



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO DE LAS INTERACCIONES  
INTERMOLECULARES ENTRE EL TETRACATIÓN:  
CICLOBIS [PARAQUAT-*p*-FENILENO], CON  
DIFERENTES MOLÉCULAS AROMÁTICAS.  
PROTOTIPOS DE MAQUINAS MOLECULARES  
UTILIZANDO MÉTODOS DE MODELADO  
MOLECULAR

T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
*INGENIERO QUÍMICO*  
P R E S E N T A:

CARLOS ROMERO MARTÍNEZ



EXAMENES PROFESIONALES  
FACULTAD DE QUIMICA



MEXICO, D.F.

2005

m339789



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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.

**JURADO ASIGNADO:**

Presidente: HUBERTO ARRIOLA SANTAMARÍA  
Vocal: LUIS ALBERTO VICENTE HINESTROZA  
Secretario: SERGUEI FOMINE  
1er. Suplente: HÉCTOR GARCIA ORTEGA  
2º Suplente: CORTES GUZMÁN FERNANDO

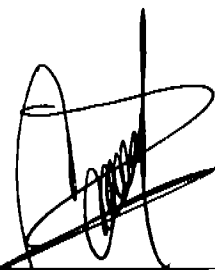
Sitio donde se desarrollo el tema:  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, UNAM

Asesor del Tema:




Dr. Serguei Fomine

Sustentante:



Romero Martínez Carlos

Autorizo a la Biblioteca Nacional de Bibliotecas de la UNAM a depositar en sus archivos y a imprimir el contenido de este documento excepcional.  
NOMBRE: ROMERO Martínez Carlos  
FECHA: 07 FEB 2005  
FIRMA: 

*A mi Padre:*

*Octaviano Francisco Romero Rivera*

*Q.E.P.D.*

*Tu recuerdo estará siempre conmigo  
llenándome de Alegría, Fuerza y Orgullo  
hasta el día en que volvamos a  
recontrarnos.*

*A mi Madre:*

*Maria Martínez Uribe*

*Gracias por darme todo en la vida,  
incluyendo la misma.*

## AGRADECIMIENTOS

A mis hermanos: Jorge y Erika Adalid porque siempre me alentaron a seguir adelante.

A mi novia Andrea Díaz por brindarme su apoyo y compañía, los cuales han sido un gran aliciente en todo este tiempo.

A Abraham, Adriana, Alejandra, Armando (Chairo), Enrique, Iris, Manuel (Kame), Miriam, Patricia, Rosario y Salomón por darme muchos de los mejores momentos que pase durante mi estancia en la Facultad de Química.

Al Dr. Serguei Fomine por todo su apoyo y asesoría al realizar este tema de tesis.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) por prestarme sus instalaciones para elaborar este proyecto de tesis.

Al Dr. Humberto Arriola y al Dr. Luis Alberto Vicente por sus comentarios y correcciones de este tema de tesis.

A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), institución a la cual le debo mi formación profesional y gran parte de mi formación como persona.

# INDICE

INDICE.....	5
1. INTRODUCCIÓN.....	7
2. OBJETIVO.....	8
3. MARCO TEÓRICO.....	9
3.1. MAQUINAS MOLECULARES.....	9
3.1.1. Definición.....	9
3.1.2. Tipos de Maquinas Moleculares.....	11
3.1.2.1. Maquinas Moleculares Artificiales Basadas en Movimientos Conformacionales.....	12
3.1.2.1.1. Movimientos Conformacionales Inducidos Químicamente.....	12
3.1.2.1.2. Movimientos Conformacionales Inducidos Electroquímicamente.....	14
3.1.2.1.3. Movimientos Conformacionales Inducidos Fotoquímicamente.....	15
3.1.2.2. Maquinas Moleculares Artificiales Basadas en Movimientos Co-Conformacionales.....	17
3.1.2.2.1. Complejos Supramoleculares.....	17
3.1.2.2.1.1. Complejos Químicamente Controlables.....	17
3.1.2.2.1.2. Complejos Electroquímicamente Controlables.....	21
3.1.2.2.1.3. Complejos Fotoquímicamente Controlables.....	23
3.1.2.2.2. Rotáxanos.....	24
3.1.2.2.2.1. Rotáxanos Químicamente Controlables.....	25
3.1.2.2.2.2. Rotáxanos Electroquímicamente Controlables.....	26
3.1.2.2.2.3. Rotáxanos Fotoquímicamente Controlables.....	27
3.1.2.2.3. Caténanos.....	28
3.1.2.2.3.1. Caténanos Químicamente Controlables.....	28
3.1.2.2.3.2. Caténanos Electroquímicamente Controlables.....	29
3.1.2.2.3.3. Caténanos Fotoquímicamente Controlables.....	30
3.1.3. Usos y expectativas a futuro.....	31
3.2. INTERACCIONES INTERMOLECULARES.....	33
3.2.1. Tipos de Contribuciones.....	34
3.2.1.1. Contribuciones Electrostáticas.....	34
3.2.1.2. Contribuciones por Inducción.....	35
3.2.1.3. Contribuciones por Dispersión.....	35
3.2.2. Planteamiento de las Energías.....	36
3.2.2.1. Energía Electrostática.....	36
3.2.2.2. Energía de Inducción.....	41
3.2.2.3. Energía de Dispersión.....	44
3.3. MÉTODOS TEORICOS.....	50
3.3.1. Aproximación de Born-Oppenheimer.....	51
3.3.2. Métodos AB Initio.....	52
3.3.2.1. Método Hartree-Fock (HF).....	52
3.3.2.2. Series Básicas y Funciones de Base.....	58

3.3.2.2.1. Funciones del Tipo Slater (STO) . . . . .	58
3.3.2.2.2. Funciones del tipo Gaussiana (GTO) . . . . .	59
3.3.2.2.3. Tipos de Series Básicas. . . . .	60
3.3.2.2.3.1. Series Básicas Mínicas . . . . .	60
3.3.2.2.3.2. Series Básicas de Split de Valencia. . . . .	60
3.3.2.2.3.3. Series Básicas Polarizadas. . . . .	61
3.3.2.2.3.4. Series Básicas con Funciones Difusas. . . . .	62
3.3.2.2.3.5. Series Básicas de Amplio Momento Angular . . . . .	62
3.3.2.2.3.6. Series Básicas para átomos posteriores a la tercera columna. . . . .	63
3.3.2.3. Error de Superposición de la Serie Básica (BSSE). . . . .	63
3.3.2.4. Métodos Post-HF. . . . .	64
3.3.2.4.1. Interacción de Configuraciones (CI) . . . . .	65
3.3.2.4.2. Métodos Perturbativos (MBPT). . . . .	66
3.3.2.4.3. Clusters Acoplados (CC) . . . . .	68
3.3.3. Métodos Basados en el Funcional de la Densidad (DFT). . . . .	69
3.3.4. Métodos semiempíricos . . . . .	72
3.3.5. Geometría Molecular. . . . .	74
3.3.5.1. Tipos de Coordenadas . . . . .	74
3.3.5.1.1. Coordenadas Cartesianas . . . . .	74
3.3.5.1.2. Coordenadas Internas . . . . .	75
3.3.5.1.3. Coordenadas Redundantes. . . . .	75
3.3.5.2. Optimización de Geometrías. . . . .	76
3.3.5.2.1. Criterios de Convergencia. . . . .	77
<b>4. ESTUDIO TEÓRICO. . . . .</b>	<b>79</b>
4.1. DETALLES COMPUTACIONALES. . . . .	79
4.1.1. Método Teórico y Serie Básica . . . . .	81
4.2. CALCULOS . . . . .	83
4.3. RESULTADOS. . . . .	85
4.4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS . . . . .	89
<b>5. CONCLUSIONES. . . . .</b>	<b>95</b>
<b>6. BIBLIOGRAFÍA . . . . .</b>	<b>96</b>

## 1. INTRODUCCION

El estudio de la estructura, energía y carácter dinámico que tienen los enlaces intermoleculares nos proporciona una idea de las fuerzas fundamentales requeridas para el diseño y construcción de mecanismos moleculares, así como el montaje espontáneo de sistemas supramoleculares. Actualmente se han diseñado diversas máquinas moleculares (Caténanos, Rotáxanos y Pseudorotáxanos<sup>[1-9]</sup>) en donde varias ocupan a la molécula tetracationica, ciclobis[paraquat-*p*-fenileno], como la molécula anfitriona, esto es debido a que esta presenta una gran afinidad por las moléculas que contienen anillos aromáticos ricos en electrones, con los cuales forma complejos de inclusión que tienen una gran estabilidad.

En el terreno de las máquinas moleculares se han realizado diversos estudios Teórico-Computacionales <sup>[10-16]</sup> en complejos Pseudorotáxanos a niveles Hartree-Fock y DFT, sin embargo estos niveles no han sido los adecuados para describir cuantitativamente las interacciones intermoleculares presentes en los complejos Anfitrión-Huésped, esto es debido a que tienen serios errores al considerar la energía de correlación que hay en los complejos<sup>[17]</sup>. Se ha encontrado principalmente un artículo donde se estudian las interacciones intermoleculares presentes en complejos donde la molécula anfitriona es el ciclobis[paraquat-*p*-fenileno], para ello ocuparon el funcional B3LYP<sup>[18]</sup>, sin embargo sus resultados son inciertos ya que el funcional B3LYP no es el adecuado para describir las interacciones de dispersión. En este tema de tesis se intenta estimar de forma cuantitativa las interacciones que son responsables del funcionamiento de vehículos moleculares donde la molécula anfitriona es el ciclobis[paraquat-*p*-fenileno], para ellos se usan diversas moléculas aromáticas como moléculas huésped (Figura 31). Se usan métodos teóricos más adecuados al realizar las optimizaciones de las geometrías y las evaluaciones de la energía, a fin de crear las bases teóricas para los diseños direccionales de vehículos moleculares basados en interacciones redox.



## 2. OBJETIVOS

- ✓ Realizar una breve reseña documental sobre el concepto de maquina molecular, así como señalar sus características, tipos, usos y expectativas a futuro.
- ✓ Comprender los conceptos Químicos y Mecánicos Quánticos en los cuales se basan los Métodos Teóricos que se usan para realizar los cálculos Teóricos-Computacionales.
- ✓ Construir prototipos de maquinas moleculares pseudorotaxanas, mediante la inclusión y disociación de las moléculas huésped (moléculas de bencenos disustituidos del tipo para(p-), orto(o-), y meta(m-) llevando grupos metoxi, metilamino y metilsufido) en la molécula anfitriona (ciclofano tetracationico: ciclobis[paraquat-*p*-fenileno].), utilizando para ello los programas de modelado molecular: Jaguar 5.0 y Gaussian0.3.
- ✓ Determinar de forma cuantitativa las interacciones intermoleculares que se encuentran presentes en los complejos Pseudorotáxanos construidos.

### 3. MARCO TEORICO

#### 3.1. MAQUINAS MOLECULARES

##### 3.1.1. Definición

Una maquina en el ámbito macroscópico se define como: Un conjunto de mecanismos dispuestos para aprovechar cierta forma de energía y transformarla para efectuar algún trabajo mecánico, esta se caracteriza por:

- i. El tipo de energía que entra en la maquina para realizar el trabajo.
- ii. El tipo de movimientos realizados por sus componentes.
- iii. La forma en que su operación puede ser monitoreada y controlada.
- iv. La posibilidad de repetir la operación a voluntad y establecer un proceso cíclico
- v. El tiempo a escala necesario para completar un ciclo de operación.
- vi. La función realizada por la maquina (propósito).

Este concepto de maquina nos ayuda a entender el concepto de una maquina a nivel molecular, la cual se define como: *El ensamblado de un número dado de componentes moleculares que han sido diseñados para realizar movimientos mecánicos (salida) como resultado de una estimulación externa apropiada (entrada)* y los puntos señalados anteriormente tienen las siguientes características:

- i. El tipo de energía (estimulación externa) que se proporcione a una maquina molecular debe de ser fácilmente identificable y bien caracterizada. Se opta por usar principalmente reacciones fotoquímicas o electroquímicas debido a que este tipo de reacciones no generan ningún tipo de residuo. Algunas reacciones químicas son resultado de la activación térmica de una mezcla

de reactantes y cuando se trabaja con este tipo de reacciones, es necesario agregar reagentes a lo largo del ciclo ya que esta adición es la energía química de entrada, esto resulta en la acumulación de productos, que comprometen el número de ciclos y la operación de la máquina (a menos que estos puedan ser removidos, lo cual resulta complicado de realizar).

- ii. El tipo de movimientos realizados por sus componentes dependen de si la máquina es de naturaleza molecular o supramolecular. En las moléculas clásicas hay cambios en sus conformaciones y/o configuraciones alrededor de los enlaces covalentes sencillos o dobles, estos cambios en su estructura molecular vienen acompañados por el rompimiento y creación de enlaces no covalentes intermoleculares. En las supermoléculas (complejos), los movimientos de las partes que componen la máquina molecular, también pueden estar acompañados por cambios conformacionales y/o configuracionales dentro de sus componentes moleculares unidos covalentemente, pero se da una mayor reorganización en los enlaces no covalentes intermoleculares dentro de las moléculas, que reflejan y constituyen los movimientos dentro de estas máquinas a nivel molecular.
- iii. A fin de monitorear y controlar la operación de una máquina molecular, los movimientos de los componentes de la máquina, deben provocar cambios interesantes en algunas propiedades del sistema. Cualquier tipo de prueba química o física, como los diferentes tipos de espectroscopias, pueden ser útiles en proporcionar lecturas de salida. A este respecto, la fotoquímica y la electroquímica son muy convenientes, ya que los fotones y electrones pueden jugar un doble rol, que es de escritura causando el cambio en el sistema, y de lectura, que es reportar el estado del sistema.
- iv. En la posibilidad de repetir la operación a voluntad y de establecer un proceso cíclico un punto importante es que cualquier cambio químico o reacción que tome lugar en el sistema, tiene que ser reversible. Dentro de

este contexto, cualquier tipo de proceso químico que provoque los movimientos de las partes componentes de la maquina son de gran ayuda, por ejemplo: isomerizaciones, reacciones ácido-base, procesos de oxido-reducción, creación y rompimiento de enlaces de hidrógeno, etc.

- v. El tiempo a escala necesario para completar un ciclo de operación de las maquinas moleculares es el mismo que el de los movimientos nucleares, el rango puede ser de nanosegundos a segundos dependiendo de la naturaleza de los componentes involucrados y el tipo de movimientos que se efectúa.
  
- vi. La función que realice una maquina molecular depende del uso que se este buscando para esta. Actualmente se están investigando algunos propósitos que fructificarán en un futuro próximo dando lugar a una generación de materiales funcionales e innovadores, los cuales encontrarán aplicación en nanoelectrónica, fotónica, almacenamiento de información, ordenadores, etc.

### 3.1.2. Tipos de Maquinas Moleculares

Hay diferentes tipos de maquinas moleculares, estas se pueden catalogar de la siguiente manera:

- a) Maquinas Moleculares Artificiales basadas en movimientos conformacionales
- b) Maquinas Moleculares Artificiales basadas en movimientos co-conformacionales.

