



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

INTERACCIONES MOLECULARES EN CRISTALES DE COMPLEJOS 1:1 C_6X_6 -
HAP (X = F, Cl; HAP = PIRENO, TRIFENILENO)

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

M. en C. BRUNO CHRISTIAN LANDEROS RIVERA

DIRECTOR DE TESIS:
DR. J JESÚS HERNÁNDEZ TRUJILLO
FACULTAD DE QUÍMICA

CIUDAD UNIVERSITARIA, Cd. Mx.

FEBRERO 2017



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Agradecimientos:

A la UNAM por darme 11 años de felicidad y conocimiento.

Al Posgrado en Ciencias Químicas por darme la oportunidad de cumplir mi sueño.

A mi tutor, el Dr. J Jesús Hernández Trujillo, por el apoyo, la paciencia y la responsabilidad con la que dirigió mi proyecto y mi formación como científico.

Al CONACYT por el apoyo económico que me otorgo vía la beca no. 245584.

A la DGTIC-UNAM por los recursos de supercómputo (proyecto SC16-1-IR-71).

Al PAIP de la Facultad de Química por el apoyo financiero del proyecto de investigación (números 5000-9043 y 5000-9004).

A la UNAM-DGAPA-PAPIIT por el apoyo financiero (proyecto IN115215).

A los doctores Rafael Moreno Esparza y Marcos Flores Álamos por su indispensable participación en el desarrollo de este proyecto.

A los doctores Vojtech Jancik y Joel Ireta Moreno por el apoyo y las sugerencias que aportaron al proyecto.

A mis sinodales, los doctores Luis Emilio Orgaz Baqué, Fernando Cortés Guzmán, José Guadalupe Alvarado Rodríguez, Vojtech Jancik y Jorge Martín del Campo Ramírez por el esfuerzo de enriquecer el presente escrito.

Finalmente, un agradecimiento especial a todas aquellas personas que estuvieron conmigo en este viaje tan pesado, pero tan satisfactorio. Ustedes son mi razón de seguir.

A ti que fuiste mi ejemplo de lucha hasta el final.

Hasta que nos volvamos a ver...

El presente trabajo de investigación se desarrolló en el Edificio F de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la asesoría del Dr. J Jesús Hernández Trujillo.

Los resultados del proyecto fueron presentados en los siguientes congresos:

Junio 2013 - Gordon Research Conference “Electron Distribution & Chemical Bonding”, Les Diablerets, Suiza. Presentación del cartel: Non-covalent interactions in the hexafluorobenzene-pyrene adduct.

Octubre 2013 – Symposium Advances in Quantum Chemical Topology, IQ-UNAM, México D.F., México. Presentación del cartel: Non-covalent interactions in the hexafluorobenzene-pyrene and hexafluorobenzene-anthracene adducts.

Noviembre 2016 - XV Reunión Mexicana de Física y Química Teórica, Mérida, Yucatán, México. Presentación del cartel: Estudio teórico de las interacciones intermoleculares de aductos cristalinos perhaloareno-areno en términos de la densidad electrónica.

Asimismo, se cuenta con la siguiente publicación (artículo anexo al final del escrito)

B. Landeros-Rivera, R. Moreno-Esparza, J. Hernández-Trujillo, *Theoretical study of intermolecular interactions in crystalline arene-perhaloarene adducts in terms of the electron density*, RSC Adv., **2016**, 6, 77301-77309.

Interacciones moleculares en cristales de complejos 1:1 C₆X₆ - HAP (X = F, Cl; HAP = pireno, trifenileno)

Bruno Christian Landeros Rivera

Resumen:

Los sintones basados en interacciones perhaloareno-areno se han convertido en un campo de estudio atractivo debido a las aplicaciones que han alcanzado en ciencias químicas, biológicas y de materiales. Se estudiaron las interacciones intermoleculares y el efecto de sustitución de halógeno en el empaquetamiento cristalino de aductos perhaloareno-areno a través de métodos teóricos y experimentales. Se llevaron a cabo optimizaciones de geometría con la teoría de los funcionales de la densidad en estado sólido con el método LAPW para los complejos hexafluorobenceno-pireno, hexafluorobenceno-trifenileno, hexaclorobenceno-pireno y hexaclorobenceno-trifenileno, partiendo de las geometrías cristalinas obtenidas de experimentos de difracción de rayos X realizados en el laboratorio. Por medio de los descriptores de la teoría cuántica de átomos en moléculas se identificaron seis tipos de interacciones: $\pi \cdots \pi$, $\pi \cdots X$, $\pi \cdots H$, $X \cdots H$, $H \cdots H$ and $X \cdots X$ donde X = F o Cl. La densidad electrónica y algunas de sus propiedades en los puntos críticos de enlace y los índices NCI de permitieron categorizarlas como interacciones débiles de capa cerrada. Pese a que la sustitución de cloro por flúor conlleva un decremento en la fuerza de interacción $\pi \cdots \pi$, se observa un mayor efecto estabilizante en las $\pi \cdots X$, las $X \cdots H$ y los enlaces de halógeno-halógeno. El comportamiento topológico de la densidad electrónica del aducto hexafluorobenceno-pireno se corroboró experimentalmente a través de un refinamiento multipolar. También se calcularon las energías de cohesión, siendo estas más negativas para los cristales moleculares que involucran al hexaclorobenceno. Asimismo, se encontró que la dispersión es la contribución de largo alcance más relevante de las energías de dimerización de algunos pares de moléculas representativos fijados con la geometría cristalina.

Molecular interactions in the crystalline 1:1 complexes C_6X_6 - PAH (X = F, Cl; PAH = pyrene, triphenylene)

Bruno Christian Landeros Rivera

Abstract:

Synthons based on perfluorarene-arene interactions have become an attractive field of study because of the several applications they have attained in chemical, biological and material sciences. The intermolecular interactions and the effect of halogen substitution on the crystal packing of perhaloarene-arene adducts was studied by means of theoretical and experimental methods. Solid state density functional theory geometry optimizations with the LAPW methodology were carried out for the hexafluorobenzene-pyrene, hexafluorobenzene-triphenylene, hexachlorobenzene-pyrene and hexachlorobenzene-triphenylene complexes using as starting points the X-ray crystal geometries measured in the laboratory. Using the tools of the quantum theory of atoms in molecules, six types of interactions were identified: $\pi \cdots \pi$, $\pi \cdots X$, $\pi \cdots H$, $X \cdots H$, $H \cdots H$ and $X \cdots X$ where $X = F$ or Cl . The electron density and related properties at the bond critical points and the NCI index allow classifying them as closed-shell weak interactions. In spite of weakening the $\pi \cdots \pi$ interactions, halogen substitution of fluorine by chlorine enhances the stabilizing contribution of the $\pi \cdots X$ and $X \cdots H$ and the halogen-halogen interactions. Experimental corroboration of the electron density topology was reached for the hexafluorobenzene-pyrene complex by means of a multipole refinement. The cohesion energies were also computed, being more negative those for the molecular crystals involving hexachlorobenzene. It was also found that dispersion is the most stabilizing long-range contribution to the dimerization energies of several related model systems.

Índice general

1. Introducción	4
2. Antecedentes	6
2.1. Interacciones de complejos aromáticos	6
2.2. Interacciones de complejos halogenados	10
3. Hipótesis	13
4. Objetivos	14
5. Marco Teórico	15
5.1. La densidad electrónica como un observable mecano-cuántico	15
5.1.1. Dispersión de rayos X	16
5.1.2. Determinación experimental de la densidad electrónica	17
5.2. Cálculos de estructura electrónica en sólidos	20
5.2.1. Método LAPW	21
5.2.2. Método del orbital cristalino con DFT	22
5.3. Análisis de la densidad electrónica	22
5.3.1. Teoría cuántica de átomos en moléculas	23
5.3.2. Índice Non-Covalent Interaction	24
5.3.3. Superficies de Hirshfeld	25
5.3.4. Método PIXEL	26
6. Metodología	30
6.1. Sistemas modelo	30
6.2. Parte Experimental	30
6.2.1. Cristalización	30
6.2.2. Determinación estructural por difracción de rayos X	31
6.3. Parte Teórica	33
6.3.1. Cálculos de estructura electrónica	33
6.3.2. Topología de la densidad electrónica	34
7. Resultados	35
7.1. Refinamiento estructural	35
7.2. Análisis geométrico	36

7.3. Análisis de la densidad electrónica teórica	41
7.3.1. Interacciones π	44
7.3.2. Interacción $X \cdots H$	49
7.3.3. Interacción $H \cdots H$	51
7.3.4. Interacción $X \cdots X$	54
7.4. Confirmación experimental de las propiedades topológicas del aducto hexafluorobenceno- pireno	56
7.5. Análisis energético	57
7.6. Transferencia de carga	60
7.7. Propiedades locales versus no-locales	62
8. Conclusión	64
A. Densidad electrónica y amplitud de dispersión	67
B. Datos cristalográficos	71

Acrónimos

1	Aducto hexafluorobenceno-pireno
2	Aducto hexafluorobenceno-trifenileno
3	Aducto hexaclorobenceno-pireno
4	Aducto hexaclorobenceno-trifenileno
SM	Sólido molecular
CM	Cúmulo molecular
<i>GM</i>	Gráfico molecular
<i>SH</i>	Superficie de Hirshfeld
<i>E_{int}</i>	Energía de interacción
<i>E_{elec}</i>	Energía electrostática
<i>E_{ind}</i>	Energía de inducción
<i>E_{pol}</i>	Energía de polarización
<i>E_{disp}</i>	Energía de dispersión
<i>E_{rep}</i>	Energía de interacción
<i>E_{coh}</i>	Energía de cohesión
<i>ED</i>	Energía de dimerización

Capítulo 1

Introducción

El siglo XXI ha sido considerado por algunos [1, 2, 3, 4] el “siglo de la complejidad”, haciendo alusión a que vivimos en una época en la que el progreso científico gira en torno a trabajos multidisciplinarios que pretenden obtener un conocimiento profundo sobre las cualidades que emergen a partir de las interrelaciones de los constituyentes más básicos de un sistema. Siguiendo esta tendencia, la química hizo de las interacciones no-covalentes¹ (INC) uno de sus temas centrales [5, 6, 7], ya que la comprensión de su origen y de los efectos que surgen como consecuencia de su existencia es trascendental para diversas esferas de conocimiento como la biología molecular, la espintrónica, la ingeniería de materiales, la química supramolecular, la cristalografía, entre otras más. Algunos fenómenos relevantes para la ciencia moderna que sobrevienen de las INC son:

- **Autoensamblaje molecular:** Es un proceso en el cual un conjunto de moléculas forman agregados con un orden determinado de manera espontánea [8]. P. ej., la formación de vesículas lipídicas en medios acuosos a las que se les ha encontrado numerosas aplicaciones médicas como el desarrollo de la doxorubicina liposomal pegilada [9], utilizada en algunos tratamientos contra el cáncer o el SIDA [10].
- **Reconocimiento molecular:** Es la unión (intra- o intermolecular) específica entre dos

¹Estrictamente hablando, los enlaces de coordinación, los iónicos y los metálicos corresponden a interacciones no-covalentes. Sin embargo, este término se utiliza habitualmente para referirse solo a las interacciones de *van der Waals* [5].

moléculas (o dos partes de una macromolécula) que se da vía interacciones no-covalentes “complementarias” [11]. P. ej., la selectividad de lectinas sintéticas cuyo entendimiento ha ayudado a revelar los mecanismos de algunos procesos como la fertilización o el desarrollo neuronal [12].

- **Magnetismo monomolecular:** Fenómeno que se presenta en sustancias que exhiben histéresis cuyo origen es puramente molecular [13]. P. ej., el acoplamiento por puentes de hidrógeno de radicales nitronilo nítróxido coordinados a metales de transición para formar imanes monomoleculares [14].

A diferencia de los enlaces covalentes, las INC carecen de una clasificación simple y sin ambigüedades, lo que ha derivado en el uso de una variedad de teorías y técnicas experimentales para tratar de describirlas y cuantificarlas (por ejemplo, la teoría de perturbaciones de largo alcance [15], los métodos *ab initio* [16], la espectroscopía de microondas [5], la dispersión de haces moleculares [17], entre otras). En el presente trabajo se analizan en conjunto dos tipos de INC que por separado se consideran importantes en distintas áreas de la química: las que se dan entre complejos aromáticos y las que se dan entre compuestos halogenados. A continuación se dará una breve descripción de los antecedentes que valieron como punto de partida para el desarrollo de la investigación.

Capítulo 2

Antecedentes

2.1. Interacciones de complejos aromáticos

Los complejos aromáticos y sus propiedades han sido un tópico de interés por varios años y su investigación sigue siendo un campo activo [18]. Existen varios tipos de INC que involucran a un sistema aromático y a otras especies que pueden ser iones, moléculas con algún hidrógeno polar o algún calcógeno. Un caso de particular interés es el de la interacción de un anillo aromático con otro, la denominada interacción $\pi \cdots \pi$ o de apilamiento. Al igual que la propia definición de aromaticidad, no ha sido fácil acordar qué es y cómo se origina este tipo de interacción [19], por lo que han surgido modelos para tratar de explicarla. El complejo que ha servido como canon para este propósito es el dímero¹ de benceno [24, 25]. La diferencia de energía entre los arreglos más estables, que son el T inclinado (TI), el paralelo desplazado (PD), al igual que un estado de transición que se conoce como sándwich (S) (Figura 2.1), es de menos de 1 kcal/mol [26], lo que complica la confirmación experimental de dicho mínimo [27]. A partir de un estudio realizado con SAPT-DFT², un método que permite descomponer la energía de interacción de dos sistemas

¹Es común en la literatura referirse a *homodímeros* cuando las dos especies que forman un complejo son iguales [20, 21], y *heterodímeros* cuando son distintas [22, 23]. En el presente trabajo se utiliza el término dímero como una generalización de homo- y heterodímeros.

²Este método corresponde a una variación de la teoría de perturbaciones adaptada por simetría [28] en la que los monómeros se describen en términos de los orbitales de Kohn-Sham [29].

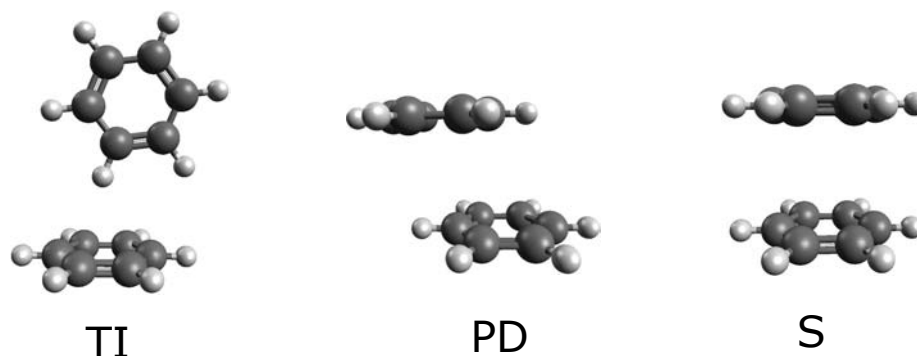


Figura 2.1: Arreglos de T inclinado (TI), paralelo desplazado (PD) y sandwich (S) del dímero de benceno.

en contribuciones electrostáticas, de inducción, de dispersión y de repulsión de intercambio³, se determinó que la componente atractiva más relevante en los tres arreglos del dímero de benceno es la dispersión [30]. Sin embargo, el balance de la interacción electrostática y de la repulsión de intercambio también juega un papel importante. Por ejemplo, el arreglo S es desfavorable desde el punto de vista electrostático ya que, como puede analizarse a partir del potencial electrostático (Figura 2.2), bajo esta configuración regiones de signos iguales de cada molécula quedan próximas entre sí⁴. La situación contraria sucede en TI y PD ya que en ambos casos un hidrógeno queda cerca del anillo aromático, lo que implica una interacción electrostática favorable debido a que los signos en estas zonas del potencial electrostático de las moléculas son opuestos. Dado que esta molécula carece de dipolo permanente, es el momento cuadrupolar el que domina este tipo de interacción.

Estudiar las INC en cúmulos de mayor tamaño con un buen nivel de teoría se vuelve una tarea casi inasequible con el poder de cómputo actual. No obstante, existe una alternativa bastante eficaz para atacar el problema tanto teórica- como experimentalmente: el análisis de sólidos moleculares⁵ (**SM**).

³Esta terminología de los esquemas perturbativos para la partición de la energía puede ser confusa, ya que todas las interacciones presentes a nivel molecular son de origen coulombico. Por eso se hace énfasis en que, bajo este contexto, la *contribución electrostática* se refiere a la energía de interacción electrostática entre las densidades de carga no perturbadas de los monómeros (ver la sección del Método PIXEL en la metodología para mayor información).

⁴En realidad el potencial electrostático de un complejo molecular no corresponde al de los monómeros superpuestos ya que existe una redistribución de la densidad de carga al momento de la interacción. No obstante, se considera que esta variación es pequeña y se han utilizado con éxito los mapas de potencial electrostático de los monómeros para interpretar las interacciones no-covalentes [31].

⁵Los sólidos moleculares pueden ser amorfos o cristalinos. En este trabajo se emplea esta expresión para referirse a los segundos.

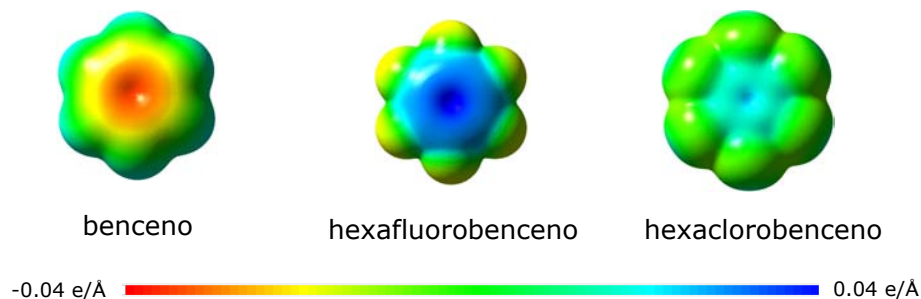


Figura 2.2: Potenciales electrostáticos del benceno, el hexafluorobenceno y el hexaclorobenceno proyectados sobre isosuperficies de $\rho(\mathbf{r}) = 0.004 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$.

El estudio de la diversidad de INC que surgen cuando un sistema pasa de cúmulos moleculares⁶ (**CM**) a cristales permite elucidar el papel que estas juegan en la aparición de algunos fenómenos en fase condensada como el empaquetamiento, el autoensamblaje molecular, propiedades ópticas o conductoras, etc. En un **SM** se puede considerar que las moléculas se organizan en un arreglo periódico e infinito y por lo tanto es necesario estudiar únicamente una porción del sólido a partir de la cual se puede reproducir, a través de operaciones de simetría puntuales y espaciales, el resto del sistema. Una consecuencia importante de la periodicidad es que existe un número finito de INC no equivalentes. Regresando al ejemplo del benceno, en el **SM** de la fase más conocida de este sistema se encuentran 4 moléculas en la celda unitaria [32]. Estas forman un arreglo de tipo TI (arreglo enlosado). Este es un claro ejemplo de como los efectos de bulto definen el empaquetamiento en una estructura cristalina y no puede explicarse en términos de modelos más básicos como, por ejemplo, el dímero de benceno en el cual no existe una preferencia por la disposición TI frente a la PD.

El análisis de INC entre sistemas aromáticos sustituidos permite obtener una mayor riqueza en los atributos que emergen tanto en **CM** como en **SM**. Un caso atrayente ha sido el de las denominadas interacciones perfluoroareno-areno (IPA) [33, 34] que surgen de la interacción de un aromático perfluorado (en el que todos los átomos de hidrógeno del anillo fueron sustituidos por átomos de flúor) con otro aromático que puede ser, por ejemplo, un hidrocarburo aromático policíclico. El modelo que ha sido empleado para estudiar las IPA es el dímero hexafluorobenceno-benceno [35].

⁶Los cúmulos moleculares se componen de agregados de dos o más moléculas y pueden tener simetría únicamente puntual.

Lo que llamó la atención de estos sistemas es la inversión del signo del cuadrupolo en el anillo del hexafluorobenceno respecto al del benceno [36] (Figura 2.2). Aunque este resultado conlleva a que el arreglo S es electrostáticamente favorable, debido a los efectos dispersivos y repulsivos el mínimo para esta superficie de energía potencial corresponde al PD [37]. Estudios de SAPT-DFT sobre aductos⁷ relacionados, como el hexafluorobenceno-pireno, confirman la preferencia por este tipo de acomodo desplazado, así como el carácter dominante de la dispersión [39]. Una situación similar, referente al arreglo geométrico, se ha encontrado en **SM** de estructuras en las que prevalecen las IPA [40, 41, 42]. En vista de estas observaciones, este grupo de complejos son considerados hoy por hoy sintones⁸ a los que se les ha encontrado varias aplicaciones [45]. Por ejemplo, la perfluoración de un residuo aromático en polipéptidos permite generar plegamientos protéicos novedosos debido al apilamiento causado por las IPA [46]. Estos arreglos, inexistentes en aminoácidos nativos, han encontrado aplicaciones en la ingeniería de proteínas como la elaboración de fibrillas micrométricas, basadas en péptidos de colágeno, que inducen la agregación de plaquetas y que podrían traer beneficios en el área de salud [47]. Otro ejemplo en el que se han explotado las IPA es en el proceso de macrociclización a través del mecanismo de metátesis olefínica con cierre de anillo⁹ para la formación selectiva de paraciclofanos en el que el arreglo apilado entre el residuo aromático y el aromático perfluorado de los reactivos obliga a dos hexenilos a acomodarse de un mismo lado de una de las macromoléculas, favoreciendo de esta forma la reacción [48]. Además se han diseñado materiales luminiscentes [49] y optoelectrónicos [50] basados en las IPA. A pesar de la utilidad que se le ha encontrado a estos sistemas, la perfluoración de un anillo aromático presenta un inconveniente en el diseño de cristales basados en esta interacción. En desacuerdo con el aumento en la estabilidad de la estructura cristalina que podría suponerse al cambiar los átomos de hidrógeno por átomos de flúor debido al mayor tamaño de los segundos (por consiguiente, mayor fuerza de atracción por el acrecentamiento en la dispersión), se ha observado un efecto adverso. Los cristales

⁷Un aducto se forma por la unión de dos moléculas de forma tal que se conserven los átomos de cada especie [38]. Pueden existir aductos intra- o intermoleculares.

⁸Originalmente el término sintón se utilizó en química retrosintética para referirse a una estructura que forma parte de una molécula y que se relaciona con una posible operación sintética [43]. De forma análoga se empleó el término “sintón supramolecular” para describir bloques de construcción que aparecen comúnmente en estructuras cristalinas y pueden ser utilizados para ordenar algunos grupos o moléculas de forma específica en un sólido [44].

⁹Este corresponde a un mecanismo de formación de anillos insaturados a partir de la unión intramolecular de dos alquenos terminales.

de bencenos mono, di, tri, tetra y pentasustituídos se estabilizan por la formación de puentes de hidrógeno C–H···F [51]. Estos presentan características semejantes a los contactos C–H···O y C–H···N, que son clasificados como puentes de hidrógeno débiles, y aparecen como consecuencia de la polarización del enlace C–H causada por el efecto inductivo del flúor. Comportamientos similares se han encontrado en otros sistemas fluorados que presentan hidrógenos ácidos donde prevalecen las interacciones C–H···F frente a las F···F [52], empero, la perfluoración del anillo aromático restringe su existencia. Los cristales perfluorados tienden a presentar alto movimiento térmico [53]. Además, la flexibilidad de este átomo para generar interacciones con otros de la misma especie se ve limitada debido a que, de acuerdo a la convención, no presenta un fenómeno conocido como enlace de halógeno-halógeno que se ha descubierto en complejos que contienen cloro, bromo o yodo y que se describirá a continuación.

2.2. Interacciones de complejos halogenados

Los complejos halogenados también han sido considerablemente estudiados debido a su capacidad para formar los denominados “enlaces de halógeno” [54], que se dan entre un átomo de cloro, bromo o yodo con algún electrófilo. Un caso particular de interés es aquel donde el electrófilo es otro halógeno (enlaces halógeno-halógeno [55], EHH). En primera instancia, la noción del EHH parece poco plausible ya que generalmente se atribuyen cargas parciales negativas a estos átomos y además, de acuerdo al modelo de repulsión de los pares electrónicos de valencia [56], debería existir repulsión entre ellos debido a los tres pares libres de electrones que disponen. Sin embargo, el EHH es un fenómeno verídico que se conoce desde hace tiempo en la cristalografía [57]. En los primeros estudios se encontraron dos tipos arreglos preferenciales para los EHH denominados Tipo I y Tipo II [58], y caracterizados por los ángulos θ_1 y θ_2 (ver Figura 2.3). En el arreglo Tipo I se tiene que $\theta_1 \approx \theta_2$, mientras que en el Tipo II se observan los valores de $\theta_1 = 180^\circ$ y $\theta_2 = 90^\circ$.

El enlace Cl···Cl, que es uno de los temas centrales de este trabajo, se identificó desde que se llevó a cabo el primer experimento de difracción de rayos X de alta resolución para el cloro molecular en 1952 [59] –aunque las primeras determinaciones datan de los años 30 [60]–. Pese a que algunos

modelos basados en potenciales empíricos átomo-átomo han tratado de explicar el EHH del cloro [61, 62], una descripción más detallada provino de análisis teóricos y experimentales de la topología de la densidad electrónica realizados tanto en moléculas como en sólidos clorados [63, 64, 65, 66]. Existe un fenómeno denominado *efecto de aplanamiento polar* que consiste en una distribución anisotrópica de la densidad electrónica alrededor del átomo de cloro [65]. La formación de un enlace covalente con algún elemento no metálico (generalmente carbono) genera una disminución de la densidad de carga en la dirección del enlace y un aumento en el sentido perpendicular, propiciando así la generación de regiones alternantes de signos positivos y negativos del potencial electrostático (Figura 2.3). A la región positiva se le ha dado el nombre de *agujero sigma* [67, 68]. Bajo este esquema, la formación del EHH del cloro se adjudica a la proximidad de los átomos de cloro debida al empaquetamiento cristalino en los arreglos de Tipo I, mientras que se atribuye a una interacción electrostática atractiva entre las zonas positivas de un cloro con las negativas del otro en los Tipo II [66, 69]. Sin embargo, ha crecido el número de sistemas que no se pueden clasificar rigurosamente como Tipo I o II debido a que los ángulos oscilan entre estos dos conjuntos de valores ideales, y se ha sugerido que otros efectos (por ejemplo, dispersivos e inductivos) influyen en la formación de los EHH [69, 70, 68].

Aunque se ha encontrado que el bromo y el yodo presentan un comportamiento comparable al del cloro [66], se considera que el flúor no forma EHH debido a que es menos polarizable [71]. Pese a que hay evidencia experimental de la existencia de interacciones $F \cdots F$ en cristales [72], es generalmente aceptado que estas son débiles de capa-cerrada [73], aunque este tema sigue en disputa [53]. Por ejemplo, un estudio de SAPT sobre dímeros de hidrocarburos fluorados sugiere que en arreglos colineales, los contactos $F \cdots F$ son dominados por la dispersión, mientras que en los no colineales la contribución electrostática es la más relevante [74]. No obstante, las energías de interacción de estos sistemas son menores a 0.5 kcal/mol, que son pequeñas comparadas con la energía de dimerización reportada para el hexaclorobenceno [75] en la configuración borde-borde (ver Figura 7.16 de los Resultados) que es de 2.1 kcal/mol.

En la química supramolecular se han utilizado los EHH para desarrollar sistemas huésped-anfitrión [76, 77] como el sintón Hal_3 , que se forma por un trímero cuyos componentes se unen por EHH

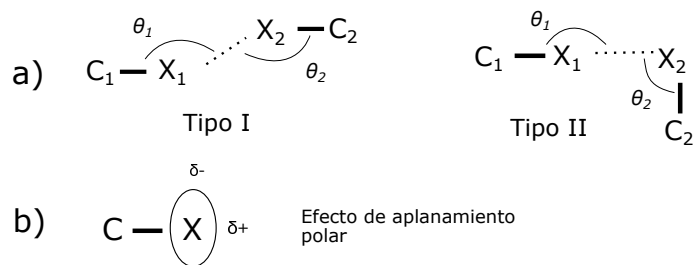


Figura 2.3: a) Arreglos geométricos Tipo I y Tipo II asociados a los enlaces halógeno-halógeno, donde $X = Cl, Br$ o I , b) distribución anisotrópica de la densidad electrónica alrededor del halógeno. Las regiones asociadas con el comportamiento nucleofílico y electrofílico del halógeno se denotan con una δ^- y una δ^+ , respectivamente.

[70]. También, se han aprovechado las EHH para inducir fosforescencia en cristales de arenos que de otra forma carecen de ella [78, 79]. En virtud de la relevancia que figura la investigación de sistemas perhaloareno-areno, en este trabajo se analizan las interacciones moleculares presentes en compuestos cristalinos integrados por moléculas de hexafluoro- o hexaclorobenceno e hidrocarburos aromáticos policíclicos de 4 anillos. Para ello se llevó a cabo un estudio con un enfoque teórico y experimental de la densidad electrónica y algunas de sus propiedades, así como del aspecto energético. Cabe mencionar que, aunque las IPA han sido ampliamente estudiadas, en la revisión realizada durante este proyecto no se encontró ningún trabajo que las examine en términos de la densidad de carga. Teniendo en cuenta que el análisis topológico de la densidad electrónica se ha convertido en una herramienta valiosa para la evaluación de una diversidad INC en sólidos [80, 81], con esta metodología se espera obtener información adicional acerca de la naturaleza de las IPA. Por otra parte, los sistemas percloroareno-areno aún no han sido explorados. Es de suponer que debido a la diferencia de tamaño y polarizabilidad entre el cloro y el flúor, la sustitución del primero por el segundo dará pie a un aumento en la dispersión y a la formación de EHH, lo que resultará en la manifestación de propiedades diferentes a las de los cristales regidos por IPA. Esto abre la posibilidad de diseñar nuevos materiales basados en interacciones percloroareno-areno en los que se explote la robustez y direccionalidad de los contactos $Cl \cdots Cl$.

Capítulo 3

Hipótesis

Partiendo de la información presentada y discutida en los antecedentes se plantean las siguientes hipótesis:

- El análisis topológico de la densidad electrónica permitirá identificar y ponderar los distintos tipos de contactos presentes en los sistemas perhaloareno-areno.
- En los cristales de los complejos clorados las moléculas de percloroareno y de areno se intercalarán formando arreglos paralelos desplazados como en los aductos perfluoroareno-areno.
- Los aductos perclorados serán más estables que los perfluorados. Además, la estabilidad también será proporcional al volumen de los arenos.
- Los contactos $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ brindarán variabilidad en la orientación de las capas contiguas formadas por el apilamiento de las moléculas de hexahaloareno con los hidrocarburos aromáticos policíclicos.

Capítulo 4

Objetivos

- Estudiar cuantitativa- y cualitativamente, a través de la densidad electrónica y sus propiedades, las interacciones intermoleculares exhibidas en los cristales de un grupo selecto de aductos perhaloareno-areno.
- Caracterizar el empaquetamiento cristalino de los aductos y encontrar su relación con las interacciones intermoleculares.
- Analizar la estabilidad de los aductos por medio de las energías de cohesión y de dimerización de arreglos representativos de sus estructuras cristalinas y relacionarlas con la topología de la densidad de carga.
- Determinar el efecto de sustitución de flúor por cloro y asentar las bases para la innovación de un sintón basado en interacciones percloroareno-areno.

Capítulo 5

Marco Teórico

5.1. La densidad electrónica como un observable mecano-cuántico

La densidad electrónica o densidad de carga¹, $\rho(\mathbf{r})$, es una propiedad fundamental en el terreno de la química cuántica [82]. Esta corresponde a una cantidad escalar tridimensional que refleja el carácter probabilístico de la teoría cuántica y además engloba la información necesaria para obtener la energía total de un sistema sin recurrir a la densidad de pares, como demuestra el primer teorema de Hohenberg y Kohn [83]. Adicionalmente, $\rho(\mathbf{r})$ es un observable mecánico-cuántico asociado al operador $\hat{\rho}(\mathbf{r}) = \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$, cuyo valor esperado se obtiene de

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int |\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N \quad (5.1)$$

Además de disponer de un procedimiento asequible para el cálculo teórico de $\rho(\mathbf{r})$ a partir de (5.1), es posible medir esta función en **SM** a partir de la determinación de otras propiedades directamente medibles, a saber, las intensidades de las reflexiones obtenidas en un experimento de difracción de rayos X.

¹La densidad de carga también involucra la contribución nuclear, sin embargo es común utilizar estas dos cantidades como sinónimos.

5.1.1. Dispersión de rayos X

Dado que el núcleo atómico es masivo en comparación al electrón, se puede considerar como una buena aproximación que en el proceso de interacción rayos X-materia es esta última partícula la responsable de dispersar la radiación. En un **SM** la Ley de Bragg impone las condiciones necesarias para que las ondas dispersadas interfieran constructivamente para formar el patrón de difracción. Además, la dispersión de los rayos X se puede tratar como un caso particular de una colisión elástica en el que las partículas colisionantes conservan sus estados después de la interacción. El hamiltoniano que describe este proceso es:

$$H'(\mathbf{r}, t) = -\frac{e}{m}\hat{A}(\mathbf{r}, t) \cdot \hat{p} + \frac{e^2}{2m}\hat{A}^2(\mathbf{r}, t) \quad (5.2)$$

donde e y m son la carga y masa del electrón, \hat{p} es el momento² del dispersor y $\hat{A}(\mathbf{r}, t)$ es el vector potencial del campo electromagnético. El primer término de esta ecuación describe procesos que involucran cambios en el estado del dispersor debidos a la interacción con un fotón. El segundo representa procesos en los que se absorben o emiten dos fotones o, como en el caso de la dispersión, la aniquilación de uno y la creación de otro. Una solución de las ecuaciones de Maxwell para la radiación electromagnética en el vacío implica una expansión de Fourier del vector potencial sobre ondas planas

$$\hat{A}(\mathbf{r}, t) = \left(\frac{\hbar}{2\epsilon_0\Omega_0}\right)^{1/2} \sum_{\mathbf{k}_l, \mu} \omega_l^{-1/2} \{ \hat{a}(\mathbf{k}_l, \mu) \exp[i(\mathbf{k}_l \cdot \mathbf{r} - \omega_l t)] + \hat{a}^\dagger(\mathbf{k}_l, \mu) \exp[i(\mathbf{k}_l \cdot \mathbf{r} - \omega_l t)] \} \mathbf{e}(\mathbf{k}_l, \mu) \quad (5.3)$$

donde Ω_0 es un volumen que contiene al objeto dispersor; \mathbf{k}_l es el vector asociado a un fotón y ω_l su frecuencia; las amplitudes de Fourier se reemplazan por $\hat{a}(\mathbf{k}_l, \mu)$ y $\hat{a}^\dagger(\mathbf{k}_l, \mu)$, los operadores de aniquilación y creación del campo de la radiación; $\mathbf{e}(\mathbf{k}_l, \mu)$ es el vector de polarización. La función de onda del sistema radiación-dispersor se puede expresar como una combinación lineal de los eigenestados de la radiación, $|rad(\mathbf{k}_l)\rangle$ y del dispersor, $|\psi_M\rangle$, que puede ser una molécula o un

²El momento en este caso no corresponde al momento lineal ya que se tiene contribución extra debido a la presencia del campo: $\mathbf{p} = m\mathbf{v} + e\mathbf{A}$. Generalmente se considera que \mathbf{A} es pequeño y el segundo término se desprecia.

conjunto de moléculas formando un arreglo periódico

$$|\psi(t)\rangle = \sum_k \sum_M |rad(\mathbf{k}_l)\rangle |\psi_M\rangle c_{\mathbf{k}_l, M} \quad (5.4)$$

La resolución del problema mediante la teoría de perturbaciones dependiente del tiempo [84] (ver Apéndice) conduce a la siguiente relación entre $\rho(\mathbf{r})$ y la amplitud de dispersión, $F(\mathbf{S})$, que igualmente contiene información sobre la fase de las ondas difractadas

$$F(\mathbf{S}) = \int \rho(\mathbf{r}) e^{-i2\pi\mathbf{S}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (5.5)$$

donde $\mathbf{S} = \mathbf{K}/2\pi$ y $\mathbf{K} = \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_0$ es el vector de dispersión. La imposición de las condiciones periódicas³ en (5.5) lleva a los factores de estructura, F_{HKL} , que aunque no son observables se vinculan con las intensidades de los haces dispersados a través de

$$I(\mathbf{S}) = C |F_{HKL}|^2 \quad (5.6)$$

donde la constante C surge como consecuencia del desarrollo de la teoría y del menester de corregir errores inherentes al procedimiento experimental de la difracción de rayos X el cual se describirá brevemente en la siguiente subsección.

5.1.2. Determinación experimental de la densidad electrónica

El montaje de un equipo de difracción consta básicamente en los siguientes componentes: una fuente que produce los rayos X, generalmente de cobre o molibdeno; un goniómetro que permite girar el cristal para recolectar reflexiones a diferentes ángulos; el detector y un equipo informático que permita procesar los datos colectados. Dado que un cristal nunca cumplirá las condiciones exactas para que toda la radiación incidente sea difractada (debido a efectos dinámicos, la presencia de otros fenómenos diferentes a la difracción y desviaciones de la periodicidad) se debe realizar una serie de

³Es hasta que se imponen las condiciones periódicas en la interacción rayos X-materia que las ondas dispersadas pueden entrar en fase constructiva para que se de el fenómeno de difracción.

correcciones a las intensidades obtenidas del experimento a través de la constante C de la ecuación (5.6). Estas van a variar dependiendo de la calidad del cristal⁴, las condiciones experimentales y el estado de cada difractómetro. A continuación se puntualizan las que se utilizan frecuentemente [85].

- I_0 : Es la intensidad del haz incidente.
- k_1 y k_2 : Son constantes que aparecen como parte del tratamiento cuántico del problema de la interacción radiación-materia; $k_1 = e^2/(m^2c^4)$ y $k_2 = \lambda^3\Omega_0/V^2$, donde Ω_0 es el volumen del cristal y V el de la celda unitaria; λ es la longitud de onda de la radiación.
- *Polarización*: Este factor proviene del término $[\mathbf{e}(\mathbf{k}_0, \mu) \cdot \mathbf{e}(\mathbf{k}_1, \nu)]^2$ y se calcula como $(1 + \cos^2 2\theta)/2$, donde θ es el ángulo formado entre el haz incidente y los planos de difracción.
- *Corrección de Lorentz*: Esta considera la diferencia en los tiempos que permanece un cristal en cada posición durante el experimento. Generalmente se corrige junto con la polarización.
- *Absorción*: Dependiendo del espesor y el tipo de átomos que contenga el cristal, esta corrección toma relevancia. Las formas más comunes de tratarla son el método analítico por indexación de caras y los métodos empíricos. En el primero se considera la forma del cristal así como los cosenos directores de las direcciones cristalográficas, mientras que en el segundo se utilizan armónicos esféricos para corregir las diferencias encontradas para reflexiones equivalentes.
- *Extinción*: Existen dos tipos de extinción que provocan una disminución en la intensidad de la radiación dispersada: La extinción primaria que se debe a difracciones múltiples dentro del cristal y la extinción secundaria que se origina por la diferencia entre la cantidad del haz incidente que llega a los planos más cercanos a la superficie respecto a la que llega a los planos más internos del cristal.
- *Incidencia oblicua*: Es necesario realizar esta corrección para tomar en cuenta las diferencias en las distancias que recorren los haces de rayos X que inciden sobre la capa del escintilador

⁴La calidad de un cristal disminuye ante la presencia de impurezas, desorden, formación de gemelos, entre otros factores.

del detector.

- *Escalamiento de las intensidades*: Se realiza para que la combinación de las reflexiones equivalentes sea correcta, ya que las intensidades varían de acuerdo a las condiciones bajo las que se miden diferentes conjuntos.

A este procedimiento durante el cual se realizan las correcciones señaladas se le conoce como reducción y corrección de datos. La calidad de los datos finales se determina a través del valor de R_{int} que se define como

$$R_{int} = \frac{\sum |F_0^2 - \langle F_0^2 \rangle|}{\sum F_0^2} \quad (5.7)$$

donde F_0^2 son los cuadrados de los factores de estructura medidos y $\langle F_0^2 \rangle$ su promedio. En el caso ideal, este valor sería 0. Para un experimento en el que se miden intensidades de alta resolución (valor mínimo de 0.5 Å) el valor de R_{int} debe ser lo más cercano a 0. Una vez terminado este procedimiento se determina el grupo espacial y los parámetros de celda finales.

