

UNIVERSITAT DE VALÈNCIA

FACULTAT DE QUÍMICA

ASOCIACIONES MOLECULARES EN AZINAS Y MACROCICLOS.

APLICACION DEL POTENCIAL INTERMOLECULAR DE FRAGA



TESIS DOCTORAL presentada por:

Francisco Torrens Zaragoza

Burjassot (València), 1990

5820

947

UMI Number: U603127

All rights reserved

INFORMATION TO ALL USERS

The quality of this reproduction is dependent upon the quality of the copy submitted.

In the unlikely event that the author did not send a complete manuscript and there are missing pages, these will be noted. Also, if material had to be removed, a note will indicate the deletion.



UMI U603127

Published by ProQuest LLC 2014. Copyright in the Dissertation held by the Author.
Microform Edition © ProQuest LLC.

All rights reserved. This work is protected against
unauthorized copying under Title 17, United States Code.



ProQuest LLC
789 East Eisenhower Parkway
P.O. Box 1346
Ann Arbor, MI 48106-1346



OBRA DE CONSULTA
EXCLOSA DE PRÉSTEC
NO SE PRESTA

Ri. 18672942

R. 5820



Universitat de València

Departament de Química Física

Facultat de Ciències Químiques

Doctor Moliner, 50
46100 BURJASSOT (València)
ESPANYA (SPAIN)

Telèfons (6) 386 43 00 (Ext. 3389)
(6) 386 43 32
Correo Electrónico @EVALUN11

FAX (6) 386 43 22
TELEX 64298 EDUCI E

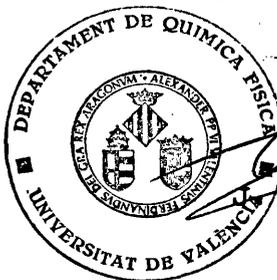
D. José Sánchez Marín, Doctor en Química y Profesor Titular del Departament de Química Física de la Facultat de Química de la Universitat de València.

C E R T I F I C A :

Que la Memoria presentada por D. Francisco Torrens Zaragoza bajo el Título: "Asociaciones Moleculares en Azinas y Macrociclos. Aplicación del Potencial Intermolecular de Fraga" corresponde con sus actividades de investigación bajo mi dirección para la obtención del Grado de Doctor en Ciencias Químicas.

Lo que hago constar a petición del interesado.

En Burjassot (València), a 6 de julio de 1990.



Sánchez
Sánchez Marín

AGRADECIMIENTOS

El tema en el marco del cual se desarrolla la presente memoria ha conseguido desarrollarse gracias al talento y al afanoso trabajo de muchas personas. Mi deuda hacia ellos es total.

De manera especial, estoy particularmente agradecido a los doctores Francisco Tomás Vert, Ignacio José Nebot Gil, José Sánchez Marín y Enrique Ortí Guillén por el estímulo y las enseñanzas que de ellos he recibido y, en particular, por su gran ayuda en la actualización de los sistemas de cálculo, lectura del manuscrito y preparación de la presente memoria.

Quiero expresar mi gratitud a todos los hombres y mujeres del Departament de Química Física por su ayuda y participación, a Rogelio Montañana Pérez, Analista de Sistemas, y a todo el personal del Servei d'Informàtica por su cuidado en la puesta a punto del logicial y en la realización de los cálculos del presente trabajo.

Agradezco una Beca a la Conselleria de Cultura, Educació i Ciència de la Generalitat Valenciana. Este trabajo ha sido financiado por el Proyecto PS88-0112 de la D.G.I.C.Y.T. Esta investigación ha sido realizada haciendo uso de recursos del Servei d'Informàtica de la Universitat de València.

INDICE

1. Introducción.	página	5
1.1. Un Modelo Simple para el Estudio de Interacciones Intermoleculares.		6
1.2. La Ftalocianina, la Porfina y las Azinas.		10
2. Método de Cálculo y Mejoras Introducidas.		20
2.1. Métodos Empíricos.		21
2.2. Potencial de Interacción de S. Fraga.		24
2.3. Modificaciones Introducidas en el Programa Base AMYR.		30
2.3.1. Término de Largo Alcance.		30
2.3.2. Término de Medio Alcance.		39
2.3.3. Término de Corto Alcance.		44
2.3.4. Grados de Libertad y Optimización de la Geometría Intermolecular.		51
2.3.5. Adaptación para la Realización de Cálculos de Elevada Ejecución.		56
2.3.6. Adaptación para el Cálculo Interactivo con Realización de Gráficos Moleculares en Tiempo Real.		58
2.3.7. Adaptación para Estudios Geométricos y Topológicos.		61
3. Estudio de los Dímeros de Azinas.		64
3.1. Introduucción.		65
3.2. Cálculos de Referencia.		70
3.3. Resultados.		72
3.4. Discusión.		80

4. Estudio del Dímero de Porfina y de Agregados de Ftalocianina.	página 115
4.1. Estudio del Dímero de Porfina.	116
4.1.1. Resultados.	116
4.1.2. Discusión.	120
4.2. Estudio del Dímero de Ftalocianina.	124
4.2.1. Resultados.	124
4.2.2. Discusión.	130
4.3. Estudio de Agregados de Ftalocianina.	140
4.3.1. Mecanismo de Crecimiento de Agregados de Ftalocianina.	141
4.3.2. Mecanismo de Unión de Agregados de Ftalocianina.	148
4.3.3. Mecanismo de Unión de Fragmentos de Ftalocianina Cristalina.	154
5. Conclusiones.	164
Referencias.	172

1. INTRODUCCION

1.1. UN MODELO SIMPLE PARA EL ESTUDIO DE INTERACCIONES INTERMOLECULARES

La Química Teórica permite explicar y predecir muchas propiedades de las moléculas aisladas y en fase gaseosa. Sin embargo, muchos sistemas de interés químico no se encuentran en fase gas, por lo que una segunda línea de aplicación de esta metodología al conocimiento de la Química Estructural ha sido objeto, más recientemente, de un notable desarrollo; a saber: el estudio de las interacciones intermoleculares (refs. 1-1 a 3).

Es bien sabido que las fuerzas intermoleculares son responsables de un gran número de fenómenos en la naturaleza (refs. 1-4 a 6). De ahí, el estudio de las fuerzas intermoleculares presenta un especial interés, tanto desde un punto de vista experimental como teórico. Las técnicas experimentales como la espectrometría de masas, espectroscopía IR, etc. permiten el estudio de agregados, lo que puede considerarse como un primer paso hacia el estudio de estructuras cada vez mayores (refs. 1-7 a 14).

Ahora bien, una severa limitación ha bloqueado históricamente la línea teórica: el cálculo teórico de las fuerzas que actúan entre las moléculas implica problemas relacionados en gran medida con la dimensión de los sistemas moleculares abordados. Sin embargo, a diferencia de las fuertes interacciones intramoleculares, las interacciones intermoleculares son fuerzas débiles que exhiben características de ausencia de saturación (no están limitadas por la valencia) y de bajas direccionabilidad y especificidad (refs. 1-15 a 23).

Dada la gran simplicidad de los modelos anteriores, es prometedor obtener una primera aproximación de las interacciones intermoleculares mediante la utilización de métodos de cálculo "empíricos" que dan la descripción más simple y prácticamente viable de los sistemas que contienen un gran número de partículas (ref. 1-23).

Dentro del conjunto de técnicas que nos son accesibles, en el Departament de Química Física de la Universitat de València existe cierta experiencia en la aplicación del programa base AMYR (ref. 1-24) (Asociaciones Moleculares Y Reacciones) desarrollado por el Dr. S. Fraga (Universidad de Alberta, Canadá) que, por presentar una menor limitación que otros procedimientos más rigurosos al tamaño de las moléculas, es especialmente adecuado para el cálculo de la energía y geometría de interacción entre moléculas de tamaño medio tales como aminoácidos, purinas y pirimidinas.

Sucesivas ampliaciones de la base de datos del programa permiten la inclusión de otras moléculas: 1) agua (ref. 1-25); 2) cationes metálicos, éteres, tioéteres y amidas (ref. 1-26); y 3) aminoácidos como iones dipolares (ref. 1-27).

Distintos programas de cálculo aplicados están basados en el programa base AMYR (ref. 1-24). Un programa de cálculo aplicado adecuado al estudio de líquidos y de problemas de solvatación ha permitido a Fraga et al. la simulación teórica de las propiedades termodinámicas del agua líquida (refs. 1-28 y 29), el estudio teórico de los equilibrios tautoméricos en disolución (ref. 1-30) y el análisis estructural de las distintas capas de solvatación de los aminoácidos en agua (ref. 1-31) y el papel de las fuerzas hidrófobas en los procesos de reconocimiento de los aminoácidos en disolución (refs. 1-32 y 33).

Otro programa de cálculo aplicado adecuado al estudio de la transmisión nerviosa ha permitido a Fraga et al. (ref. 1-34) el estudio de fenómenos bioquímicos tan complejos como la interacción de los anestésicos generales con los neurotransmisores, sus centros activos en la membrana postsináptica y los canales iónicos; o investigar, incluso, la inhibición producida por las neurotoxinas y anestésicos en el proceso de transporte iónico a través de dichos canales.

El mismo potencial de interacción utilizado en el programa de cálculo base AMYR (ref. 1-24) y en los programas de cálculo aplicados ha sido utilizado recientemente por Fraga et al. (ref. 1-35) en la elaboración del programa de cálculo aplicado POETA (Predicción y Optimización de Estructuras por Torsión de Aminoácidos) para el estudio conformacional de estructuras proteicas. Este programa tiene por objeto el diseño de polipéptidos mediante la sucesiva unión de aminoácidos naturales, seguida de optimización de la conformación resultante.

Con este programa, el equipo de Fraga (ref. 1-36) ha podido abordar la investigación inmunológica de los determinantes antígenicos (secuencias de aminoácidos a los que se dirigen los anticuerpos) de las proteínas. El programa interfase COUPLER (ref. 1-37) permite el enlace de los programas AMYR y POETA en estos estudios.

En este Departamento, el programa de cálculo base AMYR (ref. 1-24) ha permitido completar el estudio de algunos aspectos de la relación estructura-actividad (Structure Activity Relationship, S.A.R.) en la acción inhibidora de las β -carbolinas sobre la enzima monoaminooxidasa (MAO) (refs. 1-38 y 39). Sin embargo, la experiencia en la aplicación de este método a sistemas químicos distintos de aquellos para los que ha sido parametrizado (aminoácidos, purinas, pirimidinas,...) es muy escasa (refs. 1-40 y 41), por lo que se conoce poco sobre su aplicabilidad fuera de los casos citados o, lo que es lo mismo, sobre la generalidad de este modelo de interacción molecular.

Por lo tanto, el principal objetivo del presente trabajo es el avance en el conocimiento de las capacidades y limitaciones de los diferentes niveles de complejidad de esta metodología, así como intentar introducir eventuales mejoras con vistas a su futura aplicación en estudios de Química Estructural.

Señalemos, por último, que aunque hemos centrado nuestro esfuerzo en el programa base AMYR (ref. 1-24), la posibilidad de implantar las mejoras conseguidas en los distintos programas de cálculo aplicados aumenta notablemente el ámbito de aplicación práctica de los resultados del presente trabajo.

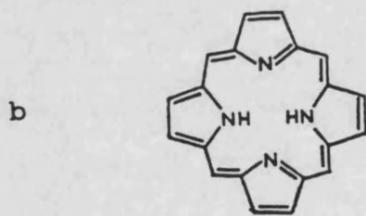
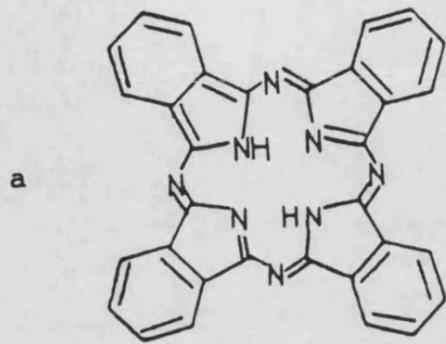


Figura 1-1. a) Fórmula estructural de la ftalocianina $C_{32}H_{18}N_8$; y
b) fórmula estructural de la porfina $C_{20}H_{14}N_4$.

1.2. LA FTALOCIANINA, LA PORFINA Y LAS AZINAS

La agregación es un fenómeno bien conocido de la química de la ftalocianina (Figura 1-1a) (refs. 1-42 a 51). Pueden ocurrir interacciones entre anillos adyacentes de ftalocianina tanto en disolventes orgánicos como en agua, a través de la interacción entre las respectivas nubes electrónicas π (ref. 1-52).

Las ftalocianinas se emplean desde hace muchos años como tintes. Estas moléculas pueden actuar como ligandos de un átomo metálico central dando lugar a las metaloftalocianinas. Se han preparado y estudiado un elevado número de metaloftalocianinas diferentes. Las principales propiedades de las metaloftalocianinas son (refs. 1-53 y 54):

1) Cristalizan y subliman fácilmente, dando materiales de una pureza excepcional en Química Orgánica.

2) Muestran estabilidades térmica y química excepcionales. En el aire las metaloftalocianinas no sufren una degradación apreciable hasta los 400-500°C y en vacío muchos de los complejos que forman no se degradan por debajo de los 900°C. Los ácidos fuertes (H_2SO_4 concentrado) o las bases fuertes no les afectan. Sólo pueden destruirse estas moléculas empleando agentes oxidantes muy fuertes (dicromato o sales céricas).

3) Muestran propiedades ópticas destacables. El sistema conjugado π , conteniendo 18 electrones en el anillo macrocíclico, produce bandas de absorción muy intensas a 400 nm y 700 nm con coeficientes de extinción del orden de $2 \cdot 10^5$ en disolución.



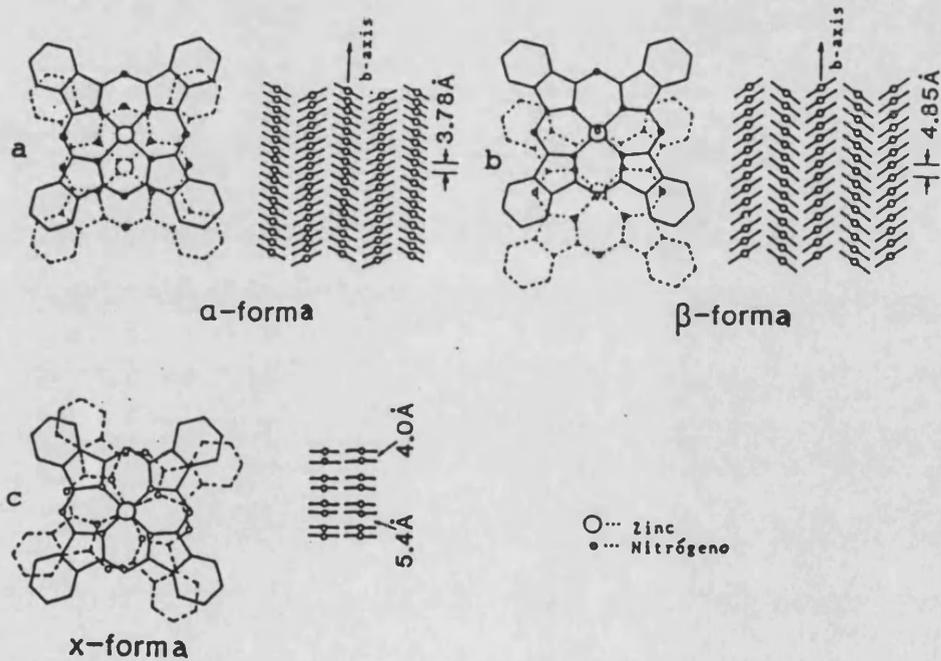


Figura 1-2. Representación esquemática de los tres apilamientos moleculares principales que se encuentran en las metaloftalocianinas: a) forma α ; b) forma β ; y c) forma x.

4) Proporcionan un sistema químico asombrosamente versátil. Todos los elementos de los grupos I_A hasta V_B pueden combinarse con el anillo de ftalocianina, de forma que se conocen más de 70 metaloftalocianinas diferentes. La naturaleza del ion metálico tiene una profunda influencia en las propiedades fisicoquímicas de las metaloftalocianinas. Por ejemplo, el comportamiento oxidoreductor del anillo macrocíclico o la naturaleza del estado excitado fotoquímico puede ser drásticamente alterado por el cambio del ion metálico en el complejo.

5) El rango de propiedades de las metaloftalocianinas puede extenderse considerablemente variando los sustituyentes del anillo. Un infinito número de variaciones es posible manteniendo la metaloftalocianina como motivo.

Las propiedades químico-físicas de las metaloftalocianinas (estructura, morfología, propiedades espectroscópicas, espectroscopía fotoelectrónica, propiedades de oxidación-reducción y espectroscopía ESR) han sido descritas con detalle en otro lugar (ref. 1-54).

En concreto, las estructuras de muchas metaloftalocianinas se han determinado a partir de medidas de difracción de rayos X. Se conocen tres formas polimórficas, designadas por las letras α , β y \times (Figura 1-2). Los monocristales de gran tamaño son, en muchos casos, de tipo β . Estos mismos cristales tienen forma de aguja cuya dirección coincide con el eje cristalográfico b. Las ftalocianinas de Mn, Be, Fe, Co, Ni, Cu e H_2 son isomorfas, diferenciando sólo por ligeras desviaciones del ángulo entre el eje b y la perpendicular al anillo de ftalocianina (ref. 1-54).

Las propiedades eléctricas de las metalofteralocianinas no expuestas a la luz han sido explicadas por la estructura de bandas calculada por métodos teóricos como el método de Hückel extendido (ref. 1-55) o el método del hamiltoniano efectivo de valencia (Valence Effective Hamiltonian, VEH) (ref. 1-56). La mayoría de las metalofteralocianinas cristalizan en retículos monoclinicos con dos moléculas por celda unidad. Como sería de esperar a partir de la estructura molecular, la medida de la interacción entre las moléculas constituyentes, estimada por la integral de intercambio, es mayor a lo largo del eje b que a lo largo de los otros dos ejes (ref. 1-54).

Las propiedades eléctricas intrínsecas de las metalofteralocianinas son muy raramente observadas. En muchos casos, las medidas son afectadas por los efectos del ambiente. Las propiedades semiconductoras de las metalofteralocianinas fueron pronto descubiertas (ref. 1-54).

En cuanto a las propiedades eléctricas extrínsecas, la conductividad de las metalofteralocianinas es muy sensible a la absorción de varios gases. Así, las metalofteralocianinas han adquirido recientemente especial importancia para su aplicación en dispositivos detectores de gases (ref. 1-57). Las propiedades eléctricas relevantes de estos semiconductores orgánicos dependen particularmente de las modificaciones cristalinas relacionadas con las formas polimórficas y existe un interés muy reciente en cómo estas propiedades vienen afectadas por los métodos de preparación del material y tratamiento térmico subsiguiente (ref. 1-58).

Pueden utilizarse muchos agentes dopantes para oxidar o reducir las metalofteralocianinas. Los potenciales de oxidación de muchas metalofteralocianinas caen entre +0.6 y +1.0 V. Así, para oxidar estas sustancias pueden emplearse la mayoría de los oxidantes usuales: oxígeno, halógenos, benzoquinona, derivados de la antraquinona, etc. (refs. 1-54 y 59).

La influencia de los halógenos sobre la conductividad de monocristales (ref. 1-60) o películas delgadas (ref. 1-61) de metalofteralocianinas es conocida desde hace mucho tiempo. El dopado de metalofteralocianinas con halógenos reduce la resistividad global en muchos órdenes de magnitud (ref. 1-54).

El dopado de monocristales de metalofteralocianina a 100-120°C en una atmósfera de I_2 ha sido seguido por espectroscopía ESR (ref. 1-62). El pico observado, con un valor de g de 2.0036 y una anchura de línea de 5.03 G, ha sido atribuido a las especies metalofteralocianina⁺, I_3^- . Las películas de metalofteralocianina pueden ser dopadas con vapor o disoluciones de I_2 . Las conductividades correspondientes son del orden de 0.06-4.2 $ohm^{-1}.cm^{-1}$ dependiendo del metal (refs. 1-63 y 64). Estudios de espectroscopía Raman han puesto de manifiesto que el yodo está en forma de I_3^- (ref. 1-63).

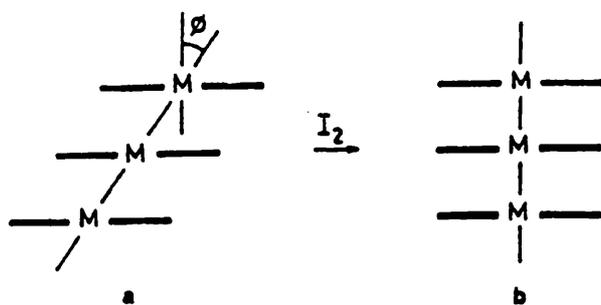


Figura 1-3. Estructura cristalina de las metalofthalocianinas y de la ftalocianina libre de metal: a) los cristales no dopados presentan una estructura de apilamientos "verticales" con deslizamiento "horizontal"; y b) los cristales dopados presentan apilamientos verticales no deslizados. El valor del ángulo ϕ depende de la estructura polimórfica de las ftalocianinas, valiendo ca. 26° para la forma α -cristalina y ca. 47° para la β -cristalina.

Se han preparado monocristales de (ftalocianina) $\text{NiI}_{1.0}$ (ref. 1-65). La estructura cristalina deducida de las medidas de rayos X (Figura 1-3b) es muy diferente de las estructuras en que se presentan habitualmente las metaloftalocianinas no dopadas (Figura 1-3a). Las moléculas de metaloftalocianina están apiladas en columnas paralelas al eje c , con una distancia Ni-Ni interplanar de 3.244 Å; los anillos de ftalocianina contiguos dentro de una pila están girados 39.5° en el plano.

Otras propiedades eléctricas de las metaloftalocianinas son (ref. 1-54): 1) sus propiedades fotoeléctricas; 2) el efecto fotovoltaico asociado con estos semiconductores moleculares; 3) sus propiedades para uniones eléctricas en la oscuridad (efecto de rectificación); 4) sus propiedades para uniones eléctricas bajo iluminación (células solares moleculares); y 5) el efecto del dopado sobre las células solares moleculares.

Se sabe, además, que ciertos compuestos de ftalocianina, las metaloftalocianinas, presentan propiedades semiconductoras (refs. 1-66 a 69). Cuando las metaloftalocianinas o la ftalocianina libre de metal son parcialmente oxidadas con un halógeno (típicamente I_2), se transforman en conductoras mientras adoptan, simultáneamente, un apilamiento cara-a-cara (véase la Figura 1-3b) (ref. 1-70). En estos compuestos, estequiométricos o no, los anillos macrocíclicos presentan estados de oxidación formales que indican números de oxidación no enteros (refs. 1-71 y 72).

Por todas estas razones, estos compuestos han sido objeto de especial atención por parte de los investigadores. Así, se dispone de una gran cantidad de datos experimentales sobre esta familia de compuestos. En particular, se sabe que sus propiedades eléctricas dependen de distintos factores (ref. 1-73):

1) La naturaleza del átomo metálico central y su papel en la conducción eléctrica del metalomacro ciclo dopado y no dopado.

2) La rotación de los anillos vecinos, produciendo una desviación del apilamiento eclipsado ideal.

3) La desviación de la dirección de apilamiento fuera del eje de simetría molecular.

4) La existencia de un ligando puente entre los anillos vecinos y su papel en las propiedades conductoras de los polímeros resultantes.

5) Cambios en la región central de la estructura macrocíclica tales como la sustitución de los átomos de nitrógeno =N- en las ftalocianinas por los átomos de carbono =CH- en las porfirinas o por los átomos de carbono con un grupo fenilo en las fenilporfirinas (ref. 1-74).

6) Cambios en la región periférica de la estructura macrocíclica tales como: a) la eliminación de los anillos bencénicos en las porfirinas; b) su sustitución por los anillos de iones piridinio en las piridinocianinas; y c) su sustitución por los anillos naftalénicos en las naftalocianinas (refs. 1-75 a 81).

Los estudios que hemos llevado a cabo sobre la ftalocianina se inscriben dentro del Proyecto de Investigación 683.2/89 de la Universitat de València (1989-90) (ref. 1-82) y del Proyecto de Investigación PS88-0112 de la D.G.I.C.Y.T. (1989-92).

La porfina (Figura 1-1b) y las porfirinas presentan también la propiedad de formar agregados moleculares, lo que determina muchas de sus propiedades físicas de interés biológico (ref. 1-83). El tamaño, y la particular forma de estas moléculas conduce a fuertes interacciones de van der Waals entre ellas. Se sabe que las porfirinas forman dímeros estables en disolventes polares (refs. 1-84 y 85). Se cree que estos dímeros desempeñan un papel dominante en el centro activo de la fotosíntesis de las plantas (ref. 1-86). Ejemplos de metaloporfirinas que forman agregados son las hemoproteínas (ref. 1-87), la clorofila (ref. 1-88), la protoclorofila (ref. 1-89) y la bacterioclorofila (ref. 1-90).

La enorme eficiencia de la reacción de transferencia electrónica de la etapa inicial de la fotosíntesis ha estimulado los esfuerzos para modelizar la fotosíntesis en sistemas artificiales de dímeros y trímeros de clorofilas enlazadas covalentemente y en dímeros de porfina, si bien con un éxito limitado. Para estos estudios, resultan de especial interés los dímeros estructuralmente bien definidos de porfina (ref. 1-91).

Los agregados que forman la ftalocianina, metaloftalocianinas, porfina, porfirinas, fenilporfirinas, piridinocianinas y naftalocianinas se revelan, en muchos casos, como complejos de tipo π (ref. 1-92). Ya que cada una de estas moléculas puede considerarse estructuralmente como resultado de la fusión de cuatro u ocho anillos (derivados bencénicos, pirrólicos, azínicos, azólicos...) y dado que estos anillos son unidades estructurales con electrones π deslocalizados capaces, independientemente, de formar dímeros por complejo π , se considera especialmente relevante para una mejor comprensión de los complejos entre sistemas policíclicos, tomar como modelo más simple los dímeros que forman el benceno y los azocompuestos cíclicos de un solo anillo.

En concreto, el interés biológico del estudio de los complejos de las azinas está relacionado con la importancia de los anillos aromáticos que contienen átomos de nitrógeno en muchos sistemas biológicos como las bases pirimidínicas de los ácidos nucleicos (citosina, timina y uracilo) y los alcaloides piridínicos (nicotina) (ref. 1-93).

Aunque el número de interacciones que cabe plantear entre el benceno y las azinas es muy grande, sólo un número limitado de ellas ha sido objeto de estudio medianamente riguroso a nivel teórico, de modo que pueda servir como referencia para comprobar los resultados obtenidos con métodos "empíricos" como el de Fraga.



Por otra parte, dada su menor complejidad electrónica y su alta simetría, estos complejos entre sistemas de un solo ciclo son óptimos para ensayar modificaciones del método de cálculo tales como la incorporación de la componente energética de dispersión. Además, se disponía de experiencia previa en la mejor forma de abordar este tipo de estudios gracias a los cálculos realizados anteriormente por nosotros en dímeros de benceno y de s-tetrazina (ref. 1-94).

Esquema del estudio abordado

La descripción del modelo de interacción intermolecular utilizado requiere una introducción a los métodos de cálculo que se incluye en el capítulo dos. También se incluye la descripción de las mejoras introducidas en el logicial y las adaptaciones específicas para finalidades concretas.

El capítulo tres muestra los resultados obtenidos con la aplicación del modelo a los dímeros de azinas, los resultados obtenidos en cálculos de referencia "ab initio" y la discusión de ambos tipos de resultados comparándolos con datos experimentales.

El capítulo cuatro muestra los resultados obtenidos al aplicar nuestro modelo de interacción al dímero de porfina y agregados de ftalocianina. Se propone un mecanismo de crecimiento de los agregados de ftalocianina y de la ftalocianina cristalina.

El último capítulo resume las principales conclusiones del presente trabajo.

2. METODO DE CALCULO Y MEJORAS INTRODUCIDAS

2.1. METODOS EMPIRICOS

Sean dos moléculas, A y B, con energías E^A y E^B que interaccionan débilmente. A esta asociación corresponderá una nueva energía E^{AB} . Si los dos subsistemas están suficientemente alejados para conservar su individualidad, la energía intermolecular se expresa convenientemente mediante la ecuación (ref. 2-1):

$$\Delta E = E^{AB} - E^A - E^B.$$

Esta energía de interacción ΔE puede obtenerse, a distancias cortas, por la Teoría de Perturbaciones (Rayleigh-Schrödinger) de segundo orden y puede partitionarse en tres contribuciones: electrostática (E^E), de inducción (E^I) y de dispersión (E^D) (ref. 2-2).

Las componentes individuales de esta energía no tienen carácter de observables. Sin embargo, este análisis permite una división cómoda de la energía de interacción en tres partes de significado físico simple (refs. 2-2 y 3):

1) La energía electrostática es la parte de ΔE que subsistiría si al aproximar los dos subsistemas no se perturbasen sus distribuciones de carga.

2) La energía de inducción representa la contribución energética que aparece cuando, partiendo de la etapa precedente, se tiene en cuenta el efecto de cada molécula (supesta sin perturbar) sobre la otra perturbada.

3) La energía de dispersión es la corrección que es preciso introducir cuando se tiene en cuenta la perturbación simultánea de las dos moléculas.

Sin embargo, cuando los subsistemas se encuentran a corta distancia, sus orbitales se recubren apreciablemente y el comportamiento de las interacciones queda modificado notablemente, de forma que éstas, atractivas a grandes distancias, pueden volverse repulsivas.

La energía de interacción puede obtenerse para cualquier distancia por la Teoría de Perturbación-Intercambio (Murrell, Shaw, Musher y Amos) (refs. 2-4 a 6) de segundo orden que mantiene el formalismo de Rayleigh-Schrödinger, si bien incluye, con papel relevante, un término adicional de muy corto alcance que es la repulsión por recubrimiento (E^R). Este análisis de la energía se muestra en la ecuación:

$$\Delta E = E^E + E^I + E^D + E^R.$$

Algunos métodos empíricos reproducen el potencial de interacción entre moléculas mediante el ajuste de un potencial efectivo de pares de átomos, desarrollado en serie de potencias inversas de las distancias interatómicas (ref. 2-7). Este tipo de potenciales, aunque aproximados, son de especial interés debido, entre otros, a los siguientes aspectos:

1) Son intrínsecamente anisótropos, de modo que no precisan de un término adicional que tenga en cuenta la orientación relativa de las moléculas interactuantes.

2) Son menos sensibles al tamaño de las moléculas que los potenciales entre núcleos y electrones (que conducen a resultados más exactos pero son muchísimo más complicados).

3) Se basan en la transferibilidad de las propiedades de los átomos al cambiar de molécula siempre que se mantenga el mismo entorno molecular inmediato.

4) Se basan en el principio de aditividad: las propiedades de una molécula resultan de la suma de propiedades de sus fragmentos y las propiedades del agregado molecular de la suma de propiedades de los monómeros. Esta aproximación hace especialmente adecuados estos métodos para la realización de cálculos en sistemas de muchos átomos. En tales casos, todo lo que precisa la Química Cuántica es una descripción de las fuerzas intermoleculares por medio de potenciales apropiados (ref. 2-8).

2.2. POTENCIAL DE INTERACCION DE S. FRAGA

El potencial empírico de Clementi et al. (ref. 2-9) para la solvatación de biomoléculas por el agua ha sido generalizado por Fraga (refs. 2-10 y 11) para la interacción entre dos moléculas cualesquiera con la única restricción de que los átomos H, Li, C, N, O, Na, S, K, y Ca pertenezcan a las 82 clases para las cuales existen coeficientes disponibles.

Este modelo permite estudiar la interacción entre las moléculas A y B, haciendo uso de un potencial efectivo de pares, desarrollado en potencias inversas de la distancia R, cuyos coeficientes han sido parametrizados en base a los potenciales de Clementi ajustados, a su vez, a resultados "ab initio" SCF.

Los términos de la energía total de interacción han sido elegidos, conocida la dependencia con la distancia (R) de algunas componentes energéticas, por la fórmula:

$$\Delta E = E(1/R) + E(1/R^4) + E(1/R^6) + E(1/R^{12}).$$

Es bien conocido que el término de repulsión, E^R , de muy corto alcance se ajusta mejor a un comportamiento exponencial, $\exp(-bR)$, que por un término en $1/R^{12}$.

Sin embargo, hemos mantenido la forma del potencial elegida por Fraga, dado que sus potenciales pares se ajustan a los potenciales de Clementi et al. (ref. 2-9) y estos autores proporcionan sus datos en forma de potenciales pares en $(1/R, 1/R^6, 1/R^{12})$. En este contexto, la adopción por Fraga de la expresión en $(1/R, 1/R^4, 1/R^6, 1/R^{12})$ sólo resulta en la ganancia de algo de flexibilidad de los potenciales en la zona más sensible de los mismos, es decir, a distancias de equilibrio.

La expresión utilizada para el potencial de pares que llamaremos Potencial Par de Fraga (PPF) es la siguiente:

$$\begin{aligned}
 E_{ij} = & 1389.4168 q_i q_j / R_{ij} \\
 & - 694.70838 (f_i \alpha_i q_j^2 + f_j \alpha_j q_i^2) / R_{ij}^4 \\
 & - 1516.0732 f_i \alpha_i f_j \alpha_j / [(f_i \alpha_i / n_i)^{1/2} \\
 & + (f_j \alpha_j / n_j)^{1/2}] R_{ij}^6 + 4.184 c_i c_j / R_{ij}^{12} \quad (2-1)
 \end{aligned}$$

donde la energía de interacción (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) entre cada par de átomos, i (de A) y j (de B), viene desarrollada en función de la distancia R_{ij} (medida en Å) entre i y j . Los símbolos de la ecuación (2-1) y el significado de los distintos términos se explican a continuación (refs. 2-7 y 10):

1) La contribución de largo alcance (en $1/R$) representa la interacción electrostática entre las distribuciones de carga permanentes de las dos moléculas, descritas por las cargas atómicas netas de Mulliken, q (medidas en electrones), de cada átomo (según su clase) en las moléculas aisladas (ref. 2-7).

2) La componente de medio alcance (en $1/R^4$) se comporta como la energía de inducción entre las distribuciones de carga permanentes de cada molécula y las distribuciones inducidas por ésta en el otro subsistema. Estas distribuciones no permanentes son estimadas a partir de las polarizabilidades dipolares atómicas α (en Å^3), calculadas para cada clase. Estas polarizabilidades vienen corregidas por un parámetro de escala optimizado (f) introducido para mejorar el ajuste de la energía de interacción total (ref. 2-7).

3) La expresión de la energía de corto alcance (en $1/R^6$), que no tiene un significado físico simple, tiene en cuenta una parte de la interacción entre las distribuciones de carga no permanentes de una y otra molécula. En concreto, la estimación de esta componente se lleva a cabo por una modificación de la fórmula de Slater-Kirkwood que utiliza las polarizabilidades atómicas corregidas por el factor f . El parámetro n es el número de electrones efectivo, definido por la expresión: $n = Z - q$, siendo Z el número atómico. El empleo de los parámetros de ajuste f hace que estos términos en $1/R^4$ y $1/R^6$ no puedan ser considerados como simples estimaciones de las energías de inducción y de dispersión (ref. 2-7).

4) Para el término de muy corto alcance, se utiliza una expresión en $1/R^{12}$ que representa la energía de repulsión por recubrimiento entre los orbitales de los dos subsistemas. Esta componente se evalúa a partir de los coeficientes de ajuste c_i (en $\text{kcal}^{\frac{1}{2}} \cdot \text{A}^6 \cdot \text{mol}^{-\frac{1}{2}}$) obtenidos por factorización de otros c_{ij} , definidos por la fórmula: $c_{ij} = c_i c_j$, y optimizados, a su vez, por ajuste de la energía total de interacción mediante un procedimiento de mínimos cuadrados (refs. 2-10 y 11).

La ordenación de los átomos del mismo entorno electrónico en clases aumenta la especificidad de los resultados al permitir considerar la singularidad de cada átomo en la molécula. Las clases están ligadas a los grupos funcionales pero se consideran clases distintas cuando estos grupos funcionales presentan en las proximidades átomos dadores o aceptores de electrones.

Dentro de los métodos de cálculo empíricos, los primeros potenciales de pares de átomos utilizados para el estudio de fuerzas intermoleculares presentaban problemas de transferibilidad dentro de unos límites de error aceptables. La causa de esta limitación consistía en que la asignación de parámetros se efectuaba únicamente según el número atómico (Z), sin tener en cuenta las particularidades de cada átomo en la molécula.

El modelo empírico original de Clementi (ref. 2-12) para la solvatación de biomoléculas (M) por el agua (W) representa la energía de interacción M-W por medio de un potencial efectivo de pares de átomos ajustado a resultados "ab initio" SCF en base mínima. Sin embargo, este ajuste intenta asegurar la transferibilidad de los coeficientes de interacción por medio de la definición de parámetros que consideran el entorno electrónico específico de cada átomo en la molécula.

Los citados autores (ref. 2-12) han realizado, con este fin, cálculos previos "ab initio" en base mínima sobre cada molécula, que permiten efectuar el análisis de población electrónica de Mulliken (ref. 2-13) y el análisis de la energía de los enlaces (Bond Energy Analysis, BEA) propuesto por Clementi (ref. 2-14). Estos análisis permiten obtener dos propiedades de cada átomo en la molécula relativas a su situación cuando está aislado: la carga atómica neta (Net CHarge, NCH) de Mulliken que representa la ganancia o pérdida en población electrónica; y la energía del estado de valencia orbital molecular (Molecular Orbital Valence State, MOVs) del análisis BEA que representa el incremento de energía para este mismo paso (ref. 2-15).

El análisis de los cálculos antes citados sobre biomoléculas que tienen grupos funcionales parecidos (aminoácidos, purinas, pirimidinas, etc.) conduce a la descripción, en moléculas distintas, de átomos con el mismo número atómico (Z), carga atómica neta (NCH) y energía MOVS. Esta coincidencia permite suponer que tales átomos presentan el mismo entorno electrónico, por lo que se etiquetan dentro de una misma clase, de cara a asignarles el mismo juego de parámetros de ajuste (ref. 2-12).

Así, gracias al concepto de clase, se trata de garantizar la transferibilidad de este modelo de potencial para el estudio de las fuerzas intermoleculares entre dos moléculas orgánicas, aunque no hayan sido estudiadas por cálculos "ab initio" previos, sin otra restricción que la de asignar clases a los átomos de los dos subsistemas (ref. 2-10).

2.3. MODIFICACIONES INTRODUCIDAS EN EL PROGRAMA BASE AMYR

2.3.1. TERMINO DE LARGO ALCANCE

Es bien conocido que el término de largo alcance (en $1/R$) utilizado en los potenciales empíricos es bastante sensible a los multipolos eléctricos de cada molécula (refs. 2-3 y 7). Las cargas atómicas netas asignadas a los átomos de acuerdo con la clasificación atómica de Fraga es algo arbitraria ya que éstas deben ser renormalizadas para reproducir la carga molecular total. Por todo ello, se ha construido un algoritmo que permite elaborar cargas atómicas netas iniciales y renormalizarlas para que sean capaces de reproducir la carga y los momentos multipolares de las moléculas cuando sean conocidos (refs. 2-16 y 17).

El algoritmo construido requiere el valor de la carga total molecular y de un valor de referencia del momento dipolar. Si éste es nulo, se requiere un valor de referencia para la traza del tensor momento cuadrupolar. Los valores de referencia pueden ser valores teóricos calculados o bien resultados experimentales. Además, nuestra versión del programa permite opcionalmente la lectura directa de cargas atómicas netas desde el fichero de datos.

El algoritmo de cálculo desarrollado cubre las siguientes etapas para cada una de las moléculas del dímero:

- 1) Asignación de cargas netas a los átomos a partir de la base de datos del programa o bien por lectura directa desde el fichero de datos.

2) Cálculo de la carga total, momento dipolar y momento cuadrupolar de la molécula a partir de la distribución puntual de cargas atómicas netas.

3) Renormalización de las cargas atómicas netas para reproducir la carga molecular total deseada.

4) Si la carga molecular total es nula y el momento dipolar molecular no es nulo, se requiere la renormalización de las cargas atómicas netas con el objeto de reproducir el momento dipolar molecular de referencia.

5) Si la carga total molecular y el momento dipolar molecular son ambos nulos y el momento cuadrupolar molecular no es nulo, se procede a la renormalización de las cargas atómicas para reproducir la traza del tensor momento cuadrupolar molecular de referencia.

Se ha estudiado la utilización de cargas atómicas netas "ab initio" para la construcción de momentos multipolares eléctricos. Se considera la renormalización de estas cargas para reproducir el primer momento multipolar experimental no nulo. Se ha implementado en el programa básico AMYR (refs. 2-10 y 11) un algoritmo de cálculo para la renormalización de las cargas atómicas netas y la interpolación de las polarizabilidades dipolares atómicas (ref. 2-18).

Tabla 2-1. Momentos dipolares calculados.

<u>molécula</u>	<u>STO-3G^a</u>	<u>6-31G^b</u>	<u>referencia^c</u>
tolueno	0.303	0.249	0.36
ácido sulfhídrico	-0.318	0.814 ^d	0.96
amoníaco	0.863	1.661	1.468
metanol	1.100	2.943	1.71
agua	0.997	2.157	1.846
piridina	1.419	3.023	2.15
pirimidina	1.509	3.093	2.334
piridazina	2.584	5.479	4.22

a) y b) Estimación teórica del momento dipolar.
c) Momento dipolar experimental (ref. 2-68).
d) Base 4-31G.

Tabla 2-2. Momentos cuadrupolares calculados.

<u>molécula</u>	<u>STO-3G^a</u>	<u>6-31G^b</u>	<u>6-31G*^c</u>	<u>6-31G**^d</u>
s-tetrazina	2.89	6.85	6.30	4.81
s-triazina	3.62	9.37	8.65	6.36
metano	3.84	9.45	10.00	7.20
pirazina	4.57	12.83	12.57	9.36
benceno	5.52	18.58	18.58	13.70

a) hasta d) Estimación teórica del momento cuadrupolar.
d) Momento cuadrupolar tomado como referencia.

Se ha llevado a cabo la simulación teórica del momento dipolar para las moléculas de tolueno, ácido sulfhídrico, amoníaco, metanol, agua, piridina, pirimidina y piridazina. El momento dipolar simulado viene dado por la ecuación:

$$\mu = \sum_i q_i r_i,$$

siendo q_i la carga atómica neta del átomo i y r_i el vector columna de coordenadas cartesianas del átomo i . Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 2-1 (ref. 2-18).

Se ha calculado el momento cuadrupolar molecular a partir de cargas atómicas netas "ab initio" SCF de las moléculas de s-tetrazina, s-triazina, metano, pirazina y benceno. La simulación teórica de la traza del momento cuadrupolar viene dada por la ecuación:

$$Q = \text{Tr} \sum_i q_i r_i r_i^\dagger.$$

Los resultados del cálculo se encuentran en la Tabla 2-2 (ref. 2-18).

La asociación entre dos moléculas neutras polares depende, principalmente, de los momentos dipolares de las moléculas. Una aproximación teórica al problema debe partir de la simulación teórica de buenos momentos dipolares (ref. 2-18).

De la observación atenta de los momentos dipolares contenidos en la Tabla 2-1 se puede deducir que:

- 1) Generalmente, las cargas atómicas netas 6-31G dan mejores momentos dipolares que las cargas STO-3G.
- 2) La regla anterior tiene algunas excepciones (molécula de tolueno).
- 3) Algunos cálculos están mal condicionados y no pueden ser mejorados por un factor de escala (molécula de ácido sulfhídrico) (ref. 2-18).

La interacción entre dos moléculas apolares viene determinada, fundamentalmente, por el tensor de momento cuadrupolar. El estudio teórico de estas asociaciones cuadrupolares debe comenzar por reproducir buenos momentos cuadrupolares moleculares (ref. 2-18).

De la observación detenida de los momentos cuadrupolares contenidos en la Tabla 2-2 se pueden deducir como características más importantes:

- 1) El cálculo teórico del tensor de momento cuadrupolar requiere bases mecanocuánticas bastante extendidas.
- 2) No hay garantía de la calidad de los momentos cuadrupolares 6-31G**.
- 3) Los momentos cuadrupolares teóricos no presentan una tendencia monótona creciente o decreciente cuando la base mecanocuántica aumenta (ref. 2-18).

Algunas conclusiones preliminares son: 1) Se recomienda la utilización de cargas netas "ab initio" renormalizadas en el potencial PPF para evitar los problemas de transferibilidad de los parámetros de interacción. 2) Se propone como mejor base mecanocuántica en cada caso aquella donde las cargas netas requieran menor renormalización. 3) La interpolación de polarizabilidades dipolares atómicas resulta un procedimiento apropiado para mantener la coherencia de los parámetros del potencial PPF cuando las cargas netas son modificadas.

Este algoritmo ha sido aplicado en esta tesis al estudio de los dímeros de azinas. El método se ha ensayado sobre moléculas polares como la piridina y pirimidina y sobre moléculas apolares como la s-triazina y pirazina (refs. 2-16 y 17).

El tipo estructural más importante para los homodímeros de las azinas (piridina, pirimidina, s-triazina, pirazina, etc.) es el del mínimo apilado cara-a-cara. Estas estructuras no son apilamientos cabeza-a-cabeza; por el contrario, una de las moléculas resulta siempre girada en el plano del anillo. Los ángulos de rotación, que se indican en la segunda columna de la Tabla 2-3, son los que cabría esperar a partir de consideraciones electrostáticas simples (orientación dipolo molecular - dipolo molecular en sistemas dipolares y disposición óptima monopolos atómicos - monopolos atómicos en moléculas apolares). Estas estructuras cara-a-cara, giradas resultan ser, en nuestros cálculos, los mínimos más estables; este resultado está de acuerdo con los datos experimentales disponibles (refs. 2-16 y 17).

Tabla 2-3. Energías de disociación y distancias para la estructura cara-a-cara más estable del dímero de algunas azinas.

molécula y ángulo ^a	mom. ^b	datos ^c	cargas no corregidas			cargas a escala		
			PPF ^d	STO-3G	6-31G	PPF ^d	STO-3G	6-31G
piridina 180	2.15	-E	13.3	18.8	18.5	5.2	20.2	18.8
		d	3.83	3.77	3.77	3.96	3.76	3.77
		μ_{SCF}	-	2.045	2.74	-	-	-
		μ_{NCH}	1.448	1.419	3.023	-	-	-
		s	1.485	1.515	0.711	-	-	-
pirimidina 180	2.334	-E	22.6	20.0	26.6	20.8	23.8	23.3
		d	3.58	3.62	3.54	3.62	3.58	3.60
		μ_{SCF}	-	2.158	2.93	-	-	-
		μ_{NCH}	3.299	1.509	3.093	-	-	-
		s	0.708	1.547	0.755	-	-	-
s-triazina 60	1.74	-E	24.8	24.2	37.1	20.9	23.9	21.9
		d	3.32	3.36	3.20	3.41	3.36	3.39
		Q_{20}^{NCH}	5.48	1.81	4.69	-	-	-
		s	0.317	0.963	0.371	-	-	-
pirazina 90	11.9	-E	21.9	17.6	24.4	23.0	26.2	23.1
		d	3.65	3.73	3.61	3.63	3.60	3.63
		Q_{22}^{NCH}	10.83	5.66	12.97	-	-	-
		s	1.099	2.102	0.917	-	-	-

a) Ángulo de rotación cara-a-cara en grados.

b) Primer momento eléctrico: Los dos datos superiores son momentos dipolares en debyes. Los dos números inferiores son momentos cuadrupolares en u.a.

c) Este encabezamiento de columna incluye -E en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; d en Å; μ_{SCF} y μ_{NCH} en debyes; Q_{20}^{NCH} y Q_{22}^{NCH} en u.a.; y s (adimensional).

d) potencial PPF más dispersión "amortiguado".

La Tabla 2-3 incluye las energías de asociación y distancias de equilibrio obtenidas con el potencial PPF+SKDAMP cuando se utilizan distintos conjuntos de cargas atómicas netas y sus correspondientes polarizabilidades dipolares atómicas interpoladas. Los tipos de cargas atómicas netas se indican en los encabezamientos de la Tabla 2-3 (refs. 2-16 y 17).

En la tercera columna de la Tabla 2-3 se muestra el primer momento eléctrico no nulo, tomado, para moléculas polares, como el momento dipolar molecular experimental en debyes. Los datos numéricos se han tomado de la referencia 2-19. Para las moléculas apolares, sólo se indica la mayor componente, calculada a nivel "ab initio", bien sea $Q_{20} = (1/2) \sum q (2z^2 - x^2 - y^2)$ o bien $Q_{22} = (1/2) 3 \sum q (x^2 - y^2)$ (refs. 2-16 y 17). Los valores se han tomado de la referencia 2-20.

Los datos agrupados en la cuarta columna de la Tabla 2-3 incluyen la energía de disociación, $-E$; la distancia plano-a-plano en el mínimo, d ; el momento dipolar "ab initio", μ_{SCF} ; y el momento dipolar estimado como $\sum q \vec{r}$, μ_{NCH} , donde \vec{r} es el vector de posición de las cargas netas (Net CHarges, NCH) q . Conviene resaltar que μ_{NCH} y μ_{SCF} son diferentes a causa del efecto de la nube electrónica incluido explícitamente en el segundo μ ; el factor de escala, s , se obtiene, para moléculas polares, como $s = \mu_{EXP} / \mu_{NCH}$; y para moléculas apolares bien como $s = Q_{20}^{MULDER} / Q_{20}^{NCH}$ o bien como $s = Q_{22}^{MULDER} / Q_{22}^{NCH}$, donde MULDER indica que los valores correspondientes han sido tomados del trabajo de Mulder et al. (ref. 2-20).

Las cargas llevadas a escala, empleadas en el cálculo de los resultados agrupados en las tres últimas columnas de la Tabla 2-3 se han estimado como el producto sq para cada molécula y tipo de carga. Los factores de escala calculados, s , son, en general, bastante diferentes de la unidad.

Se pueden hacer las siguientes consideraciones a partir de los resultados contenidos en la Tabla 2-3 (refs. 2-16 y 17):

1) Como era de esperar, ambos momentos dipolares STO-3G y 6-31G, μ_{SCF} , comparan con los valores de referencia mejor que los momentos dipolares μ_{NCH} . El uso del factor de escala, s , resulta la forma más simple de mejorar la estimación aproximada de los efectos electrostáticos a partir del potencial PPF con cargas estándar.

2) Con la única excepción de la s -triazina (cargas netas STO-3G), la corrección introducida por el factor s tiende a aumentar las energías de disociación (-E) obtenidas con cargas STO-3G no corregidas, mientras que disminuyen las energías de disociación obtenidas con cargas 6-31G no corregidas. Además, generalmente, la principal consecuencia de introducir el factor s es conseguir, en la medida de lo posible, energías y distancias independientes de la fuente de cargas netas.

En este sentido, la mejora de los resultados conseguida con las cargas netas llevadas a escala es significativa. Por lo tanto, para los homodímeros de pirimidina, s-triazina y pirazina, las diferencias de energía mayores cambian desde 6.6, 12.9 y 6.8 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ en los cálculos estándar hasta 3.0, 3.0 y 3.2 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivamente. De forma similar, las diferencias entre las distancias de equilibrio varían desde 0.08, 0.16 y 0.12 Å hasta 0.04, 0.05 y 0.03 Å para los mismos dímeros.

Desafortunadamente, los resultados para la piridina introducen una llamada de advertencia en relación con el uso de las cargas de Fraga llevadas a escala. Como se puede ver en la Tabla 2-3 tanto las energías como las distancias de equilibrio, difieren significativamente del resto de los valores después de llevar a escala las cargas netas (refs. 2-16 y 17).

Conviene puntualizar aquí que la asignación arbitraria de cargas netas en el procedimiento PPF estándar puede dar lugar a resultados inadecuados. En el caso del mínimo considerado para el dímero de piridina, la interacción electrostática es muy repulsiva, siendo el gran término de dispersión el que determina en mayor parte la estabilidad de la energía total de interacción. Por lo tanto, después de llevar a escala, la sobreestimada repulsión electrostática viene ya reforzada y la energía total disminuye. Conviene notar que este es el único caso donde un factor s mayor que la unidad no produce un aumento de energía.

Por otro lado, el análisis de población de Mulliken (ref. 2-13), establecido hace mucho tiempo, proporciona cargas netas que, después de llevadas a escala, originan, cuando se implementan en el procedimiento PPF, resultados más uniformes, incluso para la molécula de piridina (refs. 2-16 y 17).

De los resultados arriba discutidos, podemos concluir provisionalmente que el empleo de cargas netas de Mulliken (ref. 2-13) llevadas a escala y sus correspondientes polarizabilidades atómicas interpoladas es una herramienta útil para evitar problemas de transferibilidad de las cargas debidas al procedimiento PPF (refs. 2-16 y 17).

2.3.2. TERMINO DE MEDIO ALCANCE

Para el término de medio alcance (en $1/R^4$) se han llevado a cabo dos modificaciones del algoritmo: 1) cálculo de nuevas polarizabilidades dipolares atómicas; y 2) disminución del peso del término de medio alcance en la energía total de interacción mediante una fórmula de "amortiguamiento" ("damping").

El valor de las polarizabilidades dipolares atómicas está fuertemente ligado al valor de las cargas atómicas netas. En el método original de Fraga, las polarizabilidades dipolares atómicas son interpoladas frente a las cargas atómicas netas. En nuestra versión, después de que las cargas atómicas netas han sido renormalizadas para reproducir el primer momento multipolar no nulo, las polarizabilidades dipolares atómicas son nuevamente interpoladas de acuerdo con los nuevos valores de las cargas atómicas netas (refs. 2-10 y 11).

Vamos a adoptar la partición estándar de la energía:

$$\Delta E = \Delta E^{\text{SCF}}(R) + \Delta E^{\text{CORR}}(R),$$

donde $\Delta E^{\text{SCF}}(R)$ es la energía SCF calculada en el límite de Hartree-Fock y $\Delta E^{\text{CORR}}(R)$ es la energía de interacción que proviene de la correlación electrónica (ref. 2-21).

La aproximación básica es que $\Delta E^{\text{CORR}}(R)$ puede representarse por una serie de dispersión doblemente corregida de la forma

$$\Delta E^{\text{CORR}}(R) = -\left[\sum_n c_n R^{-n} g_n(\rho R) \right] f(\rho R),$$

$$n=6,8,10,12,14,$$

donde los C_n son los coeficientes de dispersión usuales, las funciones de damping universales g_n corrigen los distintos términos de la expansión de los efectos de carga debidos al recubrimiento; la función universal f corrige la expansión de los efectos de intercambio debidos al recubrimiento y de todos los efectos de orden mayor que han sido despreciados; y ρ es un parámetro de escala que tiene en cuenta la distinta distancia de interacción entre átomos de distinto número atómico Z (ref. 2-21).