En el primer tipo se encuentran las maquinas moleculares en donde las partes que la conforman involucran solo rotación sobre enlaces covalentes, mientras que en el segundo tipo de maquinas moleculares las partes que la conforman, están relacionadas geoméricamente con los cambios ocurridos dentro de moléculas

interconectadas, como un ejemplo de esto tenemos a los caténanos y a los rotáxanos.

### 3.1.2.1. Maquinas Moleculares Basadas en Movimientos Conformacionales.

#### 3.1.2.1.1. Movimientos Conformacionales Inducidos Químicamente

Dentro de este tipo de movimiento podemos encontrar diferentes tipos de rotores químicos, por ejemplo (Figura 1): un derivado del ácido diarilacetico tiene dos anillos aril idénticos unidos al mismo átomo, la rotación de un anillo sobre el enlace sencillo unido al átomo de carbono central, fuerza al otro anillo a girar en dirección opuesta, así si un anillo gira en sentido de las manecillas del reloj el otro gira en sentido contrario. Este tipo rotor químico simula un juego de aspas.

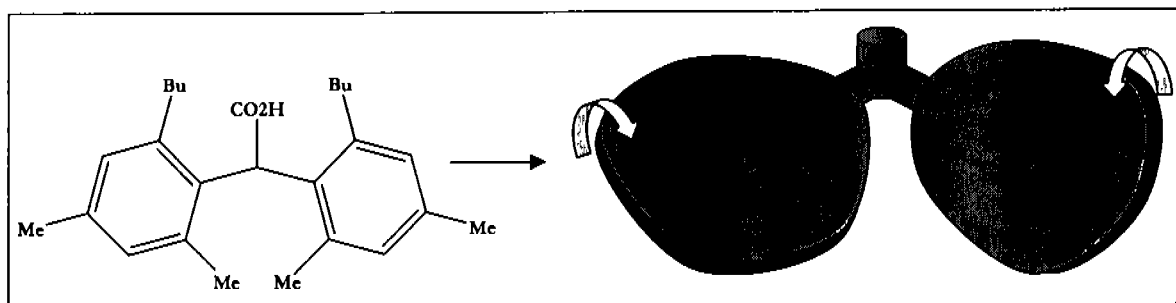


Figura 1

Otro tipo de rotor químico se muestra en la Figura 2 que se basa en un sistema que asemeja un engranaje, esta molécula tiene dos anillos 9-tripticil puenteados por un grupo metileno. Los anillos 9-tripticil están intercalados de manera similar al corte de un par de engranes, esto da como resultado las rotaciones de los dos sistemas de anillos 9-tripticil sobre los enlaces sencillos unidos al grupo metileno central. De manera similar al sistema de aspas cuando un anillo 9-tripticil gira en el sentido de las manecillas del reloj el otro rota en el sentido contrario.

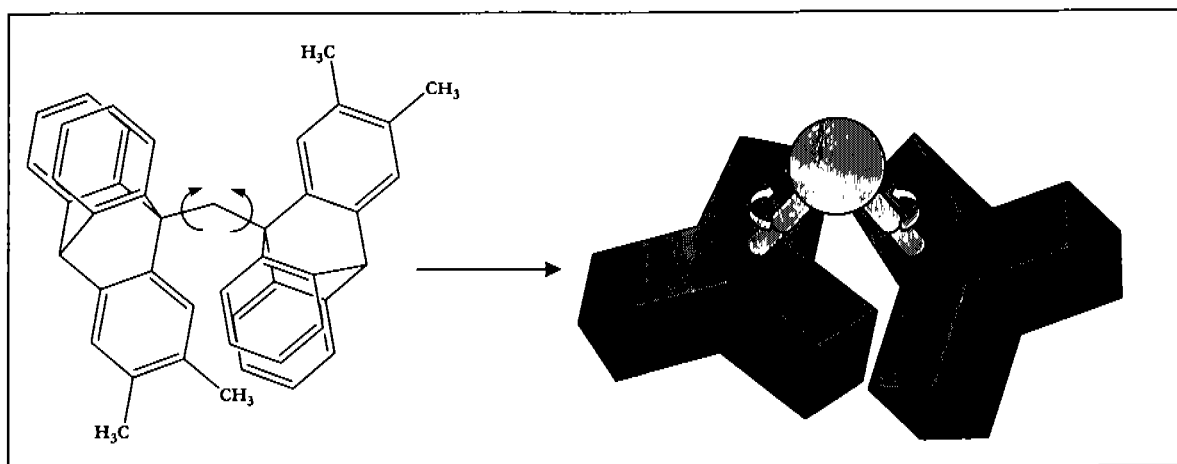


Figura 2

Estos dos tipos de rotores mostrados hasta ahora tienen la característica de que sus movimientos son espontáneos, similares a los movimientos conformacionales que tienen muchas moléculas orgánicas que poseen enlaces sencillos, sin embargo debido a su espontaneidad no pueden ser controlados, por lo cual no cumplen con el punto iii.

Un ejemplo de un rotor químico controlable se muestra en la Figura 3, este se compone de un anillo 9-tripticil unido a una unidad 2,2'-bipiridina. La rotación del enlace sencillo que une estas dos unidades se da en forma rápida en  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  a 303 K, esto da como resultado que se observe cuatro series de resonancia para los protones aromáticos del anillo 9-tripticil en el espectro de Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno<sup>[31]</sup> (RMN-H), si se quiere disminuir la velocidad de este proceso dinámico la solución se debe de enfriar por debajo de 193 K, bajo estas condiciones se pueden diferenciar los doce protones aromáticos de la unidad 9-tripticil. Cuando se adiciona  $\text{Hg}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$  a la solución formada por A en  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ , el ión metálico es coordinado por la unidad 2,2'-bipiridina, esto provoca que se cierre la conformación de la unidad, y los espectros de RMN-H (303 K) del ión metálico registrados antes y después de la adición son muy diferentes, la conformación cerrada de la unidad 2,2'-bipiridina frena la rotación del anillo 9-tripticil, el freno molecular se libera adicionando EDTA a la solución formada por B

en  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ , el retiro del metal coordinado abre la conformación de la unidad 2,2'-bipiridina, soltando el freno<sup>[31]</sup>.

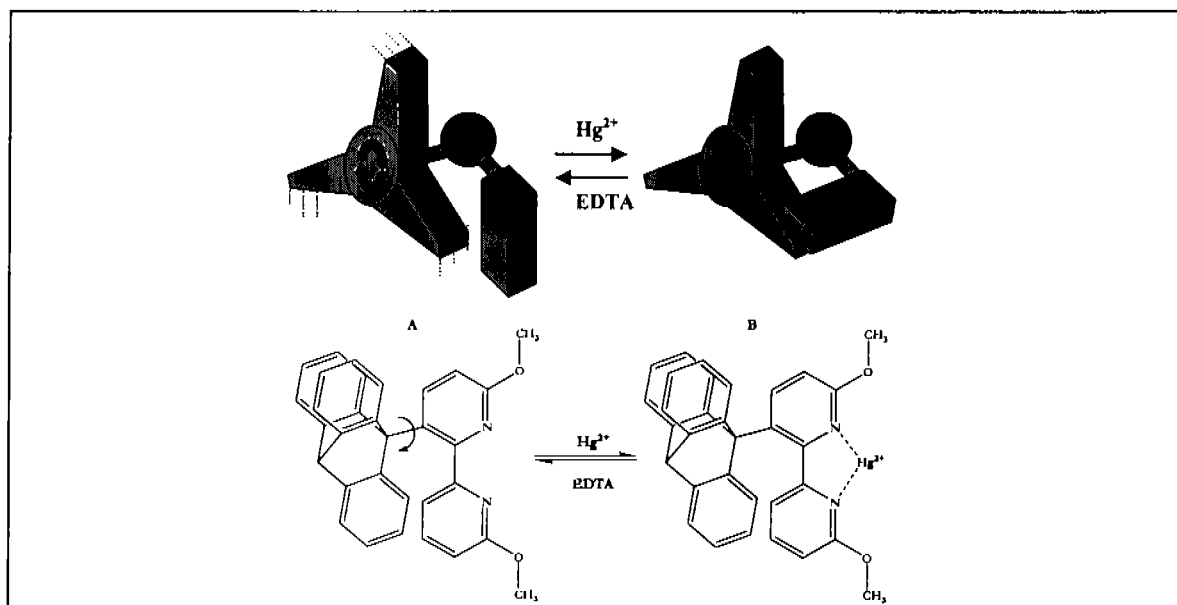


Figura 3.

### 3.1.2.1.2. Movimientos Conformacionales Inducidos Electroquímicamente

En la Figura 4 se muestra una maquina molecular en donde la entrada y salida son electroquímicas. Este compuesto tiene una cabeza con deficiencia de electrones  $\pi$  y una cola que es rica en electrones  $\pi$ , la cola se compone de un anillo 1,5-dioxinaftaleno, que se rosca a través de la cavidad que hay en su cabeza, la cual se compone del ciclofano tetracationico, ciclobis[paraquat-*p*-fenileno], la cabeza se posiciona dentro de las dos unidades bipiridinas debido a las interacciones  $\pi$ - $\pi$ , así como también por los enlaces de hidrógeno entre la  $\alpha$ -bipiridina y los átomos de oxígeno del poliéter. Este proceso de autocomplejamiento se lleva a cabo electroquímicamente en solución de  $\text{CH}_3\text{CN}$  a 298K por un proceso de oxido/reducción de las unidades bipiridinas. Inicialmente la unidad 1,5-dioxinaftaleno del compuesto esta intercalada entre las dos unidades bipiridina, lo que hace su primera reducción mas difícil, no obstante después de la adición de un electrón a cada una de las dos unidades bipiridina, la unidad 1,5-dioxinaftaleno es sacada de la cavidad del ciclofano tetracationico, el segundo proceso de reducción

no se afecta por la presencia de la unidad rica en electrones  $\pi$ . Subsecuentemente la eliminación de los electrones previamente adicionados a las unidades bipyridina lleva nuevamente a la inserción de la cola en el ciclofano

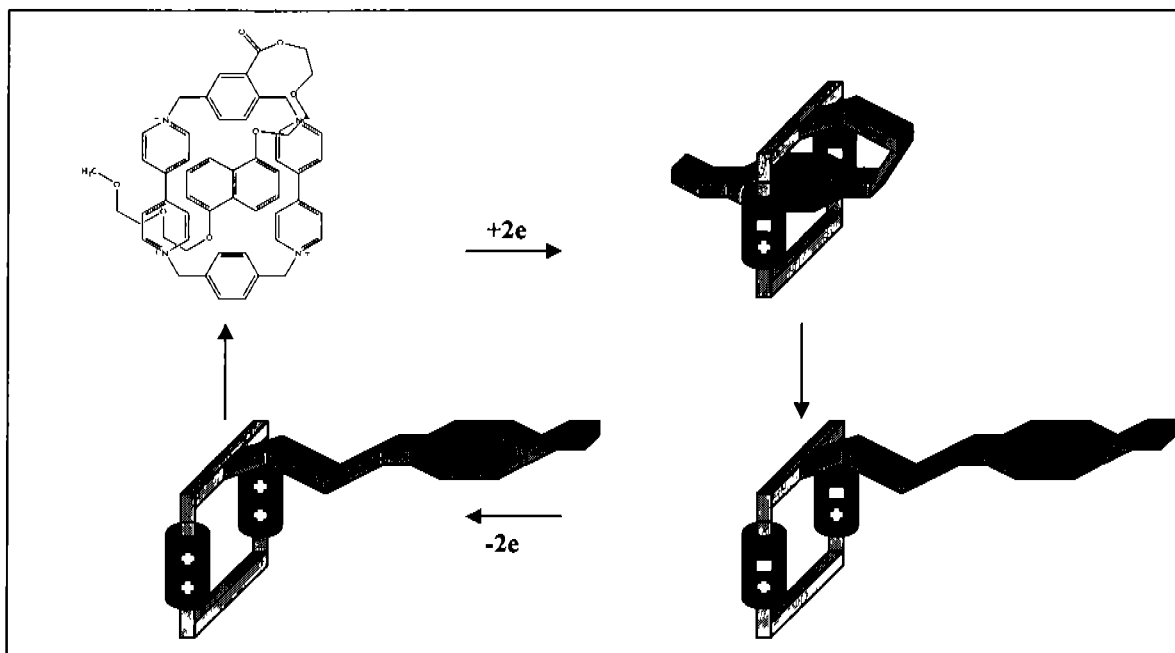


Figura 4

### 3.1.2.1.3. Movimientos Conformacionales Inducidos Fotoquímicamente

Los compuestos del tipo donador-puente-aceptor muestran movimiento configuracional en solventes no polares bajo excitación de luz, este tipo de compuestos se excitan en la parte del aceptor de tal manera que el compuesto se carga positiva y negativamente en el donador y el aceptor respectivamente, llevando a estas partes a separarse de forma espacial, sin embargo las atracciones electrostáticas llevan a estas unidades a la unión, haciendo que la molécula se doble sobre si misma. Para poder observar este movimiento es necesario que ambos estados de carga muestren alguna característica fluorescente, lo cual nos lleva a que los fotones se puedan emplear como estimulación y como lectura. Un ejemplo de esto lo vemos en el enlace  $\text{N}=\text{N}$  del azobenceno (1,2-difenildiazeno), que puede adoptar configuraciones cis y trans, estas configuraciones puede ser inducidas irradiando a una apropiada longitud de



onda, como se muestra en la Figura 5. El compuesto C formado por una corona de éter y una unidad trans-azobenceno se irradia en o-clorobenceno a 330-380nm, el resultado es la isomerización trans→cis de la unidad fotoactiva. Este cambio configuracional del enlace N=N esta acompañado por grandes cambios configuracionales en las uniones del polieter, lo que da una expansión de la cavidad macrocíclica que se observa en C', el efecto contrario (reisomerización cis→trans) se logra irradiando a una longitud de onda mayor a 460 nm, de esta forma podemos controlar su movimiento ampliándolo y contrayéndolo empleando apropiadas longitudes de onda.