El siguiente paso es resolver la estructura, que consiste en encontrar las posiciones atómicas e identificar cada tipo de átomo. Para ello es necesario resolver el problema de la fase, ya que esta información se pierde por el hecho de medir únicamente la intensidad de la radiación. Hoy en día, en particular desde el advenimiento del método “charge-flipping” [86], es posible lograr la resolución estructural con el mínimo conocimiento sobre el cristal (en algunos casos, ni siquiera es necesario brindar la composición elemental). Finalmente se lleva a cabo el refinamiento en donde se ajustan algunos parámetros, comúnmente por el método de mínimos cuadrados, donde la función a minimizar es la siguiente

$$R_1 = \frac{\sum |F_{obs}^2 - \langle F_{calc}^2 \rangle|}{\sum F_{obs}^2} \quad (5.8)$$

donde F_{obs}^2 y F_{calc}^2 son los cuadrados de los factores de estructura medidos y modelados, respectivamente. Al igual que en (5.7), el valor de esta función sería 0 en el caso ideal. Una herramienta que permite valorar la calidad del refinamiento es el mapa de densidad electrónica residual que consiste en un gráfico en 2D o 3D de la diferencia de densidades, $\Delta\rho(\mathbf{r})$, que se obtiene como $\Delta\rho(\mathbf{r}) = \rho_{obs}(\mathbf{r}) - \rho_{calc}(\mathbf{r})$, donde $\rho_{obs}(\mathbf{r})$ y $\rho_{calc}(\mathbf{r})$ se construyen a partir de la transformada de

Fourier de los factores de estructura medidos y modelados, respectivamente. En un experimento rutinario de difracción de rayos X, únicamente se refinan 9 parámetros por cada átomo; 3 posicionales y 6 térmicos. Bajo este esquema, denominado modelo del átomo independiente (MAI), los átomos no interaccionan entre sí (son esferas neutras) y únicamente se consideran distorsiones locales mediante los elipsoides térmicos. Las regiones interatómicas, que no son consideradas en el MAI, se pueden modelar a través del formalismo de Hansen-Coppens [87], o modelo multipolar, donde $\rho(\mathbf{r})$ se aproxima como la suma de densidades atómicas $\rho_a(\mathbf{r})$

$$\rho_a(\mathbf{r}) = P_c \rho_{core}(\mathbf{r}) + P_v \rho_{valencia}(\kappa \mathbf{r}) + \sum_{l=0}^{l_{max}} \kappa'^3 R_l(\kappa' \mathbf{r}) \sum_{m=0}^l P_{l,m\pm} d_{l,m\pm}(\theta, \phi) \quad (5.9)$$

donde el primer término del lado derecho corresponde a la densidad interna (core), el segundo a la densidad de valencia que se representa mediante una esfera cuyo radio se puede escalar por el parámetro κ , y el tercero a las funciones de deformación que se expresan como el producto de funciones radiales $R_l(\kappa')$ y armónicos esféricos reales y normalizados $d_{l,m\pm}(\theta, \phi)$. P_c y P_v son las poblaciones de core y valencia respectivamente. Los términos $P_{l,m\pm}$, conocidos como multipolos, modelan la distribución de la densidad de carga en regiones interatómicas aunque físicamente no tienen una interpretación clara excepto por $P_{0,0}$. La suma de P_c , P_v y $P_{0,0}$ brinda la carga total asignada al átomo a .

5.2. Cálculos de estructura electrónica en sólidos

En las últimas décadas han surgido varios métodos cuánticos para efectuar cálculos de estructura electrónica en sistemas periódicos que se han enfocado en resolver las ecuaciones de Hartree-Fock o de Kohn-Sham. La mayoría emplean ondas planas, funciones localizadas o una mezcla de ambos esquemas en los que se pueden tratar todos los electrones o utilizar pseudopotenciales para describir a los electrones internos (core). A continuación se describirán dos de estos métodos empleados en el presente trabajo.

5.2.1. Método LAPW

El método del potencial linealizado de ondas planas aumentadas (LAPW por sus siglas en inglés) [88] con orbitales localizados es riguroso en la realización de cálculos en sistemas periódicos. Consiste en resolver las ecuaciones de Kohn-Sham para la densidad electrónica en el estado basal considerando todos los electrones. En este procedimiento la celda unitaria se divide en dos regiones: una con esferas atómicas de radio R_α no solapadas y centradas en los núcleos (muffin), y en otra zona intersticial. El conjunto de bases utilizado en cada región es

$$\begin{cases} \phi_{k_n}(\mathbf{r}) = [A_{lm,k_n} u_l(\mathbf{r}) + B_{lm,k_n} \dot{u}_l(\mathbf{r})] Y_{lm}(\mathbf{r}) & \text{si } \mathbf{r} < R_\alpha \\ \phi_{k_n}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}_n \cdot \mathbf{r}} & \text{si } \mathbf{r} > R_\alpha \end{cases} \quad (5.10)$$

donde $u_l(\mathbf{r})$ es una función radial solución de la ecuación de Schrödinger con energía E_l y $\dot{u}_l(\mathbf{r})$ su derivada con respecto a la energía. $Y_{lm}(\mathbf{r})$ es un armónico esférico y los coeficientes A_{lm,k_n} y B_{lm,k_n} se determinan igualando en la superficie de la esfera a estas funciones (y sus derivadas) con las correspondientes de la región intersticial. Estas últimas se representan por ondas planas, donde $\mathbf{k}_n = \mathbf{k} + \mathbf{K}_n$; \mathbf{k} es un vector de la primera zona de Brillouin y \mathbf{K}_n un vector de la celda recíproca. El tamaño de la base se define por K_{max} , la magnitud del \mathbf{K}_n más grande. Además, para mejorar el tratamiento de los estados de semicore y valencia (un problema común con los electrones más externos de un metal) se agregan funciones localizadas normalizadas que se anulan (igual que su gradiente) en el límite de las esferas. Los orbitales de Kohn-Sham se construyen a partir de una combinación lineal de las funciones base (5.10). Para describir correctamente las INC, se agregan correcciones de dispersión a través de la aproximación DFT-D3 [89] que consiste en añadir a la energía (y a sus gradientes) términos de interacciones de pares atómicos proporcionales a r^{-6} y r^{-8} . Además, se utiliza una función de amortiguamiento [90] para evitar singularidades a distancias cortas entre 2 núcleos. Aunque el método LAPW es eficiente para obtener la energía y sus gradientes (por ende, la geometría de equilibrio), en un análisis de $\rho(\mathbf{r})$ regularmente se encuentran artefactos en los límites que separan las dos regiones al menos que se realicen cálculos con valores considerablemente grandes de K_{max} (lo que implica un alto costo computacional), por

lo que es recomendable utilizar otra metodología para efectuar un estudio topológico de la densidad electrónica de buena calidad cuando las celdas unitarias son espaciosas.

5.2.2. Método del orbital cristalino con DFT

Este método es una extensión de la combinación lineal de orbitales atómicos utilizados en cálculos de estructura electrónica moleculares en el que se utilizan funciones monoeléctricas, denominadas orbitales cristalinos [91]. Estas funciones se expanden como una combinación lineal de funciones de Bloch, que a la vez son construidas por funciones gaussianas localizadas sobre los núcleos

$$\phi_{\mathbf{k}i}(\mathbf{r}) = N \sum_{j=1}^m a_{ji}(\mathbf{k}) \left(\sum_{\mathbf{g}} \chi_{gj}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{g}} \right) \quad (5.11)$$

donde $\phi_{\mathbf{k}i}(\mathbf{r})$ son los orbitales cristalinos, $a_{ji}(\mathbf{k})$ son los coeficientes de expansión y $\chi_{gj}(\mathbf{r})$ las funciones gaussianas; \mathbf{k} corresponde al vector de onda y \mathbf{g} a algún vector en el espacio directo representando una traslación. Los orbitales cristalinos satisfacen la ecuación Kohn-Sham. Este método, aunque acarrea algunos de los problemas que conlleva el uso de bases localizadas como el error de superposición de base, permite pormenorizar el comportamiento de la densidad electrónica en regiones cercanas y lejanas al núcleo y realizar un análisis topológico confiable.

5.3. Análisis de la densidad electrónica

La ventaja de trabajar con observables físicos, como la densidad electrónica, radica en que sus propiedades son susceptibles de análisis independientemente de la forma en que se hayan determinado (a través de experimentos o de cálculos teóricos). A continuación se describirán brevemente algunos marcos teóricos complementarios entre sí que permiten obtener información acerca de las INC presentes en múltiples tipos de sistemas.

5.3.1. Teoría cuántica de átomos en moléculas

Esta teoría se basa en la partición del espacio tridimensional con base en el gradiente de la densidad electrónica y permite cuantificar las contribuciones de un átomo o un conjunto de átomos a las propiedades globales de un sistema [92]. Asimismo, permite la caracterización de las diferentes interacciones atómicas mediante un análisis topológico que consiste en la determinación de puntos críticos de $\rho(\mathbf{r})$ o su laplaciano. Mientras que la distinción de los enlaces covalentes en términos de estas dos propiedades evaluadas en el punto crítico de enlace (PCE) es clara ($\rho \sim 10^{-1} \text{e} \cdot \text{Å}^{-3}$ y $\nabla^2 \rho < 0$), la discriminación de los distintos tipos de INC es imprecisa. Una propuesta que facilitó el discernimiento de los diferentes tipos de interacción de capa cerrada⁵ es la determinación de la densidad de energía electrónica, $H(\mathbf{r})$, en el PCE. Esta se expresa como

$$H(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + G(\mathbf{r}) \quad (5.12)$$

donde $V(\mathbf{r})$, la densidad de energía potencial, corresponde a la energía potencial de un electrón en el punto r debida al campo promedio generado por el resto de los electrones y se obtiene de

$$V(\mathbf{r}) = N \int \Psi^* \left(-\mathbf{r} \cdot \nabla \hat{V} \right) \Psi d\tau \quad (5.13)$$

La integración se realiza sobre todas las coordenadas de espín y todas las espaciales menos la de un electrón. Esta cantidad siempre es negativa. La función $G(\mathbf{r})$ corresponde a un tipo de densidad de energía cinética definida positiva

$$G(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} N \int \nabla \Psi^* \cdot \nabla \Psi d\tau \quad (5.14)$$

Las regiones donde $H(\mathbf{r}) < 0$, que involucran una acumulación de carga y una disminución en la densidad de energía potencial, se asocian con interacciones covalentes o puentes de hidrógeno fuertes. Por el contrario, aquellas donde $H(\mathbf{r}) > 0$, hay una disminución de la densidad de carga y

⁵definidas bajo el marco de esta teoría como aquellas en las que $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$ es positiva en la región internuclear, lo que implica una disminución en la densidad de carga

un exceso de energía cinética, se vinculan con interacciones de capa cerrada. En la Figura 5.1 se muestra un esquema de la clasificación de dichas interacciones en términos de X_{PCE} , donde X es alguna propiedad evaluada en el PCE. Aunque estos valores tienen tendencias parecidas para las interacciones iónicas y de van der Waals, el laplaciano es más grande en el caso de las primeras.

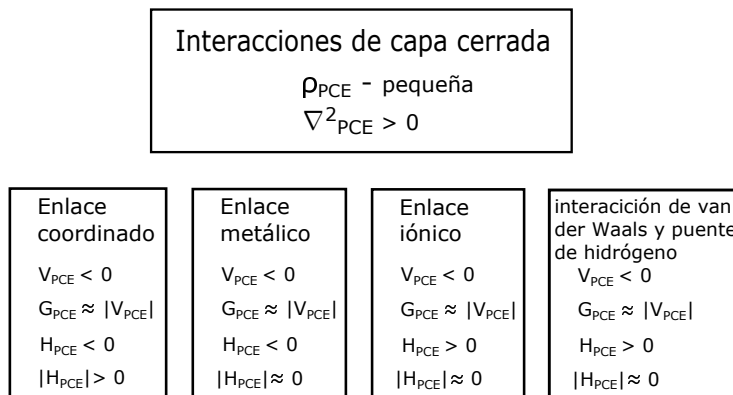


Figura 5.1: Clasificación de las interacciones de capa cerrada en términos de la densidad electrónica y sus propiedades evaluadas en el punto crítico de enlace (esquema adoptado de la referencia [93]).

También es posible realizar una estimación de las energías de dimerización, E_{ED} , evaluando contactos átomo-átomo a través de la ecuación de Espinosa-Molins-Lecomte [94], $E_{ED} = 0.5V_{PCE}$, donde el factor 0.5 se eligió de forma empírica para reproducir la energía de interacción de sistemas que presentan puentes de hidrógeno fuertes. Dado el signo y la interpretación física de la densidad de energía potencial, es de esperar que esta relación empírica describa correctamente, al menos de forma cualitativa, las tendencias energéticas de otros tipos de complejos, por lo que ha sido empleada de manera exhaustiva para describir varios tipos de interacciones (entre ellas los EHH) [95, 65], subestimando en la mayoría de las veces el valor de ED [96].

5.3.2. Índice Non-Covalent Interaction

El índice Non-Covalent Interaction (NCI) consiste en gráficos que permiten identificar regiones intermoleculares donde están presentes diferentes tipos de INC [97]. Para ello se analizan isosuperficies

del gradiente reducido de la densidad electrónica

$$s(\mathbf{r}) = \frac{1}{2(3\pi)^{1/3}} \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{\rho(\mathbf{r})^{3/4}}$$

En estas, $\rho(\mathbf{r})$ se multiplica por el signo del segundo valor propio del laplaciano, λ_2 (el segundo valor propio del Hessiano más grande), que brinda información acerca del comportamiento de la densidad de carga en la dirección perpendicular a las trayectorias de enlace. Las regiones donde $\lambda_2 > 0$ se asocian con interacciones repulsivas (efectos estéricos); $\lambda_2 < 0$ con atractivas fuertes (puentes de hidrógeno) y $\lambda_2 \approx 0$ con atractivas débiles (van der Waals). Además, la forma y extensión de las superficies dan un indicio del carácter local de cada tipo de interacción.

5.3.3. Superficies de Hirshfeld

Otra alternativa para estudiar $\rho(\mathbf{r})$ en un cristal consiste en la partición del espacio en densidades moleculares superpuestas [98]. Para llevar a cabo este procedimiento, se utiliza la función de peso

$$w(\mathbf{r}) = \frac{\rho_{mol}(\mathbf{r})}{\rho_{crys}(\mathbf{r})}$$

donde $\rho_{mol}(\mathbf{r})$ y $\rho_{crys}(\mathbf{r})$ se construyen a partir de la suma de densidades atómicas esféricas. Bajo este esquema existen regiones en las cuales las densidades correspondientes a átomos de diferentes moléculas se traslapan. La superficie de Hirshfeld (*SH*) se define como aquella donde $w(\mathbf{r}) = 0.5$. Sobre esta es posible analizar regiones en donde hay mayor número de contactos asociados con algún tipo de INC. Visualmente esta información se obtiene al proyectar algunas funciones sobre la *SH* [99]. Una muy utilizada es la d_{nom} que se expresa como

$$d_{nom} = \frac{d_i - r_i^{vdW}}{r_i^{vdW}} + \frac{d_e - r_e^{vdW}}{r_e^{vdW}}$$

donde d_i y d_e son las distancias de la *SH* a los núcleos más cercanos internos y externos, respectivamente, y r_i^{vdW} y r_e^{vdW} son los correspondientes radios de van der Waals. Adicionalmente, se pueden realizar gráficos de d_i v.s. d_e que funcionan como histogramas en 2D que simplifican la visualización

y ponderación de los diversos tipos de contactos atómicos [100] y se les conoce como “gráfico de huella digital”, ya que son únicos para un sistema en un ambiente específico.

5.3.4. Método PIXEL

También es posible tratar las INC es a través de la teoría de perturbaciones de Rayleigh-Schrödinger para largo alcance[15] que, dada la naturaleza débil de las interacciones intermoleculares, resulta apropiada en situaciones en las que se puede despreciar el traslape de la función de onda de los sistemas interactuantes. Bajo este esquema, la energía de un par de moléculas A y B a segundo orden obtiene como

$$E_{tot} = E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} \quad (5.15)$$

donde $E^{(0)}$, la contribución de la energía a orden 0, corresponde a la suma de la energía de las moléculas individuales en su estado basal, E_0^A y E_0^B , respectivamente. La corrección a primer orden se calcula como

$$E^{(1)} = \langle 00 | H' | 00 \rangle \quad (5.16)$$

donde $|00\rangle$ corresponde al producto de las funciones de onda de las moléculas A y B en su estado basal y el Hamiltoniano de interacción se define como

$$H' = \sum_{a \in A} \sum_{b \in B} \frac{e_a e_b}{4\pi\epsilon_0 r_{ab}} \quad (5.17)$$

donde e_a y e_b son las cargas de las partículas a y b pertenecientes a las moléculas A y B , respectivamente, y r_{ab} la distancia que las separa. Al sustituir (5.17) en (5.16) se obtiene la interacción electrostática entre las densidades de carga no perturbadas de A y B que tiene componentes atractivos (núcleo-electrón) y repulsivos (electrón-electrón y núcleo-núcleo). La corrección a segundo por lo general se descompone en 3 sumas

$$E^{(2)} = E_{ind}^A + E_{ind}^B + E_{disp} \quad (5.18)$$

donde

$$E_{ind}^A = \sum \frac{\langle 00 | H' | m0 \rangle \langle m0 | H' | 00 \rangle}{E_m^A - E_0^A} \quad (5.19)$$

$$E_{ind}^B = \sum \frac{\langle 00 | H' | 0n \rangle \langle 0n | H' | 00 \rangle}{E_n^B - E_0^B} \quad (5.20)$$

$$E_{disp} = \sum \frac{\langle 00 | H' | mn \rangle \langle mn | H' | 00 \rangle}{E_m^A + E_n^B - E_0^A - E_0^B} \quad (5.21)$$

y m y n representan estados de A y B , respectivamente, diferentes al basal. La energía de inducción de A , E_{ind}^A , siempre es atractiva y aparece debido a la distorción de la densidad electrónica de A ocasionada por la presencia de B . La misma interpretación se emplea para E_{ind}^B . La energía de dispersión, E_{disp} , también es atractiva y surge debido a fluctuaciones de las distribuciones de carga en las moléculas causadas por el movimiento electrónico. Cuando A y B interactúan el movimiento de sus electrones se correlaciona.

A distancias cortas la repulsión de intercambio, aquella que surge como consecuencia del principio de exclusión de Pauli, cobra relevancia y debe ser incluida en los cálculos de las energías intermoleculares para brindar una descripción correcta de las mismas. Este procedimiento requiere de la antisimetrización de la función de onda, que es una condición difícil de satisfacer y no existe una forma única y eficiente de lograrlo [15]. Existen métodos que evalúan (5.16), (5.19), (5.20) y (5.21) y añaden las correcciones de intercambio a través de cálculos *ab initio* [28] o DFT [101], sin embargo son costosas computacionalmente hablando. La aproximación de las *sumas semi-clásicas de densidades* [102], también denominado método PIXEL [103, 104], consiste en un tratamiento semiempírico para determinar la energía de interacción (E_{int}) entre las densidades de carga de dos (o más) moléculas a través de expresiones sencillas para describir los efectos electrostáticos, de inducción, de dispersión y de repulsión de intercambio. A continuación se dará una breve descripción de los fundamentos de PIXEL.

La base del método es la partición de $\rho(\mathbf{r})$ de una molécula en i unidades denominadas *pixeles*, cuya densidad ρ_i se considera constante. Las densidades electrónicas se obtienen de cálculos *ab initio*. Para obtener una estimación aceptable de E_{int} de moléculas orgánicas como el benceno se emplea una cantidad de 30 – 70 pixeles/ Å^{-3} . A cada pixel se le asigna una carga q_i que se determina

través de $q_i = \rho_i V_i$, donde V_i es un volumen elemental. Estas cargas se utilizan para calcular la energía electrostática entre dos moléculas A y B por medio de la expresión

$$E_{elec} = \sum_i E_i + \sum_m E_m \quad (5.22)$$

donde $E_i = q_i \Phi_i$ y Φ_i es el potencial electrostático generado por la molécula A en el pixel i de la densidad de carga de B; $E_m = Z_m \Phi_m$, Z_m es la carga del núcleo m de B y Φ_m el potencial electrostático generado por A en él. La inducción se describe mediante el primer término de una expansión multipolar (aplicando también la teoría de perturbaciones de Rayleigh-Schrödinger [15]) de la energía de polarización de una molécula en un campo eléctrico no uniforme. Dado que se utiliza el término polarización para describir la distorsión de la densidad de carga molecular causada por la presencia del campo eléctrico, en PIXEL se emplea el nombre energía de polarización, E_{pol} , en lugar de inducción. Esta se obtiene de

$$E_{pol} = \sum_i -\frac{1}{2} \mu_i \epsilon_i = \sum_i -\frac{1}{2} \alpha_i \epsilon_i^2 \quad (5.23)$$

donde ϵ_i es el campo eléctrico ejercido por la molécula A en el pixel i de B, α_i la polarizabilidad en el pixel i (escogida de forma empírica dependiendo del átomo al que pertenece cada pixel) y μ_i el dipolo inducido en el pixel i por el campo. La energía de dispersión, E_{disp} , se calcula a partir de la suma de términos de interacción pixel-pixel tipo London, C/R_{ij}^6 , donde C es una constante que depende de los potenciales de ionización atómicos (seleccionados también de forma empírica) y las polarizabilidades de los pixeles i y j pertenecientes a distintas moléculas. Debido a que en PIXEL no se utiliza explícitamente la función de onda, no es posible realizar correcciones de intercambio a E_{elec} , E_{pol} y E_{disp} y se propone que la energía de repulsión es proporcional al traslape entre las densidades electrónicas de A y B

$$E_{rep,AB} = K S_{AB} \quad (5.24)$$

donde K es una constante empírica y S_{AB} es el traslape que se calcula como $S_{AB} = \sum \sum \rho_i(A) \rho_j(B)$.

Finalmente, la energía de interacción se calcula como la suma de las contribuciones anteriores

$$E_{int} = E_{elec} + E_{disp} + E_{pol} + E_{rep} \quad (5.25)$$

En todos los casos se utilizan funciones de amortiguamiento que también involucran valores empíricos y que evitan comportamientos anómalos para pixeles separados por distancias cortas. En esta formulación, todos los parámetros se ajustaron para reproducir calores de sublimación de cristales orgánicos y energías de interacción entre dímeros calculados con métodos *ab initio*. El carácter semiempírico de este esquema le confiere la ventaja de ser rápido y preciso.

Capítulo 6

Metodología

6.1. Sistemas modelo

En un inicio se intentó obtener cristales de varios complejos de hexafluorobenceno con algunos arenos: naftaleno, fenantreno, antraceno, coroneno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno y fluoreno. No obstante, como ya fue mencionado en los antecedentes, los cristales con moléculas perfluoradas tienden a provocar desorden dinámico debido a un alto movimiento térmico, lo que complicó la formación de cristales de buena calidad. Al final se escogieron los siguientes cuatro aductos: hexafluorobenceno-pireno (**1**), hexafluorobenceno-trifenileno (**2**), hexaclorobenceno-pireno (**3**) y hexaclorobenceno-trifenileno (**4**).

6.2. Parte Experimental

6.2.1. Cristalización

- *Hexafluorobenceno-pireno* (**1**): Disolución de 0.0606 g (0.3 mmol) de pireno 99 % en 3 mL de hexafluorobenceno 99.9 % bajo calentamiento y agitación moderada durante 20 minutos en una parrilla de agitación magnética y calentamiento. Tras evaporación lenta del disolvente aparecieron cristales en forma de aguja inestables fuera de la solución madre.

- *Hexafluorobenceno-trifenileno (2)*: Disolución de 0.0091 g (0.04 mmol) de trifenileno 98 % en 2 mL de hexafluorobenceno 99 % bajo calentamiento y agitación moderada en una parrilla de agitación magnética y calentamiento. Tras evaporación lenta del disolvente aparecieron cristales en forma de aguja más gruesos que los de **1**, también inestables fuera de la solución madre.
- *Hexaclorobenceno-pireno (3)*: 0.0101 g (0.05 mmol) de pireno 99 % y 0.0142 g (0.05 mmol) de hexaclorobenceno 99.9 % se disolvieron separadamente en 2 mL de éter dietílico y se sonicaron durante 10 min. Tras disolverse completamente, se mezclaron las dos soluciones. Después de la evaporación lenta del disolvente aparecieron cristales delgados en forma de aguja. Estos son estables a temperatura ambiente pero se fracturan al momento de enfriarse por debajo de 240 K, probablemente debido a una transición de fase.
- *Hexaclorobenceno-trifenileno (4)*: Mismo procedimiento utilizado para la formación de **3**, pesando 0.0114 g (0.05 mmol) de trifenileno 98 % y 0.0142 g (0.05 mmol) de hexaclorobenceno 99.9 %. Se obtuvieron cristales estables a temperatura ambiente y sin transición de fase hasta 100 K.

6.2.2. Determinación estructural por difracción de rayos X

A menos que se especifique lo contrario, el procedimiento para la recolección y tratamiento de los datos experimentales fue el mismo para **1**, **2**, **3** y **4**. Para mayor información de la calidad de los resultados consultar las tablas del Apéndice B.

- ◇ **Colección de datos**: Los experimentos de difracción de rayos X de monocristal se llevaron a cabo en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación de la Facultad de Química en la UNAM. El equipo utilizado es un difractómetro Oxford Gemini con goniómetro κ de 4 círculos, dispositivo de baja temperatura Oxford Instruments Cryojet, monocromador de grafito y detector Atlas CCD. En todos los experimentos se utilizó la fuente de molibdeno a temperaturas entre 100 y 120 K, excepto en la medición de **3** por los motivos mencionados previamente.

- ◇ **Integración de los datos:** Se empleó el software CrysAlisPro (Versión 1.171.35.19) [105] para la integración de datos y la determinación de los parámetros de celda.
- ◇ **Corrección por absorción:** Se realizaron dos correcciones: la empírica para difractores débiles y la del cristal esférico al final de la reducción de datos, ambas con SADABS-2014/3 [106].
- ◇ **Resolución de la estructura:** Mediante WinGX (Versión 1.80.05) [107] se resolvieron las estructuras con Superflip (Versión 03/16/09) [108].
- ◇ **Refinamiento esférico:** Se usó el programa SHELXL-2014/7 [109] con la ayuda del interfaz gráfico shelXle (Versión 1.0.676) [110]. En todos los casos se agregaron los átomos de hidrógeno mediante la instrucción HFIX después de realizar el refinamiento anisotrópico de los átomos de carbono y de los halógenos. Adicionalmente, para los compuestos **2** y **3** se utilizaron los comandos FLAT, SIMU, RIGU y SAME, implementados en SHELXL, para tratar el desorden de las moléculas enteras.
- ◇ **Refinamiento multipolar:** Únicamente para el aducto **1** se obtuvieron reflexiones de alta resolución con calidad suficiente para determinar la densidad electrónica mediante el refinamiento multipolar con el programa XD2006 [111]. Se refinaron consecutivamente el factor de escalamiento, los parámetros térmicos (isotrópico para hidrógenos y anisotrópicos para los demás), el parámetro κ (el de los hidrógenos se fijó a 1.20), los multipolos hasta 4o orden (1er orden para hidrógenos) restringiéndolos a la simetría local, parámetro κ' (excepto el de los hidrógenos), posiciones atómicas (la posición de los hidrógenos se fijó al valor sugerido por difracción de neutrones que es 1.083 Å [112]) y finalmente se refinaron todos los parámetros anteriores conjuntamente.

6.3. Parte Teórica

6.3.1. Cálculos de estructura electrónica

Se utilizaron los datos cristalográficos experimentales como punto de partida para realizar optimizaciones de las coordenadas atómicas, manteniendo los parámetros de celda fijos, con WIEN2k [113] a un nivel de teoría DFT/PBESOL con corrección de dispersión DFT-D3 y la función de amortiguamiento de Becke-Johnson. Se seleccionó este funcional por que, aunque fue desarrollado con el objetivo de brindar una descripción correcta de la geometría de sólidos iónicos y metálicos, [114] ha sido empleado con éxito en el estudio de propiedades geométricas y energéticas de sistemas orgánicos [115] e inorgánicos [116] de tamaño medio y grande. En un estudio donde se optimizaron los parámetros de celda de 55 cristales moleculares dominados por interacciones cuadrupolo-cuadrupolo [117] el error cuadrático medio de PBESol y PBE fue de 1.54% Y 5.04%, respectivamente, aún sin corrección de dispersión. Incluso, el desempeño del funcional PBESol-D para reproducir la energía de interacción de algunos arreglos del dímero ácido metanoico-benceno [118] fue superior al de 52 de los 54 funcionales utilizados en un trabajo de validación donde se usaron los resultados de cálculos CCSD(T) como referencia. Por lo tanto, se espera que la optimización de geometría y el análisis energético realizados con este funcional sean confiables. Se utilizó un punto k, radios del muffin (RMT) de 0.56, 1.12, 1.30 y 1.60 bohr para los átomos hidrógeno, carbono, flúor y cloro correspondientemente y RKMax (el producto del RMT más pequeño y K_{max}) de 3.0 y 6.0 para estructuras con y sin átomos de hidrógeno, respectivamente. Estos valores se eligieron con el objetivo de optimizar el costo y la precisión de los cálculos. La energía de cohesión se calculó como

$$E_{coh} = E_{AB} - E_A - E_B \quad (6.1)$$

donde E_{AB} es la energía del aducto en estado sólido; E_A y E_B son las energías de los monómeros. Para obtener las últimas, se optimizó la geometría molecular del compuesto puro en una celda unitaria expandida de forma tal que existiera una distancia mínima de 8 Å entre los átomos de una molécula y los de otra contenida en la celda unitaria aledaña.

Utilizando las coordenadas optimizadas de los cristales, se realizaron cálculos de punto simple de los cuatro aductos con Crystal14 [119] a un nivel de teoría PBESOL/6-21G(d,p). De estos se obtuvieron factores de estructura teóricos que se emplearon para reconstruir la densidad electrónica a través de un refinamiento multipolar. Contrario a lo que sucede en cálculos moleculares, el uso de bases grandes en la teoría del orbital cristalino es innecesario e incluso contraproducente cuando estas no son optimizadas para estudiar un sistema o un grupo de sistemas con características comunes (cristales moleculares, iónicos, metálicos, etc.) en estado sólido. La base seleccionada, que ha sido optimizada para SM, es adecuada para realizar el estudio topológico de $\rho(\mathbf{r})$. De igual forma, se realizaron cálculos PBE/6-311++G(d,p) con Gaussian 09 [120] de hexámeros (tres perhalobencenos y tres arenos) con la geometría fija del sólido optimizado con el fin de comparar $\rho(\mathbf{r})$ del cristal con la de los cúmulos moleculares. Para efectuar el cómputo de las energías de dimerización con PIXEL se usaron las densidades de los monómeros obtenidas con cálculos MP2/6-31G**.

6.3.2. Topología de la densidad electrónica

El refinamiento contra los F_{HKL} teóricos (las desviaciones estándar se igualaron arbitrariamente a uno) para la determinación de $\rho(\mathbf{r})$ se realizó con XD2006 siguiendo un procedimiento parecido al descrito para el experimento de **1**, excepto que se mantuvieron las coordenadas fijas, los parámetros térmicos se igualaron a 0 y se refinaron todos los multipolos salvo los de los átomos de hidrógeno. La determinación de los puntos críticos y las propiedades de $\rho(\mathbf{r})$ en ellos se llevó a cabo con WinXPRO [121] para los sólidos y AIMALL [122] para los cúmulos moleculares. El análisis del índice NCI se hizo con la densidad electrónica de los hexámeros con NCILOT [97, 123]. Para la determinación de las superficies de Hirshfeld y los gráficos de huella digital se utilizó CrystalExplorer [124].

Capítulo 7

Resultados

7.1. Refinamiento estructural

En la Tabla 7.1 se encuentra un resumen cristalográfico con los datos obtenidos del refinamiento estructural de los cuatro complejos (multipolar para **1** y MAI para los demás). En la Figura 7.1 se muestran los mapas de densidad electrónica residual de los cuatro complejos (obtenidos con el MAI), donde se aprecia el comportamiento esperado en **1** y **4** (valores positivos en las regiones interatómicas y negativos en medio de los anillos), mientras que en los otros aductos se observa residuo cerca de los halógenos. Este hecho, así como la deformación de los elipsoides térmicos, se debe seguramente al desorden provocado por rotación de los haloarenos en el plano de los anillos. Aunque estos datos brindan una geometría satisfactoria como un punto de partida para realizar las optimizaciones, únicamente para el aducto **1** se logró coleccionar reflexiones correspondientes a una resolución de 0.5 Å, que es la mínima indispensable para la determinación experimental de $\rho(\mathbf{r})$. Existen varios motivos por los cuales no fue posible obtener datos de alta resolución para los complejos restantes. En algunos casos fue debido a propiedades intrínsecas de los cristales, por ejemplo, las fracturas que sufren los cristales de **3** descritas anteriormente. En el caso de **2**, adicionalmente al desorden presente en la estructura, los valores mayores a 1 calculados para K (la relación de los factores de estructura calculados y observados) sugieren presencia de otro dominio dentro

del cristal. Dado que para el cálculo teórico se necesitó únicamente una geometría de partida, no se realizó ningún tratamiento relacionado con este problema. Por otra parte, también influyeron aspectos relacionados con la calibración del equipo. Por ejemplo, el error máximo en los cosenos directores de las direcciones cristalográficas, que es de 0.012, indica que posiblemente durante la medición de algunos ángulos hubo problemas con la estabilidad de la posición del cristal o problemas con la alineación del equipo. Este error puede llegar a ser considerable para el refinamiento multipolar. Además, el tiempo con el que se contó para utilizar el equipo de difracción de rayos X fue exiguo puesto que los sistemas difractan débilmente.

En la Tabla 7.2 se encuentran los datos del refinamiento multipolar experimental de **1**. Los valores reportados son razonables para un cristal con las características de este aducto (inestable fuera de la solución madre y difractor débil). Todos los pares atómicos conectados superan la prueba de Hirshfeld. Además, en la Figura 7.2 se muestran los mapas de densidad electrónica residual en los planos del hexafluorobenceno y el pireno, donde se observan únicamente residuos distribuidos aleatoriamente de menos de $0.1 \text{ e}\cdot\text{Å}^{-3}$. La evaluación conjunta de estos resultados señala a la consecución de un modelo satisfactorio de $\rho(\mathbf{r})$.

7.2. Análisis geométrico

A continuación se realizará una comparación de las geometrías optimizadas con los cálculos DFT en estado sólido y las obtenidas del refinamiento de los datos experimentales de los complejos **1** y **4** (debido al desorden presente en **2** y **3** no se realizó una comparación para estos aductos). Para el complejo **1** las distancias de enlace C–F y C–C difieren en promedio 0.006 y 0.002 Å respecto al valor experimental. Para **4** estas diferencias son de 0.001 y 0.005 Å para los enlaces C–Cl y C–C. Para ambos complejos se encontró una variación para el enlace C–H de 0.147 Å respecto al refinamiento esférico y 0.014 Å en relación al valor sugerido por experimentos de difracción de neutrones para arenos [112]. A pesar de este resultado, se ha reportado previamente que una desviación del orden de 0.01 Å no tiene un efecto importante en la distribución de carga

Tabla 7.1: Resumen cristalográfico.

Aducto	1	2	3	4
Fórmula	$C_6F_6 \cdot C_{16}H_{10}$	$C_6F_6 \cdot C_{18}H_{12}$	$C_6Cl_6 \cdot C_{16}H_{10}$	$C_6Cl_6 \cdot C_{18}H_{12}$
P.M.	388.30	414.34	487.03	513.07
T/K	100(2)	130(2)	240(2)	100(2)
Sistema cristalográfico	Monoclínico	Monoclínico	Triclínico	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P\bar{1}$	$P2_1/c$
a/Å	6.8764(1)	13.9028(10)	7.367(3)	17.2096(3)
b/Å	13.2307(2)	7.1867(4)	8.555(2)	7.2895(1)
c/Å	9.1980(1)	17.3403(14)	15.803(5)	18.0874(3)
$\alpha/^\circ$	90	90	94.02(2)	90
$\beta/^\circ$	106.215(1)	92.478(6)	102.77(3)	116.651(2)
$\gamma/^\circ$	90	90	89.86(3)	90
Z	2	4	2	4
Volumen de la celda/Å ³	803.54(2)	1730.9(2)	968.8(5)	2027.98(6)
$\lambda/\text{Å}$	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
F(000)	392	840/c	488	1032/c
Tamaño del cristal/mm ³	0.319 · 0.227 · 0.116	0.562 · 0.160 · 0.117	0.435 · 0.185 · 0.121	0.505 · 0.146 · 0.077
θ_{max}	45.294	25.248	25.253	30.438
N_{ref}	6732	3127	3494	6156
Redundancia	11.1	3.0	3494	73.9
R_{int}	0.0299	0.0366	0.0295	0.0516
R_σ	0.0144	0.0471	1.9	0.0078
R_1	0.0352	0.0967	0.0663	0.0255
wR_2	0.1148	0.3199	0.1847	0.0711
GooF	1.074	1.114	1.125	1.150
$\Delta\rho_{max}, \Delta\rho_{min}/e \cdot \text{Å}^{-3}$	0.72, -0.33	0.53, -0.36	0.78, -0.43	0.54, -0.30

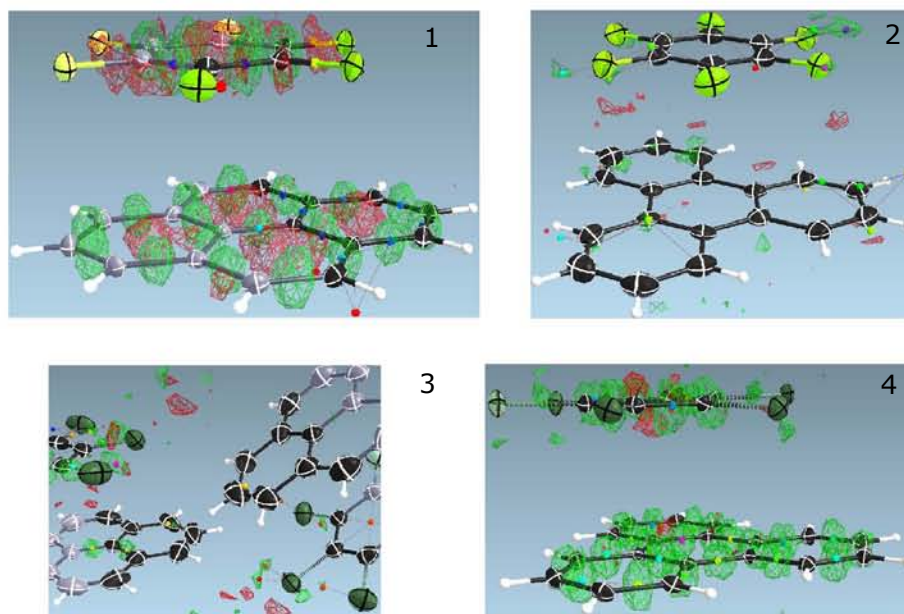


Figura 7.1: Mapas de densidad electrónica residual para el refinamiento esférico de los cuatro complejos. Las regiones verdes y rojas corresponden a valores positivos y negativos, respectivamente. Los puntos Q (valores máximos de la densidad electrónica residual) se representan con puntos de varios colores. Los valores positivos y negativos indican regiones donde el modelo del átomo independiente predice, en relación con los datos experimentales, valores de densidad electrónica menores y mayores, respectivamente.

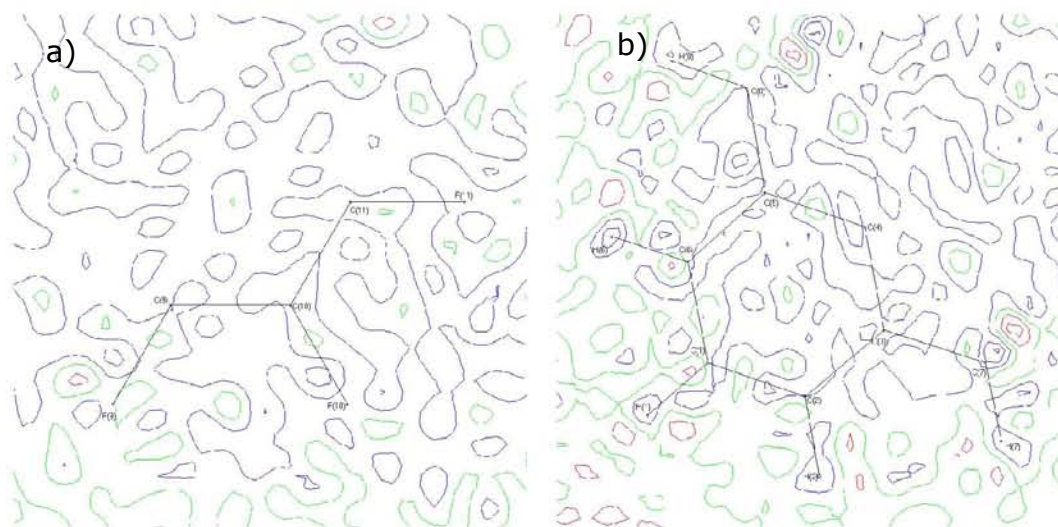


Figura 7.2: Mapas de la densidad electrónica residual del refinamiento multipolar experimental de **1** en a) el plano del hexafluorobenceno y b) el plano del pireno. El intervalo de los contornos es de $\pm 0.05 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$. Las superficies rojas, azules y verdes corresponden a valores positivos, negativos y a cero, respectivamente.

Tabla 7.2: Datos del refinamiento multipolar del **1**

Redundancia	10.8
Número de datos	6417
Número de parámetros	296
$\sin(\theta)/\lambda$ (\AA^{-1})	1.0
$R_1(F^2)$	0.031
$R_w(F^2)$	0.023
GooF	1.69
Máximo cambio	0.017
$\Delta\rho_{max}/e\cdot\text{\AA}^{-3}$	0.125
$\Delta\rho_{min}/e\cdot\text{\AA}^{-3}$	-0.168

de oligoacenos [125]. Debido a que el enfoque del trabajo es primordialmente teórico, el resto del análisis geométrico se realizará sobre las coordenadas atómicas optimizadas con LAPW. Tal como se planteó en la hipótesis, los complejos **3** y **4** conservaron la configuración paralela desplazada encontrada en los complejos de hexafluorobenceno-areno, formando capas en las que se apilan de manera alternada el hexaclorobenceno y el areno. En cada uno de los compuestos **1**, **2** y **4** hay una molécula de perhaloareno y una de areno no equivalentes¹ por celda unitaria que forman ángulos interplanares de 2.30°, 1.78° y 1.14° correspondientemente en la conformación apilada. Las respectivas distancias interplanares medias son 3.36, 3.29 y 3.40 Å. En **3** hay dos moléculas de pireno y de hexaclorobenceno cristalográficamente no equivalentes cuyos ángulos y distancias interplanares medias son más largos que en los otros aductos: 7.32° y 8.25°; 3.60 y 3.55 Å respectivamente. Otro efecto notable de las interacciones perhaloareno-areno observado en los cuatro complejos es la desviación de la planaridad de los anillos aromáticos. Los valores máximos de los ángulos diedros fueron 1.15°, 3.09°, 3.69° y 2.13° dentro de los fragmentos de los arenos, y 1.08°, 1.17°, 2.50° y 3.08° dentro de los fragmentos de los perhaloarenos en **1-4** respectivamente.

