhälle. Det kan handla om områden som medicin- och elektroteknik. Ett centralt begrepp inom kemisk bindning är elektro-negativitet, ursprungligen definierat av Pauling som atomens inneboende förmåga att attrahera bindningselektroner [1]. Det är ett användbart redskap för identifiering och karaktärisering av bindningar. Ursprungligen bestämdes elektronegativitet, liksom andra kemiska egenskaper, med hjälp av experiment. I dag är inte detta alltid fallet. Den tekniska utvecklingen under 1900-talet har lett till att en ständigt ökande mängd beräkningar kan utföras av datorer. Detta har gjort det möjligt att utföra rent teoretiska beräkningar, *ab initio*-beräkningar, som kräver mycket beräkningskraft och som inte använder någon empirisk data. Alltså är det nu möjligt att utföra beräkningar som ger information om kemiska egenskaper för system som ännu inte identifierats eller syntetiserats. Detta är användbart för att kunna utveckla nya material och kemikalier, vilket är aktuellt i dagens samhälle.

Detta arbete har sitt ursprung från två artiklar författade av Rahm och Hoffmann, 2015 [2] och 2016 [3], där en ny energipartitioneringsmetod presenteras. Metoden är ett analysverktyg för att förstå kemisk bindning, vilka bidrag som påverkar och hur. Från energipartitioneringsmetoden är det möjligt att ta fram en kemisk bindningsdeskriptor som kan ge ett nytt perspektiv på bindningar. Detta kan således leda till mer kvalificerade antagande om bindningars egenskaper och ge än mer förståelse om hur atomer och molekyler fungerar och interagerar.

1.1 Syfte

Syftet med denna rapport är att undersöka om det finns en koppling mellan Rahm och Hoffmanns nya bindningsdeskriptor och molekylära egenskaper. Detta kommer att göras genom att utvärdera deskriptorns förmåga att förutspå *molekylära elektrider*, en molekylgrupp med speciella elektronegenskaper. Dessutom kommer sambandet mellan energipartitionerings deskriptor och den experimentella parametern *Hammett- σ* , kopplad till den aromatiska molekylgruppen bensoesyra, att studeras. Den teoretiska bakgrunden till elektrider och Hammett- σ -parametern samt den nya energipartitioneringen kommer att redogöras för längre fram i rapporten. Slutligen utvärderas deskriptorns koppling till *selektiviteten* hos en mängd aromatiska molekyler vid arylation.

2 Teori

Följande teori handlar framförallt om en ny metod för energipartitionering av bindningar och hur denna partitionering kan karaktärisera bindningar. Dessutom förklaras hur denna partitionering kan omformuleras till en ny bindningsdeskriptor och hur denna tolkas. Inledningsvis ges en kort bakgrund till Hartree-Fockteori och densitetsfunktionalsteori som är två centrala beräkningsmetoder för gällande typer av beräkningar. För att underbygga diskussion av resultaten från arbetets beräkningar ges även en sammanfattning av teorin bakom Hammett- σ -parametern och molekylära elektrider.

2.1 Hartree-Fockteori

För att erhålla en numerisk lösning till den tidsberoende Schrödingerekvationen, ekvation (1), används bland annat Hartree-Fockteori [4].

$$\hat{H}|\Phi\rangle = E|\Phi\rangle \quad (1)$$

I ekvationen är \hat{H} Hamiltonoperatoren, som beskriver systemets totala energi och verkar på ett tillstånd Φ , även kallad vågfunktion. Egenvärdet till vågfunktionen Φ är ett energiegenvärde, E , som beskriver tillståndets energinivåer. Hamiltonoperatoren för ett molekylärt system ges av ekvation (2) [4].

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2)$$

I operatoren motsvarar varje term ett bidrag till den totala energin, första och andra termen motsvarar elektronernas respektive kärnornas kinetiska energi; tredje termen representerar Coulombattraktionen mellan elektroner och kärnor; den fjärde och femte termen representerar elektron- respektive kärnrepulsion. r_{iA} är avståndet mellan den i :e elektronen och den A :e kärnan, r_{ij} är avståndet mellan den i :e och j :e elektronen och R_{AB} är avståndet mellan A :e och B :e kärnan. M_A är förhållandet mellan kärn- och elektronmassan. Z_A är atomnumret av kärna A . Laplaceoperatorerna ∇_i^2 och ∇_A^2 differentierar med avseende på koordinaterna på den i :e elektronen respektive A :e kärnan [4].

Schrödingerekvationen är svårlöst för ett flerparkelsystem och saknar en analytisk lösning för allt annat än system med liknande komplexitet som för väteatomen. För att kringgå detta antas den så kallade Born-Oppenheimer-approximationen gälla för systemet. Approximationen innebär att elektronerna antas röra sig i en konstant elektrisk potential på grund av att atomkärnorna antas vara fixa. Detta kan motiveras eftersom kärnorna är mycket tyngre än elektronerna, vilket innebär att deras hastigheter kommer vara låga relativt elektronernas. För Hamiltonoperatoren, ekvation (2), leder detta till att andra termen, kärnornas kinetiska energi, kan försummas, samt att kärn-kärnrepulsionen blir konstant. Det är nu möjligt att formulera en förenklad Hamiltonian, den elektroniska Hamiltonoperatoren, ekvation (3). I ekvationen är det försummade bidraget och konstanten inte längre bidragande. Anledningen till varför konstanten kan tas bort är på grund av att en konstant adderad till en operator endast leder till en konstant adderad till motsvarande egenvärde. Därav påverkar inte detta egenfunktionen, vågfunktionen. Operatoren beskriver nu rörelsen

av N elektroner i ett elektriskt fält av M punktladdningar [4][6].

$$\hat{H}_{elec} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (3)$$

Lösningen till Schrödingerekvationen med den elektroniska Hamiltonianen, ekvation (4), ges av den elektroniska vågfunktionen, ekvation (5) [4].

$$\hat{H}_{elec} \Phi_{elec} = E_{elec} \Phi_{elec} \quad (4)$$

$$\Phi_{elec} = \Phi_{elec}(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_A\}) \quad (5)$$

Den elektroniska vågfunktionen beskriver rörelsen av elektronerna och beror explicit av elektronernas koordinater men parametriskt av kärnornas koordinater vilket även den elektroniska energin gör, enligt ekvation (6) [4].

$$E_{elec} = E_{elec}(\{\mathbf{R}_A\}) \quad (6)$$

Detta innebär att för en specifik uppsättning av kärnor kommer vågfunktionen, Φ_{elec} , endast vara en funktion av elektronernas rumsliga koordinater. Kärn-kärnrepulsionen inkluderas endast som en konstant till den totala energin. Denna konstant är endast beroende av positionering av kärnorna. Totala energin kan nu skrivas om enligt ekvation (7) [4].

$$E_{tot} = E_{elec} + V_{NN}, \quad V_{NN} = \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (7)$$

Hartree-Fockteorin utgår från att vågfunktionen antas vara separabel genom att först anta att elektronerna inte växelverkar. Det går då att skriva vågfunktionen som en produkt med hjälp av så kallade rumsorbitaler enligt ekvation (8), den så kallade Hartreeprodukten [4].

$$\Psi_{HP}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \phi(\mathbf{r}_1) \phi(\mathbf{r}_2) \dots \phi(\mathbf{r}_N) \quad (8)$$

Ett problem med denna beskrivningen av vågfunktionen är att den inte satisfierar antisymmetriprincipen, som säger att två fermioner måste vara antisymmetriska gällande utbytet av något par av rymdsspinnkoordinater. Rymdsspinnkoordinater är de koordinater elektronerna beskrivs utav, det är inte tillräckligt med tre rumskoordinater utan det krävs ytterligare en binär spinnkoordinat. Rumsorbitalerna $\phi(\mathbf{r})$, byts således ut av spinnorbitaler $\chi(\mathbf{r}, \omega)$, där ω är den binära spinnkoordinaten. För att vågfunktionen skall uppfylla Pauliprincipen antas den kunna beskrivas av en antisymmetriserad produkt, Slaterdeterminanten. Vågfunktionen beskrivs då enligt ekvation (9). Determinanten byggs upp av spinnorbitaler $\chi(\mathbf{x})$ ($\mathbf{x} = \{\mathbf{r}, \omega\}$). Slaterdeterminanten leder till att vågfunktionen uppfyller Pauliprincipen för godtyckliga val av spinnorbitaler. Dessutom medför den antisymmetriserade produkten att varje elektron rör sig oberoende av de andra elektronerna men är påverkad av Coulombväxelverkan från medelfältet av alla andra elektroner. Alltså löser Slaterdeterminanten både problemet med att vågfunktionen skall uppfylla Pauliprincipen och tillför

växelverkan mellan elektronerna [4].

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = (N!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \chi_i(\mathbf{x}_1) & \chi_j(\mathbf{x}_1) & \dots & \chi_k(\mathbf{x}_1) \\ \chi_i(\mathbf{x}_2) & \chi_j(\mathbf{x}_2) & \dots & \chi_k(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_i(\mathbf{x}_N) & \chi_j(\mathbf{x}_N) & \dots & \chi_k(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \quad (9)$$

För att ytterligare förenkla uttrycket för Hamiltonoperatoren kan två operatörer definieras, en-elektronoperatoren, $h(i)$, och två-elektronoperatoren, $\nu(i,j)$, enligt ekvation (10). Detta leder till att den elektroniska Hamiltonoperatoren kan skrivas som ekvation (11), där V_{NN} är den konstanta kärn-kärnrepulsionen [4].

$$h(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}}, \quad \nu(i,j) = \frac{1}{r_{ij}} \quad (10)$$

$$\hat{H}_{elec} = \sum_i h(i) + \sum_{i < j} \nu(i,j) + V_{NN} \quad (11)$$

Den totala energin ges nu av ekvation (12). För denna ekvation gäller variationsprincipen, som säger att energin i uttrycket alltid är större än den verkliga energin. Alltså fås den bästa approximationen genom att minimera energin med hjälp av vågfunktionen [4].

$$E_{tot} = \langle \Psi | \hat{H}_{elec} | \Psi \rangle \quad (12)$$

Från dessa antaganden om Hamiltonoperatoren och vågfunktionen härleds i Hartree-Fockteori en numeriskt lösningsgång för att minimera energin. Lösningsgången innefattar val av så kallade bas-funktioner som sedan iterativt varieras för att finna den bästa approximationen till energin och molekylorbitaler [4].

2.2 Densitetsfunktionalteori

En annan metod som används för att lösa Schrödingerekvationen är densitetsfunktionalteori, DFT. Hartree-Fockmetoden har begränsningar i flerpartikelsystem. Problem uppstår på grund av att beskrivningen av vågfunktionen med hjälp av Slaterdeterminanten inte helt fullständigt inkluderar elektronkorrelationer. De resulterande energierna tenderar därav att bli för höga. Istället för Hartree-Fockmetoden är det då möjligt att använda DFT. DFT-approximationen bygger till stor del på Hartree-Fockteori men utgår från att energin går att uttrycka som en funktional beroende endast på elektrondensiteten, $n(\mathbf{r})$. Detta leder till att de elektronkorrelationerna som Hartree-Fockmetoden inte har med blir inkluderade, de kallas dynamiska korrelationseffekter. Detta bidrar till att DFT ger en mer exakt beskrivning av ett flerpartikelsystem [5].

Utmaningen inom DFT handlar om att de funktionaler som beskriver systemets energi inte är kända. Det finns en mängd olika metoder som approximerar dessa. Både iterativa och icke-iterativa metoder. På samma sätt som för Hartree-Fockmetodens iterativa process följer även detta uttryck variationsprincipen, så en lägre energi innebär en bättre approximation [5].