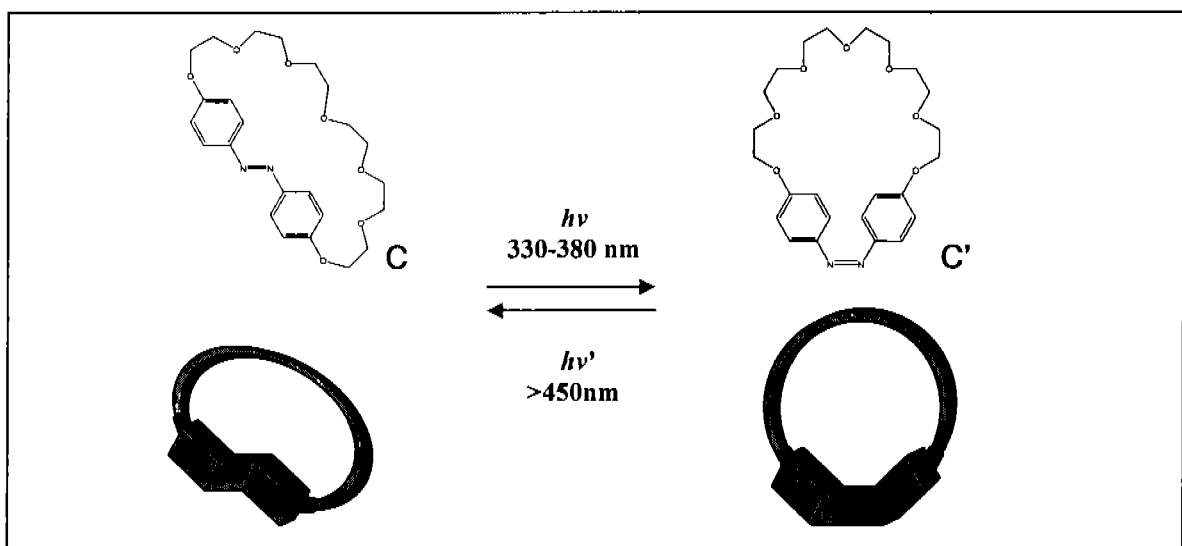


Figura 5

El compuesto D (Figura 6) tiene una cabeza de polieter macrocíclica unida a una unidad de azobenceno (fotoactivo), esta puentea a la cabeza con una cola lineal que tiene como terminal un grupo amonio. El sitio amonio en el isomero trans se coloca lejos de la cabeza macrocíclica, cuando se irradia en o-diclorobenceno a 330-380nm ocurre la isomerización trans→cis, y como se puede observar en el compuesto D' esta unido el sitio amonio con la cabeza formada por la corona de éter permitiendo su asociación intramolecular. Igualmente que el ejemplo anterior se irradia a una longitud de onda mayor de 450nm para lograr la reisomerización cis→trans.

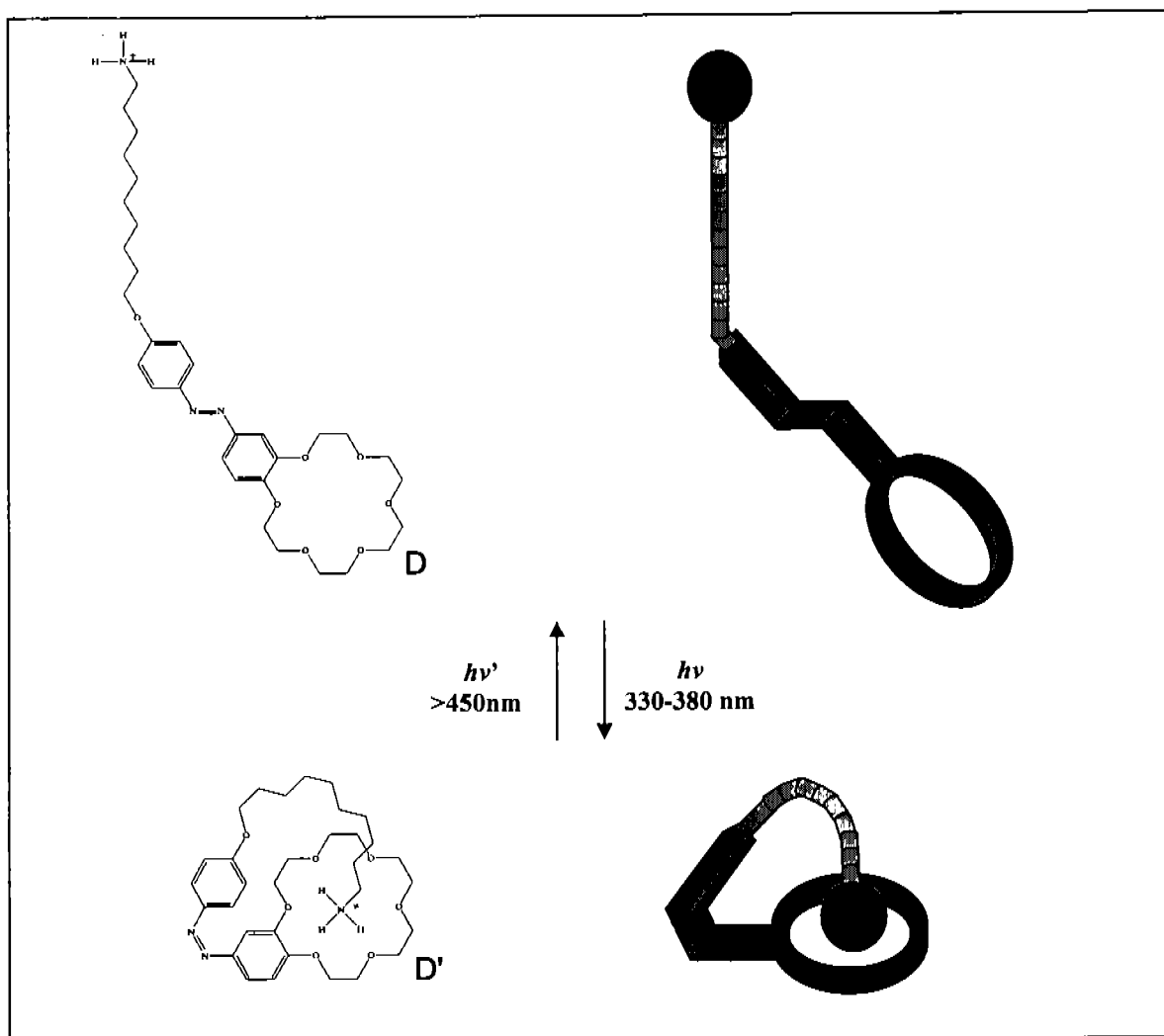


Figura 6

### 3.1.2.2. Maquinas Moleculares Artificiales Basadas en Movimientos Co-Conformacionales

#### 3.1.2.2.1. Complejos Supramoleculares

##### 3.1.2.2.1.1 Complejos Químicamente Controlables

Los complejos con geometrías pseudorotaxanas se componen de dos componentes principales, un compuesto filiforme el cual es rico en electrones  $n$ ,

como el compuesto G (que contiene una unidad dioxinaftaleno rica en electrones) y de un componente macrociclo del tipo ciclofano el cual tiene deficiencia de electrones  $\pi$  como el compuesto F (que es el tetracación ciclobis[paraquat-*p*-fenileno]):

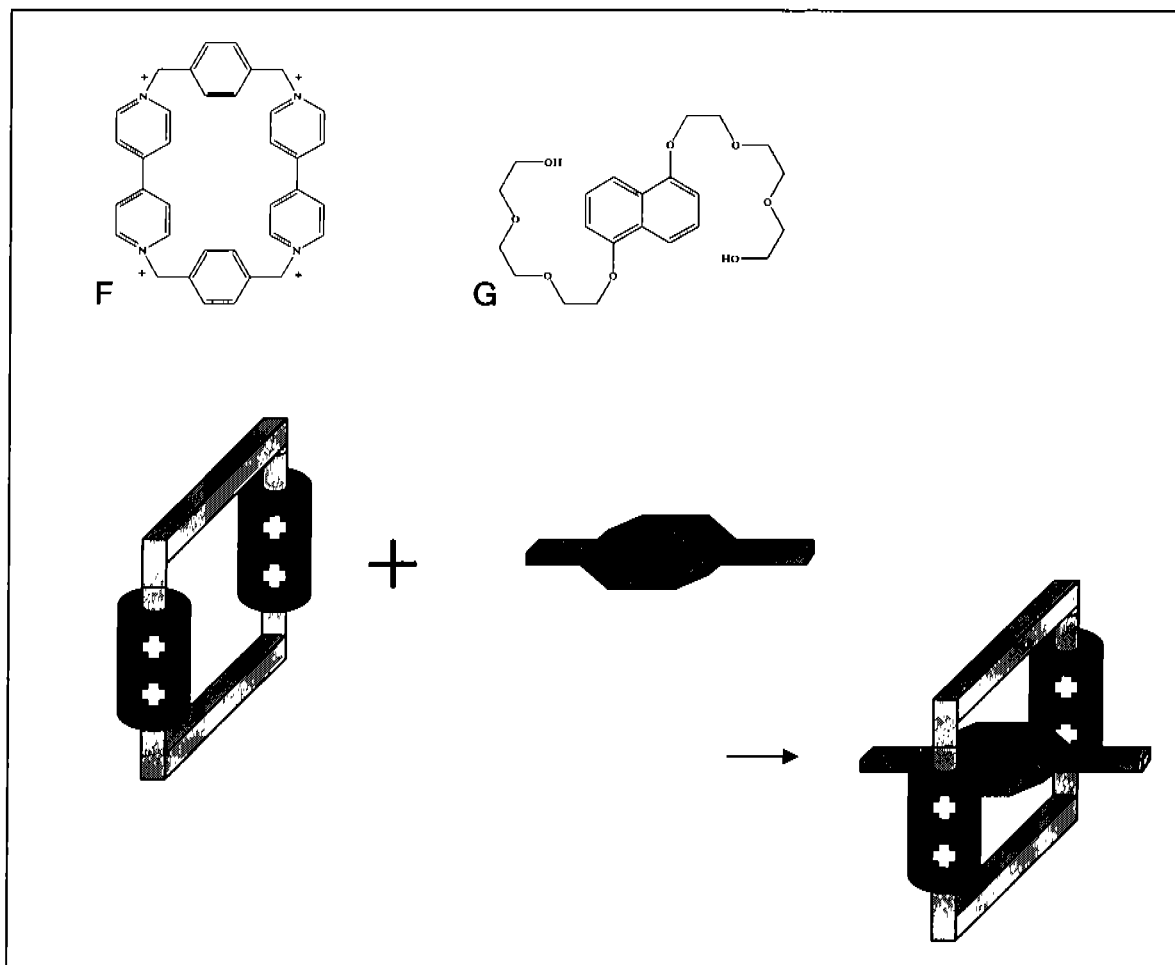


Figura 7

Este complejo se estabiliza por una combinación de fuerzas electrostáticas y fuerzas dispersivas, tales como las interacciones de posicionamiento  $\pi$ - $\pi$ , enlaces de hidrógeno entre los átomos de hidrógeno localizados en las posiciones  $\alpha$  con respecto a los átomos de nitrógeno de la unidad biperidina y algunos de los átomos de oxígeno del polieter.

La unión de complejos basada en las interacciones donador-aceptor de electrones se puede controlar por medio de estímulos redox, que se pueden proporcionar por la adición de oxidantes y reductantes. Cuando se une el ciclobis[paraquat-*p*-fenileno], el cual es un aceptor de electrones con el tetratrafalvaleno (TTF) que es un donador de electrones, estos se pueden separar por la oxidación de la unidad TTF a su catión radical con un equivalente de  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$  en  $\text{CH}_3\text{CN}$  o en solución acuosa. El electrón oxidado formado de la unidad TTF es estable en tales condiciones y puede volver a reducirse a su forma neutra por la adición de una cantidad estequiométrica de ácido ascórbico. La reducción resulta en la inserción de la unidad TTF en el ciclofano tetracationico. Con un sistema de este tipo podemos construir un mecanismo supramolecular en donde se pueda elegir el huésped que contendrá nuestro anfitrión por medio de estimulación química como se muestra en la Figura 8.

Cuando se agrega el compuesto que contiene una unidad dioxinaftaleno rica en electrones en una solución acuosa que contiene el complejo de TTF-ciclobis[paraquat-*p*-fenileno], este no afecta ninguna característica de la banda de absorción de transferencia de carga del complejo ni tampoco hay cambio en la banda de fluorescencia del dioxinaftaleno, esto indica que el dioxinaftaleno no desplaza a la unidad TTF que se encuentra dentro del macrociclo, Pero cuando se adiciona la cantidad respectiva de  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$  se forma la banda de absorción del catión radical del TTF y la banda de transferencia de carga del complejo de TTF y ciclobis[paraquat-*p*-fenileno] desaparece, mientras la banda de fluorescencia de la especie basada en el dioxinaftaleno se desvanece (Figura 9)<sup>[32]</sup>. Estos resultados muestran que la oxidación causa la expulsión del TTF del macrociclo y su sustitución por el compuesto filiforme basado en dioxinaftaleno. Cuando se adiciona la cantidad estequiométrica de ácido ascórbico al sistema, este regresa a su estado inicial.

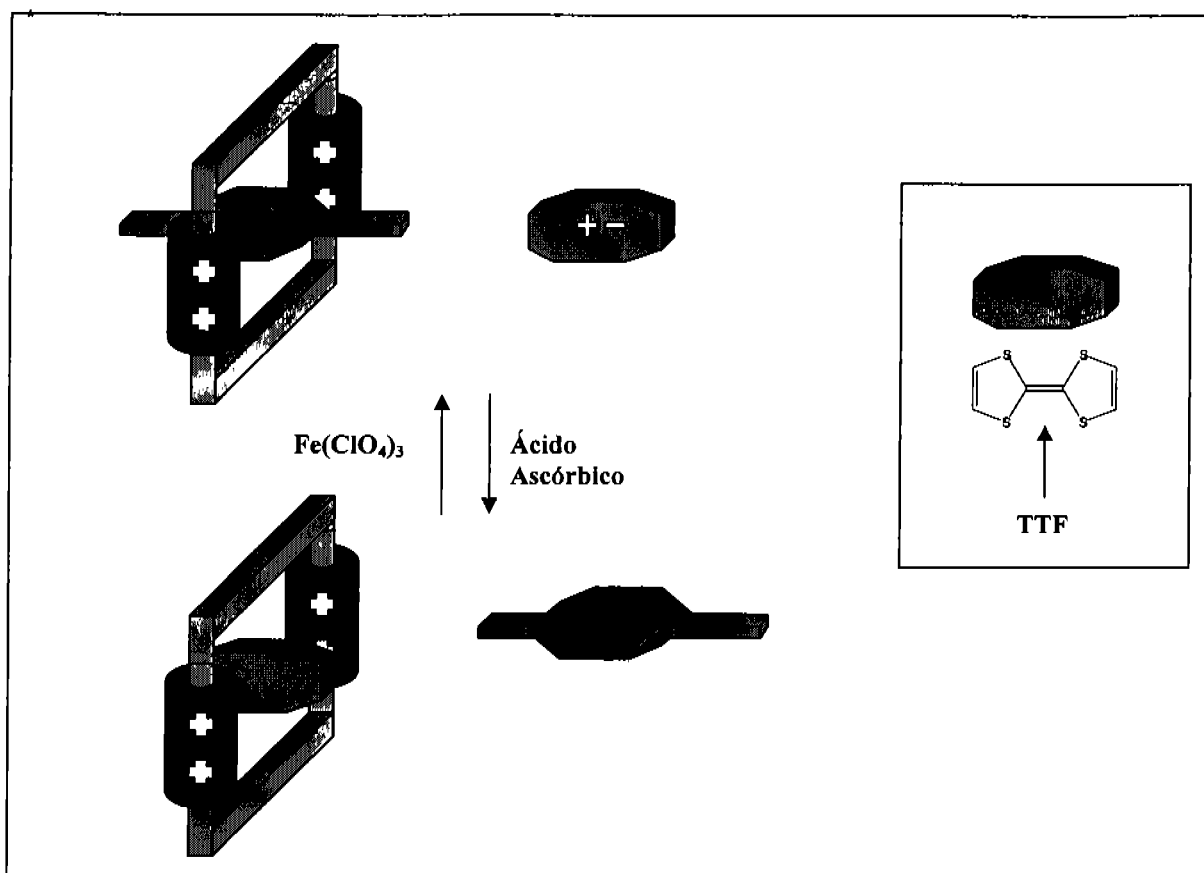


Figura 8

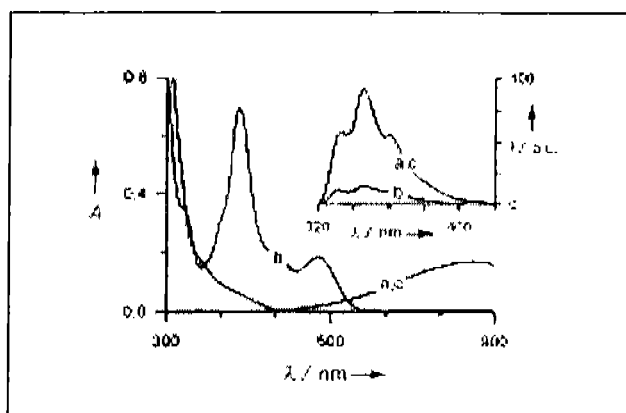


Figura 9. Espectro de Absorción y Fluorescencia ( $\lambda_{\text{exc}} = 295\text{nm}$ ) de: a) Una solución acuosa  $5 \times 10^{-5}$  M (298K) del complejo TTF-ciclobis[paraquat-*p*-fenileno] y G; b) la misma solución después de la adición de un equivalente de  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ ; c) solución; después de la adición de un equivalente de ácido ascórbico\*