La suposición de que las funciones de "amortiguamiento" son universalmente transferibles con ayuda de un único parámetro de escala es difícil, y quizá imposible, de justificar rigurosamente. La hipótesis anterior se basa en tres observaciones empíricas (ref. 2-21):

1) La ley de los estados correspondientes para las propiedades termofísicas de los gases reales monoatómicos es casi tan vieja como la física molecular. Un análisis moderno (ref. 2-22) de los datos termofísicos realizado sin hacer suposiciones sobre la forma del potencial de interacción parece confirmarlo. Además, un potencial para la autointeracción de estos gases determinado experimentalmente adopta una forma reducida [$\Delta E(R) = \epsilon U(R/R_m)$, donde ϵ y R_m son la profundidad del pozo y la posición del mínimo, respectivamente, y U es una función universal] con una exactitud mejor que el 1% (ref. 2-23).

2) Utilizando $\rho=1$ para el H_2 $^3\Sigma_u^+$ y $\rho=1.344$ para el He_2 , las funciones de "amortiguamiento" g_6 , g_8 y g_{10} calculadas para el H_2 por Kreek y Meath (ref. 2-24) pueden ser llevadas a escala para reproducir resultados en buen acuerdo con las funciones de "amortiguamiento" para el He_2 calculadas por Krauss et al. (ref. 2-25).

3) El modelo híbrido Hartree-Fock-SCF más Dispersión amortiguada (HFD) simplificado (ref. 2-26) ha proporcionado buenos resultados para interacciones en sistemas sin átomos alcalinos, y el modelo HFD más sofisticado (ref. 2-21) conduce a potenciales en buen acuerdo con los experimentales para una variedad de interacciones de gases raros y átomos alcalinos.

Para obtener formas específicas para las funciones de "amortiguamiento", volvamos a los resultados conocidos para el H_2 $^3\Sigma_u^+$. Las funciones adimensionales g_6 , g_8 y g_{10} han sido calculadas para este sistema (ref. 2-24) y pueden ser representadas por la siguiente forma funcional ($\rho=1$ por definición para este sistema):

$$g_n(R) = [1 - \exp(-2.1 R/n - 0.109 R^2/n^{\frac{1}{2}})]^n,$$

donde R viene dado en bohrs. Conviene notar que el término $g_n(R)$ superior se comporta como R^n para R pequeñas, y así $C_n g_n(R) R^{-n}$ se aproxima a una constante cuando R tiende a cero. Se supone que la forma funcional arriba indicada proporciona una aproximación adecuada para g_{12} y g_{14} para los que no existen cálculos precisos disponibles ni siquiera para este sistema tan simple (ref. 2-21).

Valores precisos (ref. 2-27) para ΔE^{SCF} y $\Delta E^{\text{SCF}}(R)$ para el estado ${}^3\Sigma_u^+$ del H_2 junto con el $g_n(R)$ indicado más arriba y coeficientes de dispersión adecuados (ref. 2-28) permiten determinar $f(R)$, que puede representarse por

$$f(R) = 1 - R^{1.68} \exp(-0.78 R),$$

con R en bohrs. Ya que las interacciones entre los átomos multieletrónicos incluirían contribuciones intraatómica y de acoplamiento inter-intraatómico en $\Delta E^{\text{CORR}}(R)$, el origen de la forma de $f(R)$ a partir del sistema H_2 , donde estos efectos son idénticamente cero, incluye implícitamente la suposición de que estos efectos en los demás sistemas o bien son despreciables o bien cancelan (ref. 2-21).

Así, Douketis et al. (ref. 2-21) resaltaron que los términos energéticos de corto y medio alcance dan lugar a una sobreestimación a cortas distancias y propusieron disminuir el peso de estos términos en la energía total de interacción mediante la fórmula de "amortiguamiento" (damping) doblemente corregida:

$$E^{\text{DAMP}}(R) = E(R) f(R) g(R,n). \quad (2-2)$$

El efecto de "amortiguamiento" se ha aplicado al término de medio alcance $(1/R^n)$, con R medido en bohrs y $n=4$) del potencial de Fraga (ecuación 2-1).

El algoritmo de "amortiguamiento" de Douketis et al. (ref. 2-21) ha sido aplicado en esta Tesis al estudio de los dímeros de azinas (refs. 2-16 y 17), la porfina (ref. 2-29) y la ftalocianina (refs. 2-30 a 35).

2.3.3. TERMINO DE CORTO ALCANCE

Debido a que el modelo de Hartree-Fock no incluye completamente los efectos de correlación entre los movimientos electrónicos de los dos subsistemas interaccionantes, dicho método no es adecuado para estudiar las interacciones del tipo multipolo inducido - multipolo inducido que se asocian tradicionalmente a la energía de dispersión (ref. 2-2).

Centrando la atención en el programa de caculo utilizado por nosotros y dado que el potencial de Fraga está ajustado a resultados "ab initio" SCF que no incluyen la energía de correlación, no es posible garantizar que este método reproduzca adecuadamente las energías de interacción experimentales ni siquiera en el caso de que los ajustes a los potenciales de Clementi fueran perfectos (ref. 2-10). Para incorporar, por ajuste empírico la componente energética de dispersión a la energía total de interacción se ha añadido un segundo término en $(1/R^6)$ al potencial.

La modificación del algoritmo permite la inclusión de esta componente energética de dispersión mediante dos opciones: 1) fórmula de Slater-Kirkwood; y 2) fórmula de Mulder. La fórmula de Slater-Kirkwood (ref. 2-36) utiliza un término de corto alcance igual al termino en $1/R^6$ original de Fraga (véase la ecuación 2-1), pero donde los factores f son ahora iguales a la unidad. La fórmula de Mulder (refs. 2-37 y 38) toma la forma:

$$E_{ij} = - 57.65056465 D_{ij} / R_{ij}^6 \quad (2-3)$$

y permite la utilización de los coeficientes de dispersión D_{ij} (en hartree.bohr⁶) tomados de la literatura. Hemos incluido en la base de datos del programa AMYR (refs. 2-10 y 11) un juego de coeficientes de dispersión propuesto por S. Fraga (ref. 2-39) como opción por defecto.

La fórmula de dispersión de Mulder ha sido empleada, entre otros, por Szczeńniak et al. (refs. 2-40 y 41) para corregir resultados "ab initio" SCF con la base triple de valencia polarizada 6-311G** en el estudio de los dímeros del agua, ácido fluorhídrico, amoníaco y aminas.

Nosotros hemos llevado a cabo la verificación de las dos fórmulas (Mulder y Slater-Kirkwood) para la inclusión de la componente energética de dispersión en el Potencial Par de Fraga (PPF). Indicaremos los resultados con dispersión como PPF+HM2 (segundo juego de coeficientes de Huiszoon y Mulder para la fórmula de Mulder) (ref. 2-38), PPF+SK (fórmula de Slater-Kirkwood) (ref. 2-36) y PPF+SKDAMP (PPF+SK con corrección de "amortiguamiento" en la componente energética de dispersión). Hemos utilizado como sistemas modelo los dímeros de las azinas (refs. 2-31 y 42) y hemos aplicado el potencial a interacciones en porfina (ref. 2-29) y ftalocianina (refs. 2-30 a 35).

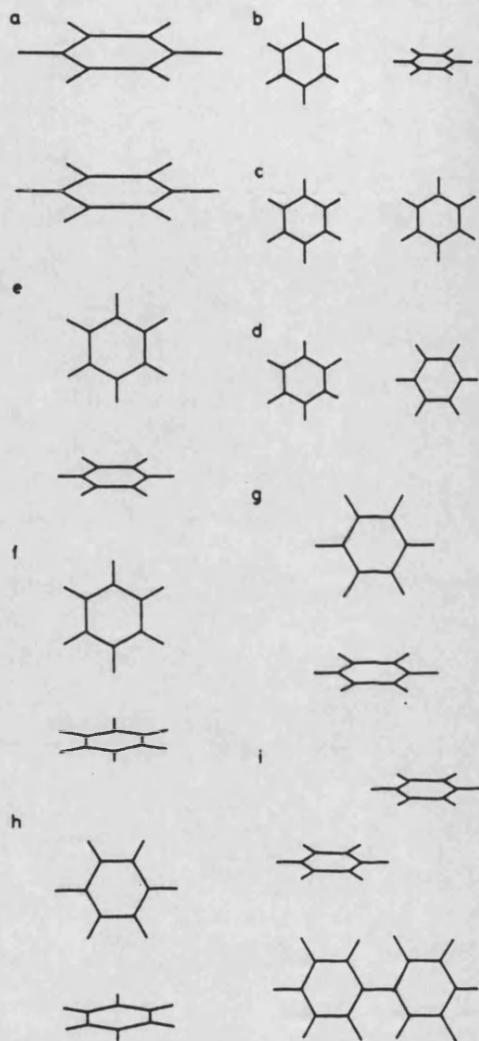


Figura 2-1. Estructura de los mínimos del dímero benceno-benceno. Las simetrías son D_{6h} (mínimo a); C_{2v} (mínimos b, d-h); D_{2h} (mínimo c); y C_{2h} (mínimo i). Se muestran dos vistas diferentes del mínimo i.

Calculando la componente energética de dispersión mediante la fórmula de Mulder, hemos probado distintos conjuntos de coeficientes D_{ij} tomados de la literatura que fueron obtenidos por ajuste de energías multipolares anisótropas "ab initio" o a partir de datos cristalográficos. En concreto, hemos empleado tres conjuntos de coeficientes derivados de resultados "ab initio": 1) los coeficientes generales (General Coefficients, GC) incluidos por S. Fraga (ref. 2-39) en el programa POETA; 2) un primer conjunto de coeficientes propuestos por Huiszoon y Mulder (ref. 2-37) (HM1) para el benceno y seis azinas empleado por Pawliszyn et al. (ref. 2-43); y 3) un segundo conjunto considerado por Huiszoon y Mulder (ref. 2-38) (HM2) como más conveniente.

El resto de los coeficientes fueron obtenidos a partir de datos cristalográficos por Williams y Govers (ref. 2-44) (WG), Momany et al. (ref. 2-45) (MCMS), Mirsky (ref. 2-46), Caillet y Claverie (ref. 2-47) (CC), Reynolds (ref. 2-48), Taddei et al. (ref. 2-49) (TCV) y Parsonage y Pemberton (ref. 2-50) (PP).

Un resumen de los resultados obtenidos para el dímero benceno-benceno se muestra en la Figura 2-1 y en la Tabla 2-4. Los dímeros pueden clasificarse de acuerdo con su estructura como apilados Cara-a-Cara (CC) como el mínimo (a); perpendiculares en Forma de Cruz (FC) como el mínimo (b); Coplanares (C) como los mínimos (c y d); perpendiculares en Forma de T (FT) como los mínimos (e hasta h); y de apilamiento Cara-a-Cara, Deslizados (CCD) como el mínimo (i) (ref. 2-42).

Tabla 2-4. Energía de interacción ($-E$, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) y distancias de equilibrio entre los centros de masa (d , Å) para el dímero benceno-benceno.

		distancia d							
		cálculos de referencia			cálculos con potencial par				
		sin ED	con ED		sin ED	con ED ^e			
mínimo	tipo ^a	SCF ^b	SCF+D ^c	otros	PPF ^d	GC	HM1	HM2	SK
a	CC	-	4.0	4.7 ^f	-	-	-	-	3.8
b	FC	-	7.0		-	7.7	7.6	7.7	7.5
c	C	-	7.0		-	8.3	8.0	8.0	7.6
d	C	-	7.0		-	8.2	8.0	8.0	7.7
e	FT	5.7	5.0		6.3	6.0	6.0	6.0	5.9
f	FT	5.7	5.0	4.9 ^f	6.3	6.0	6.0	6.0	5.9
g	FT	5.7	5.0		6.3	5.9	5.8	5.8	5.7
h	FT	5.7	5.0	4.9 ^f	6.3	5.9	5.8	5.8	5.7
i	CCD				6.3	5.6	5.5	5.4	4.8
ij				2.3 ^g	5.1	4.2	4.2	4.0	3.3

Tabla 2-4 (continuación)

mínimo	energía							
	cálculos de referencia			cálculos con potencial par				
	sin ED	con ED		sin ED	con ED ^e			
SCF ^b	SCF+D ^c	otros	PPF ^d	GC	HM1	HM2	SK	
a	-	8.4	1.4 ^f	-	-	-	-	3.3
b	-	4.2		-	1.1	1.4	1.4	2.3
c	-	3.8		-	0.1	0.2	0.2	0.9
d	-	3.8		-	0.1	0.3	0.3	1.0
e	0.4	14.6	10.3 ^f	3.2	6.7	7.1	7.4	9.8
f	0.4	14.6		3.2	6.7	7.1	7.4	9.8
g	0.4	14.6	9.8 ^f	2.9	6.7	7.2	7.6	10.3
h	0.4	14.6		2.9	6.7	7.2	7.6	10.3
i			14.5 ^g	3.0	7.6	8.1	8.9	14.2

- a) Símbolos empleados: CC (Cara-a-Cara); FC (Forma de Cruz); C (Coplanar); FT (Forma de T); y CCD (Cara-a-Cara, Deslizado).
- b) Cálculos STO-3G tomados de la referencia 2-43.
- c) Como en b) pero incluyendo la energía de dispersión.
- d) Potencial de Pares de Fraga.
- e) Véase el texto para el significado de los encabezamientos.
- f) Energías "ab initio" SCF corregidas para tener en cuenta el error de superposición del conjunto de base y la energía de dispersión. Valor estimado a partir de la Figura 3 de la referencia 2-51.
- g) Potencial átomo-átomo incorporando una interacción molecular cuadrupolar.
- h) Energías <0.1 kJ.mol⁻¹ (en la versión completa, ref. 2-42).
- i) Un guion indica potencial repulsivo sin mínimo. Los espacios vacíos indican que no hay datos disponibles en los cálculos de referencia.
- j) Las distancias en esta fila son desplazamientos horizontales a lo largo de la dirección de un enlace C-H.

Pawliszyn et al. (ref. 2-43) han referido, a nivel SCF STO-3G, cuatro mínimos (e hasta h) FT, muy débilmente enlazados, que también se encuentran en nuestro cálculo PPF. Sin embargo, nosotros encontramos un nuevo mínimo (i) CCD, que muestra una energía de interacción similar. Los cálculos a nivel SCF+D referidos por Pawliszyn et al. condujeron a estos autores a puntualizar que la estructura FT es la preferida energéticamente para el dímero benceno-benceno, aunque otras estructuras son también estables (ref. 2-42).

Los mínimos encontrados para el dímero mixto de s-tetrazina y benceno se muestran en la Figura 2-2 y sus energías de interacción y distancias intermoleculares se resumen en la Tabla 2-5 (ref. 2-42).

Pawliszyn et al. (ref. 2-43) estudiaron ocho conformaciones a nivel STO-3G y encontraron cinco mínimos (a hasta d y h) de energía similar (ca. 2 kJ.mol^{-1}). Nuestros cálculos sin energía de dispersión no encuentran mínimos que muestren la estructura apilada, pero predicen un número de estructuras etiquetadas como (i hasta n) en la Tabla 2.5 (ref. 2-42).

La inclusión de la energía de dispersión en los resultados SCF aumenta grandemente la energía de los complejos y predice claramente los mínimos apilados CC como las conformaciones preferidas. Sin embargo, la inclusión del término de dispersión en el potencial PPF refuerza la idea de que otras estructuras, i.e., FT (h, i) FC (l, m) y C (n) podrían representar las estructuras más estables para el dímero benceno - s-tetrazina (ref. 2-42).

Además, la opción de SK que describe los mínimos CC (a, b) en mejor acuerdo con los resultados de referencia, predice la estructura FC (mínimo 1) como estable con 30 kJ.mol^{-1} y permite encontrar un nuevo mínimo CCD asimétrico que aparece como la conformación más estable. Desafortunadamente, Pawliszyn et al. (ref. 2-43) no han explorado la superficie intermolecular completa. Por tanto, nuestros resultados indican que sería deseable un estudio más completo a nivel "ab initio" (ref. 2-42).

Para el dímero benceno-benceno, nuestros cálculos con un término de dispersión, especialmente utilizando la opción de SK, comparan bien con los cálculos de referencia de Karlstrom et al. (ref. 2-51) y Schauer et al. (ref. 2-52) (véase la Tabla 2-3). Conviene puntualizar que los valores de Karlstrom et al. incluyen procedimientos de corrección para eliminar el llamado error de superposición del conjunto de base (Basis Set Superposition Error, BSSE) (ref. 2-53) mientras que los resultados de Pawliszyn et al. (ref. 2-43) que se muestran en la columna SCF+D de la Tabla 2-3, vienen afectados muy probablemente del efecto del BSSE hasta un grado significativo debido al conjunto de base empleado en tales cálculos (ref. 2-53), viz. la base mínima STO-3G (ref. 2-42).



Por tanto, y a pesar de su simplicidad, el potencial PPF corregido con un término de dispersión parece ser una herramienta prometedora para tratar interacciones entre anillos aromáticos. En particular, la opción SK muestra un éxito notable en el tratamiento del dímero benceno-benceno. Conviene notar, sin embargo, que este éxito en las energías viene acompañado de una predicción de las distancias intermoleculares que tienden a ser más grandes que aquellas de los trabajos de referencia para los mínimos no apilados, mientras que ocurre lo contrario para los mínimos apilados (ver la Tabla 2-3). Este hecho parece relacionado con la cruda aproximación (i.e. el término en $1/R^{12}$) para el potencial repulsivo que emplea la fórmula de Fraga (ec. 2-1) (ref. 2-42).

Con esta misma metodología se han realizado también cálculos de interacción benceno - s-tetrazina y s-tetrazina - s-tetrazina. Nuestros resultados para estos dímeros estudiados son suficientemente válidos para animarnos a continuar explorando otras asociaciones moleculares entre sistemas de tamaño medio (digamos hasta 10 átomos del segundo período) con el método del potencial de pares. Finalmente, este estudio muestra la necesidad de incluir un término energético de dispersión en el potencial PPF para encontrar mínimos apilados con el anillo aromático de benceno (ref. 2-42).

El algoritmo que permite el cálculo de funciones de "amortiguamiento" para evitar la sobreestimación del término de medio alcance ha sido modificado para permitir también su aplicación a las dos contribuciones energéticas de corto alcance (término en $1/R^6$ del potencial original de Fraga y término en $1/R^6$ de dispersión). Este método ha sido empleado con éxito por Szczyński et al. (refs. 2-40 y 41) para mejorar el término energético de dispersión obtenido por la fórmula de Mulder. En particular, en los trabajos de dicho autor, esta energía de dispersión "amortiguada" fue usada para corregir resultados "ab initio" SCF con base triple de valencia polarizada como se indicó más arriba.

Para llevar a cabo la verificación de la fórmula de "amortiguamiento" y su efecto sobre el término energético de dispersión se llevó a cabo un estudio de los dímeros de azinas y benceno (ref. 2-31 y 32). En el estudio de los dímeros de porfina (ref. 2-29) y ftalocianina (refs. 2-30 a 35) se ha llevado a cabo el "amortiguamiento" de todas las componentes energéticas de corto y medio alcance en todos los cálculos.

2.3.4. GRADOS DE LIBERTAD Y OPTIMIZACION DE LA GEOMETRIA INTERMOLECULAR

El programa de cálculo base para la simulación teórica de Asociaciones Moleculares Y Reacciones químicas (AMYR) (refs. 2-10 y 11) permite determinar las conformaciones estables que resultan de la asociación entre dos moléculas. Estas conformaciones se obtienen por minimización de la energía total de interacción intermolecular calculada por el potencial de Fraga (ref. 2-11).

Los dos subsistemas, A y B, se consideran rígidos a lo largo del proceso de optimización. El centro de masas de la molécula A se encuentra siempre en el origen de coordenadas y la orientación de esta molécula se mantiene fija en el espacio (ref. 2-10). La posición de la molécula B se expresa, en cada nueva etapa del proceso de optimización, por medio de un vector de seis componentes $R = (X, Y, Z, ALPHA, BETA, GAMMA)$. Las tres primeras indican translaciones a lo largo de los ejes cartesianos. Las tres últimas indican giros ordenados sucesivamente alrededor de los ejes X, Y y Z.

Originalmente, el programa de cálculo base AMYR permitía la realización del cálculo analítico de gradientes y la optimización de geometría intermolecular por el método de máxima pendiente (steepest-descent).

El programa que hemos modificado permite la optimización de geometría tanto por métodos que no requieren gradientes (SIMPLEX) (ref. 2-54) como por tres métodos de gradiente: máxima pendiente, Davidon (ref. 2-55) y Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) (refs. 2-56 y 57). El método de Davidon es un método de variable métrica de rango 1 que da convergencia más rápida en las proximidades del mínimo (ref. 2-55). El método BFGS es un método de variable métrica de rango 2 que tiene convergencia todavía más rápida (véase más abajo) (ref. 2-57)

La energía y el vector gradiente \vec{g} pueden expandirse en series de Taylor. Los puntos extremos, tales como aquellos que caracterizan los mínimos, puntos de silla o máximos, se caracterizan por el hecho de que el vector gradiente vale cero. Suponiendo que el vector gradiente \vec{g}^{k+1} es aproximadamente cero para una iteración elevada (k+1) y truncando el desarrollo en serie del gradiente después del segundo término, se obtiene la familiar ecuación de Newton para la dirección de búsqueda, \vec{s}^k

$$\vec{s}^k = -H^{-1} \vec{g}^k,$$

siendo H la matriz hessiana. Para un H exacto, \vec{s}^k representa el paso "de Newton" verdadero hacia el extremo. Una secuencia de pasos determina el método de Newton (ref. 2-57).

Ya que el cálculo de H bien sea analíticamente o bien numéricamente es un proceso mucho más lento que el proceso de obtención de la energía y los gradientes, existen métodos alternativos para aproximar el valor de H . Los más comunes son los métodos de quasi-Newton. Muchos de ellos estiman directamente la inversa de la matriz hessiana $G = H^{-1}$ (ref. 2-57).

Se definen los métodos de rango 1 como aquellos donde en cada iteración, la corrección de G es llevada a cabo mediante un término monomial:

$$G^{k+1} = G^k + a \vec{u} \vec{u}^t,$$

siendo \vec{u} un vector columna. El método de Davidon (ref. 2-55) y el método de Murtagh-Sargent (ref. 2-58) (MS) son ejemplos de métodos de rango 1.

Se definen los métodos de rango 2 como aquellos donde la corrección de G es binomial:

$$G^{k+1} = G^k + a \vec{u} \vec{u}^t + b \vec{v} \vec{v}^t$$

El método de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (refs. 2-56 y 57) (BFGS) es un ejemplo de método de rango 2.

La fórmula de rango 1 tiene dos desventajas principales: 1) La definición de G^k como positiva puede perderse a lo largo del proceso de actualización. 2) El coeficiente a suele determinarse (MS) a partir de un cociente cuyo denominador puede tender a cero de forma tan rápida que produzca una inexactitud numérica (ref. 2-57).

Por el contrario, la fórmula de rango 2 BFGS asegura que la matriz ϵ^k se mantiene definida positiva en todas las actualizaciones. Una definición positiva de la matriz ϵ^k es deseable porque siempre genera una dirección de búsqueda \vec{s}^k que está en la dirección de decrecimiento de la energía. Incluso, la fórmula BFGS puede ser más ventajosa que la matriz hessiana exacta H en regiones donde la matriz hessiana exacta tiene valores propios negativos. En tal caso, la dirección de búsqueda podría tener pasos con aumento de energía (ref. 2-57).

Head et al. (ref. 2-57) han llevado a cabo un estudio comparativo de los métodos de rango 1 (MS) y rango 2 (BFGS). Para moléculas no muy pequeñas, ambos métodos reducen los gradientes por debajo de 10^{-2} u.a. Sin embargo, los ángulos dihedros, que usualmente están ligados a modos de torsión suave o a modos de tipo cierre de paraguas son mucho mejor tratados por el método BFGS. El método MS da lugar a un comportamiento oscilatorio de la norma del gradiente a lo largo de los ciclos. Por el contrario, el método BFGS casi siempre reduce la norma del gradiente de forma monótona, lo que ocurre raramente para el método MS.

Thiel (ref. 2-59) ha comprobado el método BFGS con programas MNDO estándar tales como MOPAC, obteniendo una reducción en el tiempo de optimización por un factor mayor de 2.

En el presente trabajo se ha empleado el método BFGS (con gradientes analíticos) y se ha dado por terminada la optimización de geometría cuando las componentes del gradiente son menores a $0.01 \text{ kJ.mol}^{-1}.\text{\AA}^{-1}$ y 0.01 kJ.mol^{-1} para los gradientes de distancias y rotacionales, respectivamente (refs. 2-16, 17, 29, 31 a 35, 42 y 60 a 63).

2.3.5. ADAPTACION PARA LA REALIZACION DE CALCULOS DE ELEVADA EJECUCION

A causa de que el número de interacciones a calcular es formalmente proporcional al cuadrado del número de átomos total de ambas moléculas, existe un gran interés en incorporar la vectorización al programa de cálculo base AMYR (refs. 2-10 y 11). Sin embargo, existen dos obstáculos que dificultan la vectorización: 1) los algoritmos que calculan la energía y el gradiente contienen algunas ramas condicionales que no es fácil eliminar pues están ligadas a la elección del juego de parámetros adecuados a cada átomo en función de las clases interactuantes. Dichas ramificaciones condicionales inhiben la vectorización. 2) Al crecer el tamaño molecular, se deben utilizar grandes matrices temporales para direccionar la información de las interacciones átomo-átomo (ref. 2-32).

La dificultad debida a la presencia de ramificaciones condicionales se ha resuelto limitando las sentencias condicionales al menor número de bucles posible. En particular, el cálculo numérico exhaustivo está agrupado en bucles libres de sentencias condicionales de tal forma que sean vectorizables. El cálculo más costoso se divide en dos bucles de instrucciones llamados el cálculo "inicial" y el cálculo "pesado". El cálculo "inicial" está libre de ramas condicionales y contiene subíndices no inductivos cuya vectorización es soportada por el compilador VS FORTRAN Versión 2 (ref. 2-32).

El cálculo "pesado" incluye algunas ramificaciones condicionales, libres de subíndices no inductivos, de forma que el bucle vectoriza. Todas las ramas condicionales han sido construidas de forma que sean usualmente ciertas, de cara a acelerar la ejecución vectorial. El punto de corte entre el cálculo "inicial" y el cálculo "pesado" viene impuesto por el optimizador de bucles del compilador y ha sido fijado para evitar que sea dependiente de la máquina (ref. 2-32).

El manejo de la información para cada interacción átomo-átomo puede entenderse mejor mediante el ejemplo siguiente: dos moléculas conteniendo 1000 átomos se desdoblan en 10 grupos atómicos de 100 átomos que permiten el direccionamiento de conjuntos de matrices 100×100 para cada una de las 10×10 interacciones grupo-grupo. Conviene notar que las moléculas más pequeñas necesitan menos de 10 grupos y que el último grupo puede no estar completo y contener menos de 100 átomos. Cabe señalar que el tamaño del grupo atómico ha sido parametrizado a 128 átomos que es el tamaño de sección de la unidad vectorial modelo E del ordenador IBM 3090-150 E. Dicho valor fue adoptado tras comprobar que efectivamente da las mejores prestaciones, produciéndose una caída abrupta en la ganancia de prestaciones (performance gain) al pasar a un tamaño de grupo atómico de 129 (ref. 2-32).

2.3.6. ADAPTACION PARA EL CALCULO INTERACTIVO CON REALIZACION DE GRAFICOS MOLECULARES EN TIEMPO REAL

Se ha implementado una versión del programa de cálculo base AMYR que permite la realización interactiva de gráficos moleculares en tiempo real. Para ello, se ha escrito la librería de subrutinas gráficas GRAPHLIB (refs. 2-30 y 60) que permite la realización de gráficos moleculares. Las rutinas gráficas han sido implementadas en el programa AMYR para el estudio de asociaciones moleculares, así como en el programa gráfico auxiliar MOLREP (REPresentación MOLeclar) que permite la realización de gráficos moleculares sin necesidad de repetir el cálculo de interacción molecular (refs. 2-30 y 60).

La librería gráfica GRAPHLIB ha sido escrita independientemente del programa AMYR de forma que puede ser fácilmente implementada en otros programas de cálculo con sólo realizar pequeñas modificaciones en la subrutina interfase WORKION (ref. 2-30). Las rutinas gráficas han sido escritas en lenguaje de alto nivel FORTRAN y realizan un uso mínimo del sistema gráfico Graphical Kernel System (GKS) (ref. 2-64) de forma que tan sólo hace falta modificar las funciones PLOT (dibujo de puntos) y DRAW (dibujo de líneas) para usar esta librería con un sistema gráfico distinto (ref. 2-30).

Los objetos en el espacio bidimensional pueden moverse en el plano con respecto a los ejes del sistema de coordenadas "absoluto". En relación con el observador de la pantalla, se supone que el ojo está sobre el punto (DX, DY) del sistema "absoluto" y que el dibujo está girado en el plano un ángulo ALPHA (en grados) (refs. 2-30, 60 y 65).

La visión de un objeto en el espacio tridimensional necesita de un observador, obviamente (el ojo), situado en la posición (EX, EY, EZ) relativa a los ejes absolutos y mirando hacia una cierta dirección. Esta dirección se puede fijar exactamente introduciendo otro punto de la línea de visión llamado (DX, DY, DZ) . Podemos realizar una proyección para colocar el objeto en una orientación estándar sobre el plano de visión. Una de las formas más comunes de conseguirlo es "manteniendo la vertical", esto es, consiguiendo que una línea que fuera vertical (paralela al eje Y) en su posición "actual" permanezca vertical tras la transformación a su posición "observada" (refs. 2-30, 60 y 65).

En la representación tridimensional del gráfico molecular hemos implementado un algoritmo de proyección por perspectiva cónica. El único valor necesario para la transformación de perspectiva que todavía no hemos definido, es la distancia desde el plano de perspectiva al ojo. Si suponemos una situación práctica, en la cual el observador se sitúa de cara a la pantalla y el plano de perspectiva coincide con el plano de la pantalla, podemos usar una regla empírica, de acuerdo con la cual el observador se coloca a una distancia aproximadamente igual a tres veces la altura de la pantalla (refs. 2-30, 60 y 65).

2.3.7. ADAPTACION PARA ESTUDIOS GEOMETRICOS Y TOPOLOGICOS

Las imágenes generadas por ordenador se han convertido en un símbolo de nuestros tiempos. Sin embargo, ¿cuán grande se debe imaginar una molécula? Diversas magnitudes relacionadas con el tamaño molecular han mostrado su utilidad en diferentes campos: 1) el radio molecular se encuentra en ecuaciones para la energía de solvatación, para los efectos del disolvente sobre el espectro electrónico y para los efectos de la presión sobre la conformación; 2) la sección transversal molecular se ha utilizado en el análisis de olores, se requiere en la asignación de datos de adsorción y es útil en el nuevo campo de las dimensiones fractales; y 3) el área de la superficie molecular tiene que ver con la solvatación, el reparto de solutos entre disolventes, la hidrofobicidad, el reconocimiento molecular y, obviamente, es lo que se inspecciona en los gráficos moleculares (ref. 2-66).

Hemos implementado una versión del programa de cálculo base AMYR que permite la simulación teórica de la forma molecular mediante el cálculo de descriptores geométricos e índices topológicos de los sistemas estudiados. Igualmente, hemos elaborado otro programa de cálculo llamado TOPO que tiene implementadas las nuevas rutinas y permite la realización de los estudios geométricos y topológicos sin necesidad de repetir el cálculo de interacciones intermoleculares (refs. 2-60 y 61).

Los cálculos de volumen molecular, superficie molecular e índices topológicos se realizan utilizando el algoritmo de Meyer (ref. 2-67). El modelo conceptual subyacente representa los átomos como esferas, con radios iguales al radio de van der Waals, para el cálculo del volumen y la superficie moleculares (ref. 2-60 y 61).

Por motivos de medida, la molécula se trata como un sólido en el espacio. De acuerdo con las tendencias actuales, el sólido se define por esferas trazadas sobre los núcleos atómicos. Este se desarrolla computacionalmente en el interior de un cuboide graduado y los descriptores geométricos (volumen y área) se evalúan contando los puntos dentro del sólido o próximos a las superficies escogidas (ref. 2-67). Se ha elegido un valor de 0.1 Å para el tamaño por defecto de la rejilla (refs. 2-60 a 63).

Así y todo, la importancia del disolvente en muchos procesos de interés químico y biológico hace razonable suponer que las propiedades termodinámicas de los sistemas en disolución acuosa están fuertemente ligadas a la superficie de contacto entre las moléculas de soluto y las moléculas de agua. Se propone así un nuevo descriptor geométrico molecular que es la superficie accesible al disolvente.

La superficie accesible es la que se obtiene al permitir que una esfera de prueba ruede sobre la superficie molecular. La esfera de prueba representa una molécula de disolvente. Alternativamente, se calcula la superficie accesible considerando ahora todos los átomos como esferas mayores, con radios iguales al radio de van der Waals más el radio efectivo de una molécula de agua (ref. 2-62).

El modelo permite también la elaboración de índices topológicos como la globularidad molecular (ref. 2-67):

$$G = (\text{superficie equivalente}) / (\text{superficie molecular})$$

donde la superficie equivalente es la superficie que tendría una hipotética esfera cuyo volumen fuera igual al volumen molecular. Otro índice topológico que permite calcular el modelo es la congestión molecular:

$$G' = (\text{superficie molecular}) / (\text{volumen molecular}).$$

El programa permite también el análisis particional de las propiedades geométricas y topológicas calculadas asignando un valor a cada átomo del sistema molecular (ref. 2-61).

3. ESTUDIO DE LOS DIMEROS DE AZINAS

3.1. INTRODUCCION

Un potencial de pares átomo-átomo debido a Fraga y modificado por nosotros para tener en cuenta los efectos de la energía de dispersión ha sido usado en un estudio exhaustivo de los dímeros de algunas azinas (s-triazina, pirazina, piridina, pirimidina y piridazina).

Todas las estructuras que representan mínimos con el potencial de pares han sido también optimizadas por medio de un potencial híbrido "ab initio" SCF (STO-3G) + dispersión átomo-átomo (fórmula de dispersión de Mulder). También se ha llevado a cabo un cálculo de counterpoise (CP) puntual en cada mínimo. Los resultados se discuten teniendo en cuenta los datos estructurales disponibles (principalmente de cristales y espectrometría de masas) (ref. 3-1).

Se enfatiza la necesidad de considerar los efectos de la componente energética de dispersión para describir adecuadamente las siguientes conformaciones: 1) estructuras no electrostáticamente dirigidas (e.g., aquellas que muestran una colocación paralela de los momentos dipolares individuales); y 2) estructuras de apilamiento (deslizado o no deslizado).

El potencial de Fraga + dispersión lleva a resultados que caen, en general, en el rango superior de las energías (SCF+dispersión) - (SCF+dispersión+CP) mientras que los potenciales carentes de términos de dispersión subestiman la estabilidad y no pueden describir todos los mínimos de interacciones $\pi \dots \pi$ deslocalizadas (ref. 3-1).

Los sistemas electrónicos π deslocalizados (tales como las azinas y otras moléculas más complejas) juegan un importante papel en muchos procesos químicos y biológicos (refs. 3-2 y 3). Estos sistemas se encuentran frecuentemente en asociaciones moleculares cuya estabilidad se debe a interacciones que son más débiles y más deslocalizadas que los enlaces químicos clásicos (ref. 3-4).

Dos tipos extremos de asociaciones intermoleculares se dan en la literatura. Primero, los enlaces de hidrógeno "fuertes" que permiten descripciones basadas en estructuras bien "localizadas" (refs. 3-5 a 7). Segundo, las estructuras de apilamiento molecular causadas por una interacción de van der Waals debida a las fuerzas de dispersión entre los electrones de las moléculas vecinas (refs. 3-8 a 14). Estas interacciones " π ..." son responsables de la estabilidad de complejos "deslocalizados", algunas de cuyas geometrías son difíciles de imaginar "a priori" (ref. 3-2).

Conviene hacer resaltar que las moléculas de azinas no pueden formar enlaces de hidrógeno "fuertes" porque cada átomo de hidrógeno está enlazado a un átomo de carbono que tiene un bajo valor de electronegatividad. Sin embargo, la electronegatividad de algunos de estos átomos de carbono viene reforzada por el poder electrostático de uno o más átomos de nitrógeno.

Este es el caso, por ejemplo, de los grupos C-H "orto" y "para" de la piridina que muestran cierto carácter ácido (ref. 3-10). Estos complejos de azinas por enlace de hidrógeno "débil", con propiedades intermedias de fuerza y localización, han sido descritos en otro lugar (refs. 3-10 a 13). En este trabajo, nos restringiremos a los enlaces de hidrógeno "débiles" así como a las fuerzas $\pi \dots \pi$ que tienen lugar entre las moléculas de los dímeros de las azinas (refs. 3-15 a 17).

El apilamiento molecular ha sido citado como una de las causas determinantes de un gran número de fenómenos en la naturaleza, tales como la existencia de complejos por transferencia de carga (refs. 3-18 y 19), la semiconductividad de algunos sólidos orgánicos (ref. 3-20), los efectos anómalos en la química de los esteroides y los ángulos no nulos entre los planos de las moléculas vecinas en los cristales aromáticos (ref. 3-8).

Además, el apilamiento molecular entre sistemas biológicos favorece ciertas preferencias conformacionales en grandes moléculas flexibles (FAD, NAD, etc.) (ref. 3-9) y juega un importante papel en los procesos de reconocimiento de las unidades básicas de los ácidos nucleicos y de las proteínas y en el enlace de los substratos e inhibidores a las enzimas (ref. 3-21).

Para simular las características más relevantes de muchos complejos químicos y biológicos, se han sintetizado muchos complejos modelo de tamaño moderado. Sus propiedades físicas han sido intensamente estudiadas por técnicas que incluyen los rayos X y calorimetría, espectroscopías IR, NMR y UV, así como espectrometría de masas. Sin embargo, se conoce poco, a nivel teórico, sobre estas interacciones moleculares, especialmente del apilamiento molecular por enlaces $\pi \dots \pi$ deslocalizados (ref. 3-22).

Una aproximación teórica utilizada muy frecuentemente para el tratamiento de las interacciones de apilamiento incluye la construcción de potenciales modelo que, además, están basados en evidencias experimentales o cálculos teóricos "ab initio" sobre sistemas más pequeños. Se hace la suposición de que los potenciales resultantes son transferibles a sistemas más grandes. Tales procedimientos, que son también aplicables a otras clases de fuerzas moleculares, han sido utilizados satisfactoriamente para el estudio de interacciones entre aminoácidos, purinas y pirimidinas y entre estas moléculas y el agua (refs. 3-2, 21 y 22).

Los cálculos "ab initio" pueden considerarse como buenas referencias teóricas de cara a asegurar la adecuación de métodos menos finos para describir las interacciones moleculares, siempre que se elimine el llamado error de superposición del conjunto de base (Basis Set Superposition Error, BSSE) y que se evite la carencia de la componente energética de dispersión (refs. 3-23 a 26).

Primero, se conoce desde hace mucho tiempo la existencia del BSSE y se acepta universalmente que el método de counterpoise (CP) (ref. 3-27), o alguna de sus variantes, corrige una parte substancial de este efecto (refs. 3-23 y 28). Además, se ha argumentado que un conjunto de base mínima SCF (incluso la base STO-3G de Pople) corregido por el método CP da lugar a energías de interacción que comparan bien con aquellas obtenidas utilizando otros métodos más elaborados (ref. 3-24).

Segundo, los cálculos de las fuerzas de interacción intermolecular han sido llevados a cabo utilizando el potencial de pares átomo-átomo propuesto por Fraga (refs. 3-2, 4, 22 y 29). Para determinar la calidad de nuestros resultados se han llevado a cabo también cálculos de referencia "ab initio". Los resultados de todos estos cálculos son comparados con datos de Wanna et al. (refs. 3-16 y 17) quienes los obtuvieron a partir de un trabajo mixto experimental y teórico.

3.2. CALCULOS DE REFERENCIA

Se han llevado a cabo cálculos "ab initio" SCF de referencia con la base mínima STO-3G (ref. 3-30) utilizando el programa GAUSSIAN (ref. 3-31). Se ha evaluado la energía de dispersión utilizando la fórmula de Mulder (ecuación 2-3). Esta formulación global proporciona resultados que pueden ser comparados a aquellos obtenidos a partir de técnicas más elaboradas que estiman el término de dispersión como una energía de dispersión perturbacional (ref. 3-15) o a partir de la energía de correlación (ref. 3-22).

La utilización de la fórmula de Mulder para corregir resultados "ab initio" SCF es un procedimiento bien establecido que ha sido empleado en el estudio de los dímeros de benceno y s-tetrazina (ref. 3-32) y en el sistema benceno-acetileno (ref. 3-33) así como en varios complejos por enlace de hidrógeno (refs. 3-34 y 35). En este trabajo, hemos estudiado los homodímeros de las moléculas de azina. Se han tomado de la literatura las geometrías de las moléculas individuales: s-triazina (ref. 3-36), pirazina (ref. 3-37), piridina (ref. 3-36), pirimidina (ref. 3-38) y piridazina (ref. 3-39).

Para elucidar la disposición geométrica de los distintos dímeros, se ha llevado a cabo la optimización de la energía total de interacción ($E^{\text{SCF}} + E^{\text{D}}$). Así, se ha aplicado el método de minimización secuencial (una variable cada vez) a unas pocas distancias intermoleculares seleccionadas para cada complejo. El ciclo secuencial fue repetido hasta alcanzar una exactitud de 0.1 Å (refs. 3-32 y 33).

En cada caso, se dio por terminada la búsqueda después de comprobar que la conformación resultante era un mínimo con respecto a los parámetros considerados en la búsqueda. Los mínimos obtenidos con los potenciales PPF (Potencial Par de Fraga) más dispersión (ref. 3-15) fueron tomados como puntos de partida para las optimizaciones.

Hemos elegido en este trabajo el conjunto de base mínima STO-3G para mantener una estrecha analogía con cálculos precedentes (refs. 3-32 y 33) en el estudio de asociaciones entre moléculas de tamaño medio (benceno y azinas). Sin embargo, el uso de una base mínima puede producir una sobreestimación de las energías de asociación, debido al error de superposición del conjunto de base (BSSE). Por esta razón, es deseable aplicar la corrección de counterpoise (CP) a la energía de interacción SCF (ref. 3-27).

Hemos aplicado la corrección de CP por medio de los programas PSHONDO (ref. 3-40) (modificación del HONDO, referencia 3-41) y GAUSSIAN (ref. 3-31) limitando su aplicación al método "counterpoise puntual", i.e., a la geometría fija de la conformación que da mínima energía antes de la corrección (ref. 3-27).

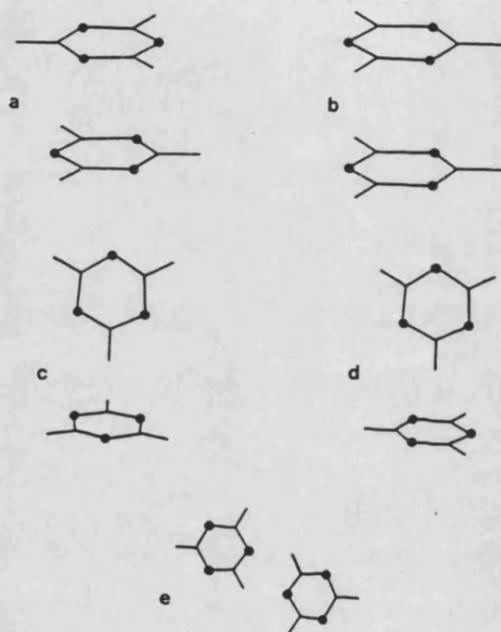


Figura 3-1. Estructura del dímero de s-triazina. Las simetrías son D_{3d} (mínimo a); D_{3h} (mínimo b); C_s (mínimos c y d); y C_{2h} (mínimo e).

3.3. RESULTADOS

s-Triazina

La disposición geométrica de los mínimos obtenidos para el dímero de s-triazina se muestra en la Figura 3-1. Todos los mínimos pertenecen a las tres clases estructurales siguientes: cara-a-cara (a y b) en forma de T (c y d) y completamente planos (estructura e). Las distancias intermoleculares de equilibrio y las correspondientes energías de asociación vienen dadas en la Tabla 3-1.

Sólo el mínimo completamente plano (e) cuya estabilidad es debida a dos enlaces de hidrógeno "débiles" (Figura 3-1e) se encuentra al nivel SCF de referencia, aunque su energía es muy sensible a la corrección de CP (compárense las columnas E^{SCF} y $E^{\text{SCF+CP}}$ en la Tabla 1). Después de añadir el término de energía de dispersión al potencial SCF (véase la columna $E^{\text{SCF+D}}$ en la Tabla 1), se obtienen los cinco mínimos (a hasta e), de los cuales las dos estructuras cara-a-cara (a y b) resultan especialmente estables.

Tabla 3-1. Distancias de Equilibrio entre los centros de masa (d, Å) y energías de asociación (E, kJ.mol⁻¹) para el dímero de s-triazina.

mínimo	tipo ^a	distancia d				
		cálculos de referencia		cálculos con potencial de pares		
		SCF ^b	SCF+D ^c	PPF+HM2 ^d	PPF+SK ^e	PPF+SKDAMP ^f
a	CC	-h	3.1	3.3	2.9	3.3
b	CC	-	3.2	4.0	3.6	3.8
c	FT	-	4.7	6.3	6.2	6.2
d	FT	-	4.7	-	6.2	6.2
e	CP ⁱ	5.7 (2.7)	5.4 (2.3)	6.0 (3.0)	5.8 (2.8)	6.0 (3.0)

Tabla 3-1 (continuación)

mínimo	energía						
	cálculos de referencia				cálculos con potencial de pares		
	SCF ^b		SCF+D ^c		PPF+HM2 ^d	PPF+SK ^e	PPF+SKDAMP ^f
-E	-ECP ^g	-E	-ECP	-E	-E	-E	
a	-	-	34.2	25.5	16.1	49.7	25.4
b	-	-	24.7	19.2	4.0	16.2	11.0
c	-	-	10.4	7.0	4.0	5.4	5.2
d	-	-	10.4	6.9	-	5.4	5.2
e	4.1	0.8	21.3	10.6	6.7	11.7	9.1

- a) Símbolos empleados: CC (Cara-a-Cara); FT (Forma de T); CP (Completamente Plano); otros símbolos empleados en tablas sucesivas: CCD (Cara-a-Cara, Deslizado); y FC: (Forma de Cruz).
- b) Cálculos de energía STO-3G.
- c) Igual que en b) pero incluyendo el término energético de dispersión por medio de la fórmula de Mulder (ec. 2-3).
- d) Potencial de Pares Atomo-Atomo de Fraga (véase la ec. 2-1). El término de dispersión se calcula como se indica en c).
- e) Igual que en d) pero la energía de dispersión se incluye a través de la fórmula de Slater-Kirkwood (véase el término en R^{-6} en la ec. 2-1 y el texto).
- f) Igual que en e) pero rebajando la energía de dispersión a través de la ec. 2-2.
- g) Cálculo de energía STO-3G con corrección de counterpoise.
- h) Un guión simple indica potencial repulsivo sin pozo. Los espacios vacíos indican que no existen datos disponibles.
- i) Los números entre paréntesis son las distancias N...H.

Por otro lado, a pesar de su simplicidad, los resultados obtenidos con los tres potenciales "empíricos" PPF+HM2, PPF+SK y, especialmente, PPF+SKDAMP) comparan bien con los resultados corregidos SCF+D+CP, aunque las distancias de equilibrio quedan, en general, algo sobreestimadas. Este hecho es especialmente notable en el mínimo en forma de T. En particular, el potencial PPF+SK muestra las energías de interacción más estables y las distancias más cortas. Sin embargo, la formulación PPF+HM2 exhibe la tendencia opuesta, mientras que el potencial PPF+SKDAMP ofrece un comportamiento intermedio.

Pirazina

Los mínimos del dímero de pirazina se muestran en la Figura 3-2. Sus distancias de equilibrio y energías de interacción vienen dadas en la Tabla 3-2. Los cálculos SCF de referencia predicen tres mínimos (f hasta h) que están estabilizados por enlaces de hidrógeno "débiles" (f es un mínimo en forma de cruz mientras que g y h son estructuras completamente planas) así como el mínimo en forma de T (e), ninguno de ellos apilado, y todos ellos bastante sensibles a la corrección energética positiva de CP. El mínimo apilado (a) exhibe una geometría cara-a-cara estabilizada por interacciones $\pi \dots \pi$ y es ligeramente sensible a la corrección de CP.

En el segundo grupo de columnas de la Tabla 3-2, los resultados SCF+D indican que el término de energía de dispersión es más importante para la estabilización de los tres mínimos apilados (a hasta c) que para las tres estructuras por enlace de hidrógeno (f hasta h).

Los tres potenciales "empíricos" (PPF+HM2, PPF+SK y PPF+SKDAMP) conducen a mínimos de apilamiento cara-a-cara y cara-a-cara deslizado que son más estables que las estructuras por enlace de hidrógeno "débil". Sin embargo, la diferencia energética entre los mínimos a y b (debidas a una débil barrera de rotación intermolecular) está sobreestimada. Las distancias de equilibrio resultan también algo sobreestimadas cuando se comparan con los cálculos de referencia SCF+D. En particular, el potencial PPF+SKDAMP es el que mejor compara con los cálculos de referencia SCF+D+CP.

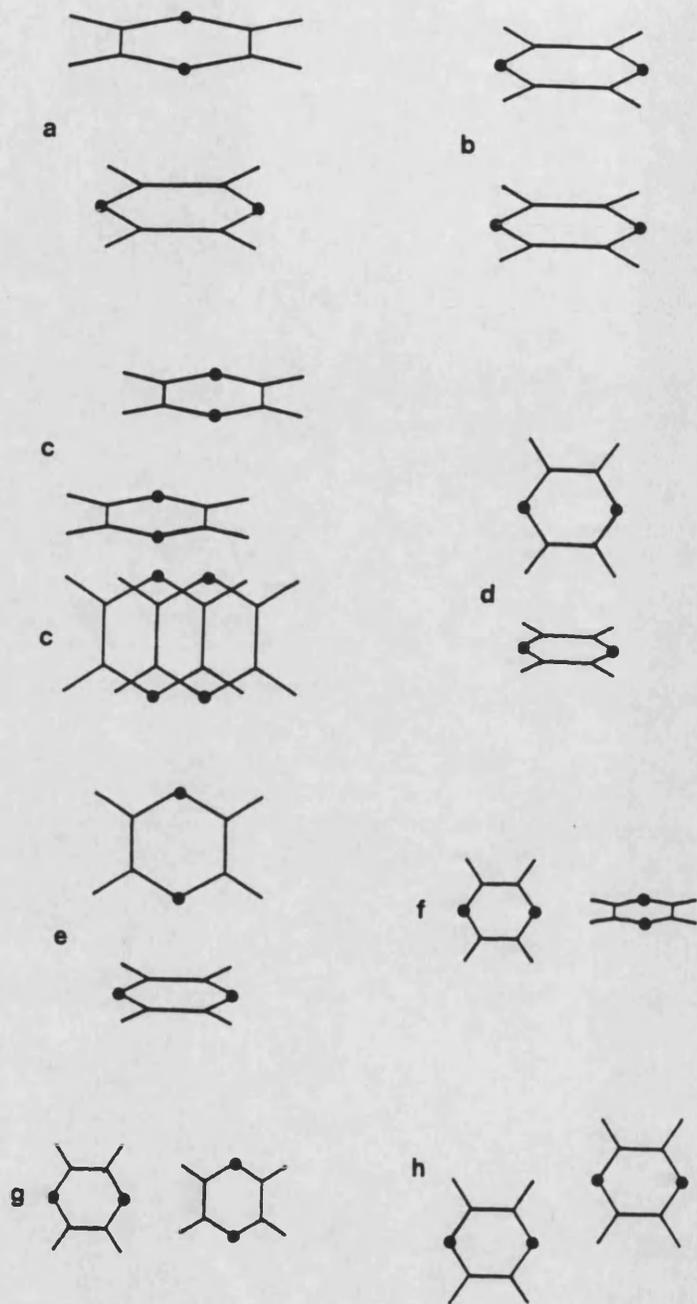


Figura 3-2. Estructura del dímero de pirazina. Las simetrías son C_{2v} (mínimos a y d hasta g); D_{2h} (mínimo b); y C_{2h} (mínimos c y h). Se muestran dos vistas diferentes del mínimo c.

Tabla 3-2. Distancias de Equilibrio entre los centros de masa (d, Å) y energías de asociación (E, kJ.mol⁻¹) para el dímero de pirazina.

mínimo	tipo ^a	distancia d					
		cálculos de referencia			cálculos con potencial de pares		
		SCF ^b	SCF+D ^c	otro ^j	PPF+HM2 ^d	PPF+SK ^e	PPF+SKDAMP ^f
a	CC	4.2	3.1	mín ^k	3.8	3.5	3.7
b	CC	- ^h	3.2		4.5	3.9	4.1
c	CCD ^l	(-) (-)	(3.0) (1.2)		(4.0) (2.7)	(3.7) (2.1)	(3.9) (2.3)
d	FT	-	4.4	4.6	6.1	6.0	6.0
e	FT	4.5	3.9		4.9	4.6	4.8
f	FC ⁱ	6.2 (3.0)	5.6 (2.5)		6.4 (3.2)	6.2 (3.0)	6.4 (3.2)
g	CP ⁱ	6.4 (3.2)	5.7 (2.6)		6.9 (3.7)	6.7 (3.5)	6.8 (3.6)
h	CP ⁱ	5.9 (2.7)	5.4 (2.2)	5.6 (2.3)	6.3 (3.2)	6.1 (2.9)	6.2 (3.1)

Tabla 3-2 (continuación)

energía								
cálculos de referencia						cálculos con potencial de pares		
mínimo	SCF ^b		SCF+D ^c		otros ^j	PPF+HM2 ^d	PPF+SK ^e	PPF+SKDAMP ^f
	-E	-ECP ^g	-E	-ECP ^g	-E	-E	-E	-E
a	1.0	0.8	35.7	25.0	mín ^k	12.1	27.0	19.0
b	-	-	26.5	18.6		0.9	8.5	5.6
c	-	-	31.7	20.4		7.9	14.4	11.8
d	-	-	21.1	20.0	10.2	5.1	6.9	6.6
e	3.5	2.0	34.0	21.9		5.0	13.8	9.5
f	3.0	2.0	14.5	8.4		7.9	10.9	9.6
g	2.4	1.9	13.4	9.6		4.8	6.5	6.1
h	1.9	-	20.9	9.1	8.6	5.8	9.0	7.5

a) hasta i) ver las notas al pie de la Tabla 3-1.

j) Cálculos con el potencial átomo-átomo de Wannier et al. tomados de las referencias 3-16 y 17.

k) Los detalles de este mínimo no vienen dados en las referencias 3-16 ni 17.

l) Los números superiores son distancias de apilamiento plano-a-plano. Los datos inferiores son desplazamientos de deslizamiento.