La sustitución de flúor por cloro en **1** y **3** trae como consecuencia un cambio en el grupo espacial y además en el empaquetamiento debido a que el primero forma un motivo laminar, mientras que en el segundo se observa un giro de 26.05° de las capas adyacentes. Este efecto, al igual que el incremento

¹Esto quiere decir que no se relacionan con otras moléculas por alguna operación de simetría.

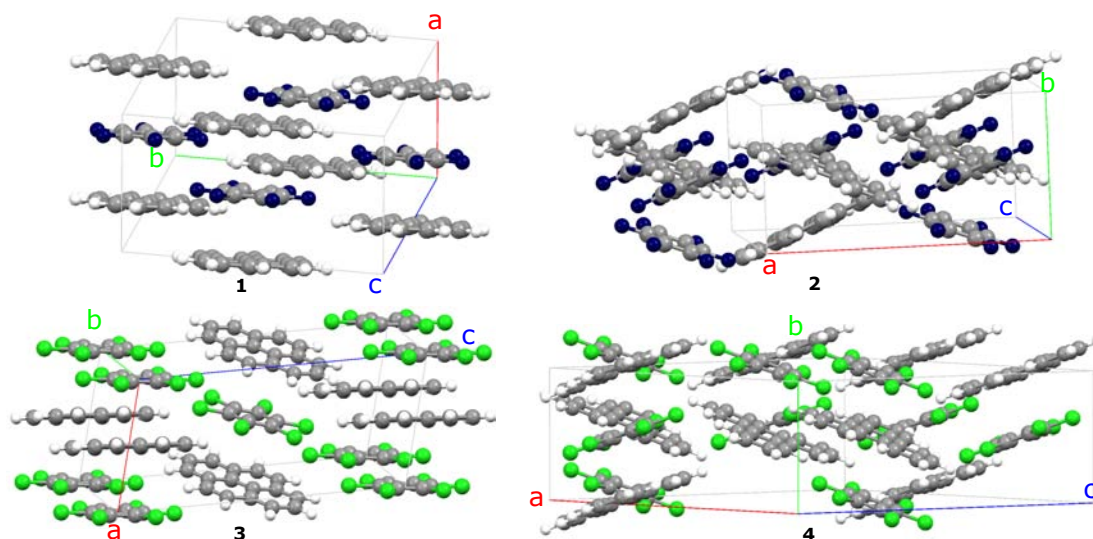


Figura 7.3: Empaquetamiento cristalino de **1-4**. Los ejes a, b y c se muestran en rojo, verde y azul, respectivamente.

más prominente en el ángulo interplanar, se atribuye a la formación de enlaces $\text{Cl} \cdots \text{Cl}$. Este cambio es menos notable al comparar **2** y **4**, ya que los giros son de 46.53° y 41.67° , respectivamente. Esta rotación permite a las moléculas de hexaclorobenceno formar arreglos comparables con los sintones- Hal_3 encontrados en otros compuestos clorados [65, 70]. En la Figura 7.4 se comparan tres arreglos triméricos tomados de los cristales C_6Cl_6 [69], de **3** y de **4** (para facilitar la visualización se omitieron las moléculas de areno). Se utiliza como referencia la geometría del hexaclorobenceno puro en estado sólido ya que en este se minimiza la influencia de otras interacciones. Las distancias entre los tres átomos de cloro del trímero de **3** son más próximas a las de la referencia que las del aducto **4**. No obstante, la rotación de las capas en el compuesto puro es de 47.37° . Aunque este ángulo es muy parecido al reportado en **4**, las distancias en el trímero del último se incrementan debido a la presencia del trifenileno. Como se mencionó en la introducción, el ángulo ideal para que se maximice la contribución electrostática en los contactos $\text{Cl} \cdots \text{Cl}$ es de 90° . En la Tabla 7.3 se muestran las distancias y ángulos² θ_1 y θ_2 de los complejos **1-4**. Partiendo de estos datos no es posible clasificar los contactos $\text{X} \cdots \text{X}$ como tipo I o II, tal como sucede con el cristal de hexaclorobenceno. Esto

²El criterio geométrico para definir si dos átomos de flúor o de cloro están interaccionando es muy ambiguo. Los valores reportados en la Tabla 7.3 corresponden a aquellos casos en los que existe un punto crítico de enlace entre cada par de halógenos (ver la sección de Análisis de la densidad electrónica).

sugiere que la estabilidad de los enlaces halógeno-halógeno de los aductos estudiados no se puede explicar únicamente por empaquetamiento cristalino (como en los de tipo I) o por interacciones electrostáticas favorables (como en los del tipo II). El análisis topológico de la densidad electrónica y de las energías de interacción aporta información complementaria sobre las características de estos contactos.

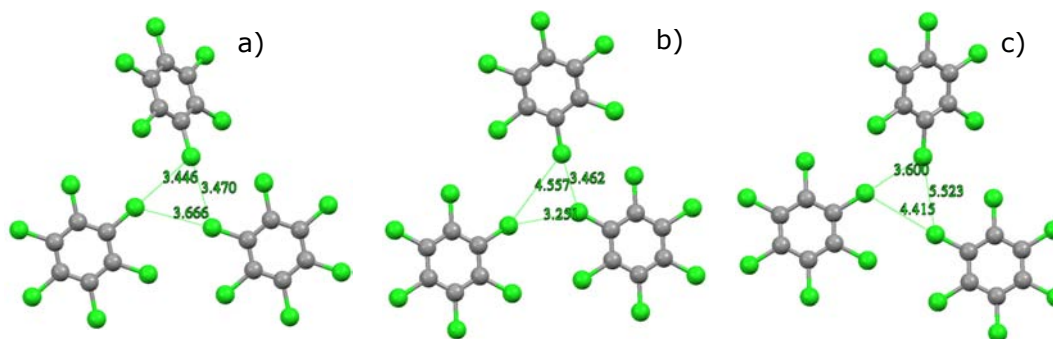


Figura 7.4: Arreglos triméricos (Hal_3) en los cristales de a) C_6Cl_6 [69], b) **3** y c) **4**. Para facilitar la visualización se omitieron las moléculas de areno. Las distancias interatómicas en Å se muestran en color verde .

La optimización de geometría de los cúmulos moleculares (**CM**) y de los dímeros utilizados para los cálculos PIXEL (Figura 7.16 del análisis energético) llevan a configuraciones distintas a las del cristal. Por ejemplo, todos los dímeros perhaloareno-areno y los dímeros de hexaclorobenceno adoptan la conformación paralela desplazada independientemente de cual sea la geometría inicial. Este resultado brinda información acerca de los efectos de bulto en el arreglo periódico de las moléculas: el empaquetamiento cristalino de estos complejos no se puede explicar en términos de interacciones de pares o de pequeños agregados.

7.3. Análisis de la densidad electrónica teórica

En la Figura 7.5 se muestran gráficos moleculares (*GM*) de hexámeros obtenidos a partir de las trayectorias del gradiente de $\rho(\mathbf{r})$ de los cuatro complejos en el estado sólido. Por simplicidad se presentan únicamente los puntos críticos de enlace (PCE). También se denotan los caminos de enlace y los PCE encontrados para los **CM**. En ambos *GM* los PCE asociados a interacciones

Tabla 7.3: Distancias interatómicas (Å), θ_1 y θ_2 para los contactos $X \cdots X$ en los cuatro complejos.

Complejo	Distancia	θ_1	θ_2
1	3.436	132.3	141.0
2	3.259	115.6	136.8
	3.576	105.5	133.5
	3.472	108.4	108.4
	3.577	106.3	106.3
	4.234	122.1	133.1
3	4.028	132.8	152.1
	3.251	139.5	153.2
	3.462	132.4	152.3
	3.275	135.0	157.5
	4.291	115.9	115.9
4	3.749	117.7	117.7
	4.136	107.1	142.9
	3.600	124.3	150.1
	4.415	112.3	140.7

intermoleculares se clasifican en seis grupos: $\pi \cdots \pi$, $\pi \cdots X$, $\pi \cdots H$, $X \cdots H$, $H \cdots H$ y $X \cdots X$, donde $X = F$ o Cl . De la comparación de los GM de los cristales y de los cúmulos se infiere la naturaleza molecular de estos sólidos, ya que la conectividad es esencialmente la misma. Algunos PCE $X \cdots \pi$ aparecen únicamente en el borde de los **CM**. Esta discrepancia se atribuye a efectos de bulto ya que en los cristales cada halógeno forma al menos cuatro trayectorias de enlaces con otros átomos que no están presentes en los **CM**. Otros PCE $\pi \cdots H$ de los cúmulos se encuentran cerca de catástrofes estructurales que bajo una pequeña variación geométrica llevarían a los PCE $H \cdots H$ del cristal. A partir del gráfico de la densidad de carga evaluada en los PCE de las estructuras cristalinas (ρ_E) como función de la misma en los PCE de los cúmulos (ρ_E^*) se puede cuantificar la similitud de esta propiedad entre ambos sistemas (Figura 7.6). Los valores de la pendiente y la ordenada al origen son cercanos a los valores ideales de 1 y 0 correspondientemente, comprobando así el carácter molecular de los cristales. Las desviaciones más notorias se dan para los contactos $X \cdots H$, que pueden ser artefactos de las constricciones sobre los valores de κ y de los multipolos de los hidrógenos.

El uso de los descriptores puntualizados en el marco teórico (Tabla 7.4) permitió catalogar a los 6

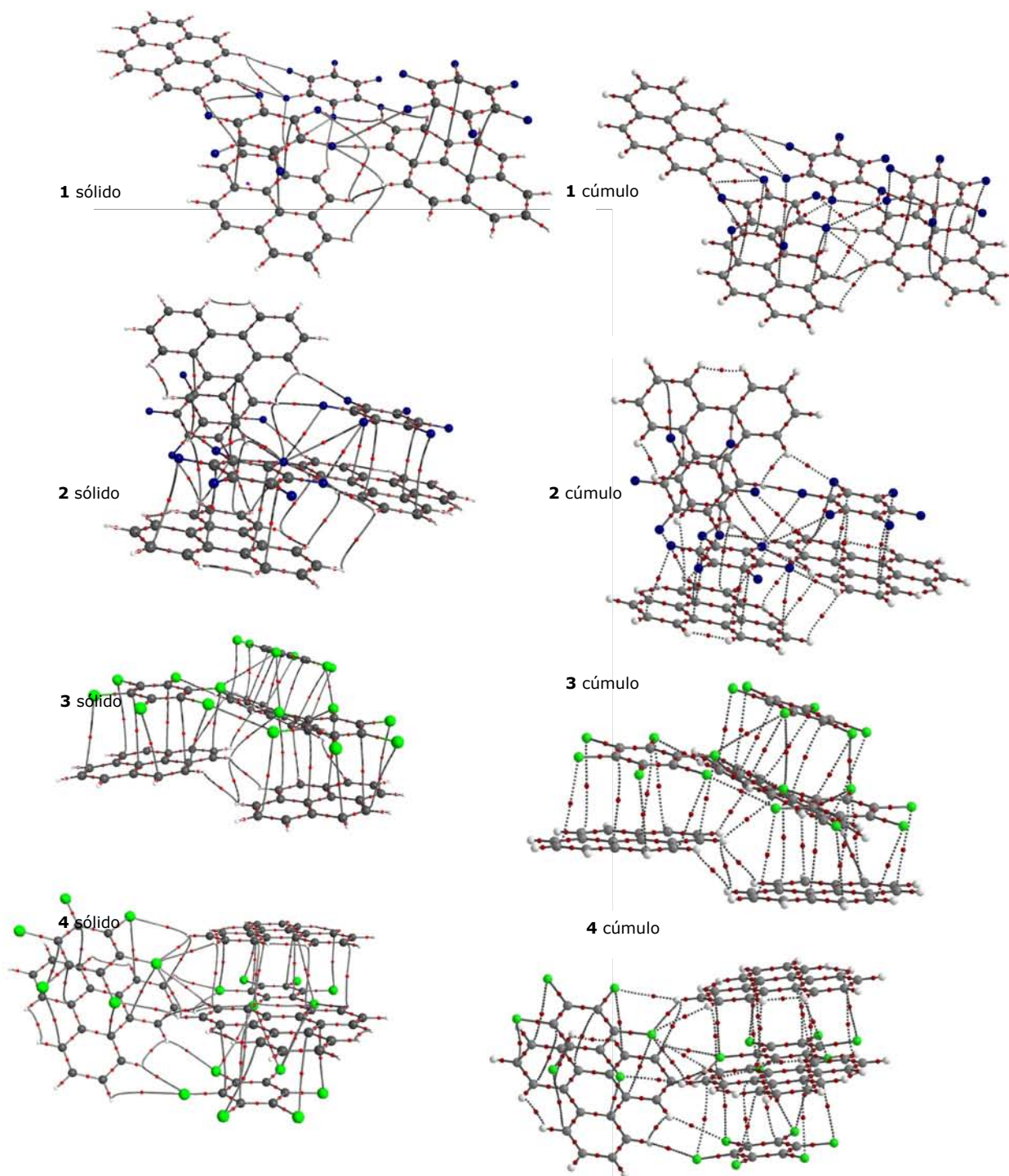


Figura 7.5: Gráficos moleculares de hexámeros de los cuatro complejos obtenidos con la densidad electrónica de los sólidos y los cúmulos moleculares empleando las mismas coordenadas. Los PCE se denotan en rojo y las trayectorias de enlace en gris.

tipos de interacciones como débiles de capa cerrada de acuerdo a la pauta establecida en la Figura 5.1. El índice NCI (Figura 7.7) da soporte a esta categorización ya que la forma extendida de las superficies con valores de $\lambda_2 \approx 0$ (representadas en color verde) se asocian bajo este esquema con fuerzas de van der Waals. A lo largo del restante análisis de la densidad electrónica se hará énfasis sobre ρ_E que se utilizó como criterio de la fuerza de interacción ejercida entre cada par de átomos conectados por una trayectoria de enlace. En la Figura 7.8 se encuentran gráficos de ρ_E como función de la distancia internuclear (sin tomar en cuenta las uniones covalentes) para cada una de las seis categorías de INC. A continuación se analizarán los diferentes tipos de contactos.

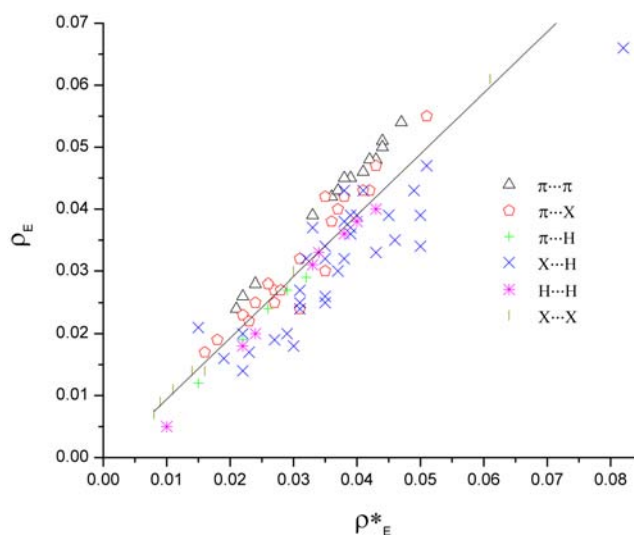


Figura 7.6: Densidad electrónica en los puntos críticos de enlace intermoleculares en los sólidos, ρ_E , vs los cúmulos moleculares, ρ_E^* ($e \cdot \text{\AA}^{-3}$). La línea sólida corresponde a la ecuación lineal con pendiente= 0.9865 ± 0.03043 y ordenada= $4.4627 \times 10^{-4} \pm 0.00119$ y $R^2 = 0.9178$.

7.3.1. Interacciones π

A pesar de ser un término ampliamente recurrido en la literatura, como se mencionó en la introducción, no hay una definición precisa sobre qué son las interacciones $\pi \cdots \pi$. Por ende, puede llegar a ser un concepto ambiguo que puede ocasionar confusión cuando se utiliza en distintos contextos [19]. Bajo el marco de la teoría cuántica de átomos en moléculas se utilizan las trayectorias de en-

Tabla 7.4: Valores promedio de algunos descriptores evaluados en los PCE de la densidad electrónica de los cristales: $\nabla^2\rho_{PCE}$ ($e\cdot\text{\AA}^{-5}$), densidad de energía electrónica H_{PCE} (a.u.), densidad de energía potencial V_{PCE} (a.u.), su relación con la densidad de energía cinética definida positiva, $|V_{PCE}/G_{PCE}|$ y el número de PCEs correspondiente a cada tipo de interacción en los cuatro complejos.

Contacto	$\nabla^2\rho_{PCE}$	H_{PCE}	V_{PCE}	$ V_{PCE}/G_{PCE} $	PCEs
1					
$\pi \cdots \pi$	0.447	0.0009	-0.0029	0.77	3
$X \cdots H$	0.456	0.0013	-0.0021	0.60	9
$H \cdots H$	0.418	0.0011	-0.0022	0.67	4
$X \cdots X$	0.170	0.0006	-0.0006	0.54	1
2					
$\pi \cdots \pi$	0.390	0.0008	-0.0032	0.80	6
$\pi \cdots X$	0.390	0.0010	-0.0021	0.68	2
$\pi \cdots H$	0.317	0.0009	-0.0015	0.64	7
$X \cdots H$	0.472	0.0014	-0.0021	0.57	17
$H \cdots H$	0.420	0.0011	-0.0022	0.67	3
$X \cdots X$	0.180	0.0006	-0.0008	0.59	4
3					
$\pi \cdots \pi$	0.313	0.0007	-0.0019	0.73	6
$\pi \cdots X$	0.371	0.0009	-0.0021	0.69	11
$X \cdots H$	0.455	0.0012	-0.0024	0.64	12
$H \cdots H$	0.434	0.0011	-0.0024	0.66	7
$X \cdots X$	0.548	0.0011	-0.0036	0.72	5
4					
$\pi \cdots \pi$	0.407	0.0008	-0.0026	0.77	7
$\pi \cdots X$	0.360	0.0009	-0.0019	0.64	9
$\pi \cdots H$	0.340	0.0009	-0.0017	0.65	4
$X \cdots H$	0.495	0.0013	-0.0026	0.67	19
$X \cdots X$	0.256	0.0007	-0.0013	0.65	5

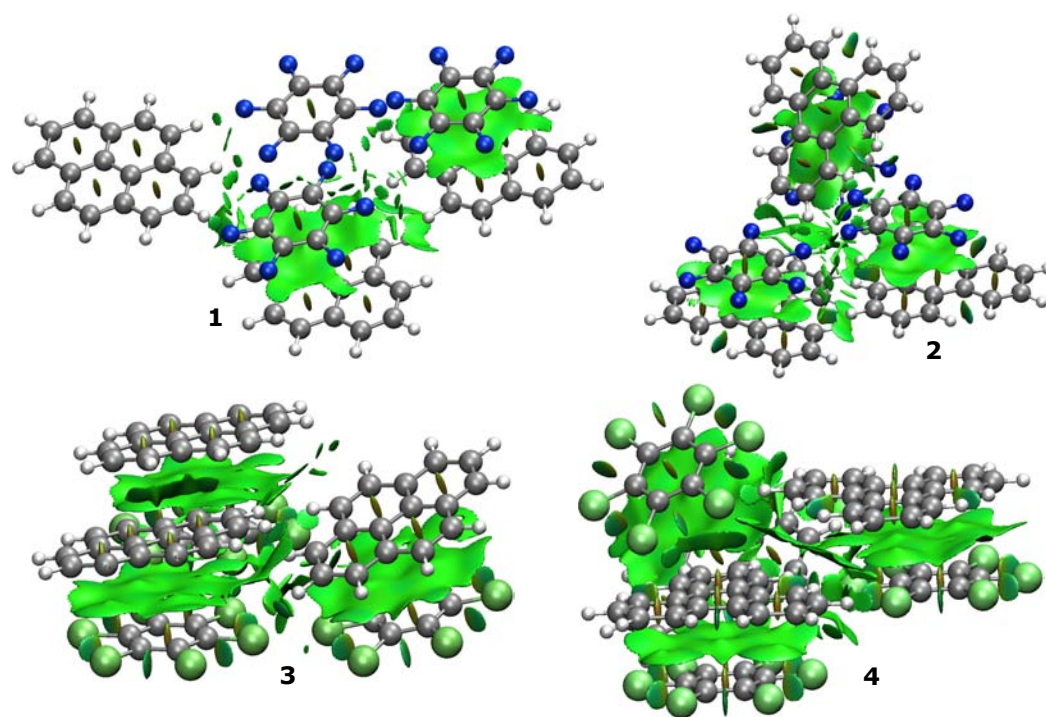


Figura 7.7: Isosuperficies de NCI de los cuatro complejos dibujadas a 0.5 u.a.

lace entre dos átomos de carbono de dos anillos aromáticos diferentes como criterio para establecer la existencia de interacciones $\pi \cdots \pi$ [126, 127]. Una crítica a este modelo es que son los anillos aromáticos enteros los que interaccionan y los puntos críticos describen únicamente contactos locales [128]. Empero, la topología de $\rho(\mathbf{r})$ depende de su distribución sobre el sistema completo. Por ende, el número y tipo de puntos críticos, así como el valor de la densidad y de otros descriptores en ellos, reflejan efectos locales pero también no-locales de forma indirectamente. Además, esta caracterización de las interacciones de stacking ha permitido obtener información de su relevancia en sistemas complejos donde existen varios tipos de contactos [129, 130]. Por las razones expuestas se utilizará el referido criterio para definir las interacciones $\pi \cdots \pi$. De igual manera se emplearán los términos $\pi \cdots X$ y $\pi \cdots H$ para referirse a la interacción de un halógeno o un hidrógeno con algún carbono del anillo aromático, debido a que no es posible asignar una posición a la nube π de electrones. Una ventaja adicional de emplear la topología de $\rho(\mathbf{r})$ para identificar los contactos π es que elude las ambigüedades que surgen al emplear criterios geométricos [131].

En la Figura 7.8(a) se observa que la interacción $\pi \cdots \pi$ es más fuerte en los complejos fluorados que en los clorados debido a que la distancia interplanar es menor en los primeros. Únicamente se encontró un PCE asociado con anillos no paralelos en el aducto **2**. En cambio, de acuerdo a la Figura 7.8(b) se observa el efecto contrario para las $\pi \cdots X$. No solo aumenta la cantidad de PCEs, sino también la fuerza asociada a la interacción del Cl con el anillo aromático en comparación a la del F aún para las mismas distancias interatómicas. Los porcentajes de las superficies de Hirshfeld de los halobencenos en **1-4** asociadas a estos dos tipos de contactos oscilan entre 14.3% y 19.0% (Figuras 7.9 y 7.10). Las $\pi \cdots H$ son observadas únicamente en **2** y **4**, lo que advierte que es necesaria la rotación de las capas adyacentes para que estas existan. En acuerdo con este hallazgo, los porcentajes de las superficies de Hirshfeld para los arenos en **1** y **3** relacionados con estos contactos corresponden a menos del 10%, mientras que para **2** y **4** equivalen a 16.7% y 13.4%, respectivamente (Figuras 7.11 y 7.12). Aunque los enlaces $\pi \cdots H$ son comúnmente catalogados como puentes de hidrógenos débiles [132], con base en la Tabla 7.4 y el índice NCI se concluye que estos contactos no entran en esa clasificación. En la Figura 7.8(c) no se observa ninguna diferencia relevante entre el comportamiento en **2** y **4**. Cabe destacar que casi todos los contactos $\pi \cdots H$ de los

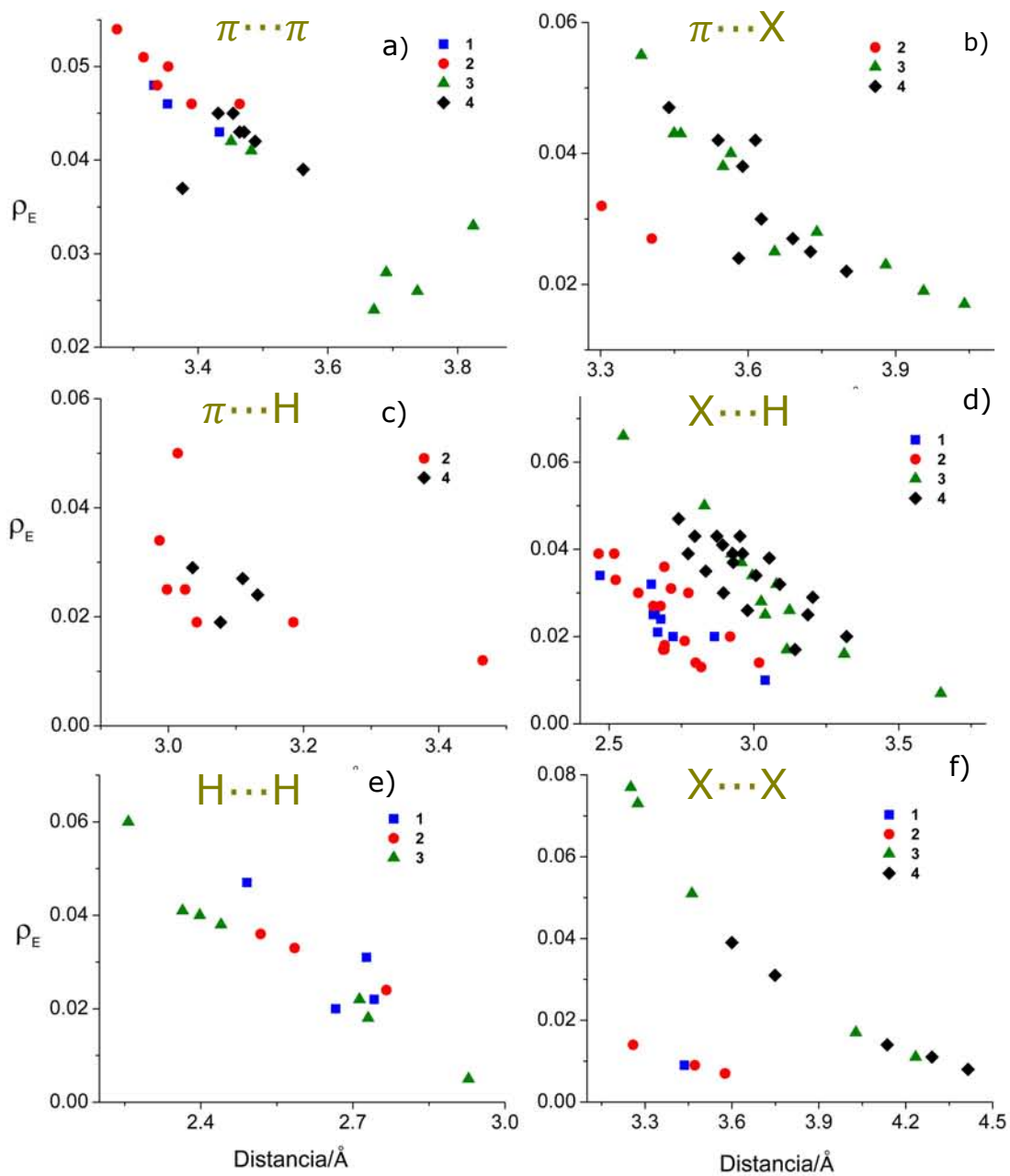


Figura 7.8: Valor de la densidad electrónica en el punto crítico de enlace, ρ_E , como función de la distancia (\AA) interatómica para cada uno de los seis grupos de contactos: a) $\pi \cdots \pi$, b) $\pi \cdots X$, c) $\pi \cdots H$, d) $X \cdots H$, e) $H \cdots H$ y f) $X \cdots X$. Nótese que la escala es distinta en cada gráfico.

cuatro aductos están cerca de catástrofes estructurales de conflicto que bajo ligeras perturbaciones geométricas llevarían a interacciones $\pi \cdots \pi$ de dos moléculas no paralelas.

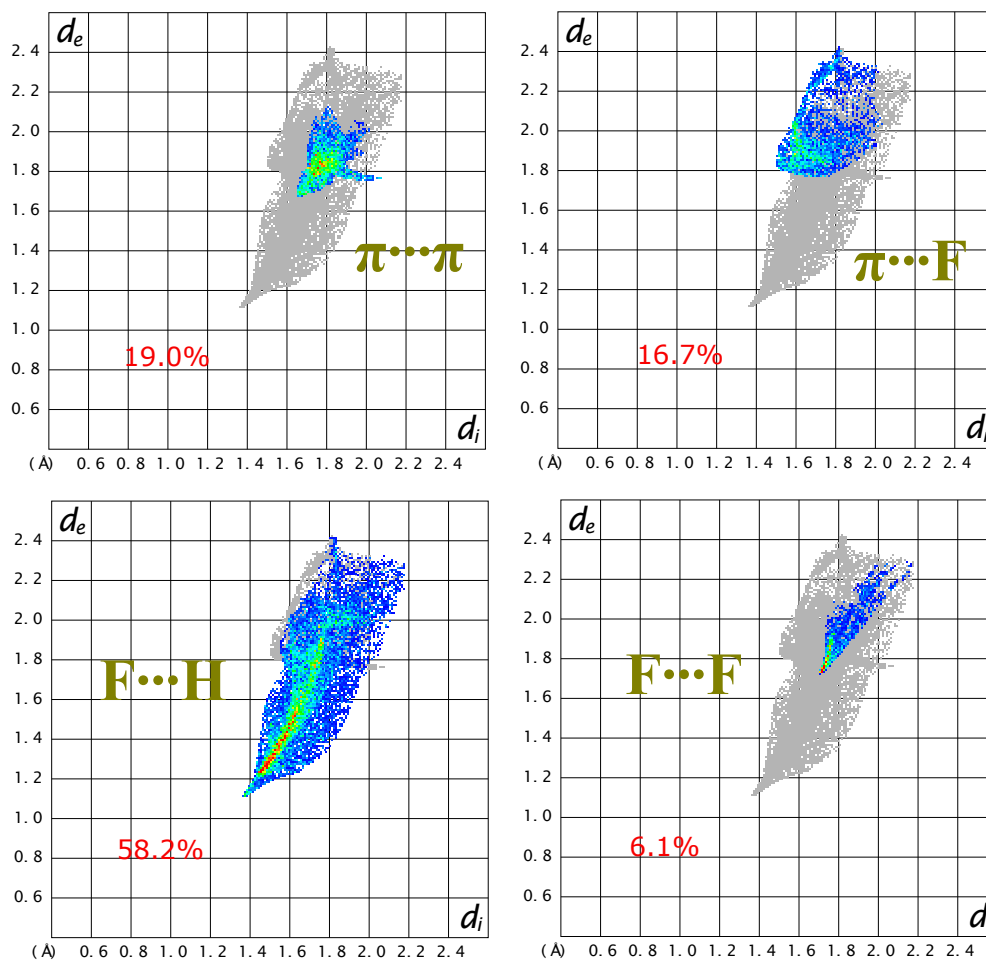


Figura 7.9: Gráficos de huella digital de la superficie de Hirshfeld para el hexafluorobenceno en el complejo **1**. Los colores azul y rojo indican la menor y mayor densidad de contactos, respectivamente. Un comportamiento similar se encontró para la misma molécula en el aducto **2**.

7.3.2. Interacción $X \cdots H$

Este tipo de interacción es el más abundante en todos los complejos. En la Figura 7.8(d) se observa una distribución amplia de valores de ρ_E respecto a las distancias $X \cdots H$ para los cuatro com-

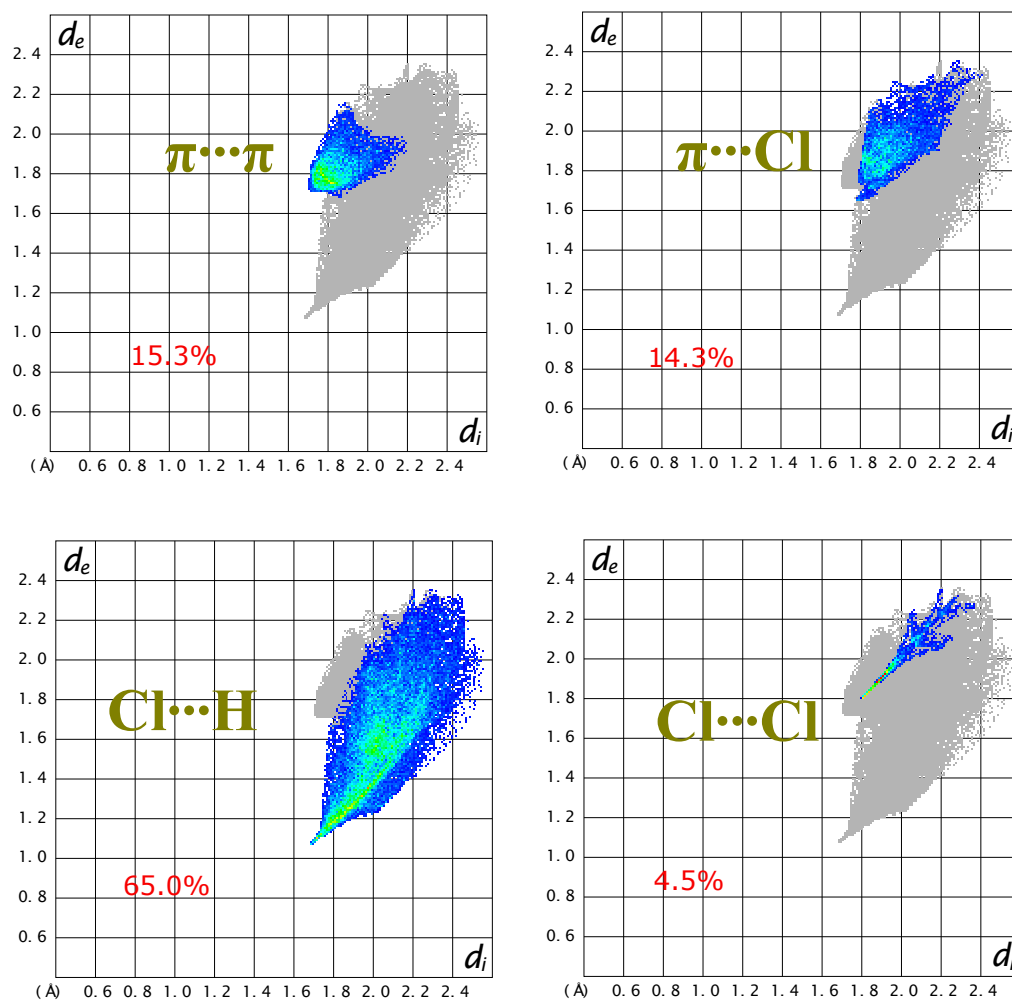


Figura 7.10: Gráficos de huella digital de la superficie de Hirshfeld para el hexaclorobenceno en el complejo **4**. Los colores azul y rojo indican menor y mayor densidad de contactos, respectivamente. Un comportamiento similar se encontró para la misma molécula en el aducto **3**.

plejos. La clasificación de estos contactos tampoco es inequívoca. Aunque este tipo de contactos se encuentra comúnmente en cristales [133] y han sido catalogados como puentes de hidrógeno no convencionales [134, 52], el índice NCI y los valores de la Tabla 7.4 apuntan a que se trata de interacciones débiles. Para los cuatro complejos los contactos asociados a esta interacción corresponden a más del 50% de la superficie de Hirshfeld del halobenceno (Figuras 7.9 y 7.10) y se distribuyen en un intervalo amplio de distancias interatómicas. Popelier y Koch propusieron un criterio basado en algunos de los descriptores utilizados en este trabajo para establecer valores que permitan identificar puentes de hidrógeno [135]. De acuerdo a este esquema los contactos $X \cdots H$ de este trabajo se encuentran en el límite que separa a los dos últimos tipos de interacción. Sin embargo, dado que esa metodología fue propuesta para un nivel de teoría específico en cálculos moleculares, no es claro que sea extensible a sistemas periódicos a nivel cuantitativo. Por lo tanto se mantendrá la categorización de interacciones débiles de capa cerrada. La sustitución del flúor por cloro también incrementa la fuerza de esta interacción ya que a una misma distancia interatómica el valor de ρ_E de los complejos clorados puede ser hasta 4 veces mayor que el de los fluorados. Esta observación es consistente con el hallazgo en un estudio de haces moleculares de cúmulos $CH_2FCl \cdots H_2CO$ en las que están presentes estas dos interacciones y compiten una con la otra [136]. En acuerdo con los resultados del presente trabajo, la interacción $Cl \cdots H$ se ve favorecida sobre la $F \cdots H$.

7.3.3. Interacción $H \cdots H$

Estos contactos, denominados enlaces de hidrógeno-hidrógeno [137], han sido ampliamente documentados y se reconocen ya algunas de sus características [93]. Por ejemplo, a diferencia del enlace dihidrógeno [138], donde uno de los H tiene carga negativa y el otro positiva, en los $H \cdots H$ ambos átomos son positivos. A pesar de que se hayan frecuentemente, existe controversia acerca de su significado químico [139]. Por un lado, están quienes argumentan que su presencia en sólidos moleculares es únicamente un artefacto debido al acercamiento causado por el empaquetamiento cristalino, mismo que a su vez es dictado por otras interacciones [140]. Pero por otro lado, existe evidencia teórica y experimental, tanto en estudios de sólidos y moléculas, que arguyen a favor de un efecto estabilizante de las $H \cdots H$ [93, 141]. Por ejemplo, se determinó que en la celda romboédri-

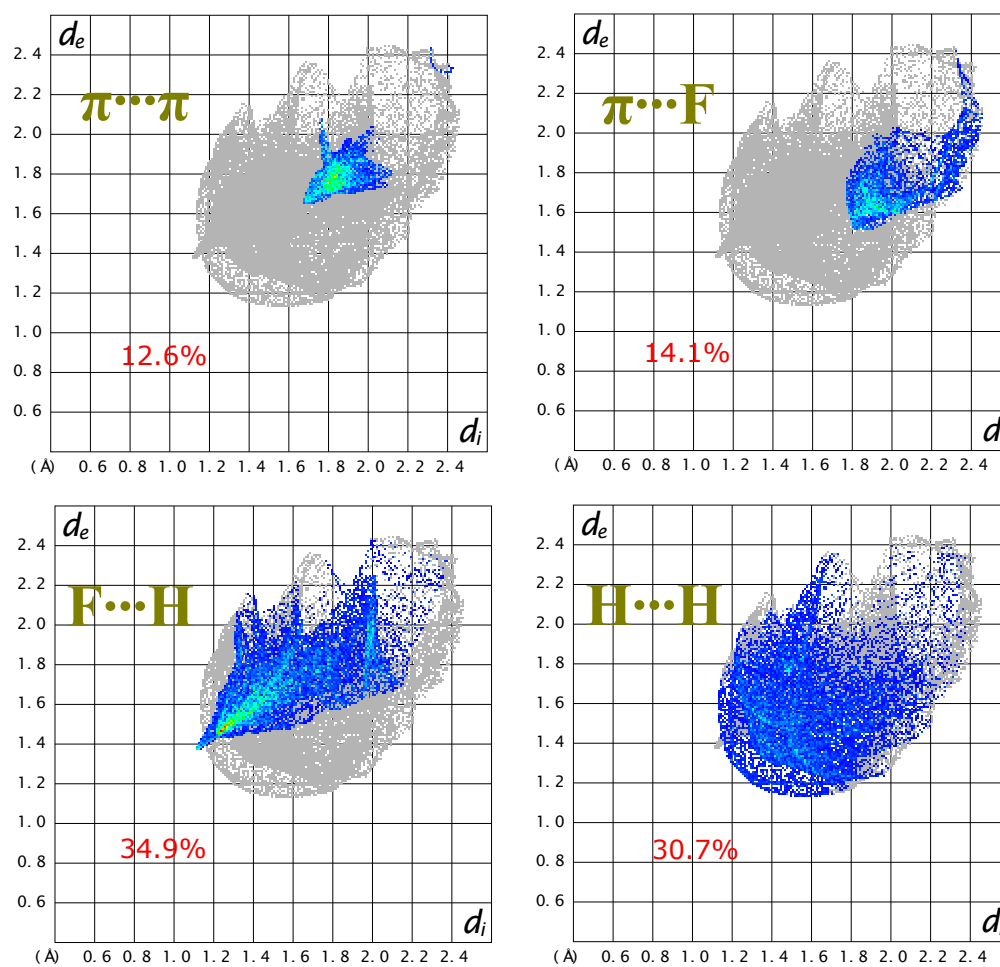


Figura 7.11: Gráficos de huella digital de la superficie de Hirshfeld para el pireno en el complejo **1**. Los colores azul y rojo indican la menor y mayor densidad de contactos, respectivamente. Un comportamiento similar se encontró para la misma molécula en el aducto **3**.