\*[32] A. Credi, M. Montalti, V. Balzani, S.J. Langford, F.M. Raymo, J.F. Stoddar, *New J. Chem.* 1998, 22, 1061 - 1065

### 3.1.2.2.1.2. Complejos Electroquímicamente Controlables

El compuesto filiforme obtenido de una unidad TTF y dos cadenas de polieter forma un pseudorotaxano muy estable ( $K_a = 5 \times 10^5 \text{M}^{-1}$  en  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) con el ciclobis[paraquat-*p*-fenileno], una comparación de voltagramas reveló que la unidad TTF retiene el mismo poder donador de electrones del TTF libre, el valor de  $K_a$  del complejo ciclofano-TTF con las cadenas de polieter es 50 veces mayor que el del complejo ciclofano-TTF<sup>[33]</sup>, lo que indica que la presencia de las cadenas de polieter refuerzan la asociación de los enlaces de hidrógeno entre los átomos de oxígeno en la cadena y los átomos de hidrógeno en las posiciones  $\alpha$  con respecto a los átomos de nitrógeno de las unidades bipyridinas.

El proceso de colocar el compuesto filiforme dentro de la cavidad del macrociclo y sacarlo se puede realizar por: 1) oxidación y reducción sucesiva del compuesto filiforme y por 2) por la reducción y oxidación sucesiva del ciclofano (Figura 10). Tales procesos están acompañados por grandes diferencias espectrales (Figura 11), que pueden ser seguidas fácilmente a simple vista, debido al cambio de color de la solución de un verde esmeralda, dado por el pseudorotaxano a un color café debido a la salida oxidativa del compuesto filiforme y un color azul marino debido a la salida reductiva del compuesto filiforme, este comportamiento lo hace atractivo para poder construir mecanismos desplegando entrada electroquímica y salida colorida<sup>[33]</sup>.

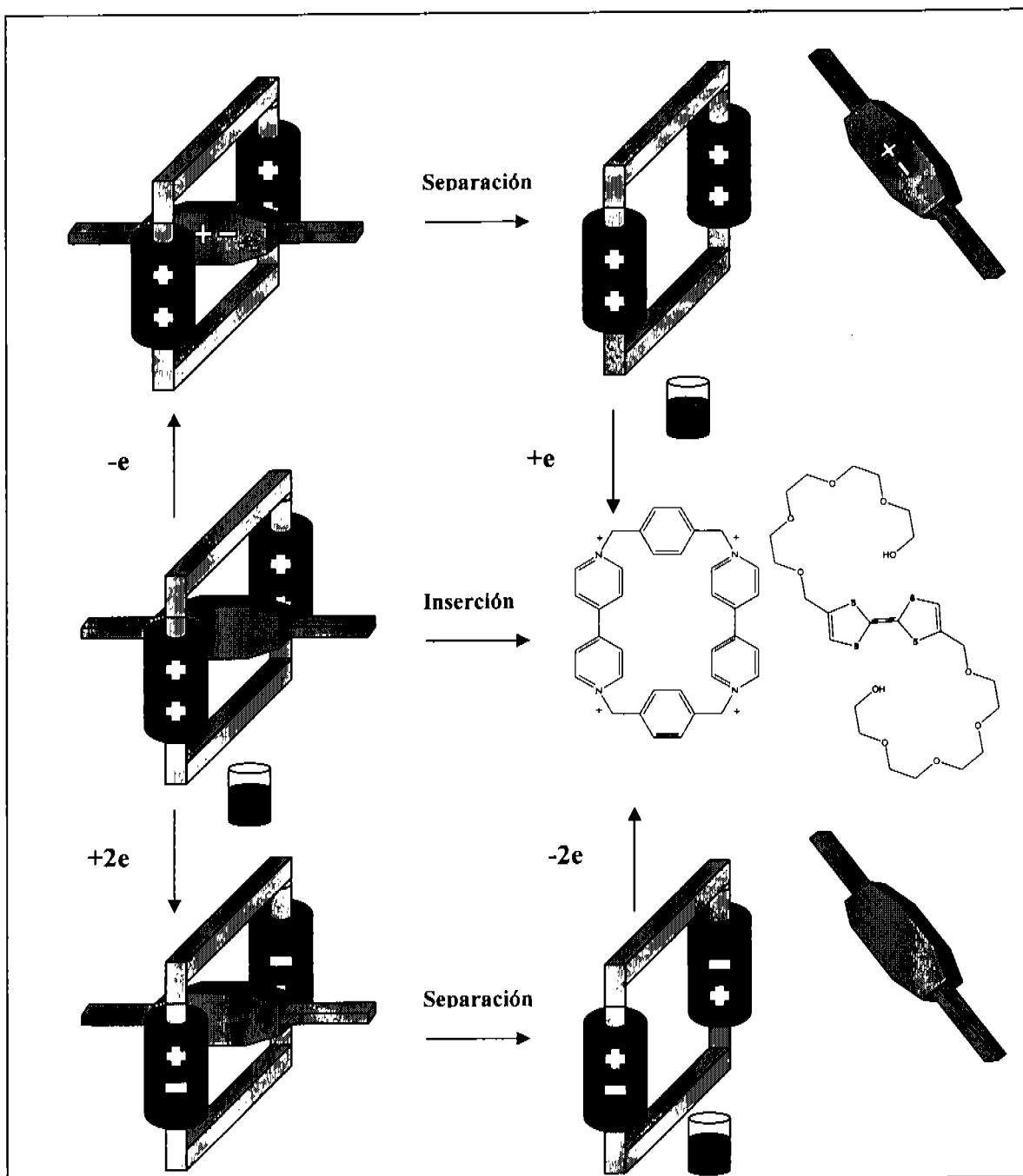


Figura 10

†

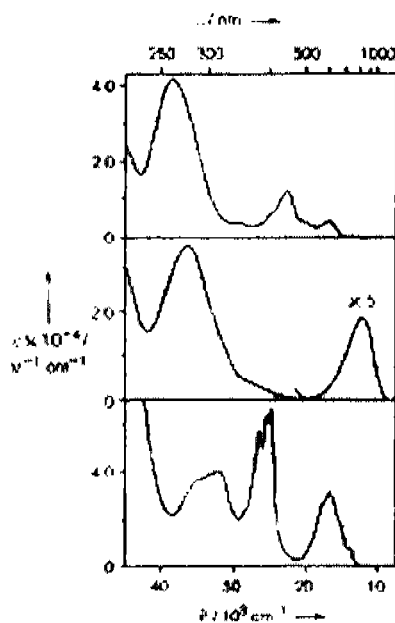


Figura 11. Espectro de Absorción medido (MeCN, 298K) antes (centro) y después de la oxidación (arriba) o reducción (abajo) del complejo TTF (con las cadenas de politer)-ciclobis[paraquat-*p*-fenileno]<sup>†</sup>.

### 3.1.2.2.1.3. Complejos Fotoquímicamente Controlables

Para poder operar la maquina molecular mostrada en la Figura 12 se usa un fotosintetizador de transferencia de electrones y un agente reductante, el fotosintetizador debe de ser capaz de absorber la luz eficientemente, además de tener un tiempo de vida duradero, de tal manera que la irradiación por luz en presencia del pseudorotaxano y del agente reductante lleve a la transferencia de un electrón a una unidad bipyridina del ciclofano. El reductante debe estar en una cantidad suficiente (mayor a 10<sup>-2</sup>M) de tal manera que el componente ciclofano reducido no pueda transferir el electrón al fotosintetizador oxidado, debido a que el

<sup>†</sup> [33] M. Asakawa, P.R. Ashton, V. Balzani, A. Credi, G. Mattersteig, O.A. Matthews, M. Montalti, N. Spencer, J.F. Stoddart, M. Venturi, *Chem Eur. J.* 1997, 3, 1992-1996.



reductante intercepta el fotosintetizador oxidado y lo regenera a su estado original. Como fotosintetizadores se pueden usar el ácido 9-antracencarboxílico y complejos metálicos tal como  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  (bpy = 2,2'-bipirina) y como agentes reductantes se puede usar trietanolamina y aniones de policarboxilato (como el oxalato). Manteniendo estas condiciones se persiste la reducción de la unidad bipiridina del ciclofano y por consiguiente su separación con la unidad 1,5-dioxinaftaleno, esto se puede seguir por el espectro de absorción, y mas evidentemente por el incremento en la intensidad de la fluorescencia del 1,5-dioxinaftaleno. Para obtener el proceso inverso se oxigena la solución a la cantidad inicial de oxígeno, esto lleva a oxidar nuevamente el ciclofano a su forma tetracationica, y así la unidad 1,5-dioxinaftaleno regresa a su posición original que es dentro del ciclofano.

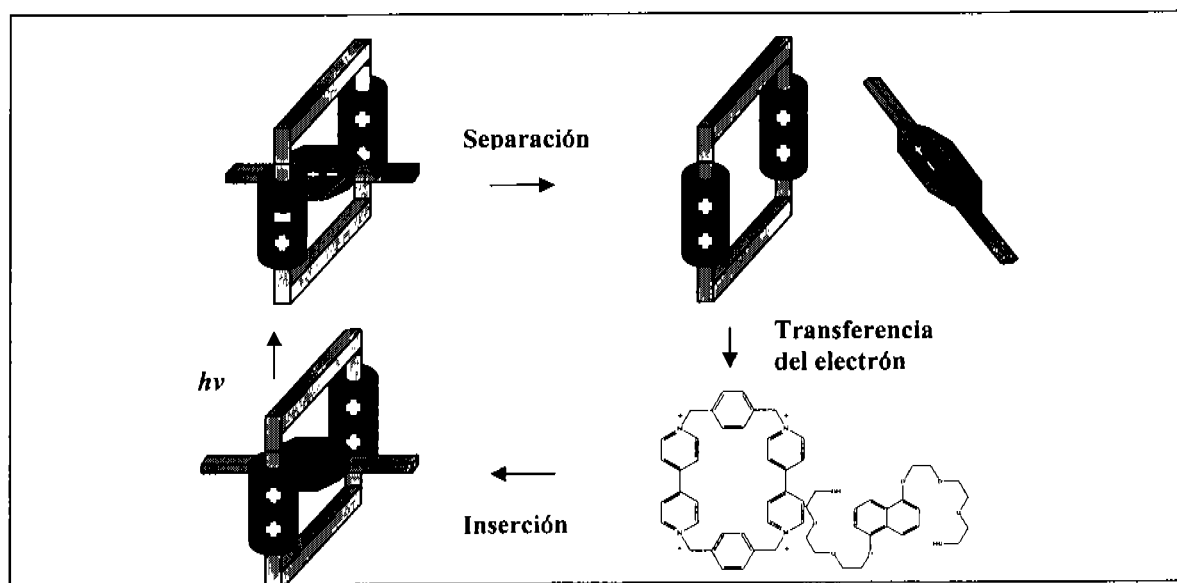


Figura 12

### 3.1.2.2.2. Rotáxanos

Los Rotáxanos son complejos químicos que tienen la particularidad de que una parte de ellos puede girar en torno a un componente lineal, se pueden representar

como unas pesas de halterofilia entre las que se ha intercalado un anillo que rodea una porción lineal del componente en forma de pesa y es retenido mecánicamente, de tal manera que no se pueden disociar uno del otro, otro sitio de reconocimiento dentro de la barra es necesario para poder realizar un movimiento de ida y regreso entre los dos sitios.

#### 3.1.2.2.1 Rotáxanos Químicamente Controlables

En la Figura 13 se muestra un rotáxano que está compuesto por el ciclobis[paraquat -*p*-fenileno] y por una molécula cuya forma se asemeja a una pesa, la cual es rica en electrones  $\pi$ . Cuando este compuesto se encuentra en solución ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ), el macrociclo se coloca alrededor de la unidad benzidina debido a las interacciones  $\pi$ - $\pi$  que existe entre ambas unidades, y debido también a los alrededores de la molécula que presenta sitios de reconocimiento que son ricos en electrones  $\pi$ , así como por las interacciones que hay entre los átomos de hidrógeno de la  $\alpha$ -bipiridina y los átomos de oxígeno del políeter. En el espectro de RMN-H ( $\text{CH}_3\text{CN}$ , 229K) de este rotáxano se muestran distintas señales para las dos co-conformaciones. La asociación constante para el complejo formado entre el ciclofano tetracationico y el huésped benzidina es un orden de magnitud mayor que el de un complejo equivalente teniendo como huésped el bifenol. La adición de  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  a la solución del rotáxano en  $\text{CH}_3\text{CN}$  da como resultado la protonación de la unidad benzidina, que resulta en el lanzamiento del ciclofano tetracationico de la nueva unidad dicationica formada a rodear exclusivamente a un nuevo sitio de reconocimiento. El espectro de RMN-H muestra solo las señales del isomero que contiene el sitio de reconocimiento del bifenol dentro de la cavidad del ciclofano tetracationico<sup>[7]</sup>. Cuando se adiciona  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  a la solución, se deprotona la unidad benzidina y el equilibrio original entre las dos co-conformaciones se restaura.