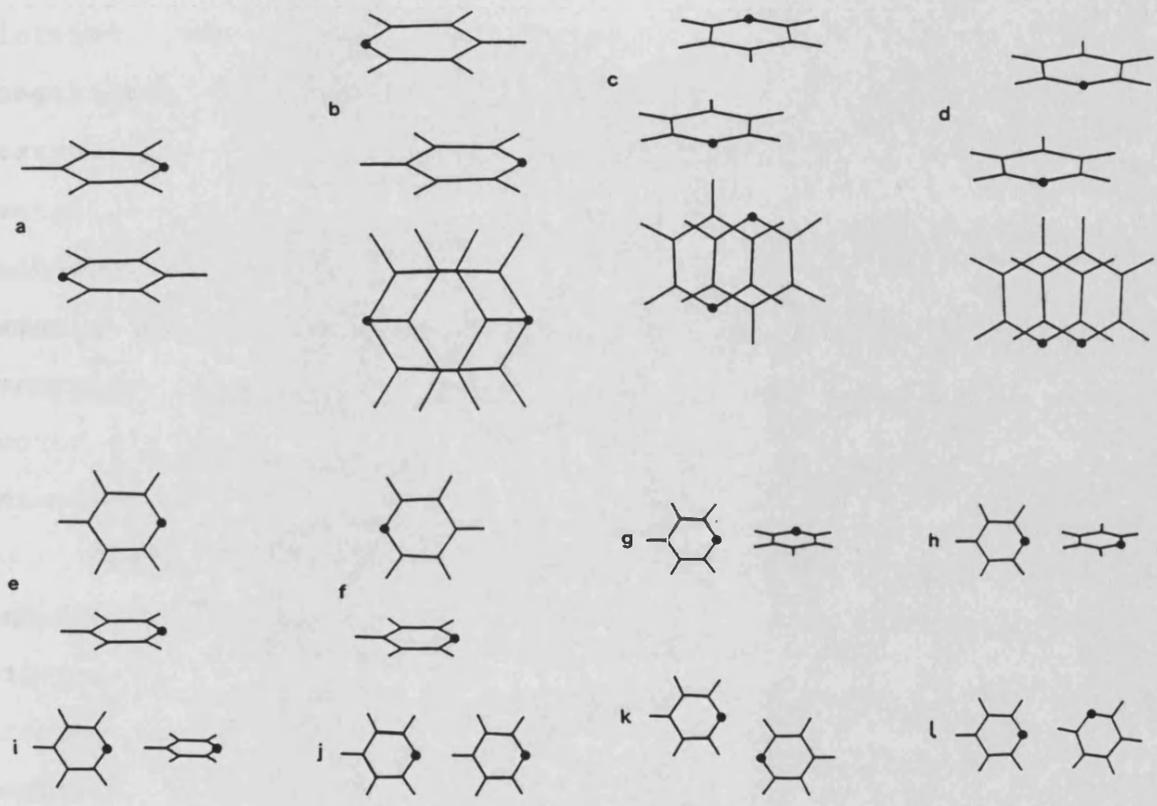


Figura 3-3. Estructura del dímero de piridina. Las simetrías son C_{2h} (mínimos a, b y k); C_i (mínimo c); C_2 (mínimo d); C_s (mínimos e hasta h y l); y C_{2v} (mínimos i y j). Se han dibujado dos vistas diferentes de los mínimos b, c y d.

Piridina

La Figura 3-3 muestra la disposición geométrica resultante para las estructuras del dímero de piridina, cuyas distancias y energías de interacción se dan en la Tabla 3-3. Los cálculos "ab initio" SCF muestran energías de asociación ligeramente negativas. Cuando se comparan los distintos mínimos, las seis estructuras por "enlace de hidrógeno" (f hasta j y l) son más estables que los tres mínimos de apilamiento (a hasta c). Sin embargo, la corrección CP (véase la columna E^{SCF} en la Tabla 3-3) afecta a estos apilamientos proporcionalmente menos que a las energías de las estructuras por "enlace de hidrógeno". Conviene notar que la estructura completamente plana l es inestable a este nivel de cálculo.

Cuando se comparan los resultados SCF y SCF+CP con estos mismos resultados corregidos con el término energético de dispersión (columnas E^{SCF+D} y $E^{SCF+D+CP}$ en la Tabla 3-3), respectivamente, puede verse que estos dos últimos potenciales exhiben grandes energías de estabilización para los cuatro mínimos (a hasta d). Este efecto estabilizante es menos importante para las seis estructuras por "enlace de hidrógeno" (g hasta l), mientras que los mínimos en forma de T (e y f) muestran un comportamiento intermedio entre los otros dos conjuntos de mínimos.

Tabla 3-3. Distancias de Equilibrio entre los centros de masa (d, Å) y energías de asociación (E, kJ.mol⁻¹) para el dímero de piridina.

mínimo	tipo ^a	distancia d				
		cálculos de referencia		cálculos con potencial de pares		
		SCF ^b	SCF+D ^c	PPF+HM2 ^d	PPF+SK ^e	PPF+SKDAMP ^f
a	CC	4.4	3.2	- ^h	3.6	-
b	CCD ^l	(4.4) (0.5)	(3.1) (1.0)	(3.7) (4.1)	(-) (-)	(3.8) (3.2)
c	CCD ^l	(3.7) (4.2)	(3.0) (1.2)	(3.9) (3.0)	(3.5) (2.0)	(3.7) (2.4)
d	CCD ^l	(-) (-)	(3.1) (1.2)	(3.9) (3.2)	(3.5) (1.8)	(3.8) (2.3)
e	FT	-	4.6	5.9	-	5.8
f	FT	5.4	4.6	-	-	-
g	FC ⁱ	6.2 (3.0)	5.6 (2.4)	6.4 (3.1)	6.2 (3.0)	6.4 (3.1)
h	FC ⁱ	6.2 (3.0)	5.6 (2.4)	6.5 (3.2)	6.3 (3.1)	6.4 (3.1)
i	FC ⁱ	6.2 (2.3)	5.8 (1.9)	6.9 (3.0)	6.8 (2.9)	6.9 (3.0)
j	CP ⁱ	6.2 (2.3)	5.8 (1.9)	7.1 (3.2)	6.8 (2.9)	6.9 (3.0)
k	CP ⁱ	- (-)	5.4 (2.3)	6.3 (3.2)	6.0 (2.9)	6.2 (3.1)
l	CP ⁱ	6.2 (2.3)	5.8 (1.9)	- (-)	- (-)	6.8 (2.9)

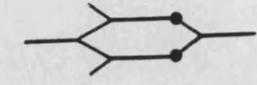
Tabla 3-3 (continuación)

mínimo	energía						
	cálculos de referencia				cálculos con potenciales pares		
	SCF ^b		SCF+D ^c		PPF+HM2 ^d	PPF+SK ^e	PPF+SKDAMP ^f
	-E	-ECP ^g	-E	-ECP ^g	-E	-E	-E
a	1.1	1.0	33.1	23.3	-	18.8	-
b	1.1	1.0	36.8	24.9	6.5	-	12.8
c	1.1	0.9	37.2	23.4	9.5	21.9	16.4
d	-	-	31.3	21.1	8.7	22.1	15.9
e	-	-	17.7	10.6	6.9	-	9.8
f	1.3	0.7	19.9	12.8	-	-	-
g	3.1	1.8	16.0	8.3	7.8	11.8	10.3
h	3.7	2.3	15.8	8.1	6.8	11.2	9.7
i	6.8	1.1	21.8	7.5	5.3	7.9	7.1
j	6.4	4.6	21.6	7.3	3.5	6.0	5.3
k	-	-	15.3	-	5.7	9.6	7.9
l	4.0	-	16.3	4.2	-	-	6.3

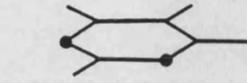
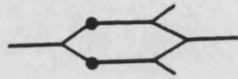
a) hasta l) ver notas al pie de las Tablas 3-1 y 2.

Los potenciales empíricos (PPF+HM2, PPF+SK y PPF+SKDAMP) concuerdan con los resultados SCF+D y SCF+D+CP en el sentido de destacar la estabilidad de los cuatro mínimos de apilamiento (a hasta d) por encima de los otros. Es difícil comparar el orden relativo de energías de interacción entre los mínimos de apilamiento utilizando estas formulaciones "empíricas".

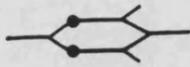
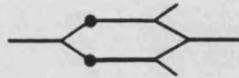
Así, cuando se aplican ambos potenciales PPF+HM2 y PPF+SKDAMP para optimizar los seis grados de libertad intermoleculares de la estructura cara-a-cara (a), se obtiene la estructura deslizada (c) más estable. De forma similar, el potencial PPF+SK optimiza la geometría de apilamiento (b) hasta transformarla en el mínimo (c) más estable. Para resumir una diferencia particular, el potencial PPF+SK está en mejor acuerdo con los cálculos de referencia SCF+D+CP.



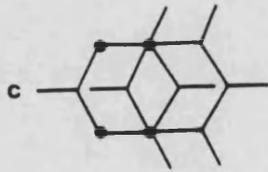
a



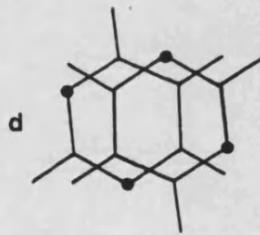
b



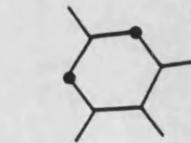
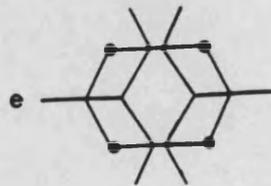
c



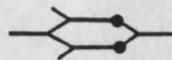
d



e



f



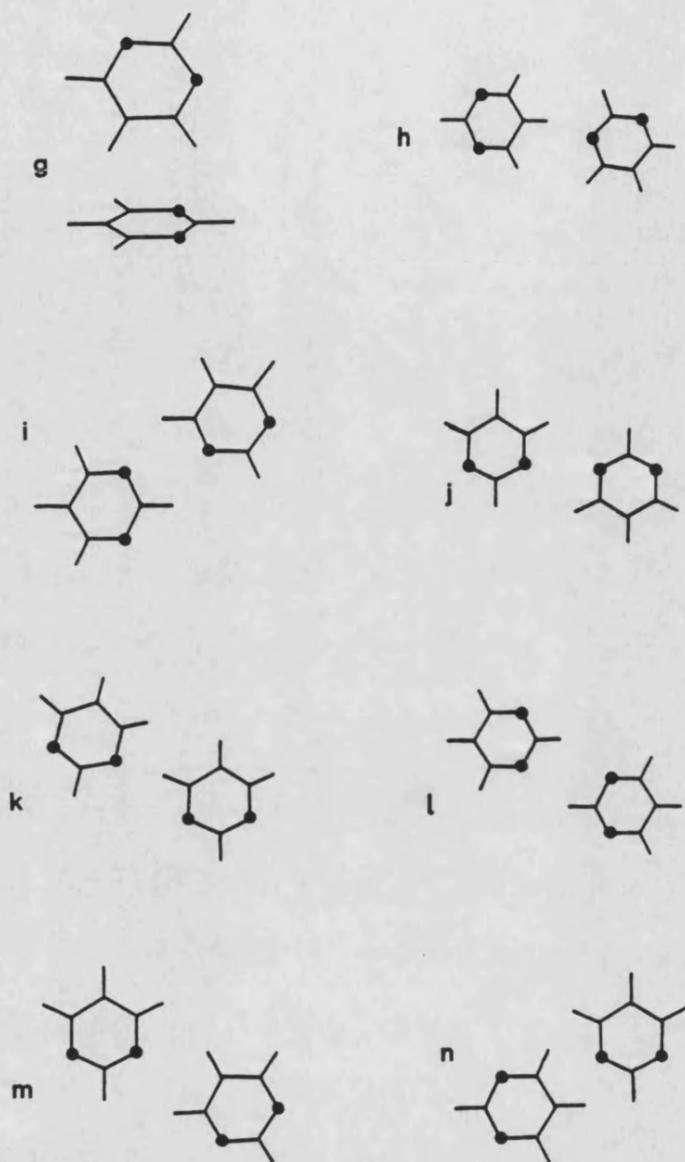


Figura 3-4. Estructura del dímero de pirimidina. Las simetrías son C_{2h} (mínimos a, e, j y l); C_1 (mínimo b); C_s (mínimos c, f hasta i, k, m y n); y C_i (mínimo d). Se muestran dos vistas diferentes de los mínimos c, d y e.

Pirimidina

La Figura 3-4 muestra la disposición geométrica de las moléculas de pirimidina en las conformaciones de mínima energía en el dímero. Las distancias y energías de estos mínimos se presentan en la Tabla 3-4. A nivel de referencia SCF, aparecen tres mínimos de apilamiento (de los cuales a es cara-a-cara mientras que d y e son cara-a-cara deslizados), el mínimo (f) en forma de T y siete estructuras (h hasta n) completamente planas. Estos últimos mínimos, estabilizados por enlaces de hidrógeno "débiles" son los más estables a este nivel de cálculo y los más sensibles a la corrección positiva de CP.

La inclusión del término energético de dispersión en nuestros cálculos enfatiza la mayor estabilidad de los cinco mínimos (a hasta e) de apilamiento. La corrección CP aplicada a los resultados SCF+D produce efectos similares a los ya comentados para los otros dímeros de azinas.

Los tres potenciales "empíricos" predicen, en general, los cinco mínimos (a hasta e) de apilamiento como más estables que las demás estructuras. En particular, cuando se emplean los potenciales PPF+HM2 o PPF+SKDAMP, la optimización de la estructura (a) cara-a-cara lleva hasta el mínimo (d) deslizado. Por el contrario, cuando se emplea el potencial PPF+SK, las estructuras (d y e) deslizadas conducen al mínimo (a) cara-a-cara optimizado. La comparación de estos últimos resultados parece algo anómala ya que PPF+SK y PPF+SKDAMP muestran un acuerdo bastante cualitativo para todas las demás estructuras.

Tabla 3-4. Distancias de Equilibrio entre los centros de masa (d, Å) y energías de asociación (E, kJ.mol⁻¹) para el dímero de pirimidina.

mínimo	tipo ^a	distancia d					
		cálculos de referencia			cálculos con potencial de pares		
		SCF ^b	SCF+D ^c	otro ^j	PPF+HM2 ^d	PPF+SK ^e	PPF+SKDAMP ^f
a	CC	4.2	3.1		- ^h	3.4	-
b	CC	-	3.1		3.7	3.2	3.6
c	CCD ^l	(-) (-)	(3.0) (1.3)		(4.0) (3.6)	(3.6) (2.4)	(3.8) (2.9)
d	CCD ^l	(4.2) (0.6)	(3.0) (1.0)		(3.9) (1.8)	(-) (-)	(3.7) (1.3)
e	CCD ^l	(4.2) (0.5)	(3.0) (1.0)	(3.3) (0.6)	(3.9) (1.7)	(-) (-)	(3.8) (1.0)
f	FT	7.8	4.5		6.2	6.1	-
g	FT	-	4.5		-	-	-
h	CP ⁱ	6.1 (2.3)	5.8 (2.0)		6.9 (3.1)	6.8 (3.0)	6.9 (3.1)
i	CP ⁱ	5.8 (2.3)	5.5 (2.0)		6.4 (2.9)	6.0 (2.5)	6.2 (2.7)
j	CP ⁱ	6.0 (2.7)	5.7 (2.4)	6.2 (2.9)	6.4 (3.1)	6.2 (2.9)	6.3 (3.0)
k	CP ⁱ	6.1 (2.3)	5.7 (1.9)		7.0 (3.2)	6.9 (3.1)	- (-)
l	CP ⁱ	5.9 (2.6)	5.5 (2.2)	5.5 (2.3)	6.4 (3.2)	6.0 (2.9)	6.2 (3.1)
m	CP ⁱ	6.3 (3.1)	5.7 (2.6)	6.1 (2.9)	- (-)	- (-)	- (-)
n	CP ⁱ	5.9 (3.0)	4.9 (2.2)	5.8 (2.9)	- (-)	- (-)	- (-)

Tabla 3-4 (continuación)

energía								
cálculos de referencia					cálculos con potencial de pares			
mínimo	SCF ^b		SCF+D ^c		otro ^j	PPF+HM2 ^d	PPF+SK ^e	PPF+SKDAMP ^f
	-E	-ECP ^g	-E	-ECP ^g	-E	-E	-E	-E
a	1.4	1.2	35.5	24.4		-	32.3	-
b	-	-	31.9	20.8		6.4	30.4	15.6
c	-	-	28.6	17.8		6.8	13.9	10.9
d	1.4	1.3	40.3	27.6		15.2	-	23.1
e	1.5	1.3	40.6	28.1	17.7	15.2	-	22.9
f	0.2	0.2	19.5	12.4		6.9	9.1	-
g	-	-	16.2	9.2		-	-	-
h	7.3	2.3	19.5	9.1		6.0	8.3	7.4
i	1.8	-	16.4	5.0		5.1	8.9	7.1
j	3.8	0.3	13.7	5.0	4.8	9.1	13.4	11.3
k	5.5	-	20.7	6.8		4.7	6.7	-
l	4.5	0.1	19.4	6.2	8.5	3.5	7.2	5.6
m	2.8	2.2	14.7	10.7	5.0	-	-	-
n	3.5	2.6	36.5	22.7	5.1	-	-	-

a) hasta l) ver notas al pie de las Tablas 3-1 y 2.

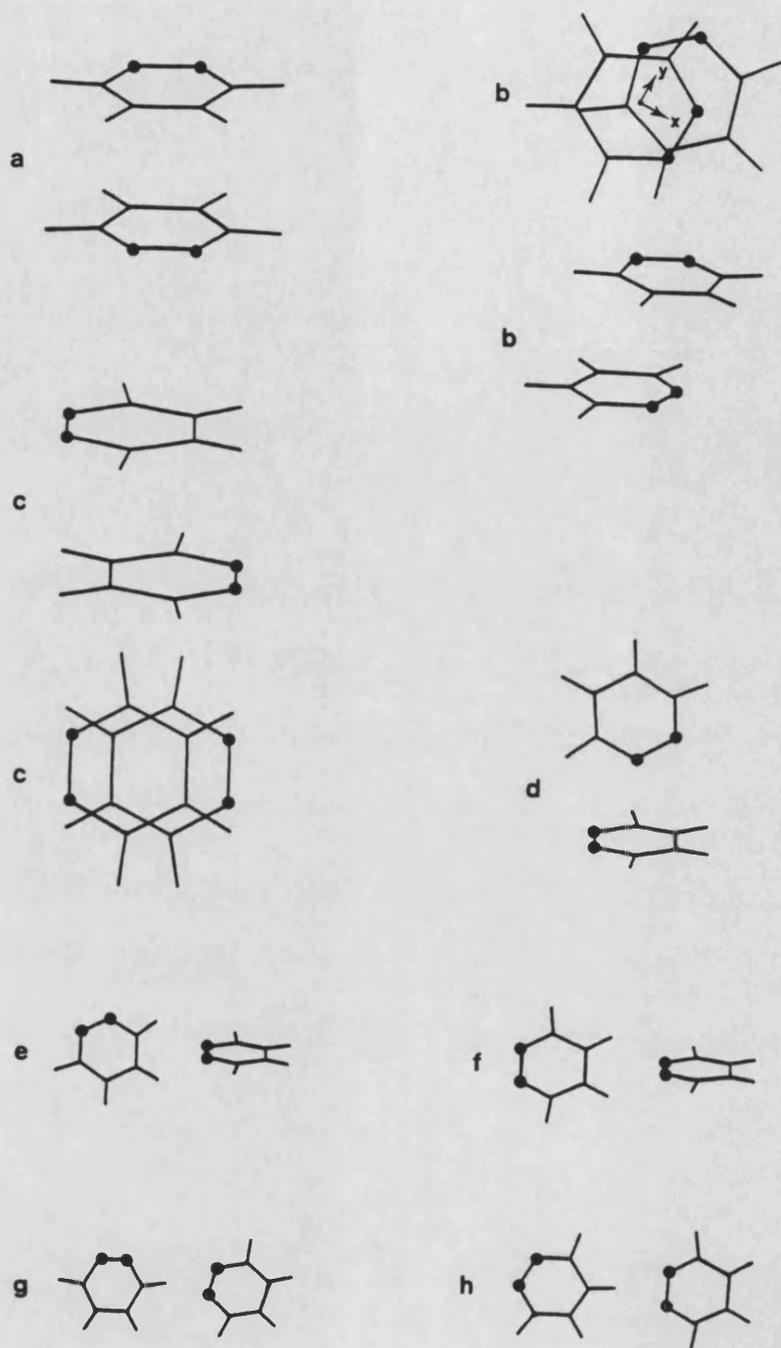


Figura 3-5. Estructura del dímero de piridazina. Las simetrías son C_{2h} (mínimos a y c); C_1 (mínimo b); C_s (mínimos d, e, g y h); y C_{2v} (mínimo f). Se muestran dos vistas diferentes de los mínimos b y c.

Piridazina

Las distintas disposiciones geométricas del dímero de piridazina se muestran en la Figura 3-5. Las distancias de equilibrio y energías de estos mínimos se dan en la Tabla 3-5. El potencial SCF conduce a los siguientes mínimos: cara-a-cara (a), en forma de T (d) y por "enlace de hidrógeno" compartido (e hasta h). Estos últimos son fuertemente sensibles a la corrección de CP y, en particular, el mínimo (g) completamente plano exhibe un potencial repulsivo después de aplicar esta corrección.

Los resultados SCF+D, que incluyen el término energético de dispersión, conducen a un mínimo cara-a-cara deslizado (designado por b en la Tabla 3-5), con los momentos dipolares moleculares situados en una orientación no completamente antiparalela, sino formando un ángulo de unos 145° . Para esta estructura se optimizaron los seis grados de libertad intermoleculares a nivel SCF+D utilizando el método SIMPLEX (ref. 3-42) y los valores finales obtenidos se muestran en la Tabla 3-5. A nivel SCF+D, los tres mínimos (a hasta c) de apilamiento (a es cara-a-cara mientras que b y c son cara-a-cara deslizados), se predicen más estables que los mínimos (e hasta h) estabilizados por enlaces N...H "débiles".

Tabla 3-5. Distancias de Equilibrio entre los centros de masa (d, Å) y energías de asociación (E, kJ.mol⁻¹) para el dímero de piridazina.

mínimo	tipo ^a	distancia d				
		cálculos de referencia		cálculos con potencial de pares		
		SCF ^b	SCF+D ^c	PPF+HM2 ^d	PPF+SK ^e	PPF+SKDAMP ^f
a	CC	4.0	3.1	_h	-	-
b	CCD ^m	(-)	(2.9)	(3.3)	(2.9)	(3.3)
c	CCD ^l	(-) (-)	(3.0) (0.9)	(-) (-)	(3.4) (0.6)	(3.6) (0.8)
d	FT	4.5	3.9	-	-	-
e	FC ⁱ	5.9 (2.6)	5.3 (2.0)	5.2 (1.9)	5.0 (1.7)	- (-)
f	FC ⁱ	5.9 (2.6)	5.4 (2.1)	5.3 (2.0)	5.1 (1.8)	5.4 (2.1)
g	CP ⁱ	6.2 (2.7)	5.6 (2.1)	5.4 (1.9)	5.3 (1.8)	- (-)
h	CP ⁱ	6.2 (2.6)	5.8 (2.2)	- (-)	- (-)	- (-)

Tabla 3-5 (continuación)

mínimo	energía						
	cálculos de referencia				cálculos con potencial de pares		
	SCF ^b		SCF+D ^c		PPF+HM2 ^d	PPF+SK ^e	PPF+SKDAMP ^f
	-E	-ECP	-E	-ECP ^g	-E	-E	-E
a	4.7	4.4	39.9	29.1	-	-	-
b	-	-	43.9	29.8	31.7	78.9	40.3
c	-	-	43.0	29.1	-	45.0	34.0
d	6.9	5.6	36.1	25.1	-	-	-
e	6.4	5.4	20.7	15.2	45.7	69.5	-
f	8.3	6.9	23.8	18.1	44.4	67.5	46.7
g	4.3	-	17.8	11.5	35.9	52.0	-
h	9.6	7.5	23.5	18.1	-	-	-

a) hasta l) ver notas al pie de las Tablas 3-1 y 2.

m) Los números entre paréntesis son las distancias de apilamiento plano-a-plano. Los valores para los seis parámetros optimizados (X,Y,Z,ALPHA,BETA,GAMMA) de la ref. 3-59, el ángulo diedro (en °) entre los planos moleculares y el ángulo (en °) entre los dipolos moleculares son:

0.7 1.0 2.9 2 -1 143 2 143 (SCF+D);
 0.8 1.4 3.3 36 34 94 48 93 (PPF+HM2);
 0.5 0.5 2.9 21 18 99 27 99 (PPF+SK); y
 0.3 0.8 3.3 21 19 97 28 97 (PPF+SKDAMP) (ver Figura 3-5b).

Los potenciales "empíricos" no conducen a mínimos de apilamiento (e.g., la estructura a en la Tabla 3-5) ni a mínimos por enlace de hidrógeno "débil" (estructuras e, g y h). No importa qué potencial "empírico" se haya utilizado, el mínimo (b) cara-a-cara deslizado se alcanza cuando se intenta optimizar la estructura (a) apilada. De nuevo, cuando se utiliza el potencial PPF+SKDAMP, la minimización energética de las estructuras (e, g y h) conduce al mínimo (f), que está también estabilizado por enlaces N...H "débiles". Los tres potenciales empíricos dan energías de interacción sobreestimadas, especialmente cuando se aplican a los mínimos no apilados.

3.4. DISCUSION

s-Triazina

Para examinar los resultados del dímero de s-triazina hemos tomado la estructura cristalina de esta molécula como referencia, debido a la falta de resultados experimentales directos correspondientes al dímero. Este cristal bien definido presenta las moléculas colocadas en planos paralelos (ref. 3-43).

Las características más importantes de esta orientación se relacionan con la existencia de apilamientos infinitos de moléculas de s-triazina paralelas. Primero, cada molécula se encuentra girada 60° en el plano molecular con relación a sus vecinos (ref. 3-44), de forma que estos apilamientos "cabeza-a-cola" pueden considerarse como una repetición infinita del mínimo (a) en la Figura 3-1a. La distancia entre los planos de los anillos es de 3.6 Å en el cristal.

Segundo, para completar la descripción del cristal, estos apilamientos están conectados entre sí. Las moléculas vecinas pertenecientes a diferentes pilas "verticales" están unidas en sentido "horizontal" por enlaces de hidrógeno "débiles" (ref. 3-44) en una forma geométrica aproximada a la del mínimo (e) en la Figura 3-1e.

Los resultados SCF en la Tabla 3-1 no pueden describir la mayoría de los mínimos cuando no se incluye el término energético de dispersión. Sólo el mínimo (e) completamente plano, estabilizado por dos enlaces de hidrógeno "débiles" aparece a este nivel de cálculo. Esta estructura está basada en la interacción bien localizada de dos enlaces C-H...N que pueden considerarse como enlaces de hidrógeno "débiles" a causa de que la electronegatividad del átomo de carbono está reforzada por la presencia de dos átomos de nitrógeno geminales en el mismo anillo.

Desde esta perspectiva, es interesante notar aquí la gran habilidad que muestra el potencial SCF para describir interacciones intermoleculares entre átomos de electronegatividades bastante diferentes. Este hecho revela la importancia del término de energía de largo alcance como una contribución fundamental al potencial SCF, en buen acuerdo con las referencias 3-45 y 46. Debe notarse, sin embargo, que la descripción en base mínima STO-3G de esta interacción (con el átomo de hidrógeno jugando un papel muy importante) da una estabilidad bastante sobreestimada como muestra la corrección de CP (véase la Tabla 3-1).

Sin embargo, cuando se incluye el efecto del término energético de dispersión (véase la columna SCF+D en la Tabla 3-1) aparece un mayor número de mínimos. Las estabilidades de estos mínimos se encuentran en el orden cara-a-cara>completamente-plano>en-forma-de-T revelando la siguiente tendencia en el orden de las interacciones $\pi \dots \pi > N \dots H > H \dots \pi$ en este dímero. A este nivel de cálculo, el orden relativo de estabilidades no cambia al añadir la corrección de CP.

Los cálculos de referencia (SCF+D+CP) están de acuerdo con los datos cristalográficos en que ambos enfatizan la importancia del mínimo (a) apilado y confirman la necesidad de incluir, incluso a nivel "empírico" simple, una estimación del término energético de dispersión. Estos resultados muestran también una débil barrera de rotación intermolecular cuando se pasa del mínimo (a) apilado "cabeza-a-cola" al mínimo (b) "cabeza-a-cabeza". La distancia intermolecular para ambos mínimos (3.1-3.2 Å) es más bien corta cuando se compara con los resultados cristalográficos (3.6 Å) debido quizá a la forma escogida para el término de la energía de dispersión (ecuación 2-3).

Los tres potenciales "empíricos" (PPF+HM2, PPF+SK y PPF+SKDAMP) dan, en general, el mismo orden relativo de estabilidades que los cálculos de referencia SCF+D+CP. Además, para cada mínimo, la energía de interacción SCF+D+CP aparece en el intervalo definido por el potencial "empírico" más inestable (PPF+HM2) y el más estable (PPF+SKDAMP).

Pirazina

Para discutir los cálculos del dímero de pirazina hemos utilizado los resultados de Wanna et al. (refs. 3-16 y 17). Estos autores han estudiado los dímeros de pirazina- H_4 (ref. 3-16), pirazina- D_4 deuterada y dímeros mixtos (ref. 3-17) por espectrometría de masas. Ellos han llevado a cabo también cálculos teóricos de las energías de enlace y geometrías para estos dímeros utilizando el potencial de Lennard-Jones+Coulomb (-12, -6, -1) junto con el potencial de enlace de hidrógeno+Coulomb (-12, -10, -1) de Momany et al. (ref. 3-47) mejorado por Nemethy et al. (ref. 3-48).

Con estos potenciales, Wanna et al. (refs. 3-16 y 17) han obtenido tres mínimos correspondientes a las estructuras (a, d y h) descritas en la Tabla 3-2. El primer mínimo no ha sido descrito con detalle en las referencias 3-16 y 17 porque estos autores no incluyen esta estructura en la discusión de sus espectros.

Nuestros resultados reproducen bien estos tres mínimos, incluyendo la estructura (a) cara-a-cara, así como las otras. El mínimo (a) apilado se revela como el más estable para todos los potenciales que incluyen el término energético de dispersión. Conviene notar aquí que nuestros resultados para los mínimos (d y h) son, en general, menos estables que los de Wannan et al. Este hecho sugiere que el término energético de dispersión no está sobreestimado en nuestros cálculos del dímero de pirazina y, por tanto, refuerza el valor predictivo para los otros mínimos estabilizados por dispersión, tales como la estructura (a) cara-a-cara.

Los resultados SCF en la Tabla 3-2 describen varios de los mínimos que se dan a nivel de cálculo SCF+D. Este hecho no apareció en el estudio del dímero de s-triazina, y sugiere, en general, una contribución mayor de las fuerzas de largo alcance en la estabilidad del dímero de pirazina que en el complejo de s-triazina. Esta idea viene reforzada por la importancia del término de largo alcance en la descripción de las propiedades del cristal de pirazina (ref. 3-49).

Considerando los mínimos (a hasta c) de apilamiento, sólo se encuentra a nivel SCF la estructura (a) girada. El significado de este mínimo fue sugerido por Wanna et al. (ref. 3-16 y 17) utilizando una metodología teórica diferente. A nivel SCF, la estabilidad de esta disposición apilada es debida a las fuerzas electrostáticas: el giro de una de las moléculas de pirazina un ángulo de 90° en el plano del anillo aumenta la distancia entre los átomos con el mismo número atómico que, por argumentos de simetría, presentan las mismas cargas atómicas netas con los mismos signos.

Todos los mínimos por enlace de hidrógeno "débil" (f hasta h) quedan también descritos a nivel SCF. La geometría de estas estructuras está bien estimada. Así, para el mínimo (h), que es el que más se parece a las estructuras N...H en el cristal, las distancias de enlace de hidrógeno son 2.7 Å (SCF) siendo 2.6 Å en el cristal (refs. 3-49 a 51). Las energías de estos mínimos son bastante sensibles a la corrección de CP (ver la columna $E^{\text{SCF+CP}}$ en la Tabla 3-2). En particular, el mínimo (h) no es estable después de aplicar esta corrección.

Los potenciales SCF+D refuerzan la estabilidad para los mínimos de apilamiento (a hasta c) sobre las estructuras por enlace de hidrógeno "débil" (f hasta h). Conviene notar que los mínimos en forma de T (e y f) aparecen con una estabilidad intermedia entre las estructuras por "enlace de hidrógeno" y las de apilamiento. Este hecho no se contradice por los resultados de la literatura (refs. 3-16 y 17).

Prestando atención al término energético de dispersión, debe recordarse que esta componente energética es siempre menor, en valor absoluto, que la diferencia entre los resultados obtenidos con los potenciales SCF+D y SCF. Este hecho ocurre porque las distancias de equilibrio resultan más cortas después de incluir el término de dispersión (véase la ecuación 2-3 y las Tablas 3-1 a 5).

Esta componente energética tiene una importancia especial para los mínimos (a hasta c) de apilamiento. Así, el valor del término de dispersión es similar para las estructuras (a) -56.8 y (c) -58.0 y menos negativo para el mínimo (b) "cabeza-a-cabeza" $-48.7 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Por otro lado, las interacciones de largo alcance favorecen el mínimo (a) girado como sugieren los resultados SCF. Así, después de incluir el término energético de dispersión el mínimo (a) continúa siendo la estructura más estable. Este resultado está de acuerdo con la descripción del mínimo (a) apilado en el trabajo de Wanna et al. (refs. 3-16 y 17).

Sin embargo, la estabilidad relativa de los mínimos apilados (a y b) contrasta con el hecho de que las tres estructuras cristalinas (I, II y III) de la pirazina sólida contienen apilamientos "cabeza-a-cabeza" de moléculas dispuestas en una forma similar al mínimo (b) de la Figura 3-2b. Ahora, esta disposición geométrica favorece la interacción "horizontal" entre moléculas de pirazina pertenecientes a diferentes apilamientos en las estructuras cristalinas. Tales interacciones son causadas por enlaces de hidrógeno "débiles" compartidos que tienen lugar en los cristales (refs. 3-49 a 51).

Así, estos apilamientos "cabeza-a-cabeza" son preferidos en las estructuras cristalinas donde el número de interacciones sumultáneas es mayor que en el dímero. El mínimo (h) completamente plano de nuestros resultados SCF+D es la estructura más próxima a aquella que muestra enlaces de hidrógeno compartidos en el cristal. Además, este mínimo (h) es el más estable por "enlace de hidrógeno" a nivel SCF+D y es el único mínimo de este tipo descrito por Wanna et al. (refs. 3-16 y 17) para este sistema.

La distancia SCF+D para el mínimo (b), 3.2 Å, está subestimada cuando se compara con el valor cristalino, 3.7-3.8 Å (refs. 3-49 y 51). Sin embargo, para los enlaces de hidrógeno "débiles" (f hasta h), las distancias son 2.2-2.6 Å a nivel SCF+D y comparan bien con el valor cristalográfico de 2.6 Å. Además, la distancia para el mínimo (h), 2.2 Å, está en buen acuerdo con el valor de 2.3 Å encontrado por Wanna et al. (refs. 3-16 y 17).

La inclusión de la corrección de CP no altera, en general, el orden relativo de estabilidades (compárense las columnas $E^{\text{SCF+D}}$ y $E^{\text{SCF+D+CP}}$ en la Tabla 3-2). Los otros mínimos descritos por Wanna et al. (refs. 3-16 y 17) (i.e., a y d) se encuentran entre las estructuras más estables a nivel SCF+D+CP.

Los potenciales empíricos (columnas PPF+HM2, PPF+SK y PPF+SKDAMP en la Tabla 3-2) reproducen satisfactoriamente el orden relativo de estabilidades para todos los mínimos excepto para la estructura (b). La formulación PPF+SK describe algunos mínimos cuyas energías de asociación caen próximas a los resultados de referencia SCF+D+CP y algunas distancias intermoleculares que están sólo ligeramente sobreestimadas cuando se comparan con los datos cristalinos. Así, para la estructura (b), la distancia entre los centros de masas es de 3.9 Å con el potencial PPF+SK y 3.7-3.8 Å en el cristal, mientras que para el mínimo (h) las distancias son 2.9 y 2.6 Å, respectivamente.

Piridina

La discusión del dímero de piridina viene también ayudada por la existencia de datos experimentales para los dímeros. Taddei et al. (ref. 3-52) han estudiado el espectro de absorción IR de la piridina- H_5 y la piridina- D_5 deuterada, aisladas en matriz de nitrógeno sólido. Maes (ref. 3-53) ha llevado a cabo un estudio similar empleando matrices de argón y de kriptón. Estos autores (refs. 3-52 y 53) han observado cómo los espectros exhiben bandas laterales, dependientes de la concentración, que fueron asignadas a la asociación de las moléculas en dímeros.

El trabajo de Taddei et al. (ref. 3-52) incluye también cálculos teóricos de las energías de interacción, obtenidas por un potencial "empírico" de Buckingham+Coulomb (exp, -6, -1). Sus cálculos predicen una estructura apilada "cabeza-a-cola" que corresponde al mínimo (a) cara-a-cara mostrado en la Figura 3-3a. Este resultado está confirmado en su trabajo por el cálculo teórico de los desdoblamientos y desplazamientos en el espectro IR. Así, han estimado también para este mínimo una energía de asociación de 10.5 kJ.mol^{-1} a una distancia optimizada de 3.4 \AA . La existencia de un enlace de hidrógeno doble, donde el átomo de hidrógeno $C_\alpha\text{-H}$ de la piridina está directamente involucrado, ha sido propuesto por Maes (ref. 3-53) a partir de datos del espectro IR. Este mínimo se muestra en la Figura 3-3k.

Nuestros cálculos SCF encuentran la mayoría de los mínimos descritos en la Tabla 3-3 debido a la significativa participación de las fuerzas de largo alcance en la estabilización del dímero de piridina. Así, tres mínimos (a hasta c) de apilamiento se encuentran a este nivel. Puede verse en la Figura 3-3 que estas tres estructuras son, de alguna forma, disposiciones "cabeza-a-cola" con los momentos dipolares antiparalelos. Por lo tanto, se espera que estos mínimos sean estables a nivel electrostático dipolo-dipolo simple.

Conviene resaltar de la Tabla 3-3 que destaca la mayor estabilidad de los mínimos (g hasta l) por "enlace de hidrógeno" sobre las estructuras (a hasta d) de apilamiento. Sin embargo, esta preferencia queda suavizada cuando se incluye la corrección de CP y se invierte cuando se incluye la energía de dispersión.

Así, los resultados SCF+D en la Tabla 3-3 destacan la estabilidad de las estructuras (a hasta d) de apilamiento. Ahora, la estructura (a) cara-a-cara, descrita por Taddei et al. (ref. 3-52), es una de las estructuras más estables y presenta una distancia de equilibrio de 3.2 Å, que compara bien con el valor de 3.4 Å calculado por estos autores (ref. 3-52).

Los mínimos (a hasta d) de apilamiento tienen energías de asociación muy similares pero el orden interno de estabilidades en este grupo cambia después de aplicar la corrección de CP. Esta corrección afecta, especialmente, a los mínimos (g hasta l) por enlace de hidrógeno "débil" y conviene notar que la estructura (k), descrita por Maes (ref. 3-53), resulta inestable a este nivel de cálculo.

Los tres potenciales "empíricos" (véanse las columnas PPF+HM2, PPF+SK y PPF+SKDAMP en la Tabla 3-3) refuerzan también la estabilidad de los mínimos (a hasta d) de apilamiento sobre el resto. En particular, los potenciales PPF+HM2 y PPF+SKDAMP describen los mínimos (b hasta d) cara-a-cara deslizados. Para ambos potenciales, la estructura (a) cara-a-cara es estable, pero sufre un deslizamiento hasta el mínimo (c) después de relajar la geometría.

Sin embargo, el potencial PPF+SK conduce también al mínimo (a) cara-a-cara, con una energía de asociación negativa ($-18.8 \text{ kJ.mol}^{-1}$) que cae entre el valor calculado por Taddei et al. (ref. 3-52) (-10.5) y los cálculos de referencia ($-23.3 \text{ kJ.mol}^{-1}$). La distancia de equilibrio PPF+SK para este mínimo (3.6 \AA) está en buen acuerdo con el valor de Taddei et al. (ref. 3-52) (3.4 \AA).

Pirimidina

El dímero de pirimidina ha sido estudiado por Wanna et al. (refs. 3-16 y 17) con la misma técnica indicada arriba para el dímero de pirazina. Haciendo uso del potencial de Momany et al. (refs. 3-47 y 48) estos autores han descrito cinco estructuras correspondientes a los mínimos (e) cara-a-cara deslizado y (j y l hasta n) completamente planos incluidos en la Tabla 3-4 y Figura 3-4. Además, los espectros de este dímero son también consistentes con los mínimos perpendiculares en forma de T (véanse las estructuras f y g en la Tabla 3-4) (refs. 3-16 y 54).

Nuestros resultados teóricos reproducen las siete estructuras anteriores así como otros mínimos como las estructuras (a hasta d) de apilamiento. Una de éstas, el mínimo (d), es muy similar a la estructura (e) cara-a-cara deslizada; ambos mínimos muestran una disposición antiparalela de los momentos dipolares (véase la Figura 3-4).

El potencial SCF describe la mayoría de los mínimos contenidos en la Tabla 3-4. En particular, las estructuras (a, d y e) de apilamiento se revelan menos estables que los "enlaces de hidrógeno" (h hasta n) completamente planos. Conviene notar de nuevo que las estructuras (b y c) que no muestran la disposición antiparalela dipolo-dipolo, son los únicos mínimos de apilamiento inestables con el potencial SCF. También, la comparación entre las estructuras de apilamiento y aquellas por enlace de hidrógeno viene suavizada, una vez más, cuando se incluye la corrección de CP.

El potencial de dispersión SCF+D estabiliza todas las estructuras, pero especialmente los mínimos (a hasta e) de apilamiento, que resultan el grupo estructural más estable, de acuerdo con la naturaleza apilada del mínimo (e) descrito en la literatura (refs. 3-16 y 17). Considerando estos cinco mínimos, sólo la estructura (c) presenta los momentos dipolares moleculares dispuestos en forma estrictamente paralela como en fase cristalina (refs. 3-55 y 56).

Sin embargo, este mínimo (c) no es el más estable del grupo (véanse las filas a hasta e en la Tabla 3-4) ya que, considerando sólo las fuerzas dipolo-dipolo, los mínimos (a, d y e) serían más estables. Además, las distancias de equilibrio comparan bien con los valores de Wannan et al. (refs. 3-16 y 17) que caen entre los resultados SCF y SCF+D.

El orden relativo de estabilidades para los cinco mínimos apilados no se altera después de añadir la corrección de CP al potencial SCF+D (véase la columna $E^{\text{SCF+D+CP}}$ en la Tabla 3-4). Las estructuras (h hasta n) por "enlace de hidrógeno" son ahora menos estables y tienen energías de asociación que comparan bien con los resultados de la literatura (refs. 3-16 y 17).

Los tres potenciales empíricos (PPF+HM2...PPF+SKDAMP) destacan también las estabilidades de los mínimos apilados sobre el resto. Los valores de la energía de asociación para las estructuras de apilamiento y por "enlace de hidrógeno" caen entre los resultados de Wanna et al. (refs. 3-16 y 17) y los SCF+D. Las distancias de equilibrio obtenidas por los potenciales PPF más dispersión son demasiado grandes cuando se comparan con los resultados de referencia (refs. 3-16 y 17).

Una inspección más detallada de la Tabla 3-4 muestra que los resultados PPF+SK difieren marcadamente de los PPF+HM2 y PPF+SKDAMP en la predicción de la estabilidad relativa de los mínimos (a y b) cara-a-cara y los mínimos (c hasta e) cara-a-cara deslizados. Este comportamiento de las estructuras de apilamiento parece bastante anómalo ya que, para otros mínimos (no apilados) los potenciales PPF+SK y PPF+SKDAMP muestran bastante bien un acuerdo cualitativo mientras que los resultados PPF+HM2 son más diferentes.

El dímero de pirimidina es el único caso en que el potencial PPF+SK estabiliza apilamientos "verticales" "átomo-átomo" (véanse las Figuras 3-4a y b) y la formulación PPF+HM2 estabiliza estructuras deslizadas átomo - a - no-átomo (véanse las Figuras 3-4c hasta e). Como puede verse para los dímeros de otras azinas, el potencial PPF+SKDAMP muestra un comportamiento intermedio entre los potenciales extremos PPF+SK y PPF+HM2.

Sin embargo, para el dímero de pirimidina, el comportamiento del potencial PPF+SKDAMP es más bien similar al obtenido para los cálculos PPF+HM2 a causa de la presencia de un gran número de interacciones "átomo-átomo" N...C en los mínimos (a y b) cara-a-cara (se pueden observar cuatro recubrimientos "verticales" N...C en las Figuras 3-4a y b), que hacen muy activo el efecto de "amortiguamiento" (ecuación 2-2).

Piridazina

No se dispone de datos experimentales del dímero ni de la estructura cristalográfica de la molécula de piridazina. Sin embargo, tomando como punto de partida las estructuras del dímero de las otras azinas polares descritas en las Tablas 3-3 y 4 y en las Figuras 3-3 y 4 podemos esperar una gran estabilidad para una estructura cara-a-cara con una contribución importante del término de dispersión en la energía de interacción total.

Tal estructura presentaría las moléculas de piridazina giradas en el plano del anillo dando una estructura "cabeza-a-cola" para obtener la energía dipolo-dipolo más estable (véase el mínimo a apilado en la Figura 3-5a).

Además, el mínimo (a) cara-a-cara se describe a nivel SCF (véase la Tabla 3-5). Los otros mínimos, las estructuras (e hasta h) por "enlace de hidrógeno" son también descritos por el potencial SCF debido a la importancia relativa de las fuerzas de largo alcance en la estabilidad de esta clase de mínimos (refs. 3-57 y 58).

Sin embargo, el potencial SCF+D en la Tabla 3-5 describe las estructuras (a hasta c) de apilamiento con estabilidades similares. La estructura (b) cara-a-cara deslizada está girada 145° , de forma que está ligeramente favorecida por la interacción dipolo-dipolo. Los valores de las energías y ángulos para estos tres mínimos están en buen acuerdo con la restricción de que una predicción basada en términos dipolo-dipolo es deficiente en el límite de distancias cortas (ref. 3-22).

Las estabilidades calculadas para estos mínimos y para la estructura (d) en forma de T están bastante destacadas sobre los valores de los mínimos por "enlace de hidrógeno". Estas diferencias quedan suavizadas, como en el caso general, al nivel de cálculo SCF+D+CP.

Los tres potenciales PPF+dispersión predicen pequeñas diferencias entre las estructuras de apilamiento y aquellas por "enlace de hidrógeno" como se observa en la Tabla 3-5. La estructura (a) cara-a-cara es estable pero optimiza sobre el mínimo (b). Esta es una estructura de apilamiento cara-a-cara deslizado, pero donde el ángulo diedro formado por los planos moleculares toma un valor no nulo.

Sin embargo, cuando esta estructura se optimiza utilizando el potencial SCF+D, el ángulo diedro se reduce a casi cero y el ángulo formado por los momentos dipolares se abre hasta 143° (véase la nota al pie de la Tabla 3-5). Las energías más estables para las estructuras por "enlace de hidrógeno" (PPF+HM2 y PPF+SKDAMP) y las estabilidades sobreestimadas (potencial PPF+SK) son debidas a una limitación en la clasificación del grupo $-N=N-$ en la librería de parámetros del potencial de Fraga (ref. 3-59) empleados en la ecuación (2-1) como se ha discutido en otro lugar (ref. 3-15).

General

En esta sección vamos a considerar una pocas características generales de los cinco dímeros estudiados. A primera vista, un gran número de nuestros resultados "empíricos" caen más cerca de los resultados SCF+D+CP que de los SCF+D.

Esto es particularmente cierto para los resultados PPF+SK, pero se cumple también para los PPF+SKDAMP y, aunque es menos evidente a primera vista, para los cálculos PPF+HM2. Muy frecuentemente, los resultados caen por encima del valor SCF+D+CP y, por ello, son menos estables que este valor. Hemos realizado cálculos a niveles 3-21G SCF+D y SCF+D+CP para un conjunto muy pequeño de estructuras.

En concreto, hemos calculado los mínimos designados por (a) en las Tablas 3-1 a 5 y hemos obtenido, respectivamente, los siguientes valores de energía: -41.3, -28.7, -22.4, -33.1 y -36.2 kJ.mol⁻¹ (3-21G SCF+D); y -17.7, -14.5, -8.8, -15.4 y -18.8 kJ.mol⁻¹ (3-21G SCF+D+CP). Las distancias (d) respectivas resultaron ser: 3.1, 3.4, 3.5, 3.3 y 3.3 Å.

Estos resultados parecen confirmar la sobreestimación de las energías de interacción STO-3G SCF+D (excepto para el mínimo a de la s-triazina) y SCF+D+CP cuando se comparan con los resultados "empíricos" recogidos en las Tablas 3-1 a 5. Así, podemos esperar, al menos para los mínimos de apilamiento, que nuestros resultados "empíricos" indican correctamente que los cálculos de referencia STO-3G sobreestiman ligeramente las energías de asociación.

Nuestros cálculos que incluyen la corrección de CP nos proporcionan una estimación del efecto del BSSE para los mínimos STO-3G SCF y SCF+D. En el primer caso, cabía esperar que el efecto del BSSE fuera tanto mayor cuanto más compacta fuera una estructura, a causa de que esto aumenta la posibilidad de "compartir" orbitales atómicos entre los subsistemas. (refs. 3-25 y 26).

El BSSE no se da explícitamente en las Tablas 3-1 a 5, pero se puede obtener por sustracción de la columna E^{SCF} a la E^{SCF+CP} . Una comparación global de los valores del BSSE para las distintas clases de mínimos en las Tablas 3-1 a 5 revela el orden opuesto (cara-a-cara < cara-a-cara-deslizado < en-forma-de-T...) de lo que se esperaba (refs. 3-25 y 26). Este hecho parece estar relacionado con la naturaleza muy contraída de la base STO-3G que no permite el efecto de "compartición" excepto para átomos muy próximos. Estos átomos próximos se dan realmente en los complejos por "enlace de hidrógeno" donde una distancia N...H típica, incluso a nivel SCF, es menor de 3.0 Å.

Además, el principal significado del efecto del BSSE en los complejos por "enlace de hidrógeno" explicaría la sobreestimación de las energías de interacción para esta clase de mínimos en los resultados SCF no corregidos. La corrección de CP puntual atenúa, pero no elimina, tal sobreestimación. Sin embargo, la inclusión del término energético de dispersión produce dos efectos principales: 1) ahora, los mínimos más estables son los más compactos; y 2) el efecto del BSSE no está sobreestimado en ninguna clase de mínimos.

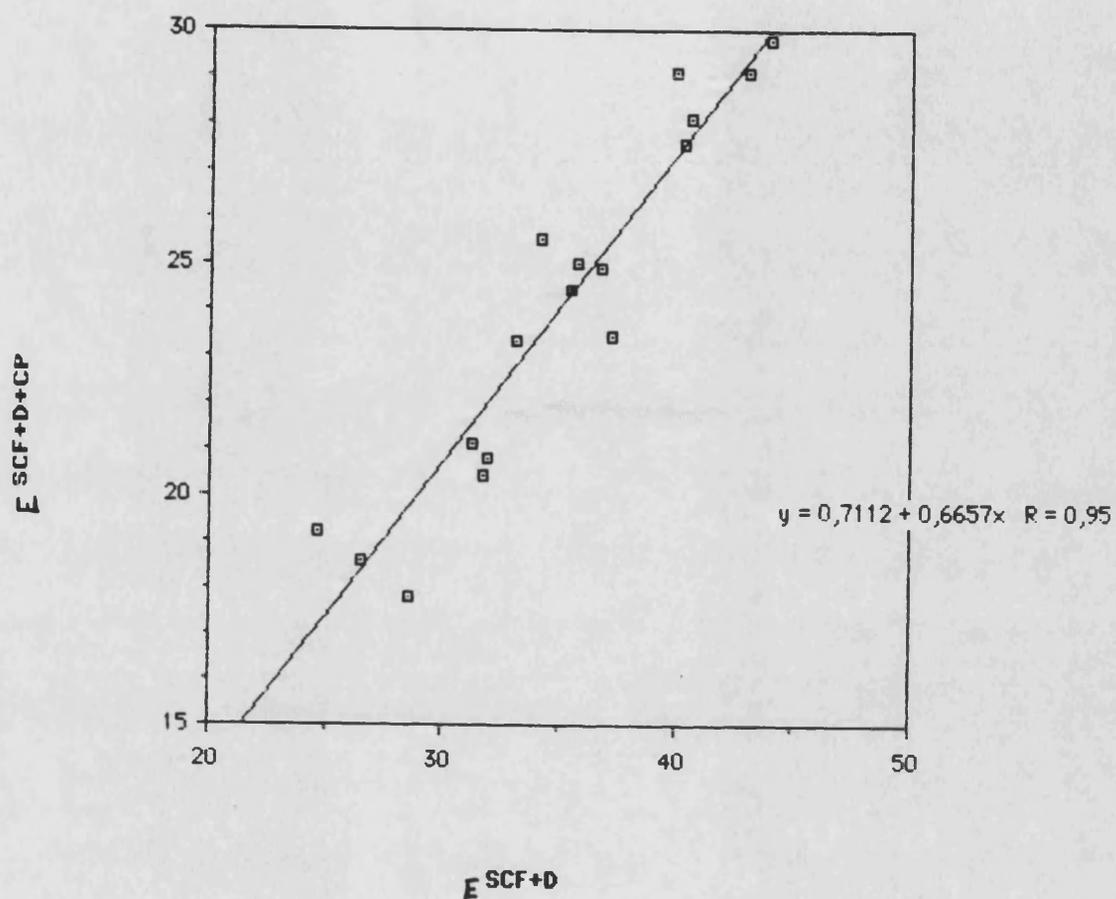


Figura 3-6 Variación de las energías de asociación (en valor absoluto) SCF+D+CP frente a las SCF+D para los dímeros de apilamiento de las moléculas de s-triazina, pirazina, piridina, pirimidina y piridazina.