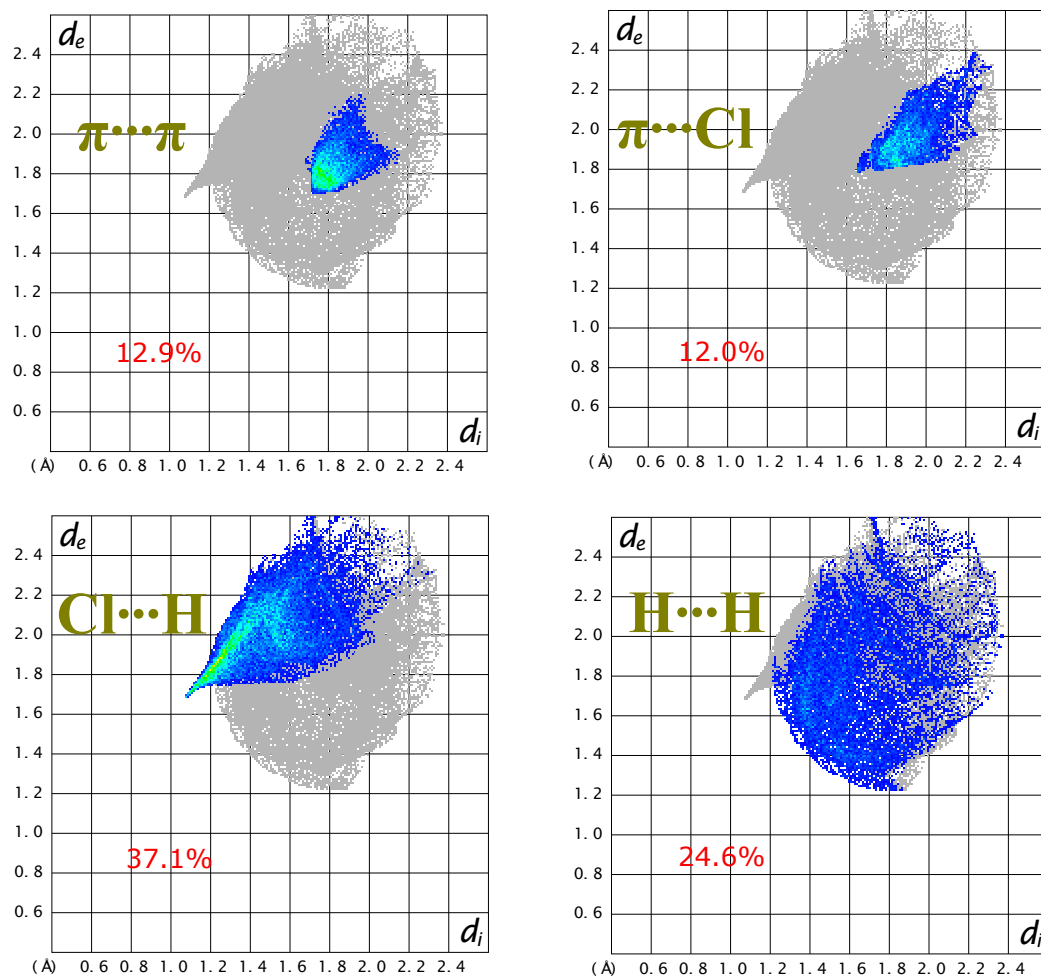


Figura 7.12: Gráficos de huella digital de la superficie de Hirshfeld para el trifenileno en el complejo **4**. Los colores azul y rojo indican menor y mayor densidad de contactos, respectivamente. Un comportamiento similar se encontró para la misma molécula en el aducto **2**.

ca del rubreno, un hidrocarburo aromático policíclico afín a los arenos estudiados en este trabajo, los enlaces de hidrógeno-hidrógeno tienen una interacción favorable cuyo valor alcanza hasta 6.6 kJ/mol [142]. Estos contactos aparecen en los complejos **1**, **2** y **3**. El valor de los descriptores evaluados en el PCE son del mismo orden de magnitud que en los otros tipos de interacción (Tabla 7.4). Los valores más grandes de ρ_E de la Figura 7.8(e) involucran distancias más cortas que la suma de los radios de van der Waals, que es de 2.40 Å. Sin embargo, en las Figuras 7.11 y 7.12 se observa una distribución de estos contactos a distancias alejadas de este valor. Las formas de las superficies de NCI, semejantes a las de los contactos $X \cdots H$, se relacionan con interacciones de carácter localizado. Estos resultados, aunados al hecho que el porcentaje de las superficies de Hirshfeld de los arenos correspondiente a estos contactos dobla al de las $\pi \cdots \pi$ y $\pi \cdots X$, indican que las interacciones $H \cdots H$ realmente poseen un carácter estabilizante.

7.3.4. Interacción $X \cdots X$

El comportamiento más contrastante entre los sistemas fluorados y clorados se encontró para los enlaces halógeno-halógeno, empezando por un aumento en el número de contactos. Además existe otra diferencia notable en el alcance que presentan dichos contactos. Mientras que los $F \cdots F$ aparecen a separaciones menores a 3.6 Å, las $Cl \cdots Cl$ ocurren a distancias tan largas como 4.4 Å, que son mayores a las de cualquier otro tipo de contacto descrito en este trabajo (Figura 7.8 (f)). En ambos casos los puntos críticos aparecen a distancias mayores que la suma de los radios de van der Waals del flúor y del cloro que son 2.9 y 3.5 Å, correspondientemente. Las superficies de mayor área del índice NCI asociadas con los contactos entre cloros corroboran el mayor alcance de estos en comparación a los de flúor. Los valores de ρ_E de los aductos perclorados siguen una atenuación monótona al aumentar la distancia parecida a la que se ha reportado anteriormente en otros sistemas que presentan interacciones $Cl \cdots Cl$ [65]. En los mapas de potencial electrostático de **3** y **4** se observa el agujero σ , al igual que una distribución anisotrópica de $\rho(\mathbf{r})$ alrededor de los cloros como se denota en las densidades de deformación, $|\Delta\rho(\mathbf{r})|$ (Figura 7.13). En cambio, la distribución de la densidad de carga sobre el flúor es menos anisotrópica. Este resultado es esperable debido a que el cloro es más polarizable que el flúor. Por los motivos discutidos en la introducción y en el análisis

geométrico, la interacción $\text{Cl} \cdots \text{Cl}$ es favorecida desde el punto de vista electrostático. Empero, se hace énfasis en el hecho de que esta contribución no es suficiente para explicar las particularidades de los enlaces halógeno-halógeno (por ejemplo, no es claro que tenga una relación con la tendencia de ρ_E observada en la Figura 7.8 (f)). De los gráficos de huella digital de las superficies de Hirshfeld se confirma el largo alcance de los contactos entre átomos de cloro (Figura 7.10). Sin embargo, el utilizar el modelo de átomos esféricos limita este análisis ya que no es posible visualizar con detalle algunos efectos como la distribución anisotrópica de $\rho(\mathbf{r})$.

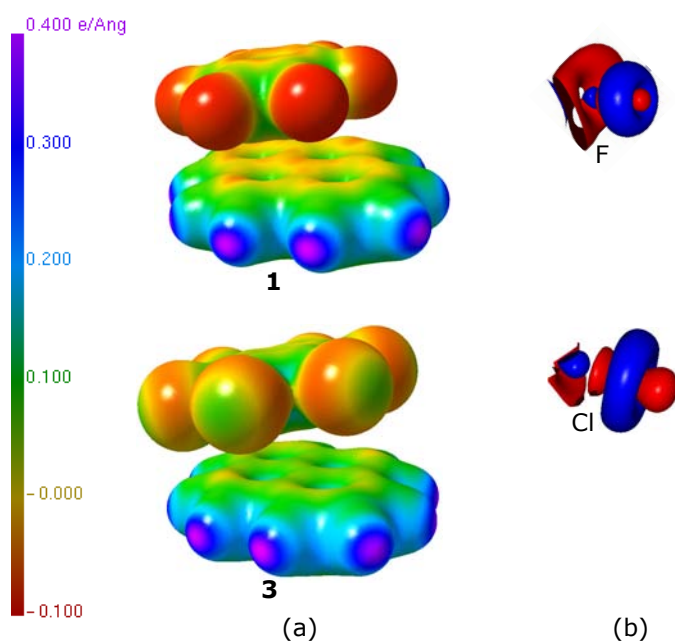


Figura 7.13: (a) Potencial electrostático proyectado sobre superficies con $\rho(\mathbf{r}) = 0.1 \text{ e}\cdot\text{Å}^{-3}$ para dímeros en los cristales de **1** y **3** (código de colores a la izquierda). (b) Densidades de deformación alrededor de los átomos de F y de Cl en estos complejos. Los colores rojo y azul corresponden a valores positivos y negativos de isosuperficies de $|\Delta\rho(\mathbf{r})| = 0.05 \text{ e}\cdot\text{Å}^{-3}$, respectivamente. Resultados semejantes se obtuvieron para **2** y **4**.

7.4. Confirmación experimental de las propiedades topológicas del aducto hexafluorobenceno-pireno

En la Figura 7.14 se comparan los gráficos moleculares de un tetrámero obtenido con la densidad electrónica teórica ($\rho(\mathbf{r})$) de **1** y otro obtenido con la experimental ($\rho(\mathbf{r})^{exp}$) en el estado sólido. No se aprecia ninguna diferencia significativa. Algunos de los puntos críticos no equivalentes que en el análisis anterior están asociados con interacciones $H \cdots H$, en la estructura experimental aparecen como $C \cdots H$ cercanos a catástrofes estructurales que bajo una ligera perturbación, como en el caso de los cúmulos moleculares, llevan a la misma conectividad que en la geometría optimizada con DFT en estado sólido. Esta ligera discrepancia se debe a la variación de las distancias C–H obtenidas del cálculo cuántico respecto a las utilizadas en el experimento. En la Figura 7.15 se grafican los valores de ρ_E vs. ρ_E^{exp} . La desviación de valores de la pendiente y la ordenada al origen respecto a 1 y 0 se atribuye a la naturaleza desemejante de los factores de estructura empleados en los refinamientos. Mientras que los teóricos provienen de una densidad electrónica estática, los experimentales presentan efectos dinámicos debido al desplazamiento atómico en torno a la posición de equilibrio que son descritos por los parámetros térmicos. El obtener gráficos moleculares teóricos y experimentales tan semejantes entre sí, además de valores similares de la densidad en los puntos críticos de enlace, sugiere que la interpretación de los datos obtenidos del análisis topológico de $\rho(\mathbf{r})$ es correcta.

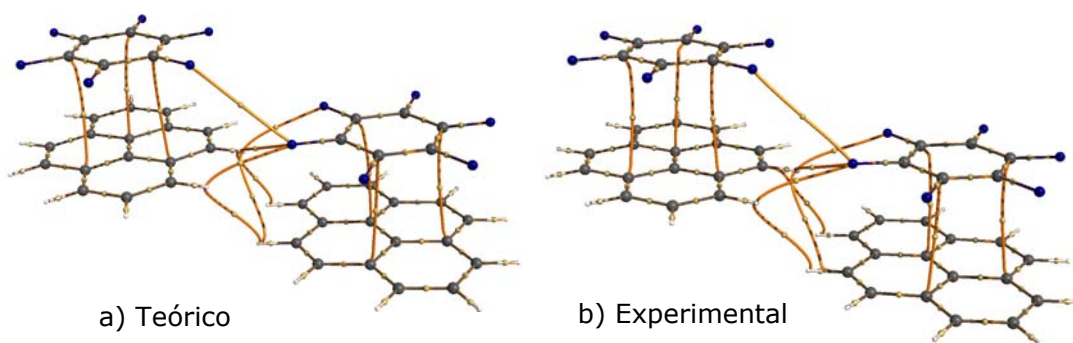


Figura 7.14: Comparación de los gráficos moleculares a) teóricos y b) experimentales de **1**. Por simplicidad se denotan únicamente los PCE y las trayectorias de enlace en amarillo.

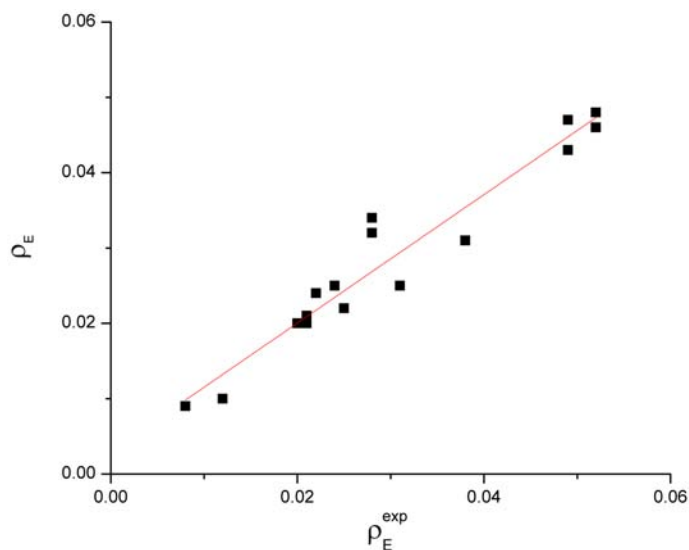


Figura 7.15: Densidad electrónica en los puntos críticos de enlace intermoleculares del cálculo DFT en estado sólido, ρ_E , vs la experimental, ρ_E^{exp} (e·Å⁻³) para el complejo **1**. La línea sólida corresponde a la ecuación lineal con pendiente= 0.85206 ± 0.05745 , ordenada al origen= 0.003 ± 0.002 y $R^2 = 0.93191$.

7.5. Análisis energético

La energía de cohesión, E_{coh} , aquella liberada por la unión de las moléculas para formar el sólido (ver ecuación 6.1), es una medida global de la fuerza de interacción total ejercida por los componentes de una estructura cristalina. Aprovechando el carácter periódico de **SM**, el análisis topológico de la densidad electrónica de los contactos no equivalentes provee de información valiosa acerca de todos los diferentes tipos de interacciones presentes en los complejos en fases cristalina. Es ahí donde radica su importancia en el estudio de enlaces no-covalentes en conglomerados y sistemas periódicos. Por tal motivo, se planteó encontrar una relación entre el análisis topológico de $\rho(\mathbf{r})$ y E_{coh} .

En la Tabla 7.5 se reportan las energías de cohesión para los complejos **1-4**. De acuerdo a estos resultados, los complejos perclorados son más estables ya que tienen un valor más negativo de E_{coh} , en concordancia con la hipótesis. Este hecho es explicable en términos del análisis de $\rho(\mathbf{r})$, donde se concluyó que la sustitución de flúor por cloro conlleva a un aumento en la fuerza de

las interacciones $\pi \cdots X$, $X \cdots H$ y $X \cdots X$. Sin embargo, la conjetura acerca de la estabilidad de los complejos de trifenileno frente a los de pireno no se cumplió ya que, aunque es generalmente aceptado que la fuerza de atracción entre dos o más moléculas es proporcional a sus volúmenes, la E_{coh} de los complejos **1** y **3** es ligeramente mayor (los volúmenes calculados con las superficies de Hirshfeld del hexafluorobenceno, el hexaclorobenceno, el pireno y el trifenileno son 140 \AA^3 , 223 \AA^3 , 250 \AA^3 y 280 \AA^3 , respectivamente). Este resultado advierte la relevancia de analizar conjuntamente la geometría cristalina y las distintas clases de interacciones (ya que son interdependientes) para explicar correctamente la tendencia de las E_{coh} . En el presente trabajo se empleó una variante de la ecuación de Espinosa-Molins-Lecomte para cuantificar las contribuciones de los diferentes tipos de contactos átomo-átomo a la energía de cohesión:

$$E'_{coh} = \sum_i V_{PCEi} \quad (7.1)$$

donde la suma corre para todos los puntos críticos de enlace intermoleculares no equivalentes de una molécula de perhaloareno y otra de areno en el cristal, evitando el doble recuento. Para los complejos **2**, **3** y **4** cada punto crítico no equivalente se cuenta una sola vez, sin embargo, para **1** se cuenta doble debido a que se tiene únicamente media molécula de cada especie en la unidad asimétrica (en **3** se tienen dos medias moléculas de cada especie, por eso los puntos críticos se cuentan una única vez). Esto sería lo equivalente a “formar los enlaces intermoleculares”. Esta aproximación se utilizó previamente en otro trabajo para determinar la energía de cohesión del cristal de Cl_2 [65]. En la Tabla 6.1 se muestran los valores de E'_{coh} para los cuatro complejos. Existe cierta discrepancia con los valores de E_{coh} , lo que es natural dada la índole empírica de la ecuación (7.1). No obstante, se conserva la tendencia de los complejos clorados a tener mayor energía de cohesión. En la Tabla 7.6 se muestran los porcentajes de E'_{coh} asociados con cada tipo de contacto. En acuerdo con el análisis previo, las interacciones $\pi \cdots \pi$ son más fuertes en los complejos fluorados, mientras que las $\pi \cdots X$ predominan en los clorados. También se observa que los contactos $H \cdots H$ cobran relevancia para los complejos **2** y **4**. Las interacciones más importantes en los cuatro aductos son las $X \cdots H$. Este hecho se debe a que, como se discutió anteriormente, en todos los casos hay una mayor abundancia

de este tipo de contactos, lo que resalta la importancia de los efectos de bulto. En los dímeros, esta interacción es despreciable frente a la de stacking. Sin embargo, dado el acomodo de las moléculas en el cristal la suma de todos los contactos $X \cdots H$ se vuelve notable en todos los casos. Finalmente, se corrobora la relevancia de las interacciones $Cl \cdots Cl$ en la estabilidad de **3** que, de acuerdo al análisis geométrico, presentó características más semejantes a las del sintón Hal_3 del cristal de hexaclorobenceno. Este análisis refrenda la relación existente entre $\rho(\mathbf{r})$ y los aspectos energéticos de los aductos. Interesantemente, la E'_{coh} calculada para **1** con V_{PCEi} experimentales da el mismo valor que el obtenido con DFT: $E_{coh} = -45.7$ kcal/mol.

Por último, se estudiaron las ED mediante el método PIXEL para diferentes tipos de dímeros con las geometrías fijas del cristal: $(C_6X_6)_2$, $(HAP)_2$, C_6X_6 -HAP apilados y C_6X_6 -HAP borde-borde, donde HAP=pireno o trifenileno (Figura 7.16). Se escogió el arreglo más estable de cada tipo de dímero. Estos valores se reportan en la Tabla 7.5. Además, en la Tabla 7.7 se presentan los componentes electrostáticos, de dispersión, de polarización y de repulsión a las ED . La dispersión es la contribución atractiva más importante en todos los dímeros. Como era de esperarse, el arreglo apilado es el más favorable en los cuatro complejos, particularmente en los clorados ya que tienen valores más negativos de ED . Es en esta disposición geométrica en la que se maximizan las 3 componentes atractivas de la ecuación (5.25), aunque la repulsión también es significativa. Pese a que la interacción electrostática también tiene un efecto considerable en los complejos $(HAP)_2$, es despreciable para los $(C_6X_6)_2$ y los C_6X_6 -HAP borde-borde. En correspondencia con el comportamiento de $\rho(\mathbf{r})$, la sustitución de halógeno trae como consecuencia un aumento en las ED . Con todo, no se puede inferir la tendencia correcta de las E_{coh} a partir de las ED puesto que los dímeros de **4** presentan una mayor energía de interacción lo cual supondría también un valor más negativo de la energía de cohesión para este aducto. Este resultado enfatiza reiteradamente la importancia del análisis topológico de $\rho(\mathbf{r})$ en el estudio de la estabilidad de los complejos perhaloareno-areno.

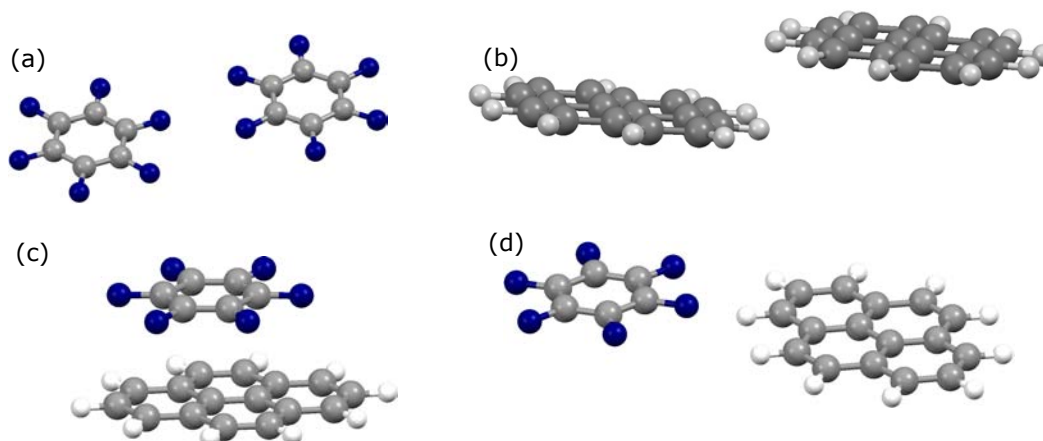


Figura 7.16: Dímeros a) $(C_6X_6)_2$, b) $(HAP)_2$, c) C_6X_6 -HAP (apilado) y d) C_6X_6 -HAP (borde-borde) de **1**. Se estudiaron arreglos análogos de los otros complejos.

Tabla 7.5: Energías de cohesión de los cálculos DFT en sólido (E_{coh}) y estimadas con las densidades de energía potencial (E'_{coh}). También se muestran las energías de dimerización (ED) calculadas con PIXEL de los pares seleccionados. Todos los valores se reportan en kcal/mol.

Complejo	E_{coh}	E'_{coh}	$(C_6X_6)_2$	$(PAH)_2$	C_6X_6 -PAH apilados	C_6X_6 -PAH borde-borde
1	-45.7	-46.8	-0.3	-3.7	-7.8	-1.6
2	-42.0	-50.1	-0.7	-5.4	-7.4	-1.8
3	-60.2	-61.6	-1.9	-3.5	-12.4	-2.9
4	-58.9	-61.8	-2.0	-5.2	-13.9	-4.0

Tabla 7.6: Porcentajes de E'_{coh} asociados con cada tipo de interacción de los complejos **1-4**.

Contacto	1	2	3	4
$\pi \cdots \pi$	23.6	23.5	11.6	18.7
$\pi \cdots X$	—	5.0	23.7	17.6
$\pi \cdots H$	—	15.0	—	6.8
$X \cdots H$	49.6	44.6	29.4	50.2
$H \cdots H$	23.3	8.2	17.0	—
$X \cdots X$	3.5	3.7	18.3	6.7

7.6. Transferencia de carga

Un fenómeno trascendente en electrónica orgánica es la transferencia de carga [143], esto debido al creciente interés por desarrollar materiales que exhiben algunas propiedades como la superconductividad a altas temperaturas, fotoconductividad o la magnetorresistencia. Existen varios modelos

Tabla 7.7: Contribuciones electrostáticas, de polarización, dispersión y de repulsión a las energías de interacción calculadas para los dímeros más estables de cada tipo para **1**, **2**, **3** and **4**. Todos los valores en kcal/mol.

Dímero	E_{elec}	E_{pot}	E_{disp}	E_{rep}	E_{tot}
1					
(C ₆ X ₆) ₂	0.0	0.0	-0.3	0.0	-0.3
(PAH) ₂	-1.6	-0.6	-4.9	3.5	-3.7
C ₆ X ₆ -PAH apilado	-3.3	-1.5	-11.5	8.5	-7.8
C ₆ X ₆ -PAH borde-borde	-0.5	-0.2	-2.0	1.1	-1.6
2					
(C ₆ X ₆) ₂	-0.1	0.0	-0.6	0.0	-0.7
(PAH) ₂	-2.2	-0.8	-7.2	4.9	-5.4
C ₆ X ₆ -PAH apilado	-3.2	-1.6	-12.0	9.3	-7.4
C ₆ X ₆ -PAH borde-borde	-0.6	-0.2	-2.2	1.3	-1.8
3					
(C ₆ X ₆) ₂	-0.5	-0.3	-2.9	1.8	-1.9
(PAH) ₂	-1.4	-0.7	-4.6	3.2	-3.5
C ₆ X ₆ -PAH apilado	-3.4	-1.6	-17.9	10.6	-12.4
C ₆ X ₆ -PAH borde-borde	-1.8	-1.2	-4.7	4.9	-2.9
4					
(C ₆ X ₆) ₂	-0.3	-0.1	-2.7	1.1	-2.0
(PAH) ₂	-1.7	-0.6	-6.3	3.4	-5.2
C ₆ X ₆ -PAH apilado	-4.2	-2.0	-21.9	14.3	-13.9
C ₆ X ₆ -PAH borde-borde	-1.3	-0.8	-5.1	3.1	-4.0

teóricos para determinar las cargas atómicas o moleculares que, no obstante, pueden brindar resultados inconsistentes para un mismo sistema no sólo en cuanto a la magnitud sino también a su signo [6]. Esto es consecuencia de no contar con una definición única de un átomo dentro de una molécula, aunado al hecho que la carga no corresponde a ningún observable mecanocuántico.

Para el complejo **1** se obtuvieron por diferentes métodos los siguientes valores de transferencia de carga del pireno al hexafluorobenceno: DFTsólido, Mulliken ($0.11e$), QTAIM-sólido, experimento ($0.40e$), QTAIM-sólido, teórico ($0.05 - 0.62e$), QTAIM-cúmulo ($0.04e$), modelo multipolar, experimento ($0.33e$) y modelo multipolar, teórico ($0.12 - 0.54e$). Se reporta un intervalo de valores para el refinamiento de los factores de estructura teóricos ya que, tal como se ha reportado anteriormente[144], las cargas obtenidas con QTAIM con los factores de estructura teóricos son

dependientes del modelo multipolar. Las cargas calculadas con QTAIM son disímiles hasta en un orden de magnitud cuando se quitan las restricciones sobre κ y κ' en el último paso del refinamiento. Además, se encontró una dependencia en menor grado de la resolución utilizada, ya que hubo un incremento de $0.04e$ al pasar de 1.0 a 1.1 \AA^{-1} . Este mismo problema se presentó para el refinamiento multipolar basado en los F_{HKL} teóricos de los cuatro complejos. Adicionalmente, la transferencia de carga calculada con QTAIM para los aductos clorados es del orden de magnitud del error de integración, y da en algunos casos positiva y en otros negativa para los átomos de cloro. Por los motivos expuestos, no fue posible obtener una conclusión confiable sobre el fenómeno de transferencia de carga en los complejos estudiados.

7.7. Propiedades locales versus no-locales

¿Juegan los contactos átomo-átomo un papel real en la estabilidad de las estructuras cristalinas? Por una parte, están quienes argumentan que los contactos por pares tienen un carácter estabilizante y la aparición de trayectorias de enlace que conectan a dos átomos de diferentes moléculas es criterio suficiente para considerar que estas se encuentran “enlazadas” [145] y de ellos se puede obtener información adecuada para describir la estabilidad de los cristales moleculares [146]. Por otra parte, están quienes refutan esta idea ya que suponen que la existencia de dichas conexiones atómicas es un resultado espurio producto de la compactación y de la interacción de las densidades de carga totales de cada molécula [147]. Cada postura tiene sus limitaciones; bajo la primera no es posible determinar directamente los efectos de fenómenos no-locales³, mientras que la segunda no permite diferenciar las interacciones específicas (como los puentes de hidrógeno) del resto. Los resultados del presente trabajo sugieren que esta disyuntiva corresponde a una falacia ya que se requiere del conocimiento de los efectos locales y no-locales presentes en los sistemas para conseguir una descripción íntegra del proceso de consolidación del empaquetamiento cristalino. Por ejemplo, se puede determinar la contribución de un par de átomos enlazados a la estabilidad de un sistema cristalino a través

³En el contexto de la topología químico-cuántica, las propiedades locales son aquellas que dependen de un punto o una serie de puntos en el espacio, por ejemplo, la densidad electrónica en los PCE. Las no-locales corresponden a aquellas que dependen de todo el espacio (p. ej., la densidad de carga total de un sistema.)

del análisis de las propiedades topológicas en el punto crítico de enlace y al mismo tiempo, estas propiedades van a depender de la distribución de carga en el resto del sistema, misma que a su vez va a estar sujeta a la interacción de los demás átomos, estén conectados por trayectorias de enlace o no. Del análisis realizado sobre la estructura cristalina y la estabilidad energética de los aductos **1-4** se advierte que éstas dependen de varios factores como el volumen molecular, la polarizabilidad, la forma, la distribución de carga y la capacidad de las moléculas de formar arreglos específicos como el paralelo desplazado o el sintón Hal_3 . Más aún, no es posible conocer a priori las características que exhibirán estos sistemas partiendo únicamente de la información de los monómeros o dímeros ya que el acomodo de los arenos y los perhaloarenos en estos sólidos también depende de efectos cooperativos que surgen como consecuencia de todos los diferentes tipos de contactos presentes. Por lo tanto, se plantea que una explicación completa de los aspectos energéticos y geométricos de los sólidos moleculares demanda una metodología como la empleada donde el análisis topológico de la densidad electrónica (por medio de los distintos esquemas utilizados) y el energético (a través de las energías de cohesión y de dimerización) se complementan y no deben ser mutuamente excluyentes. Asimismo se propone el estudio de más compuestos afines utilizando el mismo marco metodológico.

Capítulo 8

Conclusión

En el presente trabajo se estudiaron las interacciones intermoleculares de los complejos hexafluorobenceno-pireno, hexafluorobenceno-trifenileno, hexaclorobenceno-pireno y hexaclorobenceno-trifenileno por medio de un análisis topológico de la densidad electrónica y sus propiedades, y desde un enfoque energético. En las estructuras cristalinas de los cuatro aductos los haloarenos y los arenos se intercalan en una configuración cara a cara. No obstante, el acomodo de las capas apiladas adyacentes está determinado por efectos cooperativos producto del resto de las interacciones no covalentes y no es posible conocerlo a priori a partir de la información de los monómeros o de los dímeros. En los aductos perfluorados, el arreglo de las capas contiguas está gobernado por los contactos $F \cdots H$, mientras que en los perclorados los $Cl \cdots Cl$ cobran también relevancia. En particular, en **3** se forman arreglos de tipo Hal_3 a distancias más cortas que en **4** debido a que el trifenileno evita un mayor acercamiento de las moléculas de hexaclorobenceno. Como consecuencia, la sustitución de halógeno conlleva a cambios más notorios en la disposición de las moléculas en los cristales de pireno.

A partir del análisis topológico de la densidad electrónica se pudieron identificar seis tipos de contactos: $\pi \cdots \pi$, $\pi \cdots X$, $\pi \cdots H$, $X \cdots H$, $H \cdots H$ y $X \cdots X$, donde $X = F, Cl$. De acuerdo a los descriptores de la teoría cuántica de átomos en moléculas y el índice NCI, los seis grupos de interacciones se categorizan como débiles de capa cerrada. De las superficies de Hirshfeld y el número de

puntos críticos de enlace se deduce que los contactos más abundantes en los cuatro complejos son los $X \cdots H$, seguidos de los $\pi \cdots \pi$ y los $\pi \cdots X$. El intercambio de flúor por cloro disminuyó la fuerza de interacción $\pi \cdots \pi$, pero aumentó la $\pi \cdots X$, $X \cdots H$ y $X \cdots X$, siendo el efecto de sustitución más prominente para las últimas. Este hecho se atribuye parcialmente a la formación de agujeros σ en los átomos de cloro, aunque no es suficiente para explicar las regularidades de los enlaces de halógeno-halógeno.

La energía de cohesión de los complejos clorados es mayor que la de los fluorados, tal como se planteó en la hipótesis. Empero, el complejo **3** exhibió el valor más grande, en contraste con la conjetura inicial que conlleva a que **4** es el aducto más estable. Este resultado resalta el carácter multifactorial de la estabilidad de estos complejos. Del análisis de las energías de dimerización se observa que la contribución dominante en todos los casos es la dispersión. Además, la configuración con mayor energía de interacción es la apilada, siendo esta más negativa para los pares que involucran al hexaclorobenceno. Para los dímeros de los complejos perclorados se cumplió la hipótesis acerca de la mayor estabilidad de los complejos con trifenileno. Este acaecimiento destaca el hecho de que el empaquetamiento cristalino, la distribución de carga y la energía de cohesión son propiedades que dependen de las interrelaciones de todos los tipos de contactos presentes en estos sistemas y no se pueden explicar de forma íntegra si se analizan en los sistemas aislados. Por tal motivo, resulta valiosa la investigación de más sistemas percloroareno-areno para entender su comportamiento y las propiedades novedosas que emergen como consecuencia de las interacciones intermoleculares presentes en esos aductos. Este conocimiento permitirá desarrollar aplicaciones para estos compuestos, así como contribuir a la comprensión de los principios que están detrás del ordenamiento en los sólidos moleculares. Una diferencia en el comportamiento macroscópico de los aductos fluorados y clorados, parcialmente atribuible al fortalecimiento de las interacciones no-covalentes en los segundos, es la estabilidad de los cristales de **3** y **4** a temperatura ambiente fuera de la solución madre.

Aunque el número de sistemas estudiados no es suficiente para establecer bases sólidas para el desarrollo del sintón fundamentado en las interacciones percloroareno-areno, los resultados del presente trabajo pueden valer como punto de partida para lograr este objetivo. Los puntos más importantes

a considerar son:

- Los cristales de los sistemas percloroareno-areno manifiestan el arreglo paralelo-desplazado observado en los aductos perfluoroareno-areno.
- La sustitución de flúor por cloro brinda mayor estabilidad cristalina que puede ser analizada en términos locales y no-locales.
- La posibilidad de formar enlaces $\text{Cl} \cdots \text{Cl}$ conlleva a una mayor variabilidad en la orientación las capas adyacentes de moléculas apiladas, lo que favorece la formación de arreglos triméricos como el Hal_3 . De esta forma se pueden aprovechar en conjunto las ventajas de las configuraciones de apilamiento de los sintones perfluoroareno-areno y la direccionalidad de los enlaces halógeno-halógeno.
- La fuerza de interacción y la cooperatividad entre los contactos $\text{Cl} \cdots \text{Cl}$ está limitada por las dimensiones del areno.

Apéndice A

Densidad electrónica y amplitud de dispersión

La dispersión (scattering) es un fenómeno que se produce cuando una onda cambia su dirección de propagación después de interactuar con algún cuerpo o atravesar un medio. Este fenómeno es necesario pero no suficiente para que se de la difracción, puesto que esta requiere que exista interferencia constructiva entre los diferentes haces de luz dispersados, lo que implica que el dispersor debe ser un sistema periódico. A continuación, se realizará el tratamiento cuántico del fenómeno de dispersión sin tomar en cuenta la interferencia constructiva, ya que las condiciones de difracción son de origen geométrico y no es necesario incluirlas para derivar la expresión que relaciona a la densidad electrónica con la amplitud de dispersión.

En un experimento de difracción de rayos X se mide la intensidad del haz difractado en la dirección \mathbf{k}_1 , que originalmente incidió sobre la muestra con \mathbf{k}_0 (Figura A.1). En términos del lenguaje utilizado en segunda cuantización, esta intensidad es proporcional a la probabilidad de que un nuevo haz de fotones sea “creado” en esa dirección después de haber interactuado con un sistema que como consecuencia pasa del estado M_0 al M_1 . Esta probabilidad se determina a través de

$$|c_{\mathbf{k}_1, M_1}|^2 \tag{A.1}$$

donde $c_{\mathbf{k}_1, M}$ es el coeficiente de la función de estado descrita en la ecuación (5.4). Del tratamiento

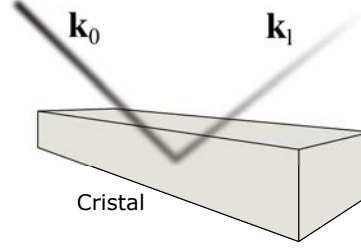


Figura A.1: Un haz de luz que incide sobre el cristal en la dirección \mathbf{k}_0 es dispersado en el sentido \mathbf{k}_1 después de la interacción. La intensidad del haz dispersado es menor debido a la presencia de otros fenómenos como la absorción.

del problema con la teoría de perturbaciones, junto con las condiciones a la frontera $c_f(t_0) = 0$, $c_i(t_0) = 1$ y $c_n(t_0) = \delta_{in}$ donde t_0 corresponde al momento de la interacción y c_f y c_i representan una notación abreviada de \mathbf{k}_1, M_1 y \mathbf{k}_0, M_0 , respectivamente, se obtiene la relación

$$c_f(t) = (i\hbar)^{-1} \int_{t_0}^t \sum_n \exp[i\omega_{fn}t'] H'_{fn}(t') c_n(t') dt' \quad (\text{A.2})$$

donde $H'_{fn}(t')$ es el elemento de matriz que representa la transición del estado n al estado final f y ω_{fn} la diferencia de las frecuencias asociadas a cada uno de esos estados. El inconveniente de esta expresión es que se necesitan conocer todos los coeficientes para determinar $c_f(t)$. Para resolver el problema se puede utilizar una expansión de Born en la que se realizan sustituciones de forma iterativa. La aproximación de Born consiste en limitar la serie al primer término que describe el proceso en el cuál el fotón interactúa únicamente una vez con el sistema, que es una consideración razonable para el fenómeno de difracción de rayos X. Bajo este esquema el coeficiente se calcula como

$$c_f(t) = (i\hbar)^{-1} \int_{t_0}^t \exp[i\omega_{fi}t'] H'_{fi}(t') dt' \quad (\text{A.3})$$

Por simplicidad se considerará el caso de un solo fotón y un solo electrón. El segundo miembro del operador (5.3) del marco teórico es el responsable de representar el proceso de aniquilación del fotón que se propaga en la dirección \mathbf{k}_0 y creación del que se emite en \mathbf{k}_1 . Esto es equivalente a la transición

$$|\psi_{M_0, 1_{\mathbf{k}_0}, 0_{\mathbf{k}_1}}\rangle \longrightarrow |\psi_{M_1, 0_{\mathbf{k}_0}, 1_{\mathbf{k}_1}}\rangle \quad (\text{A.4})$$

Para evaluar la matriz de transición $H'_{fn}(t')$ (ecuación A.2), se utiliza el hamiltoniano de interacción (5.2) y las funciones de estado (5.4). De todos los términos del operador (5.3), algunos representan procesos en los que se absorben o emiten dos fotones. Para describir la dispersión se evalúan únicamente los siguientes

$$\begin{aligned} & \langle \psi_{M_1} | \exp[-i(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{r}] | \psi_{M_0} \rangle [\langle 0_{\mathbf{k}_0}, 1_{\mathbf{k}_1} | \hat{a}(\mathbf{k}_0, \mu) \hat{a}^\dagger(\mathbf{k}_1, \nu) | 1_{\mathbf{k}_0}, 0_{\mathbf{k}_1} \rangle \\ & + \langle 0_{\mathbf{k}_0}, 1_{\mathbf{k}_1} | \hat{a}^\dagger(\mathbf{k}_1, \nu) \hat{a}(\mathbf{k}_0, \mu) | 1_{\mathbf{k}_0}, 0_{\mathbf{k}_1} \rangle] \\ & \times \exp[-i(\omega_0 - \omega_1)t'] \frac{\hbar}{2\epsilon_0\Omega_0} \frac{e^2}{2m} [\mathbf{e}(\mathbf{k}_0, \nu) \cdot \mathbf{e}(\mathbf{k}_1, \mu)] \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

Debido a que estas funciones son ortonormales, la evaluación del término entre corchetes que contiene a los operadores de creación y aniquilación da

$$2 \langle 0_{\mathbf{k}_0}, 1_{\mathbf{k}_1} | 0_{\mathbf{k}_0}, 1_{\mathbf{k}_1} \rangle = 2 \quad (\text{A.6})$$

Y el primero factor corresponde a una transformada de Fourier denominada factor de amplitud generalizado

$$F(\mathbf{K}) = \langle \psi_{M_1} | \exp[-i(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{r}] | \psi_{M_0} \rangle \quad (\text{A.7})$$

En el caso de una colisión elástica se tiene que $\psi_{M_1} = \psi_{M_0}$ y por lo tanto

$$F(\mathbf{S}) = \langle \psi_{M_0} | \exp[-i2\pi\mathbf{S} \cdot \mathbf{r}] | \psi_{M_0} \rangle \quad (\text{A.8})$$

Esta expresión es equivalente a la ecuación (5.5) y corresponde a la transformada de Fourier de la densidad electrónica. Esta expresión es extendible al caso de muchos fotones y varias partículas. Cuando esta transformada se aplica a la densidad de carga de la celda unitaria, las $F(\mathbf{S})$ se denominan factores de estructura, que son ampliamente utilizados en cristalografía. La sustitución de (A.6) y (A.8) en (A.3) deriva la expresión

$$c_f(t) = A F(\mathbf{S}) \int_{t_0}^t \exp[-i(\omega_0 - \omega_1)t'] dt' \quad (\text{A.9})$$

donde las constantes y el factor de polarización de la expresión (A.5) se agruparon en A. Finalmente la consideración de la proporcionalidad entre la intensidad, definida como la cantidad de energía que atraviesa al detector del equipo de rayos X por unidad de tiempo, y la probabilidad de transición dada por (A.1) llevan a la relación (5.6).

Apéndice B

Datos cristalográficos

Tabla B.1: Calidad final de los datos del experimento de difracción del complejo hexafluorobenceno-pireno.

Inf - 2.07	104	110	94.5	8.40	31.73	96.28	0.0296	0.0065
2.07 - 1.37	246	246	100.0	17.51	12.22	115.86	0.0202	0.0056
1.37 - 1.08	354	354	100.0	24.21	6.37	118.76	0.0218	0.0053
1.08 - 0.94	364	364	100.0	21.17	3.36	91.66	0.0280	0.0069
0.94 - 0.86	323	323	100.0	14.40	1.74	58.95	0.0304	0.0111
0.86 - 0.79	396	396	100.0	11.34	1.63	47.89	0.0281	0.0126
0.79 - 0.75	300	300	100.0	10.76	1.08	39.50	0.0376	0.0168
0.75 - 0.71	350	350	100.0	10.27	1.03	35.71	0.0393	0.0186
0.71 - 0.68	340	340	100.0	9.97	1.05	34.88	0.0418	0.0197
0.68 - 0.65	400	400	100.0	9.52	0.89	28.43	0.0488	0.0227
0.65 - 0.63	305	305	100.0	9.27	0.66	22.95	0.0585	0.0277
0.63 - 0.61	358	358	100.0	8.91	0.52	20.23	0.0692	0.0337
0.61 - 0.59	406	406	100.0	8.76	0.54	19.81	0.0701	0.0345
0.59 - 0.57	438	438	100.0	8.42	0.57	19.81	0.0688	0.0347
0.57 - 0.56	270	270	100.0	8.21	0.37	14.71	0.0917	0.0473
0.56 - 0.55	264	264	100.0	7.99	0.40	13.36	0.0966	0.0450
0.55 - 0.53	592	592	100.0	7.72	0.25	11.00	0.1271	0.0651
0.53 - 0.52	362	362	100.0	7.23	0.18	8.30	0.1605	0.0877
0.52 - 0.51	365	366	99.7	6.99	0.19	8.69	0.1563	0.0852
0.51 - 0.50	394	394	100.0	7.11	0.16	8.00	0.1878	0.0954
0.60 - 0.50	2896	2897	100.0	7.72	0.31	12.48	0.1030	0.0539
Inf - 0.50	6931	6938	99.9	10.78	1.99	36.62	0.0295	0.0120

Tabla B.2: Calidad final de los datos del experimento de difracción del complejo hexafluorobenceno-trifenileno.