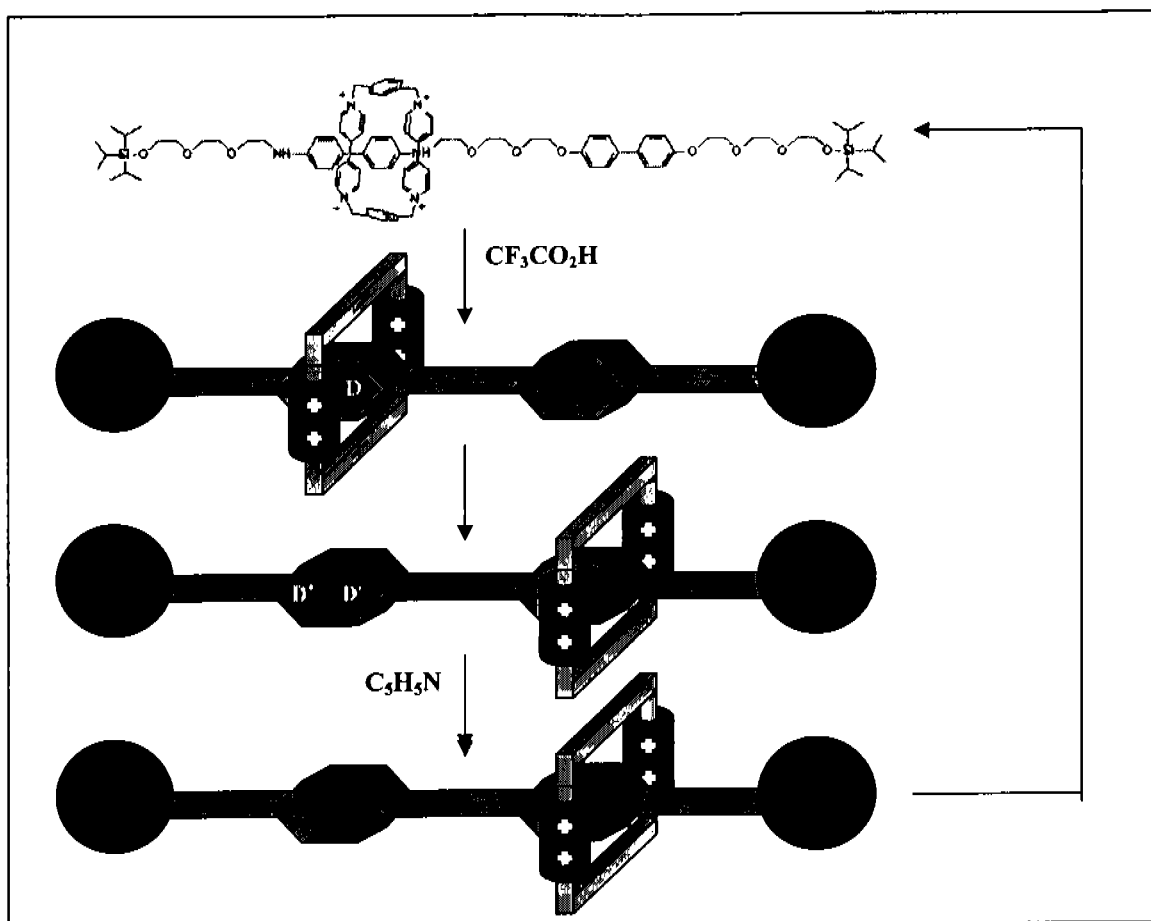


Figura 13

### 3.1.2.2.2. Rotáxanos Electroquímicamente Controlables

El siguiente rotáxano se compone de una fenantrolina y una unidad terpidina, además de un centro de  $\text{Cu}^{\text{I}}$  coordinado tetraedralmente por el ligante fenantrolina de la molécula en forma de pesa y el ligante fenantrolina del macrociclo. La oxidación del centro de  $\text{Cu}^{\text{I}}$  tetracoordinado a  $\text{Cu}^{\text{II}}$  tetracoordinado se lleva a cabo por medio de electrolisis (+1.0V contra el Electrodo Saturado de Calomel) de la solución del complejo en  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Debido a la preferencia del  $\text{Cu}^{\text{II}}$  a una geometría pentacoordinada, el macrociclo se separa del ligante fenantrolina bidentada de la pesa y rodea al ligante terpidina, la pentacoordinación geométrica que adopta el centro de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  es más estable que la tetracoordinación de la co-conformación original. Una segunda electrolisis (-0.03V) de la solución del rotáxano en  $\text{CH}_3\text{CN}$  reduce el centro  $\text{Cu}^{\text{II}}$  pentacoordinado regresando a un ion  $\text{Cu}^{\text{I}}$  pentacoordinado.

En respuesta a la preferencia de  $\text{Cu}^I$  a una geometría de tetracoordinación, el macrociclo se separa del ligante terpidina terdentada y rodea el ligante fenatrolina bidentada.

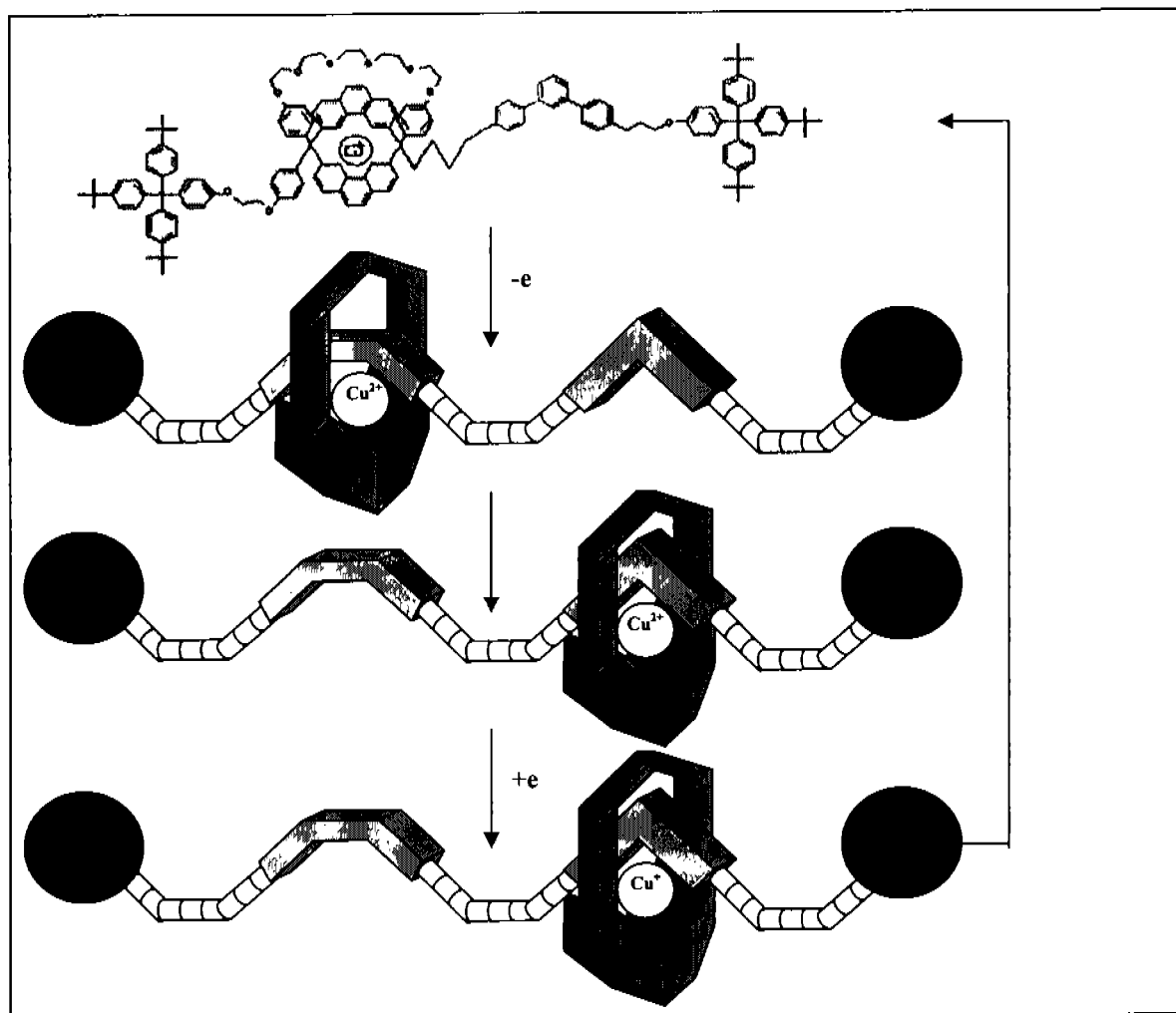


Figura 14

### 31.2.2.2.3. Rotaxanos Fotoquímicamente Controlables

El efecto de ida y regreso del macrociclo que se muestra en el rotaxano anterior (Figura 14) puede ser inducido Fotoquímicamente por irradiación (464nm) en una solución de  $\text{CH}_3\text{CN}$ , en presencia de p-nitrobencilbromido. La unidad cromofórica basada en  $\text{Cu}^I$  es excitada a un metal  $\alpha$ -ligante de transferencia de carga de estado excitado. La transferencia del electrón del rotaxano fotoexcitado al p-

nitrobenzilbromido genera un centro de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  tetracoordinado. La respuesta a la presencia del ión  $\text{Cu}^{\text{II}}$  (para una geometría pentacoordinada) es el lanzamiento del macrocicló fuera de la fenantrolina bidentada hacia la terpiridina terdentada. Cuando se adiciona ácido ascórbico, el centro de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  pentacoordinado se reduce a ión  $\text{Cu}^{\text{I}}$  pentacoordinado. En respuesta a la preferencia del  $\text{Cu}^{\text{I}}$  hacia una tetracoordinación geométrica el macrociclo se mueve lejos del ligante terpiridina terdentada y rodea el ligante fenantrolina bidentada para restaurar la conformación original.

### 3.1.2.2.3 Caténanos

Un caténano es una molécula compuesta por dos componentes macrociclos interconectados, bajo una unión no covalente, el caténano experimenta movimiento co-conformacional cuando uno de los macrociclos rota a través de la cavidad del otro.

#### 3.1.2.2.3.1 Caténanos Químicamente Controlables

El Caténano mostrado en la Figura 15 se compone de un ciclofano tetracationico y un macrociclo de polieter rico en electrones n que comprime un anillo de Tetratiafulvaleno y una unidad 1,4-dioxibenceno o una unidad 1,5-dioxinaftaleno (a y b respectivamente). El análisis de cristalografía de rayos X del caténano con b (C-b) revela que el ciclofano tetracationico rodea exclusivamente el anillo tetratiafulvaleno en el estado sólido. El espectro de RMN-H ( $\text{CH}_3\text{CN}$ , 298K) de C-a y C-b nos indica que la unidad de TTF reside preferencialmente dentro de la cavidad del ciclofano tetracationico en solución, mientras la unidad de dioxiareno se coloca del otro lado ya que las resonancias asociadas con los protones del dioxiareno rodeadas por el ciclofano no se observan. La habilidad del o-cloroanil para atraer el anillo de tetratiafulvaleno se puede usar para mover esta unidad del otro lado de la cavidad del ciclofano tetracationico. La comparación del espectro RMN-H registrado a 298 K antes y después de la adición del o-cloroanil a la solución de  $\text{CH}_3\text{CN}$  para C-a o para C-b, muestra un significativo cambio químico

por las resonancias asociadas con los protones del 1,4-dioxibenceno de C-a ( $\Delta\delta_{\text{ar}}=3$ ) y los protones en las posiciones 4 y 8 del anillo 1,5-dioxinaftaleno de C-b ( $\Delta\delta_{\text{ar}}=5$ ). Estas observaciones indican que, después de la adición de o-cloroanil, los anillos dioxiarenos llegan a ser rodeados por el ciclofano tetracationico y sus protones sufren efectos de protección debido a la intercalación de la subunidades bipyridinas. Cuando se adiciona una mezcla de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  y  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  en  $\text{H}_2\text{O}$ , la unión formada entre el anillo tetratifulvaleno y el o-cloroanil es destruida, y la co-conformación original con la unidad tetratifulvaleno dentro de la cavidad del ciclofano tetracationico es restaurada, la resonancia original para los protones del anillo dioxiantraceno se observa de nuevo en el espectro de RMN-H para ambos caténanos.

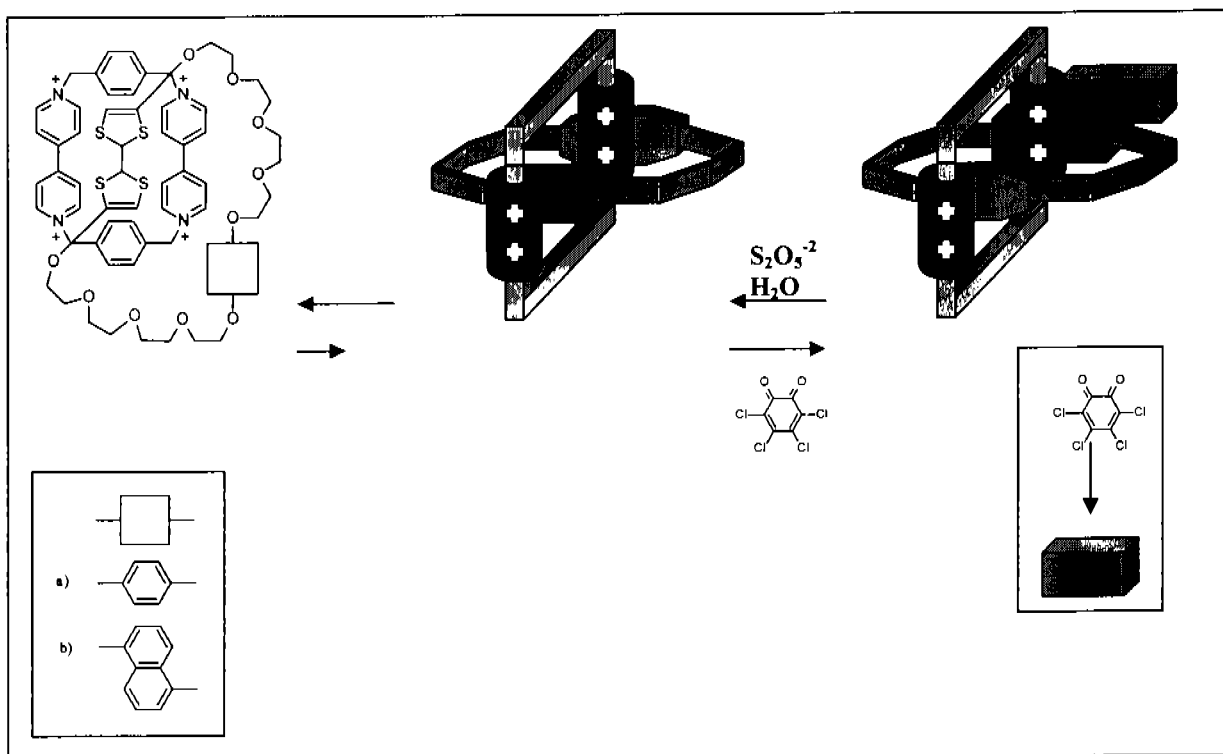


Figura 15

### 3.1.2.2.3.2. Caténanos Electroquímicamente Controlables

El movimiento co-conformacional asociado con el caténano anterior (Figura 15) puede además ser controlado Electroquímicamente por oxido-reducción reversiva

del anillo del tetratifulvaleno. Los voltogramas cíclicos de los políeters macrocíclicos libres muestran una onda reversible (ca. +0.3 V contra el electrodo de calomel saturado) para la oxidación monoelectrónica de la unidad tetratifulvaleno<sup>[34]</sup>. En el caténano el anillo de tetratifulvaleno está localizado dentro de la cavidad del ciclofano tetracationico y su oxidación monoelectrónica ocurre a potenciales muy positivos. La oxido-reducción de la unidad tetratifulvaleno está acompañada por la rotación del políeter macrocíclico a través de la cavidad del ciclofano tetracationico y este cambio co-conformacional ocurre en el tiempo a escala del experimento electroquímico. Después de la oxidación, la unidad tetratifulvaleno monocationico es sacada de la cavidad del ciclofano tetracationico y es remplazada por la unidad neutra de dioxiareno. Después de la reducción, la co-conformación original es restaurada y la unidad tetratifulvaleno neutra remplaza a la unidad dioxiareno dentro de la cavidad del ciclofano tetracationico.