Las moléculas de azina se caracterizan por su elevado grado de autoasociación. Para darse cuenta de esto, es suficiente comparar las temperaturas de ebullición de la piridazina (208°C) con las de, por ejemplo, el hexano (69°C) o el benceno (80°C). Así, los resultados y discusión de las azinas incluidas en este trabajo (s-triazina, pirazina, piridina, pirimidina y piridazina) han sido ordenados de acuerdo con las temperaturas de ebullición crecientes (-, 116, 116, 124 y 208°C) (ref. 3-60) y con los momentos dipolares medidos en fase gas (0, 0, 2.15, 2.33 y 4.22 debyes), respectivamente (ref. 3-61).

Este orden se mantiene cuando se consideran las energías calculadas para el mínimo más estable de cada dímero, tanto a nivel de cálculo SCF+D (-34, -36, -37, -41 y -44 kJ.mol⁻¹) como SCF+D+CP (-25, -25, -25, -28 y -30 kJ.mol⁻¹), con los resultados tomados de las Tablas 3-1 a 5. Este orden se mantiene también para los tres potenciales "empíricos", pero sólo para las tres moléculas de azina polares.

Este hecho nos sugiere discutir los resultados obtenidos con los potenciales "empíricos" con mayor detalle:

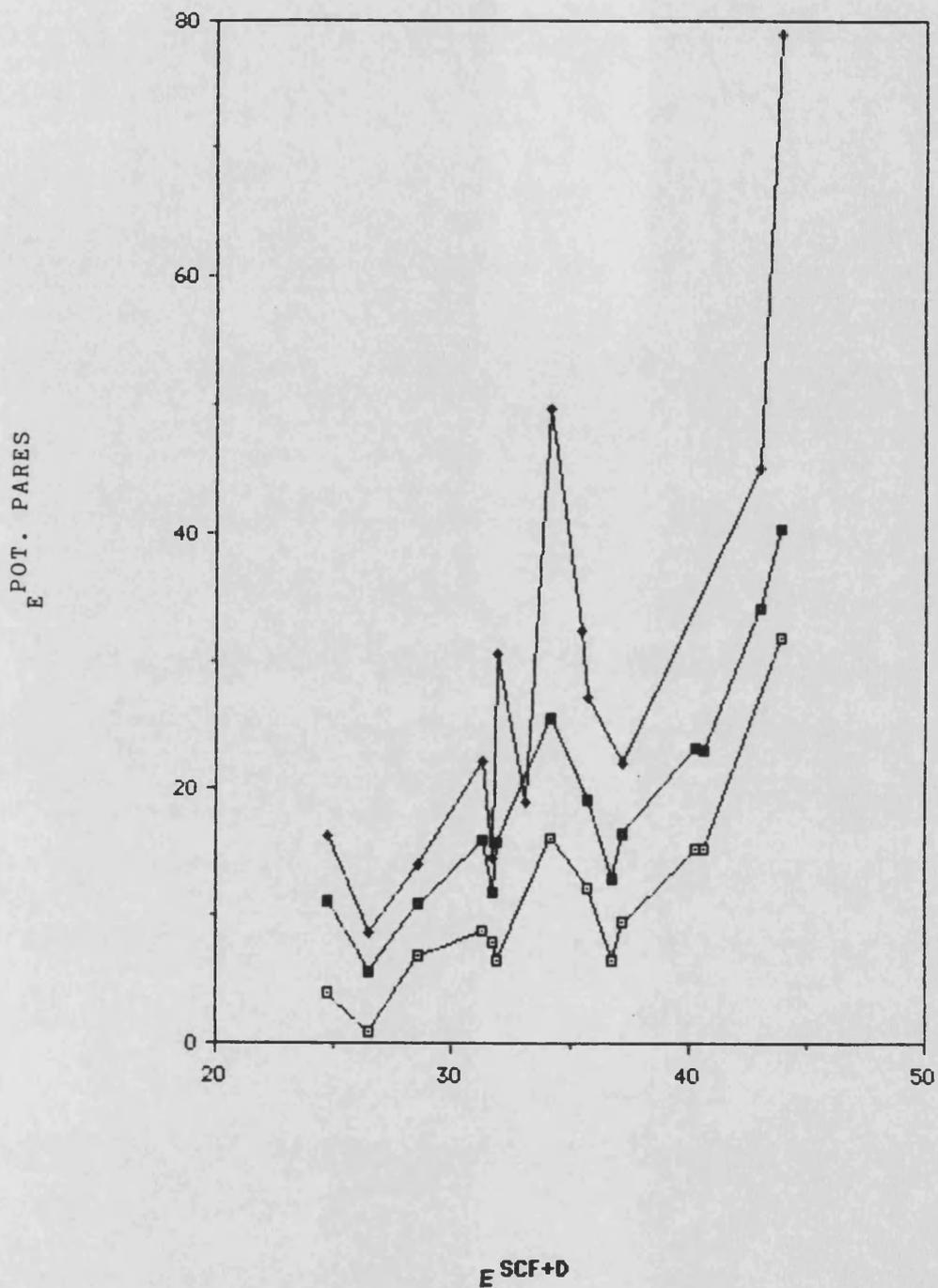


Figura 3-7 Variación de las energías de asociación (en valor absoluto) para los tres potenciales "empíricos" PPF+dispersión frente al potencial de referencia SCF+D para los dímeros de apilamiento de las moléculas de s-triazina, pirazina, piridina, pirimidina y piridazina: a) el símbolo □ representa el potencial PPF+HM2; b) el símbolo ◇ representa el potencial PPF+SK; y c) el símbolo ■ representa el potencial PPF+SKDAMP.

1) La Figura 3-6 muestra la representación de las energías de asociación (en valor absoluto) obtenidas con el potencial de referencia SCF+D+CP frente a las obtenidas con el potencial de referencia SCF+D para los dímeros de apilamiento cara-a-cara y cara-a-cara, deslizados de las azinas estudiadas. Puede observarse cómo el potencial SCF+D sobreestima ligeramente la estabilidad de las estructuras de apilamiento. Este efecto de sobreestimación es más importante, en términos relativos, para los mínimos menos estables.

2) La Figura 3-7 muestra la representación de las energías de asociación (en valor absoluto) obtenidas para los tres potenciales "empíricos" (PPF+HM2, PPF+SK y PPF+SKDAMP) frente al potencial de referencia SCF+D para los dímeros de apilamiento de las azinas estudiadas. Puede observarse cómo los tres potenciales "empíricos" subestiman en cierta medida la estabilidad de los mínimos.

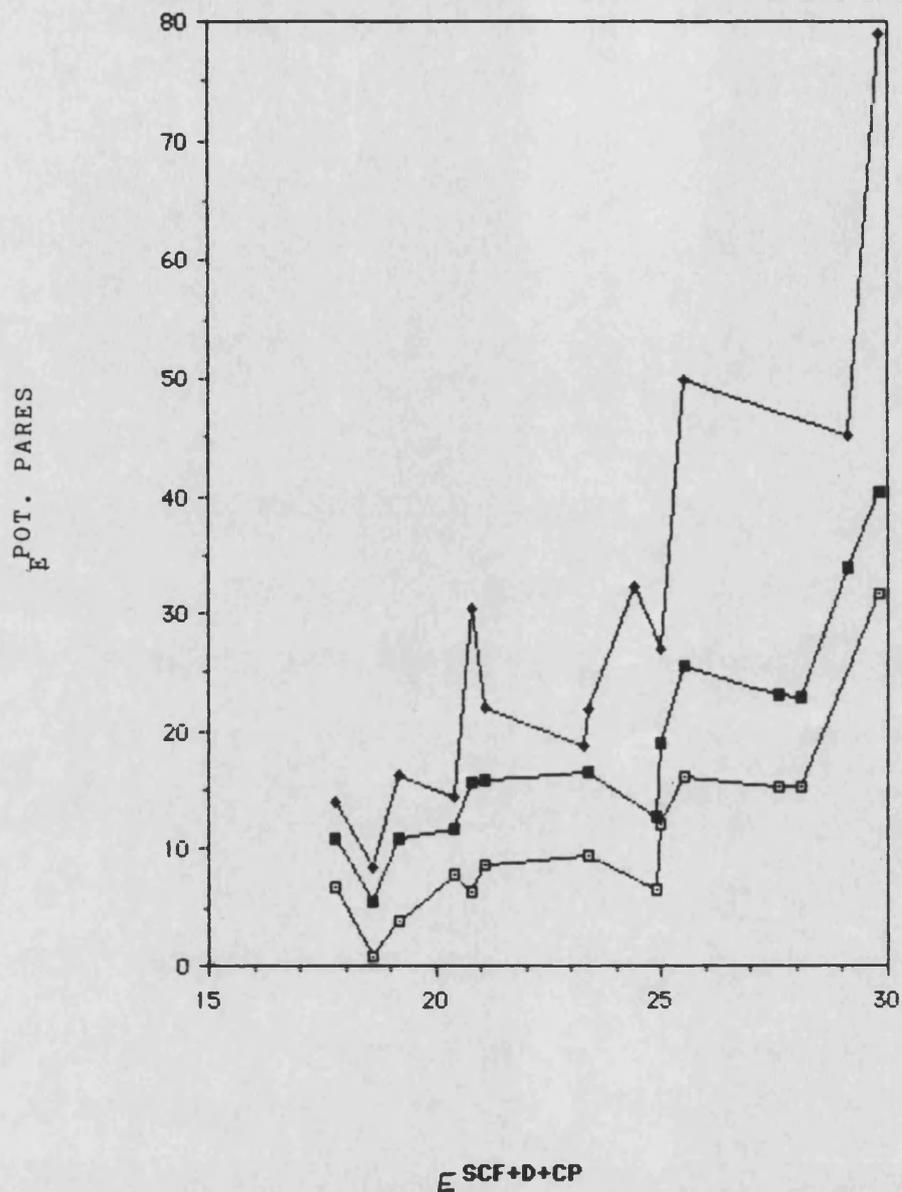


Figura 3-8 Variación de las energías de asociación (en valor absoluto) para los tres potenciales "empíricos" PPF+dispersión frente al potencial de referencia SCF+D+CP para los dímeros de apilamiento de las moléculas de s-triazina, pirazina, piridina, pirimidina y piridazina: a) el símbolo \square representa el potencial PPF+HM2; b) el símbolo \diamond representa el potencial PPF+SK; y c) el símbolo \blacksquare representa el potencial PPF+SKDAMP.

Sin embargo, conviene considerar diferencias particulares entre los tres potenciales "empíricos": a) El potencial PPF+HM2 es el que más subestima la estabilidad de los mínimos, pero es un potencial de comportamiento regular que no conduce, en ningún caso, a sobreestimaciones exageradas de la energía de asociación. b) El potencial PPF+SK es el que subestima en menor grado las energías de interacción pero es menos regular en su comportamiento, conduciendo a dos mínimos de estabilidad muy exagerada. c) Por último, el potencial PPF+SK presenta las ventajas de los dos anteriores pues es tan estable como el potencial PPF+HM2 y subestima menos que el potencial PPF+HM2 la estabilidad de los mínimos.

Así, es aconsejable la utilización del potencial "empírico" PPF+SKDAMP como opción de compromiso para la obtención de las mejores energías de interacción entre dímeros apilados.

Los puntos que más se desvían en la Figura 3-7 para el potencial PPF+SK corresponden al mínimo (a) de la s-triazina y al mínimo (b) de la piridazina.

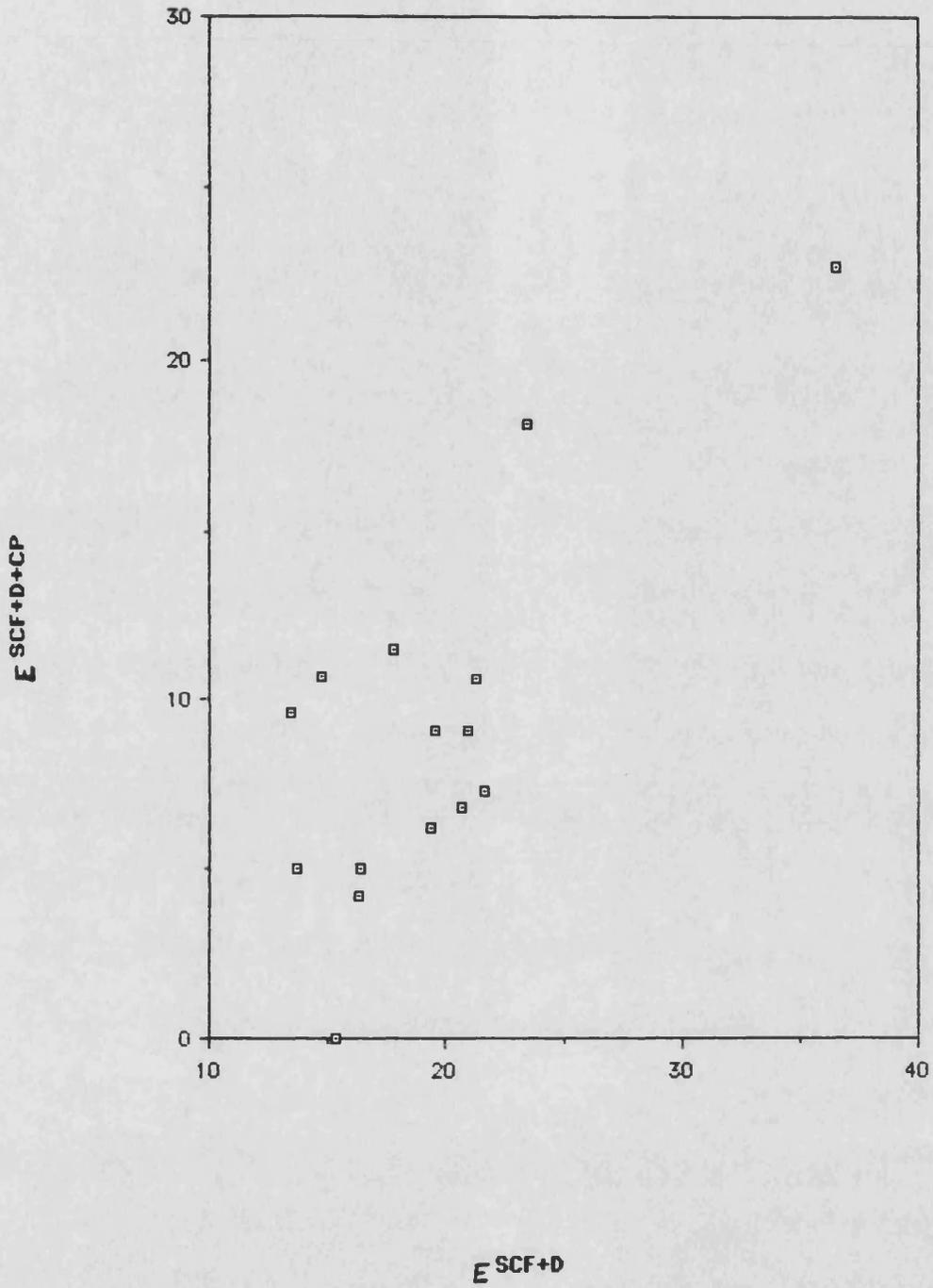


Figura 3-9 Variación de las energías de asociación (en valor absoluto) SCF+D+CP frente a las SCF+D para los dímeros coplanares de las moléculas de s-triazina, pirazina, piridina, pirimidina y piridazina.

3) Se ha utilizado el potencial SCF+D+CP como referencia para la discusión de los tres potenciales "empíricos" PPF+dispersión para los dímeros de apilamiento de las azinas estudiadas. Los resultados obtenidos vienen mostrados en la Figura 3-8. Puede observarse ahora cómo los resultados mejoran apreciablemente y el defecto de subestimación de la estabilidad que atribuíamos a los potenciales "empíricos" queda fuertemente disminuido. La comparación de los tres potenciales "empíricos" muestra una tendencia similar a la de la Figura 3-7: el potencial PPF+HM2 es más regular, el potencial PPF+SK es el que menos subestima la estabilidad de los dímeros y el potencial PPF+SKDAMP presenta las ventajas de los otros dos potenciales "empíricos".

Así, se recomienda también en este caso la utilización del potencial "empírico" PPF+SKDAMP como opción de compromiso para la obtención de las mejores energías de interacción, si bien en algunos casos la utilización del potencial PPF+SK reproduce bien las energías SCF+D+CP.

Los puntos que más se desvían en la Figura 3-8 para el potencial PPF+SK frente al potencial de referencia correspondiente al mínimo (a) de la s-triazina y al mínimo (b) de la piridazina. Estos mínimos son también, como es lógico, los que presentaban mayores desviaciones frente al potencial de referencia SCF+D en la Figura 3-7.

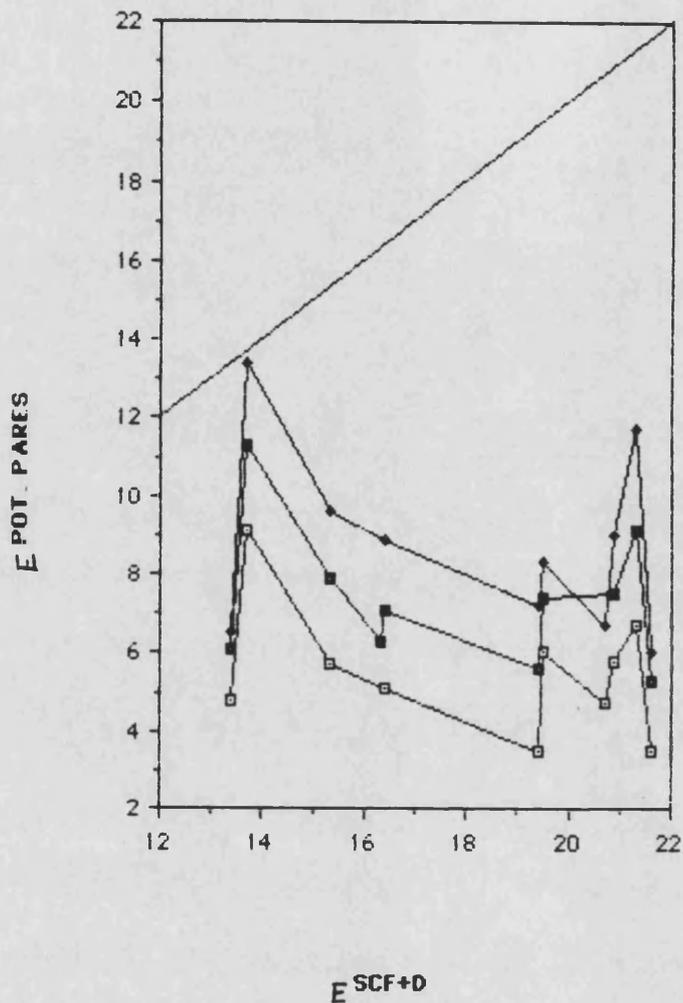


Figura 3-10 Variación de las energías de asociación (en valor absoluto) para los tres potenciales "empíricos" PPF+dispersión frente al potencial de referencia SCF+D para los dímeros coplanares de las moléculas de s-triazina, pirazina, piridina, pirimidina y piridazina: a) el símbolo □ representa el potencial PPF+HM2; b) el símbolo ♦ representa el potencial PPF+SK; y c) el símbolo ■ representa el potencial PPF+SKDAMP.

4) La Figura 3-9 muestra la variación de las energías de asociación (en valor absoluto) obtenida con el potencial de referencia SCF+D+CP frente a las obtenidas con el potencial de referencia SCF+D para los dímeros coplanares, estabilizados por "enlace de hidrógeno", de las azinas estudiadas. En conjunto, el efecto corrector del cálculo de CP reduce ligeramente la sobreestimación en la estabilidad de las estructuras coplanares, la cual es mayor que para los mínimos de apilamiento de las azinas.

Este tipo de figuras evidencia que la corrección de CP depende mucho más de las particularidades del mínimo (moléculas, conformación, etc.) que del valor de la energía a corregir. Este comportamiento es bien conocido y por lo tanto lo realmente significativo es el orden de magnitud de las correcciones, que muestran mucha mayor dispersión que en el caso de los dímeros apilados. Este comportamiento puede relacionarse con la sensibilidad del entorno electrónico del átomo de hidrógeno a la naturaleza y estructura del dímero, que incluso una base tan limitada como la STO-3G ya es capaz de manifestar.

El punto que presenta mayor desviación corresponde al mínimo (n) del dímero de pirimidina, estabilizado por un enlace de hidrógeno "compartido" por un átomo de nitrógeno en cada molécula y dos átomos de hidrógeno en la otra molécula.



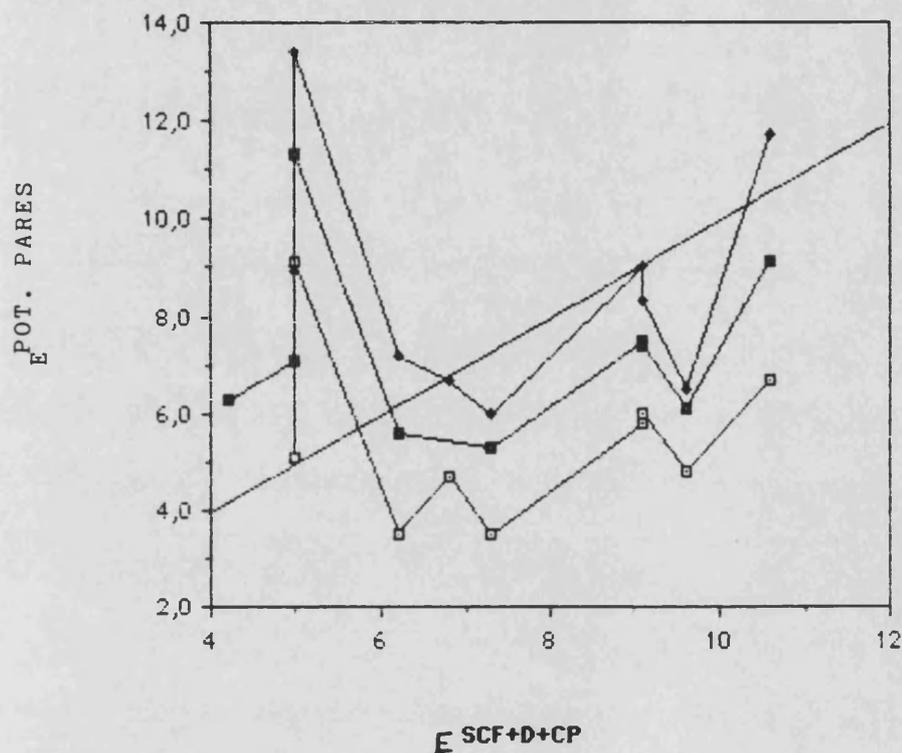


Figura 3-11 Variación de las energías de asociación (en valor absoluto) para los tres potenciales "empíricos" PPF+dispersión frente al potencial de referencia SCF+D+CP para los dímeros coplanares de las moléculas de s-triazina, pirazina, piridina, pirimidina y piridazina: a) el símbolo \square representa el potencial PPF+HM2; b) el símbolo \blacklozenge representa el potencial PPF+SK; y c) el símbolo \blacksquare representa el potencial PPF+SKDAMP.

5) La Figura 3-10 muestra la representación de las energías de asociación (en valor absoluto) obtenidas para los tres potenciales "empíricos" (PPF+HM2, PPF+SK y PPF+SKDAMP) frente a las obtenidas con el potencial de referencia SCF+D para los dímeros coplanares de las azinas estudiadas. Puede observarse cómo los tres potenciales "empíricos" subestiman la estabilidad de los mínimos frente a esta referencia, a la cual le falta la corrección de CP.

La comparación de los tres potenciales "empíricos" por separado muestra un comportamiento similar al observado para los mínimos de apilamiento (véase la Figura 3-7), siendo el potencial "empírico" PPF+SKDAMP el que presenta un comportamiento intermedio.

6) Se ha empleado el potencial SCF+D+CP como referencia para la discusión de los tres potenciales "empíricos" PPF+dispersión en los dímeros coplanares de las azinas estudiadas. Los resultados se muestran en la Figura 3-11. Puede observarse cómo la utilización de mejores cálculos de referencia corrige apreciablemente la subestimación de la estabilidad que atribuíamos a los potenciales "empíricos", quedando ésta fuertemente disminuida. Este efecto es similar al observado para los dímeros de apilamiento. De nuevo, el potencial "empírico" PPF+SKDAMP es el que presenta un mejor condicionamiento para el estudio de los dímeros coplanares de las azinas por su mejor compromiso entre regularidad y estimación de las estabilidades.



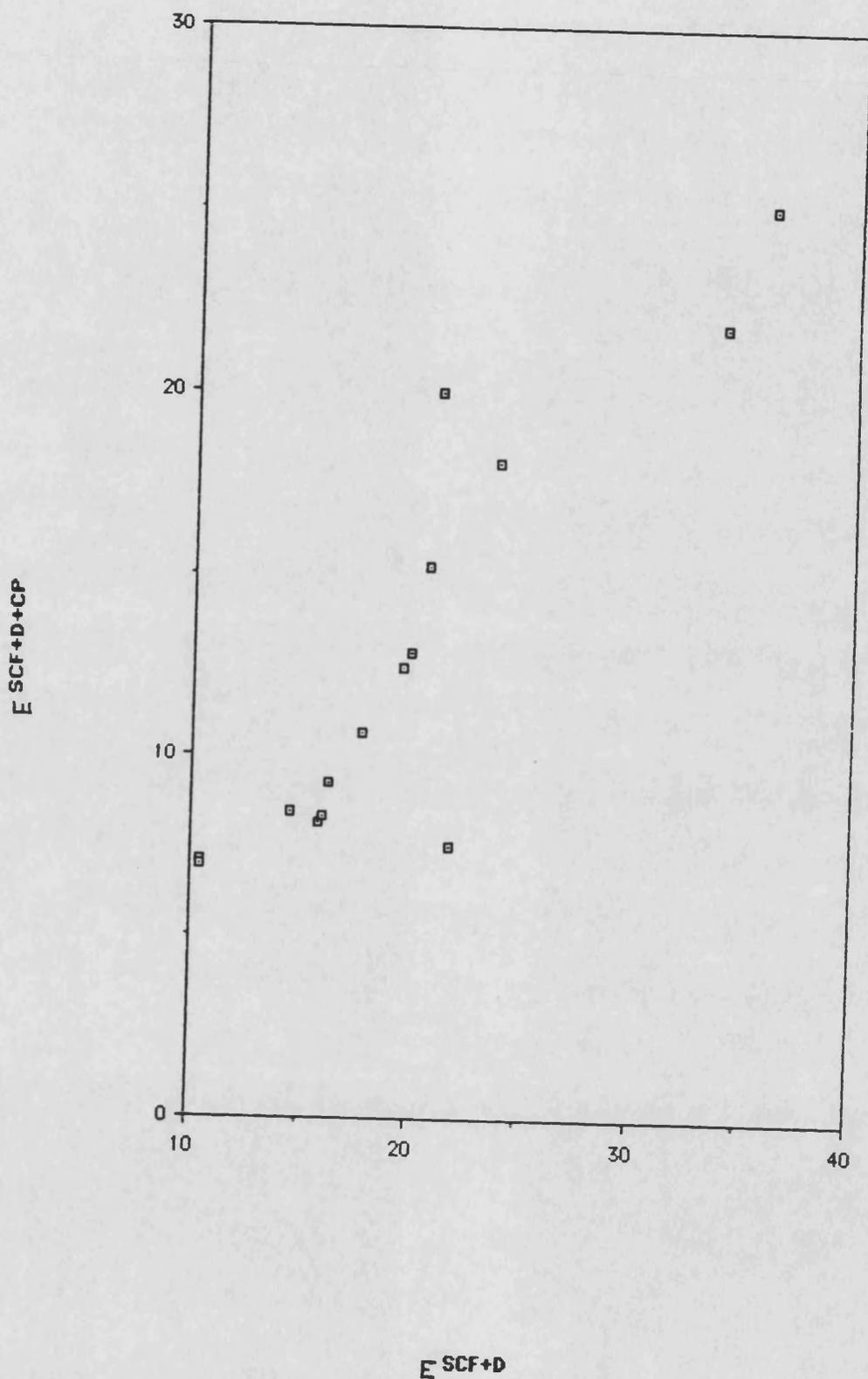


Figura 3-12 Variación de las energías de asociación (en valor absoluto) SCF+D+CP frente a las SCF+D para los dímeros perpendiculares de las moléculas de s-triazina, pirazina, piridina, pirimidina y piridazina.

Así, preferimos recomendar también en este caso (dímeros coplanares), la utilización del potencial "empírico" PPF+SKDAMP como opción de compromiso para la obtención de las mejores energías de interacción. Además, la utilización del potencial PPF+SKDAMP reproduce razonablemente bien las energías SCF+D+CP, excepto en casos puntuales, donde los otros potenciales "empíricos" también se desvían del valor de referencia.

El estudio de los dímeros de la piridazina utilizando los potenciales "empíricos" PPF+HM2, PPF+SK y PPF+SKDAMP da lugar a una sobreestimación de la estabilidad debida a una limitación en la clasificación del grupo -N=N- en la librería de parámetros del potencial de Fraga (ref. 3-59) empleada en la ecuación (2-1) como se ha discutido en otro lugar. Por ello, no hemos considerado los mínimos del dímero de piridazina en la Figuras 3-10, 11, 13 y 14.

7) Las Figuras 3-12, 13 y 14 muestran cómo los mínimos perpendiculares en forma de T y en forma de cruz de las azinas estudiadas presentan un comportamiento intermedio entre los mínimos de apilamiento y los coplanares. La Figura 3-12 muestra la variación de la energía de interacción obtenida con el potencial de referencia SCF+D+CP frente a la obtenida con el potencial de referencia SCF+D.

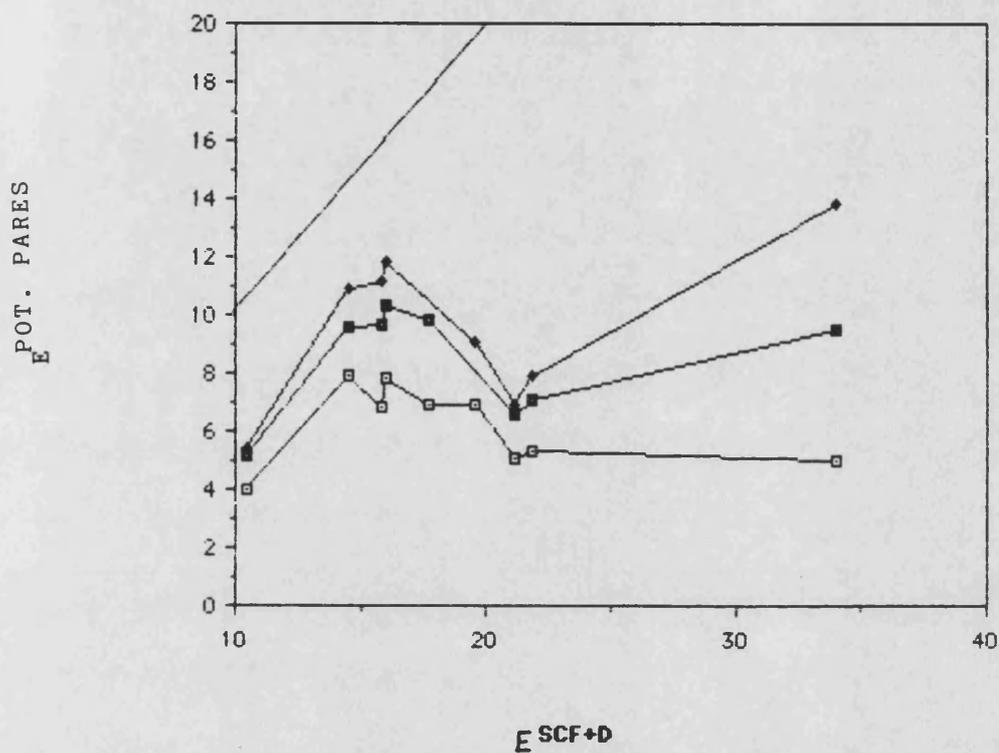


Figura 3-13 Variación de las energías de asociación (en valor absoluto) para los tres potenciales "empíricos" PPF+dispersión frente al potencial de referencia SCF+D para los dímeros perpendiculares de las moléculas de s-triazina, pirazina, piridina, pirimidina y piridazina: a) el símbolo □ representa el potencial PPF+HM2; b) el símbolo ◆ representa el potencial PPF+SK; y c) el símbolo ■ representa el potencial PPF+SKDAMP.

El potencial SCF sobreestima de nuevo ligeramente la estabilidad de los mínimos cuando se compara con el potencial de referencia SCF+D+CP; dicha desviación recuerda más el comportamiento que se observó en los mínimos apilados (Figura 3-6), que el de los mínimos coplanares (Figura 3-9), ya que es mucho menos dispersa, en general, que la de estos últimos, aunque presenta dos desviaciones notables correspondientes al mínimo (d) de la pirazina (donde la corrección de CP es casi irrelevante) y al mínimo (i) de la piridina (donde esta corrección reduce el valor absoluto a un tercio del inicial). Este último mínimo es único en el sentido de que representa el enlace de hidrógeno "débil" con menos impedimento estérico de todos los estudiados.

8) La Figura 3-13 muestra la variación de la energía con los tres potenciales "empíricos" frente a los resultados de referencia SCF+D para los dímeros perpendiculares de las azinas. La comparación de los tres potenciales "empíricos" por separado muestra un comportamiento similar al observado para los mínimos de apilamiento y coplanares (véanse las Figuras 3-7 y 10), siendo el potencial "empírico" PPF+SKDAMP el que presenta mejores propiedades de regularidad y baja subestimación de las estabilidades.

$E^{\text{POT. PARES}}$

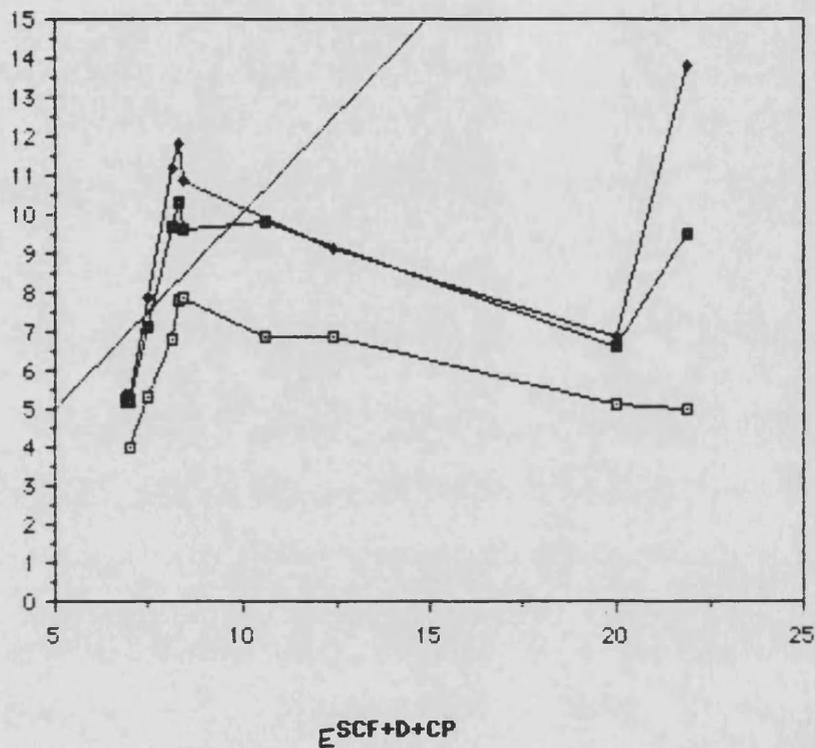


Figura 3-14 Variación de las energías de asociación (en valor absoluto) para los tres potenciales "empíricos" PPF+dispersión frente al potencial de referencia SCF+D+CP para los dímeros perpendiculares de las moléculas de s-triazina, pirazina, piridina, pirimidina y piridazina: a) el símbolo \square representa el potencial PPF+HM2; b) el símbolo \blacklozenge representa el potencial PPF+SK; y c) el símbolo \blacksquare representa el potencial PPF+SKDAMP.

9) La Figura 3-14 muestra la variación de la energía de interacción con los tres potenciales "empíricos" frente a la obtenida con los resultados de referencia SCF+D+CP para los dímeros perpendiculares de las azinas. Puede observarse cómo los resultados mejoran apreciablemente la subestimación de la estabilidad que atribuíamos a los potenciales "empíricos", quedando ésta fuertemente disminuida. Este efecto es similar al observado para los dímeros de apilamiento y coplanares. De nuevo, el potencial "empírico" PPF+SKDAMP es el que presenta un mejor condicionamiento para el estudio de los dímeros perpendiculares de las azinas por su regularidad y menor subestimación de las estabilidades.

Así, se recomienda también en este caso la utilización del potencial "empírico" PPF+SKDAMP como opción de compromiso para la obtención de las mejores energías de interacción. Además, la utilización del potencial PPF+SKDAMP reproduce razonablemente bien las energías SCF+D+CP, excepto en casos puntuales.

Podemos resumir el comportamiento de los distintos tipos estructurales de los mínimos de las azinas estudiadas dejando aparte, por las razones ya discutidas, los resultados anómalos del dímero de piridazina:

a) Los mínimos para los cuales los potenciales empíricos reproducen las mejores energías son los mínimos coplanares, estabilizados por enlaces de hidrógeno "débiles", si bien existen casos particulares de sobreestimación que se corrigen parcialmente con el empleo del potencial PPF+SKDAMP, sin que ello conlleve pérdidas importantes de calidad en los otros mínimos.

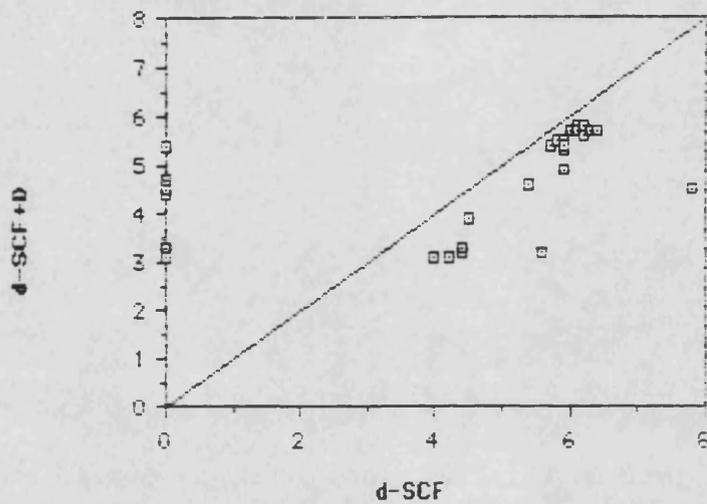


Figura 3-15 Variación de las distancias de equilibrio entre los centros de masas obtenidas con el potencial de referencia SCF+D frente a las obtenidas con el potencial de referencia SCF+D para los dímeros de las moléculas de s-triazina, pirazina, piridina, pirimidina y piridazina.

b) Los mínimos perpendiculares, estabilizados por enlaces de hidrógeno débiles o por interacciones $H...π$ o $N...π$, son tratados algo peor que los anteriores, dado que existen casos particulares de subestimación.

c) Para los mínimos apilados, estabilizados por interacciones $π...π$, se obtienen resultados más heterogéneos, siendo aconsejable perder algo de calidad en el valor de las energías que se obtendrían con SK a cambio de conseguir un tratamiento más uniforme de todos los mínimos.

d) Conviene desconfiar de las energías calculadas cuando se desvían enormemente (por factores de 2, 3 o más veces) de los valores promedio obtenidos en mínimos similares (apilados, coplanares, etc.) de moléculas análogas, como ocurre en la piridazina. El único potencial que parece poder corregir esas desviaciones, aunque no siempre lo consiga, es el potencial PPF+SKDAMP.

10) Las distancias centro de masas - centro de masas se discuten conjuntamente para todos los mínimos de las azinas. La Figura 3-15 muestra la variación de las distancias centro-centro obtenidas con el potencial SCF+D frente a las obtenidas con el potencial SCF para los mínimos de los dímeros de las azinas estudiadas. Las distancias obtenidas con el potencial SCF quedan sobreestimadas en cierta medida cuando se comparan con las distancias obtenidas con el potencial SCF+D, como cabe esperar de acuerdo con las aproximaciones adoptadas para el cálculo de la dispersión (ec. 2-3).

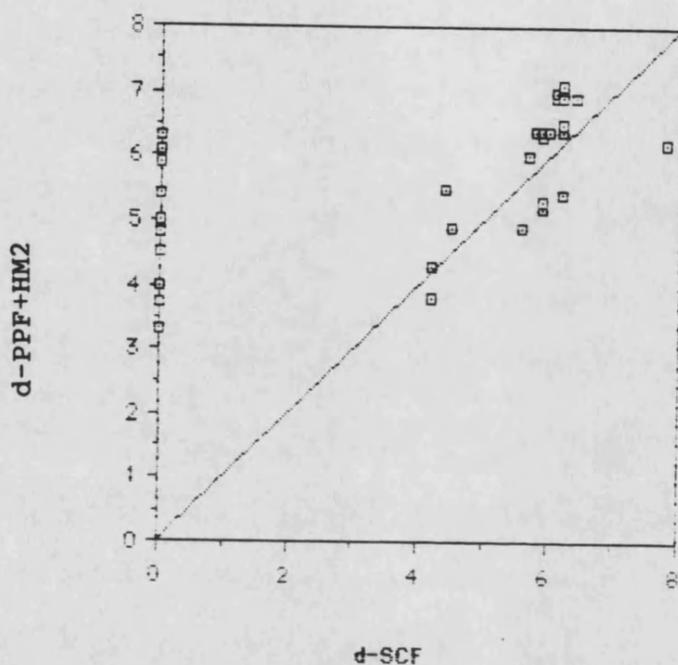


Figura 3-16 Variación de las distancias de equilibrio entre los centros de masas obtenidas con el potencial "empírico" PPF+HM2 frente a las obtenidas con el potencial de referencia SCF para los dímeros de las moléculas de s-triazina, pirazina, piridina, pirimidina y piridazina.

Los mínimos que presentan menores distancias de equilibrio son los de apilamiento y los que presentan mayores distancias de equilibrio son los coplanares. Los mínimos perpendiculares presentan un comportamiento intermedio entre los mínimos de apilamiento y los coplanares, todo lo cual está cualitativamente de acuerdo con las geometrías de los distintos tipos de mínimos.

Conviene notar que los mínimos apilados presentan un intervalo relativamente amplio de distancias entre 4 y 6 Å con el potencial SCF. Sin embargo, cuando se emplea el potencial de referencia SCF+D, las distancias aparecen agrupadas en un intervalo muy estrecho alrededor de 3 Å. Esto muestra que el potencial SCF con base STO-3G muestra un comportamiento similar al que mostraría un potencial de esferas rígidas, y este comportamiento se da para cualquier geometría y dímero apilados.

Los mínimos de apilamiento que se presentan alrededor del punto (4.0,3.0) en la Figura 3-15 muestran la tendencia general a que la distancia de apilamiento "vertical" quede acortada alrededor de 1 Å y la distancia de deslizamiento "horizontal" queda aumentada alrededor de 0.5 Å. El resultado neto es que la distancia centro-centro queda acortada alrededor de 1 Å para el potencial SCF+D. Sin embargo, el punto (5.6,3.2) que corresponde al mínimo (c) del dímero de piridina presenta un comportamiento distinto, pues la distancia centro-centro sufre un acortamiento de 2.4 Å.

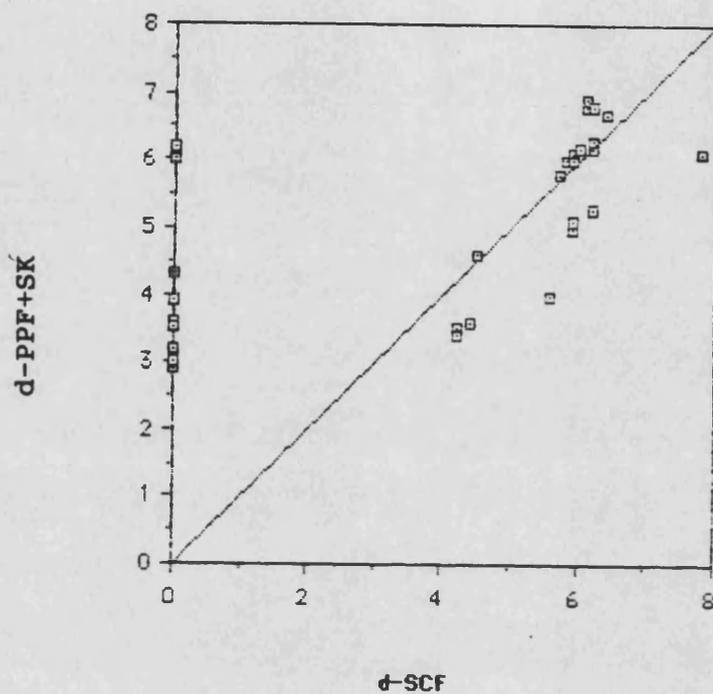


Figura 3-17 Variación de las distancias de equilibrio entre los centros de masas obtenidas con el potencial "empírico" PPF+SK frente a las obtenidas con el potencial de referencia SCF para los dímeros de las moléculas de s-triazina, pirazina, piridina, pirimidina y piridazina.

Un análisis geométrico de este mínimo muestra que la componente "vertical" de la distancia disminuye 0.7 Å mientras que la componente "horizontal" disminuye en 3.0 Å. Este acortamiento exagerado de la distancia de deslizamiento "horizontal" es el responsable del comportamiento irregular de este mínimo al pasar del potencial SCF al SCF+D. Por otro lado, los potenciales "empíricos" no dan lugar a este tipo de comportamiento irregular para las distancias (véanse las Figuras 3-16 a 21).

Conviene notar que el potencial SCF siempre da lugar a menores energías y algunas veces no da lugar a mínimos que pueden ser obtenidos con el potencial de referencia SCF+D. Sin embargo, las distancias centro-centro en las estructuras apiladas que se observan en los cristales (3.4-3.8 Å) caen dentro del intervalo de distancias obtenidas con los potencial SCF+D (desde 2.9 Å) y SCF (hasta 5.6 Å).

El punto que más se desvía en la Figura 3-15 corresponde al mínimo (f) de la pirimidina que es un mínimo perpendicular en forma de T y está estabilizado por interacciones H... π de van der Waals; en este mínimo se obtiene una sobreestimación puntual por parte del potencial SCF.

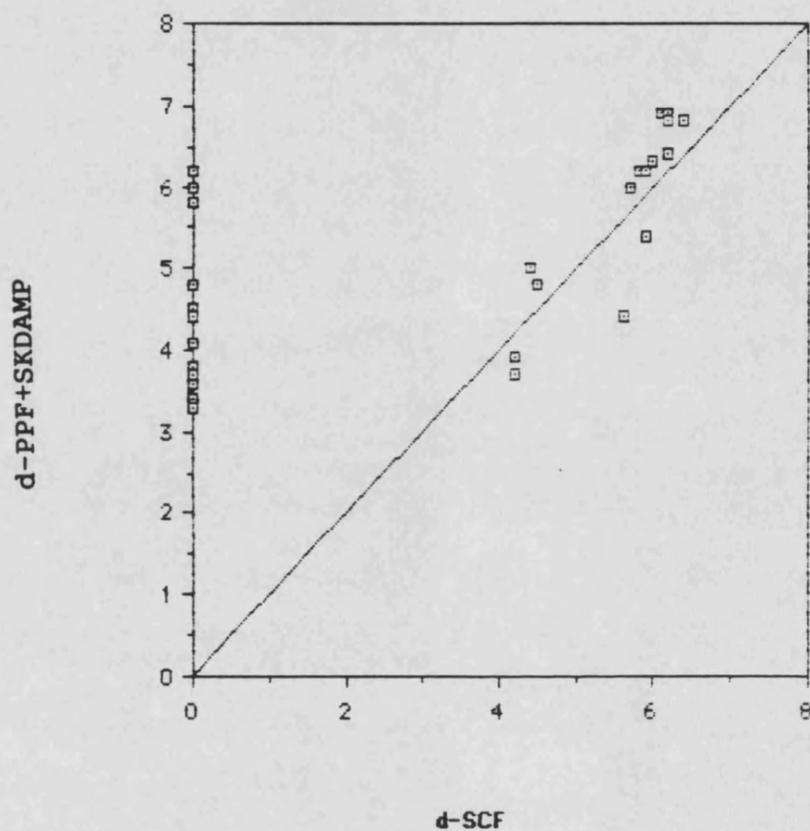


Figura 3-18 Variación de las distancias de equilibrio entre los centros de masas obtenidas con el potencial "empírico" PPF+SKDAMP frente a las obtenidas con el potencial de referencia SCF para los dímeros de las moléculas de s-triazina, pirazina, piridina, pirimidina y piridazina.

11) La Figura 3-16 muestra la variación de la distancia centro de masas - centro de masas para el potencial "empírico" PPF+HM2 frente al potencial de referencia SCF. De nuevo, los mínimos apilados son los que presentan distancias más cortas y los mínimos coplanares los que tienen distancias más largas, mientras que los mínimos perpendiculares presentan un comportamiento intermedio entre los mínimos de apilamiento y los coplanares. Este resultado es común para todos los potenciales "empíricos" cuando se comparan con los resultados de referencia SCF y SCF+D (véanse las Figuras 3-17 a 21).

El punto que presenta mayor desviación en la Figura 3-16 corresponde de nuevo al mínimo (f) del dímero de pirimidina. Esta subestimación es en realidad debida a una sobreestimación puntual del potencial SCF como ya se indicó anteriormente (véase la discusión de la Figura 3-15).

12) Se ha empleado el potencial SCF como referencia para la discusión de las distancias obtenidas con los potenciales "empíricos" PPF+SK y PPF+SKDAMP correspondientes a los dímeros de las azinas estudiadas. Los resultados se muestran en las Figuras 3-17 y 18. Conviene notar que el punto correspondiente al mínimo (f) del dímero de pirimidina ya comentado no aparece en la Figura 3-18, pues su estructura no es punto estacionario en el potencial amortiguado.

En la Figura 3-18 los dímeros de apilamiento se presentan agrupados a distancias del orden de 4 Å y los dímeros coplanares a distancias del orden de 6 Å.

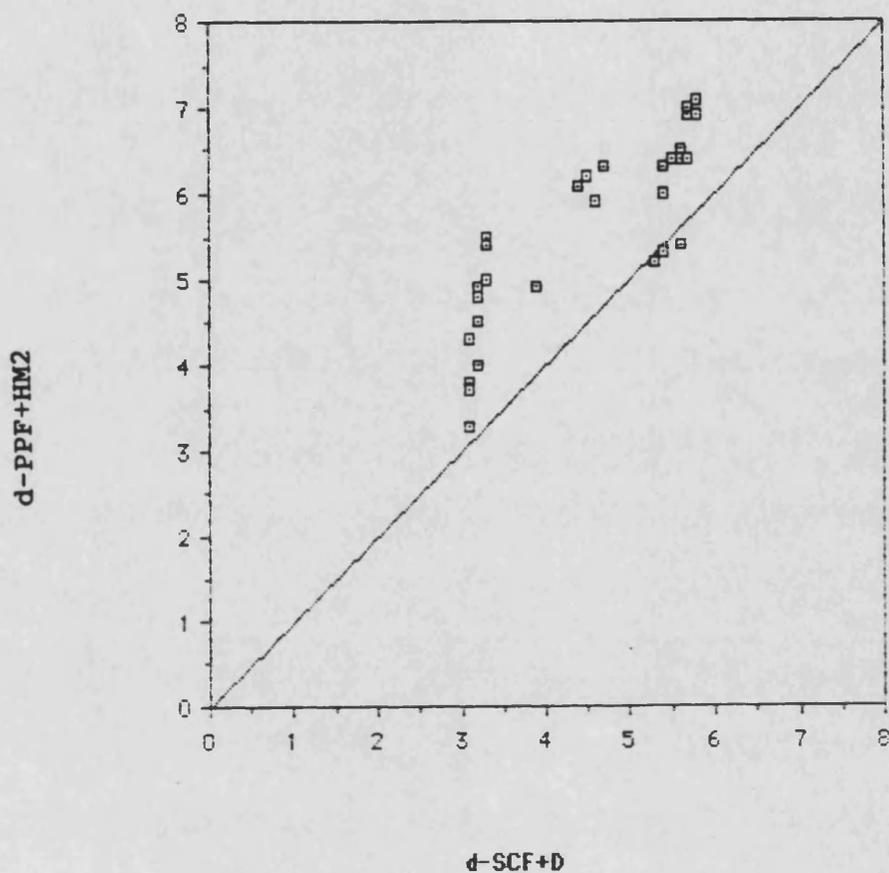


Figura 3-19 Variación de las distancias de equilibrio entre los centros de masas obtenidas con el potencial "empírico" PPF+HM2 frente a las obtenidas con el potencial de referencia SCF+D para los dímeros de las moléculas de s-triazina, pirazina, piridina, pirimidina y piridazina.

13) Cuando se emplea el potencial SCF+D como referencia para las distancias obtenidas con el potencial "empírico" PPF+HM2 correspondiente a los dímeros de las azinas estudiadas, se obtienen los resultados mostrados en la Figura 3-19. Con el potencial PPF+HM2 las distancias quedan ligeramente sobreestimadas con respecto al potencial de referencia en este caso. Los dímeros de apilamiento se presentan agrupados a distancias del orden de 4 Å y los dímeros coplanares a distancias del orden de 6 Å. Conviene notar la escasa amplitud que presenta la variación de los valores de las distancias SCF+D, como se discutió en el párrafo 10) de esta sección. Comportamientos similares, entre 2.5 y 4.2 Å en el caso del potencial PPF+SK y entre 3.0 y 5.0 en el caso del potencial PPF+SKDAMP se observan, para mínimos apilados, en las Figuras 3-20 y 21. En todos los casos (Figuras 3-19 a 21) las distancias centro-centro predichas para los mínimos coplanares caen entre 5.0 y 7.0 Å. En todos los casos es de resaltar la mayor flexibilidad del potencial PPF+dispersión frente al potencial SCF (STO-3G) + dispersión.

14) Aunque en conjunto parece más seguro utilizar el potencial PPF+SKDAMP, debe señalarse que el potencial PPF+SK aproxima mejor las energías de referencia SCF+D+CP en muchos casos, prediciendo, además, distancias centro-centro que caen, en general, entre los resultados "ab initio" SCF y SCF+D. Por lo tanto, en aquellos casos en que PPF+SK y PPF+SKDAMP obtienen mínimos equivalentes de energías parecidas, tomar la energía del primero puede ser una opción interesante.