Inf - 3.32	52	110	77.6	1.52	44.79	21.17	0.0248	0.0324
3.32 - 2.30	117	246	100.0	2.64	34.09	25.10	0.0189	0.0259
2.30 - 1.82	174	354	100.0	3.06	11.70	20.64	0.0284	0.0292
1.82 - 1.59	169	364	100.0	3.28	10.63	20.46	0.0356	0.0309
1.59 - 1.44	168	323	100.0	3.64	5.62	16.03	0.0335	0.0335
1.44 - 1.33	187	396	100.0	3.39	3.17	14.59	0.0466	0.0455
1.33 - 1.25	165	300	100.0	3.02	3.55	12.16	0.0467	0.0506
1.25 - 1.19	158	350	98.8	2.68	3.30	10.50	0.0518	0.0539
1.19 - 1.14	167	340	100.0	2.69	4.31	11.49	0.0455	0.0457
1.14 - 1.09	197	400	100.0	2.62	4.84	11.89	0.0502	0.0468
1.09 - 1.05	170	305	100.0	2.36	2.99	8.88	0.0580	0.0649
1.05 - 1.02	150	358	100.0	2.31	2.35	8.35	0.0596	0.0755
1.02 - 0.99	162	406	100.0	2.28	1.90	6.85	0.0640	0.0820
0.99 - 0.96	209	438	100.0	1.89	1.20	5.03	0.0812	0.1186
0.96 - 0.94	142	270	100.0	1.82	0.91	4.15	0.0898	0.1364
0.94 - 0.91	229	264	100.0	1.72	1.16	4.29	0.0739	0.1308
0.91 - 0.89	182	592	100.0	1.70	0.83	3.84	0.1010	0.1674
0.89 - 0.88	86	362	100.0	1.70	0.80	3.89	0.0783	0.1698
0.88 - 0.86	216	366	100.0	1.63	0.70	3.42	0.1136	0.1965
0.86 - 0.85	112	394	100.0	1.66	0.58	2.77	0.1214	0.2195
0.85 - 0.83	171	171	100.0	1.57	0.92	3.60	0.1107	0.1738
0.93 - 0.83	924	924	100.0	1.65	0.82	3.58	0.0985	0.1727
Inf - 0.83	3383	3400	99.5	2.37	4.99	9.94	0.0363	0.0452

Tabla B.3: Calidad final de los datos del experimento de difracción del complejo hexaclorobenceno-pireno.

Inf - 2.97	68	77	88.3	1.70	92.14	31.68	0.0135	0.0202
2.97 - 2.05	160	160	100.0	2.47	31.96	29.26	0.0218	0.0240
2.05 - 1.64	227	227	100.0	2.67	23.53	26.54	0.0196	0.0253
1.64 - 1.42	233	234	99.6	2.90	11.84	20.61	0.0258	0.0334
1.42 - 1.30	236	236	100.0	2.71	7.89	16.65	0.0395	0.0427
1.30 - 1.21	208	208	100.0	2.31	7.61	13.84	0.0398	0.0475
1.21 - 1.14	228	228	100.0	2.11	6.99	12.21	0.0450	0.0558
1.14 - 1.08	240	240	100.0	2.05	3.74	8.50	0.0805	0.0773
1.08 - 1.03	233	233	100.0	1.91	2.57	6.95	0.0850	0.1015
1.03 - 0.99	258	258	100.0	1.64	2.17	5.39	0.0958	0.1308
0.99 - 0.96	194	194	100.0	1.52	2.04	4.96	0.0811	0.1469
0.96 - 0.93	209	209	100.0	1.44	1.45	3.77	0.1187	0.1914
0.93 - 0.90	286	286	100.0	1.40	1.20	3.14	0.1154	0.2234
0.90 - 0.88	185	185	100.0	1.37	1.95	4.06	0.1226	0.1727
0.88 - 0.86	215	215	100.0	1.29	1.22	2.89	0.1986	0.2463
0.86 - 0.84	240	240	100.0	1.28	1.17	2.81	0.1603	0.2571
0.84 - 0.82	247	247	100.0	1.18	0.80	2.14	0.2170	0.3479
0.82 - 0.80	281	281	100.0	1.19	0.67	1.85	0.2325	0.4110
0.80 - 0.79	141	159	88.7	1.05	0.45	1.36	0.3622	0.5630
0.79 - 0.77	202	335	60.3	0.69	0.48	1.39	0.4172	0.5568
0.77 - 0.72	230	1057	21.8	0.23	0.53	1.42	0.4256	0.5261
0.82 - 0.72	854	1832	46.6	0.53	0.55	1.54	0.2959	0.4914
Inf - 0.72	4521	5509	82.1	1.43	6.46	8.59	0.0299	0.0554

Tabla B.4: Calidad final de los datos del experimento de difracción del complejo hexaclorobenceno-trifenileno.

Inf - 2.91	99	114	86.8	29.19	39.28	95.04	0.0298	0.0041
2.91 - 1.95	231	231	100.0	47.13	21.80	82.97	0.0251	0.0059
1.95 - 1.54	331	331	100.0	54.72	13.81	75.80	0.0339	0.0075
1.54 - 1.34	336	336	100.0	88.81	9.64	113.61	0.0391	0.0050
1.34 - 1.21	337	337	100.0	107.70	9.57	124.05	0.0402	0.0042
1.21 - 1.12	348	348	100.0	110.75	6.65	103.70	0.0500	0.0052
1.12 - 1.05	337	337	100.0	118.20	5.85	106.08	0.0581	0.0055
1.05 - 1.00	320	320	100.0	109.03	4.01	83.88	0.0714	0.0071
1.00 - 0.95	366	366	100.0	89.65	4.41	81.09	0.0646	0.0071
0.95 - 0.92	266	266	100.0	76.30	3.67	71.47	0.0691	0.0084
0.92 - 0.88	421	421	100.0	64.55	3.62	66.79	0.0690	0.0095
0.88 - 0.86	235	235	100.0	57.67	3.56	65.96	0.0656	0.0100
0.86 - 0.83	399	399	100.0	52.95	2.90	55.57	0.0630	0.0111
0.83 - 0.81	275	275	100.0	51.02	2.70	53.59	0.0629	0.0119
0.81 - 0.79	343	343	100.0	50.36	2.09	43.72	0.0710	0.0146
0.79 - 0.77	365	365	100.0	50.35	2.37	47.11	0.0666	0.0134
0.77 - 0.75	391	391	100.0	50.72	2.43	43.32	0.0735	0.0136
0.75 - 0.74	230	230	100.0	50.92	2.26	43.91	0.0779	0.0148
0.74 - 0.72	456	456	100.0	49.07	2.16	39.61	0.0775	0.0157
0.72 - 0.71	274	274	100.0	47.23	1.50	32.81	0.1038	0.0212
0.71 - 0.70	242	242	100.0	47.98	1.26	29.05	0.1177	0.0235
0.80 - 0.70	2125	2125	100.0	49.57	2.07	40.34	0.0787	0.0156
Inf - 0.70	6602	6617	99.8	68.74	5.63	68.90	0.0502	0.0075

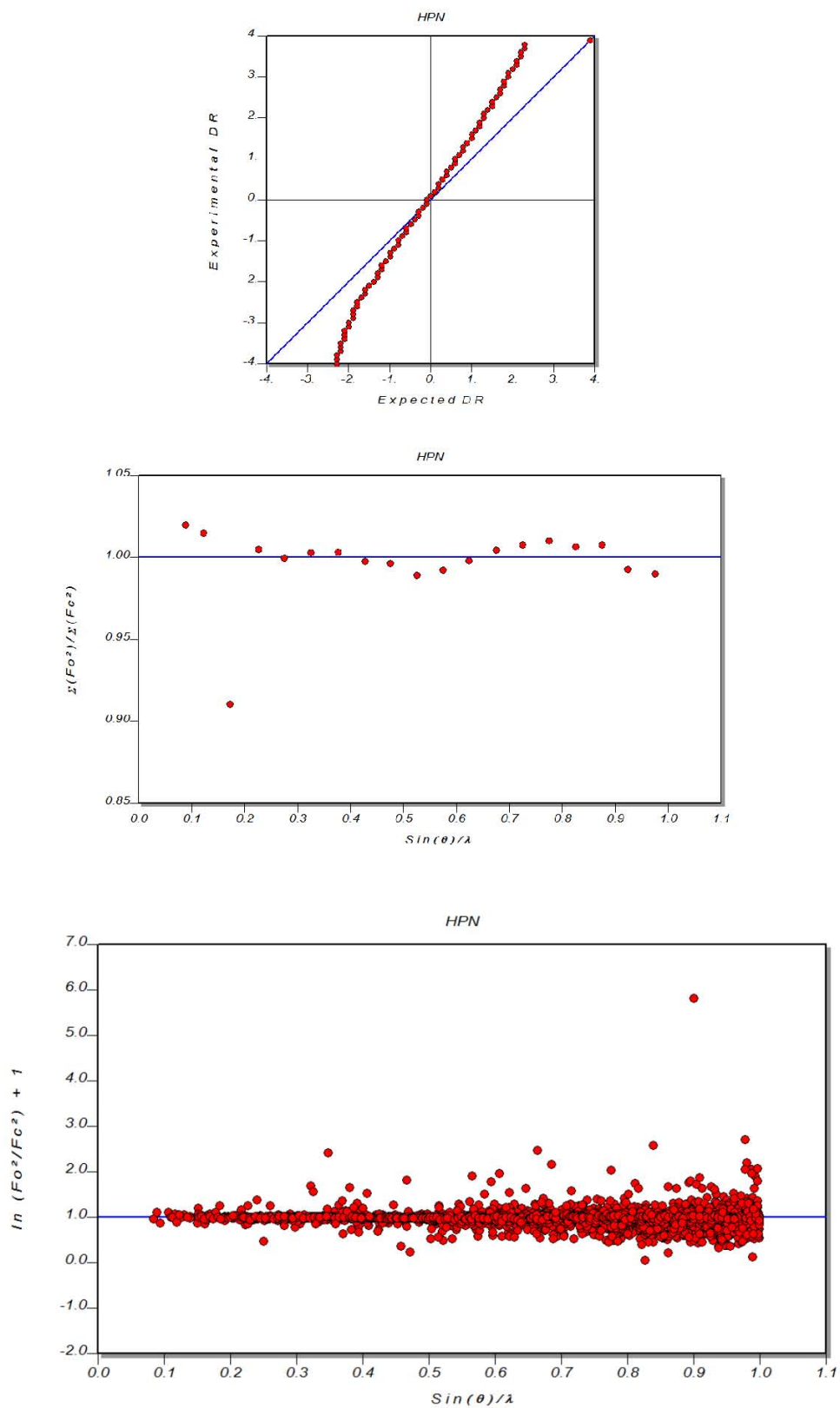


Figura B.1: Gráficos DRK del refinamiento multipolar del complejo hexafluorobenceno-pireno.

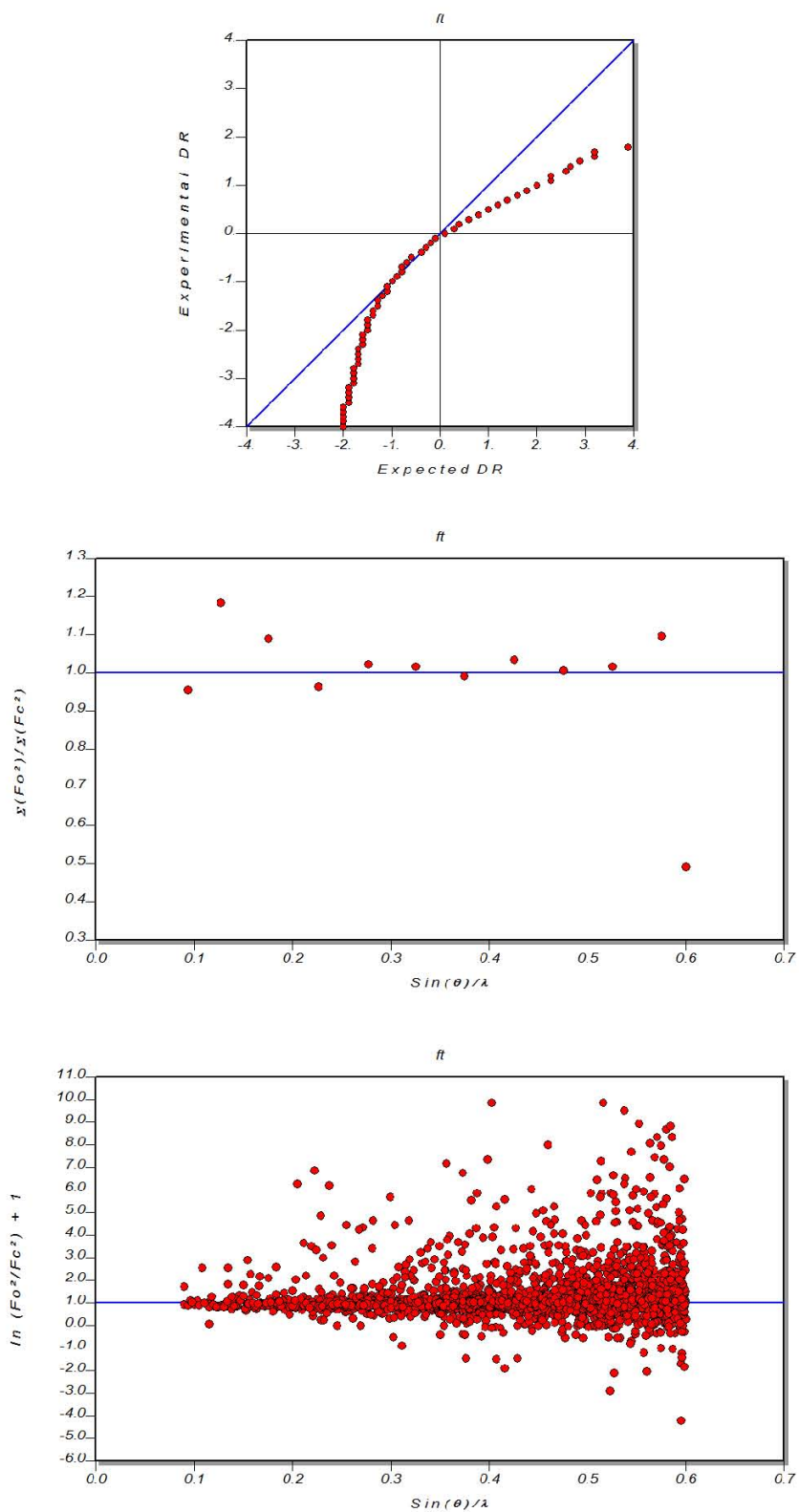


Figura B.2: Gráficos DRK del refinamiento multipolar del complejo hexafluorobenceno-trifenileno.

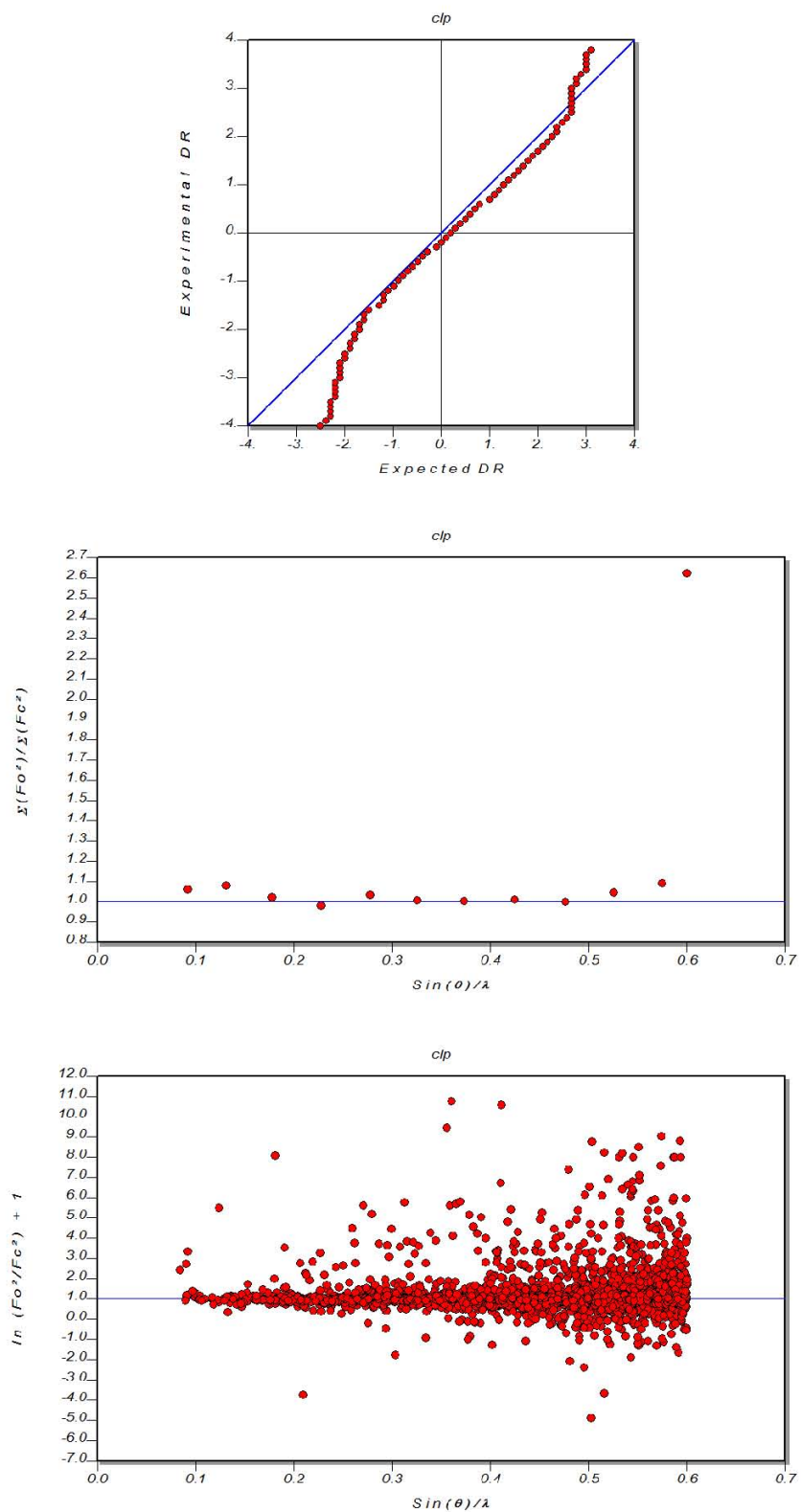


Figura B.3: Gráficos DRK del refinamiento multipolar del complejo hexaclorobenceno-pireno.

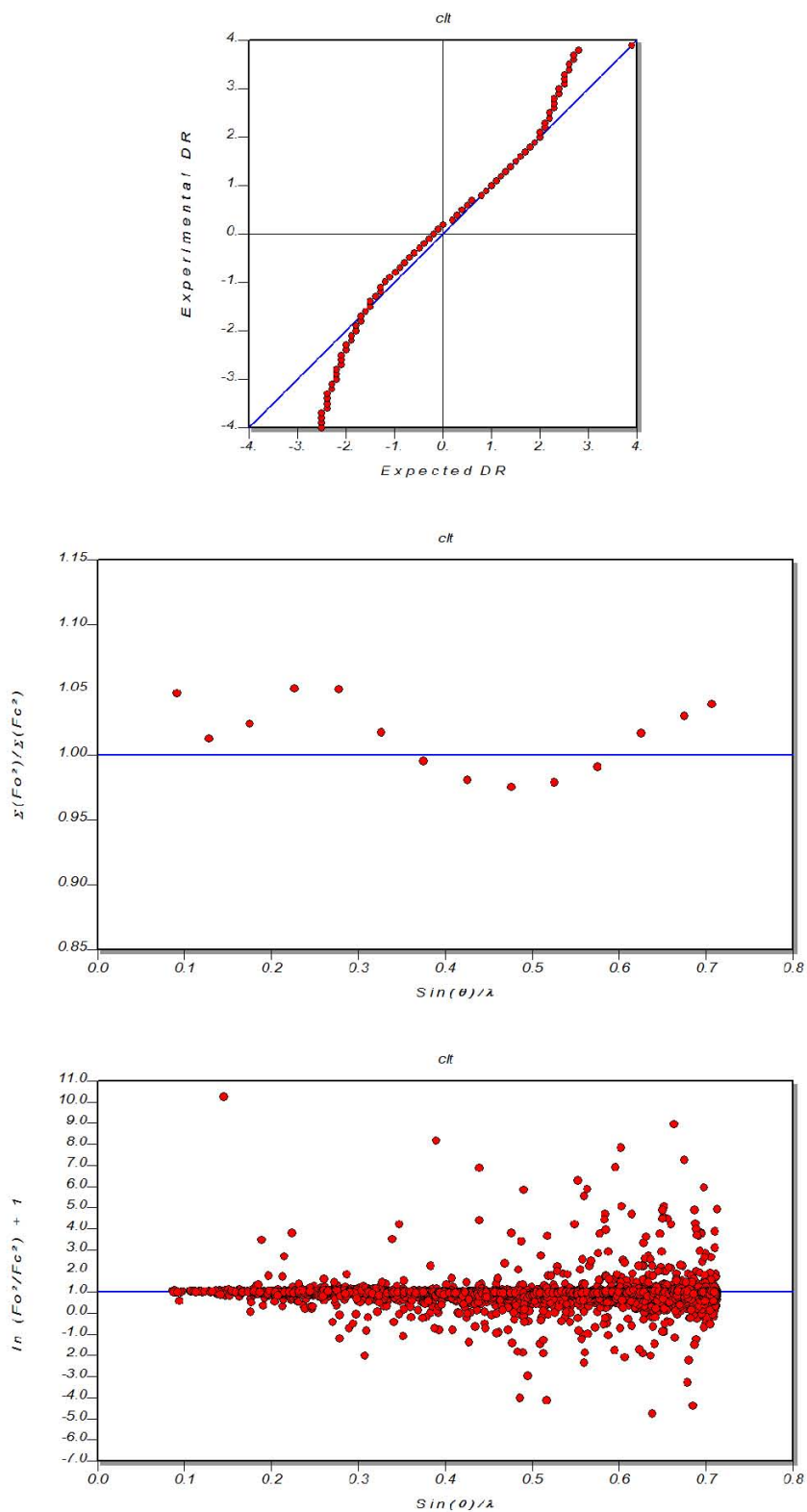


Figura B.4: Gráficos DRK del refinamiento multipolar del complejo hexaclorobenceno-trifenileno.

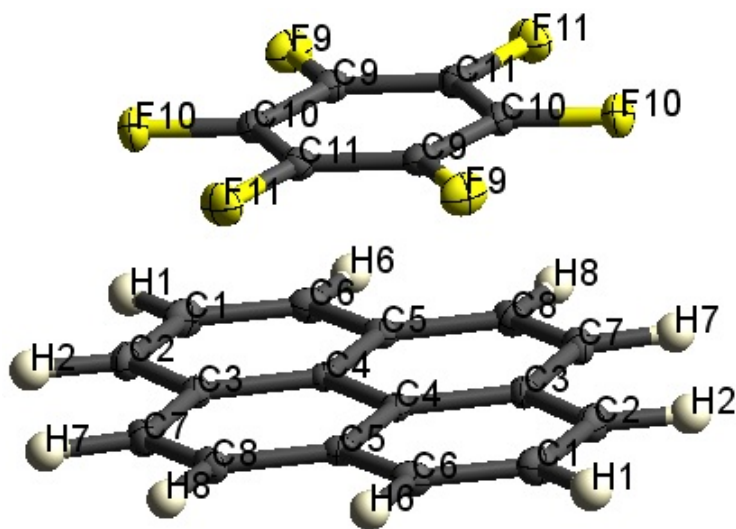


Figura B.5: Estructura molecular del aducto hexafluorobenceno-pireno con elipsoides térmicos dibujados a un nivel de probabilidad de 50 %.

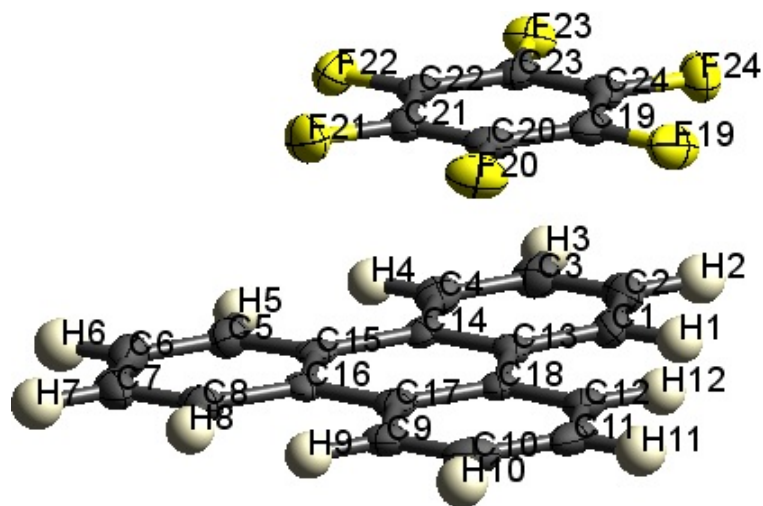


Figura B.6: Estructura molecular del aducto hexafluorobenceno-trifenileno con elipsoides térmicos dibujados a un nivel de probabilidad de 50 %.

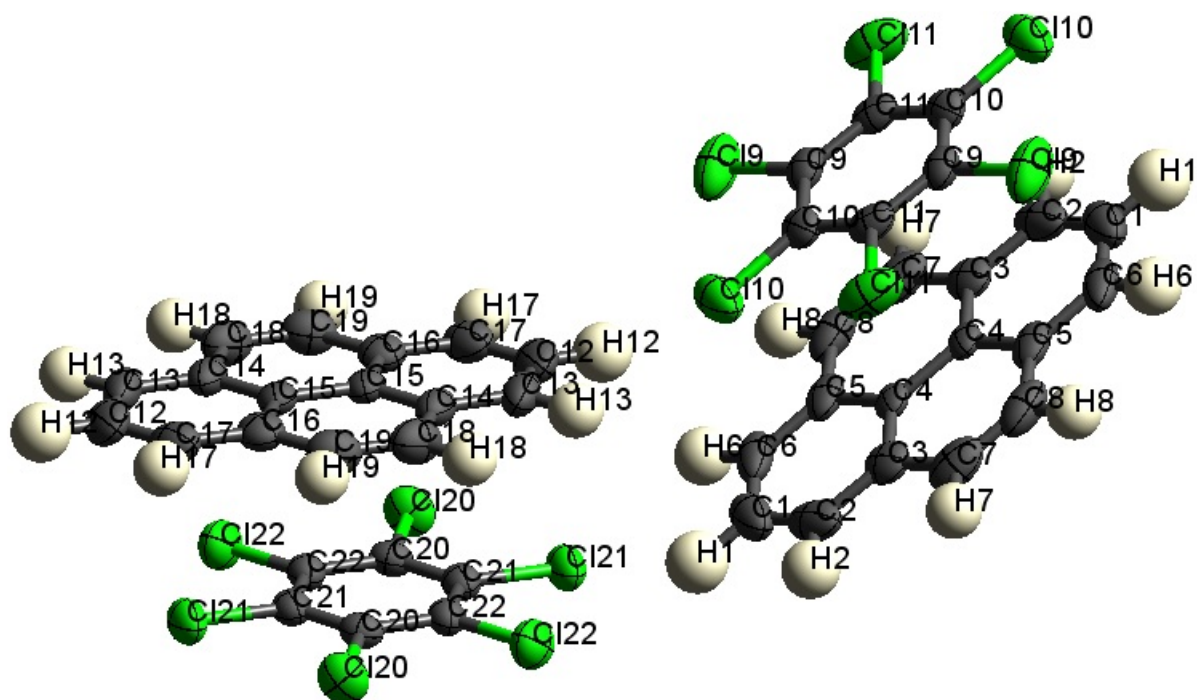


Figura B.7: Estructura molecular del aducto hexaclorobenceno-pireno con elipsoides térmicos dibujados a un nivel de probabilidad de 50 %.

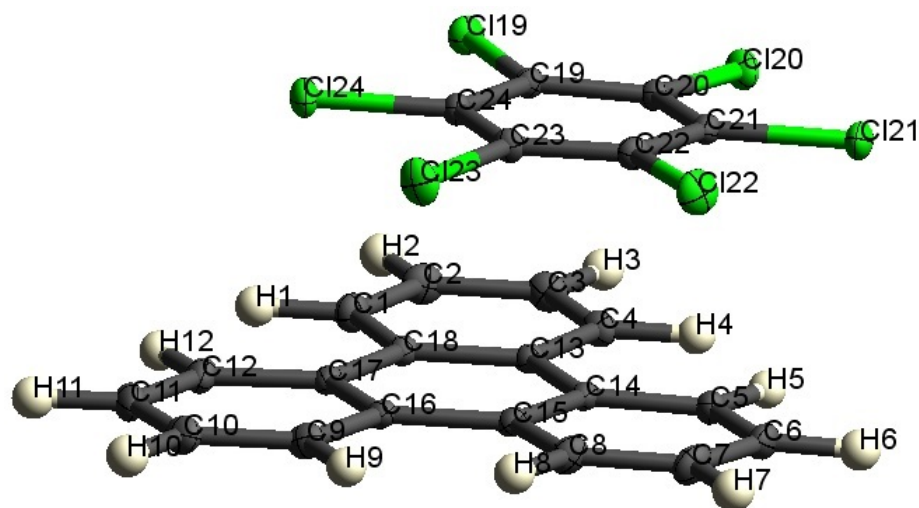


Figura B.8: Estructura molecular del aducto hexaclorobenceno-trifenilenocon elipsoides térmicos dibujados a un nivel de probabilidad de 50%.

Tabla B.5: Multipolos de orden 0 y 1 del refinamiento contra los factores de estructura experimentales del complejo hexafluorobenceno-pireno.

atom	P_v	P_{00}	P_{11}	P_{1-1}	P_{10}
F(9)	7.11(2)	0.00(0)	-0.02(1)	-0.03(1)	-0.02(1)
F(10)	7.13(2)	0.00(0)	0.00(1)	-0.03(1)	-0.02(1)
F(11)	7.12(2)	0.00(0)	-0.01(1)	0.02(1)	0.01(1)
C(1)	4.28(2)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.03(1)
C(2)	4.34(2)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.02(1)
C(3)	3.85(2)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
C(4)	3.98(2)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
C(5)	3.88(2)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
C(6)	4.34(2)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.02(1)
C(7)	4.39(2)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.02(1)
C(8)	4.25(2)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.03(1)
C(9)	3.93(2)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.10(1)
C(10)	3.94(2)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.10(1)
C(11)	3.94(2)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.12(1)
H(1)	0.70(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.09(0)
H(2)	0.70(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.09(0)
H(6)	0.70(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.09(0)
H(7)	0.70(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.09(0)
H(8)	0.70(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.09(0)

Tabla B.6: Multipolos de orden 2 del refinamiento contra los factores de estructura experimentales del complejo hexafluorobenceno-pireno.

atom	P_{20}	P_{21}	P_{2-1}	P_{22}	P_{2-2}
F(9)	0.05(1)	0.00(1)	0.00(1)	-0.05(1)	-0.01(1)
F(10)	0.04(1)	-0.01(1)	0.00(1)	-0.08(1)	0.01(1)
F(11)	0.03(1)	0.01(1)	0.00(1)	-0.08(1)	0.02(1)
C(1)	0.12(1)	0.00(0)	0.00(0)	-0.17(1)	0.00(0)
C(2)	0.12(1)	0.00(0)	0.00(0)	-0.18(1)	0.00(0)
C(3)	-0.17(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
C(4)	-0.19(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
C(5)	-0.18(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
C(6)	0.10(1)	0.00(0)	0.00(0)	-0.18(1)	0.00(0)
C(7)	0.10(1)	0.00(0)	0.00(0)	-0.18(1)	0.00(0)
C(8)	0.12(1)	0.00(0)	0.00(0)	-0.18(1)	0.00(0)
C(9)	0.01(1)	0.00(0)	0.00(0)	-0.17(1)	0.00(0)
C(10)	0.02(1)	0.00(0)	0.00(0)	-0.16(1)	0.00(0)
C(11)	0.01(1)	0.00(0)	0.00(0)	-0.17(1)	0.00(0)
H(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
H(2)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
H(6)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
H(7)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
H(8)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)

Tabla B.7: Multipolos de orden 3 del refinamiento contra los factores de estructura experimentales del complejo hexafluorobenceno-pireno.

atom	P_{30}	P_{31}	P_{3-1}	P_{32}	P_{3-2}	P_{33}	P_{3-3}
F(9)	0.02(0)	-0.03(1)	0.01(0)	0.01(0)	0.01(0)	0.01(1)	0.02(0)
F(10)	0.00(0)	-0.03(1)	0.00(0)	0.02(0)	0.01(0)	-0.02(1)	0.02(0)
F(11)	0.01(0)	-0.04(0)	-0.01(0)	0.01(0)	0.00(0)	0.00(1)	0.00(0)
C(1)	0.29(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.19(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
C(2)	0.30(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.21(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
C(3)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.28(1)	0.00(0)
C(4)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.32(1)	0.00(0)
C(5)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.29(1)	0.00(0)
C(6)	0.29(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.20(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
C(7)	0.31(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.23(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
C(8)	0.31(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.21(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
C(9)	0.38(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.19(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
C(10)	0.40(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.20(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
C(11)	0.39(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.20(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)

Tabla B.8: Multipolos de orden 4 del refinamiento contra los factores de estructura experimentales del complejo hexafluorobenceno-pireno.

atom	P_{40}	P_{41}	P_{4-1}	P_{42}	P_{4-2}	P_{43}	P_{4-3}	P_{44}	P_{4-4}
F(9)	0.00(1)	-0.01(1)	0.00(1)	-0.01(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.01(1)	-0.01(1)	0.00(1)
F(10)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	-0.01(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.01(1)
F(11)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	-0.01(1)	0.00(1)	0.00(1)	-0.01(1)	0.00(1)	-0.01(1)
C(1)	0.00(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.01(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.01(1)	0.00(0)
C(2)	0.00(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.01(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.02(1)	0.00(0)
C(3)	0.05(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
C(4)	0.04(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
C(5)	0.04(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
C(6)	0.00(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.02(1)	0.00(0)
C(7)	-0.02(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.01(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.01(1)	0.00(0)
C(8)	-0.02(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.01(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.03(1)	0.00(0)
C(9)	0.06(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.01(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.03(1)	0.00(0)
C(10)	0.04(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.01(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.03(1)	0.00(0)
C(11)	0.06(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.03(1)	0.00(0)

Tabla B.9: Multipolos de orden 0 y 1 del refinamiento contra los factores de estructura teóricos del complejo hexafluorobenceno-pireno.

atom	P_v	P_{00}	P_{11}	P_{1-1}	P_{10}
F(9)	7.14(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.07(0)
F(10)	7.15(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.07(0)
F(11)	7.15(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.07(0)
C(1)	4.10(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(1)	0.01(1)
C(2)	4.13(1)	0.00(0)	0.00(0)	-0.01(1)	0.01(1)
C(3)	3.97(1)	0.00(0)	0.00(1)	0.02(1)	0.00(0)
C(4)	4.02(1)	0.00(0)	0.00(1)	0.00(0)	0.00(0)
C(5)	3.96(1)	0.00(0)	0.00(1)	0.02(1)	0.00(0)
C(6)	4.13(1)	0.00(0)	0.00(0)	-0.01(1)	0.01(1)
C(7)	4.12(1)	0.00(0)	-0.01(0)	-0.01(1)	0.01(1)
C(8)	4.12(1)	0.00(0)	0.00(0)	-0.02(1)	0.01(1)
C(9)	3.94(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.11(0)
C(10)	3.94(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.11(0)
C(11)	3.94(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.11(0)
H(1)	0.84(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.13(0)
H(2)	0.84(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.13(0)
H(6)	0.84(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.13(0)
H(7)	0.84(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.13(0)
H(8)	0.84(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.13(0)

Tabla B.10: Multipolos de orden 2 del refinamiento contra los factores de estructura teóricos del complejo hexafluorobenceno-pireno.

atom	P_{20}	P_{21}	P_{2-1}	P_{22}	P_{2-2}
F(9)	-0.11(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
F(10)	-0.11(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.01(0)
F(11)	-0.11(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
C(1)	0.11(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.17(0)	0.00(0)
C(2)	0.10(0)	0.00(0)	-0.01(0)	-0.16(0)	0.00(0)
C(3)	-0.17(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.02(0)	0.01(0)
C(4)	-0.17(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
C(5)	-0.18(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.02(0)	0.01(0)
C(6)	0.10(0)	0.00(0)	-0.01(0)	-0.16(0)	0.00(0)
C(7)	0.10(0)	0.00(0)	0.03(0)	-0.17(0)	0.00(0)
C(8)	0.10(0)	0.00(0)	0.03(0)	-0.17(0)	0.00(0)
C(9)	-0.05(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.12(0)	0.00(0)
C(10)	-0.05(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.12(0)	0.00(0)
C(11)	-0.05(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.12(0)	0.00(0)
H(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
H(2)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
H(6)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
H(7)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
H(8)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)

Tabla B.11: Multipolos de orden 3 del refinamiento contra los factores de estructura teóricos del complejo hexafluorobenceno-pireno.

atom	P_{30}	P_{31}	P_{3-1}	P_{32}	P_{3-2}	P_{33}	P_{3-3}
F(9)	0.02(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
F(10)	0.02(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
F(11)	0.02(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
C(1)	0.30(1)	0.00(0)	0.00(1)	0.16(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)
C(2)	0.30(1)	0.00(0)	0.01(1)	0.16(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.01(1)
C(3)	0.00(0)	0.01(0)	0.00(0)	0.00(1)	0.00(1)	0.26(1)	-0.01(1)
C(4)	0.00(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(1)	0.00(1)	0.26(1)	0.00(1)
C(5)	0.00(0)	0.01(0)	0.00(0)	0.00(1)	0.00(1)	0.26(1)	-0.02(1)
C(6)	0.30(1)	0.00(0)	0.01(1)	0.16(1)	0.00(1)	0.00(0)	0.01(1)
C(7)	0.30(1)	0.00(0)	-0.01(1)	0.15(1)	0.00(1)	0.00(1)	-0.02(1)
C(8)	0.30(1)	0.00(0)	-0.01(1)	0.16(1)	0.00(1)	0.00(0)	-0.02(1)
C(9)	0.26(1)	0.00(0)	0.00(1)	0.14(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
C(10)	0.26(1)	0.00(0)	0.00(1)	0.14(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
C(11)	0.26(1)	0.00(0)	0.00(1)	0.14(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)

Tabla B.12: Multipolos de orden 4 del refinamiento contra los factores de estructura teóricos del complejo hexafluorobenceno-pireno.

atom	P_{40}	P_{41}	P_{4-1}	P_{42}	P_{4-2}	P_{43}	P_{4-3}	P_{44}	P_{4-4}
F(9)	0.01(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
F(10)	0.01(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
F(11)	0.01(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
C(1)	0.05(1)	0.00(1)	0.00(1)	-0.01(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.02(1)	0.00(1)
C(2)	0.05(1)	0.00(1)	-0.01(1)	-0.01(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.02(1)	0.00(1)
C(3)	0.02(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	-0.01(1)	0.02(1)
C(4)	0.03(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)
C(5)	0.02(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.01(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	-0.01(1)	0.01(1)
C(6)	0.05(1)	0.00(1)	-0.01(1)	-0.01(1)	0.00(1)	0.00(1)	-0.01(1)	0.02(1)	0.00(1)
C(7)	0.06(1)	0.00(1)	0.01(1)	-0.02(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.01(1)	0.02(1)	0.00(1)
C(8)	0.06(1)	0.00(1)	0.01(1)	-0.02(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.02(1)	0.01(1)
C(9)	0.01(1)	0.00(1)	0.00(1)	-0.03(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.03(1)	0.00(1)
C(10)	0.01(1)	0.00(1)	0.00(1)	-0.03(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.03(1)	0.00(1)
C(11)	0.01(1)	0.00(1)	0.00(1)	-0.02(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.03(1)	0.00(1)

Tabla B.13: Multipolos de orden 0 y 1 del refinamiento contra los factores de estructura teóricos del complejo hexafluorobenceno-trifenileno.

atom	P_v	P_{00}	P_{11}	P_{1-1}	P_{10}
F(19)	7.15(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.07(0)
F(20)	7.15(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.07(0)
F(21)	7.15(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.07(0)
F(22)	7.15(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.07(0)
F(23)	7.15(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.07(0)
F(24)	7.15(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.07(0)
C(1)	4.13(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(1)	0.01(0)
C(2)	4.09(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.01(1)	0.01(0)
C(3)	4.09(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.01(1)	0.01(0)
C(4)	4.12(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(1)	0.02(0)
C(5)	4.13(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.01(1)	0.02(0)
C(6)	4.09(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.01(1)	0.01(0)
C(7)	4.10(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.01(1)	0.01(0)
C(8)	4.13(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(1)	0.01(0)
C(9)	4.13(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(1)	0.01(0)
C(10)	4.10(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(1)	0.01(0)
C(11)	4.11(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.01(1)	0.01(0)
C(12)	4.13(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(1)	0.01(0)
C(13)	4.00(1)	0.00(0)	0.00(1)	0.02(1)	0.00(0)
C(14)	4.00(1)	0.00(0)	0.01(1)	0.02(1)	0.00(0)
C(15)	4.00(1)	0.00(0)	0.01(1)	0.02(1)	0.00(0)
C(16)	3.99(1)	0.00(0)	0.01(1)	0.02(1)	0.00(0)
C(17)	4.00(1)	0.00(0)	0.01(1)	0.02(1)	0.00(0)
C(18)	3.99(1)	0.00(0)	0.01(1)	0.02(1)	0.00(0)
C(19)	3.96(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.11(0)
C(20)	3.95(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.11(0)
C(21)	3.95(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.11(0)
C(22)	3.95(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.11(0)
C(23)	3.95(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.11(0)
C(24)	3.95(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.11(0)
H(1)	0.84(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.13(0)
H(2)	0.84(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.13(0)
H(3)	0.84(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.13(0)
H(4)	0.84(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.13(0)
H(5)	0.84(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.13(0)
H(6)	0.84(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.13(0)
H(7)	0.84(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.13(0)
H(8)	0.84(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.13(0)
H(9)	0.84(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.13(0)
H(10)	0.84(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.13(0)
H(11)	0.84(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.13(0)
H(12)	0.84(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.13(0)