2.3 En ny metod för energiuppdelning

Rahm och Hoffmann har föreslagit en utveckling till Allens definition av elektronegativitet. Allen beskrev elektronegativitet som den genomsnittliga bindningsenergin för valenselektroner i en atom i grundtillstånd medan Rahm och Hoffmann expanderar detta och undersöker den genomsnittliga bindningsenergin för alla elektroner i både atomer och molekyler. Den genomsnittliga bindningsenergin, $\bar{\chi}$, definieras för en atoms, molekyls eller materials elektroner enligt ekvation (13). I ekvationen är ε_i den minsta energin som krävs för att lyfta bort elektron i från systemet, så kallad Franck-Condon emission, och n är antal elektroner i systemet. Divisionen med totala antalet elektroner medför att $\bar{\chi}$ blir ett medelvärde för hela systemet [2],[7].

$$\bar{\chi} = \frac{\sum_i \varepsilon_i}{n} \quad (13)$$

Utifrån denna definition är det möjligt att återgå till att endast utvärdera $\bar{\chi}$ med hjälp av valenselektronerna, som Allen, men detta är inte nödvändigtvis en förenkling. Detta eftersom det inte alltid är uppenbart hur valenselektroner urskiljs från övriga elektroner, i synnerhet då komplexiteten av systemet ökas. Dessutom förloras koppling mellan $\bar{\chi}$ och den totala energin om inte alla elektroner tas hänsyn till, då kommande uttryck för totala energin är relaterade till $\bar{\chi}$ för samtliga elektroner. Däremot finns det tillfällen då det är praktiskt att endast utgå ifrån valenselektroner [2].

Möjligheten att erhålla det absoluta värdet av $\bar{\chi}$ experimentellt för ett givet system är i allmänhet komplicerat då det finns flera praktiska svårigheter som genererar feltermmer. Inom kemin är däremot det absoluta värdet inte alltid utav intresse då det många gånger handlar om förändringar, över exempelvis en reaktion, $\Delta\bar{\chi}$. Övergången från $\bar{\chi}$ till $\Delta\bar{\chi}$ leder till att en del problematiska feltermmer elimineras vilket gör det lättare att ta fram ett värde för $\Delta\bar{\chi}$ experimentellt. Utöver experimentella medel är det även möjligt att via ett flertal teoretiska procedurer approximera $\bar{\chi}$. Två av dessa procedurer använder Hartree-Fockteori respektive Kohn-Sham-densitetsfunktionalteori (KS-DFT) [2].

Då de termodynamiska bidragen från rotation, translation och vibration bortses från, kan den totala energin för ett system skrivas enligt ekvation (14). I ekvationen är E den totala energin, V_{NN} kärn-kärnrepulsionen och ω flerelektron växelverkan. $\bar{\chi}$ och n är fortfarande den genomsnittliga bindningsenergin för alla elektroner respektive totala antalet elektroner [2].

$$E = n\bar{\chi} + V_{NN} + \omega \quad (14)$$

I Hartrees och Focks metod för att approximera vågfunktionen och energin för ett flerkropparssystem, kan motsvarande energiuttryck skrivas enligt ekvation (15). E_{HF} är totala Hartree-Fockenergin, ε_i är energiegenvärdet för i :te molekylorbitalen, V_{NN} är fortfarande kärn-kärnrepulsionen, J_{ij} och K_{ij} är Coulomb- respektive utbytetsoperatorn. Coulomb- och utbytetsoperatorn motsvarar ω -termen från ekvation (14). Det är inte nödvändigt att ha en djupgående förståelse för varje term i detta uttryck men genom att tolka dessa kan en mer övergripande förståelse erhållas. Om $\bar{\chi}$ tolkas som genomsnittet av alla ockuperade Hartree-Fockmolekylorbitaler, enligt ekvation (16), kan termerna från den ursprungliga energiuppdelningen, ekvation (14), identifieras enligt ekvation (17). Således erhålls en beskrivning av den totala energin med hjälp av Hartree-Fockteori relaterat till $\bar{\chi}$. I detta

uttryck krävs alltså den genomsnittliga bindningsenergin för samtliga elektroner, det räcker inte med att bara ta hänsyn till valenselektronerna [2],[4].

$$E_{HF} = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i + V_{NN} - \frac{1}{2} \sum_{i<j} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (15)$$

$$\bar{\chi}_{HF} = \frac{\sum_{i=1}^n \varepsilon_i}{n} \quad (16)$$

$$E_{HF} = n\bar{\chi}_{HF} + V_{NN} - \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i<j} (2J_{ij} - K_{ij})}_{\omega} \quad (17)$$

Kohns och Shams uttryck för den totala energin i KS-DFT, ekvation (18), är analog med Hartrees och Focks, ekvation (15). I ekvationen är $V_{ee}(\rho)$ den klassiska elektron-elektron Coulombrepulsionen, $E_{XC}(\rho)$ är utbytes- och korrelationsenergin, integralen representerar utbytes- och korrelationspotentialen och $\rho(r)$ är elektrondensiteten. Samtliga av dessa termer kan samlas ihop och liknas med ω -termen i det ursprungliga energiuttrycket. KS-DFT är en fördelaktig beräkningsmetod då den kringgår Hartree-Fockmetodens vågfunktionsberäkningar som är mer beräkningstunga [2],[8].

$$E_{KS} = n\bar{\chi}_{KS} + V_{NN} - \underbrace{V_{ee}(\rho) + E_{XC}(\rho) - \int \frac{\delta E_{XC}(\rho)}{\delta \rho(r)} \rho(r) dr}_{\omega} \quad (18)$$

Om de termodynamiska bidragen fortsätts att ignoreras kan energiförändringen för en reaktion skrivas enligt ekvation (19), där förändringen beskrivs per elektron. För att få förståelse för vad de olika termerna innebär kan fallet då två atomer förs nära varandra studeras. Då atomernas kärnor förs närmare varandra kommer kärn-kärnrepulsionen $\Delta V_{NN}/n$ att öka vilket är destabiliserande. Elektronerna kommer då ordna om sig så att dem kommer i genomsnitt närmare och mellan kärnorna. Elektron-kärnaträktionen kommer således öka vilket ingår i $\bar{\chi}$ -termen som då också ökar, vilket stabiliserar. Däremot kommer detta samtidigt leda till att elektron-elektronväxelverkan ökar vilket istället destabiliserar. Beroende på vilka tecken dessa termer har, om de är stabiliserande eller destabiliserande, kan olika bindningar klassificeras. Ett sätt att klargöra för vilka bidrag som verkar för och vilka som motverkar bindningen [2].

$$\frac{\Delta E}{n} = \Delta \bar{\chi} + \frac{\Delta V_{NN}}{n} + \frac{\Delta \omega}{n} \quad (19)$$

Det är viktigt att poängtera att ω är elektron-elektronväxelverkan med motsatt tecken, alltså $-E_{ee}$. Detta beror på att $\bar{\chi}$ med gällande definition innehåller i HF-teori och KS-DFT, förutom elektron-kärnaträktionen, även elektron-elektronväxelverkan två gånger, $\bar{\chi} \approx "E_{eN} + 2E_{ee}"$. För att energiuttrycket, ekvation (14), ska stämma krävs då att en elektron-elektronväxelverkan subtraheras, alltså är $\omega = -E_{ee}$. Det är därav rimligt att anta att då två atomer förs nära varandra kommer V_{NN} och ω nästintill ta ut varandra. Eftersom kärn-kärnrepulsionen rimligtvis då är liknande elektron-elektronväxelverkan [2].

2.4 Karaktärisering av bindningar med Q

Utifrån den diskuterade energiuppdelningen föreslår Rahm och Hoffmann ett kriterium för karaktäriseringen av bindningar. Genom att beräkna differensen av bidragen från $\bar{\chi}$ och $(V_{NN} + \omega)/n$ i en bindning och dividera med den totala energin per elektron beskrivs således hur viktiga de olika bidragen är i förhållande till varandra. Detta producerar ett dimensionslöst tal Q . Rahm och Hoffmann postulerar att Q motsvarar differensen mellan bindningens kovalenta och joniska (intramolekylära laddningsförflyttande) karaktär, se ekvation (20) [3].

$$Q = \frac{\overbrace{\Delta\bar{\chi}}^{\text{kovalent}}}{\Delta E/n} - \frac{\overbrace{\Delta(V_{NN} + \omega)/n}^{\text{jonisk}}}{\Delta E/n} \quad (20)$$

En kovalent bindning kännetecknas av att den har stabiliserande orbitaler. Eftersom $\bar{\chi}$ beskriver nettoförändringen av elektronernas bindningsenergi vilket är synonymt med hur stabiliserande orbitalerna är, kan denna term beskrivas som den kovalenta delen. Motiveringen till varför $(V_{NN} + \omega)/n$ kan ses som bindningens joniska del, är på grund av att denna termen beskriver laddningsförflyttningen över bindningen [3].

För att beräkna Q teoretiskt, enligt ekvation (20), måste de ingående termerna beräknas för en bindning. Genom att göra en beräkning på hela molekyl och sedan dela på bindningen och göra beräkningar på de två resulterande reaktanterna kan de relativa värdena över bindningen beräknas. Klyvningen av bindningen kan antingen göras homolytiskt eller heterolytiskt. Vid en homolytisk klyvning bryts bindningen så att varje sida av den delade molekyl får en oparad elektron, med andra ord bryts molekyl till två radikaler, ekvation (21). En heterolytisk klyvning innebär istället att molekyl bryts upp i två joner, en positiv och en negativ, ekvation (22). De olika klyvningarna kommer ge olika resultat och karaktäriseringen av bindningar är inte entydigt bestämd utan är en återspeglning av dess bildande i olika kemiska miljöer. Bindningen kommer därmed erhålla olika Q beroende på om bindningen beräknades direkt utifrån en sammansättning av två radikaler i gasfas eller av två joner i polär omgivning [3].



En beräkning av Q ger en karaktärisering för en bindning enligt ovan men är inte i sig själv tillräckligt för att beskriva olika bindningstyper. Genom att även ta hänsyn till den totala energiändringen för bildandet av bindningen, vilket även beskriver styrkan på bindningen, kan en tydligare separation göras. Med en kombination av dessa två parametrar har Rahm och Hoffmann producerat en karta, figur 1, över olika bindningstyper för diatomära molekyler [3].

Om $Q = 1$ och $\Delta\bar{\chi} = \Delta E/n$, leder detta till att $\Delta(V_{NN} + \omega)/n = 0$ vilket innebär att elektronförflyttningen är oviktig. Bindningen är därav helt dominerad av orbitalstabiliserande effekter. Om istället $\Delta\bar{\chi} = 0$ och $Q = -1$ medför detta att $\Delta(V_{NN} + \omega)/n = \Delta E/n$ vilket innebär att bindningen karaktäriseras utav laddningsförflyttningar. Dessa två fallen skulle med gällande definition motsvara

en helt kovalent ($Q = 1$) och jonisk ($Q = -1$) bindning. Däremot är inte $Q = 1$ och $Q = -1$ entydigt bestämda. Bindningar som befinner sig nära $Q = 1$ karaktäriseras däremot av bindningar som har orbitaler med bra överlappning och liten laddningsförflyttande verkan, som skulle kunna orsakas av få antal valenselektroner. Bindningar kring $Q = -1$ karaktäriseras, tvärtom, av att bindningen är starkt påverkad av laddningsförflyttningar. Det går även att se intervallet $-1 < Q < 1$ som övergången från kovalent till jonisk bindning och för $Q = 0$ är $\Delta\bar{\chi} = \Delta(V_{NN} + \omega)/n$ vilket innebär att de två bidragen är lika [3].