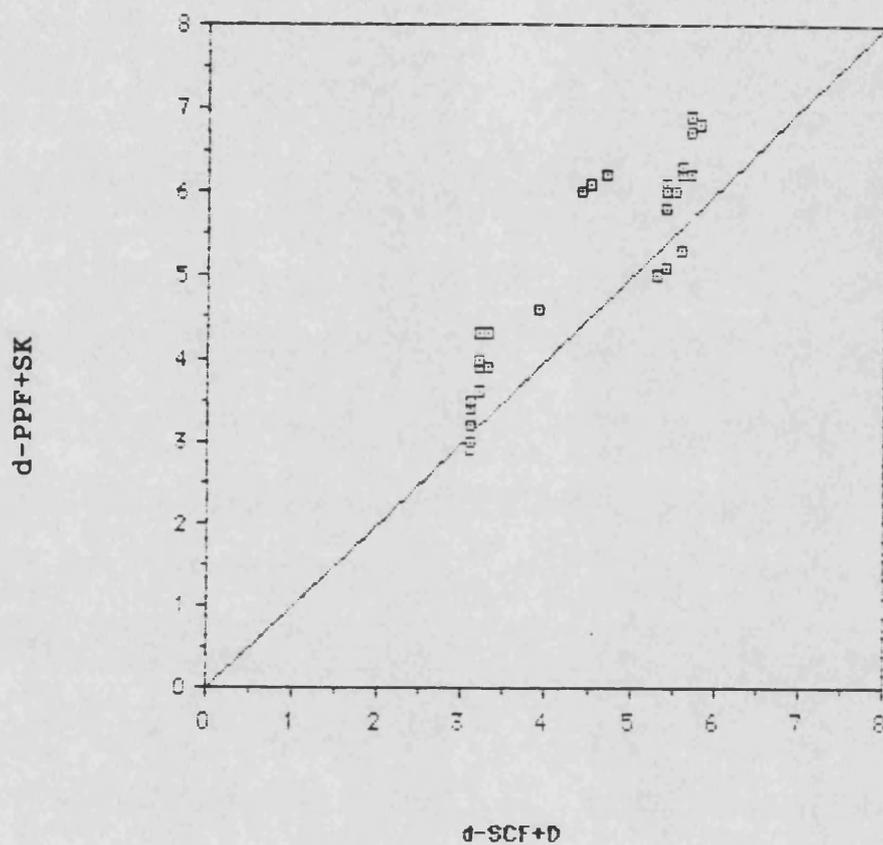


Figura 3-20 Variación de las distancias de equilibrio entre los centros de masas obtenidas con el potencial "empírico" PPF+SK frente a las obtenidas con el potencial de referencia SCF+D para los dímeros de las moléculas de s-triazina, pirazina, piridina, pirimidina y piridazina.

15) El dímero de piridazina está mejor descrito por el potencial PPF+HM2, con energías que no caen lejos del intervalo (SCF+D)-(SCF+D+CP), y con distancias intermoleculares entre los valores de referencia SCF y SCF+D. En este caso, sin embargo, el potencial PPF+SK conduce a energías más estables y a distancias geométricas más cortas. Esta sobreestimación de las energías de asociación no es debida al término energético de dispersión sino al potencial PPF original (ecuación 2-1) (ref. 3-15). Esta circunstancia se aprecia a partir de los tres mínimos que se obtienen con el potencial PPF carente de dispersión: el mínimo e ($E=-24.7 \text{ kJ.mol}^{-1}$), la estructura f ($E=-24.8 \text{ kJ.mol}^{-1}$) y el mínimo h ($E=-22.8 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Estos resultados son más estables que los SCF y SCF+D de referencia (véase la Tabla 3-5). En cualquier caso, las grandes energías de asociación predichas para el dímero de piridazina están de acuerdo con la alta temperatura de ebullición de esta azina cuando se compara con las otras (véase el principio de este epígrafe General).

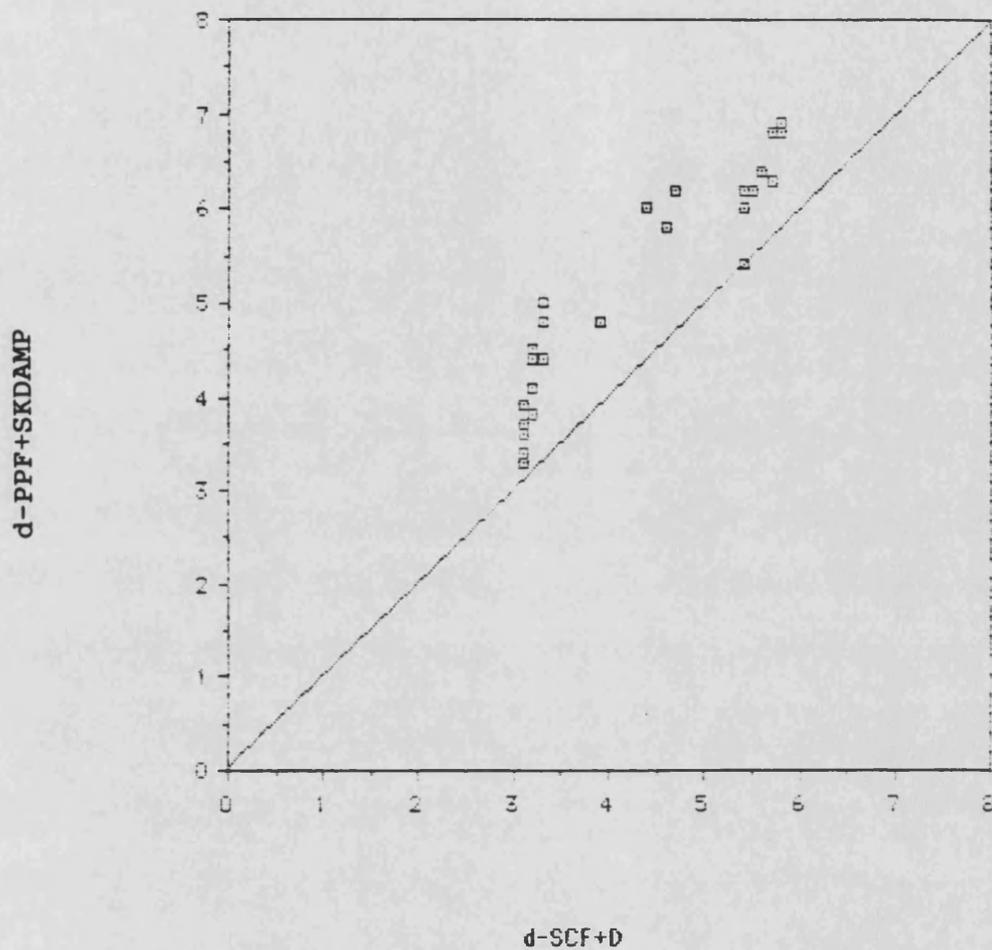


Figura 3-21 Variación de las distancias de equilibrio entre los centros de masas obtenidas con el potencial "empírico" PPF+SKDAMP frente a las obtenidas con el potencial de referencia SCF+D para los dímeros de las moléculas de s-triazina, pirazina, piridina, pirimidina y piridazina.

44. ESTUDIO DE LOS DIMEROS DE PORFINA Y DE AGREGADOS DE
IFALOCIANINA

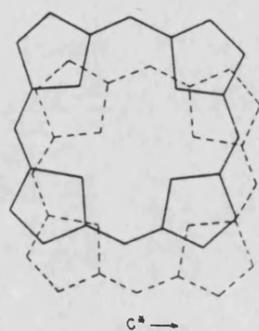


Figura 4-1. Proyección normal en el cristal de las moléculas paralelas de porfina I (línea discontinua) y II (línea continua).

4.1. ESTUDIO DEL DIMERO DE PORFINA

4.1.1. RESULTADOS

En el ordenamiento cristalino de la porfina puede reconocerse como modelo estructural simplificado el formado por un par de moléculas en apilamiento cara-a-cara deslizado (Figura 4-1). Esta estructura puede considerarse derivada de un apilamiento "vertical" cara-a-cara que ha sufrido un deslizamiento "horizontal" (ref. 4-1).

Se dispone de cálculos de referencia para el dímero de porfina llevados a cabo por Sudhindra y Fuhrhop (ref. 4-2) (SF) con un método híbrido (perturbacional entre sistemas π y términos empíricos). Estos resultados incluyen tres tipos de estructuras: 1) cara-a-cara; 2) cara-a-cara, girado; y 3) cara-a-cara, deslizado. Estas estructuras corresponden a los mínimos SF1, SF2 y SF3 de la Tabla 4-1, respectivamente. Todas estas estructuras están estabilizadas por la componente energética de dispersión entre sistemas electrónicos π deslocalizados (fuerzas de van der Waals).

Hemos realizado cálculos del dímero de porfina utilizando el potencial de interacción PPF+SKDAMP (véase la sección 2.3.3) modificado para incluir el efecto de "amortiguamiento" en todos los términos de medio y corto alcance. La geometría molecular se ha obtenido a partir de los datos cristalográficos (ref. 4-1).

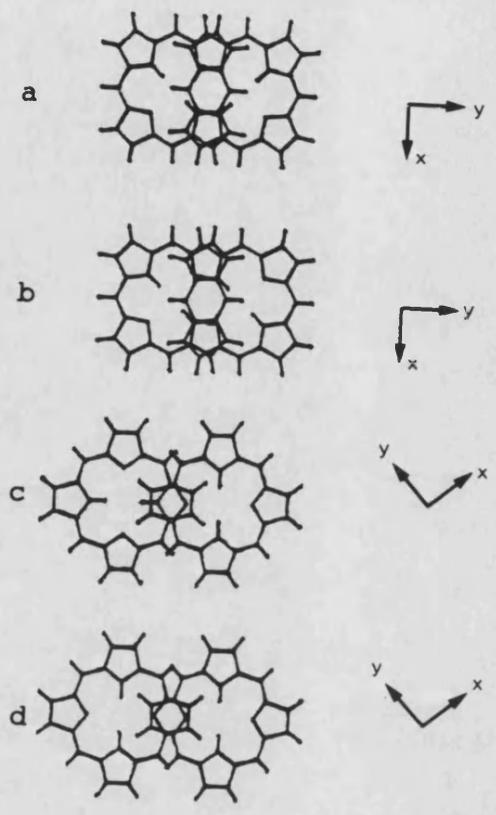


Figura 4-2. Mínimos del dímero de porfina por apilamiento "vertical" desplazado. La proyección es normal a los planos moleculares de los dímeros.

Para precisar y optimizar ambas estructuras, es necesario definir el ángulo de rotación de una de las moléculas con respecto a la otra. Comenzando sendas optimizaciones a partir de distintos ángulos, los dímeros apilados cara-a-cara se revelan estables, pero evolucionan hacia configuraciones en apilamiento cara-a-cara deslizado, como la expuesta en la Figura 4-1 (ref. 4-3).

Los mínimos apilados así obtenidos se muestran en la Figura 4-2. Los mínimos (a y b) están deslizados "horizontalmente" a lo largo del eje Y mientras que los mínimos (c y d) están deslizados "horizontalmente" a lo largo de la bisectriz -XY. Se encontraron también otros cuatro mínimos en forma de T que no se exponen aquí. Las energías de asociación y distancias de deslizamiento y de apilamiento para los mínimos de apilamiento se describen en la Tabla 4-1 (ref. 4-3).

Los mínimos (a y b) deslizados "horizontalmente" a lo largo del eje Y resultan más estables que los mínimos (c y d) deslizados "horizontalmente" a lo largo de la bisectriz -XY. Los mínimos (a y b), más estables, son los que presentan un mayor parecido con la estructura de las moléculas de porfina en el cristal (Figura 4-1) (ref. 4-3).

Tabla 4-1. Energía de asociación y parámetros geométricos de los distintos mínimos por apilamiento del dímero de porfina.

mínimo	tipo ^a	energía ^b	deslizamiento ^c	apilamiento ^d	rotación ^e
a	CCD	-96.0	4.31	3.54	88.3
b	CCD	-94.8	4.33	3.54	0.0
c	CCD	-80.6	5.93	3.78	90.0
d	CCD	-79.2	6.14	3.61	0.0
SF1 ^f	CC	-23.3	0.00	3.80	0.0
SF2 ^f	CC	-26.1	0.00	3.70	60.0
SF3 ^f	CCD	-23.8	1.40	3.70	0.0
CRISTAL ^g	-	-	1.45	3.42	0.0

a) Símbolos empleados: CCD (Cara-a-Cara, Deslizado); y CC (Cara-a-Cara).

b) Energía de asociación intermolecular ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

c) Distancia de deslizamiento "horizontal" (Å).

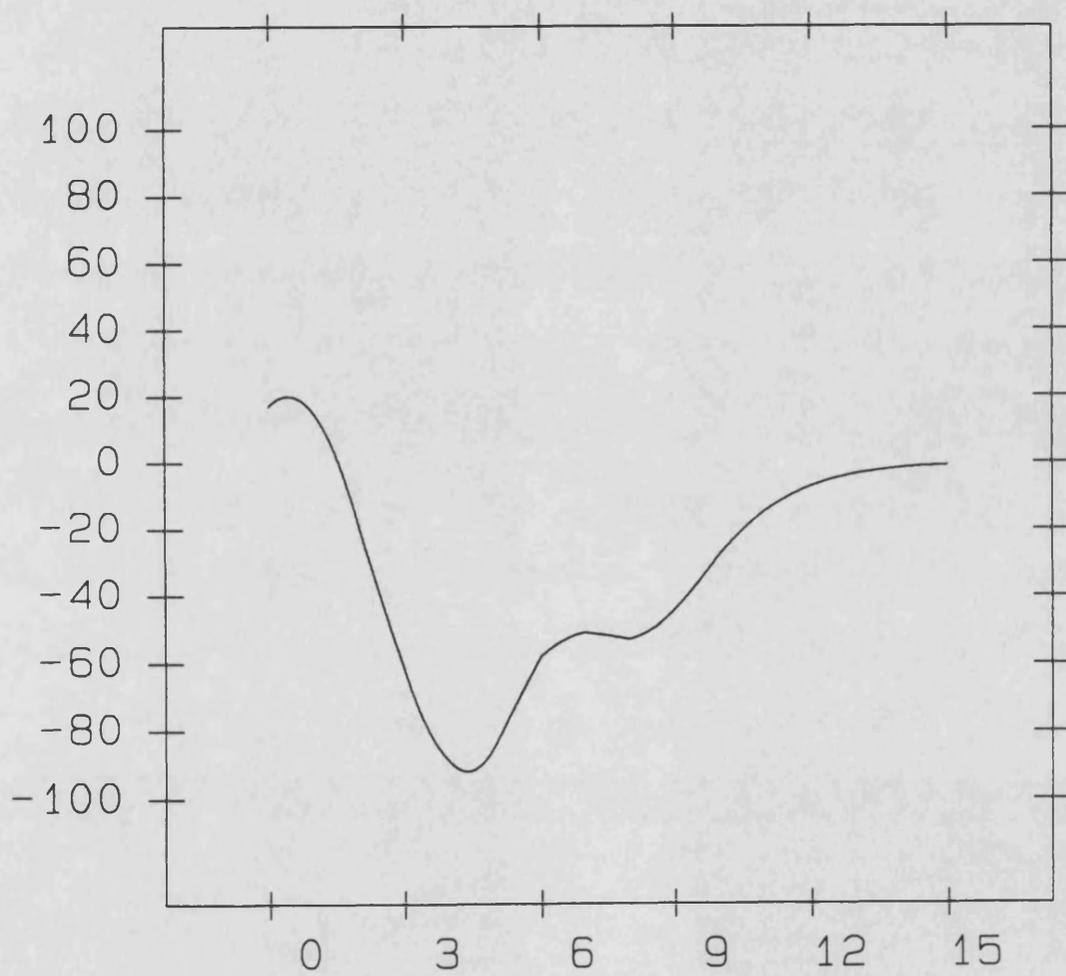
d) Distancia de apilamiento "vertical" (Å).

e) Angulo de rotación de una de las moléculas en el plano ($^{\circ}$).

f) Sudhindra-Fuhrhop (véase la referencia 4-2).

g) Véase la referencia 4-1.

ENERGIA (kJ/mol)



a

Y (Å)

ENERGIA (kJ/mol)

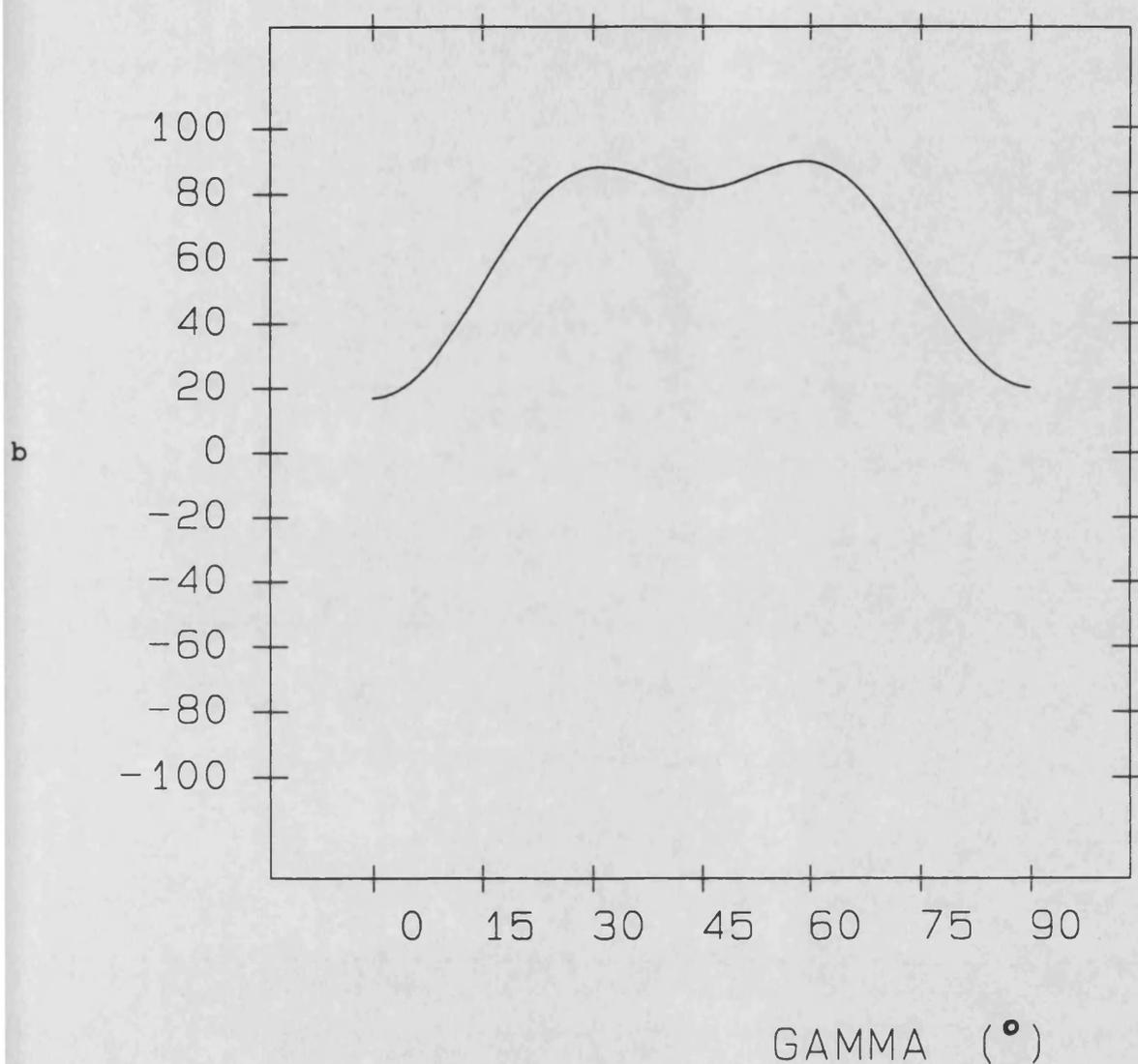


Figura 4-3. Variación de la energía total de asociación del mínimo apilado del dímero de porfina frente a los parámetros geométricos intermoleculares: a) perfil de la energía frente al deslizamiento "horizontal" a lo largo de la coordenada Y; y b) perfil de energía frente a la rotación de un ángulo GAMMA en el plano del anillo. Se ha mantenido fija la distancia "vertical" $z=3.34 \text{ \AA}$.

Se ha realizado un estudio de la variación de la energía total de interacción del mínimo apilado del dímero de porfina frente a dos parámetros geométricos: el deslizamiento "horizontal" a lo largo de la coordenada Y (Figura 4-3a) y la rotación de un ángulo GAMMA de una de las moléculas en el plano del anillo (Figura 4-3b), manteniendo fija, en ambos casos, la distancia de apilamiento "vertical" $z=3.42 \text{ \AA}$, que es la que se encuentra en el cristal (ref. 4-1).

El barrido a lo largo del eje Y muestra cómo el dímero es estable en prácticamente todo el rango de distancias. La curva representada en la Figura 4-3a tiene un doble mínimo, con un mínimo absoluto a 4.4 \AA y un mínimo local a 8 \AA . Por el contrario, cuando no hay deslizamiento "horizontal", el barrido del ángulo GAMMA indica que el mínimo es inestable para todos los valores del ángulo. La curva representada en la Figura 4-3b muestra una meseta entre 30 y 60° y dos mínimos repulsivos a 0 y 90° .

Los resultados de estos barridos se comparan con los cálculos teóricos de Sudhindra et al. (ref. 4-3) y con los datos cristalográficos (ref. 4-1) en la Tabla 4-2. El mínimo obtenido en este trabajo para el barrido "horizontal" (4.4 \AA) a lo largo de la coordenada Y es superior a ambos valores. Sin embargo, la forma de la curva concuerda con Sudhindra et al. en el hecho de que ambos potenciales predicen estabilidad en casi todo el intervalo de distancias.

Tabla 4-2. Optimización por barrido de los parámetros geométricos en la estructura de apilamiento del dímero de porfina. En el mínimo de apilamiento deslizado se ha variado la coordenada Y y en el mínimo apilado no deslizado se ha variado el ángulo GAMMA de rotación en el plano molecular. La distancia Z de apilamiento se ha mantenido constante e igual al valor del cristal $Z=3.42 \text{ \AA}$.

<u>parámetro^a</u>	<u>SF^b</u>	<u>cristal^c</u>	<u>este trabajo</u>
Y	1.40	1.45	4.40
GAMMA	60	0	0

- a) Parámetros: Y (distancia de deslizamiento en \AA); y GAMMA (ángulo de rotación en $^\circ$).
- b) Sudhindra-Fuhrhop (véase la referencia 4-2).
- c) Véase la referencia 4-1.

Por otro lado, para el barrido del ángulo de rotación GAMMA, los resultados de este trabajo difieren de los de Sudhindra et al. (ref. 4-3) en que nuestros resultados son inestables para todo el rango de GAMMA y presentan dos mínimos a 0 y 90°. Sin embargo, estos resultados concuerdan con los datos cristalográficos que muestran una estructura no girada (ref. 4-1).

Para comprobar el efecto del estado de oxidación de una de las moléculas de porfina, las estructuras apiladas cara-a-cara sin desplazar han sido calculadas para distintos estados de oxidación, siendo optimizado un parámetro geométrico (la distancia "vertical" Z entre los planos de las porfinas) para tres valores distintos del ángulo de rotación alrededor al eje Z de una de las moléculas y para dos formas diferentes de distribución del déficit de carga neta en la molécula oxidada, a saber: renormalización local (el déficit de carga molecular se localiza en uno de los anillos pirrólicos) y renormalización global (el déficit de carga molecular se deslocaliza por toda la molécula). Los resultados para las estructuras optimizadas pueden verse en la Tabla 4-3 (ref. 4-3).

Tabla 4-3. Energía de asociación (E , $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) y ángulo de rotación (GAMMA , $^\circ$) de la molécula en el plano para los distintos mínimos apilados del dímero de porfina en los distintos estados de oxidación de las moléculas A:B.

rotación ^a	renormal. ^b	estados de oxidación			
		0:0	0:1/3	0:2/3	0:1
0	LOCAL	-45.9	-63.4	-82.8	-102.7
0	GLOBAL	-45.9	-66.9	-87.9	-109.1*
45	LOCAL	-32.3	-49.1	-68.0	-87.3
45	GLOBAL	-32.3	-53.1	-74.0	-89.9*
90	LOCAL	-43.9	-61.5	-81.1	-101.2
90	GLOBAL	-43.9	-64.9	-85.9	-106.9*

a) Ángulo de rotación (GAMMA , $^\circ$) de una de las moléculas en el plano.

b) Renormalización de las cargas atómicas netas: LOCAL (la carga molecular se localiza en uno de los anillos pirrólicos); y GLOBAL (la carga molecular se deslocaliza por toda la molécula).

* La distancia de apilamiento "vertical" fue optimizada resultando $Z=3.9 \text{ \AA}$ excepto en los casos marcados con * en los que $Z=3.8 \text{ \AA}$.

4.1.2. DISCUSION

Cuatro estructuras (a hasta d) describen las asociaciones intermoleculares del dímero de porfina (véase la Tabla 4-1). Todos los mínimos de apilamiento que hemos obtenido (a hasta d) son cara-a-cara deslizados, al igual que el mínimo SF3 de Sudhindra et al. (ref. 4-2). Sin embargo, los mínimos (a y b), más estables, están deslizados "horizontalmente" a lo largo del eje Y mientras que el mínimo SF3 lo está a lo largo de la bisectriz -XY. Cuando comparamos estos resultados con los datos cristalográficos se observa que el mínimo (a) da una distancia de deslizamiento (4.31 Å) muy sobreestimada y una distancia de apilamiento (3.54 Å) comparable en relación con los valores respectivos en el cristal (1.45 y 3.42 Å) (ref. 4-3).

Por otro lado, cuando Sudhindra et al. (ref. 4-2) estudian el efecto del deslizamiento "horizontal" a lo largo del eje Y, no obtienen ningún mínimo cara-a-cara deslizado sino que estas estructuras conducen al mínimo SF1 cara-a-cara no deslizado. Sin embargo, nuestros resultados describen el mínimo más estable deslizado a lo largo del eje Y, de acuerdo con los datos cristalográficos (ref. 4-1)

Además, cuando Sudhindra et al. (ref. 4-2) estudian el efecto del ángulo de rotación GAMMA de una de las moléculas en el plano del anillo, obtienen una estructura cara-a-cara girada 60° (mínimo SF2), que corresponde al más estable de los mínimos descritos por dichos autores. Sin embargo, nuestros resultados describen el mínimo no deslizado más estable no girado, de acuerdo con los datos cristalográficos (ref. 4-1).

Un análisis particional de la energía total de interacción para los mínimos más estables muestra que la componente energética de dispersión es la responsable de la estabilidad de los mínimos obtenidos. Este resultado está cualitativamente de acuerdo con el obtenido por Sudhindra et al. (ref. 4-2) utilizando su modelo de potencial.

Puede observarse también para los mínimos (a hasta d) cara-a-cara deslizados de la Tabla 4-1 cómo cambios en el ángulo de rotación producen un pequeño efecto sobre la energía de interacción total, pero las estructuras (a y c) giradas 90° siempre son más estables que las correspondientes no giradas (b y d, respectivamente) (ref. 4-3).

La discusión de los perfiles energía - deslizamiento a lo largo de la coordenada Y y energía - rotación de un ángulo GAMMA alrededor del eje Z, se realizará en la sección 4.2.2.

Conviene resaltar el efecto del estado de oxidación de las moléculas de porfina sobre la energía de los mínimos apilados (véase la Tabla 4-3). Cuando la carga molecular total de una de las moléculas aumenta, la estabilidad de la asociación también aumenta. A diferencia de los mínimos deslizados de la Tabla 4-1, las estructuras cara-a-cara de la Tabla 4-3 son más estables cuando no están giradas ($\text{GAMMA}=0^\circ$) que cuando están giradas ($\text{GAMMA}=45^\circ$) (ref. 4-3).

Hemos estudiado el efecto del estado de oxidación utilizando dos métodos de renormalización de la carga molecular total: 1) renormalización local de la carga molecular total concentrada en uno de los anillos pirrólicos; y 2) renormalización global de la carga molecular deslocalizada por toda la molécula.

Se obtiene la máxima estabilidad para los mínimos cuando se considera la renormalización global de la carga molecular. En efecto, la ganancia de estabilidad en los dímeros con cargas 0:1 respecto a los dímeros 0:0 representa el 90%, 95% y 91% con renormalización local con respecto a la obtenida con renormalización global; queda por resolver, sin embargo, la cuestión de si se trata de un efecto ligado a conformación geométrica utilizada (rígida, cara-a-cara y no girada) o un efecto más general.

No obstante, se ha preferido esta conformación porque no privilegia ningún anillo pirrólico, con lo cual el número de casos a considerar a la hora de localizar la carga en un pirrol se reduce a uno y, además, es una conformación razonablemente cercana a la del cristal. Conviene destacar, sin embargo, que no existe evidencia experimental de que se produzca una localización parcial de carga, y que las hipotéticas deformaciones geométricas de la molécula que irían ligadas a una localización de la carga no se detectan cristalográficamente (ref. 4-1).

Merece especial atención el uso de números de oxidación no enteros para los estados de oxidación de las moléculas de porfina. Conviene resaltar que cuando se considera la renormalización local de la carga molecular total en uno de los anillos pirrólicos de la molécula de porfina, la diferencia de energía entre los dos mínimos más estables disminuye al aumentar el estado de oxidación de una de las moléculas, mientras que la distancia optimizada entre los planos moleculares apenas se modifica con la carga molecular de una de las moléculas de porfina. Sin embargo, cuando se considera la renormalización global de la carga molecular total, la diferencia de energía entre los mínimos aumenta al crecer el estado de oxidación de una de las moléculas (ref. 4-3).

Podemos resumir las características más importantes de los dímeros de porfina del siguiente modo (ref. 4-3): 1) La asociación de las moléculas en dímeros es debida a la interacción de van der Waals entre sistemas electrónicos π deslocalizados (fuerzas de dispersión). 2) El efecto del estado de oxidación de las moléculas de porfina es muy importante sobre la energía del dímero de porfina, incluso cuando las moléculas presentan estados de oxidación no enteros. Este efecto se consigue en gran medida incluso si se limita la deslocalización del déficit de carga molecular total a uno de los anillos pirrólicos de la molécula de porfina.

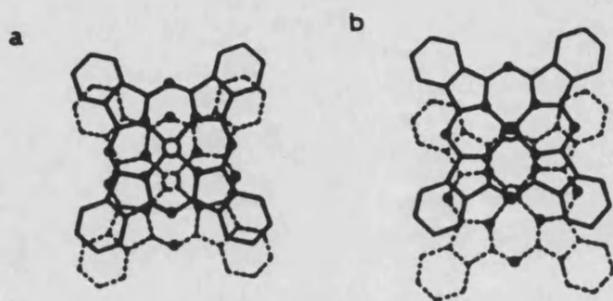


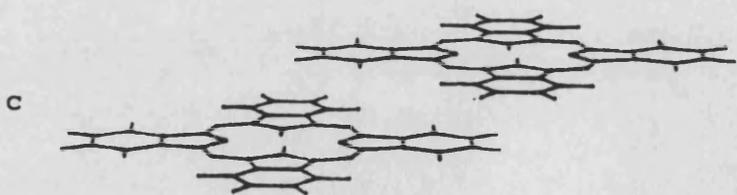
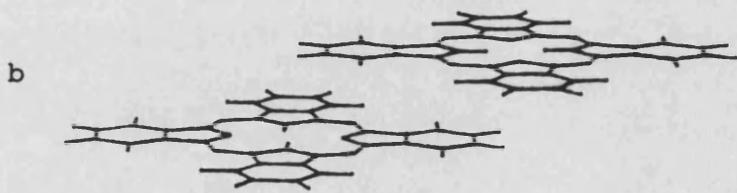
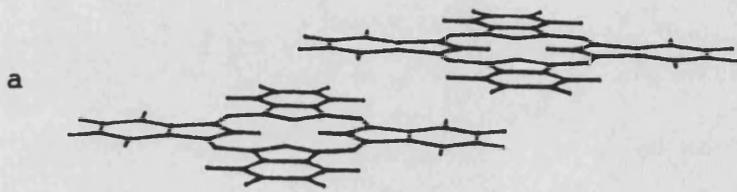
Figura 4-4. Proyección normal en el cristal de las moléculas paralelas de ftalocianina I (línea discontinua) y II (línea continua): a) cristal α -polimórfico; y b) cristal β -polimórfico.

4.2. ESTUDIO DEL DIMERO DE FTALOCIANINA

4.2.1. RESULTADOS

El cristal de ftalocianina presenta comportamiento polimórfico, siendo la forma β -polimórfica termodinámicamente estable mientras que la forma α -polimórfica es metaestable. En el ordenamiento cristalino de la ftalocianina α -polimórfica puede reconocerse como modelo estructural simplificado el formado por un par de moléculas en apilamiento cara-a-cara deslizado (Figura 4-4a). Esta estructura puede considerarse derivada de un apilamiento "vertical" cara-a-cara que ha sufrido un deslizamiento "horizontal". La forma β -polimórfica presenta una estructura similar, pero con un deslizamiento "horizontal" más acusado que la forma α -cristalina. (Figura 4-4b) (ref. 4-4).

Las características más importantes del comportamiento polimórfico de los cristales de ftalocianina pueden resumirse así (ref. 4-4): 1) Los cristales pequeños precipitados a partir de una disolución en ácido sulfúrico o condensados sobre los substratos a una temperatura inferior a 200°C por deposición a vacío adoptan la forma α -polimórfica. 2) Los cristales crecen hasta un cierto tamaño en la forma α -polimórfica antes de transformarse en la forma β -polimórfica por tratamiento térmico o por exposición a disolventes orgánicos. 3) Cuando los cristales β -polimórficos son reducidos mecánicamente a otros más pequeños, se transforman en la forma α -polimórfica.



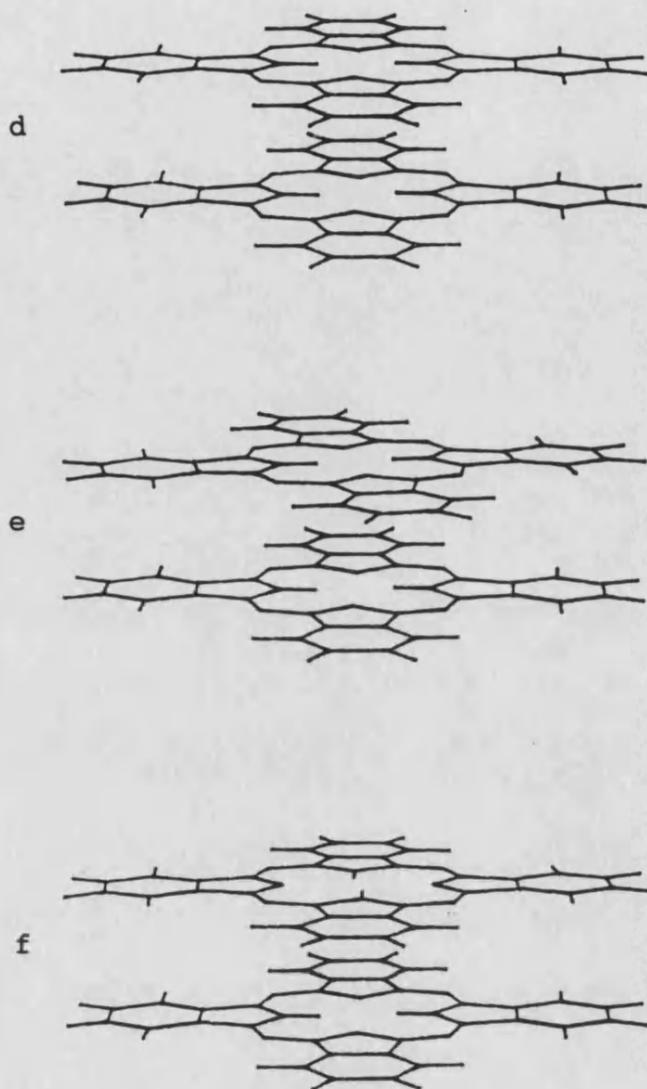


Figura 4-5. Mínimos por apilamiento del dímero de ftalocianina:
a) a hasta c) mínimos cara-a-cara deslizados; y d) hasta
f) mínimos cara-a-cara no deslizados.

Se ha determinado la estructura del dímero de ftalocianina por medio de cálculos teóricos utilizando el potencial de interacción PPF+SKDAMP (véase la sección 2.3.3) modificado para incluir el efecto de "amortiguamiento" en todos los términos de medio y corto alcance. La geometría molecular se ha obtenido a partir de los datos cristalográficos (ref. 4-5).

Los resultados obtenidos se observan en la Figura 4-5. Aparecen tres mínimos (a hasta c) de apilamiento cara-a-cara deslizado y otros tres mínimos (d hasta f) de apilamiento cara-a-cara no deslizado. Las energías y parámetros geométricos intermoleculares de estos mínimos se resumen en la Tabla 4-4. Los mínimos de apilamiento cara-a-cara deslizado son mucho más estables (en dos órdenes de magnitud) que los no deslizados (refs. 4-6 y 7).

Con ayuda de una versión del programa de cálculo base AMYR en el que hemos implementado la posibilidad de realización interactiva de gráficos moleculares se ha llevado a cabo un estudio de la variación de la energía del dímero apilado deslizado (a) de ftalocianina frente a los parámetros geométricos (ref. 4-8).

Tabla 4-4. Energías y parámetros geométricos para los mínimos por apilamiento del dímero de ftalocianina.

mínimo	tipo ^a	energía ^b	deslizamiento ^c	apilamiento ^d	rotación ^e
a	CCD	-236.0	7.85	3.17	0.0
b	CCD	-233.3	7.91	3.18	93.5
c	CCD	-230.6	7.96	3.14	0.0
d	CC	-5.1	0.00	3.37	0.0
e	CC	-6.7	0.00	3.35	10.3
f	CC	-3.9	0.00	3.37	90.0
CRISTAL ^f ALPHA		-	1.67	3.43	0.0
CRISTAL ^g BETA		-	3.55	3.34	0.0

a) Símbolos empleados: CCD (Cara-a-Cara, Deslizado); y CC (Cara-a-Cara).

b) Energía de asociación intermolecular ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

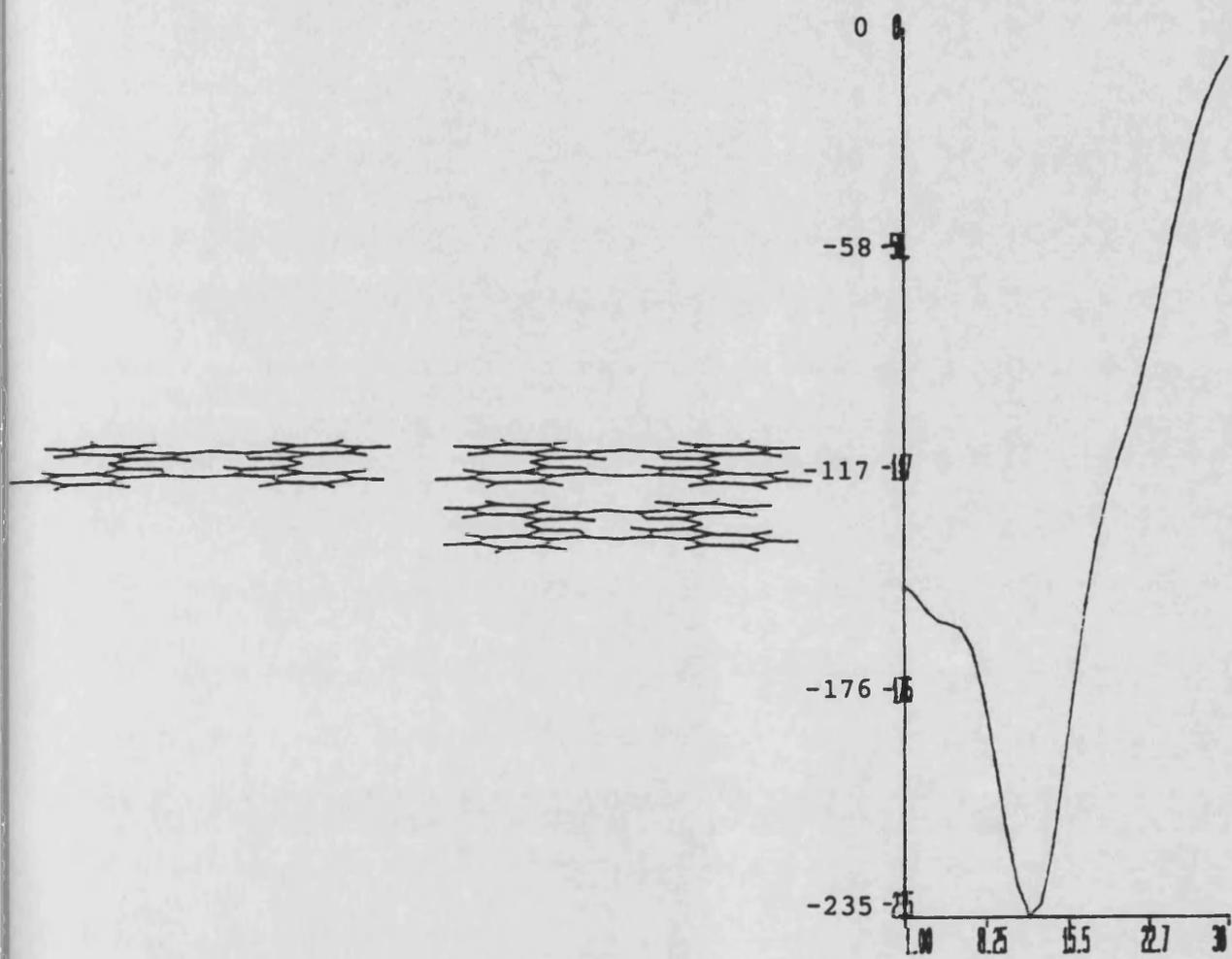
c) Distancia de deslizamiento "horizontal" (Å).

d) Distancia de apilamiento "vertical" (Å).

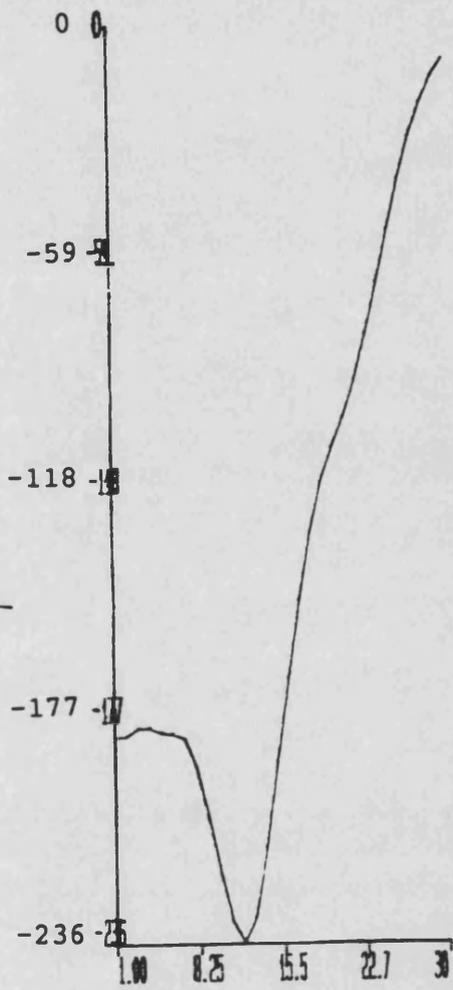
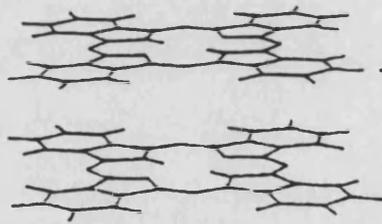
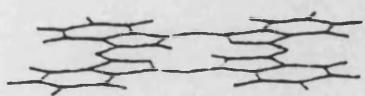
e) Angulo de rotación de una de las moléculas en el plano (°).

f) Cristal α -polimórfico (véase la referencia 4-4).

g) Cristal β -polimórfico (véase la referencia 4-4).



a



b

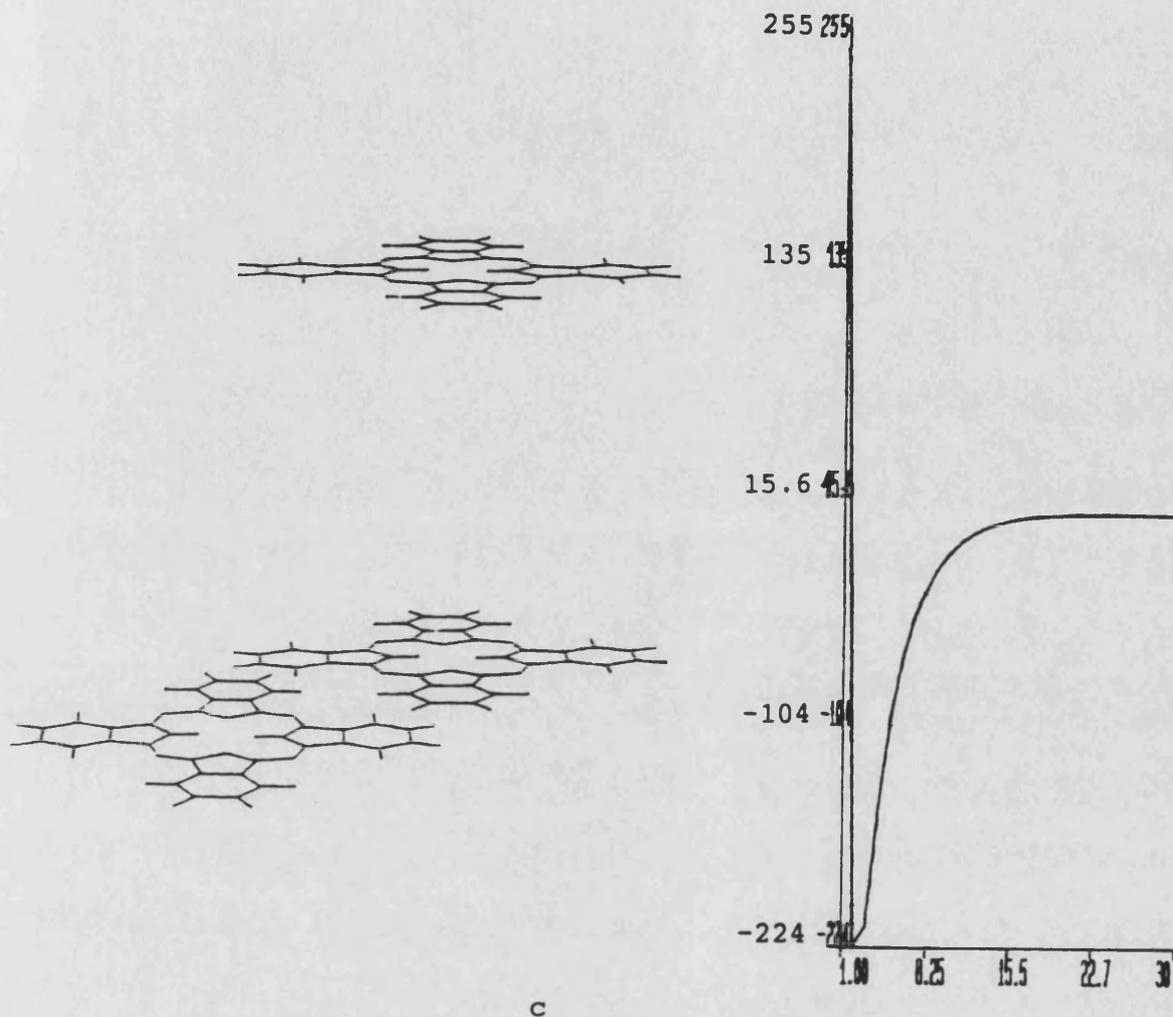


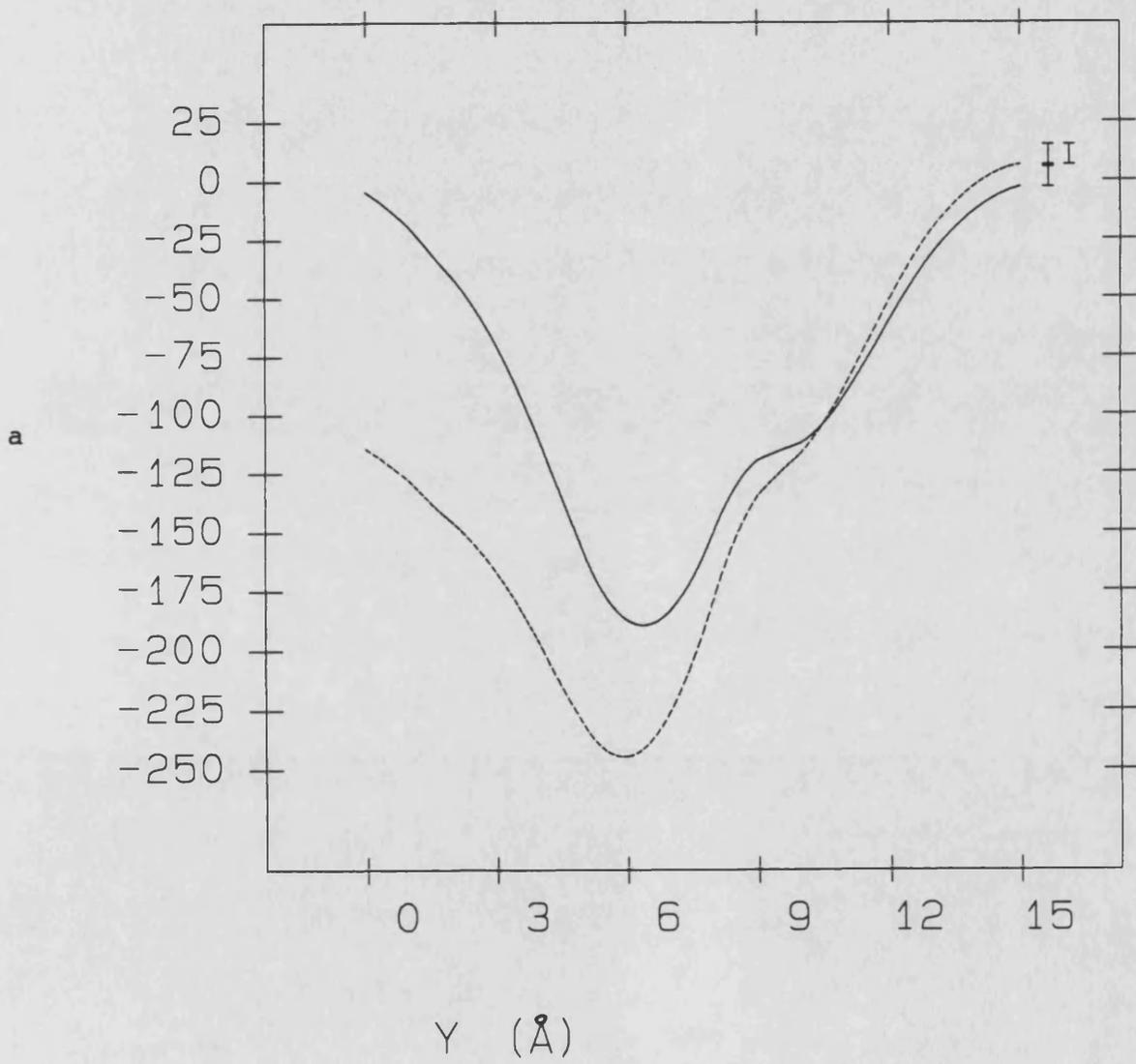
Figura 4-6. Curvas que representan la variación de la energía de interacción frente a los parámetros geométricos para el mínimo por apilamiento "vertical" deslizado del dímero de ftalocianina: a) variación del deslizamiento "horizontal" a lo largo de la coordenada X; b) variación del deslizamiento "horizontal" a lo largo del eje Y; y c) variación del apilamiento "vertical" a lo largo de la coordenada Z.

Las curvas que representan la variación de la energía total de interacción frente a la distancia intermolecular (véase la Figura 4-6) presentan dos formas básicas: 1) Una forma, que llamaremos de "deslizamiento", se obtiene para los deslizamientos "horizontales" a lo largo de los ejes X e Y, respectivamente (véanse las Figuras 4-6a y b). 2) Otra forma que denominaremos de "apilamiento" se encuentra para un movimiento "vertical" a lo largo del eje Z (véase la Figura 4-6c) (ref. 4-8).

La forma de "deslizamiento" (Figuras 4-6a y b) presenta un perfil de energía negativo para todo el intervalo de distancias, creciendo la energía lentamente y hasta un valor finito en el límite de distancias cortas. Por el contrario, la forma de "apilamiento" (Figura 4-6c) muestra cómo la energía crece rápidamente al disminuir la distancia dando valores muy repulsivos para la energía de interacción (ref. 4-8).

Conviene hacer notar una segunda diferencia entre los dos tipos de formas: la curvatura en el mínimo es menor para la forma de "deslizamiento" que para la forma de "apilamiento", indicando que los movimientos de "deslizamiento" son menos rígidos que el de "apilamiento" (Figura 4-6). Así, hemos calculado las constantes de fuerza y resultan $24.5-25.0 \text{ kJ.mol}^{-1}.\text{Å}^{-2}$ para los movimientos de "deslizamiento" y $325.5 \text{ kJ.mol}^{-1}.\text{Å}^{-2}$ para el movimiento de "apilamiento" (ref. 4-8).