### 3.1.2.2.3.3. Caténanos Fotoquímicamente Controlables

Los movimientos asociados con el siguiente caténano (Figura 16) se controlan Fotoquímicamente por irradiación (464 nm) de una solución del caténano en CH<sub>3</sub>CN, en presencia de p-nitrobencilbromido, La unidad cromofórica basada en Cu<sup>I</sup> es excitada a un metal  $\alpha$ -ligante de transferencia de carga de estado excitado. El electrón transferido del caténano fotoexcitado sigue al p-nitrobencilbromido, que genera un centro de Cu<sup>II</sup> tetracoordinado. En respuesta a la preferencia del ion Cu<sup>II</sup> a una geometría pentacoordinada, el macrociclo que contiene la terpidina rota a través del otro permitiendo un centro de Cu<sup>II</sup> pentacoordinado. Cuando se adiciona ácido ascórbico, el centro de Cu<sup>II</sup> pentacoordinado es reducido a ión Cu<sup>I</sup> pentacoordinado. En respuesta a la preferencia de Cu<sup>I</sup> a una geometría tetracoordinada, el macrociclo que contiene la terpiridina rota a través de la cavidad del otro, que restaura la co-conformación original.

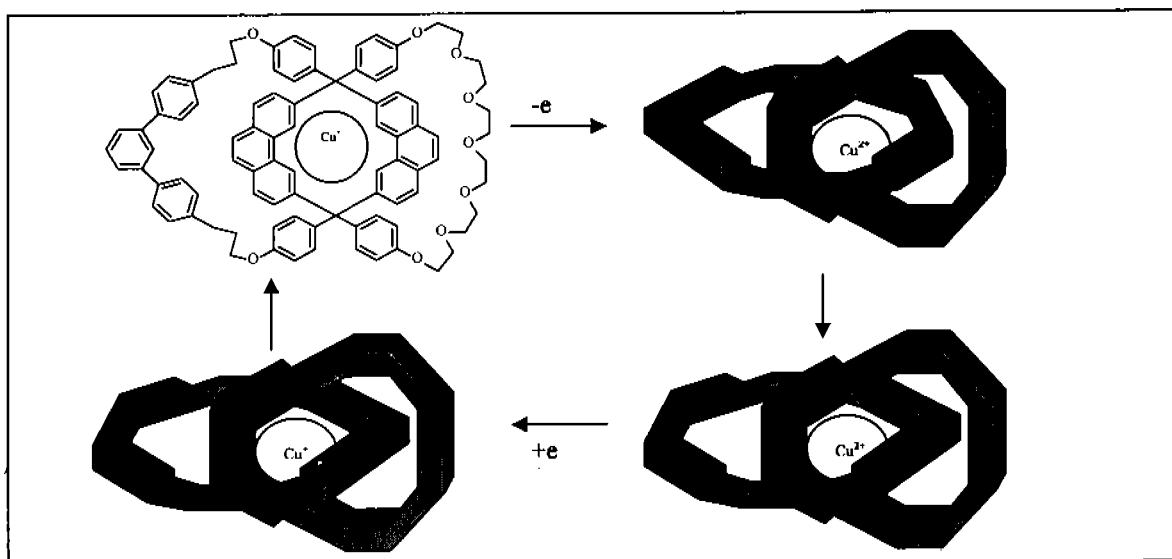


Figura 16

### 3.1.3. Usos y expectativas a futuro.

Actualmente se está buscando diferentes usos para este tipo de máquinas, sin embargo las posibilidades son enormes, como lo dijo el mismo Richard P. Feynman en 1959 cuando se le cuestionó sobre la utilidad de dichas máquinas, *¿Quién sabe? no veo exactamente que pueda pasar, sin embargo apenas puedo dudar que cuando tengamos algún control en el arreglo de las cosas a escala molecular habremos conseguido un rango enormemente mayor de posibles propiedades que las sustancias puedan tener, además de las diferentes cosas que podemos hacer.*

Algunos de los proyectos en los cuales se está trabajando son:

**Computadoras Diminutas:** Como sabemos todas las computadoras se basan en un sistema binario (1 y 0), como un interruptor de encendido y apagado. Algunos científicos están desarrollando un rotaxano que actúa como tal interruptor, el rotaxano es insertado entre dos cables cruzados, así cuando la molécula está en su posición de apagado, un electrón puede brincar desde un cable hasta la



molécula y luego desde esta hasta el otro cable tal como lo haría una persona al cruzar un puente para ir de un sitio al otro, de tal manera que si se aplica un campo eléctrico la molécula o puente ya no se encuentra, haciendo imposible que el electrón pueda cruzar. Así, se intenta colocar capas de moléculas de rotaxano en el interior de computadoras ultra potentes, las cuales serán mucho más pequeñas y 100 billones de veces más rápidas que las que usamos actualmente.

**Biomedicina:** Algunas máquinas a escala atómica pueden tener funciones de:

- Limpieza de arterias dañadas por la arteriosclerosis.
- Reparadores de ADN.
- Re-constructores de células o vasos para la prevención de ataques cardíacos por obstrucción de las arterias.
- Incorporadas por ejemplo al torrente sanguíneo de una persona, podrían identificar bacterias que no son mayores que ellas. Así se conocerían los fármacos específicos para combatir infecciones, por mencionar algunas de miles posibilidades.

Estas son solo algunas de los usos que podrían tener, sin embargo como lo habíamos mencionado antes las posibilidades son enormes, tan es así que en un futuro estaremos hablando de tener nanocomputadoras inclusive en las fibras de nuestra ropa.

### 3.2. FUERZAS INTERMOLECULARES

Las fuerzas que hay entre las partículas se clasifican en cuatro diferentes categorías:

- Gravitacional
- Eléctrica
- Fuerzas Nucleares Fuertes
- Fuerzas Nucleares Débiles

La respuesta de enlace de neutrones y protones dentro del núcleo son debidas a las fuerzas nucleares fuertes, su rango de acción es del orden de  $1 \times 10^{-4}$  nm. Las fuerzas nucleares débiles se sabe que son de origen electromagnético y su rango de acción es similar al de las fuerzas nucleares fuertes. Estas fuerzas nucleares no pueden contribuir a las fuerzas intermoleculares debido a que las dimensiones moleculares son alrededor de  $5 \times 10^{-1}$  nm. Con la fuerza gravitacional sucede lo contrario de lo que pasa con las fuerzas nucleares, su rango de acción es mucho mayor que el de las fuerzas intermoleculares y prácticamente no contribuyen en la energía de enlace, por lo cual se dice que las fuerzas intermoleculares tienen un origen eléctrico.

De acuerdo a lo anterior se puede decir que la fuente de las interacciones entre las moléculas esta en la carga de las partículas, electrones y protones, que forman parte de los átomos y moléculas. Ya que las fuerzas intermoleculares son repulsivas en rangos cortos y atractivas en rangos relativamente mayores, entonces debe de haber al menos dos contribuciones para obtener el total de la fuerza y potencial intermolecular.

El origen de las fuerzas repulsivas se da cuando las nubes electrónicas de dos moléculas se acercan suficientemente una a la otra de tal manera que hay una

sobreposición, el principio de Pauli prohíbe que algunos electrones ocupen la región de sobreposición y reduce la densidad electrónica de esa región, por lo tanto los núcleos de las moléculas, cargadas positivamente se protegen uno del otro y ejercen una fuerza repulsiva.

Las fuerzas atractivas son significantes cuando la sobreposición de las nubes electrónicas es pequeña. Hay tres posibles contribuciones a la fuerza atractiva que dependen de la naturaleza de las interacciones de las moléculas, pero solo una de estas contribuciones se encuentra presente en todas las interacciones moleculares y se conoce como la fuerza de dispersión.

### 3.2.1. Tipos de Contribuciones

#### 3.2.1.1. Contribuciones electrostáticas

Algunas moléculas tales como el HCl poseen un momento dipolar permanente debido a la distribución de la carga eléctrica de la molécula. En este tipo de moléculas surgen interacciones electrostáticas entre sus momentos dipolares, de tal manera que sus polos negativos y positivos se acoplan generando una fuerza de atracción del tipo dipolo-dipolo.

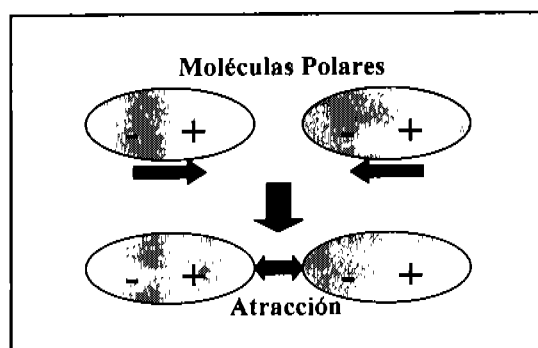


Figura 17

### 3.2.1.2. Contribuciones por Inducción

Cuando una molécula con un momento dipolar permanente interacciona con una molécula no polar el campo eléctrico de la molécula dipolar distorsiona la distribución de la carga electrónica de la otra molécula produciendo un momento dipolar inducido, que al interactuar uno con el otro produzca una fuerza atractiva del tipo dipolo-dipolo inducido.

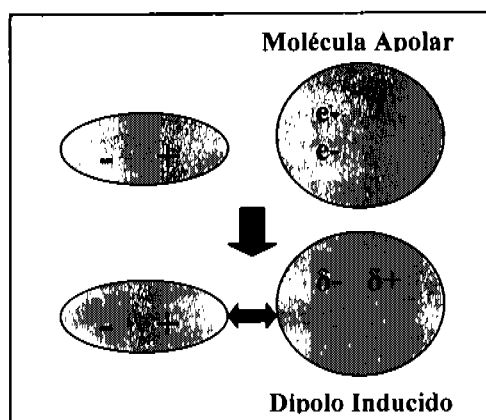


Figura 18

### 3.2.1.3 Contribuciones por Dispersión.

Debido a que los electrones se encuentran en constante movimiento cada electrón experimenta de manera constante interacciones repulsivas de los electrones que hay en el mismo átomo e interacciones repulsivas de los electrones de los otros átomos adyacentes, así en cualquier instante una molécula posee un dipolo eléctrico momentáneo, este dipolo instantáneo en una molécula induce un dipolo instantáneo en una segunda molécula. El dipolo inducido en la segunda molécula y el dipolo induciendo en la primera interactúan para producir una energía atractiva llamada energía de dispersión. En otras palabras la energía de dispersión es un resultado de las correlaciones entre las fluctuaciones de la densidad electrónica en las dos moléculas

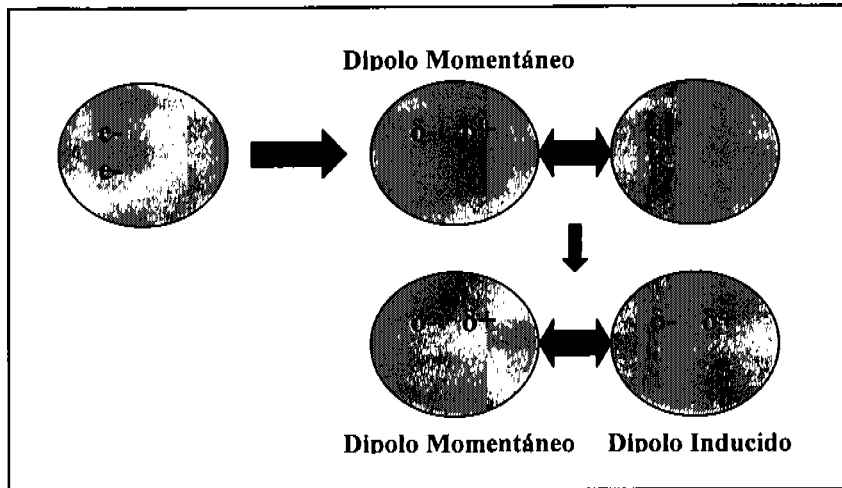


Figura 19

### 3.2.2. Planteamiento de las Energías

#### 3.2.2.1. Energía Electroestática

Considerando que cada molécula se representa por una distribución de carga lineal, como se muestra en la Figura 20:

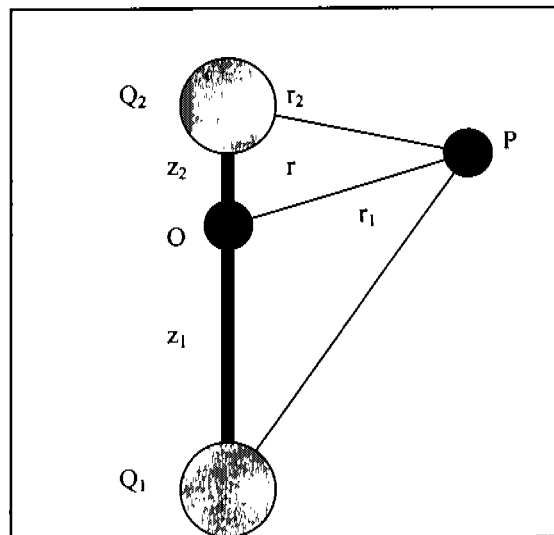


Figura 20

La distribución consiste de dos cargas ordenadas en un origen O donde se encuentra en el centro de masa de la molécula, y cuya axisa coincide con la axisa z. Se evalúa el potencial electrostático  $\Phi$  dado a una molécula en el punto P de la Figura 20 que podemos describir como:

$$\Phi = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left\{ \frac{Q_1}{r_1} + \frac{Q_2}{r_2} \right\} \quad (1)$$

Donde  $\epsilon_0$  es la permitividad del vació. En términos de las coordenadas  $r, \theta$  del punto P y de las separaciones axiales de las cargas de O esta puede ser escrita como:

$$\Phi = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left\{ \frac{Q_1}{[r^2 + z_1^2 + 2z_1r \cos \theta]^{\frac{1}{2}}} + \frac{Q_2}{[r^2 + z_2^2 + 2z_2r \cos \theta]^{\frac{1}{2}}} \right\} \quad (2)$$

Aunque (2) define completamente el potencial, se puede escribir de una forma mas conveniente si consideramos que la distancia  $r$  es mayor que  $z_1$  y  $z_2$ . En esta situación el denominador de los dos términos en (2) pueden ser expandidos en potencias de  $z_1/r$  y  $z_2/r$  para producir:

$$\Phi = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left\{ \frac{Q_1 + Q_2}{r} + \frac{(Q_2 z_2 - Q_1 z_1) \cos \theta}{r^2} + \frac{(Q_1 z_1^2 - Q_2 z_2^2)(3 \cos^2 \theta - 1)}{2r^3} + \dots \right\} \quad (3)$$

Que puede ser escrita como

$$\Phi = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left\{ \frac{Q}{r} + \frac{\mu \cos \theta}{r^2} + \frac{\Theta (3 \cos^2 \theta - 1)}{2r^3} + \dots \right\} \quad (4)$$

Donde  $Q$  es igual a la carga total de la molécula, que también se conoce como el momento cero de la distribución de carga,  $\mu$  es el momento dipolo ó el primer momento de la distribución de carga y  $\Theta$  es el momento cuádruplo de la

distribución de carga. Debemos enfatizar que (4) es válida solamente para  $r \gg z_1, z_2$ . Las condiciones que existen para obtener el potencial electrostático de dos distribuciones de carga a un rango largo se muestran en la Figura 21.