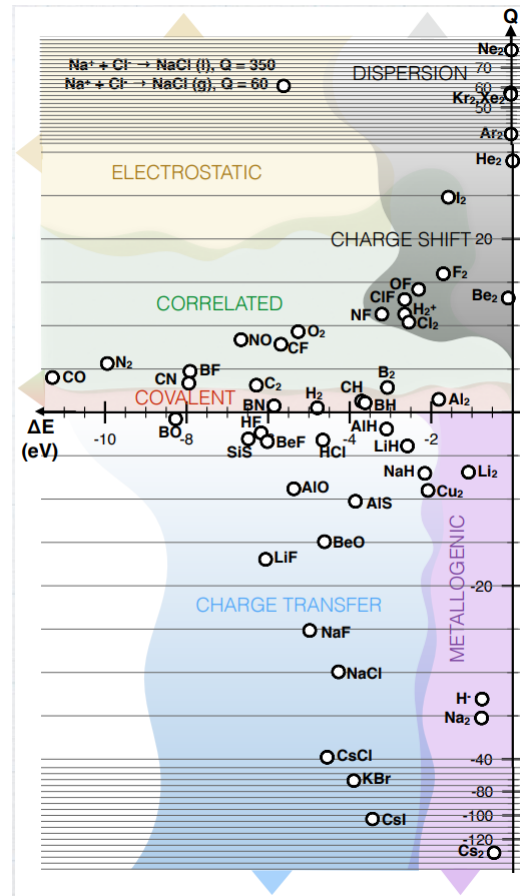
2.5 Exempel på bindningar

Två exempel på hur energipartitionerings termer tolkas presenteras för vätgas och dilitium. Deras beräknade energikomponenter redovisas i tabell 1.

Vätgas har ett negativt värde på bindningsenergin vilket innebär att bindningen sker spontant. Molekylen har även ett negativt värde på $\Delta\bar{\chi}$ vilket betyder att bindningen är orbitalstabiliserande. Detta överensstämmer med resultat från molekylorbitalteori. $\Delta V_{NN}/n$ är positiv och $\Delta\omega/n$ är negativ med relativt lika storlek och tar nästan ut varandra. Detta innebär att det största bidraget till bindningsenergin kommer från den orbitalstabiliserande termen men även laddningsförflyttningstermen $\Delta(V_{NN} + \omega)/n$ ger ett mindre bidrag och stärker bindningen ytterligare. För vätgas är $Q=0,52$ vilket innebär att bindningen är mest kovalent men även har ett bidrag från elektronförflyttningen som nämnts ovan [3].

Tabell 1: Energipartition för vätgas och dilitium [3]. Alla värden är angivna i eVe^{-1} undantaget det dimensionslösa talet Q .

	$\Delta E/n$	$\Delta\bar{\chi}$	$\Delta V_{NN}/n$	$\Delta\omega/n$	Q
$2H \rightarrow H_2$	-2,40	-1,83	9,72	-10,29	0,52
$2Li \rightarrow Li_2$	-0,18	0,54	8,08	-8,80	-7,00



Figur 1: Karta över kemiska bindningar. Q -värdet plottat mot bindningsenergin för ett antal diatomära molekyler. Områden för olika typerna av bindningar är markerade. Från [3]. Återgiven med tillstånd.

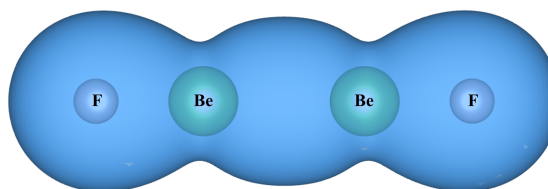
Detta kan jämföras med Li_2 . För dilutium har $\Delta\bar{\chi}$ ett positivt värde och bindningen är inte orbitalstabiliserande. Enligt molekylorbitalteori skulle denna bindning inte uppstå spontant men experimentiellt har motsatsen bevisats samt att den beräknade bindningsenergin får ett negativt värde. Detta kan förklaras med hjälp av laddningsförflyttningstermen $\Delta(V_{NN} + \omega)/n$ som ger ett större negativt bidrag än vad orbitalernas destabiliserande positiva bidrag gör. Resultatet blir att bindningsenergin blir negativ även för dilutium. För dilutium är $Q=-7$ vilket innebär att bindningen är karakteriserad av laddningsförflyttningar [3].

2.6 Molekylära elektrider

Molekylära elektrider är molekyler med en eller flera elektroner som varken är lokaliserade till en specifik kärnladdning eller delokaliserade så som i metaller. Elektrider karakteriseras alltså av att ha en elektron som inte förknippas med en kärnladdning. Detta centrum kallas för icke-nucleärt centrum, NNA (non-nuclear attractor). I kommande resultat har elektrondensitet beräknats för Be_2F_2 , se figur 2. Enligt beräkningarna uppvisar denna molekyl ett NNA mellan berylliumatomerna [9].

Flera användningsområden har föreslagits för elektrider, bland annat för reversibel väteagring [11], elektronemission vid relativt låga temperaturer för elektrisk produktion och som reduktionsmedel [9].

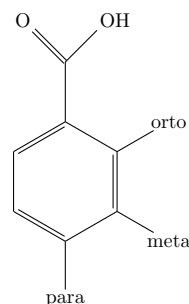
De första molekylära elektriderna syntetiserades 1983 av J. Dye och var organiska molekyler. Dessa molekylära elektriderna är termiskt instabila och bryts ner i syrehaltig atmosfär. Fram till 2015 har endast tre elektrider syntetiserats som är stabila vid rumstemperatur. Undersökningen av elektrider och elektriders egenskaper har försvärats av dess instabilitet. På grund av detta spelar teoretiska modeller stor roll för att kunna undersöka och klassificera olika typer av elektrider i hopp om att detta ska leda till fler stabila elektrider. Postil et al. har föreslagit flera kriterium för att karakterisera en elektrid genom teoretiska beräkningar. Ett av dessa kriterium är att det icke-nucleära centrumet ska innehålla minst en elektron [10],[11],[12].



Figur 2: Be_2F_2 . Figuren visar beräknad geometri för atomerna samt elektrondensitetens fördelning. Notera att elektrondensiteten ökar mellan berylliumatomerna trots avsaknad av en atomkärna i centrum av molekyl. Elektrondensiteten tillhörande NNA i mitten av atomen innehåller en elektron.

2.7 Hammett σ -parametern

Empiriska metoder har tagits fram för att kunna korrelera praktiskt mätbara egenskaper med andra egenskaper som är svåra att mäta. En empirisk korrelation som utvecklades på 1930-talet och som haft stor framgång är Hammettekvationen. Hammett noterade att förändringen i pK_a för bensoesyra då en substituent binder in i para- eller metaposition, se figur 3, korrelerade med förändringen i reaktionshastighet då ytterligare en molekyl binds in till bensenringen [13].



Figur 3: Bensoesyra med positionerna orto, meta och para angivna.

För en substituent i paraposition, definierade Hammett σ_p , se ekvation (23) som skillnaden mellan logaritmen av syrakonstanten vid 25 °C mellan bensoesyra med en substituent pK_a , och bensoesyra, pK_{a0} . Då substituenten sitter i metaposition är σ_m definierad på samma sätt.

$$\sigma_p = \log\left(\frac{K_a}{K_{a0}}\right) = pK_a - pK_{a0} \quad (23)$$

Substituentens placering på aromaten påverkar pK_a och därmed σ . Ett viktigt bidrag till förändringen av σ är konjugerande effekter. Detta innebär att närliggande p-orbitaler intergerar och distruberingen av elektroner i π -bindningarna förändras. Konjugering är endast möjligt då dubbel- och enkelbindningar ligger om vartannat vilket innebär att denna effekt blir störst i paraposition. För konjugerande substituenten blir således absolutbeloppet av σ_p i regel större än σ_m . För ortoposition är de steriska effekterna dominerande för förändringen i pK_a . Därför är σ endast definierat för meta- och paraposition [14].

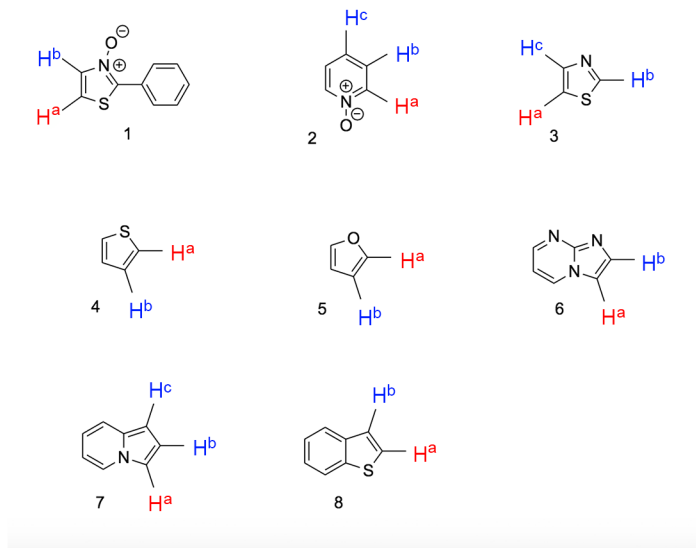
I definitionen av σ används bensoesyra för att ta fram värdet specifikt för substituenten. Väl framtaget förutsäger σ -värdet effekten som substituenten har på elektronfördelningen då den binds in till en godtycklig bensenring. Ett positivt σ -värde indikerar att substituenten är elektrondragande och ett negativt värde indikerar istället att substituenten är elektrondonerande [14].

Det är av vikt att poängtera att även om bensoesyra används för att ta fram σ -värdet är det endast ett praktiskt sätt att kunna få ett mått på aromats elektronfördelning då en substituent binds in till bensenringen. Detta leder till innebörden av Hammetts upptäckt: σ kan lätt kan bestämmas experimentellt och förutspå flera annars svårbestämda effekter så som reaktionshastighet.

2.8 Selektivitet vid arylation

I en artikel av Gorelsky, Lapointe och Fagnou undersöktes selektiviteten för en arylation av ett antal olika aromater genom beräkning av aktiveringsenergin. Arylationen var palladiumkatalyserad. För denna reaktion beräknades aktiveringsenergin för olika positioner på aromaten och utifrån detta togs selektiviteten för de olika placeringarna fram. De undersökta aromaterna visas i figur 4 vilka

är ett urval av molekylerna från artikeln. Beräkningar av aktiveringsenergin har utförts på de markerade väteatomerna. De väteatomer med index a markerar den position som erhållit lägst aktiveringsenergi och därmed högst selektivitet [16].



Figur 4: Aromater med index över vilken placering som är mest gynnad vid arylation. Index a beskriver den position med högst selektivitet och b samt c har lägre selektivitet.

3 Metod

Alla Q -värden beräknades från data erhållen från kvantkemiska beräkningar i ORCA. ORCA är ett kvantkemiskt beräkningsprogram som är fritt att använda för akademiskt bruk. Samtliga molekyler geometrioptimerades för att hitta den lägsta energin och därmed grundtillståndet för molekylen. Resultatet från ORCA-beräkningarna användes sedan för att ta fram $\Delta\bar{\chi}$, $\Delta(V_{NN} + \omega)$ och ΔE med hjälp av ett skript tillhandahållet av Rahm (tillgängligt via <https://github.com/martinrahm/X-analysis>) som sedan även beräknade Q -värdet. Beräkningarna utfördes på Chalmers Centre for Computational Science and Engineering (C3SE) som tillhandahålls av Swedish National Infrastructure for Computing (SNIC). Alla resultat presenteras i tabellformat i bilaga A, B och C.