ENERGIA (kJ/mol)



ENERGIA (kJ/mol)

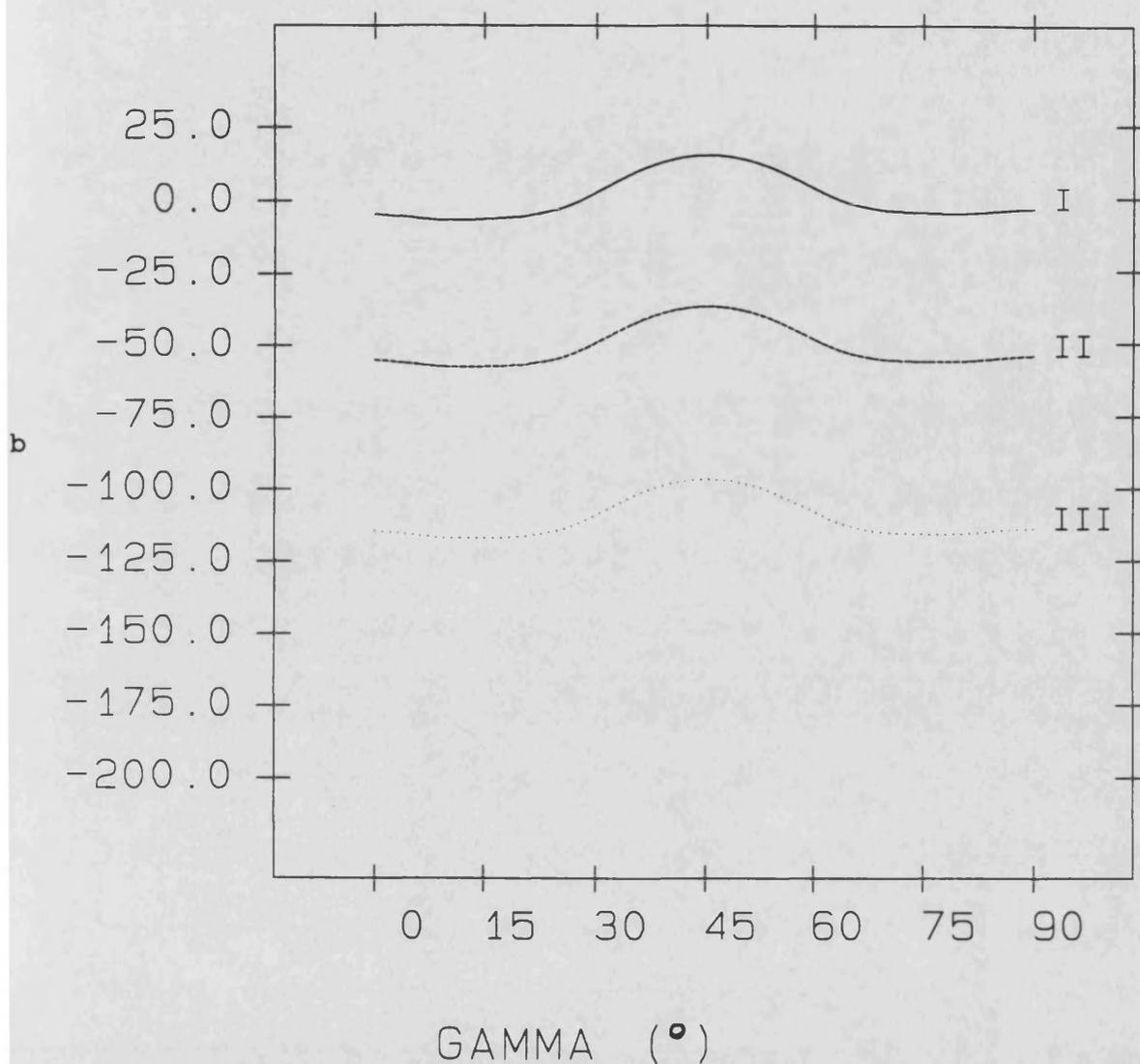


Figura 4-7. Variación de la energía total de asociación en el mínimo apilado del dímero de ftalocianina frente a los parámetros geométricos intermoleculares: a) perfil de la energía frente al deslizamiento "horizontal" a lo largo de la coordenada Y; y b) perfil de la energía frente a la rotación de un ángulo GAMMA en el plano del anillo para las moléculas de ftalocianina en los siguientes estados de oxidación: curva I) estados de oxidación 0:0; curva II) estados de oxidación 1/3:1/3; y curva III) estados de oxidación 0:1. En todos los casos, se ha mantenido fija la distancia "vertical" $z=3.42 \text{ \AA}$.

El estudio de la variación de la energía del mínimo (a) apilado deslizado del dímero de ftalocianina frente a desplazamientos geométricos nos sugiere la realización de un estudio similar para la variación de la energía total de asociación del mínimo (d) apilado no deslizado tanto frente a desplazamientos geométricos como frente a rotaciones.

La Figura 4-7 muestra la variación de la energía total de asociación del mínimo apilado no deslizado (d) del dímero de ftalocianina frente a dos parámetros geométricos intermoleculares: el deslizamiento "horizontal" a lo largo de la coordenada Y (Figura 4-7a, curva I) y la rotación un ángulo GAMMA de una de las moléculas en el plano del anillo (Figura 4-7b, curva I). Se ha mantenido fija la distancia "vertical" $Z=3.34 \text{ \AA}$ que es el valor en el cristal β -polimórfico (ref. 4-8).

Tabla 4-5. Optimización por barrido de los parámetros geométricos de dos estructuras de apilamiento del dímero de ftalocianina. En el mínimo de apilamiento deslizado se ha variado la coordenada Y y en el mínimo apilado no deslizado se ha variado el ángulo GAMMA de rotación en el plano molecular. La distancia Z de apilamiento se ha mantenido constante e igual al valor del β -cristal $Z=3.34 \text{ \AA}$.

<u>parámetro^a</u>	<u>este trabajo</u>	<u>β-cristal^b</u>	<u>α-cristal^b</u>
Y	6.4	3.5	1.7
GAMMA	10	0	0

a) Parámetros: Y (distancia de deslizamiento en \AA); y GAMMA (ángulo de rotación en $^\circ$).

b) Véase la referencia 4-4.

El perfil de energías a lo largo del eje Y revela que el dímero es estable en todo el intervalo de distancias y presenta un mínimo a 6.4 Å con un hombro a 10 Å (Figura 4-7a, curva I). El perfil de energías frente a la rotación GAMMA es poco sensible a la variación de este parámetro y presenta un mínimo absoluto a 10° y un mínimo local a 90° (Figura 4-7b, curva I). La curvatura es muy pequeña, lo que indica que el movimiento de rotación carece de la rigidez que presenta el movimiento de deslizamiento (ref. 4-8).

Se ha realizado una optimización por barrido de los parámetros geométricos Y y GAMMA. Los resultados se muestran en la Tabla 4-5. La distancia de deslizamiento Y es mayor en este trabajo (6.4 Å) que en el cristal β -polimórfico (3.5 Å). El ángulo GAMMA (10°) es similar al valor de las formas α -polimórfica y β -cristalina (0°) (ref. 4-8).

Al igual que para la porfina, se ha simulado el efecto del estado de oxidación y de los números de oxidación no enteros sobre el dímero de ftalocianina. Se ha llevado a cabo una optimización de los seis grados de libertad intermoleculares para todos los mínimos estudiados. Las geometrías finales y energías de asociación se muestran en la Tabla 4-6.

Tabla 4-6. Energía de asociación (E , $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) y parámetros geométricos para los distintos mínimos apilados del dímero de ftalocianina en los distintos estados de oxidación de las moléculas A:B.

mínimo	tipo ^a	parámetros geométricos			
		parámetro ^b	estados de oxidación		
			0:0	1/3:1/3	0:1
a	CC	deslizamiento	7.85	7.66	7.48
		apilamiento	3.17	3.17	3.26
		rotación	0.0	0.0	0.5
b	CC	deslizamiento	7.91	7.73	7.59
		apilamiento	3.18	3.17	3.26
		rotación	93.5	93.4	93.3
c	CC	deslizamiento	7.96	7.80	7.64
		apilamiento	3.14	3.15	3.25
		rotación	0.0	0.0	-0.6
d	CC	deslizamiento	0.00	0.00	-*
		apilamiento	3.37	3.36	-*
		rotación	0.0	0.0	-*
e	CC	deslizamiento	0.00	0.00	0.00
		apilamiento	3.35	3.30	3.28
		rotación	10.3	19.5	20.9
f	CC	deslizamiento	0.00	0.00	0.00
		apilamiento	3.37	3.36	3.29
		rotación	90.0	90.0	69.4

Tabla 4-6 (continuación)

mínimo	energía		
	estados de oxidación		
	0:0	1/3:1/3	0:1
a	-236.0	-243.6	-276.1
b	-233.3	-240.2	-273.6
c	-230.6	-236.9	-268.4
d	-5.1	-55.1	-*
e	-6.7	-57.3	-117.5
f	-3.9	-54.1	-116.2

a), b) Véase las notas al pie de la Tabla 4-4.

*) La geometría inicial del mínimo (d) optimiza sobre la geometría final del mínimo (e).

La diferencia de energía entre los mínimos (a hasta c) deslizados y los mínimos (d hasta f) cara-a-cara se hace considerablemente más pequeña al aumentar el estado de oxidación de las moléculas. En particular, los mínimos cara-a-cara se estabilizan enormemente (hasta dos órdenes de magnitud) (refs. 4-6 y 7)..

Las distancias de apilamiento aumentan ligeramente con el estado de oxidación de una de las moléculas para los mínimos deslizados y disminuyen para los mínimos cara-a-cara. Las distancias de deslizamiento para los mínimos (a hasta c) disminuyen ligeramente al aumentar el estado de oxidación de una de las moléculas; (refs. 4-6 y 7).

Se ha estudiado también el perfil de energías a lo largo del eje Y para el dímero con números de oxidación 0:1. Los resultados se muestran en la Figura 4-7a, curva II. El mínimo y el hombro de la curva se presentan prácticamente a la misma distancia que para el dímero no oxidado 0:0 (curva I).

4.2.2. DISCUSION

Siete estructuras (a hasta f) describen las interacciones intermoleculares del dímero de ftalocianina (véase la Tabla 4-4). Los tres mínimos (a hasta c) cara-a-cara deslizados son los más similares a la estructura β -cristalina. En particular, el mínimo (a) es el más similar al β -cristal. Los mínimos (d hasta f) cara-a-cara no son competitivos en estabilidad con los mínimos (a hasta c) cara-a-cara deslizados (refs. 4-6 y 7).

La geometría del mínimo (a) para la distancia de apilamiento "vertical" es de 3.17 Å, algo más corta que la obtenida a partir de los datos cristalográficos de los cristales α -polimórfico (3.43 Å) y β -polimórfico (3.34 Å). Sin embargo, la distancia de deslizamiento "horizontal" para el mínimo (a) es de 7.85 Å, quedando muy sobreestimada respecto a los cristales α -polimórfico (1.67 Å) y β -polimórfico (3.55 Å) (ref. 4-4).

Los tres mínimos (a hasta c) son más parecidos a la estructura β -polimórfica que a la α -polimórfica, lo que está cualitativamente de acuerdo con el hecho de que el β -cristal es termodinámicamente estable mientras que el α -cristal es metaestable (ref. 4-4).

La Figura 4-7 muestra los perfiles de la energía a lo largo del eje Y y frente a una rotación GAMMA alrededor del eje Z para el mínimo (d) cara-a-cara del dímero de ftalocianina. Estos perfiles se han tomado para el mismo intervalo de variación de los parámetros geométricos con que se estudió el dímero de porfina (véase la Figura 4-3) para facilitar la comparación.

El perfil de energía frente a la coordenada Y es una curva que presenta el mismo comportamiento para los dímeros de las dos moléculas (véanse las Figuras 4-3a y 4-7a, curva I). Ambas curvas son energéticamente estables en prácticamente todo el rango de distancias presentando un mínimo a distancias de deslizamiento relativamente pequeñas y un hombro o mínimo muy poco destacado a distancias algo mayores.

Sin embargo, entre las dos moléculas aparecen dos diferencias importantes:

1) El mínimo del dímero de porfina tiene una energía menos estable ($-91.9 \text{ kJ.mol}^{-1}$) que es aproximadamente la mitad de la del mínimo del dímero de ftalocianina ($-189.4 \text{ kJ.mol}^{-1}$).

2) La distancia de "deslizamiento" es menor para el dímero de porfina (4.4 Å) que para el dímero de ftalocianina (6.4 Å). Este resultado está cualitativamente de acuerdo con el orden de distancias de "deslizamiento" observadas en los cristales (1.45 y 3.55 Å, respectivamente). Así, un efecto de los anillos bencénicos en la molécula de ftalocianina es permitir mayores deslizamientos "horizontales" de las estructuras. Cabe destacar que la diferencia de distancias experimental es correctamente predicha por nuestros cálculos a pesar de la sobreestimación antes discutida.

El perfil de energía frente a la coordenada GAMMA para la rotación alrededor del eje Z presenta un comportamiento distinto en ambas moléculas (véanse las Figuras 4-3b y 4-7b): 1) En el dímero de porfina existe una barrera de rotación intermolecular anormalmente alta de 72.8 kJ.mol^{-1} . Esta barrera es mucho mayor que las que presentan los enlaces intramoleculares simples aunque sin llegar al orden de magnitud de una barrera de rotación intramolecular alrededor de un enlace doble (200 kJ.mol^{-1}) (ref. 4-9).

Por otro lado, el dímero de ftalocianina presenta una barrera de rotación intermolecular mucho más baja (21.9 kJ.mol^{-1}) que es comparable a la barrera de rotación intramolecular alrededor de un enlace simple ($10\text{-}30 \text{ kJ.mol}^{-1}$; por ejemplo: 12.3 kJ.mol^{-1} para el etano, referencia 4-10, y 29.4 kJ.mol^{-1} para el peróxido de hidrógeno, referencia 4-11) cuyas rotaciones están permitidas a temperatura ambiente.

2) La curva de rotación del dímero de porfina presenta un intervalo de baja energía exageradamente estrecho alrededor del mínimo, de unos 15° , mientras que la curva de rotación para el dímero de ftalocianina presenta un intervalo ancho de baja energía, de unos 60° . Así, otro efecto de los anillos bencénicos de la ftalocianina es añadir gran flexibilidad a la rotación de una de las moléculas en el plano.

Los cálculos con diferentes estados de oxidación de las moléculas de ftalocianina (Tabla 4-6) permiten observar que todos los mínimos estudiados se estabilizan al aumentar el estado de oxidación de las moléculas. Además, a diferencia de lo que ocurría en la porfina, al aumentar el estado de oxidación disminuye la diferencia de energía entre los mínimos (a hasta c) cara-a-cara deslizados y los mínimos (d hasta f) cara-a-cara, haciéndose estos últimos competitivos en estabilidad (refs. 4-6 y 7).

Se ha calculado el perfil de energías frente a la coordenada Y para el dímero que presenta números de oxidación 0:1. Los resultados se muestran en la Figura 4-7a, curva II y se comparan con los del dímero no oxidado 0:0 (curva I). De la observación atenta de las gráficas podemos estudiar el paso de un dímero en estructura β -cristalina ($Y=3.55 \text{ \AA}$) a la forma α -cristalina ($Y=1.67 \text{ \AA}$). Las características más importantes de esta transformación son (refs. 4-6 y 7):

1) En ambos casos, esta transformación va acompañada de un aumento de energía que se produce sin barrera intermedia.

2) La pendiente de la curva en esta región ($1.67-3.55 \text{ \AA}$) es mayor para el dímero 0:0 que para el dímero 0:1. Así, el aumento de energía que acompaña a la transición α a β para el dímero neutro (56.9 kJ.mol^{-1}) se rebaja hasta 41.7 kJ.mol^{-1} para el dímero oxidado.

Hemos calculado el perfil de energía frente a la coordenada GAMMA para el mínimo del dímero de ftalocianina considerando los estados de oxidación 0:0 (curva I de la Figura 4-7b), 1/3:1/3 (curva II) y 0:1 (curva III). El comportamiento de la curva es el mismo para todos los estados de oxidación estudiados. Al aumentar el número de oxidación de las moléculas las curvas se desplazan hacia energías más estables manteniendo la barrera de rotación intermolecular casi constante (21.9, 20.7 y 20.4 kJ.mol⁻¹). El valor de estas barreras de rotación indica que hay rotación prácticamente libre para todos los estados de oxidación considerados.

Para interpretar los parámetros geométricos de la Tabla 4-6 hemos realizado un análisis particional de la energía del mínimo (a) como representativo de las estructuras cara-a-cara, deslizadas y del mínimo (e) como representativo de las no deslizadas. Este análisis se muestra en la Tabla 4-7 para todos los estados de oxidación estudiados.

Puede observarse cómo el mínimo (a) está estabilizado por la componente energética de dispersión que toma un valor similar para todos los estados de oxidación (Tabla 4-7). Por otro lado, el término de largo alcance (energía electrostática) es atractivo, lo que provoca una tendencia a hacer más compactos los mínimos. Esto se consigue haciendo que las distancias de deslizamiento disminuyan ligeramente con el estado de oxidación, si bien esto provoca que las distancias de apilamiento aumenten ligeramente (Tabla 4-6), paralelamente al aumento de la repulsión de muy corto alcance.

El mínimo (e), no deslizado, está también estabilizado por la energía de dispersión (Tabla 4-7). Sin embargo, en este tipo de mínimos, la energía de largo alcance es repulsiva, lo que origina que el único efecto en la geometría sea una ligera disminución de la distancia de apilamiento ligada al menor efecto repulsivo de la interacción de largo alcance (Tabla 4-6). Se observa, además, que en ausencia de dispersión la interacción apilada (e) es fuertemente repulsiva.

Por otra parte, estos análisis evidencian que la modificación del estado de oxidación afecta fundamentalmente a los términos electrostáticos carga-carga (de largo alcance), que son los principales responsables de la variación en la energía total, en contraste con el ya citado comportamiento de los términos de dispersión que apenas se modifican.

Tabla 4-7. Análisis particional de la energía total de asociación (E, kJ.mol⁻¹) para los mínimos (a y e) del dímero de ftalocianina.

mínimo (a)			
término	estados de oxidación		
	0:0	1/3:1/3	0:1
largo alcance	-67.6	-71.7	-102.8
medio alcance	-29.8	-30.8	-31.6
corto alcance	-12.9	-13.4	-13.7
muy corto alcance	97.2	99.2	100.9
suma parcial	-13.1	-16.7	-47.2
dispersión	-222.9	-226.9	-228.9
total	-236.0	-243.6	-276.1

mínimo (e)			
término	estados de oxidación		
	0:0	1/3:1/3	0:1
largo alcance	456.2	393.5	331.8
medio alcance	-57.2	-57.5	-57.9
corto alcance	-31.3	-31.7	-32.1
muy corto alcance	131.4	136.4	141.0
suma parcial	499.1	440.7	382.8
dispersión	-505.8	-498.0	-500.3
total	-6.7	-57.3	-117.5



Merece especial atención la consideración de números de oxidación no enteros para los estados de oxidación de las moléculas de ftalocianina. La consideración de los estados de oxidación $1/3:1/3$ aumenta en un orden de magnitud la estabilidad de los mínimos apilados no deslizados, cuando se compara con los resultados para los estados de oxidación $0:0$ (véase la Tabla 4-6). La comparación de los mínimos con números de oxidación no enteros $1/3:1/3$ y enteros $0:1$ muestra que los mínimos son más estables cuando las moléculas de ftalocianina adoptan estados de oxidación enteros (refs. 4-6 y 7).

Podemos plantearnos cómo serían los estados de oxidación reales para las moléculas de ftalocianina parcialmente oxidadas en un estado de oxidación formal no entero comprendido entre cero y uno (refs. 4-6 y 7). Esto es lo que ocurre en el compuesto ftalocianina₃I₃ donde el yodo se presenta como ion I_3^- y la ftalocianina se presenta con un estado de oxidación formal de $1/3$ (refs. 4-12 y 13).

Supongamos una estructura cara-a-cara, deslizada. Tomemos como base el mínimo (a) más estable. Si suponemos un estado de oxidación igual para todas las moléculas ($1/3$), podemos estimar la energía de asociación como $E_{1/3:1/3}^a = -243.6 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Sin embargo, si suponemos una colocación de moléculas con estados de oxidación ($0:0:1:0:0:1\dots$) podemos estimar la energía de asociación como $(2 E_{0:1}^a + E_{0:0}^a)/3 = -262.7 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (refs. 4-6 y 7).

Lo mismo ocurre si suponemos una estructura cara-a-cara y tomamos como base el mínimo (e), más estable. Si suponemos un estado de oxidación igual para todas las moléculas (1/3), podemos estimar la energía de asociación como $E_{1/3:1/3}^e = -57.3 \text{ kJ.mol}^{-1}$; suponiendo una colocación de moléculas con estados de oxidación (0:0:1:0:0:1...) podemos estimar la energía de asociación como $(2 E_{0:1}^e + E_{0:0}^e)/3 = -80.6 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Nuestras estimaciones basadas en resultados obtenidos para el dímero de ftalocianina parcialmente oxidada sugieren que sería más estable una estructura con estados de oxidación enteros (refs. 4-6 y 7).

Como se dijo antes, la ftalocianina parcialmente oxidada, ftalocianina₃I₃, se presenta en forma cristalina con el yodo en forma de ion I₃⁻ y el anillo macrocíclico con el estado de oxidación formal de +1/3. La estructura cristalina ha sido caracterizada por pilas de unidades de ftalocianina^{1/3+} (no deslizadas y giradas 40° en el plano) y cadenas paralelas de contraiones I₃⁻ colocados en forma desordenada en las cadenas (refs. 4-9 y 10).

Las principales propiedades del cristal de ftalocianina parcialmente oxidado ftalocianina₃I₃ se pueden resumir así (refs. 4-9 y 10): 1) un ion metálico central no es necesario para imprimir las características de un "metal molecular" (conductividad alta y dependencia con la temperatura típicamente metálicas); y 2) el cristal es fuertemente anisótropo en sus propiedades estructurales, eléctricas, ópticas y magnéticas.

En concreto, las propiedades eléctricas (ligadas a transferencia de carga) de este compuesto muestran que:

1) la conductividad paralela al eje de la aguja del cristal (perpendicular a las moléculas) σ_{\parallel} vale 3500-4000 $\text{ohm}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ a una temperatura de 15 K. Esta es la máxima conductividad publicada para una ftalocianina parcialmente oxidada. Claramente la presencia de un ion metálico no es un prerequisite para una conductividad eléctrica elevada (refs. 4-12 y 13).

2) la relación entre la conductividad paralela y perpendicular al eje de aguja del cristal es $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp} > 500$ (ref. 4-14). Dado el relativo aislamiento de las pilas de ftalocianina^{1/3+} en el cristal, 500 debe representar el mínimo valor de la anisotropía electrónica, es decir, la integral de transferencia t (que caracteriza la anchura de banda que vale $4t$) debe cumplir $t_{\parallel}/t_{\perp} < 500$.

Cabe destacar, sin embargo, que no existe evidencia experimental de que se produzcan estados de oxidación enteros ni localizaciones de carga en las moléculas de ftalocianina, ya que las hipotéticas deformaciones geométricas de los anillos macrocíclicos que irían ligadas a estos efectos no se detectan cristalográficamente (refs. 4-9 y 10).

En el estudio experimental de estructuras estequiométricas como las ftalocianina, ftalocianina₃I₃ y las correspondientes metaloftalocianinas se emplea la técnica de cristalografía (refs. 4-15 y 16). Conviene señalar que tanto estos compuestos como otros compuestos no estequiométricos intermedios que también son de interés se pueden estudiar por observación directa de imágenes moleculares obtenidas por microscopía electrónica de alta resolución (refs. 4-11 a 14).

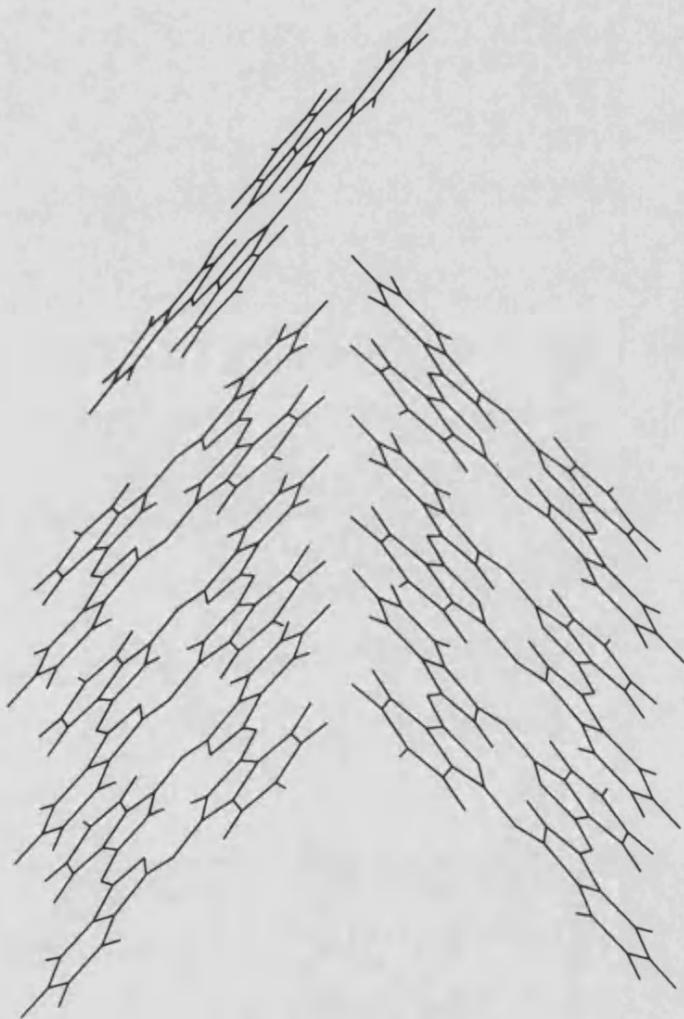
El estudio realizado y los datos experimentales disponibles nos sugieren como características más importantes de los dímeros de ftalocianina las que resumimos a continuación (refs. 4-6 y 7):

- 1) La asociación de las moléculas en dímeros es debida principalmente a interacciones de van der Waals entre sistemas electrónicos π deslocalizados (fuerzas de dispersión).
- 2) El efecto del estado de oxidación de las moléculas de ftalocianina es muy importante en la energía y geometría del dímero de ftalocianina, incluso cuando las moléculas presentan estados de oxidación no enteros.
- 3) Los anillos bencénicos juegan un papel determinante en las características energéticas y estructurales, tanto de los dímeros neutros como de los oxidados.

4.3. ESTUDIO DE AGREGADOS DE FTALOCIANINA

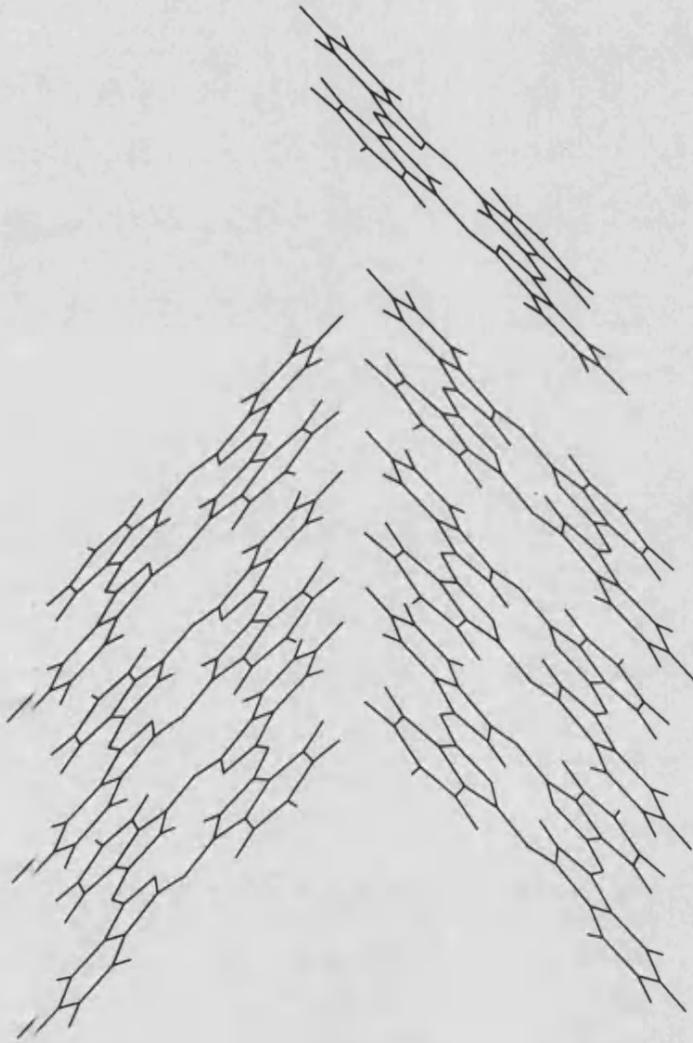
Se ha llevado a cabo la simulación teórica del mecanismo de crecimiento de agregados de ftalocianina construidos en la forma β -polimórfica. Existe evidencia experimental de que las moléculas de ftalocianina pueden formar columnas que crecen en una dirección casi perpendicular al plano molecular porque las fuerzas intermoleculares anisótropas actúan más fuertemente en esta dirección a través de las interacciones electrónicas π entre dos moléculas adyacentes (véase la Figura 4-4) (refs. 4-17 y 21).

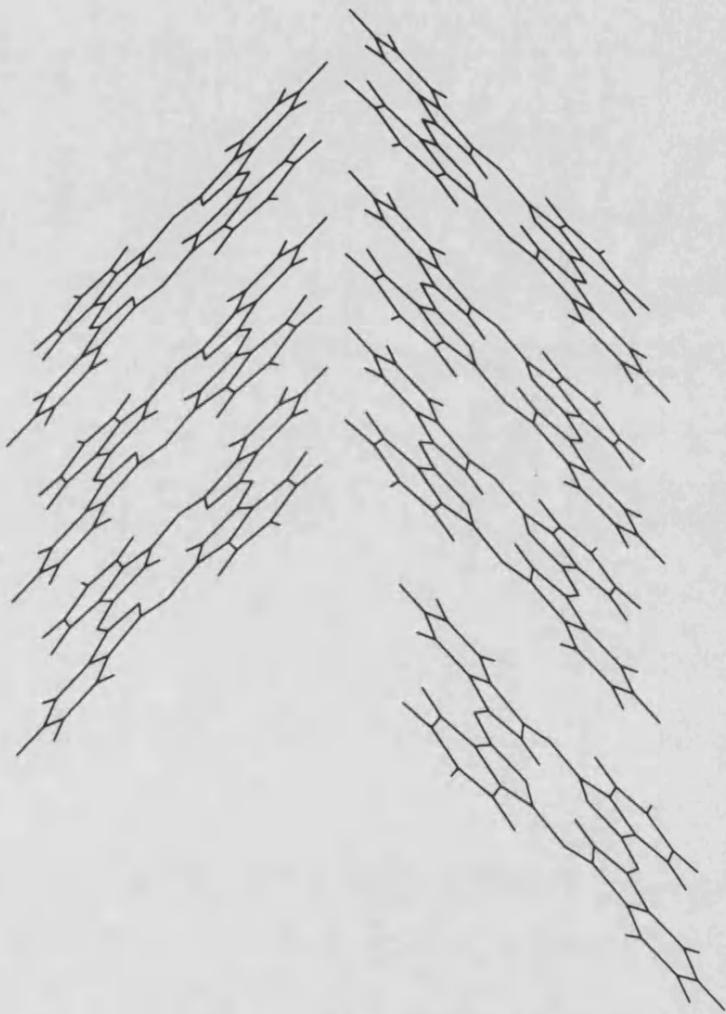
Teniendo en cuenta esta tendencia al apilamiento de las moléculas individuales de ftalocianina, hemos considerado el crecimiento de cristales de ftalocianina en dos fases. En una primera fase se ha procedido a la adición, una a una, de moléculas individuales sobre agregados de ftalocianina β -polimórfica (véase la sección 4.3.1). En una segunda etapa se ha estudiado la unión de los agregados entre sí (véase la sección 4.3.2) (refs. 4-4, 17 y 21).



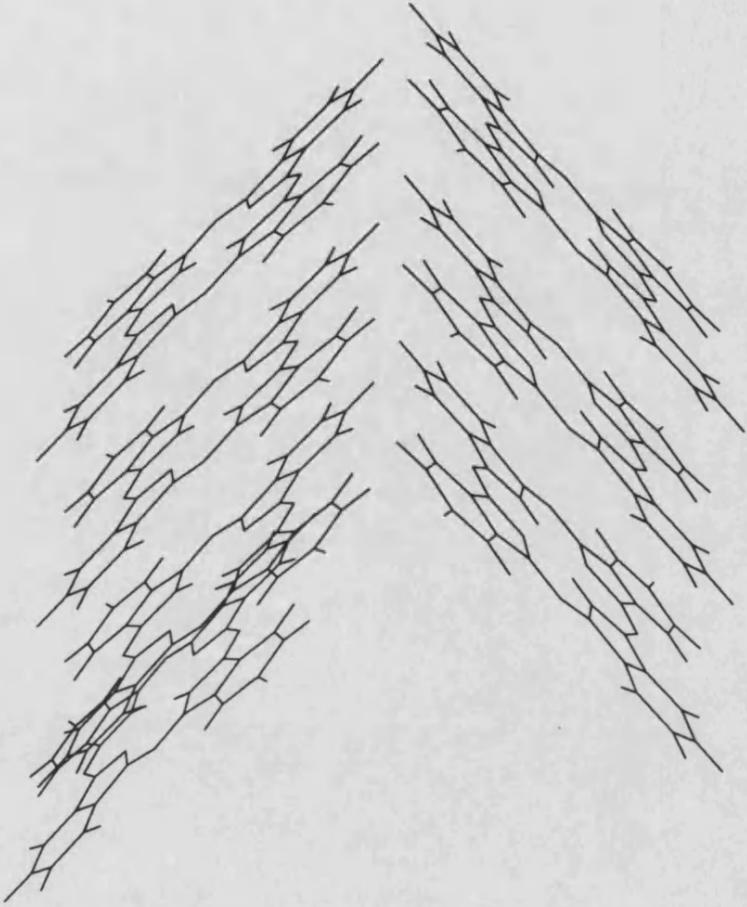
a

b





c



d

Figura 4-8. Algunos mínimos formados por la interacción de una molécula de ftalocianina frente a un agregado de seis moléculas (modelo I) en estructura β -polimórfica. La Figura a (b, c, d) corresponde al mínimo a (d, i, j) de la Tabla 4-8.

4.3.1. MECANISMO DE CRECIMIENTO DE AGREGADOS DE FTALOCIANINA

Resultados

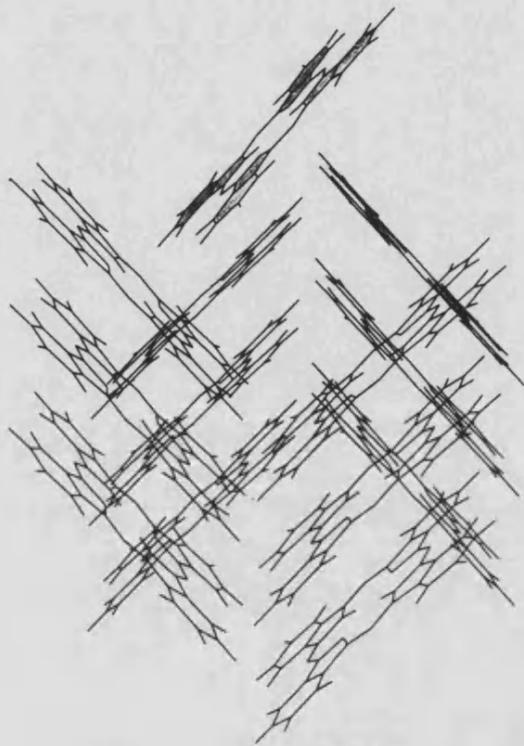
Se ha estudiado el mecanismo de adición, una a una, de moléculas de ftalocianina sobre agregados de ftalocianina dispuestos en estructura β -polimórfica. Como modelo de agregado (modelo I) de ftalocianina β -polimórfica hemos elegido un agregado de dos pilas de moléculas, con tres moléculas en cada pila. Como se verá en la sección 4.3.2, este es el modelo más sencillo que sugiere un estudio más completo del proceso de formación de agregados (ref. 4-21).

El mínimo (a) más estable y los mínimos (d, i y j) se muestran en la Figura 4-8. La lista completa de mínimos con sus energías de asociación y parámetros geométricos se resume en la Tabla 4-8. La posición de la molécula individual en el agregado adopta formas muy diversas (ref. 4-21).

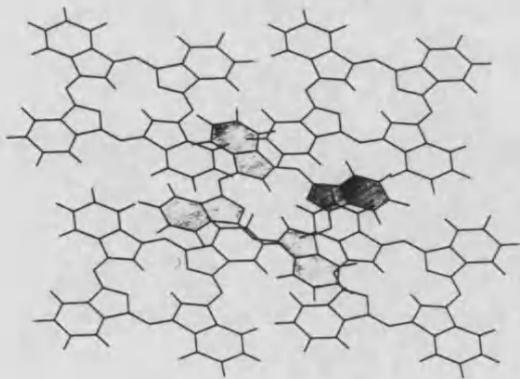
En los mínimos (a hasta h) la unidad de ftalocianina se adiciona por la parte superior del agregado. En los mínimos (i y j) la unidad de ftalocianina se adiciona por la parte inferior. Por otro lado, en los mínimos (a hasta c, e y j) la molécula se adiciona en el apilamiento de la izquierda. En los mínimos (d y f hasta i) la nueva unidad se adiciona por el apilamiento derecho (ref. 4-21).

Tabla 4-8. Energía de asociación (E , $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) y vectores de posición X (en Å), Y (en Å), Z (en Å), ALPHA (en °), BETA (en °) y GAMMA (en °) que definen los distintos mínimos formados por un agregado de seis moléculas de ftalocianina en disposición β -polimórfica y una molécula de ftalocianina adicional.

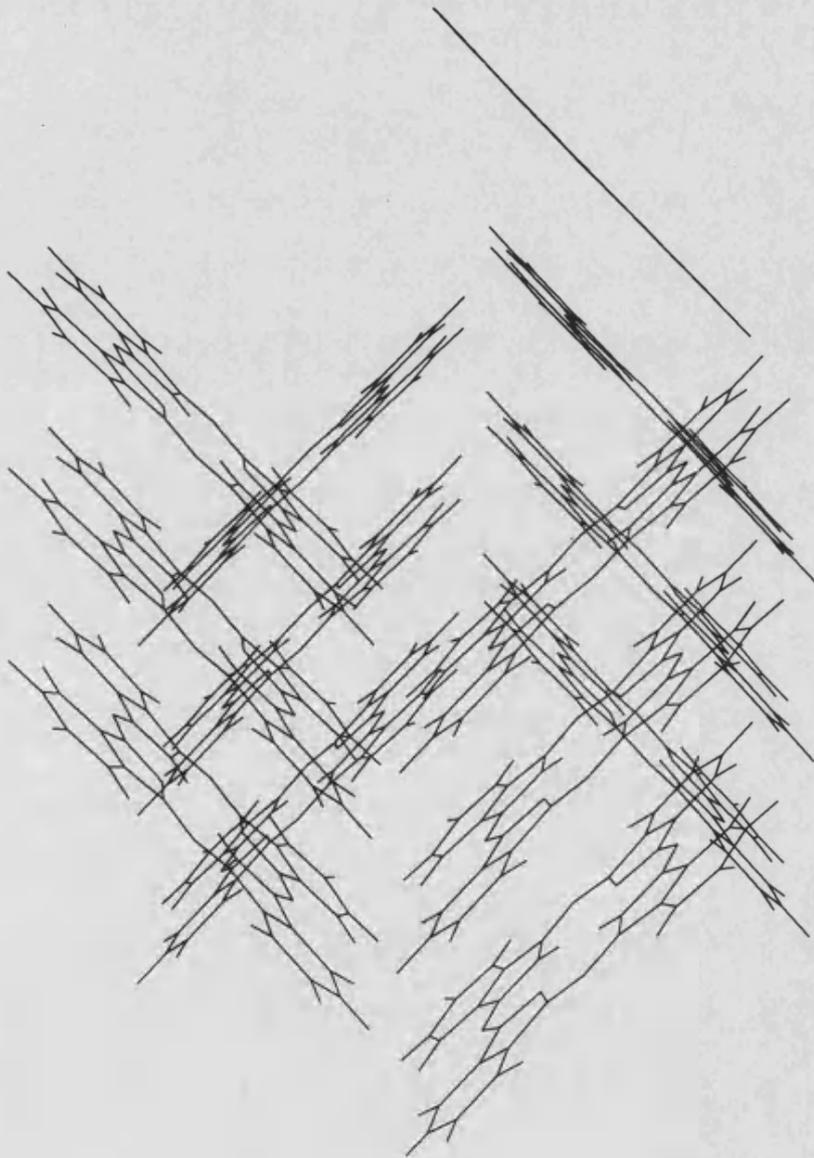
mínimo	energía	X	Y	Z	ALPHA	BETA	GAMMA
a	-338.7	3.16	-2.18	11.38	43.6	27.7	-23.5
b	-329.8	-4.15	-3.37	10.61	126.2	-177.9	1.9
c	-323.3	-4.29	-3.32	10.66	126.6	-1.5	-177.5
d	-317.9	3.92	2.96	12.07	-1.6	45.4	86.4
e	-315.0	7.73	-3.18	10.00	52.7	5.8	0.5
f	-314.0	-6.97	3.04	12.10	133.9	1.0	1.0
g	-310.5	-7.05	2.99	12.10	45.7	-0.4	180.6
h	-266.5	-1.46	2.80	12.44	-45.7	-0.2	-0.1
i	-312.8	-6.97	6.19	-9.58	-45.9	0.1	-0.5
j	-302.1	7.01	-6.24	-12.04	46.3	0.4	-0.5

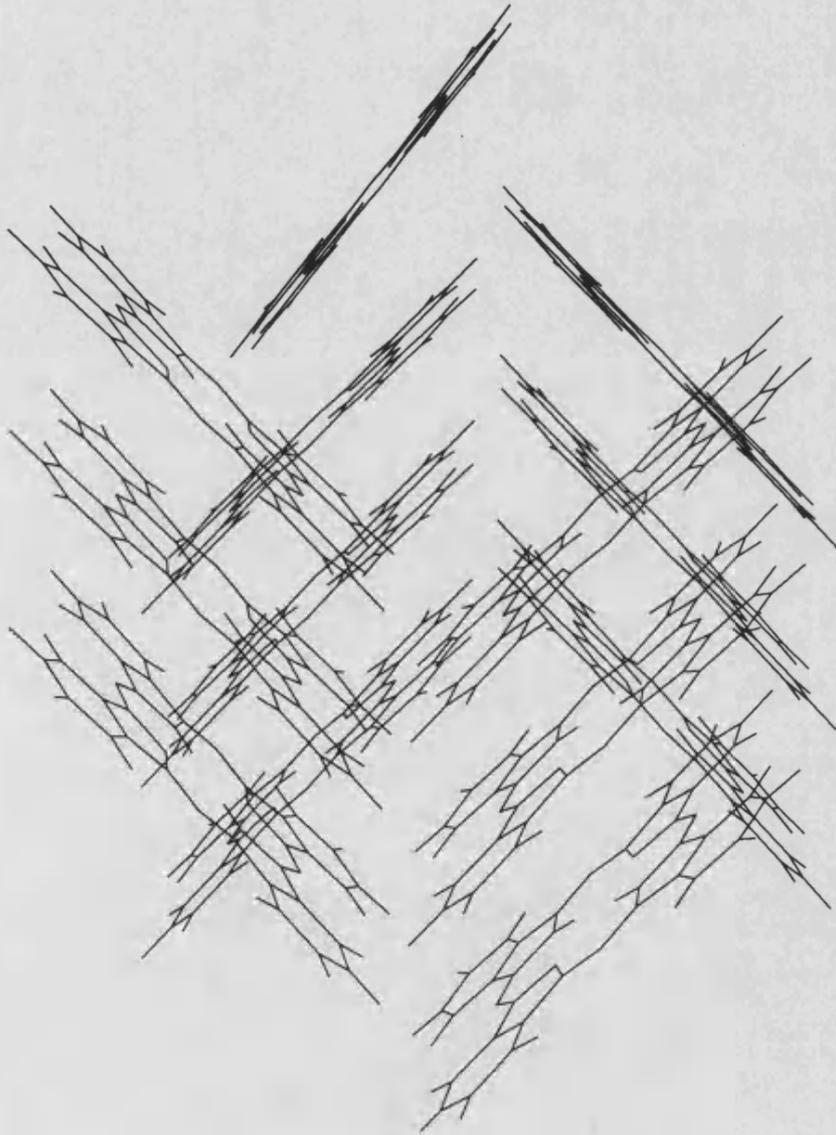


a

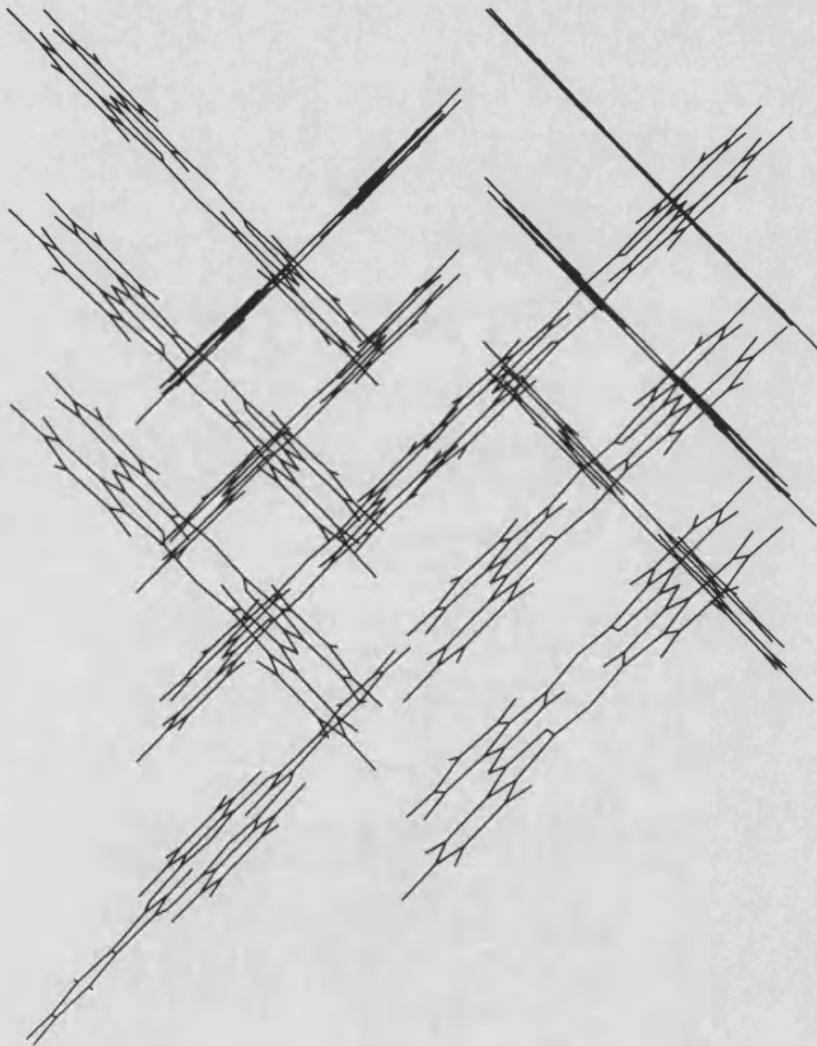


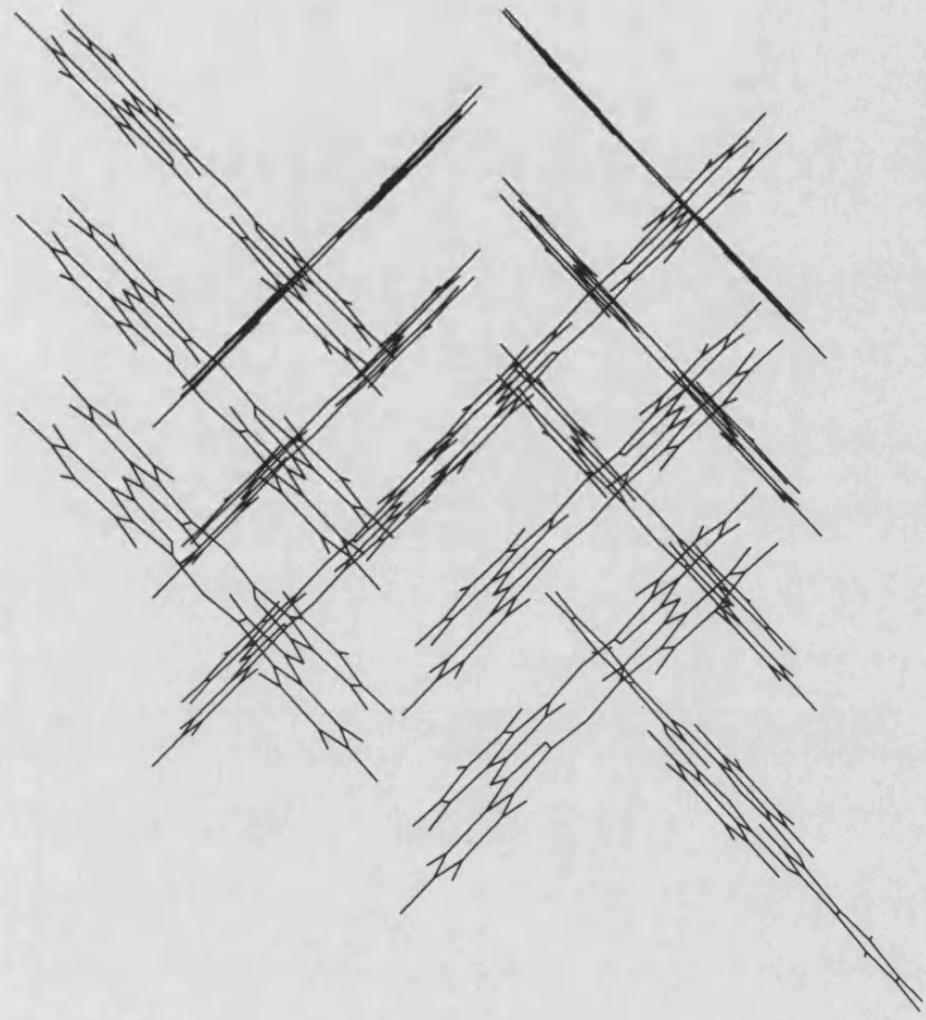
b





a





e

Figura 4-9. Algunos mínimos formados por la interacción de una molécula de ftalocianina frente a un agregado de doce moléculas (modelo II) en estructura β -polimórfica. La Figura a (b, c, d, e) corresponde al mínimo a (c, e, j, k) de la Tabla 4-9. Se han dibujado dos vistas del mínimo a.

Nueve de los diez mínimos presentan energía muy similar ($302-339 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Todos los mínimos pertenecen al mismo tipo estructural: la nueva molécula se adiciona cara-a-cara al agregado de ftalocianina, si bien presenta deslizamientos "horizontales" respecto a su colocación en el cristal. La orientación la molécula adicionada en su posición de equilibrio corresponde bastante bien a la del cristal β -polimórfico. Si bien merece indicarse que en el mínimo (a), el más estable, la molécula adicionada se encuentra girada en el plano molecular unos 45° (ref. 4-21).

Para estudiar el efecto de deslizamiento y comprobar su variación con el tamaño del fragmento cristalino hemos utilizado otro modelo de agregado (modelo II) de unidades de ftalocianina β -polimórfica formado ahora por cuatro pilas de moléculas, con tres moléculas en cada pila. El mínimo (a) más estable y los mínimos (c, e, j y k) se observan en la Figura 4-9. Las energías y distancias de los trece mínimos obtenidos vienen dadas en la Tabla 4-9 (ref. 4-21).

La forma geométrica que adopta el agregado después de la adición de la molécula individual engloba todo un conjunto de estructuras. En los mínimos (a hasta i) la unidad de ftalocianina se adiciona por la parte superior del agregado. En los mínimos (j hasta m) la molécula se adiciona por la parte inferior (ref. 4-21).

Tabla 4-9. Energía de asociación (E , $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) y vectores de posición X (en Å), Y (en Å), Z (en Å), ALPHA (en °), BETA (en °) y GAMMA (en °) que definen los distintos mínimos formados por un agregado de doce moléculas de ftalocianina en disposición β -polimórfica y una molécula de ftalocianina adicional.

<u>mínimo</u>	<u>energía</u>	<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>Z</u>	<u>ALPHA</u>	<u>BETA</u>	<u>GAMMA</u>
a	-398.8	0.72	-0.58	11.80	191.2	-49.6	68.2
b	-357.5	0.56	-7.49	12.23	186.1	-47.6	-102.0
c	-328.7	10.21	4.13	11.98	-45.5	0.7	-0.2
d	-325.7	10.29	4.06	11.99	134.8	1.3	0.1
e	-318.7	13.93	-2.16	10.02	52.9	5.3	0.7
f	-312.9	-13.15	5.17	9.61	-45.8	-1.0	178.4
g	-287.7	-11.08	-4.55	9.53	136.3	10.1	9.2
h	-287.6	-2.66	9.36	9.48	42.9	10.0	143.6
i	-161.4	-9.02	-12.72	10.20	268.2	-181.3	-182.4
j	-384.0	-2.28	1.65	-12.26	47.4	1.3	-9.5
k	-375.4	1.28	7.99	-10.54	-42.0	-21.4	-22.8
l	-368.7	-3.65	-3.03	-11.50	-42.5	-26.9	-22.4
m	-276.6	4.41	-5.89	-12.87	28.0	38.1	-48.2

En las estructuras (f y j) la unidad se adiciona por la pila trasera. En los mínimos (b, g, i y l) la molécula se une por la pila izquierda y en los mínimos (c, d, h y k) lo hace por la derecha. Sin embargo, en el mínimo (a) la molécula queda adicionada sobre el centro de las cuatro pilas (ref. 4-21).

Nueve de los trece mínimos se presentan en un mismo rango de estabilidad ($313-399 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Todos los mínimos pertenecen al mismo tipo estructural: la nueva unidad de ftalocianina se adiciona cara-a-cara al agregado, si bien presenta deslizamientos "horizontales" respecto a su colocación en el cristal. La orientación de cada molécula en su posición de mínima energía corresponde a la del β -cristal. Estos resultados son comunes a los observados para el agregado modelo I (ref. 4-21).

Sin embargo, el mínimo (a) más estable merece especial atención: la molécula añadida se sitúa entre las cuatro pilas de moléculas de ftalocianina (véase la Figura 4-9a), si bien su orientación no es muy distinta de la que correspondería en el cristal β -polimórfico (ref. 4-5).

Discusión

A la vista de los resultados obtenidos para el crecimiento de los agregados de ftalocianina (modelo I) en la forma β -polimórfica se propone un modelo de crecimiento para la adición de moléculas, una a una, en la forma de equilibrio. Las moléculas individuales se adicionan "verticalmente", en la dirección del eje cristalográfico b (ref. 4-21).

Estos resultados están de acuerdo con los datos experimentales para la forma de equilibrio (ref. 4-4). Podemos sugerir que el mecanismo de crecimiento de cristales de ftalocianina β -polimórfica tiene lugar en dos etapas: 1) formación de apilamientos "verticales"; y 2) unión de los apilamientos. Este mecanismo de crecimiento está de acuerdo con la propuesta experimental de Kobayashi et al. (ref. 4-17).