Tabla B.14: Multipolos de orden 2 del refinamiento contra los factores de estructura teóricos del complejo hexafluorobenceno-trifenileno.

atom	P_{20}	P_{21}	P_{2-1}	P_{22}	P_{2-2}
F(19)	-0.11(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
F(20)	-0.11(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
F(21)	-0.11(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
F(22)	-0.11(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
F(23)	-0.11(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
F(24)	-0.11(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
C(1)	0.10(0)	0.00(0)	-0.01(0)	-0.16(0)	0.00(0)
C(2)	0.11(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.17(0)	0.00(0)
C(3)	0.11(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.17(0)	0.00(0)
C(4)	0.10(0)	0.00(0)	-0.01(0)	-0.16(0)	0.00(0)
C(5)	0.10(0)	0.00(0)	-0.01(0)	-0.17(0)	0.00(0)
C(6)	0.11(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.17(0)	0.00(0)
C(7)	0.11(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.17(0)	0.00(0)
C(8)	0.10(0)	0.00(0)	-0.01(0)	-0.16(0)	0.00(0)
C(9)	0.10(0)	0.00(0)	-0.01(0)	-0.17(0)	0.00(0)
C(10)	0.11(0)	0.00(0)	-0.01(0)	-0.17(0)	0.00(0)
C(11)	0.11(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.17(0)	0.00(0)
C(12)	0.10(0)	0.00(0)	-0.01(0)	-0.16(0)	0.00(0)
C(13)	-0.17(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.01(0)	0.00(0)
C(14)	-0.17(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.01(0)	0.00(0)
C(15)	-0.17(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.01(0)	0.00(0)
C(16)	-0.17(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.01(0)	-0.01(0)
C(17)	-0.17(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.01(0)	0.00(0)
C(18)	-0.17(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.01(0)	0.00(0)
C(19)	-0.05(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.11(0)	0.00(0)
C(20)	-0.05(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.12(0)	0.00(0)
C(21)	-0.05(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.11(0)	0.00(0)
C(22)	-0.05(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.12(0)	0.00(0)
C(23)	-0.05(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.11(0)	0.00(0)
C(24)	-0.05(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.12(0)	0.00(0)
H(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
H(2)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
H(3)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
H(4)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
H(5)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
H(6)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
H(7)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
H(8)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
H(9)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
H(10)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
H(11)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
H(12)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)

Tabla B.15: Multipolos de orden 3 del refinamiento contra los factores de estructura teóricos del complejo hexafluorobenceno-trifenileno.

atom	P_{30}	P_{31}	P_{3-1}	P_{32}	P_{3-2}	P_{33}	P_{3-3}
F(19)	0.02(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
F(20)	0.02(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
F(21)	0.02(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
F(22)	0.02(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
F(23)	0.02(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
F(24)	0.02(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
C(1)	0.30(1)	0.00(0)	-0.01(1)	0.16(1)	0.00(1)	0.00(0)	0.01(1)
C(2)	0.31(1)	0.00(0)	0.00(1)	0.16(1)	0.00(1)	0.00(0)	0.01(1)
C(3)	0.30(1)	0.00(0)	0.00(1)	0.16(1)	0.00(1)	0.00(0)	0.01(1)
C(4)	0.30(1)	0.00(0)	-0.01(1)	0.15(1)	0.00(1)	0.00(0)	0.01(1)
C(5)	0.30(1)	0.00(0)	0.00(1)	0.16(1)	0.00(1)	0.00(0)	0.01(1)
C(6)	0.30(1)	0.00(0)	0.00(1)	0.16(1)	0.00(1)	0.00(0)	0.01(1)
C(7)	0.31(1)	0.00(0)	0.00(1)	0.16(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.01(1)
C(8)	0.30(1)	0.00(0)	-0.01(1)	0.16(1)	0.00(1)	0.00(0)	0.01(1)
C(9)	0.30(1)	0.00(0)	-0.01(1)	0.16(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)
C(10)	0.30(1)	0.00(0)	0.00(1)	0.16(1)	0.00(1)	0.00(0)	0.01(1)
C(11)	0.30(1)	0.00(0)	0.00(1)	0.16(1)	0.00(1)	0.00(0)	0.00(1)
C(12)	0.30(1)	0.00(0)	0.00(1)	0.16(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.01(1)
C(13)	0.00(0)	0.01(0)	0.01(0)	0.00(1)	0.00(1)	0.26(1)	-0.01(1)
C(14)	0.00(0)	0.01(0)	0.01(0)	0.00(1)	0.00(1)	0.26(1)	-0.01(1)
C(15)	0.00(0)	0.01(0)	0.01(0)	0.00(1)	0.00(1)	0.26(1)	-0.01(1)
C(16)	0.00(0)	0.01(0)	0.01(0)	0.00(1)	0.00(1)	0.27(1)	-0.01(1)
C(17)	0.00(0)	0.01(0)	0.01(0)	0.00(1)	0.00(1)	0.26(1)	-0.01(1)
C(18)	0.00(0)	0.01(0)	0.01(0)	0.00(1)	0.00(1)	0.26(1)	-0.01(1)
C(19)	0.25(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.14(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
C(20)	0.25(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.14(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
C(21)	0.25(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.14(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
C(22)	0.26(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.14(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
C(23)	0.25(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.14(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
C(24)	0.26(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.14(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)

Tabla B.16: Multipolos de orden 4 del refinamiento contra los factores de estructura teóricos del complejo hexafluorobenceno-trifenileno.

atom	P_{40}	P_{41}	P_{4-1}	P_{42}	P_{4-2}	P_{43}	P_{4-3}	P_{44}	P_{4-4}
F(19)	0.01(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
F(20)	0.01(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
F(21)	0.01(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
F(22)	0.01(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
F(23)	0.01(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
F(24)	0.01(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
C(1)	0.06(1)	0.00(1)	-0.01(1)	-0.02(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.02(1)	0.00(1)
C(2)	0.05(1)	0.00(1)	0.00(1)	-0.02(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.02(1)	0.00(1)
C(3)	0.05(1)	0.00(1)	0.00(1)	-0.02(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.02(1)	0.00(1)
C(4)	0.06(1)	0.00(1)	-0.01(1)	-0.01(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.02(1)	0.00(1)
C(5)	0.06(1)	0.00(1)	0.00(1)	-0.01(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.01(1)	0.00(1)
C(6)	0.05(1)	0.00(1)	0.00(1)	-0.02(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.02(1)	0.00(1)
C(7)	0.05(1)	0.00(1)	0.00(1)	-0.02(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.02(1)	0.00(1)
C(8)	0.06(1)	0.00(1)	0.00(1)	-0.02(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.02(1)	0.00(1)
C(9)	0.06(1)	0.00(1)	0.00(1)	-0.01(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.02(1)	0.00(1)
C(10)	0.05(1)	0.00(1)	0.00(1)	-0.02(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.02(1)	0.00(1)
C(11)	0.05(1)	0.00(1)	0.00(1)	-0.02(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.02(1)	0.00(1)
C(12)	0.06(1)	0.00(1)	0.00(1)	-0.01(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.02(1)	0.00(1)
C(13)	0.03(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.01(1)	0.00(1)	-0.01(1)	0.01(1)
C(14)	0.03(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)
C(15)	0.03(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)
C(16)	0.03(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.01(1)	0.00(1)	-0.01(1)	0.01(1)
C(17)	0.03(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.01(1)
C(18)	0.02(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.01(1)
C(19)	0.01(1)	0.00(1)	0.00(1)	-0.03(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.03(1)	0.00(1)
C(20)	0.01(1)	0.00(1)	0.00(1)	-0.03(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.03(1)	0.00(1)
C(21)	0.01(1)	0.00(1)	0.00(1)	-0.03(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.03(1)	0.00(1)
C(22)	0.01(1)	0.00(1)	0.00(1)	-0.03(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.03(1)	0.00(1)
C(23)	0.01(1)	0.00(1)	0.00(1)	-0.03(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.03(1)	0.00(1)
C(24)	0.01(1)	0.00(1)	0.00(1)	-0.03(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.03(1)	0.00(1)

Tabla B.17: Multipolos de orden 0 y 1 del refinamiento contra los factores de estructura teóricos del complejo hexaclorobenceno-pireno.

atom	P_v	P_{00}	P_{11}	P_{1-1}	P_{10}
CL(9)	7.11(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.05(0)
CL(10)	7.12(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.05(0)
CL(11)	7.12(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.05(0)
CL(20)	7.12(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.05(0)
CL(21)	7.12(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.05(0)
CL(22)	7.12(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.05(0)
C(1)	4.09(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(1)	0.01(1)
C(2)	4.11(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(1)	0.01(1)
C(3)	3.96(1)	0.00(0)	0.00(1)	0.02(1)	0.00(0)
C(4)	4.00(1)	0.00(0)	0.00(1)	0.00(0)	0.00(1)
C(5)	3.95(1)	0.00(0)	0.00(1)	0.02(1)	0.00(0)
C(6)	4.12(1)	0.00(0)	0.00(0)	-0.01(1)	0.01(1)
C(7)	4.11(1)	0.00(0)	0.00(0)	-0.02(1)	0.01(1)
C(8)	4.11(1)	0.00(0)	0.00(0)	-0.02(1)	0.01(1)
C(9)	3.99(1)	0.00(0)	0.00(1)	-0.06(1)	0.04(1)
C(10)	3.99(1)	0.00(0)	0.00(1)	0.06(1)	0.03(1)
C(11)	3.99(1)	0.00(0)	0.00(1)	-0.06(1)	0.04(1)
C(12)	4.09(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(1)	0.01(1)
C(13)	4.11(1)	0.00(0)	0.00(0)	-0.01(1)	0.01(1)
C(14)	3.95(1)	0.00(0)	0.00(1)	0.02(1)	0.00(0)
C(15)	4.00(1)	0.00(0)	0.00(1)	0.00(0)	0.00(1)
C(16)	3.96(1)	0.00(0)	0.00(1)	0.02(1)	0.00(0)
C(17)	4.12(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(1)	0.01(1)
C(18)	4.11(1)	0.00(0)	0.00(0)	-0.02(1)	0.02(1)
C(19)	4.11(1)	0.00(0)	0.00(0)	-0.02(1)	0.01(1)
C(20)	3.99(1)	0.00(0)	0.00(1)	-0.06(1)	0.03(1)
C(21)	3.99(1)	0.00(0)	0.00(1)	0.06(1)	0.04(1)
C(22)	3.99(1)	0.00(0)	0.00(1)	-0.06(1)	0.03(1)
H(1)	0.84(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.12(0)
H(2)	0.84(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.12(0)
H(6)	0.84(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.12(0)
H(7)	0.84(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.12(0)
H(8)	0.84(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.12(0)
H(12)	0.84(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.12(0)
H(13)	0.84(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.12(0)
H(17)	0.84(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.12(0)
H(18)	0.84(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.12(0)
H(19)	0.84(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.12(0)

Tabla B.18: Multipolos de orden 2 del refinamiento contra los factores de estructura teóricos del complejo hexaclorobenceno-pireno.

atom	P_{20}	P_{21}	P_{2-1}	P_{22}	P_{2-2}
CL(9)	-0.18(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.02(0)	0.00(0)
CL(10)	-0.18(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.02(0)	0.00(0)
CL(11)	-0.18(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.02(0)	0.00(0)
CL(20)	-0.18(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.02(0)	0.00(0)
CL(21)	-0.18(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.02(0)	0.00(0)
CL(22)	-0.18(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.01(0)	-0.01(0)
C(1)	0.11(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.17(0)	0.00(0)
C(2)	0.10(0)	0.01(0)	-0.01(0)	-0.16(0)	0.01(0)
C(3)	-0.17(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.02(0)	0.01(0)
C(4)	-0.17(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
C(5)	-0.17(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.02(0)	0.01(0)
C(6)	0.09(0)	0.00(0)	-0.01(0)	-0.16(0)	0.00(0)
C(7)	0.09(0)	0.00(0)	0.03(0)	-0.16(0)	0.00(0)
C(8)	0.10(0)	0.00(0)	0.03(0)	-0.16(0)	0.01(0)
C(9)	0.09(0)	0.00(0)	0.06(0)	-0.08(0)	0.00(0)
C(10)	0.09(0)	0.00(0)	-0.06(0)	-0.08(0)	0.00(0)
C(11)	0.09(0)	0.00(0)	0.06(0)	-0.07(0)	0.00(0)
C(12)	0.11(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.17(0)	0.00(0)
C(13)	0.10(0)	0.00(0)	-0.01(0)	-0.16(0)	0.00(0)
C(14)	-0.17(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.02(0)	0.01(0)
C(15)	-0.17(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
C(16)	-0.17(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.02(0)	0.01(0)
C(17)	0.10(0)	0.01(0)	-0.01(0)	-0.16(0)	0.00(0)
C(18)	0.10(0)	0.00(0)	0.03(0)	-0.16(0)	0.01(0)
C(19)	0.09(0)	0.01(0)	0.03(0)	-0.16(0)	0.00(0)
C(20)	0.09(0)	0.00(0)	0.06(0)	-0.07(0)	0.00(0)
C(21)	0.09(0)	0.00(0)	-0.06(0)	-0.08(0)	0.00(0)
C(22)	0.09(0)	0.00(0)	0.06(0)	-0.08(0)	0.00(0)
H(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
H(2)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
H(6)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
H(7)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
H(8)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
H(12)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
H(13)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
H(17)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
H(18)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
H(19)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)

Tabla B.19: Multipolos de orden 3 del refinamiento contra los factores de estructura teóricos del complejo hexaclorobenceno-pireno.

atom	P_{30}	P_{31}	P_{3-1}	P_{32}	P_{3-2}	P_{33}	P_{3-3}
CL(9)	0.08(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
CL(10)	0.08(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
CL(11)	0.08(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
CL(20)	0.08(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
CL(21)	0.08(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
CL(22)	0.08(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
C(1)	0.30(1)	0.00(0)	-0.01(1)	0.15(1)	-0.01(1)	0.00(1)	0.00(1)
C(2)	0.30(1)	0.00(0)	0.01(1)	0.16(1)	-0.01(1)	0.01(1)	0.01(1)
C(3)	0.00(1)	0.01(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.01(1)	0.26(1)	-0.02(1)
C(4)	0.00(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(1)	0.00(1)	0.26(1)	0.00(1)
C(5)	0.00(1)	0.01(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.26(1)	-0.02(1)
C(6)	0.30(1)	0.00(0)	0.01(1)	0.16(1)	0.00(1)	-0.01(1)	0.01(1)
C(7)	0.29(1)	0.00(0)	-0.01(1)	0.16(1)	0.00(1)	0.00(1)	-0.02(1)
C(8)	0.29(1)	0.00(0)	-0.01(1)	0.16(1)	0.00(1)	0.00(1)	-0.03(1)
C(9)	0.25(1)	0.00(1)	0.01(1)	0.20(1)	0.00(1)	0.00(1)	-0.02(1)
C(10)	0.24(1)	0.00(1)	-0.01(1)	0.20(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.02(1)
C(11)	0.24(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.20(1)	0.00(1)	0.00(1)	-0.02(1)
C(12)	0.30(1)	0.00(0)	0.01(1)	0.16(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)
C(13)	0.30(1)	0.00(0)	0.00(1)	0.16(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.01(1)
C(14)	0.00(1)	0.01(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.26(1)	-0.02(1)
C(15)	0.00(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(1)	0.00(1)	0.26(1)	0.00(1)
C(16)	0.00(1)	0.01(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.01(1)	0.26(1)	-0.02(1)
C(17)	0.29(1)	0.00(0)	0.01(1)	0.16(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.01(1)
C(18)	0.29(1)	0.00(0)	-0.01(1)	0.16(1)	-0.01(1)	0.00(1)	-0.02(1)
C(19)	0.30(1)	0.00(0)	-0.01(1)	0.16(1)	0.00(1)	0.00(1)	-0.02(1)
C(20)	0.24(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.20(1)	0.00(1)	0.00(1)	-0.02(1)
C(21)	0.24(1)	0.00(1)	-0.01(1)	0.20(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.02(1)
C(22)	0.24(1)	0.00(1)	0.01(1)	0.20(1)	0.00(1)	0.00(1)	-0.02(1)

Tabla B.20: Multipolos de orden 4 del refinamiento contra los factores de estructura teóricos del complejo hexaclorobenceno-pireno.

atom	P_{40}	P_{41}	P_{4-1}	P_{42}	P_{4-2}	P_{43}	P_{4-3}	P_{44}	P_{4-4}
CL(9)	0.02(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
CL(10)	0.02(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
CL(11)	0.02(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
CL(20)	0.02(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
CL(21)	0.02(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
CL(22)	0.02(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
C(1)	0.05(1)	0.00(1)	0.00(1)	-0.02(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.02(1)	0.00(1)
C(2)	0.05(1)	0.00(1)	-0.01(1)	-0.02(1)	0.00(1)	0.00(1)	-0.01(1)	0.02(1)	0.00(1)
C(3)	0.02(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	-0.01(1)	0.02(1)
C(4)	0.03(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)
C(5)	0.02(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	-0.01(1)	0.01(1)
C(6)	0.05(1)	0.00(1)	-0.01(1)	-0.02(1)	0.00(1)	0.00(1)	-0.01(1)	0.02(1)	0.00(1)
C(7)	0.05(1)	0.00(1)	0.01(1)	-0.02(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.01(1)	0.02(1)	0.00(1)
C(8)	0.06(1)	0.00(1)	0.01(1)	-0.02(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.01(1)	0.02(1)	0.00(1)
C(9)	0.00(1)	0.00(1)	0.02(1)	-0.03(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.01(1)	0.03(1)	0.00(1)
C(10)	0.00(1)	0.00(1)	-0.02(1)	-0.03(1)	0.00(1)	0.00(1)	-0.01(1)	0.03(1)	0.00(1)
C(11)	0.00(1)	0.00(1)	0.03(1)	-0.03(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.01(1)	0.03(1)	0.00(1)
C(12)	0.05(1)	0.00(1)	0.00(1)	-0.02(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.02(1)	0.00(1)
C(13)	0.05(1)	0.00(1)	-0.01(1)	-0.02(1)	0.00(1)	0.00(1)	-0.01(1)	0.02(1)	0.00(1)
C(14)	0.02(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	-0.01(1)	0.01(1)
C(15)	0.03(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)
C(16)	0.02(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	-0.01(1)	0.02(1)
C(17)	0.05(1)	0.00(1)	-0.01(1)	-0.02(1)	0.00(1)	0.00(1)	-0.01(1)	0.02(1)	0.00(1)
C(18)	0.05(1)	0.00(1)	0.01(1)	-0.02(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.01(1)	0.02(1)	0.00(1)
C(19)	0.06(1)	0.00(1)	0.01(1)	-0.02(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.01(1)	0.02(1)	0.00(1)
C(20)	0.00(1)	0.00(1)	0.02(1)	-0.03(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.01(1)	0.03(1)	0.00(1)
C(21)	0.00(1)	0.00(1)	-0.02(1)	-0.03(1)	0.00(1)	0.00(1)	-0.01(1)	0.03(1)	0.00(1)
C(22)	0.00(1)	0.00(1)	0.02(1)	-0.03(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.01(1)	0.03(1)	0.00(1)

Tabla B.21: Multipolos de orden 0 y 1 del refinamiento contra los factores de estructura teóricos del complejo hexaclorobenceno-trifenileno.

atom	P_v	P_{00}	P_{11}	P_{1-1}	P_{10}
CL(19)	7.12(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.05(0)
CL(20)	7.12(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.05(0)
CL(21)	7.12(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.05(0)
CL(22)	7.12(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.05(0)
CL(23)	7.12(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.05(0)
CL(24)	7.12(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.05(0)
C(1)	4.12(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(1)	0.01(1)
C(2)	4.10(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.01(1)	0.01(1)
C(3)	4.10(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.01(1)	0.01(1)
C(4)	4.11(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(1)	0.01(1)
C(5)	4.11(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(1)	0.01(1)
C(6)	4.09(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.01(1)	0.00(1)
C(7)	4.09(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.01(1)	0.01(1)
C(8)	4.13(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(1)	0.01(1)
C(9)	4.12(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(1)	0.01(1)
C(10)	4.09(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.01(1)	0.01(1)
C(11)	4.09(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.01(1)	0.00(1)
C(12)	4.12(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(1)	0.01(1)
C(13)	3.98(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.02(1)	0.01(1)
C(14)	3.99(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.02(1)	0.01(1)
C(15)	3.99(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.02(1)	0.01(1)
C(16)	3.99(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.02(1)	0.01(1)
C(17)	3.99(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.02(1)	0.00(1)
C(18)	3.98(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.02(1)	0.01(1)
C(19)	4.00(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.05(1)	0.03(1)
C(20)	4.00(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.06(1)	0.03(1)
C(21)	4.00(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.06(1)	0.03(1)
C(22)	4.00(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.06(1)	0.03(1)
C(23)	4.00(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.06(1)	0.03(1)
C(24)	4.00(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.06(1)	0.03(1)
H(1)	0.84(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.12(0)
H(2)	0.84(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.12(0)
H(3)	0.84(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.12(0)
H(4)	0.84(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.12(0)
H(5)	0.84(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.12(0)
H(6)	0.84(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.12(0)
H(7)	0.84(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.12(0)
H(8)	0.84(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.12(0)
H(9)	0.84(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.12(0)
H(10)	0.84(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.12(0)
H(11)	0.84(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.12(0)
H(12)	0.84(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.12(0)

Tabla B.22: Multipolos de orden 2 del refinamiento contra los factores de estructura teóricos del complejo hexaclorobenceno-trifenileno.

atom	P_{20}	P_{21}	P_{2-1}	P_{22}	P_{2-2}
CL(19)	-0.19(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.02(0)	0.00(0)
CL(20)	-0.18(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.02(0)	0.00(0)
CL(21)	-0.18(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.02(0)	0.00(0)
CL(22)	-0.18(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.02(0)	0.00(0)
CL(23)	-0.18(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.02(0)	0.00(0)
CL(24)	-0.19(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.01(0)	0.00(0)
C(1)	0.10(0)	0.00(0)	-0.01(0)	-0.16(0)	0.00(0)
C(2)	0.11(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.17(0)	0.00(0)
C(3)	0.10(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.17(0)	0.00(0)
C(4)	0.10(0)	0.00(0)	-0.01(0)	-0.16(0)	0.00(0)
C(5)	0.10(0)	0.00(0)	-0.01(0)	-0.16(0)	0.00(0)
C(6)	0.10(0)	0.00(0)	-0.01(0)	-0.17(0)	0.00(0)
C(7)	0.11(0)	0.00(0)	-0.01(0)	-0.17(0)	0.00(0)
C(8)	0.10(0)	0.00(0)	-0.01(0)	-0.16(0)	0.00(0)
C(9)	0.10(0)	0.00(0)	-0.01(0)	-0.16(0)	0.00(0)
C(10)	0.10(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.17(0)	0.00(0)
C(11)	0.11(0)	0.00(0)	-0.01(0)	-0.17(0)	0.00(0)
C(12)	0.10(0)	0.00(0)	-0.01(0)	-0.16(0)	0.00(0)
C(13)	0.09(0)	0.00(0)	-0.01(0)	-0.13(0)	0.00(0)
C(14)	0.09(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.13(0)	0.00(0)
C(15)	0.09(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.13(0)	0.00(0)
C(16)	0.09(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.13(0)	0.00(0)
C(17)	0.09(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.14(0)	0.00(0)
C(18)	0.09(0)	0.00(0)	-0.01(0)	-0.13(0)	0.00(0)
C(19)	0.09(0)	0.00(0)	-0.06(0)	-0.08(0)	0.00(0)
C(20)	0.09(0)	0.00(0)	-0.06(0)	-0.07(0)	0.00(0)
C(21)	0.09(0)	0.00(0)	-0.06(0)	-0.07(0)	0.00(0)
C(22)	0.09(0)	0.00(0)	-0.06(0)	-0.07(0)	0.00(0)
C(23)	0.09(0)	0.00(0)	-0.06(0)	-0.07(0)	0.00(0)
C(24)	0.09(0)	0.00(0)	-0.06(0)	-0.08(0)	0.00(0)
H(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
H(2)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
H(3)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
H(4)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
H(5)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
H(6)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
H(7)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
H(8)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
H(9)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
H(10)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
H(11)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
H(12)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)

Tabla B.23: Multipolos de orden 3 del refinamiento contra los factores de estructura teóricos del complejo hexaclorobenceno-trifenileno.

atom	P_{30}	P_{31}	P_{3-1}	P_{32}	P_{3-2}	P_{33}	P_{3-3}
CL(19)	0.08(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
CL(20)	0.08(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
CL(21)	0.08(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
CL(22)	0.09(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
CL(23)	0.09(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
CL(24)	0.08(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
C(1)	0.30(1)	0.00(0)	0.00(1)	0.15(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)
C(2)	0.29(1)	0.00(0)	0.00(1)	0.16(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)
C(3)	0.30(1)	0.00(0)	0.00(1)	0.16(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.01(1)
C(4)	0.29(1)	0.00(0)	-0.01(1)	0.15(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)
C(5)	0.30(1)	0.00(0)	0.00(1)	0.15(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)
C(6)	0.30(1)	0.00(0)	0.00(1)	0.16(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.01(1)
C(7)	0.30(1)	0.00(0)	0.00(1)	0.15(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.01(1)
C(8)	0.30(1)	0.00(0)	0.00(1)	0.16(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.01(1)
C(9)	0.30(1)	0.00(0)	-0.01(1)	0.15(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.01(1)
C(10)	0.30(1)	0.00(0)	0.00(1)	0.16(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.01(1)
C(11)	0.30(1)	0.00(0)	0.00(1)	0.16(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.01(1)
C(12)	0.30(1)	0.00(0)	0.00(1)	0.15(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)
C(13)	0.22(1)	0.00(1)	-0.01(1)	0.17(1)	0.00(1)	0.00(0)	0.01(0)
C(14)	0.22(1)	0.00(1)	-0.01(1)	0.17(1)	0.00(1)	0.00(0)	0.01(0)
C(15)	0.22(1)	0.00(1)	-0.01(1)	0.17(1)	0.00(1)	0.00(0)	0.01(0)
C(16)	0.22(1)	0.00(1)	-0.01(1)	0.17(1)	0.00(1)	0.00(0)	0.01(0)
C(17)	0.23(1)	0.00(1)	-0.01(1)	0.17(1)	0.00(1)	0.00(0)	0.01(0)
C(18)	0.23(1)	0.00(1)	-0.01(1)	0.17(1)	0.00(1)	0.00(0)	0.01(0)
C(19)	0.24(1)	0.00(1)	-0.01(1)	0.20(1)	0.00(1)	0.00(0)	0.02(1)
C(20)	0.24(1)	0.00(1)	-0.01(1)	0.19(1)	0.00(1)	0.00(0)	0.02(1)
C(21)	0.24(1)	0.00(1)	-0.01(1)	0.20(1)	0.00(1)	0.00(0)	0.02(1)
C(22)	0.24(1)	0.00(1)	-0.01(1)	0.19(1)	0.00(1)	0.00(0)	0.02(1)
C(23)	0.24(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.20(1)	0.00(1)	0.00(0)	0.02(1)
C(24)	0.24(1)	0.00(1)	-0.01(1)	0.19(1)	0.00(1)	0.00(0)	0.02(1)

Tabla B.24: Multipolos de orden 4 del refinamiento contra los factores de estructura teóricos del complejo hexaclorobenceno-trifenileno.

atom	P_{40}	P_{41}	P_{4-1}	P_{42}	P_{4-2}	P_{43}	P_{4-3}	P_{44}	P_{4-4}
CL(19)	0.02(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
CL(20)	0.02(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
CL(21)	0.02(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
CL(22)	0.02(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
CL(23)	0.02(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
CL(24)	0.02(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
C(1)	0.06(1)	0.00(1)	-0.01(1)	-0.02(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.01(1)	0.00(1)
C(2)	0.04(1)	0.00(1)	0.00(1)	-0.02(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.02(1)	0.00(1)
C(3)	0.05(1)	0.00(1)	0.00(1)	-0.01(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.02(1)	0.00(1)
C(4)	0.06(1)	0.00(1)	0.00(1)	-0.02(1)	0.00(1)	0.00(1)	-0.01(1)	0.02(1)	0.00(1)
C(5)	0.06(1)	0.00(1)	-0.01(1)	-0.01(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.02(1)	0.00(1)
C(6)	0.05(1)	0.00(1)	0.00(1)	-0.02(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.02(1)	0.00(1)
C(7)	0.05(1)	0.00(1)	0.00(1)	-0.02(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.02(1)	0.00(1)
C(8)	0.06(1)	0.00(1)	-0.01(1)	-0.02(1)	0.00(1)	0.00(1)	-0.01(1)	0.02(1)	0.00(1)
C(9)	0.05(1)	0.00(1)	-0.01(1)	-0.02(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.02(1)	0.00(1)
C(10)	0.05(1)	0.00(1)	0.00(1)	-0.01(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.02(1)	0.00(1)
C(11)	0.05(1)	0.00(1)	0.00(1)	-0.02(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.02(1)	0.00(1)
C(12)	0.06(1)	0.00(1)	0.00(1)	-0.01(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.02(1)	0.00(1)
C(13)	0.01(1)	0.00(1)	0.01(1)	-0.01(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.02(1)	0.00(1)
C(14)	0.01(1)	0.00(1)	0.00(1)	-0.02(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.02(1)	0.00(1)
C(15)	0.01(1)	0.00(1)	0.01(1)	-0.01(1)	0.00(1)	0.01(1)	0.00(1)	0.02(1)	0.00(1)
C(16)	0.01(1)	0.00(1)	0.01(1)	-0.02(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.02(1)	0.00(1)
C(17)	0.00(1)	0.00(1)	0.01(1)	-0.02(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.02(1)	0.00(1)
C(18)	0.01(1)	0.00(1)	0.01(1)	-0.02(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.02(1)	0.00(1)
C(19)	0.00(1)	0.00(1)	-0.02(1)	-0.03(1)	0.00(1)	0.00(1)	-0.01(1)	0.03(1)	0.00(1)
C(20)	0.01(1)	0.00(1)	-0.02(1)	-0.03(1)	0.00(1)	0.00(1)	-0.01(1)	0.03(1)	0.00(1)
C(21)	0.01(1)	0.00(1)	-0.02(1)	-0.03(1)	0.00(1)	0.00(1)	-0.01(1)	0.03(1)	0.00(1)
C(22)	0.00(1)	0.00(1)	-0.02(1)	-0.03(1)	0.00(1)	0.00(1)	-0.01(1)	0.03(1)	0.00(1)
C(23)	0.00(1)	0.00(1)	-0.03(1)	-0.03(1)	0.00(1)	0.00(1)	-0.01(1)	0.03(1)	0.00(1)
C(24)	0.01(1)	0.00(1)	-0.02(1)	-0.03(1)	0.00(1)	0.00(1)	-0.01(1)	0.03(1)	0.00(1)

Bibliografía

- [1] R. B. Laughlin and David Pines. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 97(1):28–31, 2000.
- [2] *Complex Systems: The Intellectual Landscape*, pages 1–23. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2008.
- [3] Scott F. Gilbert and Sahotra Sarkar. *Dev. Dyn.*, 219(1):1–9, 2000.
- [4] Klaus Mainzer. *Challenges of Complexity in Chemistry and Beyond*, pages 1–28. Springer Netherlands, Dordrecht, 2012.
- [5] Pavel Hobza and Klaus Müller-Dethlefs. Chapter 1 introduction. In *Non-Covalent Interactions: Theory and Experiment*, pages 1–20. The Royal Society of Chemistry, 2009.
- [6] Peter Politzer and Jane S. Murray. *A Unified View of Halogen Bonding, Hydrogen Bonding and Other σ -Hole Interactions*, pages 291–321. Springer International Publishing, Cham, 2015.
- [7] Hans-Jörg Schneider. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 48(22):3924–3977, 2009.
- [8] George M. Whitesides and Mila Boncheva. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 99(8):4769–4774, 2002.
- [9] A. Gabizon and F. Martin. *Drugs*, 54(4):15–21, 1997.
- [10] Sean T. Duggan and Gillian M. Keating. *Drugs*, 71(18):2531–2558, 2011.

- [11] Henderson James (Jim) Cleaves. *Molecular Recognition*, pages 1079–1080. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2011.
- [12] D. Barney Walker, Gururaj Joshi, and Anthony P. Davis. *Cell. Mol. Life Sci.*, 66(19):3177–3191, 2009.
- [13] Richard A. Layfield. *Organometallics*, 33(5):1084–1099, 2014.
- [14] Dante Gatteschi and Lapo Bogani. Complexity in molecular magnetism. In *Complexity in Chemistry and Beyond: Interplay Theory and Experiment: New and Old Aspects of Complexity in Modern Research*, pages 49–72. Springer Netherlands, Dordrecht, 2012.
- [15] Anthony Stone. *The Theory of Intermolecular Forces*. Oxford University Press, 2 edition, 2013.
- [16] Sarah Aldulajjan and James A. Platts. *Curr. Phys. Chem.*, 2(4):314–323, 2012.
- [17] U. Buck. *Molecular Beam Scattering: Method and Results on Intermolecular Potentials*, pages 317–336. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1991.
- [18] Darren W. Johnson and Fraser Hof, editors. *Aromatic Interactions*. Monographs in Supramolecular Chemistry. The Royal Society of Chemistry, 2017.
- [19] Chelsea R. Martínez and Brent L. Iverson. *Chem. Sci.*, 3(7):2191–2201, 2012.
- [20] Joseph M. Steed, Thomas A. Dixon, and William Klemperer. *J. Chem. Phys.*, 70(11):4940–4946, 1979.
- [21] Liene I. De Beuckeleer and Wouter A. Herrebout. *Spectrochim. Acta, Part A*, 171:60 – 71, 2017.
- [22] Elsa Sánchez-García and Georg Jansen. *J. Phys. Chem. A*, 116(23):5689–5697, 2012.
- [23] Sumit Kumar and Alope Das. *J. Chem. Phys.*, 139(10):104311, 2013.

- [24] Mutasem Omar Sinnokrot and C. David Sherrill. *J. Phys. Chem. A*, 110(37):10656–10668, 2006.
- [25] M. Pitoňák, P. Neogrády, J. Řezáč, P. Jurečka, M. Urban, and P. Hobza. *J. Chem. Theory Comput.*, 4(11):1829–1834, 2008.
- [26] Rafał Podeszwa, Robert Bukowski, and Krzysztof Szalewicz. *J. Phys. Chem. A*, 110(34):10345–10354, 2006.
- [27] Klaus Müller-Dethlefs and Pavel Hobza. *Chemical Reviews*, 100(1):143–168, 2000.
- [28] Bogumil Jeziorski, Robert Moszynski, and Krzysztof Szalewicz. Perturbation theory approach to intermolecular potential energy surfaces of van der waals complexes. *Chem. Rev.*, 94(7):1887–1930, 1994.
- [29] Rafał Podeszwa, Robert Bukowski, and Krzysztof Szalewicz. *J. Chem. Theory Comput.*, 2(2):400–412, 2006.
- [30] Tomasz Janowski and Peter Pulay. *Chem. Phys. Lett.*, 447(1-3):503–507, 2007.
- [31] Jane S. Murray and Peter Politzer. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.*, 1(2):153–163, 2011.
- [32] E. G. COX. *Rev. Mod. Phys.*, 30(1):159–162, Jan 1958.
- [33] Emmanuel A. Meyer, Ronald K. Castellano, and François Diederich. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 42(11):1210–1250, 2003.
- [34] Kevin E. Riley, , and Jr. Kenneth M. Merz. *J. Phys. Chem. B*, 109(37):17752–17756, 2005.
- [35] Seiji Tsuzuki, Tadafumi Uchimaru, and Masuhiro Mikami. *J. Phys. Chem. A*, 110(5):2027–2033, 2006.
- [36] J. Hernández-Trujillo, F. Colmenares, G. Cuevas, and M. Costas. *Chem. Phys. Lett.*, 265(3-5):503–507, 1997.

- [37] Stephan Ehrlich, Jonas Moellmann, and Stefan Grimme. *Acc. Chem. Res.*, 46(4):916–926, 2013.
- [38] P. Muller. *PAC*, volume 66, chapter Glossary of terms used in physical organic chemistry (IUPAC Recommendations 1994), page 1082. 2016 1994.
- [39] Xue Pang, Hui Wang, Weizhou Wang, and Wei Jun Jin. *Cryst. Growth Des.*, 15(10):4938–4945, 2015.
- [40] Jonathan C. Collings, Karl P. Roscoe, Rhodri Ll. Thomas, Andrei S. Batsanov, Lorna M. Stimson, Judith A. K. Howard, and Todd B. Marder. *New J. Chem.*, 25(11):1410–1417, 2001.
- [41] Jonathan C. Collings, Philip S. Smith, Dmitri S. Yufit, Andrei S. Batsanov, Judith A. K. Howard, and Todd B. Marder. *CrystEngComm*, 6(6):25–28, 2004.
- [42] Jonathan C. Collings, Karl P. Roscoe, Edward G. Robins, Andrei S. Batsanov, Lorna M. Stimson, Judith A. K. Howard, Stewart J. Clark, and Todd B. Marder. *New J. Chem.*, 26(12):1740–1746, 2002.
- [43] E. J. Corey. *Chem. Soc. Rev.*, 17:111–133, 1988.
- [44] Gautam R. Desiraju. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 34(21):2311–2327, 1995.
- [45] Laura M. Salonen, Manuel Ellermann, and François Diederich. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 50(21):4808–4842, 2011.
- [46] Christopher J. Pace and Jianmin Gao. *Acc. Chem. Res.*, 46(4):907–915, 2013.
- [47] Mabel A. Cejas, William A. Kinney, Cailin Chen, Gregory C. Leo, Brett A. Tounge, Jeremy G. Vinter, Pratik P. Joshi, and Bruce E. Maryanoff. *J. Am. Chem. Soc.*, 129(8):2202–2203, 2007.
- [48] Yassir El-azizi, Andreea Schmitzer, and Shawn K. Collins. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 45(6):968–973, 2006.
- [49] Akiko Hori, Shohei Takatani, Takeshi K. Miyamoto, and Miki Hasegawa. *CrystEngComm*, 11(4):567–569, 2009.

- [50] Larry R. Dalton, Alex K.-Y. Jen, Bruce H. Robinson, Rene Overney, Stephanie J. Benight, Daniel B. Knorr, Jr., Seongku Kim, Harold R. Fetterman, and Cheng Zhang. *Proc. SPIE*, 7935:793502–793512, 2011.
- [51] Venkat R. Thalladi, Hans-Christoph Weiss, Dieter Bläser, Roland Boese, Ashwini Nangia, and Gautam R. Desiraju. *J. Am. Chem. Soc.*, 120(34):8702–8710, 1998.
- [52] G. Desiraju. *The Weak Hydrogen Bond in Struct. Chemistry, Biology*. Oxford, 2010.
- [53] V. A. Karnoukhova, I. V. Fedyanin, and K. A. Lyssenko. *Struct. Chem.*, 27(1):17–24, 2016.
- [54] Lydia C. Gilday, Sean W. Robinson, Timothy A. Barendt, Matthew J. Langton, Benjamin R. Mullaney, and Paul D. Beer. *Chem. Rev.*, 115(15):7118–7195, 2015.
- [55] Pierangelo Metrangolo and Giuseppe Resnati. *IUCrJ*, 1(Pt 1):5–7, 2014.
- [56] Paul L. A. Popelier Ronald J. Gillespie. *Chemical Bonding and Molecular Geometry*. Topics in Inorganic Chemistry. Oxford University Press, USA, 2001.
- [57] Henry A. Bent. *Chem. Rev.*, 68(5):587–648, 1968.
- [58] Gautam R. Desiraju and R. Parthasarathy. *J. Am. Chem. Soc.*, 111(23):8725–8726, 1989.
- [59] R. L. Collin. *Acta Crystallogr.*, 5(4):431–432, 1952.
- [60] W.H. Keesom and K.W. Taconis. *Physica*, 3(1):237 – 242, 1936.
- [61] L.-Y. Hsu and D. E. Williams. *Acta Crystallogr., Sect. A*, 36(2):277–281, Mar 1980.
- [62] G. Filippini and A. Gavezzotti. *Acta Crystallogr., Sect. B*, 49(5):868–880, Oct 1993.
- [63] E.D. Stevens. *Mol. Phys.*, 37(1):27–45, 1979.
- [64] Emmanuel Aubert, Sébastien Lebègue, Martijn Marsman, Thai Thanh Thu Bui, Christian Jelsch, Slimane Dahaoui, Enrique Espinosa, and Jénos G. Ángyán. *J. Phys. Chem. A*, 115(50):14484–14494, 2011.

- [65] Mikhail V. Vener, Anastasia V. Shishkina, Alexey A. Rykounov, and Vladimir G. Tsirelson. *J. Phys. Chem. A*, 117(35):8459–8467, 2013.
- [66] E V Bartashevich and V G Tsirelson. *Russ. Chem. Rev.*, 83(12):1181–1203, 2014.
- [67] Tore Brinck, Jane S. Murray, and Peter Politzer. *Int. J. Quantum Chem.*, 44(S19):57–64, 1992.
- [68] Peter Politzer, Jane S. Murray, and Timothy Clark. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15(27):11178–11189, 2013.
- [69] Thai Thanh Thu Bui, Slimane Dahaoui, Claude Lecomte, Gautam R. Desiraju, and Enrique Espinosa. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 48(21):3838–3841, 2009.
- [70] Mariya E. Brezgunova, Emmanuel Aubert, Slimane Dahaoui, Pierre Fertey, Sébastien Lebègue, Christian Jelsch, János G. Ángyán, and Enrique Espinosa. *Cryst. Growth Des.*, 12(11):5373–5386, 2012.
- [71] Venkatesha R. Hathwar and Tayur N. Guru Row. *Cryst. Growth Des.*, 11(4):1338–1346, 2011.
- [72] Peng Zhou, Jianwei Zou, Feifei Tian, and Zhicai Shang. *J. Chem. Inf. Model.*, 49(10):2344–2355, 2009.
- [73] Chérif F. Matta, Norberto Castillo, and Russell J. Boyd. *J. Phys. Chem. A*, 109(16):3669–3681, 2005.
- [74] Reyes Malavé Osuna, Victor Hernández, Juan T. López Navarrete, Emiliana D’Oria, and Juan J. Novoa. *Theor. Chem. Acc.*, 128(4):541–553, 2011.
- [75] Jakub Trnka, Robert Sedlak, Michal Kolář, and Pavel Hobza. *J. Phys. Chem. A*, 117(20):4331–4337, 2013.
- [76] Ram K.R. Jetti, Feng Xue, Thomas C.W. Mak, and Ashwini Nangia. *Cryst. Eng.*, 2(4):215–224, 1999.