ORCA kan både hantera Hartree-Fock och DFT i sina beräkningar. För samtliga molekyler användes DFT. För varje resultat kontrollerades att den optimerade geometrin var korrekt. De använda funktionalerna, basseten och inställningarna i ORCA presenteras i tabell 2 och 3, för elektrider respektive aromater. Basseten i aug-cc-familjen är stora relativt def2-familjen. Därav användes aug-cc-basset framförallt för mindre beräkningstunga molekyler. För beräkningar där relativistiska effekter behövde tas hänsyn till på grund av tunga atomer användes Zora-inställningen. Visualisering och uppbyggnad av molekyler möjliggjordes med programvaran Avogadro. För att plotta elektrontätheter användes programvaran VESTA.

Tabell 2: Basset, funktionaler och inställningar för potentiella elektridgrupper.

<i>Ämne</i>	<i>Basset</i>	<i>Funktional</i>	<i>Inställningar</i>
XBeBeY	aug-cc-pVTZ	ω B97x-D3	Grid5, TightSCF
XMgMgY	aug-cc-pVTZ	ω B97x-D3	Grid5, TightSCF
XCaCaY	def2-TZVPD	ω B97x-D3	Grid5, TightSCF
XMgBeY	aug-cc-pVTZ	ω B97x-D3	Grid5, TightSCF
XBeCaY	def2-TZVPD	ω B97x-D3	Grid5, TightSCF
XMgCaY	def2-TZVPD	ω B97x-D3	Grid5, TightSCF
XCCY	aug-cc-pVTZ	ω B97x-D3	Grid5, TightSCF
BrBeBeY	def2-TZVPD	ω B97x-D3	Grid5, TightSCF, Zora
BrMgMgY	def2-TZVPD	ω B97x-D3	Grid5, TightSCF, Zora

Tabell 3: Basset, funktionaler och inställningar för aromater.

<i>Ämne</i>	<i>Basset</i>	<i>Funktional</i>	<i>Inställningar</i>
Para-Bensoe-X	def2-SVPD	PBE0	Grid5, TightSCF
Meta-Bensoe-X	def2-SVPD	PBE0	Grid5, TightSCF
Para-Bensoe-Br	def2-SVPD	PBE0	Grid5, TightSCF, Zora
Meta-Bensoe-Br	def2-SVPD	PBE0	Grid5, TightSCF, Zora
Para-Bensoe-GeX ₃	def2-SVPD	PBE0	Grid5, TightSCF, Zora
Meta-Bensoe-GeX ₃	def2-SVPD	PBE0	Grid5, TightSCF, Zora
Ar-H [†]	def2-SVPD	PBE0	Grid5, TightSCF

[†] De undersökta molekylerna från selektivitetsanalysen.

3.1 Topologisk analys

Identifiering av atomladdningar och icke-nukleära centrum kan göras med hjälp av en topologisk analys av elektrontätheten. För att göra detta användes Baderanalys [17] med indata från ORCA-beräkningarna. Baderanalys är ett verktyg för indelning av atomer i molekyler som utgår ifrån laddningstätheten. Från analysen kunde existerande icke-nukleära centrum samt deras laddning urskiljas.

4 Resultat och diskussion

4.1 Molekylära elektrider

För att en molekyl ska betraktas som en elektrid måste den ha minst ett distinkt icke-nukleärt centrum, ett NNA (non-nuclear attractor). Detta NNA ska även innehålla omkring en elektron. I kommande resultat antas de molekyler med mer än 0,8 elektroner associerade till sitt NNA vara tillräckligt för att klassificeras som en elektrid. Detta villkor är något förmildrat gentemot det som Postils et al. föreslår [11] för att kunna identifiera en elektrid men är klassiskt sett tillräckligt. Utifrån detta har en mängd elektrider identifierats med olika kemiska uppsättningar från de utförda beräkningarna.

Undersökningen av potentiella elektrider har utgått från en specifik typ av molekyl som består av ett centrum med två alkaliska jordartsmetaller samt en elektrondragande substituent på varje sida. Utifrån denna grundmolekyl studerades olika molekyler genom att variera de olika ingående atomerna på ett systematiskt sätt. Molekylerna delades in i grupper utifrån deras två centrala atomer och de undersökta molekylerna sammanställs i tabell 4. I tabellen presenteras även de molekyler som genom beräkningarna visat sig uppfylla elektridvillkoret. För samtliga molekyler beräknades Q -värdet för bindningen mellan de centrala atomerna genom homolytisk separation. Därefter undersöktes den potentiella kopplingen mellan Q och förekomsten av elektrider. Q -värdet togs fram genom att konstruera molekylerna för att sedan geometrioptimera och utföra energiberäkningar. Från beräkningarna togs även data fram för att kunna utföra Baderanalys på samtliga molekyler. Baderanalysen möjliggjorde identifiering av NNA samt antalet elektroner korresponderande till dessa. Anledningen till varför acetylen undersöktes var på grund av deras speciella trippelbindning mellan de centrala kolatomerna. En fullständig tabell med samtliga resultat presenteras i bilaga A.

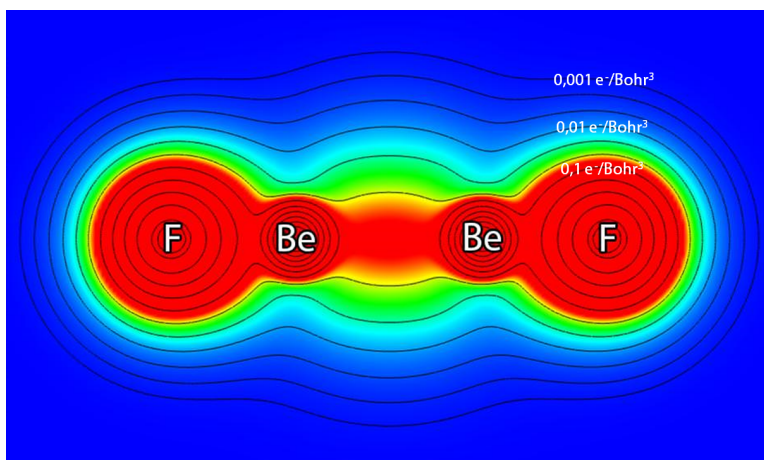
Tabell 4: Undersökta molekyler som potentiella elektrider

<i>Grupp</i>	<i>Molekyl</i> [†]
BeBe-centrum	Be₂H₂ , Be₂F₂ , Be₂FCl , Be ₂ FBr, Be₂Cl₂ , Be ₂ ClBr, Be₂Br₂ , Be₂(OH)₂ , Be₂(CH₃)₂ , Be₂(CH₂F)₂ , Be₂(CHF₂)₂ , Be₂(CF₃)₂ , Be₂(NH₂)₂
MgMg-centrum	Mg₂H₂ , Mg₂F₂ , Mg₂FCl , Mg₂FBr , Mg₂Cl₂ , Mg₂ClBr , Mg₂Br₂
CaCa-centrum	Ca ₂ H ₂ , Ca ₂ F ₂ , Ca ₂ Cl ₂
Asym. BeMgCa-centrum	BeMgH ₂ , BeCaH ₂ , MgCaH ₂ , BeMgF ₂ , BeCaF ₂ , FBeMgCl, ClBeMgF, BeMgCl ₂ , BeCaCl ₂
Acetylen	C ₂ H ₂ , C ₂ F ₂ , C ₂ Cl ₂ , C ₂ (CH ₃) ₂ , C ₂ (CH ₂ F) ₂ , C ₂ (CHF ₂) ₂ , C ₂ (CF ₃) ₂

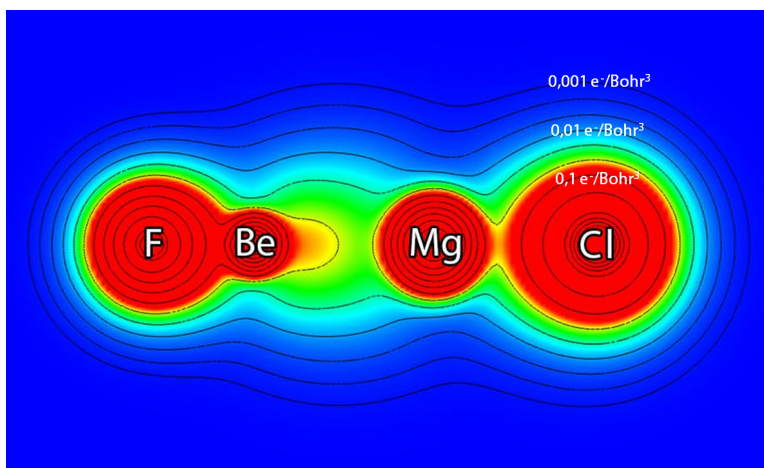
[†] Elektrider är markerade som fetstilta.

Elektrondensiteten för två av de undersökta molekylerna presenteras i figur 5 och 6, för Be₂F₂ respektive FBeMgCl. Be₂F₂ har från beräkningarna visat sig uppfylla elektridvillkoret. Från figur 5 är det möjligt att urskilja denna molekyls NNA som är lokaliserat mellan berylliumatomerna. FBeMgCl uppfyller inte elektridvillkoret eftersom denna molekyl inte har ett NNA. Detta går att urskilja från figur 6. En intressant observation är att det från figuren går att se hur elektrondensiteten

är något dragen från berylliumatomen mot magnesiumatomen.



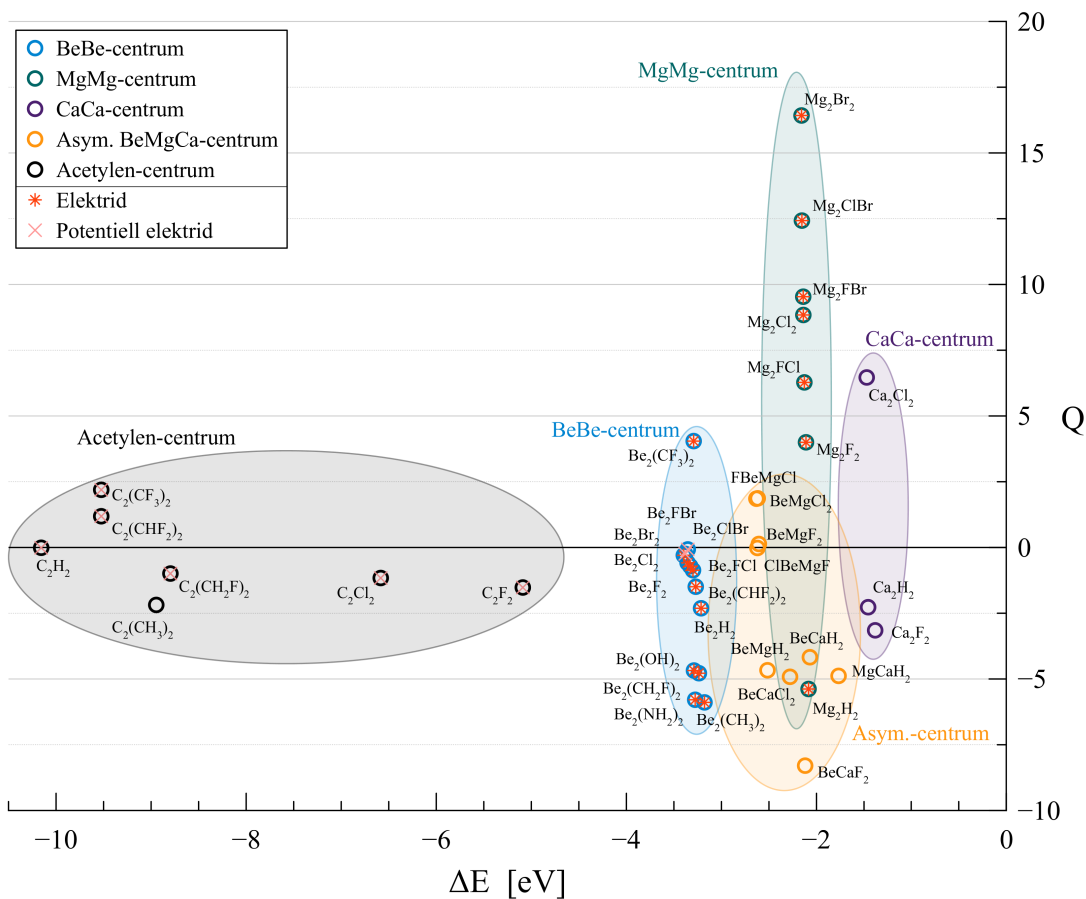
Figur 5: Elektrondensitet plottad för Be_2F_2 . Konturlinjer visar hur elektrondensiteten ändras över molekylens. Den yttersta linjen är den så kallade van der Waals-radien som kan ses som molekylgränsen. Från elektrondensiteten är det möjligt att se NNA:t lokaliserat mellan de centrala atomerna.