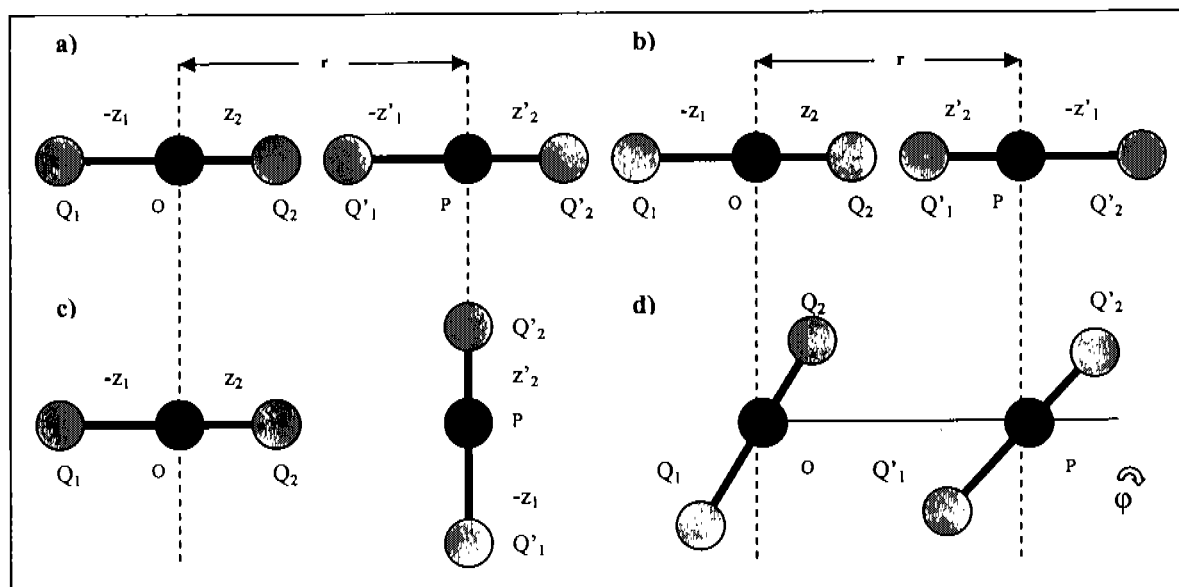


Figura 21

El centro de masa de la segunda molécula se localiza en P, a una distancia  $r$  de O que es el centro de masa de la primera molécula. La segunda molécula tienen carga  $Q'_1$  y  $Q'_2$  localizadas en posiciones  $-z'_1$  y  $-z'_2$  de la axisa de P.

En la configuración (a) la energía electrostática de las dos distribuciones de carga es:

$$U_{el}^a(r) = Q'_2 \Phi(Q'_2) + Q'_1 \Phi(Q'_1) \quad (5)$$

Donde  $\Phi(Q'_2)$  se refiere al potencial electrostático de  $Q'_2$  debido a la primer molécula, y  $\Phi(Q'_1)$  es el potencial electrostático de  $Q'_1$  también debido a la primer molécula. Estos potenciales electrostáticos pueden ser expresados en términos de  $z'_2$  y  $z'_1$  gracias a su geometría. Utilizando la ecuación (4) y la expansión de las

potencias de  $z'_1/r$  y  $z'_2/r$  se puede expresar a la energía electrostática de la interacción rango largo ( $r \gg z_1, z_2$ ) como:

$$U_{el}^a(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left\{ \frac{QQ'}{r} + \frac{(\mu Q' - Q\mu')}{r^2} + \frac{2\mu\mu'}{r^3} + \frac{(Q\Theta' + \Theta Q')}{r^3} + \frac{(3\Theta'\mu - 3\mu'\Theta)}{r^4} + \frac{6\Theta\Theta'}{r^5} + \dots \right\} \quad (6)$$

Donde

$$Q' = Q'_1 + Q'_2 \quad (7)$$

$$\mu' = Q'_2 z'_2 - Q'_1 z'_1 \quad (8)$$

$$\Theta' = Q'_2 z'^2_2 - Q'_1 z'^2_1 \quad (9)$$

Como se puede ver la ecuación (6) representa la interacción de múltiples momentos dipolos de las dos distribuciones de carga. Sin embargo si se considera la interacción de las moléculas neutras ( $Q = Q' = 0$ ) teniendo a  $Q'_2$  y  $Q_2$  positivas, entonces en la configuración (a) el principal término en la energía electrónica es la interacción dipolo-dipolo es:

$$U_{\mu\mu}^a(r) = \frac{-2\mu\mu'}{4\pi\epsilon_0 r^3} \quad (10)$$

En esta configuración la contribución dipolo-dipolo de la energía de interacción es negativa y hay una fuerza atractiva entre las moléculas neutras.

Para las configuraciones (b) y (c) se puede plantear un desarrollo similar, en donde la interacción dipolo-dipolo para dos moléculas neutras se puede representar como:

$$U_{\mu\mu}^b(r) = \frac{+2\mu\mu'}{4\pi\epsilon_0 r^3} \quad (11)$$

Que corresponde a la fuerza repulsiva, y:



$$U_{\mu\mu}^c(\mathbf{r}) = 0 \quad (12)$$

Que es la interacción dipolo-dipolo de energía cero.

Por lo tanto la energía de interacción dipolo-dipolo es proporcional a  $r^{-3}$  para una configuración dada de moléculas y depende en gran medida de la orientación que va de atractiva a repulsiva dependiendo del entorno molecular. En el caso de (d),  $\phi$  representa la rotación del segundo dipolo sobre el eje lineal de los centros, en donde la energía de interacción dipolo-dipolo es:

$$U_{\mu\mu}(\mathbf{r}, \theta_1, \theta_2, \phi) = -\frac{\mu\mu'}{4\pi\epsilon_0 r^3} \xi(\theta_1, \theta_2, \phi) \quad (13)$$

Donde

$$\xi(\theta_1, \theta_2, \phi) = (2 \cos\theta_1 \cos\theta_2 - \sin\theta_1 \sin\theta_2 \cos\phi) \quad (14)$$

Que representa la dependencia de la energía en la orientación.

Cuando dos moléculas tienen la libertad de rodar, como es el caso de la fase gaseosa, se requiere la energía dipolo-dipolo de todas las posibles orientaciones  $\langle U_{el} \rangle_{\mu\mu}$ , en donde la probabilidad de observar la configuración de la energía  $U$  es proporcional a la distribución de Boltzmann,  $\exp(-U/kT)$ , donde la energía cinética promedio de cada partícula es:  $(3/2)kT$ , así la expresión donde intervienen las configuraciones de energía negativa es:

$$\langle U_{el} \rangle_{\mu\mu} = -\frac{2}{3} \frac{\mu^2 \mu'^2}{r^6 kT (4\pi\epsilon_0)} + \dots \quad (15)$$

Esta expresión establece que la contribución promedio de la orientación dipolo-dipolo de la energía electrostática en la interacción de dos moléculas neutras es atractiva e inversamente proporcional a la sexta potencia de su separación.  $\langle U_{el} \rangle_{\mu\mu}$  depende de la temperatura únicamente en la orientación promedio de acuerdo con la distribución de Boltzman.

### 3.2.2.2. Energía de inducción

Cuando cualquier molécula se coloca en un campo eléctrico estático y uniforme  $\xi$  hay una polarización de su distribución de carga como se muestra esquemáticamente en la Figura 22. Esta polarización puede ser expresada en términos de los momentos dipolos inducidos en la molécula.

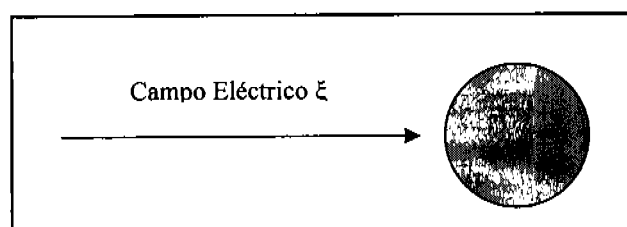


Figura 22

Si el campo eléctrico es pequeño entonces el momento dipolo inducido en una molécula,  $\mu_{ind}$ , es proporcional al campo se describe como:

$$\mu_{ind} = \alpha\xi \quad (16)$$

Donde  $\alpha$  es conocida como la polarizabilidad estática de la molécula.

La energía de una molécula dipolar neutra en un campo eléctrico,  $\xi$  es:

$$U = - \int_0^{\xi} \mu d\xi \quad (17)$$

Entonces la energía del dipolo inducido en una molécula por un campo eléctrico,  $\xi$  es:

$$U_{\text{ind}} = -\int_0^{\xi} \alpha \xi d\xi = -\frac{1}{2} \alpha \xi^2 \quad (18)$$

Consideremos el siguiente ejemplo de la energía de inducción que hay entre una molécula con un momento dipolar permanente y una molécula no polar:

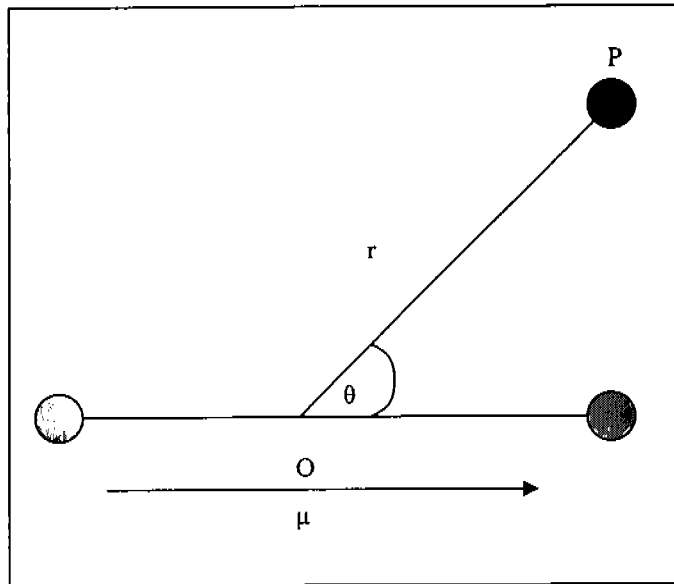


Figura 23

La molécula no polar tiene una polarizabilidad estática  $\alpha'$  orientada a P. El potencial electrostático del dipolo debido a P es:

$$\Phi = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\mu \cos\theta}{r^2} \quad (19)$$

Entonces el campo eléctrico es:

$$\xi = |\xi| = \left[ \left( \frac{\partial\Phi}{\partial r} \right)^2 + \left( \frac{1}{r} \frac{\partial\Phi}{\partial\theta} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} = \frac{\pi}{4\pi\epsilon_0 r^3} [4\cos^2\theta + \sin^2\theta]^{\frac{1}{2}} \quad (20)$$

Y la energía de interacción de inducción es:

$$U_{\text{ind}} = -\frac{1}{2} \alpha' \frac{\mu^2}{r^6} \frac{(3 \cos^2 \theta + 1)}{(4\pi\epsilon_0)^2} \quad U_{\text{ind}} = -\int_0^{\xi} \alpha \xi d\xi = -\frac{1}{2} \alpha \xi^2 \quad (21)$$

Que es atractiva para todas las configuraciones e inversamente proporcional a la sexta potencia de la separación intermolecular. Si se promedia  $\xi^2$  sobre todos los ángulos posibles de acercamiento entonces:

$$\xi^2 = \frac{2\mu^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \quad (22)$$

Por lo tanto la energía de inducción promedio entre una molécula dipolar y una molécula no polar es:

$$\langle U_{\text{ind}} \rangle = \frac{-\mu^2 \alpha'}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \quad (23)$$

En el caso donde interaccionan dos moléculas polares en el momento dipolar tenemos dos contribuciones al total de la energía de interacción, entonces la energía de inducción para dos moléculas bipolares es:

$$\langle U_{\text{ind}} \rangle_{\mu\mu'} = \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \{ \mu^2 \alpha' + \mu'^2 \alpha \} + \dots \quad (24)$$

Para dos moléculas polares idénticas esto se reduce a

$$\langle U_{\text{ind}} \rangle_{\mu\mu} = \frac{-2\alpha\mu^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \quad (25)$$

### 3.2.2.3. Energía de dispersión

Como ya se menciona la energía de dispersión surge de la interacción de dipolos instantáneos en las moléculas. Supongamos que cada molécula está compuesta por dos cargas  $+Q$  y  $-Q$ , ahora imaginemos que la carga  $+Q$  es estacionaria y que la carga negativa oscila sobre la carga positiva con una frecuencia angular  $\omega_0$  en la dirección  $z$  que está a lo largo de la línea de las cargas positivas de las dos moléculas mostradas como se muestra en la Figura 24.