- [77] Binoy K. Saha, Ram K. R. Jetti, L. Sreenivas Reddy, Srinivasulu Aitipamula, and Ashwini Nangia. *Cryst. Growth Des.*, 5(3):887–899, 2005.
- [78] Xue Pang, Hui Wang, Xiao Ran Zhao, and Wei Jun Jin. *CrystEngComm*, 15(14):2722–2730, 2013.
- [79] Hai Yue Gao, Xiao Ran Zhao, Hui Wang, Xue Pang, and Wei Jun Jin. *Cryst. Growth Des.*, 12(9):4377–4387, 2012.
- [80] Dietmar Stalke. *Chem. Eur. J.*, 17(34):9264–9278, 2011.
- [81] Parthapratim Munshi and Tayur N. Guru Row. *Crystallogr. Rev.*, 11(3):199–241, 2005.
- [82] R. McWeeny. *Methods of Molecular Quantum Mechanics*. Theoretical chemistry. Academic Press, 1992.
- [83] P. Hohenberg and W. Kohn. *Phys. Rev.*, 136(3B):B864–B871, Nov 1964.
- [84] Dirk Feil. *Isr. J. Chem.*, 16(2-3):103–110, 1977.
- [85] C. Giacovazzo, H.L. Monaco, G. Artioli, D. Viterbo, M. Milanesio, G. Gilli, P. Gilli, G. Zanotti, G. Ferraris, and M. Catti. *Fundamentals of Crystallography*. International Union of Crystallography Texts on Crystallography. OUP Oxford, 2011.
- [86] Gábor Oszlányi and András Süto. *Acta Crystallogr., Sect. A*, 64(1):123–134, Jan 2008.
- [87] N. K. Hansen and P. Coppens. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.*, 34(6):909–921, 1978.
- [88] K. Schwarz, P. Blaha, and G.K.H. Madsen. *Comput. Phys. Commun.*, 147(1):71 – 76, 2002.
- [89] Stefan Grimme, Jens Antony, Stephan Ehrlich, and Helge Krieg. *J. Chem. Phys.*, 132(15):154104, 2010.
- [90] Stefan Grimme, Stephan Ehrlich, and Lars Goerigk. *J. Comput. Chem.*, 32(7):1456–1465, 2011.

- [91] Michael D. Towler, Ales Zupan, and Mauro Causà. *Comput. Phys. Commun.*, 98(1):181 – 205, 1996.
- [92] R. F. W. Bader. *Atoms in Molecules: A quantum theory*. Clarendon Press, Oxford, 1990.
- [93] Cheérif F. Matta. *Hydrogen Bonding—New Insights*, chapter Hydrogen–Hydrogen Bonding: The Non-Electrostatic Limit of Closed-Shell Interaction Between Two Hydrogen atoms. A critical review, pages 337–375. Springer Netherlands, Dordrecht, 2006.
- [94] E. Espinosa, E. Molins, and C. Lecomte. *Chem. Phys. Lett.*, 285(3-4):170–173, 1998.
- [95] C. Gatti. *Z. Kristallogr.*, 220(5-6):399–457, 2005.
- [96] Mark A. Spackman. *Crystal Growth & Design*, 15(11):5624–5628, 2015.
- [97] Erin R. Johnson, Shahar Keinan, Paula Mori-Sánchez, Julia Contreras-García, Aron J. Cohen, and Weitao Yang. *J. Am. Chem. Soc.*, 132(18):6498–6506, 2010.
- [98] Joshua J. McKinnon, Anthony S. Mitchell, and Mark A. Spackman. *Chem. - Eur. J.*, 4(11):2136–2141, 1998.
- [99] Mark A. Spackman and Dylan Jayatilaka. *CrystEngComm*, 11(1):19–32, 2009.
- [100] Mark A. Spackman and Joshua J. McKinnon. *CrystEngComm*, 4(66):378–392, 2002.
- [101] Alston J. Misquitta, Rafał Podeszwa, Bogumił Jeziorski, and Krzysztof Szalewicz. *J. Chem. Phys.*, 123(214103):1–14, 2005.
- [102] Angelo Gavezzotti. *Molecular Aggregation: Structure Analysis and Molecular Simulation of Crystals and Liquids*. International Union of Crystallography Monographs on Crystallography. Oxford University Press, USA, 2007.
- [103] A. Gavezzotti. *J. Phys. Chem. B*, 106(16):4145–4154, 2002.
- [104] A. Gavezzotti. *J. Phys. Chem. B*, 107(10):2344–2353, 2003.
- [105] Agilent. CrysAlispro, Oxford Diffraction /Agilent Technologies UK Ltd, Yarnton, England.

- [106] G.M. Sheldrick. *University of Göttingen, Germany*, 1996.
- [107] Louis J Farrugia. *J. Appl. Crystallogr.*, 45(4):849–854, 2012.
- [108] Lukáš Palatinus and Gervais Chapuis. *J. Appl. Crystallogr.*, 40(4):786–790, 2007.
- [109] George M. Sheldrick. *Acta Crystallogr., Sect. C*, 71(1):3–8, 2015.
- [110] Christian B. Hübschle, George M. Sheldrick, and Birger Dittrich. *J. Appl. Crystallogr.*, 44(6):1281–1284, 2011.
- [111] Tibor Koritsanszky, Piero Macchi, Carlos Gatti, Luis J. Farrugia, P. R. Mallison, A. Volkov, and T. Richter. *XD2006. A computer program package for multipole refinement and analysis of charge densities from diffraction data.*, 2006.
- [112] Frank H. Allen, Olga Kennard, David G. Watson, Lee Brammer, A. Guy Orpen, and Robin Taylor. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, (12):S1–S19, 1987.
- [113] Karlheinz Schwarz, Peter Blaha, and S.B. Trickey. *Mol. Phys.*, 108(21-23):3147–3166, 2010.
- [114] John P. Perdew, Adrienn Ruzsinszky, Gábor I. Csonka, Oleg A. Vydrov, Gustavo E. Scuseria, Lucian A. Constantin, Xiaolan Zhou, and Kieron Burke. Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 100:136406, Apr 2008.
- [115] Gábor I. Csonka, Adrienn Ruzsinszky, John P. Perdew, and Stefan Grimme. Improved description of stereoelectronic effects in hydrocarbons using semilocal density functional theory. *J. Chem. Theory Comput.*, 4(6):888–891, 2008.
- [116] C. J. H. Schutte and J. A. Pretorius. A computational study of the molecular and crystal structure and selected physical properties of octahydridosilasequioxane–(si₂o₃h₂)₄. i. electronic and structural aspects. *Proc. R. Soc. A*, 467(2128):928–953, 2011.
- [117] T. Todorova and B. Delley. Molecular crystals: A test system for weak bonding. *J. Phys. Chem. C*, 114(48):20523–20530, 2010.
- [118] Yan Zhao, Hou T. Ng, and Eric Hanson. *J. Chem. Theory Comput.*, 5(10):2726–2733, 2009.

- [119] Roberto Dovesi, Roberto Orlando, Alessandro Erba, Claudio M. Zicovich-Wilson, Bartolomeo Civalleri, Silvia Casassa, Lorenzo Maschio, Matteo Ferrabone, Marco De La Pierre, Philippe D'Arco, Yves Noël, Mauro Causà, Michel Rérat, and Bernard Kirtman. *Int. J. Quantum Chem.*, 114(19):1287–1317, 2014.
- [120] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox. Gaussian 09 Revision E.01, 2015.
- [121] Adam I. Stash and Vladimir G. Tsirelson. *J. Appl. Crystallogr.*, 47(6):2086–2089, Dec 2014.
- [122] Todd A. Keith. Aimall (version 16.01.09), tk gristmill software, aim.tkgristmill.com, 2016.
- [123] Julia Contreras-García, Erin R. Johnson, Shahar Keinan, Robin Chaudret, Jean-Philip Piquemal, David N. Beratan, and Weitao Yang. *J. Chem. Theory Comput.*, 7(3):625–632, 2011.
- [124] SK Wolff, DJ Grimwood, JJ McKinnon, MJ Turner, D Jayatilaka, and MA Spackman. Crystal Explorer. *The University of Western Australia*, 2012.
- [125] Igor A. Fedorov, Yurii N. Zhuravlev, and Victor P. Berveno. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13(13):5679–5686, 2011.
- [126] Haiying Li, Yunxiang Lu, Yingtao Liu, Xiang Zhu, Honglai Liu, and Weiliang Zhu. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14(28):9948–9955, 2012.

- [127] Jose M. Hermida-Ramón and Ana M. Graña. *J. Comput. Chem.*, 28(2):540–546, 2007.
- [128] Christophe Narth, Zeina Maroun, Roberto A. Boto, Robin Chaudret, Marie-Laure Bonnet, Jean-Philip Piquemal, and Julia Contreras-García. *A Complete NCI Perspective: From New Bonds to Reactivity*, pages 491–527. Springer International Publishing, Cham, 2016.
- [129] Laura Estévez, Nicolás Otero, and Ricardo A. Mosquera. *J. Phys. Chem. A*, 113(41):11051–11058, 2009.
- [130] Lesley R. Rutledge, Lex Navarro-Whyte, Terri L. Peterson, and Stacey D. Wetmore. *J. Phys. Chem. A*, 115(45):12646–12658, 2011.
- [131] Rafal Kruszynski and Tomasz Sierański. *Cryst. Growth Des.*, 16(2):587–595, 2016.
- [132] Motohiro Nishio. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13(31):13873–13900, 2011.
- [133] Christer B. Aakeröy, Timothy A. Evans, Kenneth R. Seddon, and István Pálinkó. *New J. Chem.*, 23(2):145–152, 1999.
- [134] Francisco Sánchez-Viesca, Fernando Cortés, Reina Gómez, and Martha Berros. *Am. J. Chem.*, 2(6):343–346, 2012.
- [135] U. Koch and P. L. A. Popelier. *J. Phys. Chem.*, 99(24):9747–9754, 1995.
- [136] Gang Feng, Qian Gou, Luca Evangelisti, Montserrat Vallejo-López, Alberto Lesarri, Emilio J. Cocinero, and Walther Caminati. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16(24):12261–12265, 2014.
- [137] Chérif F. Matta, Jesús Hernández-Trujillo, Ting-Hua Tang, and Richard F. W. Bader. *Chem. - Eur. J.*, 9(9):1940–1951, 2003.
- [138] Radu Custelcean and James E. Jackson. *Chem. Rev.*, 101(7):1963–1980, 2001.
- [139] Jordi Poater, Ruud Visser, Miquel Solà, and F. Matthias Bickelhaupt. *J. Org. Chem.*, 72(4):1134–1142, 2007.
- [140] Jack D. Dunitz and Angelo Gavezzotti. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44(12):1766–1787, 2005.

- [141] Agnieszka Paul, Maciej Kubicki, Christian Jelsch, Pierrick Durand, and Claude Lecomte. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Eng. Mater.*, 67(4):365–378, Aug 2011.
- [142] Venkatesha R. Hathwar, Mattia Sist, Mads R. V. Jørgensen, Aref H. Mamakhel, Xiaoping Wang, Christina M. Hoffmann, Kunihisa Sugimoto, Jacob Overgaard, and Bo Brummerstedt Iversen. *IUCrJ*, 2(5):563–574, 2015.
- [143] Katelyn P. Goetz, Derek Vermeulen, Margaret E. Payne, Christian Kloc, Laurie E. McNeil, and Oana D. Jurchescu. *J. Mater. Chem. C*, 2(17):3065–3076, 2014.
- [144] Anatoliy Volkov, Carlo Gatti, Yuriy Abramov, and Philip Coppens. *Acta Crystallogr., Sect. A*, 56(3):252–258, 2000.
- [145] Claude Lecomte, Enrique Espinosa, and Cherif F. Matta. *IUCrJ*, 2(2):161–163, 2015.
- [146] Tejender S. Thakur, Ritesh Dubey, and Gautam R. Desiraju. *IUCrJ*, 2(2):159–160, 2015.
- [147] Jack D. Dunitz. *IUCrJ*, 2(2):157–158, 2015.



CrossMark
click for updates

Cite this: *RSC Adv.*, 2016, 6, 77301

Theoretical study of intermolecular interactions in crystalline arene–perhaloarene adducts in terms of the electron density†

Bruno Landeros-Rivera, Rafael Moreno-Esparza and Jesús Hernández-Trujillo*

The effect of halogen substitution on the intermolecular interactions and crystal packing of arene–perhaloarene adducts was studied by means of theoretical methods. Solid state density functional theory geometry optimizations with the LAPW methodology were carried out for the hexafluorobenzene–pyrene, hexafluorobenzene–triphenylene, hexachlorobenzene–pyrene and hexachlorobenzene–triphenylene complexes using as starting points the X-ray crystal geometries measured in our laboratory. The structures of hexachlorobenzene–pyrene and hexachlorobenzene–triphenylene are reported for the first time. Using the tools of the quantum theory of atoms in molecules, the following six types of intermolecular interactions were identified: $\pi\cdots\pi$, $\pi\cdots X$, $\pi\cdots H$, $X\cdots H$, $H\cdots H$ and $X\cdots X$ where $X = F$ or Cl . The electron density and related properties at the bond critical points and the NCI index allow to classify them as closed-shell weak interactions. The alternating regions of positive and negative electrostatic potential of chlorine and a larger deformation density than the one observed in fluorine, allow to understand the stronger pairwise interactions involving Cl . The cohesion energies were also computed, being more negative those for the molecular crystals involving hexachlorobenzene. This observation was rationalized in terms of the properties of the electron density at the intermolecular contacts. It was also found that dispersion is the most stabilizing long-range contribution to the dimerization energies of several related model systems. These results suggest that the properties of the electron density and the energetic stabilizing contributions provide complementary viewpoints for the understanding of the intermolecular interactions in these crystals.

Received 8th June 2016
Accepted 8th August 2016

DOI: 10.1039/c6ra14957j

www.rsc.org/advances

1 Introduction

Understanding the nature of non-covalent interactions exhibited among aromatic compounds is relevant for the progress of chemical, biochemical and material sciences because of their key role in important processes such as biological recognition, protein folding, crystal packing and discotic liquid crystal formation.^{1–3} Since it was discovered that hexafluorobenzene and benzene form a 1 : 1 adduct in which both molecules co-crystallize in an almost parallel arrangement,⁴ unlike the nearly perpendicular pattern of the pure compounds, interest has grown in studying the interactions that control the structural features of arene–perfluoroarene complexes and has extended to those involving other perhalogenated compounds.^{5–9} These adducts are of theoretical importance because of the diversity of non-covalent interactions involved in their organization such as π – π , halogen– π and the so-called halogen–halogen bond.¹⁰ They have reached applications in

diverse fields of study, for instance, in the catalytic control of macrocyclizations using ring-closed metathesis, synthesis of peptide-based materials, super electron donors formation, self-assembly of arene functionalized 2-aminopyrimidines and optoelectronic materials design.^{11–15}

In particular, much effort has been made to analyze the hexafluorobenzene–arene interactions either theoretically from molecular calculations^{16–18} or experimentally (in thermodynamic, spectroscopic and X-ray diffraction studies).^{19–22} These systems frequently crystallize in a parallel stacking motif, as in the case of the hexafluorobenzene–benzene adduct, and are considered as supramolecular synthons.^{1,23} The C_6F_6 – C_6H_6 dimer has been used as a benchmark for evaluating the energetic components of this type of interactions. From a variety of post Hartree–Fock and dispersion-corrected density functional theory calculations, it is now clear that electrostatics alone can not explain the parallel-displaced intermolecular arrangement of the hexafluorobenzene–benzene complex and other perhaloarene–arene interactions.^{9,16,18,24–26} For example, according to symmetry adapted perturbation theory investigations, the dispersion contribution is the largest stabilizing component in the hexafluorobenzene–pyrene complex and in the $(C_6X_6)_2$ and C_6X_6 – C_6H_6 dimers, being X a halogen atom.^{9,26,27}

Facultad de Química, UNAM, Mexico City, 04510, Mexico. E-mail: jesusht@unam.mx

† Electronic supplementary information (ESI) available. CCDC 1483082 and 1483083. For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/c6ra14957j

The molecular interactions in organic crystals of arenes, haloarenes or their mixtures have been analyzed with theoretical methods, mostly using empirical atom–atom potentials.^{28–31} There are also quantum mechanical studies, for example, for the calculation of lattice parameters of the co-crystals of hexafluorobenzene with several polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and for the assessment of the stabilizing components in solid C₆Cl₆ and other halogenated compounds.^{21,32,33} From the interactions taking place in this type of crystals, it has been suggested that halogen–halogen bonds may be as strong as hydrogen bonds.³⁴ However, the F⋯F contacts are often classified as closed-shell weak interactions.^{35,36} In this context, the descriptors and partitioning scheme of three-dimensional space based on the properties of the electron density, $\rho(\vec{r})$, within the quantum theory of atoms in molecules (QTAIM), has proved to be a suitable framework for the analysis of non-covalent interactions in molecular solids, solving some of the ambiguities of the interpretations based solely on geometric criteria.^{37–39} As examples, the nature of the interactions in pure hexachlorobenzene, other chlorinated compounds and a fluorinated benzene derivative have been analyzed with theoretical or experimental electron densities.^{32,33,40}

The previous discussion shows the existing interest in characterizing the interactions involving halogenated aromatic compounds in the solid state. The study of hexahalobenzene–arene crystals provides a great opportunity for exploring a diversity of intermolecular interactions; the analysis of this type of systems has not been carried out before in terms of the electron density. It is also important to point out that crystal structures of hexachlorobenzene–arene complexes have not been published so far. Because of the similar properties of the hexachloro- and hexafluoro-benzene dimers, it is proposed here that the C₆Cl₆–arene crystals will have the same motif as the C₆F₆–arene ones, in which the Cl⋯H and Cl⋯Cl interactions should provide further stabilization that can be quantified with the properties of $\rho(\vec{r})$. In this work, the adducts hexafluorobenzene–pyrene (**1**), hexafluorobenzene–triphenylene (**2**), hexachlorobenzene–pyrene (**3**) and hexachlorobenzene–triphenylene (**4**) are studied through solid-state DFT calculations. The corresponding crystal structures were optimized using as starting point the atomic positions obtained from X-ray diffraction experiments carried out in our laboratory. From these, the crystal structures of **3** and **4** are reported for the first time. The topological analysis of $\rho(\vec{r})$ was carried out using the theoretical structure factors in order to evaluate the interactions stabilizing these molecular crystals. In addition, molecular calculations of selected clusters based on the crystal structures were performed to complement the solid state results. Additionally, an energetic analysis of the four adducts was performed. The cohesion energies of the crystals and interaction energies of selected model dimers were computed; the corresponding trends are discussed and compared with the properties of $\rho(\vec{r})$.

2 Methodology

X-ray diffraction experiments were carried out in order to obtain the initial parameters used in the solid state computations. A

crystallographic summary is provided in Table 1. Details about crystal growth and data collection of the crystals **1–4** can be found in the ESI.† The CCDC numbers for the new structures **3** and **4** are 1483082 and 1483083, respectively.†

Geometry optimizations of the crystal structures of the systems **1–4** were carried out with the Wien2K code⁴¹ using the PBEsol density functional employing the linearized augmented plane wave (LAPW) method. DFT-D3 gradients⁴² with three-body terms and the Becke–Johnson damping function were included in order to properly account for the long-range interactions in the optimization of the atomic positions.⁴³ The cell parameters were fixed to the experimental values given in Table 1 and the atomic coordinates obtained from the refinements were used as input data at the outset. The convergence of the integrations in reciprocal space was tested for the smallest unit cell using up to 10 *k*-points; it was found that 1 *k*-point was appropriate for the sizable cells and insulator features of all the solids. The following muffin-thin radii (RMT) were used for the atoms in all the structures: RMT(H) = 0.56, RMT(C) = 1.12, RMT(F) = 1.30 and RMT(Cl) = 1.60. The criterion used for the number of plane waves was $RK_{\max} = 3.0$, because of the small size of the H atoms. Graphical representations of the crystalline structures were created with mercury.⁴⁴ Because of the difficulties inherent to an appropriate description of $\rho(\vec{r})$ by the LAPW method, single point calculations at the optimized geometries (obtained from the Wien2K calculations) were carried out with the Crystal14 (ref. 45) code at the PBEsol/6-21G(d,p) level of theory. Static structure factors, corresponding to a 0.5 Å resolution, were generated with the XFACT keyword included in Crystal14. The theoretical $\rho(\vec{r})$ was constructed by means of a multipole refinement fitted against the static structure factors with the XD2006 package,⁴⁶ which is based on the Hansen–Coppens formalism.⁴⁷ The deformation density maps, as well as the topological analysis of $\rho(\vec{r})$ within the QTAIM framework, were carried out with the WinXPRO program.⁴⁸ The electrostatic potentials were visualized with Moliso.⁴⁹ A description of the results of the multipole refinement is provided in the ESI.†

Table 1 Crystal data and structure refinement

Complex	1	2	3	4
Formula	C ₆ F ₆ ·C ₁₆ H ₁₀	C ₆ F ₆ ·C ₁₈ H ₁₂	C ₆ Cl ₆ ·C ₁₆ H ₁₀	C ₆ Cl ₆ ·C ₁₈ H ₁₂
FW	388.30	414.34	487.03	513.07
<i>T</i> /K	100(2)	130(2)	240(2)	100(2)
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 1̄	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> /Å	6.8764(1)	13.9028(10)	7.367(3)	17.2096(3)
<i>b</i> /Å	13.2307(2)	7.1867(4)	8.555(2)	7.2895(1)
<i>c</i> /Å	9.1980(1)	17.3403(14)	15.803(5)	18.0874(3)
α /°	90	90	94.02(2)	90
β /°	106.215(1)	92.478(6)	102.77(3)	116.651(2)
γ /°	90	90	89.86(3)	90
<i>Z</i>	2	4	2	4
λ /Å	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
θ_{\max}	30.507	25.248	25.253	30.438
<i>N</i> _{ref.}	2454	3127	3494	6156
<i>R</i> _{int}	0.0250	0.0366	0.0295	0.0516
<i>R</i> ₁	0.0363	0.0967	0.0663	0.0255
w <i>R</i>	0.1205	0.3199	0.1847	0.0711
Goof	1.557	1.114	1.125	1.150

The cohesive energy was calculated as $E_{\text{coh}} = E_{\text{AB}} - E_{\text{A}} - E_{\text{B}}$, where E_{AB} stands for the energy of the adduct in solid-state, and E_{A} and E_{B} for the molecular energies of the A and B monomers, respectively. Each of the latter values was obtained after optimizing the molecular geometry with one molecule per unit cell so that the closest contacts are at least 8 Å apart. The RK_{max} parameter for the perhalogenated species was set to 6.0 to achieve energetic consistency with the calculations of the adducts. In addition, dimerization energies of selected A–B pairs were computed with the PIXEL method using the PIXEL-CLP program package.^{50–52}

Single point calculations of molecular hexamers of 1–4 were carried out at the PBE/6-311++G(d,p) level of theory with Gaussian 09.⁵³ Each hexamer consists of 3 perhaloarene and 3 arene molecules fixed at the optimized crystalline geometry, selected in such a way that each type of non-covalent interaction appears at least once (see discussion below for the non-covalent interactions classification). The topological analysis of $\rho(\vec{r})$ of the molecular clusters was carried out with the AIMALL package.⁵⁴ The NCI index⁵⁵ was obtained with the program NCIPLOT^{55,56} and visualized with VMD.⁵⁷

3 Results and discussion

3.1 Crystal structure

Fig. 1 shows the intermolecular arrangements of the complexes in 1–4 in the solid state obtained from the theoretical calculations. The hexachlorobenzene molecules in 3 and 4 are arranged in a parallel-displaced configuration as their hexafluorobenzene–arene analogues. In each of the compounds 1, 2 and 4 there are one non-equivalent arene and one perhaloarene molecules per unit cell organized in stacked layers with interplanar angles of 2.30°, 1.78° and 1.14°, respectively. The

corresponding mean interplanar distances are 3.356 Å, 3.294 Å and 3.404 Å. In 3 there are two non-equivalent pyrene and hexachlorobenzene molecules arranged with larger interplanar angles of 7.32° and 8.25° and mean interplanar distances of 3.603 Å and 3.554 Å. Complex 1 arranges in a lamina motif in which adjacent layers form a maximum angle of 2.45°. Complexes 2, 3 and 4 show rotated layers with maximum angles of 46.53°, 26.05° and 41.67°, respectively. A noticeable effect of the perhaloarene–arene interactions is a slight deviation of the arenes from planarity. The largest dihedral angles found for the arene moieties in 1–4 are 1.15°, 3.09°, 3.69° and 2.13°, respectively. The perhaloarenes also undergo a deviation from planarity. The largest dihedral angles found for these molecules in the compounds 1–4 are 1.08°, 1.17°, 2.50° and 3.08° respectively. In the case of 1, the optimized bond distances differ on average from experimental values by 0.006 and 0.002 Å for the C–F and C–C bonds respectively; in 4, the differences are 0.001 and 0.005 Å for the C–Cl and C–C bonds, respectively. For both complexes a difference of 0.147 Å was found for C–H bonds. Nevertheless, a more appropriate comparison should be done with the distances suggested from neutron diffraction experiments;⁵⁸ in this case, the discrepancy is of 0.014 Å. In spite of the apparent high value of this result, it has been reported that a difference of ~0.01 Å does not have an important effect on the charge distribution of oligoacenes.⁵⁹ Positional disorder prevented from carrying out further comparisons of the geometries of 2 and 3 with available experimental values.

3.2 Electron density analysis

The molecular graphs derived from the gradient of $\rho(\vec{r})$ for hexamers in the crystals of 1 and 4 are shown in Fig. 2; for comparison, the corresponding clusters obtained from molecular calculations using the same geometries as in the solid state

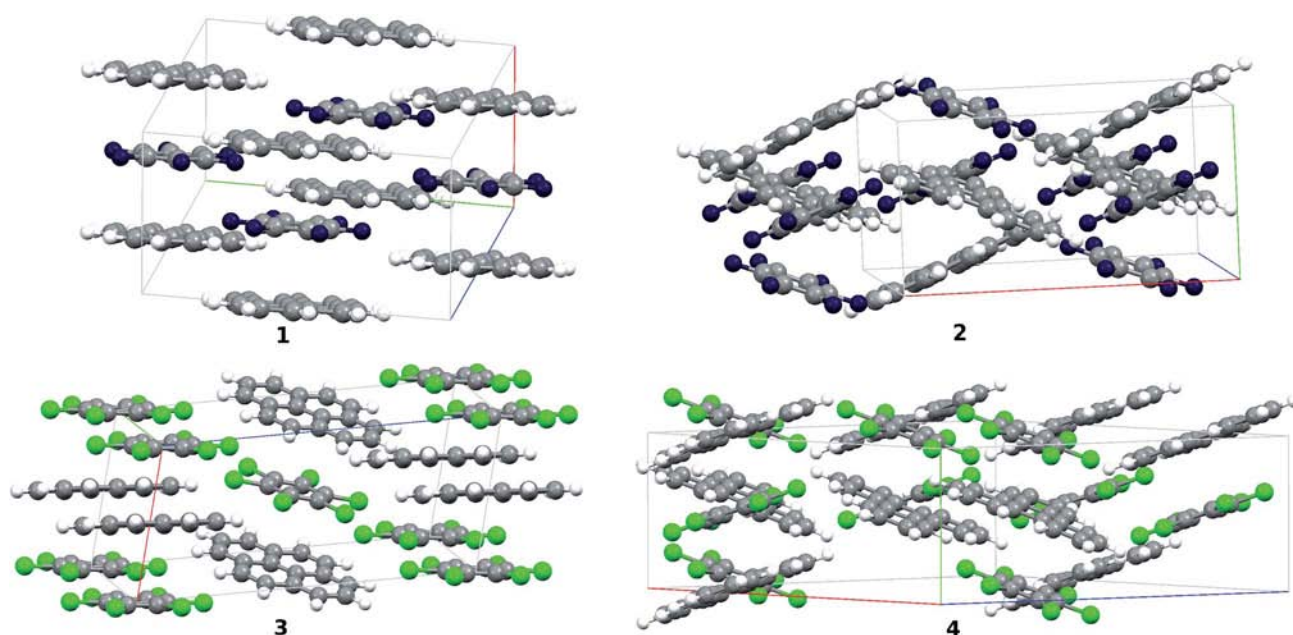


Fig. 1 Crystal packing of 1–4. The *a*, *b* and *c* cell axes are shown in red, green and blue, respectively.

are also displayed. The diagrams for 2 and 3 are shown in Fig. S1 of the ESI.† In the case of the isolated clusters, geometry optimization leads to totally different intermolecular arrangements because of the lack of bulk effects; this is why the stationary electron densities from single point calculations are used. All the non equivalent intermolecular bond critical points (BCPs) were categorized in the 6 following groups of contacts: $\pi \cdots \pi$, $\pi \cdots X$, $\pi \cdots H$, $X \cdots H$, $H \cdots H$ and $X \cdots X$, where $X = F$ or Cl . Special emphasis is made on the $X \cdots X$ interactions because they are more sensitive to halogen substitution. The connectivity found in the molecular clusters is essentially the same as in the solid-state with some minor exceptions. For example: (1) some $\pi \cdots X$ BCPs only emerge at edge of the isolated molecular clusters and (2) a few $\pi \cdots H$ BCPs in these clusters are nearly structural catastrophes which by a small geometric variation could lead to the $H \cdots H$ BCPs observed in the solid. These differences are probably a consequence of bulk effects.

The electron density at the BCP, ρ_b , is used as a measure of non-covalent interaction strength and is the property emphasized in this study. In addition, other topological descriptors^{60,61} evaluated at the intermolecular BCPs are also taken into consideration. Table S1 of the ESI† contains the average values the following scalar fields at the BCPs in the crystals: the Laplacian, $\nabla^2 \rho_b$; the electronic energy density, H_b ; the potential energy density, V_b ; and its ratio with the positive definite kinetic energy density, $|V_b/G_b|$. All these properties are small and, except for V_b , positive for the four complexes allowing to classify the 6 groups of contacts as weak closed-shell interactions. The NCI index of W. Yang *et al.*⁵⁵ is also used as a complement for analysis of intermolecular interactions from a non-local

perspective. The NCI isosurfaces shown in Fig. S2 of the ESI,† show similar trends and corroborate the weak nature of the interactions. These surfaces appear in the internuclear regions of all six types of contacts with those for $\pi \cdots \pi$ and $\pi \cdots X$ appearing jointly as a flat surface. Fig. S2† also shows the steric clashes in the middle of the rings, whose pattern is associated in this approach with ring stress.⁵⁵ In addition, the deformation density, $\Delta\rho(\vec{r})$, a useful tool for the visualization of the anisotropic distribution of $\rho(\vec{r})$,⁶² is shown in Fig. 3 for a fluorine atom in 1 and a chlorine atom in 3, respectively; the electrostatic potential projected on $\rho(\vec{r}) = 0.1 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ envelopes is also displayed for dimers in these two systems. It is clear that the Cl atoms have the largest deformation of $\rho(\vec{r})$. Moreover, in contrast to fluorine, they have a region of positive electrostatic potential values which certainly affects their interactions, as has been reported for other systems.⁶²

The ρ_b values for the crystalline structures are plotted in Fig. 4 versus those in the molecular clusters, ρ_b^* . The slope and intercept are close to the ideal 1 and 0 values, respectively, although some dispersion of the data is also observed. This result is a consequence of the molecular nature of these solids. The largest deviation is found for the $X \cdots H$ interactions, for which ρ_b^* is in general larger than ρ_b , although this might just be consequence of constraining all the κ parameters of the H atoms to the same value.

Fig. 5 depicts the values of ρ_b as a function of the distance in each pair of atoms for the six groups of intermolecular contacts. In average, the strength of all the pairwise interactions decreases when increasing the internuclear distance, as expected. As can be seen in Fig. 5(a), the $\pi \cdots \pi$ contacts are stronger for the adducts

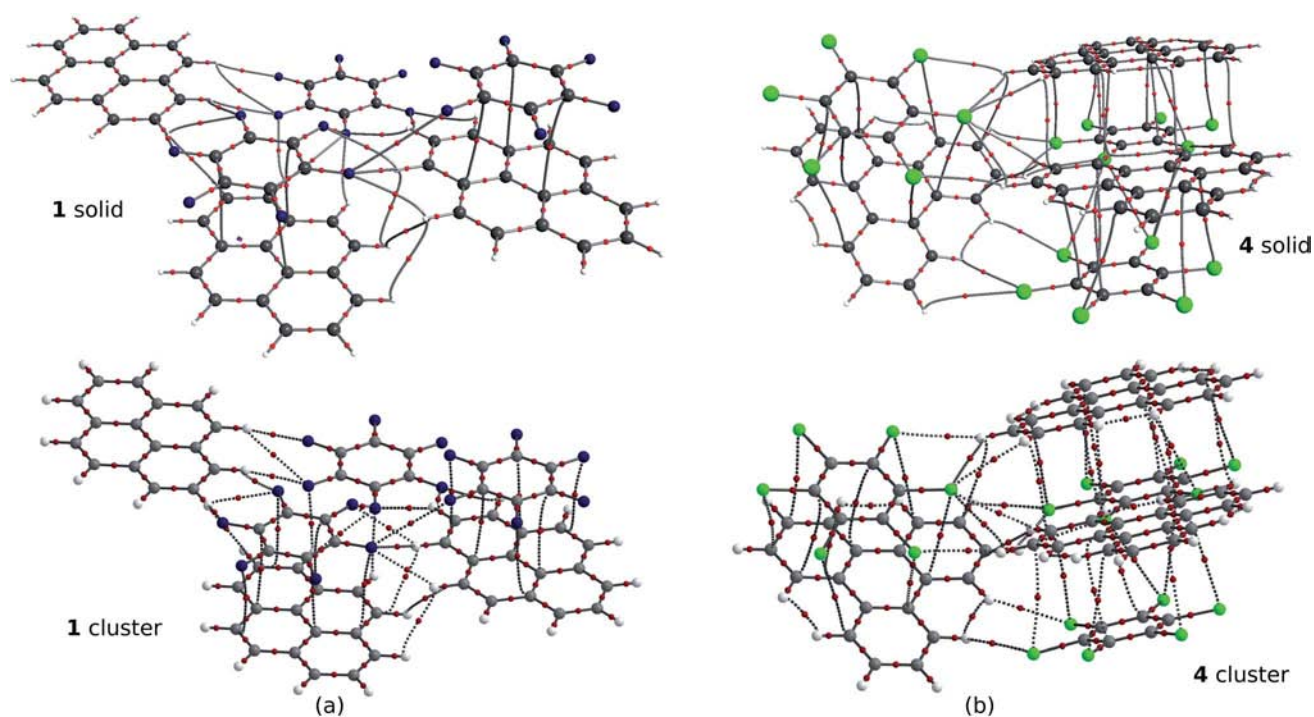


Fig. 2 Molecular graphs of (a) 1 and (b) 4 in the solid and in a molecular cluster using the same atomic coordinates. BCPs are depicted in red and bond paths in gray.

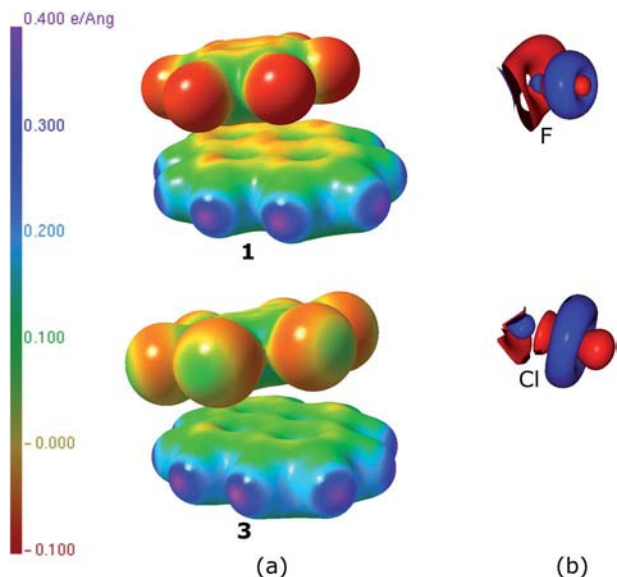


Fig. 3 (a) Electrostatic potential projected on $\rho(r) = 0.1 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ envelopes (color code shown on the left) of dimers in the crystals of **1** and **3**. (b) Deformation densities around fluorine and chlorine atoms in these complexes (the blue and red colors correspond to positive and negative values of $|\Delta\rho(r)| = 0.05 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ isosurfaces).

formed by the fluorinated compounds because of their shorter intermolecular distances. The BCP associated with the largest distance in Fig. 5(a) corresponds to a non-parallel interaction. Conversely, according to Fig. 5(b), the chlorinated complexes have more and stronger $\pi \cdots X$ interactions than the fluorinated ones even for same distance values.

$\pi \cdots H$ contacts are only observed in **2** and **4**, perhaps because their crystal structures involve rotated adjacent layers (Fig. 2). According to the values of ρ_b displayed in Fig. 5(c), the topological properties at the intermolecular BCPs shown in Table S1† and because of the large deviation of the C–H \cdots C fragments from linearity, it is not possible to classify these interactions as weak hydrogen bonds. It is also worth mentioning that most of these interactions are close to conflict structural catastrophes that could yield non-parallel $\pi \cdots \pi$ interactions upon small geometric perturbations.

X \cdots H is the most copious interaction in the four complexes for which Fig. 5(d) shows the broad distribution of ρ_b values with respect to X–H distances. The larger values for the perchlorinated complexes suggest that substitution of fluorine by chlorine results in stronger X \cdots H interactions. This observation is in agreement with findings in a molecular beams study of CH₂FCI \cdots H₂CO clusters where these two interactions are present and compete with each other; accordingly, the Cl \cdots H interaction is favored over the one involving fluorine.⁶³ The presence of C–H \cdots Cl contacts is common in crystals⁶⁴ and they have been classified as a non-conventional hydrogen bonds.⁶⁵ However, the NCI surfaces of the complexes in Fig. S1† are characteristic of very weak hydrogen bonds⁶⁶ and the properties $\rho(\bar{r})$ do not allow for their unambiguous identification as hydrogen bonds. In addition, as Table S1† shows, both C–H \cdots F and C–H \cdots Cl interactions are close to the van der Waals limit.

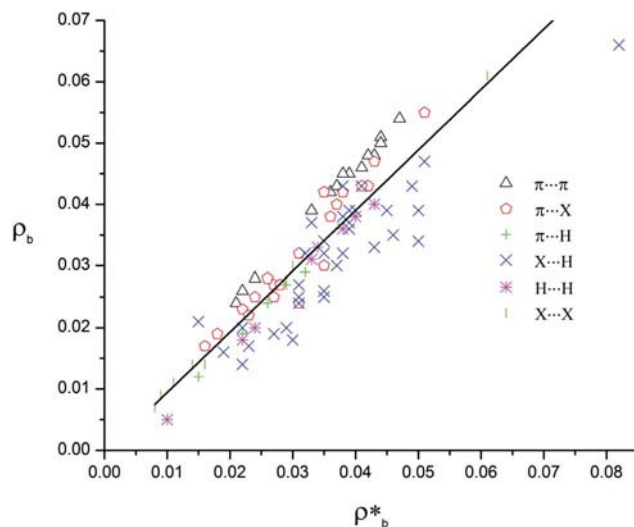


Fig. 4 Electron densities at the intermolecular critical points in the crystalline complexes, ρ_b , vs. the values for the molecular clusters, ρ_b^* ($\text{e} \cdot \text{Å}^{-3}$). The solid line corresponds to a linear equation with slope = 0.9865 ± 0.03043 , intercept = $4.4627 \times 10^{-4} \pm 0.00119$ and $R^2 = 0.9178$.

Fig. 5(e) shows the ρ_b values for the H \cdots H interactions, the so-called hydrogen–hydrogen bonds.⁶⁷ Whereas **1**–**3** have intermolecular contacts of this type, these appear in the intramolecular regions of **2** and **4**, as can be seen in Fig. 2 for both the crystals and the molecular clusters. It has been argued that the hydrogen–hydrogen bond might be an artifact of the closeness between hydrogen atoms without any stabilizing effect.^{68,69} Nevertheless, there is increasing evidence derived from theoretical and experimental works, in both molecular and solid-state complexes, concluding that this type of interactions has an actual stabilizing effect.^{64,70} For instance, Hathwar *et al.*⁷¹ estimated a stabilization of up to 6.6 kJ mol^{-1} by H \cdots H bonds in the crystal structure of orthorhombic rubrene, which shares some features with the arenes studied in this work. The topological properties at BCPs for these weak interactions are about the same order of magnitude as for the other contacts. The largest ρ_b values observed in Fig. 5(e) involve distances shorter than 2.40 Å , the sum of van der Waals radii. In addition, some disc-shaped NCI isosurfaces are similar to those found for the X \cdots H interactions. All these results support the stabilizing effects of the intermolecular H \cdots H bonds in the complexes.