En nuestros resultados, la molécula adicionada se coloca sobre las columnas ya existentes, si bien sufre pequeños deslizamientos "horizontales" respecto a su posición ideal en el β -cristal debido a que no estamos teniendo en cuenta el efecto de las moléculas vecinas. Este modelo de crecimiento "vertical" queda confirmado por los resultados obtenidos para todos los mínimos del modelo I y para los mínimos (b hasta h y j hasta m) del modelo II de agregado (ref. 4-17).

Merece especial atención el mínimo (a) del agregado modelo II donde la molécula añadida se sitúa sobre el centro de las cuatro pilas, lo que parece estar en contradicción con la idea anterior. Sin embargo, no debemos aceptar como condicionante la presencia de este mínimo debido a que (ref. 4-17):

1) Es posible que la forma de los agregados utilizados (modelos I y II) condicione de alguna manera la estructura del agregado con una molécula añadida.

2) La colocación de las cuatro columnas que definen el agregado modelo II se ha tomado de la estructura β -cristalina, donde dos columnas con la misma orientación se sitúan a la misma altura y las otras dos columnas de distinta orientación están desplazadas $b/2$ (2.367 Å) a lo largo del eje de la columna. El sentido de este desplazamiento se ha elegido arbitrariamente hacia arriba, y es posible que esta elección condicione la colocación del mínimo a.

En resumen, podemos señalar a continuación las características más importantes del crecimiento de grupos de columnas de ftalocianina β -cristalina por adición de una nueva molécula: 1) La molécula individual se adiciona "verticalmente" en la columna. 2) La molécula adicionada sufre un deslizamiento "horizontal" de su posición ideal en el cristal debido al efecto de las moléculas vecinas. 3) La nueva molécula tiene una orientación angular similar a la que correspondería en el cristal (ref. 4-21).

El disponer de resultados para dos modelos de agregado de distinto número de moléculas permite analizar el efecto del tamaño del agregado sobre la adición "vertical" de moléculas. Resumamos las diferencias entre los dos modelos (véanse las Figuras 4-8 y 9 y las Tablas 4-8 y 9) (ref. 4-21):

1) En el modelo I las moléculas adicionadas sufren, en general, menores desplazamientos "horizontales" que en el modelo II.

2) En el modelo I las moléculas adicionadas sufren, en general, un menor giro en el plano molecular que en el modelo II.

3) En el modelo I, no se encuentran conformaciones distorsionadas especialmente estables, lo que sí ocurre en el modelo II.

De todo lo anteriormente expuesto podemos concluir provisionalmente que (ref. 4-21):

1) En conformaciones comparables a las que aparecen en la estructura del β -cristal, se producen mayores desviaciones geométricas cuanto mayor es el tamaño del agregado.

2) La aparición de conformaciones especialmente estables y que no se presentan en la estructura cristalina sugiere efectos ligados a la superficie, que requieren, al menos, cuatro pilas para manifestarse.

3) La idea anterior sugiere que los efectos ligados a la formación del mínimo (a) del agregado modelo II contribuyen a explicar el polimorfismo del cristal y de los defectos reticulares.

Por todo ello podemos concluir que las desviaciones respecto de la estructura ideal β -polimórfica disminuyen al aumentar el tamaño del agregado estudiado. Estos resultados sugieren que los efectos superficiales (cuyo peso disminuye al aumentar el tamaño del agregado) son los responsables de las desviaciones en la estructura de los agregados respecto de la estructura ideal β -cristalina. También podemos sugerir que estos efectos superficiales juegan un importante papel en el comportamiento polimórfico del cristal de ftalocianina. Estos resultados están de acuerdo con las conclusiones de F. Iwatsu (ref. 4-4).

Tabla 4-10. Energía de asociación (E , $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) y parámetros geométricos X, Y y Z (en Å) para los distintos mínimos formados por dos apilamientos "verticales" de moléculas de ftalocianina en disposición β -polimórfica.

mínimo	tipo ^a	unidades	energía	X	Y	Z
a	CCD	1:1	-233.3	-5.56	6.19	1.87
b	CCD	2:2	-275.3	-6.12	8.65	-0.20
c	LLAB	1:1	(-12.3)*	-5.10	9.83	2.44
d	LLAB	2:2	(-64.1)*	-5.10	9.83	2.44
e	LLAB	3:3	-175.1	-7.28	9.81	4.22
f	LLAB	4:4	-251.2	-6.54	10.00	3.41
g	LLAB	5:5	-330.9	-5.71	9.94	2.87
h	LLAB	6:6	-419.9	-5.30	9.86	2.60
i	LLAB	7:7	-507.9	-5.22	9.83	2.53
j	LLAB	8:8	-599.2	-5.17	9.83	2.48
k	LLAB	9:9	-687.7	-5.12	9.83	2.46
l	LLAB	10:10	-779.6	-5.10	9.83	2.44
CRISTAL ^b	BETA	$\infty:\infty$	-	-3.26	9.38	2.37
m	LLAA	3:3	-359.0	-4.43	9.36	5.26
n	LLAA	4:4	-462.3	-4.51	9.39	5.32
o	LLAA	5:5	-562.6	-4.57	9.41	5.35
p	LLAA	6:6	-662.3	-4.61	9.42	5.37
q	LLAA	7:7	-762.1	-4.64	9.43	5.39
r	LLAA	8:8	-862.2	-4.66	9.44	5.40
s	LLAA	9:9	-962.5	-4.67	9.44	5.41
t	LLAA	10:10	-1062.9	-4.68	9.45	5.42

a) Símbolos empleados: CCD (Cara-a-Cara, Deslizado); LLAB (Lado-a-Lado, alineado A:B); y LLAA (Lado-a-Lado, desalineado A:A).

b) Datos tomados de la referencia 4-5.

*) Los valores de energía entre paréntesis indican que no son mínimos reales. Las geometrías de partida (c y d) son estables pero optimizan sobre los mínimos (a y b), respectivamente.

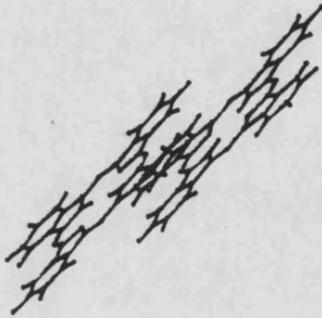
4.3.2. MECANISMO DE UNION DE AGREGADOS DE FTALOCIANINA

Resultados

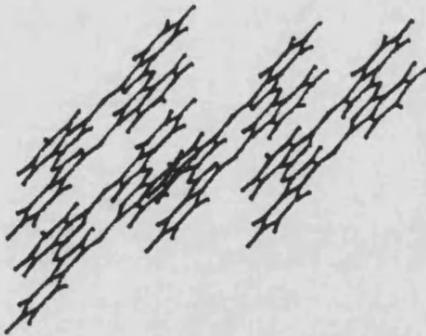
Se ha llevado a cabo la simulación teórica del mecanismo de unión de agregados de ftalocianina formados por columnas moleculares construidas en la forma β -polimórfica. Se han formado columnas con un número de unidades de ftalocianina desde 1 hasta 10 y se ha optimizado la disposición geométrica entre las dos columnas (refs. 4-21 a 25).

Se han obtenido mínimos pertenecientes a los tres tipos estructurales siguientes (refs. 4-21 a 25): 1) Los mínimos (a y b) formados por columnas de una y dos moléculas (1:1 y 2:2) forman estructuras cara-a-cara deslizadas (véanse las Figuras 4-10a y b y la Tabla 4-10). 2) Los mínimos (e hasta l) formados por columnas de tres a diez unidades (3:3...10:10) adoptan estructuras donde las columnas se sitúan lado-a-lado alineadas A:B como en el cristal β -polimórfico (véanse las Figuras 4-10c y d y la Tabla 4-10). 3) Los mínimos (m hasta t) formados también por columnas de tres a diez unidades (3:3...10:10) adoptan estructuras donde las columnas se sitúan lado-a-lado desalineadas A:A, en una disposición relacionada con el defecto reticular de desalineamiento de columnas (véanse las Figuras 4-10e y f y la Tabla 4-10) (ref. 4-17).

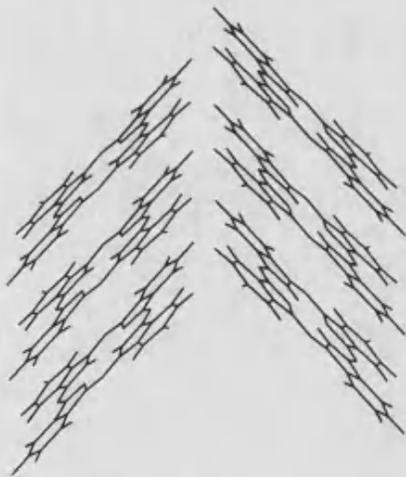
a



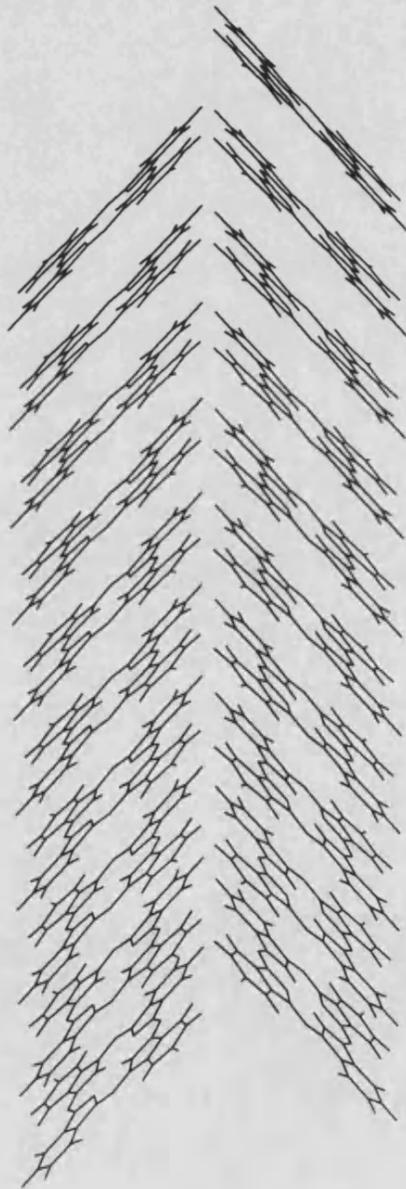
b



c



d



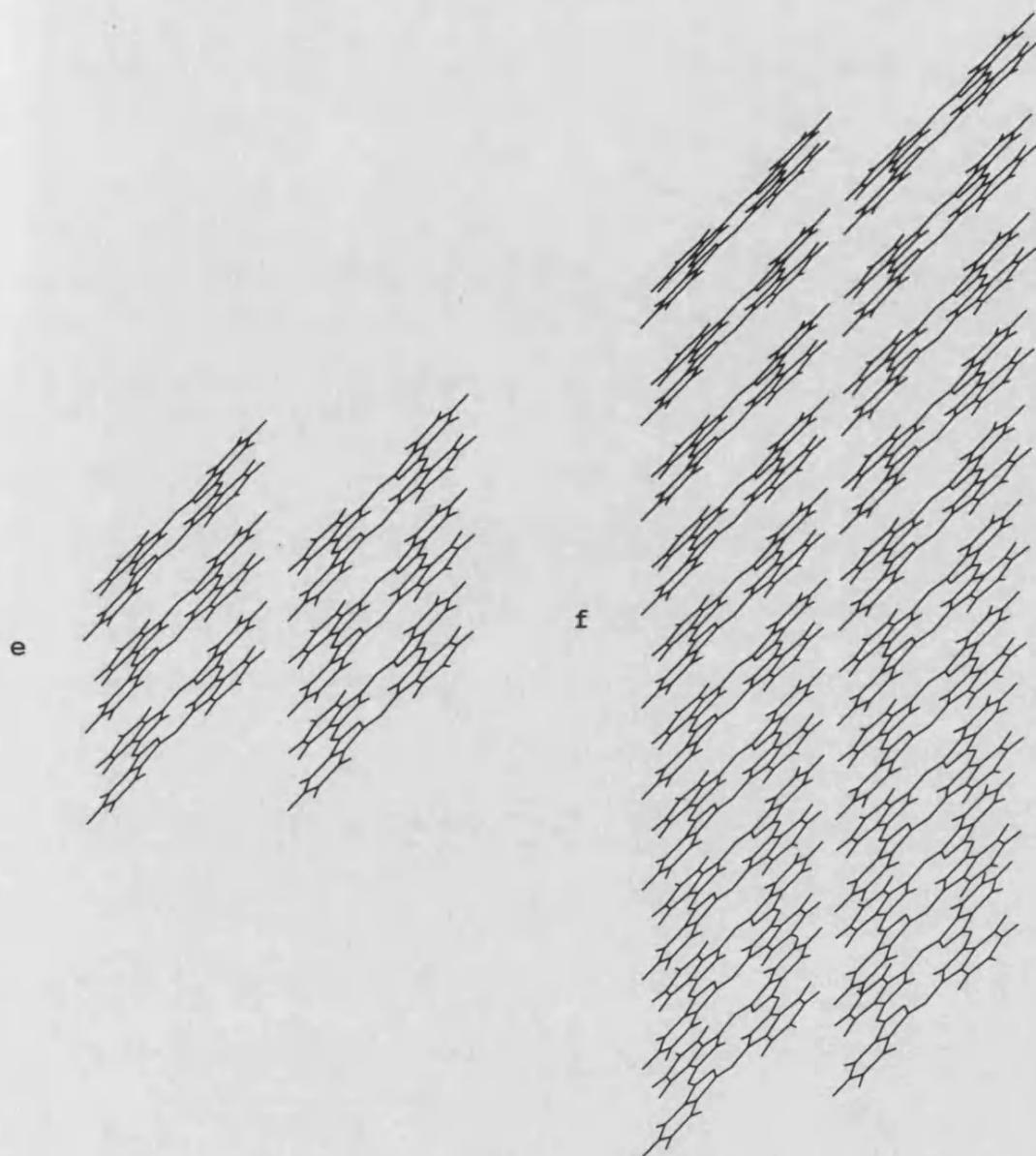


Figura 4-10. Estructura de los agregados formados por apilamientos "verticales" de moléculas de ftalocianina. Dentro de cada apilamiento, la estructura de las moléculas de ftalocianina es la β -polimórfica. La Figura a (b, c, d, e, f) corresponde al mínimo a (b, e, l, m, t) de la Tabla 4-10.

Las energías y distancias intermoleculares de estos dímeros se agrupan en la Tabla 4-10. Los apilamientos de una y dos moléculas adoptan preferiblemente una estructura cara-a-cara deslizada. Los apilamientos mayores forman estructuras donde las columnas se sitúan lado-a-lado. Los mínimos más parecidos al cristal β -polimórfico son los de columnas colocadas lado-a-lado alineadas A:B (mínimos e hasta 1). Las distancias de equilibrio de estos mínimos están algo sobreestimadas respecto a los valores del cristal β -polimórfico (ref. 4-21).

Del par de columnas alineadas A:B, la segunda columna está desplazada medio período a lo largo del eje cristalográfico b. Así, la componente Z del desplazamiento calculado para estos mínimos tiende suavemente hacia el valor de $b/2 = 2.367 \text{ \AA}$, que es el valor en el cristal (ref. 4-5).

La interacción entre las columnas situadas lado-a-lado es del tipo de van der Waals N...H entre átomos de nitrógeno pertenecientes a una molécula situada en una columna y átomos de hidrógeno pertenecientes a una molécula situada en la otra columna. La distancia N...H es menor que la suma de los radios de van der Waals (ref. 4-5).

Se ha llevado a cabo la caracterización geométrica y topológica de los agregados formados por dos columnas alineadas A:B de moléculas de ftalocianina en la disposición β -polimórfica. Se ha utilizado para cada agregado el mínimo más estable del tipo cara-a-cara deslizado o lado-a-lado alineado A:B indicados en la Tabla 4-10 (filas a hasta 1) (refs. 4-21 y 26).

Se han calculado los descriptores geométricos volumen molecular, superficie molecular y superficie accesible para estos mínimos (ref. 4-27). Los resultados se muestran en la Tabla 4-11. Todos estos parámetros aumentan de forma suave al aumentar el tamaño del agregado (refs. 4-21 y 26).

A partir de estos descriptores geométricos se han calculado los índices topológicos globularidad molecular y congestión molecular de los mínimos contenidos en la Tabla 4-11 (ref. 4-27). Los índices topológicos se han obtenido como: 1) la globularidad molecular $G = (\text{superficie equivalente})/(\text{superficie molecular})$; y 2) la congestión molecular $G' = (\text{superficie molecular})/(\text{volumen molecular})$. La superficie equivalente es la superficie de una hipotética esfera que tuviera el mismo volumen que la molécula considerada. Los resultados se resumen en la Tabla 4-11. Los dos índices topológicos (globularidad molecular y congestión molecular) disminuyen con el tamaño del agregado (refs. 4-21 y 26).

Los resultados para la variación de la congestión molecular con el tamaño del agregado se muestran en la Figura 4-11. La congestión molecular disminuye al aumentar el tamaño del agregado. Sin embargo, esta disminución no es suave y el mínimo 3:3 lado-a-lado alineado A:B presenta mayor congestión molecular que el mínimo 2:2 cara-a-cara deslizado. Esto es debido a la distinta forma geométrica de los mínimos (1:1 y 2:2 son cara-a-cara deslizados mientras que 3:3...10:10 son lado-a-lado alineados A:B (refs. 4-21 y 26).

CONGESTION MOLECULAR (\AA^{-1})

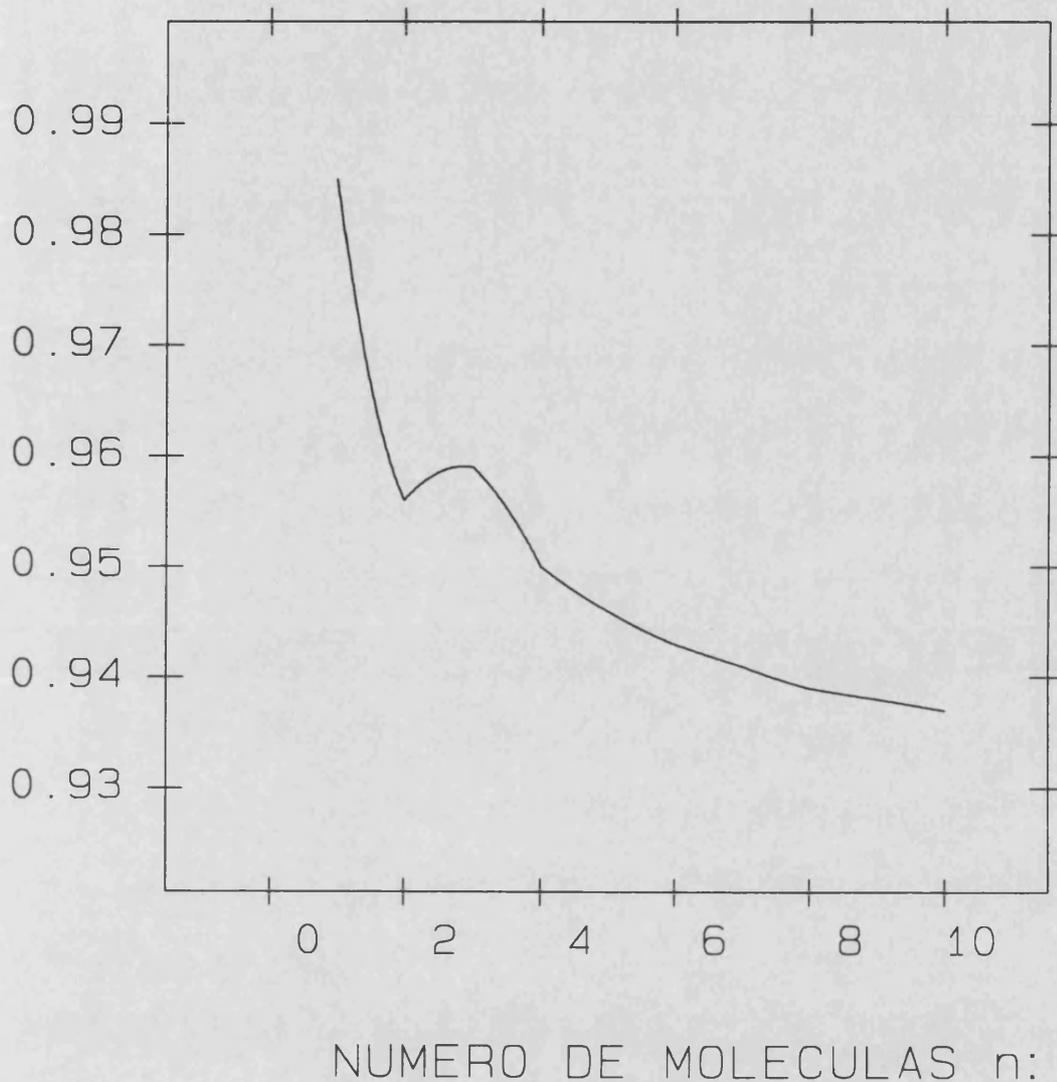


Figura 4-11. Variación del índice topológico congestión molecular con el número de moléculas en cada una de las pilas del agregado (modelo I). Se han considerado los mínimos más estables entre los cara-a-cara deslizados y los lado-a-lado alineados A:B. El máximo corresponde al mínimo 3:3 e indica un cambio de estructura de cara-a-cara deslizado a lado-a-lado.

Si bien los mínimos (e hasta l) alineados A:B son bastante estables, resulta todavía más estable una conformación lado-a-lado con desalineamiento A:A de las columnas (mínimos m hasta t) relacionada con el defecto reticular de desalineamiento de columnas (véase la Tabla 4-10) (ref. 4-17).

La columna derecha de cada par A:A está desplazada un período hacia arriba en la dirección del eje cristalográfico b. Este efecto de desplazamiento se observa también experimentalmente en el defecto reticular de desalineamiento A:A de columnas del cristal de Zn-ftalocianina (ref. 4-17).

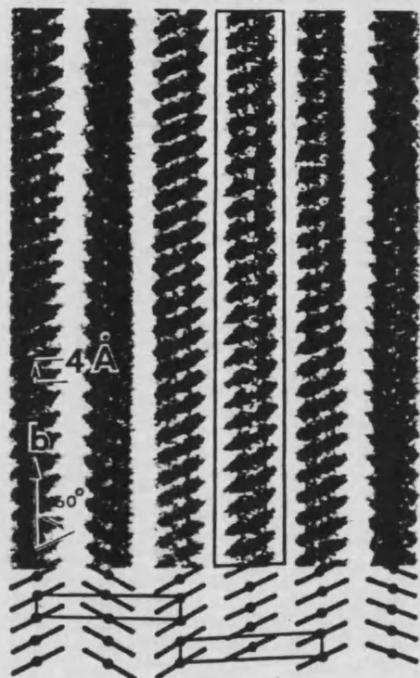


Figura 4-12. Imagen estructural de la Zn-ftalocianina en proyección de perfil. La columna enmarcada está mal orientada y desplazada medio período a lo largo del eje b. Figura tomada de la referencia 4-17.

Discusión

A la vista de los resultados obtenidos podemos proponer un mecanismo para la unión de las columnas de moléculas de ftalocianina formadas en la primera etapa del proceso de crecimiento cristalino (ref. 4-17).

Las columnas formadas por una o dos moléculas forman mínimos cara-a-cara deslizados cuya estructura es diferente de la del cristal. Las columnas formadas por tres o más moléculas forman mínimos "horizontales" lado-a-lado. Así, proponemos un mecanismo de crecimiento "horizontal" para la unión de columnas formadas por tres o más unidades (refs. 4-22 y 25).

El estudio geométrico y topológico de los agregados formados por dos columnas alineadas A:B de moléculas demuestra la utilidad del índice topológico congestión molecular como indicador de un cambio estructural en el estudio de los mínimos formados por dos columnas de moléculas de ftalocianina (refs. 4-21 y 26).

Por otro lado, resulta más estable la conformación lado-a-lado desalineada A:A relacionada con un defecto reticular que la conformación cristalina alineada A:B (véase la Tabla 4-10). La irregularidad en los apilamientos de las columnas moleculares puede observarse fácilmente en micrografías electrónicas de elevada resolución de películas delgadas de ftalocianina, como se ve en la Figura 4-12 tomada de la referencia 4-17. Nuestros resultados sugieren que este desorden de apilamiento puede ocurrir fácilmente en los cristales y que el cambio en la energía reticular debido al desorden no debe ser demasiado grande (ref. 4-21).

Hemos comprobado que, para un par de columnas, la energía de asociación se hace más negativa por un desplazamiento de las columnas moleculares desalineadas A:A a lo largo del eje cristalográfico b. Así, para las energías de un par de columnas n:n con desalineamiento A:A y manteniendo rígida la posición relativa de las columnas tomada del mínimo alineado A:B se obtienen los valores (282.6, 17.9, -141.7, -245.8, -285.4, -356.1, -420.1 y -478.7 kJ.mol⁻¹) donde n varía desde 3 hasta 10 unidades (ref. 4-21).

Así, estos dímeros se hacen considerablemente más estables al permitir un desplazamiento a lo largo del eje cristalográfico b (véase la columna Z para los mínimos m hasta t en la Tabla 4-10). Estos resultados sugieren que el cambio en la energía reticular producido por la presencia de columnas desalineadas en el cristal puede reducirse por un desplazamiento de estas columnas a lo largo del eje b, de acuerdo con la referencia 4-17.

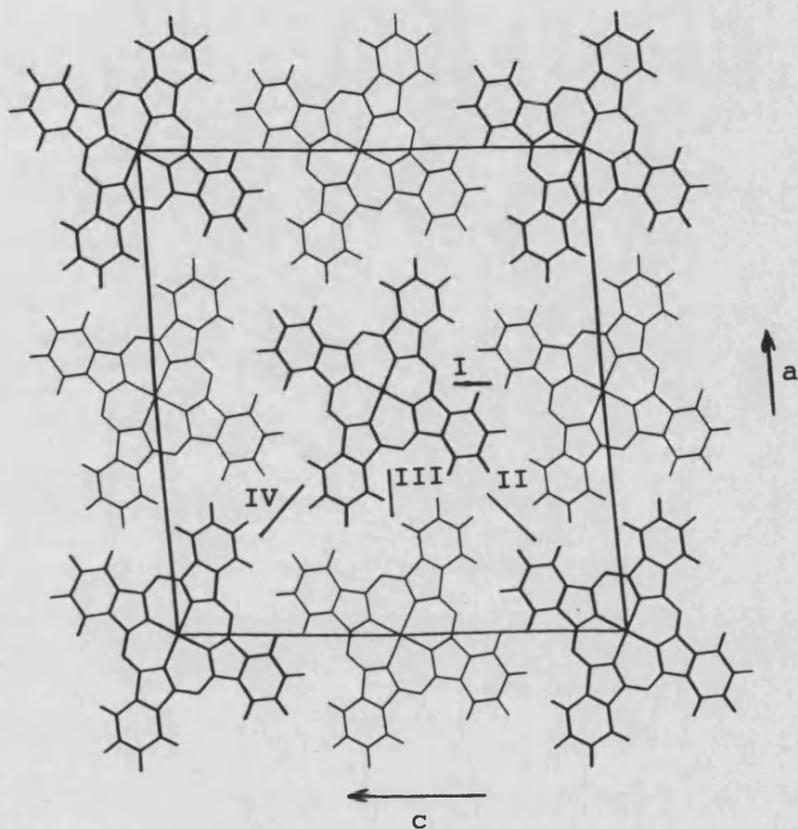


Figura 4-13. Proyección diagramática sobre el plano (010) del cristal de α -ftalocianina. Cada molécula representa una columna de unidades de ftalocianina. Se muestran las cuatro tipos de interacciones más importantes entre columnas de moléculas de ftalocianina.

4.3.3. MECANISMO DE UNION DE FRAGMENTOS DE FTALOCIANINA CRISTALINA.

Resultados

La estructura α -polimórfica se puede considerar estabilizada idealmente por los cuatro tipos de interacciones modelo de pares de columnas representadas en la Figura 4-13. Cada uno de los tipos estructurales (I a IV) se repite dos veces alrededor de cada columna en el plano cristalográfico (010).

La interacción de tipo I representa una estructura de columnas enfrentadas (como una raspa de pescado) a lo largo del eje cristalográfico c. El tipo II representa una estructura de columnas enfrentadas, deslizadas a lo largo de la bisectriz ac. La estructura de tipo III representa una ordenación de las columnas paralelas, deslizada a lo largo del eje a. El tipo estructural IV representa una estructura de columnas enfrentadas, deslizadas a lo largo de la bisectriz -ac. Conviene señalar que el eje cristalográfico c del cristal α -polimórfico corresponde al eje a de la forma β -polimórfica. Así, una transformación de la forma α -polimórfica a la β -cristalina con mínima distorsión transformaría el eje cristalográfico c en el a. Por ello, existe una correspondencia muy fuerte entre las estructuras de tipo I del α -cristal y del β -cristal.

La estructura β -polimórfica se puede considerar estabilizada por los cuatro tipos de pares de columnas representados en la Figura 4-14. Cada uno de los tipos estructurales (I a IV) se repite dos veces alrededor de cada columna en el β -cristal.

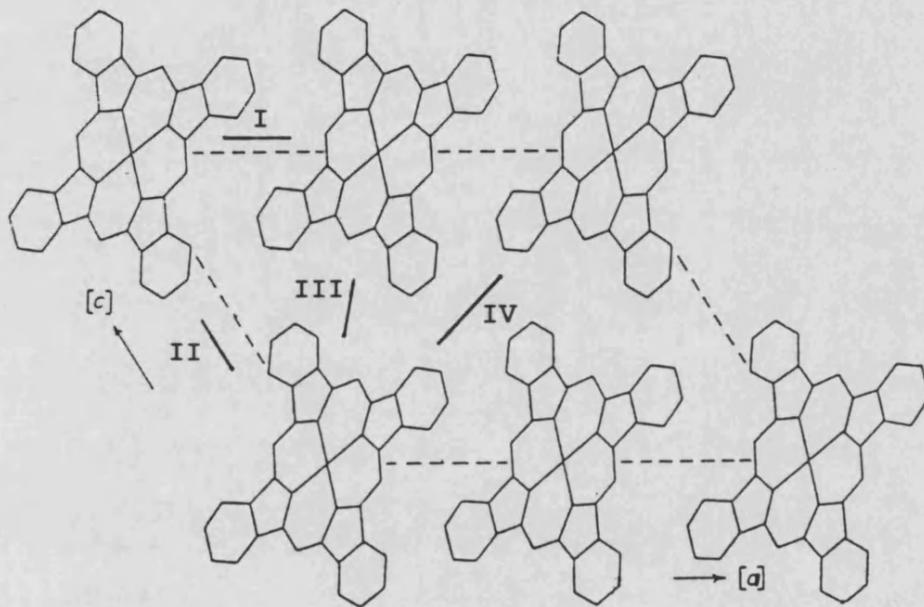


Figura 4-14. Proyección diagramática sobre el plano (010) del cristal de β -ftalocianina. Cada molécula representa una columna de unidades de ftalocianina. Se muestran las cuatro tipos de interacciones más importantes entre columnas de moléculas de ftalocianina.

El tipo estructural I representa una estructura de columnas enfrentadas (como una raspa de pescado) a lo largo del eje cristalográfico a. El tipo II representa una estructura de columnas paralelas, deslizadas a lo largo del eje c. La estructura de tipo III representa una ordenación de las columnas enfrentadas, deslizadas a lo largo de un eje que forma un ángulo de ca. 80° con el eje cristalográfico a. El tipo IV representa una estructura de columnas paralelas, deslizada a lo largo de un eje que forma un ángulo de ca. 48° con el eje a.

Se ha calculado la energía de interacción entre pares de columnas de 10 unidades de ftalocianina para los cuatro tipos estructurales más importantes (I a IV) de las formas α y β -cristalina. La suma de estas cuatro energías se representa en función de la distancia en la Figura 4-15 para las dos formas polimórficas. Para cada una de las interacciones, se ha tomado arbitrariamente como origen de distancias la energía de ese tipo estructural en su correspondiente cristal polimórfico. Se consideran distancias mayores cuando el par de columnas de cada tipo estructural se aleja en sentido radial. Conviene resaltar que este alejamiento de los pares de columnas "independientes" en una sola dirección es ideal ya que no conserva la simetría del cristal. El origen para las dos curvas se ha tomado arbitrariamente en el mismo punto.

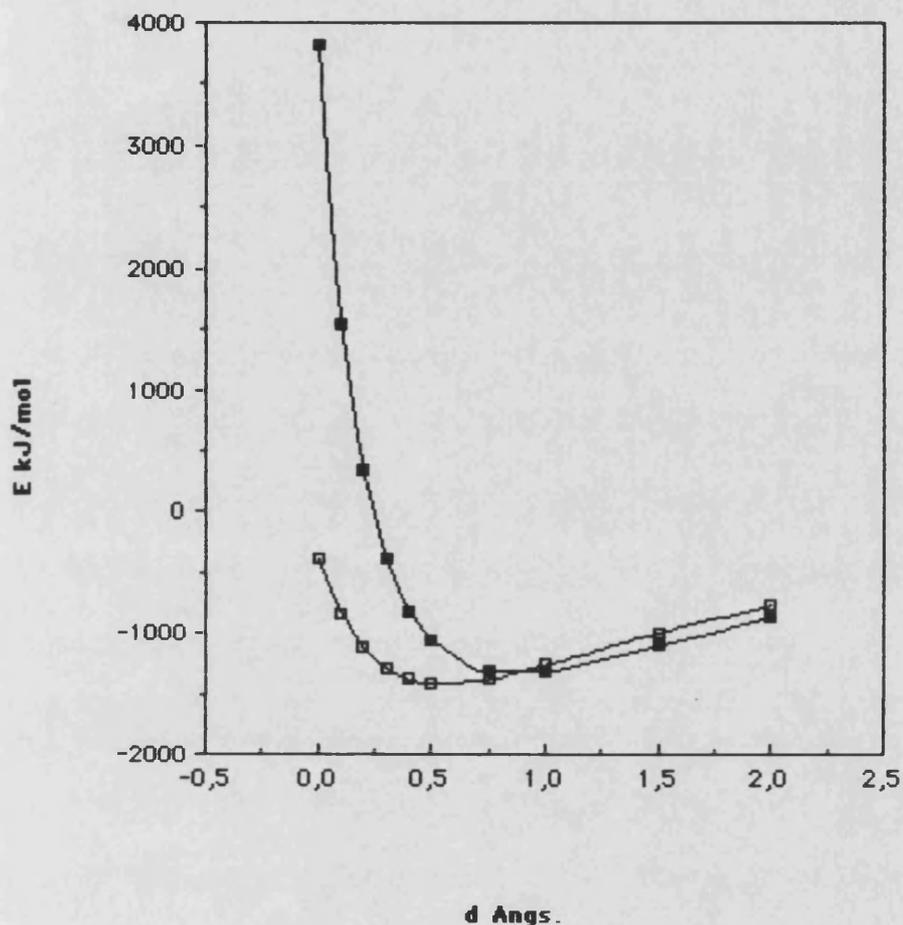


Figura 4-15. Estimación de la energía de una columna formada por 10 moléculas de ftalocianina en el cristal obtenida por suma de las energías para la interacción de una columna frente a las columnas más próximas que la rodean. Las distancias representan desplazamientos ideales de la segunda columna: ■) columnas α -polimórficas en la fase α -cristalina; □) columnas β -polimórficas en la fase β -cristalina.

Un análisis particional de esta energía para los cuatro tipos estructurales considerados se muestra en la Figura 4-16 para la forma α -polimórfica y en la Figura 4-17 para la forma β -polimórfica. Puede observarse cómo la energía para las interacciones I y III son, en ambos casos, las más sensibles a la variación de la distancia.

La comparación del perfil de energías frente a la distancia para la interacción I se muestra en la Figura 4-18 para las formas α - y β -polimórfica. Las curvas han sido llevadas a un origen común sumando 2.145 Å a las distancias de la forma α -cristalina. La barrera necesaria para pasar de la forma α - a la β -polimórfica es de 473.8 kJ.mol⁻¹.

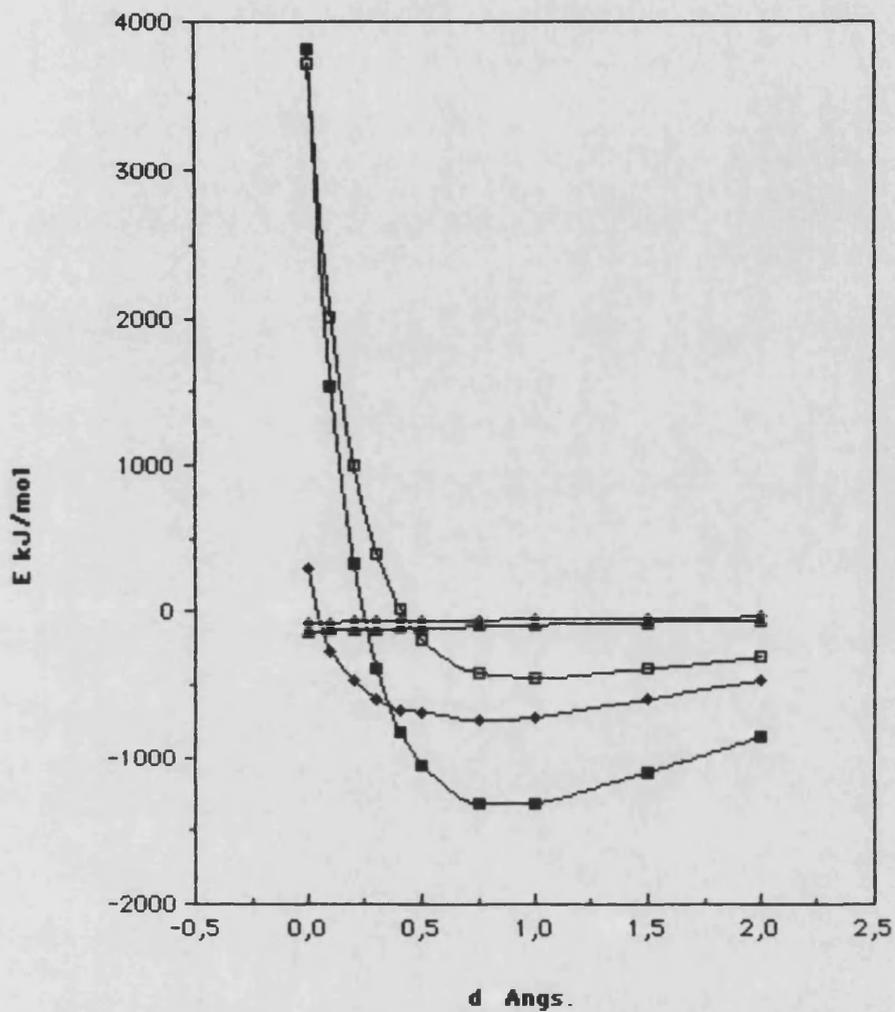


Figura 4-16. Análisis parcial de las componentes de la energía estimada para una columna de 10 moléculas de α -ftalocianina en el α -cristal para las cuatro interacciones más importantes en función de la distancia: ◆) interacción I; ◇) interacción II; ◻) interacción III; ▲) interacción IV; y ■) suma total.

Discusión

La Figura 4-15 muestra una estimación de las energías de las interacciones entre pares de columnas de 10 unidades de ftalocianina α - y β -polimórfica en función de la distancia. A distancia cero (cristales) puede observarse cómo la forma β es termodinámicamente estable mientras que la forma α es metaestable. Esto está de acuerdo con los datos experimentales (ref. 4-18).

A distancias grandes, nuestros cálculos reflejan que la estructura α es ahora la más estable, lo cual viene correlacionado con el hecho experimental de que la forma α -polimórfica es la de menor densidad. Lógicamente, a distancias intermedias se produce un cruzamiento de las dos curvas α y β en la Figura 4-15. Esto indica una barrera de energía para pasar de la forma α a la β , lo que está de acuerdo con el carácter metaestable de la forma α -cristalina y el carácter polimórfico de los cristales de ftalocianina.

Para hacernos una idea más exacta del valor de esta barrera y de su dependencia con la orientación angular en el espacio hemos escogido la interacción con perfil de energías más sensible a la distancia (tipo I) para las formas α y β y las hemos representado después de llevarlas a un origen común para corregir el hecho de que las distancias son más cortas para la estructura α -polimórfica.



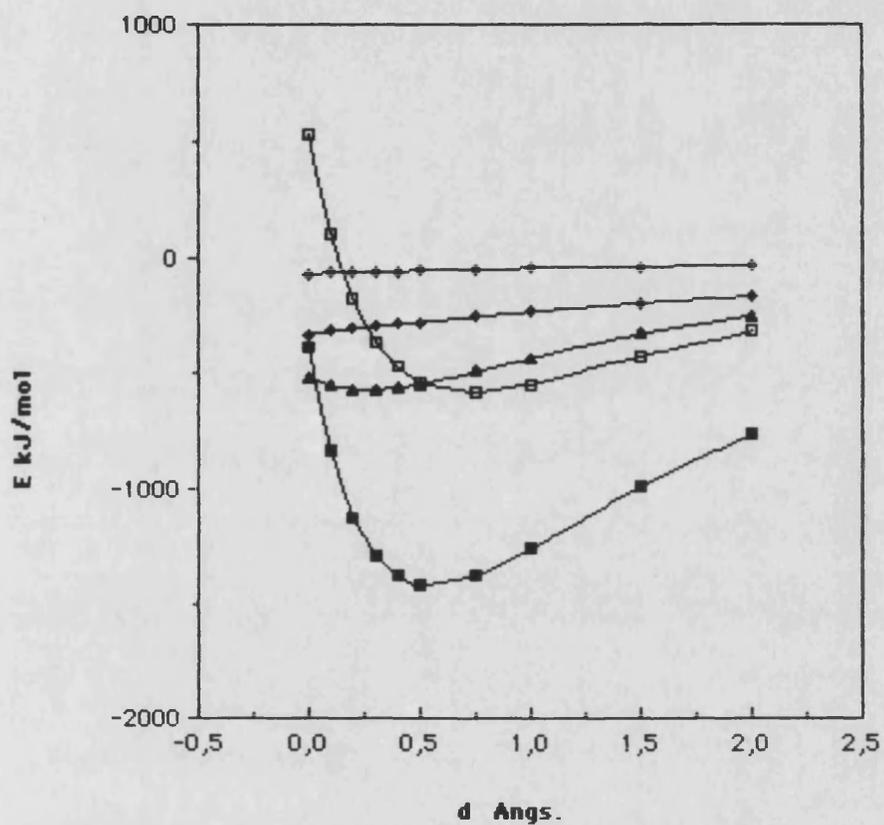


Figura 4-17. Análisis parcial de las componentes de la energía estimada para una columna de 10 moléculas de β -ftalocianina en el β -cristal para las cuatro interacciones más importantes en función de la distancia: \square) interacción I; \blacklozenge) interacción II; \blacktriangle) interacción III; \diamond) interacción IV; y \blacksquare) suma total.

Centraremos ahora la discusión teniendo en cuenta los datos de Kobayashi et al. (ref. 4-17). Estos autores han observado defectos cristalinos en películas muy delgadas de metalofteralocianinas por medio de microscopía electrónica de alta resolución (High Resolution Electron Microscopy, HREM) que permiten la observación directa de imágenes moleculares de unidades de fteralocianina como franjas.

La estructura de las películas delgadas de fteralocianina es semejante a la estructura α -polimórfica distorsionada, si bien ha sido propuesta la existencia de tres nuevas formas polimórficas llamadas α_I , α_{II} y α_{III} . Kobayashi et al. (ref. 4-17) han estudiado el proceso de formación de películas de fteralocianina cristalina y proponen también un estado cuasiamorfo de fteralocianina en el que confirmaron la existencia de cristales lineales (columnas moleculares) en los estados tempranos de la formación del cristal tridimensional.

Este modelo permite explicar un conjunto de características de la fteralocianina cristalina (ref. 4-17): 1) la aparición de defectos planares tales como defectos de apilamiento y límites de grano; 2) la aparición de defectos lineales y puntuales tales como dislocaciones de arista; 3) la formación de estructuras gemelas; y 4) la aparición de un estado cuasiamorfo de fteralocianina.

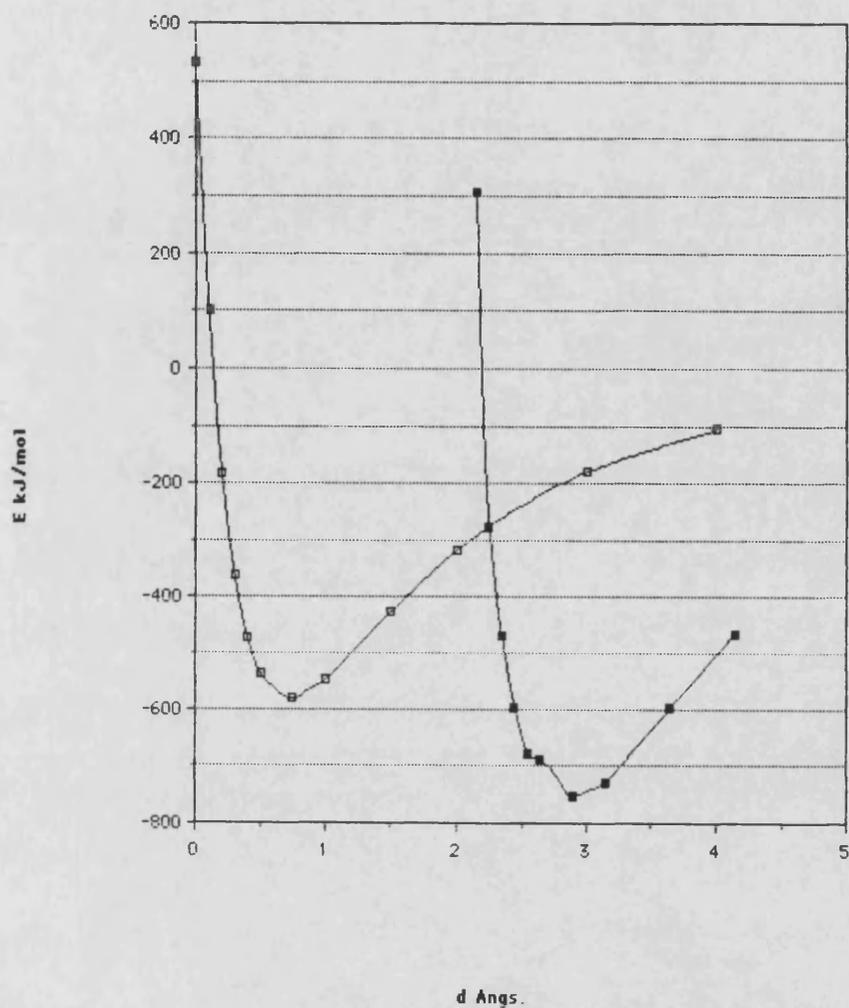


Figura 4-18. Energía de la interacción I en función de la distancia para la asociación de dos columnas formadas por 10 moléculas de ftalocianina. ■) columnas α -polimórficas en la fase α -cristalina; □) columnas β -polimórficas en la fase β -cristalina. Se ha sumado 2.145 Å a las distancias de la curva α para llevar ambas curvas a un origen común.

Sin embargo, las diferencias de contraste observadas por Kobayashi et al. (ref.4-17) en una misma imagen molecular sugieren que la longitud de las columnas no es constante. Además, estos autores observan un desorden debido a la curvatura de las columnas que produce el deterioro de la calidad de imagen cuando las columnas moleculares se proyectan en la dirección del eje de las columnas.

Los resultados de los capítulos anteriores están de acuerdo con este modelo de formación de apilamientos de estructura no perfectamente definida en base a que hemos observado la presencia de muchos mínimos en competencia en el estudio de los dímeros de ftalocianina y en las interacciones de pares de dímeros. En estos casos, las estructuras cara-a-cara son mínimos estables. Las estructuras cara-a-cara, giradas son estables para todos los ángulos de rotación de una de las moléculas en el plano. Las estructuras cara-a-cara, deslizadas son estables para todo el rango de distancias de deslizamiento. Las estructuras cara-a-cara, deslizadas y giradas son también estables en todo el rango. Además, una transferencia de carga de las moléculas de ftalocianina al sustrato o a otras moléculas de ftalocianina estabiliza todas las estructuras y disminuye las barreras que separan una de otra.

El acercamiento de columnas desde distancias grandes da lugar a estructuras del tipo α -polimórfico que resultan cinéticamente favorecidas. Así, el paso a la estructura β -polimórfica requeriría una barrera energética relativamente alta. Sin embargo, esta barrera resulta difícil de estimar experimentalmente por los siguientes hechos:

1) Las películas de ftalocianina son α -metaestables y se transforman en la forma β -polimórfica por tratamiento térmico. Sin embargo, la temperatura necesaria para el cambio depende fuertemente de la interacción de las moléculas con el sustrato. Así, si los ejes de apilamiento se sitúan paralelos a la superficie del sustrato, las moléculas se colocan inclinadas con respecto a la superficie e interaccionan más débilmente con ella de forma que la temperatura requerida para la conversión de la forma α a la β es más baja (ref. 4-28).

Por otro lado, si los ejes de apilamiento se sitúan perpendiculares a la superficie del sustrato, la molécula en contacto está encarada a la superficie de forma que la película queda adherida mucho más fuertemente al sustrato y la temperatura requerida para la transición α a β es mayor (ref. 4-28).

2) El cambio de fase α a β ha sido estudiado por medidas de espectrofotometría en la región del visible que muestran que para la ftalocianina de cobre en suspensión el cambio es gradual y depende del disolvente. Honigmann y Horn (ref. 4-29) han identificado tres estados: a) crecimiento inicial en fase α ; b) nucleación de la fase β ; y c) crecimiento de la fase β (ref. 4-30).

3) La microscopía electrónica de alta resolución (HREM) ha aportado información de los cambios que ocurren durante la transformación α a β (ref. 4-31). Bajo condiciones de mínima exposición al haz electrónico, las imágenes de microscopía electrónica no indican transición α a β . Sin embargo, bajo una exposición subsiguiente se observa que se ha producido esta transición de fase. Las imágenes muestran: a) una fase β ; b) una región amorfa en contacto con la fase β ; y c) una fase intermedia entre la α y la β en la región no transformada con un espaciado de 11.8 Å. Este espaciado no coincide con el de las principales reflexiones reticulares características de la fase α (12.8, 12.2 y 5.5 Å) ni de la fase β (12.5 y 9.5 Å). Este cambio, aunque inducido por el haz electrónico, puede considerarse como indicativo del efecto de una pequeña aportación de energía al cristal α . Así, bajo estas condiciones, el cambio de fase α a β parece tener lugar a través de una fase intermedia, que se convierte rápidamente en la fase β normal a través de una zona de transición desordenada, al crecer el tamaño del cristal (ref. 4-30).

La nucleación de la fase intermedia parece que gobierna la duración del crecimiento inicial en la fase α . Es posible que esta fase intermedia presente una secuencia de apilamiento alternativo similar a la de la fase β , pero que las moléculas formen un ángulo más suave con el eje b. Además, si el ángulo es similar al de la fase α , puede demostrarse que el retículo ($20\bar{1}$) aumentaría desde el valor de la fase β (9.5 Å) hasta 11.8 Å. La coincidencia del ángulo de apilamiento molecular explicaría la nucleación aparente de la fase intermedia sobre cristales en fase α . La muy baja estabilidad de la fase intermedia es evidente ya que se transforma tras una breve exposición al haz electrónico (ref. 4-30).

Por todo lo expuesto podemos sugerir el siguiente mecanismo de crecimiento de cristales de ftalocianina en dos etapas:

- 1) Formación de apilamientos "verticales" poco ordenados de moléculas (columnas moleculares).
- 2) Unión posterior de los apilamientos que implica su ordenación de acuerdo con las estructuras que pueden darse en las formas polimórficas. Una vez se comienza la formación de una fase, ésta está favorecida cinéticamente. Esto explicaría la abundancia de formas cristalinas metaestables en las primeras etapas de formación del cristal. La posterior transformación en la forma β más estable requiere aportar energía de activación.

La etapa de formación de apilamientos "verticales" puede caracterizarse así: 1) Dos moléculas de la misma columna están unidas por interacciones de van der Waals entre sistemas electrónicos π . 2) La existencia de muchos mínimos de similar estabilidad para el dímero parece ser la causa responsable del polimorfismo en el cristal.

La etapa de unión de apilamientos se caracteriza por: 1) Dos columnas se unen horizontalmente por fuerzas de van der Waals entre los átomos N...H. 2) La anisotropía de estas fuerzas es responsable de los defectos reticulares. 3) El cambio en la energía reticular provocado por el desorden puede reducirse por deslizamiento de estas columnas a lo largo del eje cristalográfico b.

5. CONCLUSIONES

La discusión del trabajo realizado sobre los dímeros de azinas, porfina y ftalocianina permite destacar las siguientes conclusiones:

UNO. Los mínimos por "enlace de hidrógeno" y los mínimos de apilamiento de los dímeros de las azinas aparecen en dos diferentes rangos de energía tanto a niveles SCF+D y SCF+D+CP como a niveles PPF+HM2, PPF+SK y PPF+SKDAMP. Así, los tres potenciales PPF+dispersión son capaces de distinguir entre los dos conjuntos de energías. Este resultado es muy importante cuando se considera el empleo de potenciales del tipo del de Fraga en problemas de reconocimiento molecular.

DOS. En general, los mejores resultados para los dímeros de las azinas, cuando se compara con los resultados SCF+D y SCF+D+CP de referencia son los que proporciona el potencial PPF+SK que es claramente mejor que el potencial PPF+HM2 y cualquier otro basado en la fórmula de Mulder. La formulación PPF+SKDAMP corrige los casos de extrema sobreestimación de la energía.

Así, el uso del potencial PPF+SKDAMP es recomendable para comprobar si los mínimos PPF+SK sobreestiman excesivamente el término energético de dispersión debido a disposiciones geométricas que favorecen tal término de la energía total de interacción.

TRES. Las tres opciones de la energía de dispersión en los cálculos PPF en los dímeros de las azinas no muestran un acuerdo cuantitativo completo. En particular, el potencial PPF+SK sobreestima la estabilidad de las estructuras de apilamiento más compactas. Para tratar estos dímeros se propone: Primero, comparar los resultados PPF+SK y PPF+SKDAMP y, en caso de gran desacuerdo, tomar los resultados PPF+SKDAMP como los más realistas. Segundo, tener en cuenta que cuando el potencial PPF+SK proporciona mayor estabilidad para una estructura de apilamiento como el mínimo (a) de la pirazina, sin ninguna superposición "vertical" de los átomos, no puede esperarse una gran diferencia con los resultados PPF+SKDAMP.