Figur 6: Elektrondensitet plottad för FBeMgCl . Konturlinjer visar hur elektrondensiteten ändras över molekylens. Den yttersta linjen är den så kallade van der Waals-radien som kan ses som molekylgränsen. Denna molekyl uppvisar inget NNA mellan de centrala molekylerna och är därav ingen elektrid.

I figur 7 presenteras samtliga beräknade molekylers Q -värde plottat mot bindningsenergin. De molekyler som uppfyller det gällande villkoret för en elektrid är markerade. Även de molekyler som visat tendenser mot att uppfylla villkoret för en elektrid, potentiella elektrider, har markerats. De potentiella elektriderna syftar till de molekyler vars NNA var svårtolkat. För dessa hittar Baderanalysen flera maximum mellan de centrala atomerna som är mer eller mindre tydligt separerade och/eller att de funna maxima innehåller mindre än 0,8 elektroner. Dessa molekyler kan däremot inte helt uteslutas som elektrider. För att göra det krävs mer noggranna beräkningar, alternativt stöttande experiment. Utifrån figuren verkar elektridbeteendet bero på vilka de centrala atomerna är i molekylens. De molekyler som uppfyller kravet för en elektrid har symmetriska beryllium- eller magnesiumcentrum medan de med andra centrala atomer inte gör det. För dessa elektriderna verkar inte asymmetriska eller varierande substituent bryta elektridvillkoret, bortsett från Be_2FBr och Be_2ClBr . Detta kan vara fördelaktigt för att lösa problemet med instabilitet vid rumstemperatur

för oorganiska elektrider. Eftersom det då kan vara möjligt att variera substituenterna kring elektridcentrumet i syfte att stabilisera molekylen utan att förstöra det icke-nukleära centrumet som då huvudsakligen beror på de centrala atomerna.



Figur 7: Q som plottat mot bindningsenergin för samtliga beräknade molekyler. Alla funna elektrider samt potentiella elektrider är markerade.

Från resultatet syns ingen uppenbar koppling mellan den intressanta bindningens Q -värde och förekomsten av en elektrid. Elektridbeteendet verkar inte vara direkt kopplat till bindningskaraktären, detta ses tydligt för de molekyler med symmetriska magnesiumcentrum. Då substituenterna blir mer massiva övergår Q från negativa till mer positiva värden. Det verkar alltså inte finnas något Q -värde som skulle vara karaktäriserande för elektrider. Ytterligare intressant skulle vara om till exempel Be_2I_2 och Mg_2I_2 undersöktes för att se om det finns ett tak på elektridförekomsten. Det vill säga om det finns en viss storlek av substituent som bryter elektridbeteendet mellan de centrala atomerna.

En observation gällande Q är att för ett givet centrum av två atomer, ökar Q -värdet då substituenterna blir mer massiva. Detta stämmer i de flesta fall för de undersökta molekyler. Detta tyder på att bindningens karaktär ändras i samband med att mer elektroner tillkommer till systemet. Bindningen övergår från att vara jonisk och laddningsförflyttande till att bli mer kovalent och därmed orbitalstabiliserande. Däremot ändras inte bindingsstyrkan mellan de centrala atomerna då substituenterna ändras för de molekyler med alkaliska jordartsmetaller till skillnad från acetylenerna. Alltså påverkar inte förändringen av bindningen bindingsenergin, vilket inte är fallet för en generell bindning.

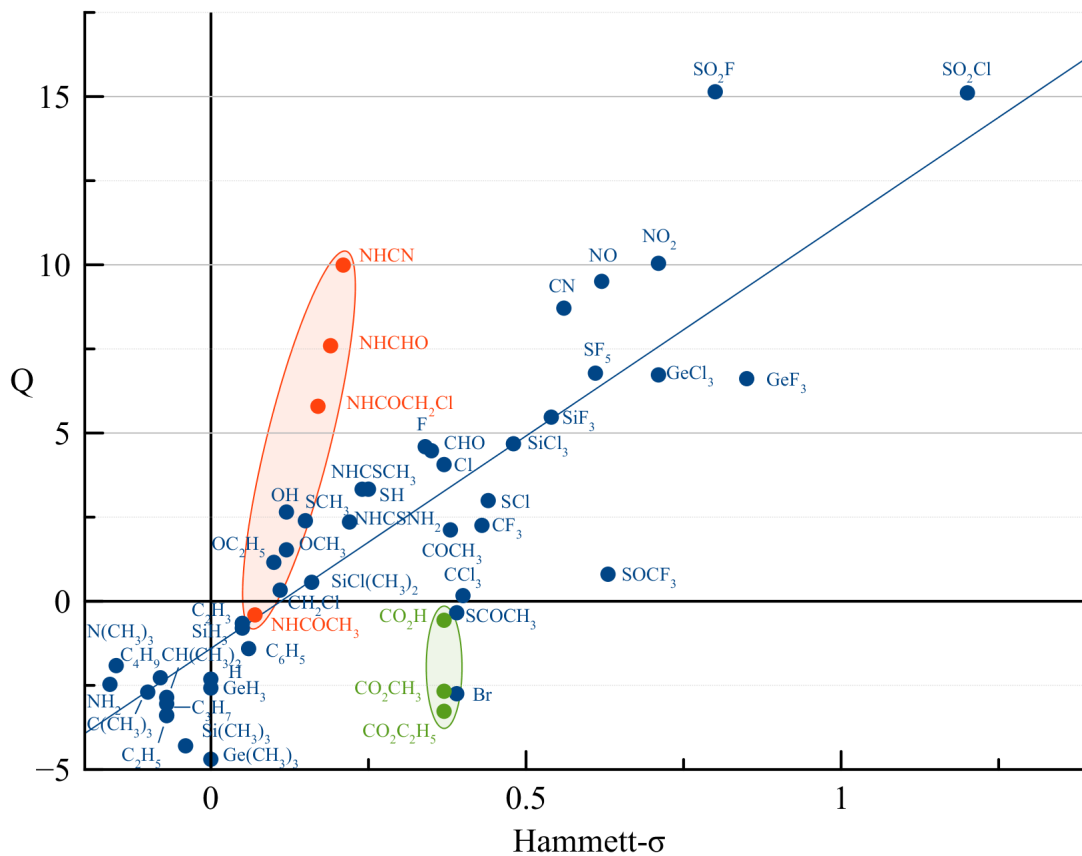
Från undersökningen av acetylenerna upptäcktes inga molekyler som uppfyller elektridvillkoret. Detta var på grund av att deras Badernmaximum antingen är otydligt gällande position, eller att NNA:t innehåller färre än 0,8 elektroner. Det går däremot inte utesluta dem som elektrider då de verkar ha icke-nuklära centrum och är därmed potentiella elektrider. En observation kan göras gällande acetylen, C_2H_2 , Q -värde som är nära 0. Detta innebär att denna bindning skulle vara 50% kovalent och 50% jonisk. Då kol-kolbindningar ofta ses som kovalenta bindningar är detta intressant eftersom denna kol-kolbindningen, enligt beräkningarna, är lika jonisk som kovalent.

4.2 Hammett- σ -parametern

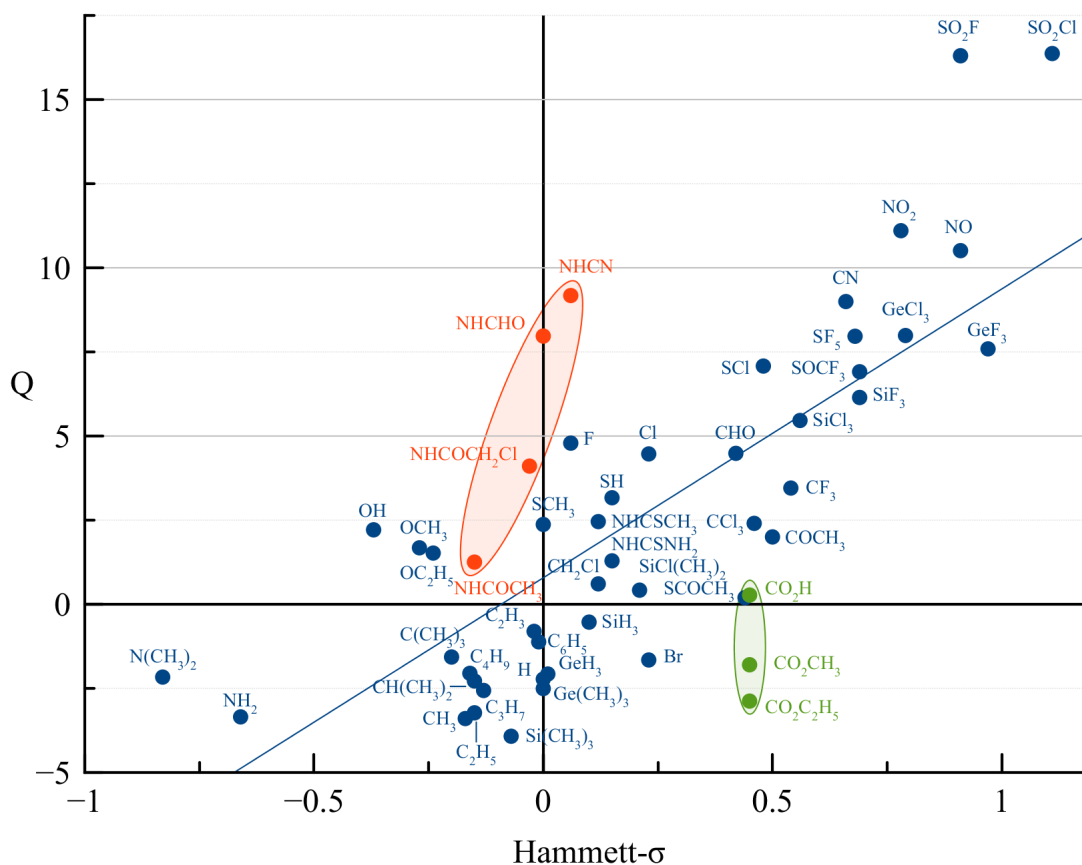
Beräkningar utfördes på bensoesyra-derivat för att undersöka en koppling mellan Q -värdet och Hammett- σ -parametern för substituenten. Derivatet valdes med en bredd av olika sorters substituenten i meta- och paraposition. En fullständig tabell över valda substituenten och dess tabellerade Hammett- σ -parametrar samt beräknade Q -värde redovisas i bilaga B. Resultaten för bensoesyra-derivatet redovisas i två olika grafer beroende av deras placering på aromaten.

Hammett- σ -parametern mäts i vattenlösning vid 25 °C medan Q beräknas i vakuum och utan att ta hänsyn till termodynamiska effekter. En perfekt korrelation mellan Q och Hammett- σ -parametern är därför inte förväntad. Ytterligare en faktor som skiljer dessa parametrar åt är att Q -värdet beräknas för bindningen mellan substituenten och aromatingen medan Hammett- σ -parametern är definierad för protolysen av karboxylgruppen.