The most contrasting difference between perfluorinated and perchlorinated complexes is found in the X \cdots X interactions, Fig. 5(f). In comparison to the other groups, the ρ_b values at the Cl \cdots Cl BCPs follows a monotonous attenuation. Interestingly, this behavior has also been found for Cl \cdots Cl interactions in other chlorinated crystals.³³ Whereas the F \cdots F contacts appear only at separations smaller than 3.6 Å , the Cl \cdots Cl interactions occur at distances as big as 4.4 Å , which are greater than for any other group. Compared to fluorine, the larger size of the intermolecular NCI surfaces, the alternating regions of positive and negative values of electrostatic potential and the larger deformation density of chlorine (both shown in Fig. 3) contribute to

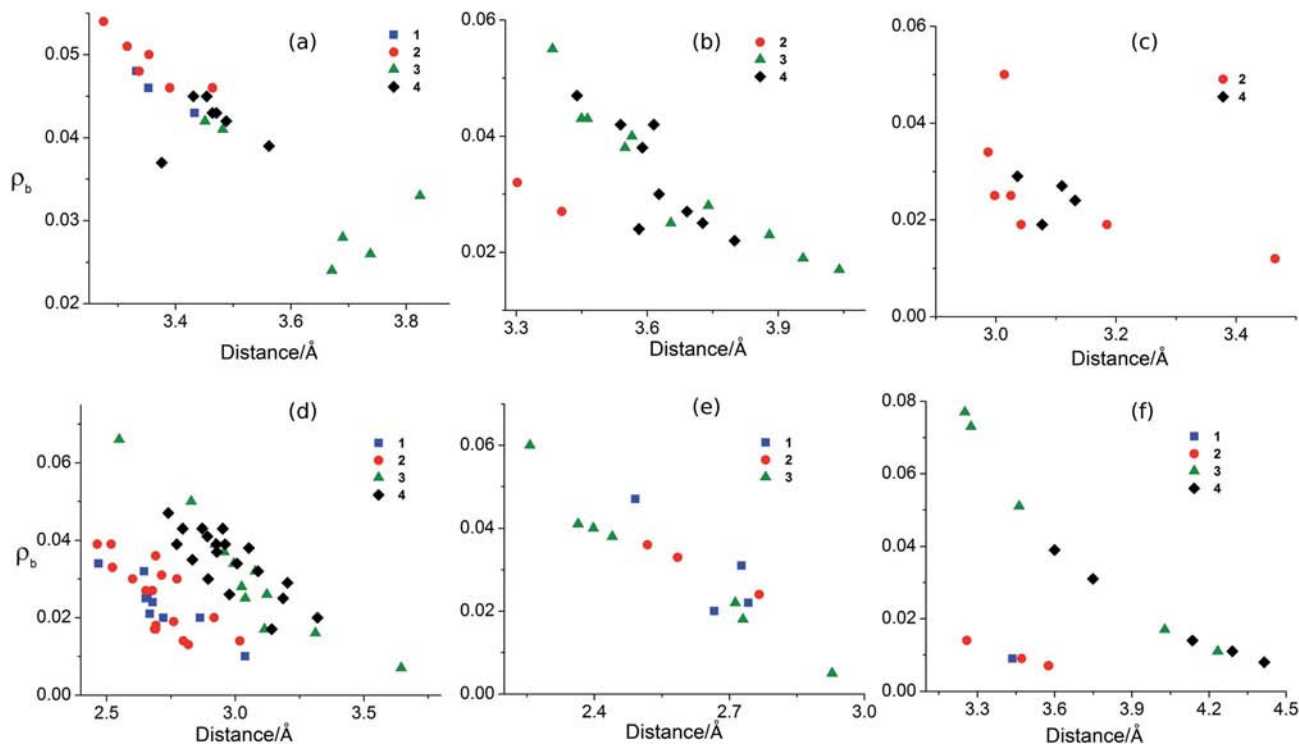


Fig. 5 ρ_b (e \AA^{-3}) as a function of the distance (\AA) between the atoms involved for the six groups of interactions: (a) $\pi \cdots \pi$, (b) $\pi \cdots X$, (c) $\pi \cdots H$, (d) $X \cdots H$, (e) $H \cdots H$ and (f) $X \cdots X$ with $X = F$ or Cl . A different scale is used in each case.

the ability of this atom to form stronger halogen–halogen bonds at larger distances.

In summary, Fig. 5 shows that in **3** and **4** the stabilizing effects are achieved at larger distances than in **1** and **2**. At a fixed distance, ρ_b can be up to 5 times larger in chlorinated species in comparison with the fluorinated ones, which involves stronger interactions. Although it is incorrect to attribute the crystal packing of these compounds to the halogen–halogen interactions only, it is undeniable that they directly affect the structure of the chlorinated *versus* the fluorinated solids.

From the structural point of view, halogen–halogen interactions are commonly classified as type I ($\theta_1 \approx \theta_2$) or type II ($\theta_1 \approx 90^\circ$, $\theta_2 \approx 180^\circ$), where θ_1 and θ_2 are the $C-X_1 \cdots X_2$ and $X_1 \cdots X_2-C$ angles ($X = \text{halogen}$), respectively.⁷² The former are believed to be a consequence of close packing and the latter to the action of electrostatic forces. Table 2 contains the average values of ρ_b , interatomic distances and angles θ_1 and θ_2 for the $X \cdots X$ contacts in all four complexes. From this table, it seems troublesome to classify the geometrical arrangements of the complexes as type I or II. It has been suggested that these characteristics of the $Cl \cdots Cl$ interactions entail an interplay between a decrease in the repulsion and an increase of the attractive electrostatic atom–atom interactions, although dispersion and other contributions among entire molecules should be taken into account.^{27,62,73,74}

3.3 Energetic analysis

It has been proposed⁶⁸ that the study of molecular cohesion should go beyond the consideration of only pairwise

interactions as significant parts of the molecules determine the crystal packing of a substance. In addition, the pertinence of evaluating the stability of a crystal in terms of atom–atom interactions is a current debate in the literature.^{75–77} In what follows, we explore the non-local character of the interactions in the solids on energetic grounds and compare with the conclusions obtained from the properties of $\rho(\vec{r})$ at the BCPs used to measure the strength of intermolecular interactions.

The cohesion energies calculated at the present level of theory for the crystal adducts are presented in Table 3. They show that the interactions involving C_6Cl_6 are stronger than those with C_6F_6 , in agreement with the general trends of ρ_b in Fig. 5. Further information on how much of the cohesive energies is recovered by the atomic contact pairs can be obtained from potential energy density at the intermolecular BCPs using the Espinosa–Molins–Lecomte (EML) equation,⁷⁸ in this case applied as $E = 0.5 \sum_{bi} V_{bi}$, where the sum runs over all the intermolecular atom–atom contacts of one molecule of C_6X_6 and one of PAH in the unit cell. Further details are provided in

Table 2 Average values of ρ_b (e \AA^{-3}), intermolecular distance (\AA), θ_1 and θ_2 for $X \cdots X$ in all four complexes

Complex	$\rho(\vec{r})$	Distance	θ_1	θ_2
1	0.009	3.436	132.28	140.97
2	0.009	3.471	108.93	121.24
3	0.046	3.650	132.37	149.62
4	0.021	4.038	115.46	133.462

Table 3 Cohesive energies from solid state DFT calculations (E_{coh}) and estimated from potential energy densities (E'_{coh}). The dimerization energies of selected pairs obtained with the PIXEL method are also displayed. Values in kcal mol^{-1a}

Complex	E_{coh}	E'_{coh}	(C ₆ X ₆) ₂	(PAH) ₂	C ₆ X ₆ -PAH ^a	C ₆ X ₆ -PAH ^b
1	-45.7	-46.8	-0.3	-3.7	-7.8	-1.6
2	-42.0	-40.6	-0.7	-5.4	-7.4	-1.8
3	-60.2	-61.6	-1.9	-3.5	-12.4	-2.9
4	-58.9	-61.8	-2.0	-5.2	-13.9	-4.0

^a In ^astacked and ^bedge-edge intermolecular arrangements.

the ESI.† As a result of using the V_b values from Table S1,† this procedure recovers on average 50% of the DFT cohesive energy. The empirical nature of the EML equation has been addressed in the literature emphasizing that coefficients other than 0.5, which was obtained for hydrogen bonded crystals, have been used elsewhere.^{79,80} It should also be emphasized that most of the times this equation underestimates E_{coh} . Interestingly, the use of $E'_{\text{coh}} = \sum_{\text{bi}} V_{\text{bi}}$ instead, essentially recovers the DFT cohesive energy, as shown in Table 3. In other words, the trends obtained with this approximation to the cohesive energies in terms of the atom-atom contacts are correct because the larger values of E'_{coh} correspond to the C₆Cl₆-PAH crystals, advocating for a relevant role of the pairwise interactions as a whole in the stabilization of the complexes 1-4.

Finally, the PIXEL method was used to estimate the long-range contributions to the dimerization energies (DE) of selected intermolecular pairs taken from the crystal structures. The resulting DE values are displayed in Table 3 and the corresponding long-range contributions are included in Table S2 of the ESI.† Four types of dimers were considered and the strongest one of each was analyzed. In all cases, the dispersion energy is the largest stabilizing component. The stacked C₆X₆-PAH dimers have the largest DE values and, from these, the chlorinated complexes are the most stable ones. The other dimers have smaller interaction energies in part because of their lateral arrangements dictated by the crystal packing. However, the remaining dimers of each type (for example, there are six C₆Cl₆ molecules around each C₆Cl₆ in 3) should also be taken into account to fully explain the cohesive energy. Concerning the atom-atom contacts defined in terms of the molecular graphs, not all six types are present simultaneously in these complexes: whereas the stacked C₆X₆-PAH dimers present $\pi \cdots \pi$ and $\pi \cdots X$ contacts, the edge-edge complexes have X \cdots H interactions; in (PAH)₂ only H \cdots H and C \cdots H contacts appear; and (C₆X₆)₂ only have halogen-halogen bonds. If exclusively the ρ_b values were considered, the (C₆Cl₆)₂ dimers should have the largest DE values. Despite that the energetics of complex formation cannot be fully accounted for by the Cl \cdots Cl bonds, it is clear from these results that the charge distribution of the Cl atom (discussed before in terms of the electrostatic potential and the $\Delta\rho$ envelopes shown in Fig. 3) affects the crystal packing of 3 and 4 compared to the fluorinated solids.

4 Concluding remarks

The rich variety of intermolecular interactions stabilizing the hexafluorobenzene-pyrene, hexafluorobenzene-triphenylene, hexachlorobenzene-pyrene and hexachlorobenzene-triphenylene crystals was analyzed in terms of the properties of the electron density. Although this approach has been applied in the case of solid hexachlorobenzene and other chlorinated compounds, it is used here to assess the nature of perhaloarene-arene interactions. The experimental crystal structures of the complexes, used as starting point for this theoretical study, were obtained from X-ray diffraction experiments carried out in our laboratory. From these, the crystallographic data for the hexachlorobenzene-arene adducts are reported for the first time.

The electron densities obtained from a multipole refinement of the theoretical structure factors were used to evaluate the nature of the intermolecular pairwise interactions taking place in the adducts by means of the quantum theory of atoms in molecules; the NCI index was also used to gain non-local complementary information. In addition, model molecular clusters were studied in order to make comparisons with the results for the solid state. The molecular graphs defined in terms of the gradient of the electron density and the topological descriptors evaluated at the bond critical points allowed to identify six types of closed-shell weak interactions in the crystals: $\pi \cdots \pi$, $\pi \cdots X$, $\pi \cdots H$, X \cdots H, H \cdots H and X \cdots X being X = F or Cl. Apart from minor discrepancies, they are also present in the corresponding molecular clusters, in agreement with the molecular nature of these solids. Another interesting finding is that, as in a wide variety of other types of crystals, the hydrogen-hydrogen bonds detected are of an stabilizing nature. In spite of weakening the $\pi \cdots \pi$ interactions, halogen substitution of fluorine by chlorine enhances the stabilizing contribution of the $\pi \cdots X$, X \cdots H and the halogen-halogen interactions. The cohesion energies of the crystals were also calculated. As an attempt to understand the observed trends of this property in terms of atom-atom contacts, a variant of the Espinosa-Molins-Lecomte equation was used. In agreement with the cohesive energies calculated using the DFT method, this procedure assigned the largest values to the crystals involving C₆Cl₆. In order to explore the relevance of non-local interactions between the charge distributions, the dimerization energies of several model systems were also computed. The dispersion contribution was found as the most influential stabilizing factor in all cases, being the stacked-displaced the most stable arrangement for all the dimers. Although the non-local features of the interaction between the charge distributions affect the stabilization of the crystals, the atom-atom contacts, accounted for by the properties of the electron density at the intermolecular bond critical points, play a key role in the crystal packing of the complexes.

Acknowledgements

The authors gratefully thank DGTIC-UNAM for supercomputer resources (project SC16-1-IR-71), UNAM-DGAPA-PAPIIT (project IN115215) and PAIP Facultad de Química UNAM (numbers 5000-9043 and 5000-9004) for financial support. Dr Marcos

Flores Álamo from USAI Facultad de Química UNAM is acknowledged for carrying out the X-ray diffraction experiments of the molecular complexes of this study. Professors Jancik Vojtech and Joel Ireta Moreno are gratefully acknowledged for their useful suggestions on this investigation. B. L.-R. acknowledges financial support from CONACyT (Mexico) through fellowship 245584.

References

- 1 L. M. Salonen, M. Ellermann and F. Diederich, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2011, **50**, 4808–4842.
- 2 M. L. Waters, *Acc. Chem. Res.*, 2013, **46**, 873.
- 3 B. Mu, S. Pan, H. Bian, B. Wu, J. Fang and D. Chen, *Macromolecules*, 2015, **48**, 6768–6780.
- 4 C. R. Patrick and G. R. Prosser, *Nature*, 1960, **187**, 1021.
- 5 G. W. Coates, A. R. Dunn, L. M. Henling, J. W. Ziller, E. B. Lobkovsky and R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 3641–3649.
- 6 E. Ruckenstein and I. Shulgin, *J. Phys. Chem. B*, 1999, **103**, 10266–10271.
- 7 H. Adams, J.-L. Jimenez Blanco, G. Chessari, C. A. Hunter, C. M. R. Low, J. M. Sanderson and J. G. Vinter, *Chem.–Eur. J.*, 2001, **7**, 3494–3503.
- 8 K. E. Riley, J. Kenneth and M. Merz, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 17752–17756.
- 9 X. Pang, H. Wang, W. Wang and W. J. Jin, *Cryst. Growth Des.*, 2015, **15**, 4938–4945.
- 10 E. V. Bartashevich and V. G. Tsirelson, *Russ. Chem. Rev.*, 2014, **83**, 1181.
- 11 Y. El-azizi, A. Schmitzer and S. K. Collins, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2006, **45**, 968–973.
- 12 C. J. Pace and J. Gao, *Acc. Chem. Res.*, 2013, **46**, 907–915.
- 13 S. Zhou, G. M. Anderson, B. Mondal, E. Doni, V. Ironmonger, M. Kranz, T. Tuttle and J. A. Murphy, *Chem. Sci.*, 2014, **5**, 476–482.
- 14 I. Stoll, R. Brodbeck, B. Neumann, H.-G. Stammler and J. Mattay, *CrystEngComm*, 2009, **11**, 306–317.
- 15 L. R. Dalton, A. K.-Y. Jen, B. H. Robinson, R. Overney, S. J. Benight, D. B. Knorr Jr, S. Kim, H. R. Fetterman and C. Zhang, *Proc. SPIE*, 2011, **7935**, 793502.
- 16 J. Hernández-Trujillo, F. Colmenares, G. Cuevas and M. Costas, *Chem. Phys. Lett.*, 1997, **265**, 503–507.
- 17 M. Raimondi, G. Calderoni, A. Famulari, L. Raimondi and F. Cozzi, *J. Phys. Chem. A*, 2003, **107**, 772–774.
- 18 S. Ehrlich, J. Moellmann and S. Grimme, *Acc. Chem. Res.*, 2013, **46**, 916–926.
- 19 M. Perry, C. Carra, M. N. Chrétien and J. C. Scaiano, *J. Phys. Chem. A*, 2007, **111**, 4884–4889.
- 20 S. Pérez-Casas, J. Hernández-Trujillo and M. Costas, *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 4167–4174.
- 21 J. C. Collings, K. P. Roscoe, E. G. Robins, A. S. Batsanov, L. M. Stimson, J. A. K. Howard, S. J. Clark and T. B. Marder, *New J. Chem.*, 2002, **26**, 1740–1746.
- 22 J. C. Collings, P. S. Smith, D. S. Yufit, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard and T. B. Marder, *CrystEngComm*, 2004, **6**, 25–28.
- 23 J. C. Collings, K. P. Roscoe, R. L. Thomas, A. S. Batsanov, L. M. Stimson, J. A. K. Howard and T. B. Marder, *New J. Chem.*, 2001, **25**, 1410–1417.
- 24 S. Tsuzuki, T. Uchimarui and M. Mikami, *J. Phys. Chem. A*, 2006, **110**, 2027–2033.
- 25 B. W. Gung and J. C. Amicangelo, *J. Org. Chem.*, 2006, **71**, 9261–9270.
- 26 K. Pluhackova, P. Jurecka and P. Hobza, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, **9**, 755–760.
- 27 J. Trnka, R. Sedlak, M. Kolář and P. Hobza, *J. Phys. Chem. A*, 2013, **117**, 4331–4337.
- 28 L.-Y. Hsu and D. E. Williams, *Acta Crystallogr., Sect. A: Cryst. Phys., Diffr., Theor. Gen. Crystallogr.*, 1980, **36**, 277–281.
- 29 G. Filippini and A. Gavezzotti, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, 1993, **49**, 868–880.
- 30 M.-M. Thiéry and C. Rérat, *J. Chem. Phys.*, 1998, **109**, 10940–10947.
- 31 B. P. van Eijck, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, **4**, 4789–4794.
- 32 E. Aubert, S. Lebègue, M. Marsman, T. T. T. Bui, C. Jelsch, S. Dahaoui, E. Espinosa and J. G. Ángyán, *J. Phys. Chem. A*, 2011, **115**, 14484–14494.
- 33 M. V. Vener, A. V. Shishkina, A. A. Rykounov and V. G. Tsirelson, *J. Phys. Chem. A*, 2013, **117**, 8459–8467.
- 34 M. E. Brezgunova, E. Aubert, S. Dahaoui, P. Fertey, S. Lebègue, C. Jelsch, J. G. Ángyán and E. Espinosa, *Cryst. Growth Des.*, 2012, **12**, 5373–5386.
- 35 P. Zhou, J. Zou, F. Tian and Z. Shang, *J. Chem. Inf. Model.*, 2009, **49**, 2344–2355.
- 36 C. F. Matta, N. Castillo and R. J. Boyd, *J. Phys. Chem. A*, 2005, **109**, 3669–3681.
- 37 R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: A quantum theory*, Clarendon Press, Oxford, 1990.
- 38 D. Stalke, *Chem.–Eur. J.*, 2011, **17**, 9264–9278.
- 39 R. Kruszynski and T. Sierański, *Cryst. Growth Des.*, 2016, **16**, 587–595.
- 40 V. A. Karnoukhova, I. V. Fedyanin and K. A. Lyssenko, *Struct. Chem.*, 2016, **27**, 17–24.
- 41 K. Schwarz, P. Blaha and S. Trickey, *Mol. Phys.*, 2010, **108**, 3147–3166.
- 42 S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich and H. Krieg, *J. Chem. Phys.*, 2010, **132**, 154104.
- 43 S. Grimme, S. Ehrlich and L. Goerigk, *J. Comput. Chem.*, 2011, **32**, 1456–1465.
- 44 C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler and J. van de Streek, *J. Appl. Crystallogr.*, 2006, **39**, 453–457.
- 45 R. Dovesi, R. Orlando, A. Erba, C. M. Zicovich-Wilson, B. Civalleri, S. Casassa, L. Maschio, M. Ferrabone, M. De La Pierre, P. D'Arco, Y. Noël, M. Causà, M. Rérat and B. Kirtman, *Int. J. Quantum Chem.*, 2014, **114**, 1287–1317.
- 46 T. Koritsanszky, P. Macchi, C. Gatti, L. J. Farrugia, P. R. Mallison, A. Volkov and T. Richter, *XD2006. A computer program package for multipole refinement and analysis of charge densities from diffraction data*, 2006.
- 47 N. K. Hansen and P. Coppens, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.*, 1978, **34**, 909–921.

- 48 A. I. Stash and V. G. Tsirelson, *J. Appl. Crystallogr.*, 2014, **47**, 2086–2089.
- 49 C. B. Hübschle and P. Luger, *J. Appl. Crystallogr.*, 2006, **39**, 901–904.
- 50 A. Gavezzotti, *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**, 4145–4154.
- 51 A. Gavezzotti, *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 2344–2353.
- 52 A. Gavezzotti, *New J. Chem.*, 2011, **35**, 1360–1368.
- 53 M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery Jr, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski and D. J. Fox, *Gaussian 09 Revision E.01*, Gaussian Inc., Wallingford CT, 2009.
- 54 T. A. Keith, *AIMAll (Version 16.01.09)*, TK Gristmill Software, <http://aim.tkgristmill.com>, 2016.
- 55 E. R. Johnson, S. Keinan, P. Mori-Sánchez, J. Contreras-García, A. J. Cohen and W. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 6498–6506.
- 56 J. Contreras-García, E. R. Johnson, S. Keinan, R. Chaudret, J.-P. Piquemal, D. N. Beratan and W. Yang, *J. Chem. Theory Comput.*, 2011, **7**, 625–632.
- 57 W. Humphrey, A. Dalke and K. Schulten, *J. Mol. Graphics*, 1996, **14**, 33–38.
- 58 F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen and R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1987, S1–S19.
- 59 I. A. Fedorov, Y. N. Zhuravlev and V. P. Berveno, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 5679–5686.
- 60 D. Cremer and E. Kraka, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1984, **23**, 627–628.
- 61 C. F. Matta, Hydrogen–Hydrogen Bonding: The Non-Electrostatic Limit of Closed-Shell Interaction Between Two Hydrogen atoms. A critical review, in *Hydrogen Bonding—New Insights*, ed. S. J. Grabowski, Springer, Netherlands, Dordrecht, 2006, pp. 337–375.
- 62 T. T. T. Bui, S. Dahaoui, C. Lecomte, G. R. Desiraju and E. Espinosa, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2009, **48**, 3838–3841.
- 63 G. Feng, Q. Gou, L. Evangelisti, M. Vallejo-López, A. Lesarri, E. J. Cocinero and W. Caminati, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 12261–12265.
- 64 C. B. Aakeröy, T. A. Evans, K. R. Seddon and I. Pálkó, *New J. Chem.*, 1999, **23**, 145–152.
- 65 F. Sánchez-Viesca, F. Cortés, R. Gómez and M. Berros, *Am. J. Chem.*, 2012, **2**, 343–346.
- 66 G. Saleh, C. Gatti, L. LoPresti and J. Contreras-García, *Chem.–Eur. J.*, 2012, **18**, 15523–15536.
- 67 C. F. Matta, J. Hernández-Trujillo, T.-H. Tang and R. F. W. Bader, *Chem.–Eur. J.*, 2003, **9**, 1940–1951.
- 68 J. D. Dunitz and A. Gavezzotti, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2005, **44**, 1766–1787.
- 69 J. Poater, R. Visser, M. Solà and F. M. Bickelhaupt, *J. Org. Chem.*, 2007, **72**, 1134–1142.
- 70 A. Paul, M. Kubicki, C. Jelsch, P. Durand and C. Lecomte, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Eng. Mater.*, 2011, **67**, 365–378.
- 71 V. R. Hathwar, M. Sist, M. R. V. Jørgensen, A. H. Mamakhel, X. Wang, C. M. Hoffmann, K. Sugimoto, J. Overgaard and B. B. Iversen, *IUCrJ*, 2015, **2**, 563–574.
- 72 G. R. Desiraju and R. Parthasarathy, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, **111**, 8725–8726.
- 73 V. R. Hathwar and T. N. G. Row, *J. Phys. Chem. A*, 2010, **114**, 13434–13441.
- 74 A. Gavezzotti, *Mol. Phys.*, 2008, **106**, 1473–1485.
- 75 J. D. Dunitz, *IUCrJ*, 2015, **2**, 157–158.
- 76 C. Lecomte, E. Espinosa and C. F. Matta, *IUCrJ*, 2015, **2**, 161–163.
- 77 T. S. Thakur, R. Dubey and G. R. Desiraju, *IUCrJ*, 2015, **2**, 159–160.
- 78 E. Espinosa, E. Molins and C. Lecomte, *Chem. Phys. Lett.*, 1998, **285**, 170–173.
- 79 C. Gatti, *Z. Kristallogr.*, 2005, **220**, 399–457.
- 80 M. A. Spackman, *Cryst. Growth Des.*, 2015, **15**, 5624–5628.

Supplementary Information

Theoretical study of intermolecular interactions in crystalline arene-perhaloarene adducts in terms of the electron density

*Bruno Landeros-Rivera, Rafael Moreno-Esparza and Jesús Hernández-Trujillo**
Facultad de Química, UNAM, Mexico City, 04510, Mexico. E-mail: jesusht@unam.mx

1 Crystallization

In the crystallization of the hexafluorobenzene-pyrene complex (**1**), 0.3 mmol of pyrene (0.0606 g) 99% were dissolved in 3 ml of hexafluorobenzene 99% after moderate heating and stirring. Because of the lower solubility of triphenylene, only 0.04 mmol of triphenylene (0.0091 g) 98% were dissolved in 2 ml of hexafluorobenzene 99% for the hexafluorobenzene-triphenylene complex (**2**) formation. Air-unstable small needle crystals appeared after slow solvent evaporation in both cases. Both crystallizations were carried out as described by Collings et al.¹

For the hexachlorobenzene-pyrene complex (**3**) 0.05 mmol of pyrene (0.0101 g) 99% and 0.05 mmol of hexachlorobenzene (0.0142 g) 99.9% were dissolved separately in 2 ml of ethyl ether. When complete dilution was reached under 10 minutes of sonication, both solutions were mixed. After slow solvent evaporation, thin needle crystals were obtained. The same procedure was employed for the formation of the hexachlorobenzene-triphenylene complex (**4**), using the same reagents as for **2** and **3**. In contrast to **1** and **2**, **3** and **4** crystals were stable even outside of mother liquor.

2 X-ray diffraction experiments

All measurements were made with Mo-K α radiation in an Oxford Gemini Diffractometer. Data reduction was carried out with CrysAlisPro.² Structures were solved with Superflip, which is included in the WinGX Program System.³ SHELX programs⁴ with the ShelXle⁵ GUI were used for the structural refinements. Constraints over thermal ellipsoids and geometrical parameters. The cell parameters of **1** and **2** agree with the previous reported ones¹ and the atomic positions were only used as input data for theoretical calculations. Low temperature measurements were carried out for **1**, **2** and **4** (100, 130 and 100 K, respectively) but not for **3** because below 240 K it undergoes a phase transition that fractures the crystal.

3 Multipolar refinement of theoretical structure factors

The refinement strategy was as follows: First the scaling factor of the four complexes were refined and the obtained values are close to unity. Then a set of 4 κ parameters for non-hydrogen atoms (one for halogens and three for carbons with the different local symmetry) were refined along with constraints over valence populations of equivalent atoms. The κ parameters for the H atoms were fixed to 1.16. Next, dipoles, quadrupoles, octupoles and hexadecapoles were refined (each one in different steps) with constraints considering the local symmetry for non-hydrogen atoms. For H atoms only dipoles were refined. Then equivalence between all non-hydrogen atoms was removed. Subsequently, κ' parameters of non-hydrogen atoms were refined (for H atoms these were also fixed to 1.16). Finally, the symmetry constraints were released and all parameters were refined concurrently. The quality of the multipole refinement can be judged by the low values of R1(F) which are 0.0050, 0.0053, 0.0034 and 0.0034 for **1**, **2**, **3** and **4** respectively. Negative peaks with absolute

values no higher than 0.06 and 0.24 $e\cdot\text{\AA}^{-3}$ were found at fluorine and chlorine nuclei, respectively. Positive peaks are found over each carbon nucleus, which is likely a consequence of the limitation of the multiple refinement to describe the electron density at the nucleus with a frozen core density. Given that this work is about intermolecular interactions, this result represents no complication since these are correctly described because no appreciable residual density is observed in the intermolecular region.

Table S1 Average value of $\nabla^2\rho_b$ ($e\cdot\text{\AA}^{-5}$), the electronic energy density H_b (a.u.), potential energy density V_b (a.u.), its ratio with the positive definite kinetic energy density, $|V_b/G_b|$ and the number of BCPs corresponding to each group of interactions in the four complexes.

Contact	$\nabla^2\rho_b$	H_b	V_b	$ V_b/G_b $	BCPs
1					
$\pi\cdots\pi$	0.447	0.0009	-0.0029	0.77	3
$X\cdots H$	0.456	0.0013	-0.0021	0.60	9
$H\cdots H$	0.418	0.0011	-0.0022	0.67	4
$X\cdots X$	0.170	0.0006	-0.0006	0.54	1
2					
$\pi\cdots\pi$	0.390	0.0008	-0.0032	0.80	6
$\pi\cdots X$	0.390	0.0010	-0.0021	0.68	2
$\pi\cdots H$	0.317	0.0009	-0.0015	0.64	7
$X\cdots H$	0.472	0.0014	-0.0021	0.57	17
$H\cdots H$	0.420	0.0011	-0.0022	0.67	3
$X\cdots X$	0.180	0.0006	-0.0008	0.59	4
3					
$\pi\cdots\pi$	0.313	0.0007	-0.0019	0.73	6
$\pi\cdots X$	0.371	0.0009	-0.0021	0.69	11
$X\cdots H$	0.455	0.0012	-0.0024	0.64	12
$H\cdots H$	0.434	0.0011	-0.0024	0.66	7
$X\cdots X$	0.548	0.0011	-0.0036	0.72	5
4					
$\pi\cdots\pi$	0.407	0.0008	-0.0026	0.77	7
$\pi\cdots X$	0.360	0.0009	-0.0019	0.64	9
$\pi\cdots H$	0.340	0.0009	-0.0017	0.65	4
$X\cdots H$	0.495	0.0013	-0.0026	0.67	19
$X\cdots X$	0.256	0.0007	-0.0013	0.65	5

4 Molecular graphs and NCI isosurfaces

The remainder molecular graphs and NCI isosurfaces not shown in the manuscript are depicted in Figure S1 and Figure S2.

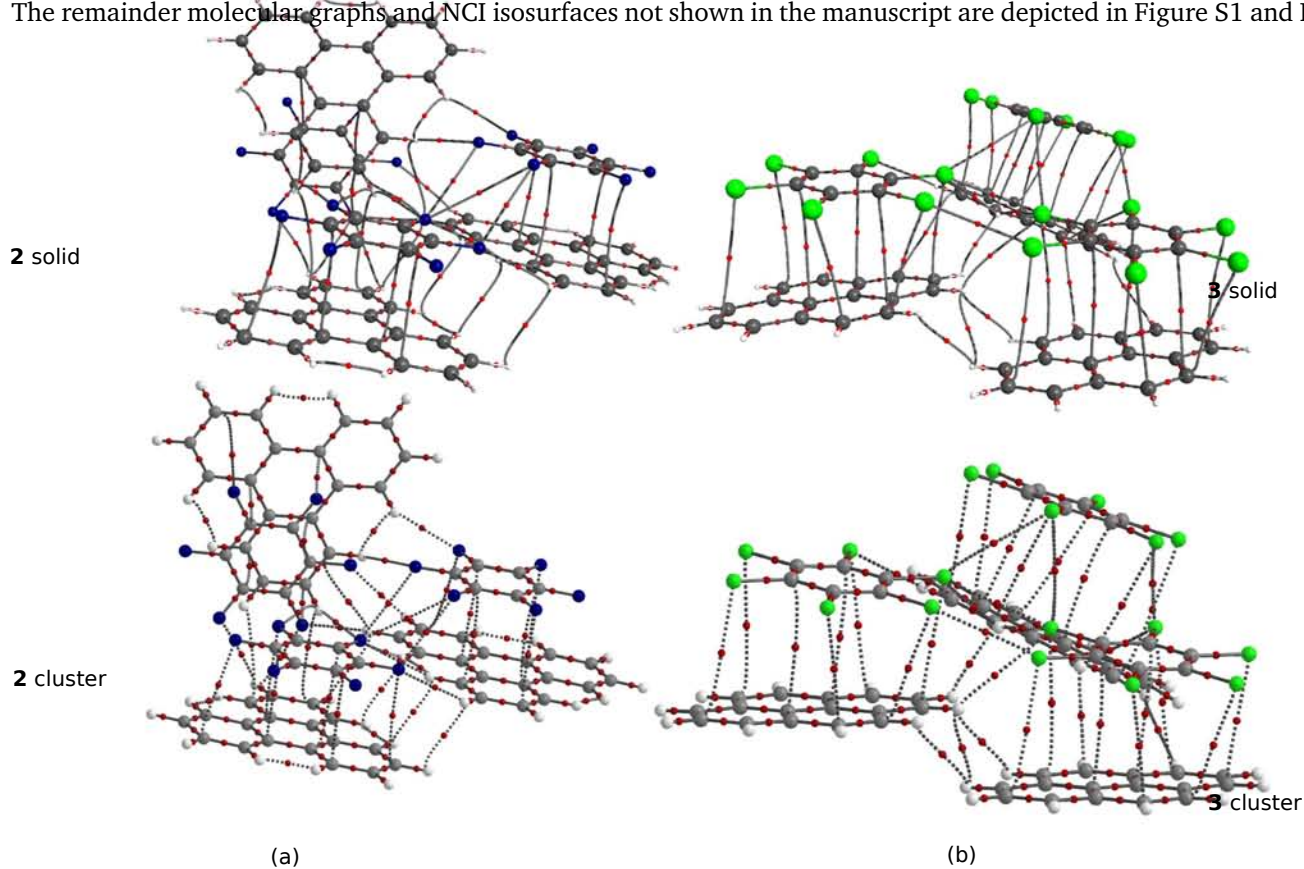


Figure S1. Molecular graphs of (a) 2 and (b) 3 in the solid and in a molecular cluster using the same atomic coordinates. BCPs are depicted in red and bond paths in grey.

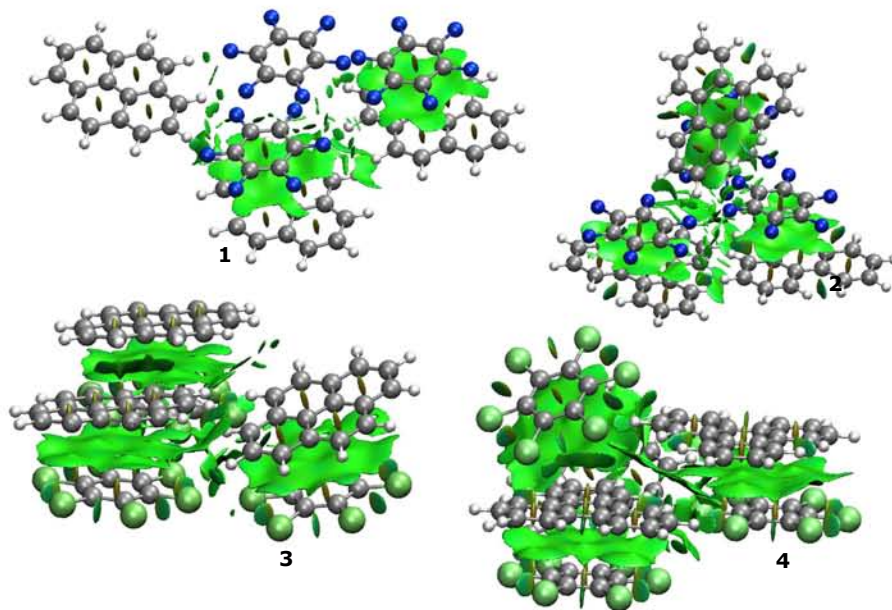


Figure S2. NCI isosurfaces of 1, 2, 3 and 4 complexes drawn at 0.5 a.u.

5 Estimate of the cohesive energy with the Espinosa-Molins-Lecomte equation

The cohesive energy is approximated in terms of the potential energy densities at the intermolecular bond critical points, V_b , shared by the molecules A and B in a crystal with their neighbors. Each pair of atoms connected by a bond path contributes with a term $0.5V_{b_i}$, following the Espinosa-Molins-Lecomte equation. A variant for this approximation, where the empirical 0.5 coefficient is changed to 1.0, was proposed for the computation of the cohesion energy (E'_{coh}). For this estimate, all the contacts around each molecule are considered, avoiding double counting, so that $E'_{\text{coh}} = \sum_{b_i} V_{b_i}$. The number of non-equivalent BCPs (NEB) considered in each case depends on the asymmetric unit. For **2** and **4**, there are only one arene and one perhaloarene molecules in the asymmetric unit, therefore each NEB should be considered only once. There are only half molecules in **1**, so each NEB should be counted twice. In the case of **3**, there are 4 half molecules so each NEB should be counted only once.

6 Components of the dimerization energy

Figure S3 depicts the different dimers of **1** used for the calculation of the interaction energy. Analogue complexes were used for the other adducts. The different contributions to the interaction energies for all the dimers are reported in Table S2.

Table S2 Electrostatic, polarization, dispersion and repulsion contributions to the interaction energy calculated for the most stable dimers of different types for **1**, **2**, **3** and **4**. All values in kcal/mol.

Dimer	E_{elec}	E_{pol}	E_{disp}	E_{rep}	E_{tot}
1					
(C ₆ X ₆) ₂	0.0	0.0	-0.3	0.0	-0.3
(PAH) ₂	-1.6	-0.6	-4.9	3.5	-3.7
C ₆ X ₆ -PAH (stacked)	-3.3	-1.5	-11.5	8.5	-7.8
C ₆ X ₆ -PAH (edge-edge)	-0.5	-0.2	-2.0	1.1	-1.6
2					
(C ₆ X ₆) ₂	-0.1	0.0	-0.6	0.0	-0.7
(PAH) ₂	-2.2	-0.8	-7.2	4.9	-5.4
C ₆ X ₆ -PAH (stacked)	-3.2	-1.6	-12.0	9.3	-7.4
C ₆ X ₆ -PAH (edge-edge)	-0.6	-0.2	-2.2	1.3	-1.8
3					
(C ₆ X ₆) ₂	-0.5	-0.3	-2.9	1.8	-1.9
(PAH) ₂	-1.4	-0.7	-4.6	3.2	-3.5
C ₆ X ₆ -PAH (stacked)	-3.4	-1.6	-17.9	10.6	-12.4
C ₆ X ₆ -PAH (edge-edge)	-1.8	-1.2	-4.7	4.9	-2.9
4					
(C ₆ X ₆) ₂	-0.3	-0.1	-2.7	1.1	-2.0
(PAH) ₂	-1.7	-0.6	-6.3	3.4	-5.2
C ₆ X ₆ -PAH (stacked)	-4.2	-2.0	-21.9	14.3	-13.9
C ₆ X ₆ -PAH (edge-edge)	-1.3	-0.8	-5.1	3.1	-4.0

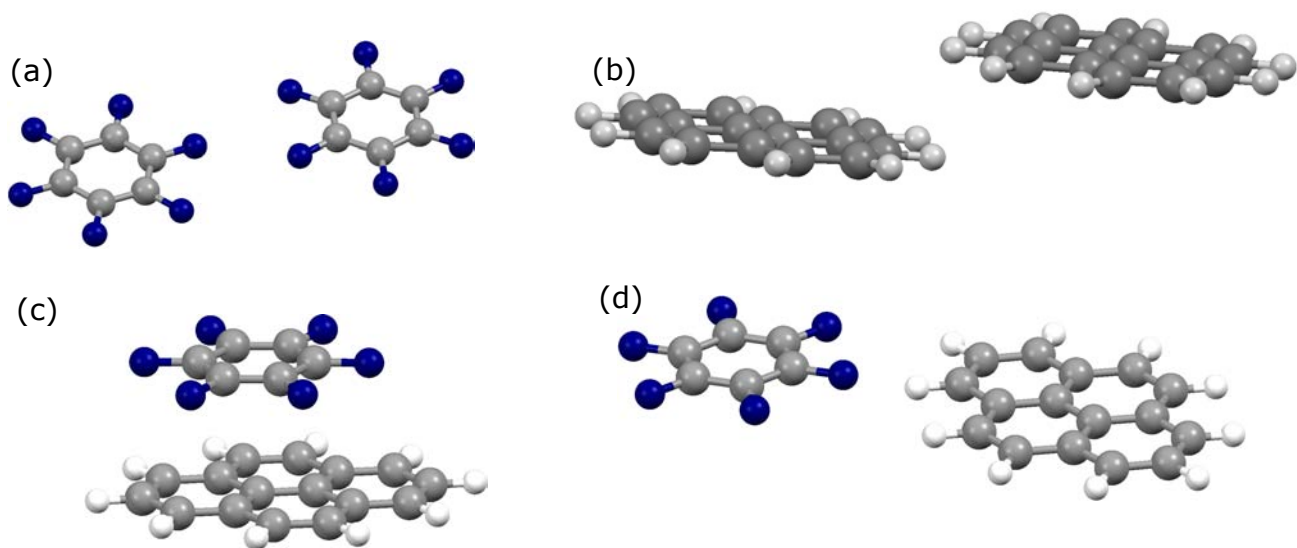


Figure S3. (a) $(C_6X_6)_2$, (b) $(PAH)_2$, (c) C_6X_6 –PAH (stacked) and (d) C_6X_6 –PAH (edge-edge) dimers of **1**.

References

- [1] J. C. Collings, K. P. Roscoe, E. G. Robins, A. S. Batsanov, L. M. Stimson, J. A. K. Howard, S. J. Clark and T. B. Marder, *New J. Chem.*, 2002, **26**, 1740–1746.
- [2] *CrysAlisPRO*, Oxford Diffraction /Agilent Technologies UK Ltd, Yarnton, England.
- [3] L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.*, 2012, **45**, 849–854.
- [4] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. C*, 2015, **71**, 3–8.
- [5] C. B. Hübschle, G. M. Sheldrick and B. Dittrich, *J. Appl. Crystallogr.*, 2011, **44**, 1281–1284.