Ya que los cálculos PPF+SKDAMP son los más regulares y están en buen acuerdo con los resultados de otros potenciales pares y dan energías algo menores que SCF+D+CP (que cabe esperar sobreestima las energías), debe proponerse como la opción estándar para los estudios de dímeros apilados.

CUATRO. En general, los mínimos de apilamiento (deslizados o no), para los dímeros de las azinas, quedan resaltados como los más estables cuando se considera el término energético de dispersión en los potenciales "empíricos" y SCF+D, así como a nivel SCF+D+CP. Debe hacerse notar que nuestros resultados teóricos para muchos de los dímeros de las azinas estudiadas muestran un acuerdo cualitativo con los datos estructurales del cristal y los dímeros, y en ningún caso contradicen los datos experimentales disponibles.

CINCO. Las características más importantes de los dímeros de las azinas estudiados en este trabajo son: Primero, las fuerzas $\pi \dots \pi$, es estructuras de apilamiento, se predicen más bien "fuertes" para ser interacciones "deslocalizadas", especialmente cuando se comparan con las $\sigma \dots \pi$ (en los mínimos en forma de T) y $\sigma \dots \sigma$ (en estructuras por "enlace de hidrógeno").

Segundo, las interacciones de hidrógeno "débiles" entre las moléculas de azina, no están limitadas a los átomos de hidrógeno ácidos (e.g., grupos orto o para en piridina,...). En cambio, se debe considerar el papel de todos los átomos de hidrógeno (véanse, e.g., los mínimos g y h de la piridina).

Tercero, las estructuras por enlace de hidrógeno "débiles" en los homodímeros de las azinas se han encontrado intermedias entre los enlaces "localizados" de hidrógeno "fuertes" y los enlaces "deslocalizados" $\pi \dots \pi$ de van der Waals.

SEIS. Dos ventajas claras aparecen cuando se estudia el efecto del estado de oxidación de las moléculas de porfina y de ftalocianina en los respectivos dímeros: 1) La energía total de asociación aumenta. 2) La energía de asociación del dímero es más sensible al efecto de los parámetros geométricos (distancia entre los planos moleculares y ángulo de rotación de una de las moléculas en el plano del anillo). Este efecto se da también cuando las moléculas presentan estados de oxidación no enteros y es sensible a una localización de la carga molecular total en uno de los anillos pirrólicos de la molécula.

SIETE. Se muestra conveniente la caracterización geométrica y topológica de los agregados de ftalocianina mediante descriptores geométricos como la superficie molecular e índices topológicos como la globularidad molecular y la congestión molecular. Todas estas propiedades son sensibles a las diversas orientaciones geométricas de los distintos mínimos.

En particular, el índice topológico congestión molecular permite describir cambios estructurales en los agregados de ftalocianina, lo que permite la modelización de la estructura cristalina polimórfica y de los defectos reticulares del cristal.

OCHO. Las desviaciones respecto de la estructura ideal β -polimórfica del cristal de ftalocianina disminuyen al aumentar el tamaño del agregado estudiado. Estos resultados sugieren que los efectos superficiales son los responsables de las desviaciones en la estructura de los agregados y juegan un importante papel en el comportamiento polimórfico del cristal de ftalocianina.

NUEVE. Los cálculos de interacción efectuados proporcionan el siguiente marco de referencia para las características más importantes entre las moléculas de ftalocianina en la conformación que presentan en el cristal β -polimórfico:

a) Dos moléculas adyacentes en la misma columna están unidas por interacciones intermoleculares de van der Waals entre sistemas electrónicos π deslocalizados (fuerzas de dispersión). b) Existencia de muchos mínimos de similar estabilidad. Esta circunstancia está de acuerdo con el polimorfismo cristalino de la ftalocianina. c) Dos columnas están unidas horizontalmente por fuerzas de van der Waals N...H entre átomos de nitrógeno de moléculas pertenecientes a una columna y átomos de hidrógeno de moléculas pertenecientes a otra columna. d) La anisotropía de las fuerzas intermoleculares y la particular forma de las moléculas da lugar a interacciones que permiten interpretar los defectos reticulares. e) Los cálculos de pares de columnas indican que un desplazamiento a lo largo del eje b contribuye a estabilizar la energía local de interacción cuando las columnas están desalineadas, lo cual está de acuerdo con los desplazamientos observados en los defectos cristalinos de desalineamiento de columnas.

DIEZ. Nuestros resultados teóricos son completamente compatibles con el mecanismo experimental propuesto de crecimiento de cristales de ftalocianina en dos etapas: 1) La energía cohesiva de las moléculas de ftalocianina debida a la interacción electrónica π es anisótropa y actúa más fuertemente en la dirección del eje cristalográfico b dando lugar a una columna molecular. 2) Cuando la columna crece hasta un cierto tamaño, las fuerzas de van der Waals N...H entre columnas se hacen fuertes y las columnas se unen lado-a-lado formando un cristal. Nuestros cálculos también sugieren que las columnas formadas en la etapa 1 serán desordenadas y su formación se verá favorecida si se produce transferencia de carga al sustrato.

ONCE. Resulta conveniente la realización de un estudio estructural más profundo sobre los agregados de ftalocianina y un estudio del efecto del estado de oxidación de las moléculas de ftalocianina sobre los agregados. Con este propósito, los programas de cálculo AMYR y TOPO han sido vectorizados.

19-7-1990

Francisco Torres

REFERENCIAS

- 1- 1 Intermolecular Forces, ed. B. Pullman, Reidel, Dordrecht (1981).
- 1- 2 Molecular Interactions, eds. H. Ratajczak y W. J. Orville-Thomas, J. Wiley and Sons, New York (1982) vol. 3.
- 1- 3 Intermolecular Interactions: from Diatomics to Biopolymers, J. Wiley and Sons, New York (1978).
- 1- 4 J. D. Watson y F. H. C. Crick, Nature 171 (1953) 737.
- 1- 5 J. D. Watson, Molecular Biology of the Gene, Benjamin, New York (1965).
- 1- 6 W. A. Sokalski, P. C. Hariharan, H. E. Popkie y J. J. Kaufman, Int. J. Quantum Chem. 18 (1980) 173.
- 1- 7 R. J. Le Roy y J. S. Carley, Adv. Chem. Phys. 42 (1980) 353.
- 1- 8 T. R. Dyke, Top. Curr. Chem. 120 (1984) 85.
- 1- 9 A. C. Legon y D. J. Millen, Chem. Rev. 86 (1986) 635.
- 1-10 J. A. Beswick, J. Jortner, Adv. Chem. Phys. 47 (1981) 363.
- 1-11 R. J. Le Roy, en: Resonances in Electron-Molecule Scattering, van der Waals Complexes and Reactive Chemical Dynamics, ed. D. G. Truhlar, ACS Symposium Series No. 263, American Chemical Society, Washington (1984) p. 231.
- 1-12 W. R. Gentry, en: Resonances in Electron-Molecule Scattering, van der Waals Complexes and Reactive Chemical Dynamics, ed. D. G. Truhlar, ACS Symposium Series No. 263, American Chemical Society, Washington (1984) p. 289.
- 1-13 K. C. Janda, Adv. Chem. Phys. 60 (1985) 201.

- 1-14 K. C. Janda y F. G. Celii, Chem. Rev. 86 (1986) 507.
- 1-15 P. Claverie, Intermolecular Interactions from Diatomics to Biopolymers, ed. B. Pullman, J. Wiley and Sons, New York (1978) cap. 6.
- 1-16 a) K. S. Law, M. Schauer y E. R. Bernstein, J. Chem. Phys. 81 (1984) 4871; b) M. Schauer y E. R. Bernstein, J. Chem. Phys. 82 (1985) 3722.
- 1-17 J. M. Steed, T. A. Dixon y W. Klemperer, J. Chem. Phys. 70 (1979) 4940.
- 1-18 C. A. Haynam, D. V. Brumbaugh y D. H. Levy, J. Chem. Phys. 79 (1983) 1581.
- 1-19 C. A. Haynam, D. V. Brumbaugh y D. H. Levy, J. Chem. Phys. 81 (1984) 2282.
- 1-20 J. Pawliszyn, M. M. Szczeńniak y S. Scheiner, J. Phys. Chem. 88 (1984) 1726.
- 1-21 G. Taddei, E. Castellucci y F. D. Verderame, J. Chem. Phys. 53 (1970) 2407.
- 1-22 K. A. Thomas, G. M. Smith, T. B. Thomas y R. J. Feldmann, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 79 (1982) 4843.
- 1-23 S. Fraga, K. M. S. Saxena y M. Torres, Biomolecular Information Theory, Elsevier, Amsterdam (1978).
- 1-24 S. Fraga, J. Comput. Chem. 3 (1982) 329.
- 1-25 S. Fraga, Comput. Phys. Commun. 29 (1983) 351.

- 1-26 S. H. M. Nilar y S. Fraga, J. Comput. Chem. 5 (1984) 261.
- 1-27 J. A. Sordo y S. Fraga, J. Comput. Chem. 7 (1986) 55.
- 1-28 S. Fraga, Can. J. Phys. 61 (1983) 680.
- 1-29 J. A. Sordo, M. Klobukowski y S. Fraga, Can. J. Phys. 63
(1985) 1264.
- 1-30 J. A. Sordo, M. Klobukowski y S. Fraga,
J. Am. Chem. Soc. 107 (1985) 7569.
- 1-31 S. Fraga, J. Mol. Struct. (Theochem) 94 (1983) 251.
- 1-32 B. K. Mitchell, Physiol. Entomol. 10 (1985) 421.
- 1-33 L. Seijo, M. Klobukowski, B. K. Mitchell y S. Fraga,
J. Biol. Phys. 14 (1986) 107.
- 1-34 S. Fraga y S. H. M. Nilar, Can. J. Biochem., Cell Biol. 61
(1983) 856.
- 1-35 B. Coghlan y S. Fraga, Comput. Phys. Commun. 36 (1985) 391.
- 1-36 S. Fraga, J. Singh y B. Coghlan, J. Mol. Struct. (Theochem)
120 (1985) 213.
- 1-37 L. Seijo, B. Coghlan y S. Fraga, Comput. Phys. Commun. 41
(1986) 169.
- 1-38 J. Sánchez-Marín, E. Ortí, J. M. Aulló y F. Tomás,
J. Mol. Struct. (Theochem) 120 (1985) 21.
- 1-39 J. Sánchez-Marín, E. Ortí, y F. Tomás, J. Comput. Chem. 6
(1985) 441.
- 1-40 S. Fraga, Molecular Associations and Reactions, in: Current
Aspects of Quantum Chemistry 1981, ed. R. Carbó,
Stud. Phys. Theor. Chem. No. 21, Elsevier, Amsterdam (1982)
p. 313.

- 1-41 S. Fraga, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 3343.
- 1-42 H. Sigel, P. Waldmeier y B. Prijs,
Inorg. Nucl. Chem. Lett. 7 (1971) 161.
- 1-43 K. Bernauer, S. Fallab, *Helv. Chim. Acta* 54 (1961) 1287.
- 1-44 A. R. Monahan, J. A. Brado, A. F. De Luca, *J. Phys. Chem.* 76
(1972) 1994.
- 1-45 M. Abkowitz, A. R. Monahan, *J. Chem. Phys.* 58 (1973) 2281.
- 1-46 R. J. Blagrove, L. C. Gruen, *Aust. J. Chem.* 25 (1972) 2553.
- 1-47 Z. A. Schelly, R. D. Farina, E. M. Eyring, *J. Phys. Chem.* 74
(1970) 617.
- 1-48 E. W. Abel, J. M. Pratt y E. Whelan, *J. Chem. Soc., Dalton
Trans.* (1976) 509.
- 1-49 Z. A. Schelly, D. J. Harward, P. Hemmes y E. M. Eyring,
J. Phys. Chem. 74 (1970) 3040.
- 1-50 R. D. Farina, D. J. Halco, J. H. Swinehart,
J. Phys. Chem. 76 (1972) 2343.
- 1-51 I. V. Shelepin, O. A. Ushakov, V. I. Gavrilov,
Elektrokhimiya 20 (1984) 343.
- 1-52 E. S. Dodsworth, A. B. P. Lever, P. Seymour y C. C. Leznoff,
J. Phys. Chem. 89 (1985) 5698.
- 1-53 a) A. B. P. Lever, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 7 (1965) 27;
b) F. H. Moser, A. L. Thomas, *Phthalocyanines*, ACS Monograph
No. 157, Reinhold Publishing Corp., New York (1963);
c) B. D. Berezin, *Coordination Compunds of Porphyrins and
Phthalocyanines*, J. Wiley and Sons, New York (1981);
d) K. Kasuga y M. Tsutsui, *Coord. Chem. Rev.* 32 (1980) 67.

- 1-54 J. Simon y J.-J. André, *Molecular Semiconductors, Photoelectrical Properties and Solar Cells*, ed. J. M. Lehn y Ch. W. Rees, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (1985).
- 1-55 E. Ortí y J. L. Brédas, *J. Chem. Phys.* 89 (1988) 1009.
- 1-56 a) J. Singh, *Phys. Status Solidi, B* 82 (1977) 263;
b) M. Sukigara y R. C. Nelson, *Mol. Phys.* 17 (1969) 387;
c) I. Chen, *J. Chem. Phys.* 51 (1969) 3241; d) S. C. Mathur, J. Singh y D. C. Singh, *J. Phys. C Solid State Phys.* 4 (1971) 3122; e) P. Devaux y G. Delacote, *Chem. Phys. Lett.* 2 (1968) 337; f) P. Devaux y G. Delacote, *J. Chem. Phys.* 52 (1970) 4922.
- 1-57 a) R. L. van Ewyk, A. V. Chadwick y J. D. Wright, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 76 (1980) 2194;
b) R. L. van Ewyk, A. V. Chadwick y J. D. Wright, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 77 (1981) 73;
c) C. L. Honeybourne y R. J. Ewen, *J. Phys. Chem. Solids* 44 (1983) 833; d) C. L. Honeybourne y R. J. Ewen, *J. Phys. Chem. Solids* 44 (1983) 215; e) C. L. Honeybourne, R. J. Ewen y C. A. S. Hill, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 80 (1984) 851.
- 1-58 a) D. G. Howitt, *J. Mater. Sci.* 16 (1981) 1249;
b) R. D. Gould, *Thin Solid Films* 125 (1985) 63.
- 1-59 a) G. Briegleb, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 3 (1964) 617;
b) G. Milazzo y S. Caroli, *Tables of Standard Electrode Potentials*, J. Wiley and Sons, New York (1978).
- 1-60 J. Curry y E. P. Cassidi, *J. Chem. Phys.* 57 (1962) 2154.

- 1-61 D. Kearns y M. Calvin, J. Am. Chem. Soc. 83 (1961) 2110.
- 1-62 Y. Aoyagi, K. Masuda y S. Namba, J. Phys. Soc. Jpn. 31
(1971) 524.
- 1-63 J. L. Petersen, C. S. Schramm, D. R. Stojakovic,
B. M. Hoffman y T. J. Marks, J. Am. Chem. Soc. 99 (1977)
286.
- 1-64 W. A. Orr, S. C. Dahlberg, J. Am. Chem. Soc. 101 (1979)
2875.
- 1-65 a) C. J. Schramm, R. P. Scaringe, D. R. Stojakovic,
B. M. Hoffman, J. A. Ibers y T. J. Marks,
J. Am. Chem. Soc. 102 (1980) 6702; b) C. J. Schramm,
D. R. Stojakovic, B. M. Hoffman y T. J. Marks, Science 200
(1978) 47.
- 1-66 J. R. Ferraro, Coord. Chem. Rev. 43 (1982) 203.
- 1-67 B. D. Berezin, Coordination Compounds of Porphyrins and
Phthalocyanines, J. Wiley and Sons, New York (1981) p. 255.
- 1-68 F. Gutman y L. Lyons, Organic Semiconductors, J. Wiley and
Sons, New York (1967).
- 1-69 A. B. P. Lever, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 7 (1965) 27.

1-70 a) J. L. Petersen, C. S. Schramm, D. R. Stojakovic, B. M. Hoffman y T. J. Marks, J. Am. Chem. Soc. 99 (1977) 286; b) C. J. Schramm, D. R. Stojakovic, B. M. Hoffman y T. J. Marks, Science 200 (1978) 47; c) C. J. Schramm, R. P. Scaringe, D. R. Stojakovic, B. M. Hoffman, J. A. Ibers y T. J. Marks, J. Am. Chem. Soc. 102 (1980) 6702; d) J. Martinsen, R. L. Green, S. M. Palmer y B. M. Hoffman, J. Am. Chem. Soc. 105 (1983) 677; e) C. W. Dirk, T. Inabe, K. F. Schoch Jr. y T. J. Marks, J. Am. Chem. Soc. 105 (1983) 1539; f) B. N. Diel, T. Inabe, J. W. Lyding, K. F. Schoch Jr., C. N. Kannewurf y T. J. Marks, J. Am. Chem. Soc. 105 (1983) 1551; g) E. Ciliberto, K. A. Doris, W. J. Pietro, G. M. Reisner, D. E. Ellis, I. Fragalà, F. H. Herbstein, M. A. Ratner y T. J. Marks, J. Am. Chem. Soc. 106 (1984) 7748; h) T. J. Marks, Science 227 (1985) 881; i) T. Inabe, S. Nakamura, W.-B. Liang, T. J. Marks, R. L. Burton, C. R. Kannewurf y K. Imaeda, J. Am. Chem. Soc. 107 (1985) 7224.

1-71 T. Inabe, T. J. Marks, R. L. Burton, J. W. Lyding, W. J. McCarthy, C. R. Kannewurf, G. M. Reisner y F. H. Herbstein, Solid State Commun. 54 (1985) 501.

- 1-72 P. J. Toscano y T. J. Marks, J. Am. Chem. Soc. 108 (1986) 437.
- 1-73 E. Canadell y S. Alvarez, Inorg. Chem. 23 (1984) 573.
- 1-74 A. Völcker, H.-J. Adick, R. Schmidt y H.-D. Brauer, Chem. Phys. Lett. 159 (1989) 103.
- 1-75 S. Palacin, A. Ruaudel-Teixier y A. Barraud, J. Phys. Chem. 90 (1986) 6237.
- 1-76 A. Ruaudel-Teixier, J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol. 85 (1988) 1067.
- 1-77 S. Palacin, P. Lesieur, I. Stefanelli y A. Barraud, Thin Solid Films 159 (1988) 83.
- 1-78 S. Palacin, A. Ruaudel-Teixier y A. Barraud, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 156 (1988) 331.
- 1-79 T.-H. Tran-Thi, S. Palacin y B. Clergeot, Chem. Phys. Lett. 157 (1989) 92.
- 1-80 S. Palacin y A. Barraud, J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1989) 45.
- 1-81 S. Palacin, A. Ruaudel-Teixier y A. Barraud, J. Phys. Chem. 93 (1989) 7195.

1-82 a) E. Ortí, J. L. Brédas y C. Clarisse, J. Chem. Phys. 92 (1990) 1228; b) E. Ortí y J. L. Brédas, Chem. Phys. Lett. 164 (1989) 247; c) E. Ortí, S. Stafström y J. L. Brédas, Chem. Phys. Lett. 164 (1989) 240; d) E. Ortí, M. C. Piqueras, R. Crespo y J. L. Brédas, Chem. Materials 2 (1990) 110; e) E. Ortí, J. L. Brédas, J. J. Pireaux y N. Ishihara, J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom. (en prensa); f) E. Ortí, M. C. Piqueras y R. Crespo, Theoretical Design of Organic Metals Based on Phthalocyanine Macrocycle, en: Lower-Dimensional Systems and Molecular Devices, ed. R. M. Metzger, NATO-ASI Series B, Plenum Press, New York (en prensa); g) E. Ortí, M. C. Piqueras, R. Crespo y F. Tomás, Theoretical Characterization of the Electronic Structure of Poly(Heteroaromatic Vinylenes), en: Lower-Dimensional Systems and Molecular Devices, ed. R. M. Metzger, NATO-ASI Series B, Plenum Press, New York (en prensa); h) F. Torrens, E. Ortí y J. Sánchez-Marín, Electrically Conductive Phthalocyanine Assemblies - Structural and non-Integer Oxidation Number Considerations, en: Lower-Dimensional Systems and Molecular Devices, ed. R. M. Metzger, NATO-ASI Series B, Plenum Press, New York (en prensa). i) F. Torrens, E. Ortí y J. Sánchez-Marín, Structural and Charge Effects on the Phthalocyanine Dimer, en: Modelling of Molecular Structures and Properties, ed. J.-L. Rivail, Studies in Physical and Theoretical Chemistry No. 71, Elsevier, Amsterdam (1990) p. 221; j) E. Ortí y J. L. Brédas, Macrocycles as Molecular Units to

Build up Electroresponsive Materials: A Comparative Theoretical Investigation of the Electronic and Optical Properties of Phthalocyanine and Related Systems, en: Conjugated Polymeric Materials: Opportunities in Electronics, Opto-Electronics, and Molecular Electronics, eds. J. L. Brédas y R. R. Chance, NATO-ARW Series C, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (en prensa); k) M. C. Piqueras, R. Crespo y E. Ortí, Evolució de les Propietats Electròniques de Macrocicles Tipus Porfirina, V Reunió del Grup de Química Quàntica de l'Institut d'Estudis Catalans, Bellaterra (1989); l) R. Crespo, M. C. Piqueras, y E. Ortí, Descripció "ab Initio" de l'Isomorfisme Conformacional de Pentaheterocicles amb Substituents Conjugats, V Reunió del Grup de Química Quàntica de l'Institut d'Estudis Catalans, Bellaterra (1989); m) M. C. Piqueras, R. Crespo y E. Ortí, Theoretical Design of Organic Metals Based on the Phthalocyanine Macrocycle, NATO-ASI Lower-Dimensional Systems and Molecular Devices, Spetses Island (1989); n) R. Crespo, M. C. Piqueras y E. Ortí, Theoretical Characterization of the Electronic Structure of Poly(Heteroaromatic Vinylenes), NATO-ASI Lower-Dimensional Systems and Molecular Devices, Spetses Island (1989); o) F. Torrens, E. Ortí y J. Sánchez-Marín, Electrically Conductive Phthalocyanine Assemblies - Structural and non-Integer Oxidation Number Considerations, NATO-ASI Lower-Dimensional Systems and Molecular Devices, Spetses Island (1989); p) M. C. Piqueras, R. Crespo y E. Ortí, Estudio Teórico de las Propiedades Eléctricas y

Opticas de Nuevos Polímeros Orgánicos Conductores de la Electricidad, I Reunión Nacional del Grupo de Materiales Poliméricos de la Real Sociedad Española de Química, València (1989); q) M. C. Piqueras, R. Crespo y E. Ortí, A Theoretical Study of the Conformational Behaviour of Vinyl-Heterocycles, European Summerschool in Quantum Chemistry, Tjörnarp Kursgård (1989); r) F. Torrens, E. Ortí y J. Sánchez-Marín, Assemblies of Phthalocyanine Molecules in a Crystal-Like Structure, European Summerschool in Quantum Chemistry, Tjörnarp Kursgård (1989); s) E. Ortí, M. C. Piqueras, R. Crespo y J. L. Brédas, Macrocyclic Molecular Units to Build up Electroresponsive Materials: A Comparative Theoretical Study of the Electronic and Optical Properties of Phthalocyanine and Related Systems, NATO-ARW Conjugated Polymeric Materials: Opportunities in Electronics, Opto-Electronics, and Molecular Electronics, Mons (1989); t) F. Torrens, E. Sánchez-Pérez y J. Sánchez-Marín, Effets Structurels et de Charge sur le Phthalocyanine Dimère, XLIV International Meeting of the Société Française de Chimie - Modelling of Molecular Structures and Properties in Physical Chemistry and Biophysics, Vandoeuvre-lès-Nancy (1989); u) F. Torrens, E. Ortí y J. Sánchez-Marín, Mecanismo de Crecimiento de Clústeres de Ftalocianina y Ftalocianina Cristalina, XXII Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Física - II Congreso Nacional del Grupo Especializado en Física Atómica y Molecular, Palma (1989).

- 1-83 J.-H. Fuhrhop, P. Wasser, D. Riesner y D. Mauzerall,
J. Am. Chem. Soc. 94 (1972) 7996.
- 1-84 a) J.-H. Fuhrhop, Angew. Chem. 88 (1976) 704;
b) J.-H. Fuhrhop, Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 15 (1976)
648.
- 1-85 W. I. White, en: The Porphyrines, ed. D. Dolphin, Academic
Press, New York (1978) vol. 5, p. 305.
- 1-86 B. S. Sudhindra y J.-H. Fuhrhop, Int. J. Quantum Chem. 20
(1981) 747.
- 1-87 G. Blauer y B. Zvilichovsky, Arch. Biochem. Biophys. 127
(1968) 749.
- 1-88 J. C. Goedher, en: The Chlorophylls, eds. L. P. Vernon y
G. R. Seely, Academic Press, New York (1966) p. 147.
- 1-89 C. J. Seliskar y B. Ke, Biochim. Biophys. Acta 153 (1968)
685.
- 1-90 J. G. Komen, Biochim. Biophys. Acta 22 (1956) 9.
- 1-91 J. D. Petke y G. M. Maggiora, J. Chem. Phys. 84 (1986) 1640.
- 1-92 J. Sánchez-Marín, Tesis Doctoral, Universitat de València
(1982).
- 1-93 O. Kasende y Th. Zeegers-Huyskens, J. Phys. Chem. 88 (1984)
2132.
- 1-94 F. Torrens, J. Sánchez-Marín, E. Ortí e I. Nebot-Gil,
J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 (1987) 943.

- 2- 1 R. Daudel, *Teoría Cuántica del Enlace Químico*, Bellatera, Barcelona (1975).
- 2- 2 P. Hobza y R. Zahradnik, *Weak Intermolecular Interactions in Chemistry and Biology*, Elsevier, Prague (1980).
- 2- 3 R. Daudel, *Theorie Quantique de la Réactivité Chimique*, Gauthier-Villar, Paris (1967).
- 2- 4 J. N. Murrell, M. Randic y D. R. Williams, *Proc. R. Soc. London, A* 284 (1965) 566.
- 2- 5 J. I. Musher y A. T. Amos, *Phys. Rev.* 164 (1967) 31.
- 2- 6 J. N. Murrell y G. Shaw, *J. Chem. Phys.* 46 (1967) 1768.
- 2- 7 S. Fraga, K. M. S. Saxena y M. Torres, *Biomolecular Information Theory*, Elsevier, Amsterdam (1978).
- 2- 8 G. Corongiu y E. Clementi, *Gazz. Chim. Ital.* 108 (1978) 273.
- 2- 9 E. Clementi, F. Cavallone y R. Scordamaglia, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 5531.
- 2-10 S. Fraga, *J. Comput. Chem.* 3 (1982) 329.
- 2-11 S. Fraga, *Comput. Phys. Commun.* 29 (1983) 351.
- 2-12 a) E. Clementi, F. Cavallone y R. Scordamaglia, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 5531; b) R. Scordamaglia, F. Cavallone y E. Clementi, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 5545; c) G. Bolis y E. Clementi, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 5550.

- 2-13 a) R. S. Mulliken, J. Chem. Phys. 23 (1955) 1883;
b) R. S. Mulliken, J. Chem. Phys. 23 (1955) 1841.
- 2-14 E. Clementi, J. Chem. Phys. 47 (1967) 4485.
- 2-15 G. Corongiu y E. Clementi, Gazz. Chim. Ital. 108 (1978) 273.
- 2-16 F. Torrens, A. M. Sánchez de Merás y J. Sánchez-Marín, J. Mol. Struct. (Theochem) 166 (1988) 135.
- 2-17 F. Torrens, A. M. Sánchez de Merás y J. Sánchez-Marín, Estudio de Asociaciones Moleculares con el Potencial de Fraga Modificado, XVII International Congress of Theoretical Chemists of Latin Expression, Peñíscola (1987).
- 2-18 F. Torrens, E. Sánchez-Pérez y J. Sánchez-Marín, Importance de l'Information Expérimentale dans la Simulation Théorique d'Associations Moléculaires, Journées de Chimie Physique de la Société Française de Chimie - Dynamique des Systèmes Chimiques - Aspects Actuels, Paris (1989).
- 2-19 D. E. Williams y R. R. Weller, J. Am. Chem. Soc. 105 (1983) 4143.
- 2-20 F. Mulder, G. van Dijk y C. Huiszoon, Mol. Phys. 38 (1979) 577.
- 2-21 C. Douketis, G. Scoles, S. Marchetti, M. Zen y A. J. Thakkar, J. Chem. Phys. 76 (1982) 3057.
- 2-22 J. Kestin y E. A. Mason, AIP Conf. Proc. 11 (1973) 137.
- 2-23 G. Scoles, Annu. Rev. Phys. Chem. 31 (1980) 81.

- 2-24 H. Kreek y W. J. Meath, J. Chem. Phys. 50 (1969) 2289.
- 2-25 a) M. Krauss y D. B. Neumann, J. Chem. Phys. 71 (1979) 107;
b) M. Krauss, D. B. Neumann y W. J. Stevens,
Chem. Phys. Lett. 66 (1979) 29.
- 2-26 a) J. Hepburn, G. Scoles y R. Penco, Chem. Phys. Lett. 36
(1975) 451; b) R. Aldrichs, R. Penco y G. Scholes,
Chem. Phys. 19 (1977) 119.
- 2-27 a) W. Koxos y L. Wolniewicz, Chem. Phys. Lett. 24 (1974)
457; b) J. D. Bowman Jr., J. O. Hirschfelder y A. C. Wahl,
J. Chem. Phys. 53 (1970) 2743.
- 2-28 a) W. J. Deal, Int. J. Quantum Chem. 6 (1972) 593;
b) R. J. Bell, Proc. Phys. Soc. London 87 (1966) 594.
- 2-29 F. Torrens, J. Sánchez-Marín y E. Ortí, Structural and
Charge Effects in Porphine Dimers, IV Reunió del Grup de
Química Quàntica de l'Institut d'Estudis Catalans - I
Workshop on Quantum Chemistry, Girona (1988).
- 2-30 F. Torrens, E. Ortí y J. Sánchez-Marín, Interactive and
Molecular Graphics Pair-Potential "AMYR" Program for the
Study of Molecular Associations, Molecular Graphics -
Computer Aided Molecular Design, Porto (1989).
- 2-31 F. Torrens, J. Sánchez-Marín y F. Tomás, J. Chem. Res. (S)
(1990) 176 - J. Chem. Res. (M) (1990) 1401.

- 2-32 a) F. Torrens, R. Montaña y J. Sánchez-Marín, Vectorizing Pair-Potential "AMYR" Program for the Study of Molecular Associations, en: High Performance Computing, eds. J.-L. Delhaye y E. Gelenbe, Elsevier, Amsterdam (1989) p. 299; b) F. Torrens, R. Montaña y J. Sánchez-Marín, Program AMYR, Supercomputing by University People for Education and Research (SUPER!), University of Illinois at Chicago - Pennsylvania State University (1989); c) F. Torrens, E. Ortí y J. Sánchez-Marín, Comput. Phys. Commun. (aceptado); d) F. Torrens, E. Ortí y J. Sánchez-Marín, Program AMYRVF, CPC Program Library, Queen's University of Belfast (aceptado).
- 2-33 F. Torrens, E. Ortí y J. Sánchez-Marín, Structural and Charge Effects on the Phthalocyanine Dimer, en: Modelling of Molecular Structures and Properties, ed. J.-L. Rivail, Studies in Physical and Theoretical Chemistry No. 71, Elsevier, Amsterdam (1990) p. 221.
- 2-34 F. Torrens, E. Sánchez-Pérez y J. Sánchez-Marín, Effets Structurels et de Charge sur le Phthalocyanine Dimère, XLIV International Meeting of the Société Française de Chimie - Modelling of Molecular Structures and Properties in Physical Chemistry and Biophysics, Vandoeuvre-lès-Nancy (1989).
- 2-35 F. Torrens, E. Ortí y J. Sánchez-Marín, Mecanismo de Crecimiento de Clústeres de Ftalocianina y Ftalocianina Cristalina, XXII Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Física - II Congreso Nacional del Grupo Especializado en Física Atómica y Molecular, Palma (1989).

- 2-36 J. C. Slater y J. G. Kirkwood, Phys. Rev. 37 (1931) 682.
- 2-37 C. Huiszoon y F. Mulder, Mol. Phys. 38 (1979) 1497.
- 2-38 C. Huiszoon y F. Mulder, Mol. Phys. 40 (1980) 247.
- 2-39 B. Coghlan y S. Fraga, Comput. Phys. Commun. 36 (1985) 391.
- 2-40 M. M. Szczyński y S. Scheiner, J. Chem. Phys. 80 (1984) 1535.
- 2-41 M. M. Szczyński P. Hobza, Z. Latajka, H. Ratajczak y K. Skowronek, J. Phys. Chem. 88 (1984) 5923.
- 2-42 F. Torrens, J. Sánchez-Marín, E. Ortí e I. Nebot-Gil, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 (1987) 943.
- 2-43 J. Pawliszyn, M. M. Szczyński y S. J. Scheiner, J. Phys. Chem. 88 (1984) 1726.
- 2-44 a) D. E. Williams, J. Chem. Phys. 47 (1967) 4680;
b) H. A. J. Govers, Acta Crystallogr., Sect. A 31 (1975) 380.
- 2-45 F. A. Momany, L. M. Carruthers, R. F. McGuire y H. A. Scheraga, J. Phys. Chem. 78 (1974) 1595.
- 2-46 K. Mirsky, en: Computing in Crystallography, eds. H. Shenk, R. Olthof-Hazekamp, H. van Koningsveld y G. C. Bassi, Delft University Press (1978).
- 2-47 J. Caillet y P. Claverie, Acta Crystallogr., Sect. A 31 (1975) 448.
- 2-48 P. A. Reynolds, J. Chem. Phys. 59 (1973) 2777.
- 2-49 G. Taddei, E. Castellucci y F. D. Verderame, J. Chem. Phys. 53 (1970) 2407.

- 2-50 N. G. Parsonage y R. C. Pemberton, *Trans. Faraday Soc.* 63 (1967) 311.
- 2-51 G. Karlstrom, P. Linse, A. Wallqvist y B. Jonsson, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 3777.
- 2-52 M. Schauer y E. R. Bernstein, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 3722.
- 2-53 P. Cařsky y M. Urban, *Ab Initio Calculations*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (1980) p. 176.
- 2-54 a) S. N. Deming y S. L. Morgan, *Anal. Chem.* 45 (1973) 278A;
b) S. L. Morgan y S. N. Deming, *Anal. Chem.* 46 (1974) 1170.
- 2-55 W. C. Davidon, *Comput. J.* 10 (1968) 406.
- 2-56 a) C. G. Broyden, *J. Inst. Maths. Appl.* 6 (1970) 76;
b) R. Fletcher, *Comp. J.* 13 (1970) 317; c) D. Goldfarb, *Math. Comp.* 24 (1970) 23; d) D. F. Shanno, *Math. Comp.* 24 (1970) 647; e) R. Fletcher, *Practical Methods of Optimization*, J. Wiley and Sons, New York (1980), vol. 1.
- 2-57 J. D. Head y M. C. Zerner, *Chem. Phys. Lett.* 122 (1985) 264.
- 2-58 B. A. Murtagh y R. W. H. Sargent, *Comp. J.* 13 (1970) 185.
- 2-59 W. Thiel, *J. Mol. Struct. (Theochem)* 163 (1988) 415.
- 2-60 F. Torrens, J. Sánchez-Marín y E. Sánchez-Pérez, *Didàctica Empírica de la Congelació de l'Aigua*, en: *Actes del Segon Sympòsium sobre l'Ensenyament de les Ciències Naturals*, eds. E. Antón, C. Gómez, J. M. Raventós, M. de Santiesteban, M. Soronellas y S. Riera, Documents No. 11, Eumo Editorial, Vic (1989) p. 595.

- 2-61 a) F. Torrens, E. Sánchez-Pérez y J. Sánchez-Marín, Didáctica Empírica de la Forma Molecular, en: III Congreso Internacional sobre Investigación en la Didáctica de las Ciencias y de las Matemáticas - La Investigación Didáctica y el Trabajo en el Aula, Enseñanza de las Ciencias - Número Extra (III Congreso) (1989) vol. 1 p. 267; b) F. Torrens, E. Ortí y J. Sánchez-Marín, Program TOPO, Supercomputing by University People for Education and Research (SUPER!), University of Illinois at Chicago - Pennsylvania State University (aceptado).
- 2-62 F. Torrens, E. Sánchez-Pérez y J. Sánchez-Marín, Simulació Teòrica de la Forma Molecular mitjançant el Càlcul Numèric, V Reunió del Grup de Química Quàntica de l'Institut d'Estudis Catalans, Bellaterra (1989).
- 2-63 F. Torrens, E. Ortí y J. Sánchez-Marín, Mecanisme de Creixement de Fragments de Ftalocianina Cristal·lina, VI Reunió del Grup de Química Quàntica de l'Institut d'Estudis Catalans, Burjassot (1990).
- 2-64 GKS/GKS-3D Primer, Version 1.0, Program Library, CERN, Geneva (1987).
- 2-65 a) I. O. Angell y B. J. Jones, Advanced Graphics with the Sinclair ZX Spectrum, McMillan Press, London (1983); b) I. Hughes, Ed. Chem. 26 (1989) 19.
- 2-66 A. Y. Meyer, Chem. Soc. Rev. 15 (1986) 449.
- 2-67 A. Y. Meyer, J. Comput. Chem. 9 (1988) 18.
- 2-68 A. L. McClellan, Tables of Experimental Dipole Moments, W. H. Freeman, San Francisco (1963).

- 3- 1 F. Torrens, J. Sánchez-Marín y F. Tomás, J. Chem. Res. (S) (1990) 176 - J. Chem. Res. (M) (1990) 1401.
- 3- 2 Intermolecular Interactions: from Diatomics to Biopolymers, ed. B. Pullman, J. Wiley and Sons, New York (1978).
- 3- 3 Basic Principles in Nucleic Acid Chemistry, ed. P. O. P. Ts'o, Academic Press, New York (1974) vol. 1, p. 454.
- 3- 4 P. Hobza and R. Zahradník, Weak Intermolecular Interactions in Chemistry and Biology, Elsevier, Prague (1980).
- 3- 5 J. E. del Bene, J. Am. Chem. Soc. 95 (1973) 5460.
- 3- 6 A. C. Legon y D. J. Millen, Faraday Discuss. Chem. Soc. 73 (1982) 71.
- 3- 7 A. C. Legon y D. J. Millen, J. Am. Chem. Soc. 109 (1987) 356.
- 3- 8 E. F. Haugh y J. O. Hirschfelder, J. Chem. Phys. 23 (1955) 1778.
- 3- 9 F. Zuccarello, A. Raudino, G. Buemi y C. Rigano, Bull. Chem. Soc. Jpn. 56 (1983) 1837.
- 3-10 R. Smets y P. Huyskens, Bull. Soc. Chim. Fr. (1978) I-173.
- 3-11 M. C. Haulalt-Pirson y M. de Pauw, J. Phys. Chem. 84 (1980) 1381.
- 3-12 J. Mullens, J. Yperman, J. P. François y L. C. van Poucke, J. Phys. Chem. 89 (1985) 2937.
- 3-13 M. R. Zakin, S. G. Grubb, H. E. King Jr. y D. R. Herschbach, J. Chem. Phys. 84 (1986) 1080.

- 3-14 T. Murakami, S. Murakami y R. Fujishiro,
Bull. Chem. Soc. Jpn. 42 (1969) 35.
- 3-15 F. Torrens, J. Sánchez-Marín, E. Ortí e I. Nebot-Gil,
J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 (1987) 943.
- 3-16 J. Wanna, J. A. Menapace y E. R. Bernstein,
J. Chem. Phys. 85 (1986) 777.
- 3-17 J. Wanna y E. R. Bernstein, J. Chem. Phys. 85 (1986) 3243.
- 3-18 J. J. Mayerle y J. B. Torrance, Acta Crystallogr., Sect. B
37 (1981) 2030.
- 3-19 S. L. Forlini, G. Sgroi y V. Izzo, J. Chem. Soc., Faraday
Trans. 1, 79 (1983) 1085.
- 3-20 J. Y. Becker, J. Bernstein, S. Bittner, N. Levi y
S. S. Shaik, J. Am. Chem. Soc. 105 (1983) 4468.
- 3-21 S. Fraga, K. M. S. Saxena y M. Torres, Biomolecular
Information Theory, Elsevier, Amsterdam (1978).
- 3-22 P. Hobza, A. Mehlhorn, P. Čársky y R. Zahradník,
J. Mol. Struct. (Theochem) 138 (1986) 387.
- 3-23 E. Clementi, Computational Aspects for Large Chemical
Systems, Lecture Notes in Chemistry No. 19, Springer-Verlag,
Berlin Heidelberg (1980).
- 3-24 W. Kołos, Theor. Chim. Acta 51 (1979) 219.
- 3-25 P. Hobza, M. M. Szczyński y H. Latajka,
Chem. Phys. Lett. 74 (1980) 248.

- 3-26 P. Hobza, H. J. Hofmann y R. Zahradník, J. Mol. Struct. (Theochem) 85 (1981) 241.
- 3-27 S. F. Boys y F. Bernardi, Mol. Phys. 19 (1970) 553.
- 3-28 R. Cammi, R. Bonaccorsi y J. Tomasi, Theor. Chim. Acta 68 (1985) 271.
- 3-29 C. Huiszoon y F. Mulder, Mol. Phys. 38 (1979) 1497.
- 3-30 W. J. Hehre, R. F. Stewart y J. A. Pople, J. Chem. Phys. 51 (1969) 2657.
- 3-31 M. Frisch, J. S. Binkley, H. B. Schlegel, K. Raghavachari, R. Martin, J. J. P. Stewart, F. Bobrowicz, D. Defrees, R. Seeger, R. Whiteside, D. Fox, E. Fluder y J. A. Pople, Program GAUSSIAN 86, Release C, Carnegie Mellon University, Pittsburg (1986).
- 3-32 J. Pawliszyn, M. M. Szczyński y S. Scheiner, J. Phys. Chem. 88 (1984) 1726.
- 3-33 S. Scheiner y M. M. Szczyński, Int. J. Quantum Chem., Biol. Symp. 11 (1984) 201.
- 3-34 M. M. Szczyński and S. Scheiner, J. Chem. Phys. 80 (1984) 1535.
- 3-35 M. M. Szczyński, P. Hobza, Z. Latajka, H. Ratajczak y K. Skowronek, J. Phys. Chem. 88 (1984) 5923.
- 3-36 F. Pang, P. Pulay y J. E. Boggs, J. Mol. Struct. (Theochem) 88 (1982) 79.
- 3-37 B. J. M. Bormans, G. de With y F. C. Mijlhoff, J. Mol. Struct. 42 (1977) 121.
- 3-38 L. Fernholt y C. Rømming, Acta Chem. Scand., Ser. A 32 (1978) 271.

- 3-39 A. Almennigen, G. Bjørnsen, T. Ottersen, R. Seip, and T. G. Strand, *Acta Chem. Scand.*, Ser. A 31 (1977) 63.
- 3-40 a) Ph. Durand y J. C. Barthelat, *Theor. Chim. Acta* 38 (1975) 283; b) J. C. Barthelat, M. Pelissier, P. Villemur, R. Devilliers, G. Trinquier y Ph. Durand, Program PSHONDO (PSATOM), Université Paul Sabatier, Toulouse (1981).
- 3-41 M. Dupuis, J. Ris y H. F. King, Program HONDO, Quantum Chemistry Program Exchange, Program No. 338.
- 3-42 a) S. N. Deming y S. L. Morgan, *Anal. Chem.* 45 (1973) 278A; b) S. L. Morgan y S. N. Deming, *Anal. Chem.* 46 (1974) 1170.
- 3-43 P. J. Wheatley, *Acta Crystallogr.* 8 (1955) 224.
- 3-44 R. Mason y A. I. M. Rae, *Proc. R. Soc. London, A* 304 (1968) 501.
- 3-45 K. Kitaura y K. Morokuma, *Int. J. Quantum Chem.* 10 (1976) 325.
- 3-46 S. Nagase, T. Fueno, S. Yamabe y K. Kitaura, *Theor. Chim. Acta* 49 (1978) 309.
- 3-47 F. A. Momany, L. M. Carruthers, R. F. McGuire y H. A. Scheraga, *J. Phys. Chem.* 78 (1974) 1595.
- 3-48 G. Némethy, M. S. Pottle y H. A. Scheraga, *J. Phys. Chem.* 87 (1983) 1883.
- 3-49 P. A. Reynolds, *J. Chem. Phys.* 59 (1973) 2777.
- 3-50 P. J. Wheatley, *Acta Crystallogr.* 10 (1957) 182.

- 3-51 R. K. Boyd, J. Comper y G. Ferguson, *Can. J. Chem.* 57 (1979) 3056.
- 3-52 G. Taddei, E. Castellucci y F. D. Verderame, *J. Chem. Phys.* 53 (1970) 2407.
- 3-53 G. Maes, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 90 (1981) 1093.
- 3-54 K. S. Law, M. Schauer y E. R. Bernstein, *J. Chem. Phys.* 81 (1984) 4871.
- 3-55 P. J. Wheatley, *Acta Crystallogr.* 13 (1960) 80.
- 3-56 S. Furberg, J. Grøgaard y B. Smedsrud, *Acta Chem. Scand., Ser. B* 33 (1979) 715.
- 3-57 L. Pauling, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 14 (1928) 359.
- 3-58 W. Adam, A. Grimison, R. Hoffmann y C. Zuazaga de Ortiz, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 1509.
- 3-59 a) S. Fraga, *J. Comput. Chem.* 3 (1982) 329; b) S. Fraga, *Comput. Phys. Commun.* 29 (1983) 351.
- 3-60 Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie, Verlag von Julius Springer, Berlin (1935) vol. 1 p. 142; vol. 5 p. 179; vol. 20, p. 181; vol. 23 pp. 89 y 91.
- 3-61 A. L. McClellan, *Tables of Experimental Dipole Moments*, W. H. Freeman, San Francisco (1963).

- 4- 1 L. E. Webb y E. B. Fleischer, J. Chem. Phys. 43 (1965) 3100.
- 4- 2 B. S. Sudhindra y J.-H. Fuhrhop, Int. J. Quantum Chem. 20
(1981) 747.
- 4- 3 F. Torrens, J. Sánchez-Marín y E. Ortí, Structural and Charge Effects in Porphine Dimers, IV Reunió del Grup de Química Quàntica de l'Institut d'Estudis Catalans - I Workshop on Quantum Chemistry, Girona (1988).
- 4- 4 F. Iwatsu, J. Phys. Chem. 92 (1988) 1678.
- 4- 5 R. Mason, G. A. Williams y P. E. Fielding, J. Chem. Soc., Dalton Trans. (1979) 676.
- 4- 6 F. Torrens, E. Ortí y J. Sánchez-Marín, Structural and Charge Effects on the Phthalocyanine Dimer, en: Modelling of Molecular Structures and Properties, ed. J.-L. Rivail, Studies in Physical and Theoretical Chemistry No. 71, Elsevier, Amsterdam (1990) p. 221.
- 4- 7 F. Torrens, E. Sánchez-Pérez y J. Sánchez-Marín, Effets Structurels et de Charge sur le Phthalocyanine Dimère, XLIV International Meeting of the Société Française de Chimie - Modelling of Molecular Structures and Properties in Physical Chemistry and Biophysics, Vandoeuvre-lès-Nancy (1989).
- 4- 8 F. Torrens, E. Ortí y J. Sánchez-Marín, Interactive and Molecular Graphics Pair-Potential "AMYR" Program for the Study of Molecular Associations, Molecular Graphics - Computer Aided Molecular Design, Porto (1989).
- 4- 9 A. J. Hopfinger y R. A. Pearlstein, J. Comput. Chem. 5
(1984) 486.
- 4-10 S. Weiss y G. Leroi, J. Chem. Phys. 48 (1968) 962.



- 4-11 R. H. Hunt, R. A. Leacock, C. W. Peters y K. T. Hecht,
J. Chem. Phys. 42 (1965) 1931.
- 4-12 T. Inabe, T. J. Marks, R. L. Burton, J. W. Lyding,
W. J. McCarthy, C. R. Kannewurf, G. M. Reisner y
F. H. Herbstein, Solid State Commun. 54 (1985) 501.
- 4-13 P. J. Toscano y T. J. Marks, J. Am. Chem. Soc. 108 (1986)
437.
- 4-14 H. C. Montgomery, J. Appl. Phys. 42 (1971) 2971.
- 4-15 a) J. L. Petersen, C. S. Schramm, D. R. Stojakovic,
B. M. Hoffman y T. J. Marks, J. Am. Chem. Soc. 99 (1977)
286; b) C. J. Schramm, D. R. Stojakovic, B. M. Hoffman y
T. J. Marks, Science 200 (1978) 47.
- 4-16 a) C. J. Schramm, R. P. Scaringe, D. R. Stojakovic, B. M.
Hoffman, J. A. Ibers y T. J. Marks, J. Am. Chem. Soc. 102
(1980) 6702; b) J. Martinsen, R. L. Green, S. M. Palmer y
B. M. Hoffman, J. Am. Chem. Soc. 105 (1983) 677;
c) C. W. Dirk, T. Inabe, K. F. Schoch Jr. y T. J. Marks,
J. Am. Chem. Soc. 105 (1983) 1539; d) B. N. Diel, T. Inabe,
J. W. Lyding, K. F. Schoch Jr., C. N. Kannewurf y
T. J. Marks, J. Am. Chem. Soc. 105 (1983) 1551;
e) E. Ciliberto, K. A. Doris, W. J. Pietro, G. M. Reisner,
D. E. Ellis, I. Fragalà, F. H. Herbstein, M. A. Ratner y
T. J. Marks, J. Am. Chem. Soc. 106 (1984) 7748;
f) T. J. Marks, Science 227 (1985) 881; g) T. Inabe,
S. Nakamura, W.-B. Liang, T. J. Marks, R. L. Burton,
C. R. Kannewurf y K. Imaeda, J. Am. Chem. Soc. 107 (1985)
7224.

- 4-17 T. Kobayashi, Y. Fujiyoshi y N. Uyeda, Acta Crystallogr., Sect. A 38 (1982) 356.
- 4-18 a) N. Uyeda, M. Ashida y E. Suito, J. Appl. Phys. 36 (1965) 1453; b) T. Kobayashi, N. Uyeda y E. Suito, J. Phys. Chem. 72 (1968) 2446; c) T. Kobayashi, F. Kurokawa, N. Uyeda y E. Suito, Spectrochim. Acta, Part A 26 (1970) 1305; d) F. Iwatsu, T. Kobayashi y N. Uyeda, J. Phys. Chem. 84 (1980) 3223. e) T. Kobayashi, Y. Fujiyoshi, F. Iwatsu y N. Uyeda, Acta Crystallogr., Sect. A 37 (1981) 692. f) T. Kobayashi, K. Yase y N. Uyeda, Acta Crystallogr., Sect. B 40 (1984) 263.
- 4-19. K. Yase, T. Kobayashi y N. Uyeda, Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ. 63 (1985) 383.
- 4-20. a) T. Kobayashi y N. Uyeda, J. Cryst. Growth 84 (1987) 589; b) K. Yase, N. Yasuoka, T. Kobayashi y N. Uyeda, Acta Crystallogr., Sect. C 44 (1988) 514.
- 4-21 F. Torrens, E. Ortí y J. Sánchez-Marín, Mecanisme de Creixement de Fragments de Ftalocianina Cristal.lina, VI Reunió del Grup de Química Quàntica de l'Institut d'Estudis Catalans, Burjassot (1990).
- 4-22 F. Torrens, E. Ortí y J. Sánchez-Marín, Electrically Conductive Phthalocyanine Assemblies - Structural and non-Integer Oxidation Number Considerations, en: Lower-Dimensional Systems and Molecular Devices, ed. R. M. Metzger, NATO-ASI Series B, Plenum Press, New York (en prensa).

- 4-23 F. Torrens, E. Ortí y J. Sánchez-Marín, Electrically Conductive Phthalocyanine Assemblies - Structural and non-Integer Oxidation Number Considerations, NATO-ASI Lower-Dimensional Systems and Molecular Devices, Spetses Island (1989).
- 4-24 F. Torrens, E. Ortí y J. Sánchez-Marín, Assemblies of Phthalocyanine Molecules in a Crystal-Like Structure, European Summerschool in Quantum Chemistry, Tjörnarp Kursgård (1989).
- 4-25 F. Torrens, R. Montañana y J. Sánchez-Marín, Vectorizing Pair Potential "AMYP" Program for the Study of Molecular Associations, en: High Performance Computing, eds. J.-L. Delhaye y E. Gelenbe, Elsevier, Amsterdam (1989) p. 299.
- 4-26 F. Torrens, E. Ortí y J. Sánchez-Marín, Mecanismo de Crecimiento de Clústeres de Ftalocianina y Ftalocianina Cristalina, XXII Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Física - II Congreso Nacional del Grupo Especializado en Física Atómica y Molecular, Palma (1989).
- 4-27 A. Y. Meyer, J. Comput. Chem. 9 (1988) 18.
- 4-28 K. F. Schoch Jr., J. Gregg Jr. y T. A. Temefonte, J. Vac. Sci. Technol. A 6 (1988) 155.
- 4-29 B. Honigmann y D. Horn, en Particle Growth in Suspensions, ed. A. L. Smith, Academic Press, London (1973) p. 283.

4-30 a) R. R. Mather y K. S. W. Sing, J. Colloid Interface Sci. 60 (1977) 60; b) C. R. S. Dean, R. R. Mather y K. S. W. Sing, Thermochim. Acta 24 (1978) 399; c) R. R. Mather, Surface Characterisation of Pigment Powders, en: Proceedings of XIV FATIPEC Congress (1978) p. 433; d) J. R. Fryer, R. B. McKay, R. R. Mather y K. S. W. Sing, J. Chem. Tech. Biotechnol. 31 (1981) 371; e) R. R. Mather, Chem. Ind. (London) (1981) 600; f) R. B. McKay y R. R. Mather, Colloids and Surfaces 27 (1987) 175.

4-31 J. R. Fryer, J. Microsc. 120 (1980) 1.

UNIVERSIDAD DE VALENCIA

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

Reunido el Tribunal que suscribe, en el día de la fecha,
acordó otorgar, por unanimidad, a esta Tesis doctoral de

D. FRANCISCO TORRENS ZARAGOZA

la calificación de APTO "CUM LAUDE"

Valencia, a 1 de Octubre de 1990

El Secretario,

P. Pineda

El Presidente