Resultaten för substituenterna i metaposition redovisas i figur 8 och substituenterna i paraposition redovisas i figur 9. Grafen över substituenterna i metaposition visar en trend av stigande Q -värde med stigande Hammett- σ -parameter. Denna trend är inte lika tydlig för substituenterna i paraposition. I figur 9 är punkterna mer spridda. Sannolikt beror denna spridning av den konjugerande effekten som ger större utslag i paraposition. Den konjugerande effekten gör att elektrontätheten i ringen antingen minskar eller ökar beroende på om elektronegativiteten är högre respektive lägre för substituenten än för bensoesyran. Substituenternas värde på den konjugerande effekten är hämtade tabellvärden, se bilaga B, där ett negativt värde symboliserar att substituenten har en dragande konjugerande effekt och ett positivt värde symboliserar en donerande effekt.



Figur 8: Q -värdet plottat mot Hammett- σ -parametern för samtliga bensoesyra-derivat i metaposition. Avvikande grupper är markerade.



Figur 9: Q -värdet plottat mot Hammett- σ -parametern för samtliga bensoesyraerivat i paraposition. Avvikande grupper är markerade.

Substituenten som har en negativ konjugerande effekt har en lägre Hammett- σ -parameter i paraposition i metaposition medan de med en positiv konjugerande effekt får en högre Hammett- σ -parameter i metapositionen. De substituenten med högt absolutbelopp på den konjugerande effekten har störst skillnader mellan meta- och parapositionens Hammett- σ -parametrar. Q -värdet för de flesta molekylerna är högre i paraposition än metaposition med ett fåtal undantag. Ett högre Q -värde syftar till en mer orbitalstabiliserad bindning vilket är karaktäristiskt hos π -bindningar. Det betyder att Q -värdet ökar med ett ökat belopp på den konjugerande effekten oavsett tecken. Detta till skillnad från Hammett- σ -parametern som minskar eller ökar beroende på tecken, vilket avser om effekten är dragande eller donerande. Detta resulterar i en högre varians på grafen i figur 9.

Två ämnesgrupper som tydligt urskiljer sig ur båda graferna är estrar, markerade i den vänstra ellipsen, och kvävebundna kedjor, markerade i den högra ellipsen. Observera att endast fyra av sex undersökta kvävebundna kedjor är markerade i färg. De två kvävekedjor som innehåller svavel

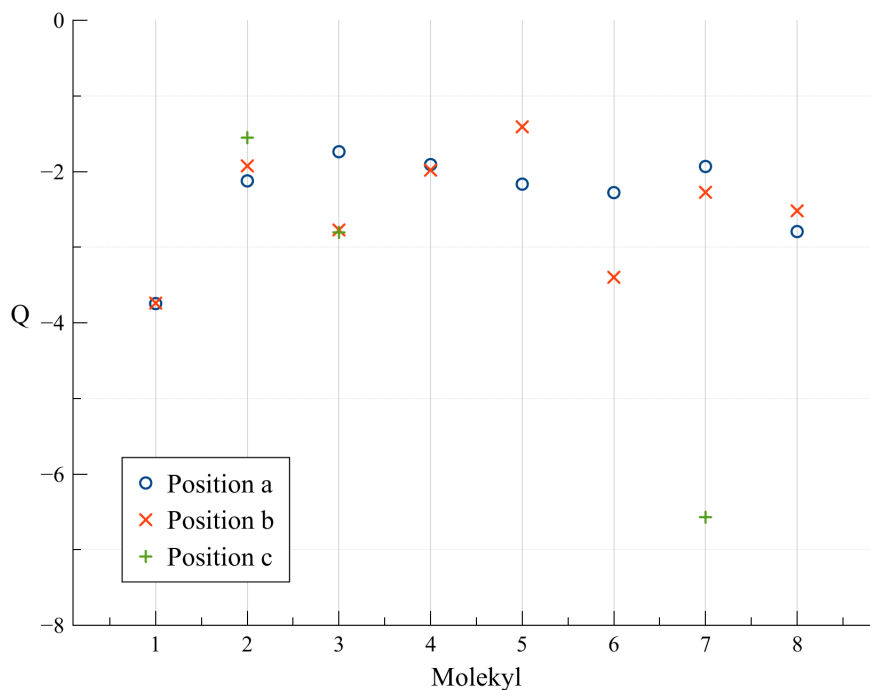
tas inte med i denna gruppindelning då svavel har en annorlunda elektronkonfiguration och anses vara avvikande från de andra. Hädanefter refererar de kvävebundna kedjorna endast till de fyra kedjorna utan svavel.

Samtliga estrar har samma Hammett- σ -parameter men olika Q -värden i både para- och meta-position. Skillnaden i Q -värde är mindre mellan etylmetanoatsubstituenten och metylmetanoatsubstituenten än mellan karboxylsyrasubstituenten och metylmetanoatsubstituenten. En anledning till detta kan vara att en metylgrupp som adderas längre från den aktuella bindningen även kommer att påverka bindningen mindre. Detta stämmer även för etersubstituenterna. För att observera om denna trend fortsätter och styrka detta påstående hade flera längre kedjor behövt undersökas. För estersubstituenterna verkar denna addering av metylgrupper ge ett högre utslag i Q -värde än i Hammett- σ -parameter. Detta kan tyda på en högre känslighet i Q -värdet för att beskriva substituenten vilket kan antas vara rimligt då denna parameter beräknas vid substituentens bindning.

Gällande de kvävebundna kedjorna som ligger långt från den föreslagna korrelationen observeras att det fortfarande finns en positiv korrelation mellan Q -värdet och Hammett- σ -värdet för de kvävebundna kedjorna men med en högre lutning. Detta kan tyda på att ytterligare uppdelning mellan olika grupper av molekyler, med gemensamma nämnare, hade kunnat ge en mer tydlig korrelation än då alla substituenten med väldigt olika egenskaper sammanfogas i en och samma graf. Detta är intressant att fortsätta att utveckla i vidare arbete.

4.3 Selektivitet vid arylation

I figur 10 redovisas beräknade Q -värden för de åtta aromaterna som visas i figur 4. Dessa beräkningar utfördes för att se om Q kan säga något redan i ett tidigt stadie om vart en reaktion kommer ske och vilken bindning som kommer att reagera. Q har beräknats för samtliga indexerade bindningar genom homolytisk separation av väteatomen från den resterande aromaten. Ingen koppling observeras mellan selektiviteten och Q för aromaternas olika positioner. Exempelvis för molekyl 3, 6 och 7 är den bindning med högst selektivitet den med högst Q -värde i motsats till de andra där Q är antingen lika eller lägre.



Figur 10: Q -värdet för bindningar i de 8 aromaterna från figur 4. Position a är mest selektiv för arylation. Inget samband påvisas mellan Q och selektivitet, då de relativa värdena mellan positionerna på samma molekyl varierar från molekyl till molekyl.

Om resultatet hade gett en indikation om var arylationen skulle ske hade det potentiellt kunnat bespara mycket tid och datorkraft vid andra beräkningar. Detta resultat pekar dock på att mer beräkningar och teori behövs för att förutspå selektiviteten vilket är rimligt då flera faktorer som påverkar reaktionen inte tas hänsyn till vid beräkningen av Q . I vidare analys hade relationen mellan bindningsenergi och övriga termer i energiuppdelningen potentiellt kunnat ge mer information om möjligheten att analysera selektivitet med denna energiuppdelning.

5 Sammanfattande slutsatser

Sammanfattningsvis konstateras att av de tre olika områdena som undersökts ger det om bensoesyra derivat ett lovande resultat. Q verkar korrelera med egenskaper relaterade till Hammett- σ -parametern. En perfekt korrelation var inte förväntad men tillräckligt goda resultat erhöles för att en koppling mellan dem kan antas. Detta påvisar att bindningsdiskriptorn Q i kombination med andra parametrar kan förutse egenskaper hos molekyler. Att använda Q för att förutspå selektivitet vid arylation eller för att identifiera molekyllära elektrider har inom ramen för denna rapport inte hittats några belägg för.

En fortsatt undersökning av korrelationen mellan Q och Hammett- σ -parametern skulle kunna utföras genom att göra en tydligare gruppering över de beräknade bensoesyra derivaten. Resultatet pekar på att olika typer av substituenten inbördes följer vissa trender, som exempelvis de kvävebundnakedjorna. En vidare analys av Q tillsammans med egenskaper som elektronegativitet och funktionella grupper hos substituenterna skulle möjligen ge en djupare förståelse av Q -värdets koppling till Hammett- σ -parametern.

Trots att resultatet från undersökningen av molekyllära elektrider inte visade någon koppling mellan Q och förekomsten av elektrider, är resultatet intressant av olika anledningar. Molekyllära elektrider är exotiska molekyler som inte är vanligt förekommande. Från resultatet har en mängd nya molekyllära elektrider identifierats. Från detta postuleras att elektridfenomenet är huvudsakligen beroende av de centrala atomerna vilket möjliggör för potentiellt termodynamiskt stabila molekyllära elektrider vid rumstemperatur. Ytterligare har speciella egenskaper gällande dessa elektrider och bindningsenergies noterats. En möjlig frågeställning är om förekomsten av ett NNA kan vara kopplat till detta fenomen gällande de funna elektridernas bindningsenergies. En fortsatt undersökning av molekyllära elektrider skulle därav möjliggöra för än mer kunskap om hur dessa molekyler fungerar och ge ökad förståelse för varför de förekommer. Viktiga steg för att i senare stadier kunna utnyttja dem i tekniska applikationer.

I ett framtida arbete skulle en större studie kunna öppna upp för fler användningsområden för bindningsdeskriptorn samt ge en större insikt gällande hur den bör och kan användas på bästa sätt.

Referenser

- [1] L. Pauling, "The nature of the chemical bond. IV. the energy of single bonds and the relative electronegativity of atoms", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 54 nr. 9, ss. 3570–3582, sep. 1932. 3570-3582. doi:10.1021/ja01348a011 [Online]. Tillgänglig: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja01348a011>, hämtad: 2018-02-04.
- [2] M. Rahm, R. Hoffmann, "Toward an Experimental Quantum Chemistry: Exploring a New Energy Partitioning", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, nr. 32, ss. 10282-10291, jul. 2015. doi:10.1021/jacs.5b05600, [Online]. Tillgänglig: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jacs.5b05600>, hämtad: 2018-02-06.
- [3] M. Rahm, R. Hoffmann, "Distinguishing Bonds", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 138, nr. 11, ss. 3731–3744, feb. 2016. doi:10.1021/jacs.5b12434, [Online]. Tillgänglig: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jacs.5b12434>, hämtad: 2018-02-06.
- [4] A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, New York, USA, Dover Publications, 1996.
- [5] J.M. Thijssen, "Density functional theory" i *Computational Physics*, uppl. 2, Cambridge UK: Cambridge University Press, 2007, kap. 5, ss. 89-121.
- [6] M. Born, R. Oppenheimer, "Zur Quantentheorie der Molekeln", *Ann. Phys.*, vol. 84, nr. 20, ss. 457–484, aug. 1927. doi:10.1002/andp.19273892002, [Online]. Tillgänglig: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/andp.19273892002>, hämtad: 2018-02-06.
- [7] L. C. Allen, "Electronegativity is the average one-electron energy of the valence-shell electrons in ground-state free atoms", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 111, nr. 25, ss. 9003–9014, dec. 1989. doi:10.1021/ja00207a003, [Online]. Tillgänglig: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja00207a003>, hämtad: 2018-02-06.
- [8] W. Kohn, L. J. Sham, "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects", *Physical Review*, vol. 140, nr. 4a, ss. A1133-A1138, nov. 1965. doi:10.1103/PhysRev.140.A1133, [Online]. Tillgänglig: <https://journals.aps.org/pr/pdf/10.1103/PhysRev.140.A1133>, hämtad: 2018-02-08.
- [9] J. L. Dye, "Electrons as Ions", *Science*, vol. 301, nr. 5633, ss. 607-608, aug. 2003. doi: 10.1126/science.1088103, [Online]. Tillgänglig: <http://science.sciencemag.org/content/301/5633/607>, hämtad 2018-08-11.
- [10] J. L. Dye, "Electrides: Early Examples of Quantum Confinement", *Accounts of chemical research*, vol. 42, nr 10, ss 1564-1572, okt. 2009. doi: 10.1021/ar9000857, [Online]. Tillgänglig: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ar9000857>, hämtad 2018-02-16.
- [11] V. Postils, M. Garcia-Borrás, M. Solá, J.M. Luis, E. Matito, "On the existence and characterization of molecular electrides", *Chem. Commun.*, vol. 51, nr. 23, ss. 4865-4868, feb. 2015. doi:10.1039/c5cc00215j, [Online]. Tillgänglig: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5CC00215J>, hämtad: 2018-02-06.

- [12] S. Zhao, E. Kan, Z. Li, "Electride: from computational characterization to theoretical design", *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, vol. 6, nr. 4, ss. 430-440, mar. 2016. doi: 10.1002/wcms.1258, [Online]. Tillgänglig <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/wcms.1258>, hämtad 2018-02-06.
- [13] L. P. Hammett, "The effect of structure upon the reactions of organic compounds. Benzene derivatives", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 59, nr. 1, ss. 99-103, jan. 1937. doi:10.1021/ja01280a022, [Online]. Tillgänglig <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja01280a022>, hämtad 2018-02-06.
- [14] J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, "Determining reaction mechanisms" i *Organic Chemistry* uppl. 2, Oxford, UK: Oxford University Press, 2012, kap. 39, ss. 1029-1068.
- [15] C. Hansch, A. Leo, R.W. Taft, "A Survey of Hammett Substituent Constants and Resonance and Field Parameters", *Chemical Reviews*, vol. 91, nr. 2, ss. 165-195, mar. 1991. doi:10.1021/cr00002a004, [Online]. Tillgänglig: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr00002a004>, hämtad 2018-02-22.
- [16] S. Gorelsky, D. Lapointe, K. Fagnou, "Analysis of the Concerted Metalation-Deprotonation Mechanism in Palladium-Catalyzed Direct Arylation Across a Broad Range of Aromatic Substrates", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, nr. 33, ss. 10848-10849, jul. 2008, doi: 10.1021/ja802533u, [Online]. Tillgänglig: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja802533u>, hämtad 2018-02-28.
- [17] R. F. W. Bader, *Atoms in molecules: a quantum theory*. Oxford, UK: Clarendon Press, 1990.

A Beräkningsresultat för elektrider

Tabell 5: Resultat av X-analysis och Baderanalys för elektridberäkningar.

Ämne	Q	ΔE [eV]	Elektroner, n [e]	$\Delta\bar{\chi}$ [eV/e]	$\Delta V_{nn}/n$ [eV/e]	$\Delta\omega/n$ [eV/e]	$\Delta(V_{nn} + \omega)/n$ [eV/e]	Bindningslängd [Å]	NNA-laddning [e ⁻]
BeBe-centrum									
Be ₂ H ₂	-2,32	-3,21	10	0,21	14,61	-15,14	-0,53	2,11	1,1
Be ₂ F ₂	-0,87	-3,30	26	-0,01	25,20	-25,32	-0,12	2,07	1,15
Be ₂ FCl	-0,72	-3,33	34	-0,01	27,55	-27,64	-0,08	2,06	1,24
Be ₂ FBr	-0,08	-3,35	52	-0,03	30,96	-30,99	-0,04	2,07	0,53
Be ₂ Cl ₂	-0,59	-3,36	42	-0,02	32,26	-32,33	-0,06	2,06	1,21
Be ₂ ClBr	-0,25	-3,38	60	-0,02	39,02	-39,05	-0,04	2,07	0,56 0,57 [†]
Be ₂ Br ₂	-0,30	-3,40	78	-0,02	52,23	-52,26	-0,03	2,06	1,24
Be ₂ (OH) ₂	-4,68	-3,29	26	0,23	24,36	-24,72	-0,36	2,07	1,18
Be ₂ (NH ₂) ₂	-5,79	-3,28	26	0,30	23,34	-23,77	-0,43	2,08	1,19
Be ₂ (CH ₃) ₂	-5,89	-3,18	26	0,30	22,04	-22,47	-0,42	2,11	1,28
Be ₂ (CH ₂ F) ₂	-4,76	-3,24	42	0,15	29,79	-30,02	-0,22	2,10	1,29
Be ₂ (CHF ₂) ₂	-1,50	-3,27	58	0,01	37,46	-37,53	-0,07	2,09	1,29
Be ₂ (CF ₃) ₂	4,04	-3,29	74	-0,11	45,19	-45,12	0,07	2,08	1,29
MgMg-centrum									
Mg ₂ H ₂	-5,39	-2,08	26	0,18	30,05	-31,05	-0,26	2,87	0,9
Mg ₂ F ₂	4,00	-2,11	42	-0,13	38,28	-38,21	0,08	2,80	0,88
Mg ₂ FCl	6,27	-2,13	50	-0,16	40,02	-39,91	0,11	2,80	0,91
Mg ₂ FBr	9,53	-2,14	68	-0,17	43,13	-43,00	0,13	2,80	0,78
Mg ₂ Cl ₂	8,84	-2,14	58	-0,18	43,23	-43,08	0,14	2,81	0,89
Mg ₂ ClBr	12,43	-2,15	76	-0,19	48,67	-48,51	0,16	2,80	0,81
Mg ₂ Br ₂	16,42	-2,16	94	-0,2	58,34	-58,16	0,18	2,8	0,88
CaCa-centrum									
Ca ₂ H ₂	-2,28	-1,46	42	0,02	38,45	-38,50	-0,06	3,80	-
Ca ₂ F ₂	-3,15	-1,38	58	0,03	44,16	-44,21	-0,05	3,76	-
Ca ₂ Cl ₂	6,46	-1,47	74	-0,07	48,26	-48,20	0,05	3,73	-
Asym. BeMgCa-centrum									
BeMgH ₂	-4,67	-2,51	18	0,26	18,82	-19,21	-0,40	2,5	-
BeCaH ₂	-4,18	-2,07	26	0,13	18,03	-18,23	-0,21	2,95	-
MgCaH ₂	-4,89	-1,77	34	0,10	33,15	-33,31	-0,15	3,33	-
BeMgF ₂	0,13	-2,61	34	-0,04	30,15	-30,18	-0,03	2,44	-
BeCaF ₂	-8,3	-2,12	42	0,19	31,66	-31,86	-0,24	2,84	-
FBeMgCl	1,87	-2,62	42	-0,09	30,43	-30,41	0,03	2,44	-
ClBeMgF	-0,02	-2,62	42	-0,03	34,89	-34,92	-0,03	2,44	-
BeMgCl ₂	1,85	-2,63	50	-0,08	36,81	-36,79	0,02	2,44	-
BeCaCl ₂	-4,92	-2,23	58	0,08	37,62	-37,73	-0,12	2,87	-
Acetylen									
C ₂ H ₂	-0,02	-10,16	14	-0,36	37,40	-37,77	-0,37	1,19	0,42
C ₂ F ₂	-1,53	-5,09	30	0,05	45,78	-45,99	-0,21	1,18	0,66
C ₂ Cl ₂	-1,16	-6,58	46	0,01	52,52	-52,68	-0,16	1,19	0,69
C ₂ (CH ₃) ₂	-2,19	-8,95	30	0,18	41,21	-41,69	-0,48	1,20	-
C ₂ (CH ₂ F) ₂	-1,00	-8,80	46	0	48,94	-49,13	-0,19	1,20	0,48
C ₂ (CHF ₂) ₂	1,18	-9,53	62	-0,17	58,1	-58,09	0,014	1,19	0,27
C ₂ (CF ₃) ₂	2,19	-9,53	78	-0,20	68,44	-68,37	0,07	1,19	0,52

[†] Två stycken NNA hittades mellan bindningen med liknande elektroner associerade till dem.

B Beräkningsresultat för bensoesyror

Tabell 6: Resultat av X-analysis för bensoesyrederivat med substituent i metaposition. *Hammett*– σ och $\sigma - R$, konjugerande effekt, är tagna från [15].

<i>Substituent</i>	<i>Q</i>	ΔE [eV]	<i>Elektroner,</i> <i>n [e]</i>	$\Delta\bar{\chi}$ [eV/e]	$\Delta V_{nn}/n$ [eV/e]	$\Delta\omega/n$ [eV/e]	$\Delta(V_{nn} + \omega)/n$ [eV/e]	<i>Hammett</i> – σ	$\sigma - R$
m-Br	-2,75	-3,78	98	0,03	85,52	-85,60	-0,07	0,39	-0,22
m-C(CH ₃) ₃	-2,70	-4,20	96	0,04	74,29	-74,37	-0,08	-0,10	-0,18
m-C ₂ H ₃	-0,66	-5,20	78	-0,01	43,86	-43,92	-0,06	0,05	-0,17
m-C ₂ H ₅	-3,40	-4,56	80	0,07	48,33	-48,45	-0,13	-0,07	-0,15
m-CH(CH ₃) ₂	-2,86	-4,40	88	0,05	61,65	-61,75	-0,10	-0,07	-0,08
m-C ₃ H ₇	-3,05	-4,56	88	0,05	61,45	-61,56	-0,11	-0,07	-0,14
m-C ₄ H ₉	-2,27	-4,59	96	0,04	67,43	-67,47	-0,04	-0,08	-0,08
m-C ₆ H ₅	-1,41	-5,20	104	0,01	73,92	-73,98	-0,06	0,06	-0,13
m-CCl ₃	0,17	-4,10	120	-0,02	98,61	-98,63	-0,01	0,4	0,09
m-CF ₃	2,23	-4,78	96	-0,08	77,72	-77,68	0,03	0,43	0,16
m-CH ₂ Cl	0,33	-4,52	88	-0,03	61,27	-61,29	-0,02	0,11	-0,01
m-CH ₃	-3,39	-4,72	72	0,08	31,66	-31,80	-0,12	-0,07	-0,18
m-CHO	4,48	-5,56	78	-0,20	45,17	-45,04	0,12	0,35	0,09
m-Cl	4,07	-4,21	80	-0,13	53,19	-53,11	0,08	0,37	-0,19
m-CN	8,72	-6,13	76	-0,39	40,04	-39,73	0,31	0,56	0,15
m-CO ₂ C ₂ H ₅	-3,27	-4,79	102	0,05	73,42	-73,52	-0,1	0,37	0,11
m-CO ₂ CH ₃	-2,68	-4,80	94	0,04	69,15	-69,24	-0,09	0,37	0,11
m-CO ₂ H	-0,56	-4,83	86	-0,01	61,08	-61,12	-0,04	0,37	0,11
m-COCH ₃	2,12	-4,39	86	-0,08	59,96	-59,96	0,03	0,38	0,17
m-F	4,60	-5,56	72	-0,22	35,89	-35,75	0,14	0,34	-0,39
m-Ge(CH ₃) ₃	-4,70	-3,91	122	0,06	100,80	-100,89	-0,09	0,00	-0,03
m-GeCl ₃	6,73	-3,66	146	-0,10	114,99	-114,92	0,07	0,71	0,14
m-GeF ₃	6,62	-4,00	122	-0,12	104,49	-104,39	0,09	0,85	0,21
m-GeH ₃	-2,58	-3,79	98	0,03	82,29	-82,36	-0,07	0,00	-0,02
m-H	-2,32	-5,02	64	0,05	4,77	-4,90	-0,13	0,00	0,00
m-N(CH ₃) ₂	-1,91	-4,31	88	0,02	64,36	-61,96	-0,07	-0,15	-0,68
m-NH ₂	-2,47	-4,86	72	0,05	33,57	-33,69	-0,12	-0,16	-0,74
m-NHCHO	7,60	-5,15	86	-0,26	57,26	-57,06	0,20	0,19	-0,28
m-NHCN	10,00	-4,24	84	-0,28	54,92	-54,70	0,23	0,21	-0,22
m-NHCOCH ₂ Cl	5,80	-5,23	110	-0,16	79,05	-78,94	0,11	0,17	-0,3
m-NHCOCH ₃	-0,40	-4,99	94	-0,02	69,44	-69,48	-0,04	0,07	-0,31
m-NHCSCH ₃	3,33	-4,33	102	-0,09	74,93	-74,88	0,05	0,24	-0,18
m-NHCSNH ₂	2,36	-4,43	102	-0,07	75,12	-75,09	0,03	0,22	-0,1
m-NO	9,51	-2,56	78	-0,17	46,81	-46,67	0,14	0,62	0,54
m-NO ₂	10,05	-3,33	86	-0,21	63,42	-63,25	0,18	0,71	0,02
m-OC ₂ H ₅	1,16	-4,49	88	-0,06	60,68	-60,68	0,00	0,1	-0,5
m-OCH ₃	1,53	-4,49	80	-0,07	51,21	-51,19	0,02	0,12	-0,56
m-OH	2,66	-5,04	72	-0,13	34,86	-34,81	0,06	0,12	-0,7
m-SCH ₃	2,40	-3,78	88	-0,07	65,48	-65,45	0,03	0,15	-0,23
m-SCl	3,00	-3,63	96	-0,08	74,10	-74,06	0,04	0,44	0,06
m-SCOCH ₃	-0,34	-3,79	102	-0,01	78,43	-78,46	-0,03	0,39	0,07
m-SF ₅	6,78	-3,48	124	-0,11	107,71	-107,62	0,08	0,61	0,12
m-SH	3,33	-3,83	80	-0,10	52,07	-52,01	0,06	0,25	-0,15
m-SO ₂ Cl	15,12	-3,43	112	-0,25	94,73	-94,51	0,22	1,2	-0,05
m-SO ₂ F	15,15	-3,71	104	-0,29	88,33	-88,08	0,25	0,8	0,19
m-SOCF ₃	0,81	-3,63	120	-0,03	91,21	-91,21	-0,00	0,63	0,11
m-Si(CH ₃) ₃	-4,23	-4,31	104	0,07	79,20	-79,31	-0,11	-0,04	-0,08
m-SiCl(CH ₃) ₂	0,57	-4,31	112	-0,03	86,43	-86,44	-0,01	0,16	0,05
m-SiCl ₃	4,68	-4,28	128	-0,10	99,20	-99,14	0,06	0,48	0,12
m-SiF ₃	5,48	-4,64	104	-0,15	83,04	-82,94	0,10	0,54	0,22
m-SiH ₃	-0,80	-4,16	80	-0,01	48,86	-48,90	-0,05	0,05	0,04

Tabell 7: Resultat av X-analysis för bensoesyrederivat med substituent i paraposition. *Hammett*- σ och σ -R, konjugerande effekt, är tagna från [15].

<i>Substituent</i>	Q	ΔE [eV]	<i>Elektroner,</i> n [e]	$\Delta\bar{\chi}$ [eV/e]	$\Delta V_{nn}/n$ [eV/e]	$\Delta\omega/n$ [eV/e]	$\Delta(V_{nn} + \omega)/n$ [eV/e]	<i>Hammett</i> - σ	σ -R
p-Br	-1,66	-3,80	98	0,01	82,73	-82,78	-0,05	0,23	-0,22
p-C(CH ₃) ₃	-1,57	-4,20	96	0,01	71,55	-71,61	-0,06	-0,2	-0,18
p-C ₂ H ₅	-3,23	-4,55	80	0,06	46,47	-46,59	-0,12	-0,15	-0,17
p-CH(CH ₃) ₂	-2,28	-4,41	88	0,03	60,08	-60,17	-0,10	-0,15	-0,15
p-C ₃ H ₇	-2,56	-4,59	88	0,04	55,72	-55,81	-0,09	-0,13	-0,02
p-C ₄ H ₉	-2,05	-4,60	96	0,01	61,99	-62,01	-0,01	-0,16	-0,14
p-C ₆ H ₅	-1,12	-5,20	104	0,00	71,15	-71,20	-0,05	-0,01	-0,15
p-CCl ₃	2,41	-4,08	120	-0,06	95,34	-95,32	0,02	0,46	-0,13
p-CF ₃	3,46	-4,76	96	-0,11	75,21	-75,14	0,06	0,54	0,09
p-C ₂ H ₃	-0,80	-5,21	78	-0,01	42,61	-42,67	-0,06	-0,02	0,16
p-CH ₂ Cl	0,61	-4,51	88	-0,04	59,34	-59,35	-0,01	0,12	-0,01
p-CH ₃	-3,40	-4,73	72	0,08	30,50	-30,65	0,14	-0,17	-0,18
p-CHO	4,49	-5,52	78	-0,19	43,96	-43,84	0,12	0,42	0,09
p-Cl	4,47	-4,23	80	-0,15	51,45	-51,36	0,09	0,23	-0,19
p-CN	9,00	-6,12	76	-0,40	38,67	-38,35	0,32	0,66	0,15
p-CO ₂ C ₂ H ₅	-2,88	-4,75	102	0,04	72,40	-72,49	-0,09	0,45	0,11
p-CO ₂ CH ₃	-1,80	-4,78	94	0,02	66,92	-66,99	-0,07	0,45	0,11
p-CO ₂ H	0,27	-4,81	86	-0,04	58,94	-58,96	-0,02	0,45	0,11
p-COCH ₃	2,00	-4,35	86	-0,08	57,64	-57,61	0,03	0,5	0,17
p-F	4,79	-5,59	72	-0,23	34,79	-34,64	0,15	0,06	-0,39
p-Ge(CH ₃) ₃	-2,51	-3,90	122	0,02	97,34	-97,40	-0,06	0,00	-0,03
p-GeCl ₃	7,99	-3,63	146	-0,11	110,85	-110,77	0,09	0,79	0,14
p-GeF ₃	7,59	-3,96	122	-0,14	100,85	-100,74	0,11	0,97	0,21
p-GeH ₃	-2,07	-3,78	98	0,02	79,48	-79,54	-0,06	0,01	-0,02
p-H	-2,22	-5,01	64	0,05	4,53	-4,65	-0,13	0,00	0,00
p-N(CH ₃) ₂	-2,16	-4,41	88	0,03	61,88	-61,96	-0,08	-0,83	0,00
p-NH ₂	-3,35	-4,96	72	0,08	32,43	-32,58	-0,15	-0,66	-0,74
p-NHCHO	7,98	-5,19	86	-0,27	55,68	-55,47	0,21	0,00	-0,28
p-NHCN	9,18	-4,28	84	-0,26	53,64	-53,43	0,21	0,06	-0,22
p-NHCOCH ₂ Cl	4,11	-5,01	110	-0,12	73,99	-73,91	0,07	-0,03	-0,3
p-NHCOCH ₃	1,26	-5,05	94	-0,06	65,70	-65,69	0,01	-0,15	-0,31
p-NHCSCH ₃	2,46	-4,36	102	-0,07	73,45	-73,47	0,03	0,12	-0,18
p-NHCSNH ₂	1,29	-4,47	102	-0,05	73,66	-73,65	0,01	0,15	-0,1
p-NO	10,52	-2,53	78	-0,19	45,65	-45,50	0,15	0,91	0,54
p-NO ₂	11,11	-3,31	86	-0,23	61,18	-60,99	0,19	0,78	0,02
p-OC ₂ H ₅	1,52	-4,56	88	-0,07	59,11	-59,10	0,01	-0,24	-0,5
p-OCH ₃	1,68	-4,56	80	-0,08	49,90	-49,88	0,02	-0,27	-0,56
p-OH	2,21	-5,10	72	-0,11	33,72	-33,68	0,04	-0,37	-0,7
p-SCH ₃	2,38	-3,82	88	-0,07	62,53	-62,50	0,03	0,00	-0,23
p-SCl	7,08	-3,63	96	-0,15	72,22	-72,11	0,16	0,48	0,06
p-SCOCH ₃	0,20	-3,78	102	-0,02	76,31	-76,32	-0,02	0,44	0,07
p-SF ₅	7,97	-3,45	124	-0,13	103,86	-103,77	0,10	0,68	0,12
p-SH	3,17	-3,87	80	-0,10	50,33	-50,28	0,05	0,15	-0,15
p-SO ₂ Cl	16,37	-3,41	112	-0,26	91,53	-91,29	0,23	1,11	-0,05
p-SO ₂ F	16,31	-3,68	104	-0,31	85,28	-85,01	0,27	0,91	0,19
p-SOCF ₃	6,91	-3,62	120	-0,12	89,27	-89,18	0,09	0,69	0,11
p-Si(CH ₃) ₃	-3,92	-4,30	104	0,06	76,29	-76,39	-0,10	-0,07	-0,08
p-SiCl(CH ₃) ₂	0,42	-4,27	112	-0,03	83,42	-83,43	-0,01	0,21	0,05
p-SiCl ₃	5,47	-4,25	128	-0,11	95,46	-95,38	0,07	0,56	0,12
p-SiF ₃	6,15	-4,62	104	-0,16	80,06	-79,95	0,11	0,69	0,22
p-SiH ₃	-0,53	-4,14	80	-0,01	47,10	-47,14	-0,04	0,1	0,04

C Beräkningsresultat för aromater från selektivitetsanalysen

Tabell 8: Resultat av X-analysis för selektivitetsanalys av aromater.

<i>Aromat</i>	Q	ΔE [eV]	<i>Elektroner,</i> n [e]	$\Delta\bar{\chi}$ [eV/e]	$\Delta V_{nn}/n$ [eV/e]	$\Delta\omega/n$ [eV/e]	$\Delta(V_{nn} + \omega)/n$ [eV/e]
1a	-3,75	-5,31	92	0,08	4,37	-4,50	0,14
1b	-3,74	-5,39	92	0,08	4,48	-4,62	-0,14
2a	-2,12	-5,29	50	0,06	6,00	-6,16	-0,17
2b	-1,92	-5,07	50	0,05	5,48	-5,63	-0,15
2c	-1,55	-5,12	50	0,03	5,33	-5,47	-0,13
3a	-1,74	-5,31	44	0,04	6,07	-6,23	-0,17
3b	-2,77	-5,01	44	0,10	6,18	-6,40	-0,22
3c	-2,80	-5,10	44	0,10	5,66	-5,88	-0,22
4a	-1,91	-5,28	44	0,05	6,32	-6,49	-0,17
4b	-1,98	-5,16	44	0,06	5,91	-6,08	-0,18
5a	-2,17	-5,35	36	0,09	6,50	-6,74	-0,24
5b	-1,41	-5,34	36	0,03	6,42	-6,60	-0,18
6a	-2,28	-5,37	62	0,06	5,31	-5,45	-0,14
6b	-3,34	-5,14	62	0,10	4,72	-4,90	-0,18
7a	-1,93	-5,38	62	0,04	5,35	-5,48	-0,13
7b	-2,27	-5,28	62	0,05	4,78	-4,92	-0,14
7c	-6,57	-6,08	62	0,27	5,67	-6,05	-0,37
8a	-2,79	-5,24	70	0,07	4,94	-5,08	-0,14
8b	-2,52	-5,16	70	0,06	5,08	-5,21	-0,13