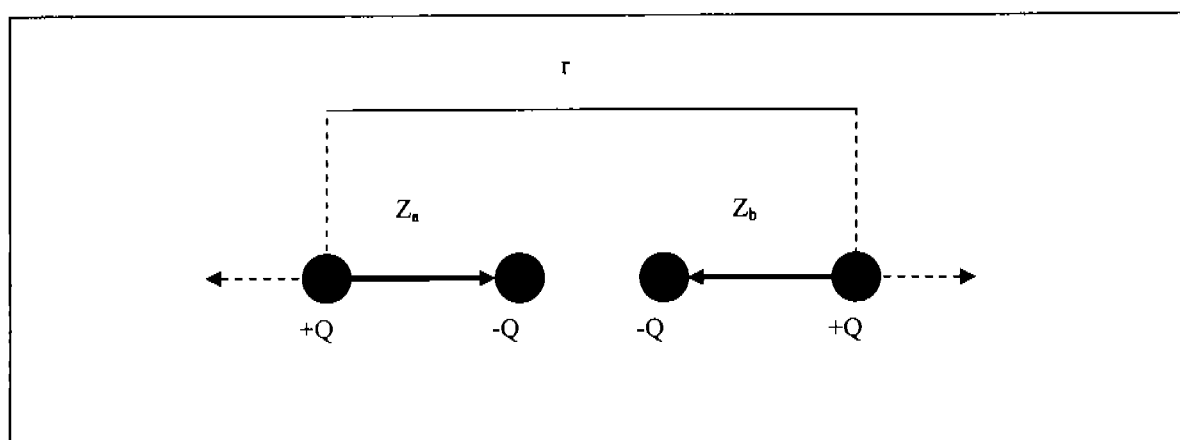


Figura 24

Si denotamos como  $z_a$  al desplazamiento de la carga negativa de la molécula a por su carga positiva y al correspondiente desplazamiento de la molécula b por  $z_b$ , vemos que a cualquier tiempo  $t$  la molécula posee un momento dipolar instantáneo  $\mu_a = Qz_a(t)$  y  $\mu_b = Qz_b(t)$ , además si denotamos la constante de fuerza del oscilador armónico por  $k$  y la masa de la carga oscilante por  $M$ ; la frecuencia del oscilador es:

$$\omega_0 = \left( \frac{k}{M} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (26)$$

Cuando las dos moléculas están infinitamente separadas, la ecuación de la función onda de Schrödinger para la molécula a es:

$$\frac{1}{M} \frac{\partial^2 \psi_a}{\partial z_a^2} + \frac{2}{\hbar^2} \left( E_a - \frac{1}{2} k z_a^2 \right) \psi_a = 0 \quad (27)$$

Que es la ecuación de un oscilador armónico simple, donde  $(1/2) (kz_a^2)$  es la energía potencial del oscilador. Las eigenfunciones de la energía para las moléculas a y b están dadas por:

$$E_a = \left( n_a + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_0, \quad E_b = \left( n_b + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_0 \quad (28)$$

Entonces cuando dos moléculas están infinitamente separadas y además están en sus estados fundamentales la energía total del sistema de dos moléculas es:

$$E(\infty) = E_a + E_b = \hbar \omega_0 \quad (29)$$

Cuando las moléculas están separadas por una distancia finita  $r$ , que sin embargo se considera grande en comparación con las dimensiones de las moléculas, hay una energía de interacción entre los dos dipolos ( $\mu = z_a Q$  y  $\mu' = z_b Q$ ) a cualquier instante dado por la ecuación (10). Entonces la ecuación de onda de Schrödinger para el sistema de dos moléculas es:

$$\frac{1}{M} \frac{\partial^2 \psi_a}{\partial z_a^2} + \frac{1}{M} \frac{\partial^2 \psi_b}{\partial z_b^2} + \frac{2}{\hbar^2} \left( E - \frac{1}{2} k z_a^2 - \frac{1}{2} k z_b^2 - \frac{2 z_a z_b Q^2}{4 \pi \epsilon_0 r^3} \right) \psi_a = 0 \quad (30)$$

Donde  $\Psi$  es la función de onda para el sistema de dos moléculas. Si hacemos las transformaciones:

$$Z_1 = \frac{z_a + z_b}{\sqrt{2}}, \quad Z_2 = \frac{z_a - z_b}{\sqrt{2}} \quad (31)$$

Podemos escribirla en la forma:

$$\frac{1}{M} \frac{\partial^2 \psi}{\partial Z_1^2} + \frac{1}{M} \frac{\partial^2 \psi}{\partial Z_2^2} + \frac{2}{\hbar^2} \left( E - \frac{1}{2} k_1 Z_1^2 - \frac{1}{2} k_2 Z_2^2 \right) \psi = 0 \quad (32)$$

Donde

$$k_1 = k - \frac{2Q^2}{4\pi\epsilon_0 r^3} \quad \text{Y} \quad k_2 = k + \frac{2Q^2}{4\pi\epsilon_0 r^3} \quad (33)$$

La ecuación (32) es la ecuación de onda para dos osciladores armónicos independientes en las coordenadas  $Z_1$  y  $Z_2$ . Por lo tanto los eigenvalores para la energía total del sistema son:

$$E(r) = \frac{1}{2} \hbar (\omega_1 + \omega_2) \quad (34)$$

Aquí

$$\omega_1 = \left( \frac{k_1}{M} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad \omega_2 = \left( \frac{k_2}{M} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (35)$$

O

$$\omega_1 = \omega_0 \left\{ 1 - \frac{2Q^2}{4\pi\epsilon_0 r^3 k} \right\}^{\frac{1}{2}}, \quad \omega_2 = \omega_0 \left\{ 1 + \frac{2Q^2}{4\pi\epsilon_0 r^3 k} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (36)$$

De la ecuación (33) necesitamos la interacción a un rango mayor donde el potencial de perturbación es pequeño así podemos expandir (35) por el teorema binomial lo que nos lleva a escribir (34) como:

$$E(r) = \hbar\omega_0 - \frac{Q^4 \hbar\omega_0}{2(4\pi\epsilon_0)^2 r^6 k^2} + \dots \quad (37)$$

Por lo tanto la energía de interacción de dos moléculas para nuestro modelo es:

$$U_{\text{disp}} = E(r) - E(\infty) = -\frac{Q^4 \hbar \omega_0}{2(4\pi\epsilon_0)^2 r^6 k^2} + \dots \quad (38)$$

Otra forma de resolver el modelo (no exacta), es asumir que el movimiento de la carga oscilante se puede resolver en tres oscilaciones de frecuencia idéntica a lo largo de tres coordenadas cartesianas centradas en la carga positiva. En este caso se modifica para leer

$$U_{\text{disp}} = -\frac{3Q^4 \hbar \omega_0}{4(4\pi\epsilon_0)^2 r^6 k^2} + \dots \quad (39)$$

La constante de fuerza,  $k$ , puede ser relacionada a la polarizabilidad de las moléculas. Si exponemos una molécula sencilla de Drude a un campo eléctrico externo  $\xi$ , una fuerza de magnitud  $Q\xi$  actúa en cada carga para producir un desplazamiento  $z'_a$  que logra un valor estático cuando la restauración de la fuerza  $kz'_a$  es igual a la fuerza eléctrica impuesta, entonces:

$$Q = \frac{kz'_a}{\xi} \quad (40)$$

Así que el momento dipolar estático inducido en la molécula por el campo es:

$$\mu_{\text{ind}} = Qz'_a = \frac{Q^2 \xi}{k} \quad (41)$$

De 1.11 podemos por lo tanto identificar la polarizabilidad  $\alpha$  como

$$\alpha = \frac{Q^2}{k} \quad (42)$$



Así que podemos escribir la energía de dispersión para dos moléculas idénticas en sus estados fundamentales para este modelo simple como:

$$U_{\text{disp}} = \frac{C_6}{r^6} \quad (43)$$

Donde

$$C_6 = \frac{3}{4} \frac{\alpha^2 \hbar \omega_0}{(4\pi\epsilon_0)^2} \quad (44)$$

La energía de dispersión dipolo-dipolo para dos moléculas en sus estados fundamentales es por lo tanto atractiva e inversamente proporcional a la sexta potencia de la separación intermolecular. Sin embargo para tratar el mismo problema de forma clásica debemos obtener la energía de interacción cero, esto debido a que la energía del estado fundamental de un oscilador armónico clásico simple es cero así que ambos  $E(R)$  y  $E(\infty)$  de (30) y (34) deben de ser cero. La existencia de la energía de dispersión es por lo tanto una consecuencia de la energía de punto cero de los osciladores, que es un concepto de mecánica cuántica. Para moléculas no esféricas la energía de dispersión es una función de la orientación relativa así como de la separación.

Así en la fuerza electrostática e interacciones de inducción hay contribuciones adicionales a la energía de dispersión proporcionada de las interacciones cuádruplo-dipolo, interacciones cuádrupolo-cuádrupolo, instantáneas, etc. La energía de dispersión la podemos escribir como:

$$U_{\text{disp}} = \frac{C_6}{r^6} + \frac{C_8}{r^8} + \frac{C_{10}}{r^{10}} + \dots \quad (45)$$

Donde cada coeficiente es negativo así que cada contribución es atractiva.

Así para cualquier par de moléculas neutras libres de rodar con un momento dipolar  $\mu$  y una polarizabilidad estática  $\alpha$ , tenemos que la energía de interacción, es la suma de los términos de las energías electrostáticas, de interacción y de dispersión.

$$U = - \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \left\{ \frac{2}{3} \frac{\mu^4}{kt} + 2\mu^2\alpha + \frac{3}{4}\alpha^2\hbar\omega_0 \right\} r^{-6} \quad (46)$$

### 3.3. MÉTODOS TEÓRICOS

El objetivo principal de la Química Cuántica es interpretar y predecir la estructura molecular y la reactividad química a partir de la Mecánica Cuántica, debido a esto se han desarrollado diferentes aproximaciones que permiten manejar con mayor exactitud diferentes sistemas.

Un sistema queda descrito dentro de la Mecánica Cuántica por su Función de Onda, ya que esta incluye toda la información del sistema. Para el caso del átomo del Hidrogeno se puede resolver con la ecuación de Schrödinger:

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{8\pi^2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r} \right] \Psi = E\Psi \quad (47)$$

Lo que se encuentra dentro de los corchetes se conoce como el Operador Hamiltoniano (H), que representa la energía potencial de un electrón de masa  $m$  y de distancia  $r$  de una carga nuclear  $Z$ ,  $\hbar$  es la constante de Planck y  $e$  es la carga del electrón.  $E$  es la energía del electrón, y  $\Psi$ , es la función de onda que describe lo mas cercanamente posible el movimiento del electrón.

Desafortunadamente la ecuación de Schrödinger para sistemas de multielectrones no ha sido resuelta, por lo cual se han introducido diferentes aproximaciones para proporcionar métodos prácticos.

Dentro de estas aproximaciones usadas para simplificar la solución de la ecuación de Schrödinger tenemos la de Born-Oppenheimer, que se fundamenta en el hecho de que los electrones se mueven mucho más rápido que los núcleos. Basándose en esta aproximación se consideran por separado el movimiento de los núcleos y el de los electrones. Se han encontrado diferentes aproximaciones donde las funciones propias del operador Hamiltoniano sobre el tipo de función de onda y sobre el proceso de resolución de la ecuación propicia diferentes metodologías

cuánticas que existen, como: Los Métodos ab Initio, Los Métodos Semiempíricos y Los Métodos Basados en el Funcional de la Densidad (DFT).

### 3.3.1. APROXIMACIÓN DE BORN-OPPENHEIMER

El Hamiltoniano para una molécula con N núcleos y n electrones es:

$$H = T + V = T_N + T_e + V_{Ne} + V_{ee} + V_{NN} \quad (48)$$

$$T_N = -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^N \frac{\nabla_A^2}{M_A} \quad (49)$$

$$T_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 \quad (50)$$

$$V_{Ne} = -\sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_A}{R_{iA}} \quad (51)$$

$$V_{ee} = \sum_{i=1}^n \sum_{i < j}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (52)$$

$$V_{NN} = -\sum_{A=1}^N \sum_{B=1}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (53)$$

Siendo  $T_N$  el operador de la energía cinética de los núcleos,  $T_e$  el operador de la energía cinética de los electrones,  $V_{Ne}$ ,  $V_{ee}$  y  $V_{NN}$ , son los operadores de la energía potencial de atracción núcleo-electrón, repulsión electrón-electrón y repulsión núcleo-núcleo, respectivamente,  $\nabla_A^2$  y  $\nabla_i^2$  son los operadores diferenciales del momento de los núcleos y electrones, respectivamente,  $Z_A$  es la carga nuclear del núcleo A,  $R_{iA}$  es la distancia entre el electrón i y el núcleo A,  $R_{AB}$  es la distancia entre el núcleo A y el núcleo B y  $r_{ij}$  es la distancia entre los electrones i y j.

Con esto se permite la factorización de la función de onda como:

$$\Psi(r, R) = \psi(r, R)\Phi(R) \quad (54)$$

Donde  $\psi$  corresponde a una función de onda asociada a la solución de la parte electrónica de la ecuación de Schrödinger para un conjunto fijo de coordenadas nucleares y  $\Phi$  correspondiendo a una función de onda asociada básicamente con los movimientos nucleares. Por lo tanto podemos escribir la ecuación de Schrödinger como:

$$H\psi\Phi = E\psi\Phi \quad (55)$$

De modo que ahora se puede resolver

$$\hat{H}\psi = E_{el}\psi \quad (56)$$

Siendo el hamiltoniano electrónico:

$$\hat{H} = T_e + V_{Ne} + V_{ee} \quad (57)$$

### 3.3.2. MÉTODOS AB INITIO

Estos métodos se caracterizan por ser lo mas rigurosos posibles al tratar de resolver algún sistema de interés, por ello no recurren a ninguna información del tipo empírica para resolver la ecuación de Schrödinger.

#### 3.3.2.1. Método Hartree-Fock (HF)

Este método se basa en la simplificación de la ecuación de Schrödinger por medio de la separación de variables; se remplaza la función de onda de muchos electrones por un producto de funciones de onda de un electrón:

$$\Psi = \phi_1(r_1)\phi_2(2).. \phi_n(n) \quad (58)$$

Sin embargo en la ecuación (58) representa una inadecuada función de onda que asocia un electrón 1 al orbital 1, lo cual es imposible ya que los electrones son partículas indistinguibles, y cualquier electrón puede estar bien definido por cualquiera de los orbitales atómicos. La solución a esto se da tomando la función de onda de Slater, en la cual las partículas (los electrones) ya son indistinguibles por medio del uso de un determinante de espín-orbitales monoeléctricos:

$$\Psi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{r}_1)\alpha(1) & \phi_1(\vec{r}_1)\beta(1) & \phi_2(\vec{r}_1)\alpha(1) & \phi_2(\vec{r}_1)\beta(1) & \dots & \phi_{\frac{n}{2}}(\vec{r}_1)\alpha(1) & \phi_{\frac{n}{2}}(\vec{r}_1)\beta(1) \\ \phi_1(\vec{r}_2)\alpha(2) & \phi_1(\vec{r}_2)\beta(2) & \phi_2(\vec{r}_2)\alpha(2) & \phi_2(\vec{r}_2)\beta(2) & \dots & \phi_{\frac{n}{2}}(\vec{r}_2)\alpha(2) & \phi_{\frac{n}{2}}(\vec{r}_2)\beta(2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \dots & \vdots & \vdots \\ \phi_1(\vec{r}_i)\alpha(i) & \phi_1(\vec{r}_i)\beta(i) & \phi_2(\vec{r}_i)\alpha(i) & \phi_2(\vec{r}_i)\beta(i) & \dots & \phi_{\frac{n}{2}}(\vec{r}_i)\alpha(i) & \phi_{\frac{n}{2}}(\vec{r}_i)\beta(i) \\ \phi_1(\vec{r}_j)\alpha(j) & \phi_1(\vec{r}_j)\beta(j) & \phi_2(\vec{r}_j)\alpha(j) & \phi_2(\vec{r}_j)\beta(j) & \dots & \phi_{\frac{n}{2}}(\vec{r}_j)\alpha(j) & \phi_{\frac{n}{2}}(\vec{r}_j)\beta(j) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \dots & \vdots & \vdots \\ \phi_1(\vec{r}_n)\alpha(n) & \phi_1(\vec{r}_n)\beta(n) & \phi_2(\vec{r}_n)\alpha(n) & \phi_2(\vec{r}_n)\beta(n) & \dots & \phi_{\frac{n}{2}}(\vec{r}_n)\alpha(n) & \phi_{\frac{n}{2}}(\vec{r}_n)\beta(n) \end{vmatrix} \quad (59)$$

Cada columna corresponde al espín-orbital, que está descrito como el producto del orbital molecular con la función spin. Solo dos electrones pueden ocupar un orbital molecular dado y deben ser de spin opuesto. Cada fila está formada por la representación de todas las asignaciones posibles del electrón  $i$  a todas las combinaciones de los orbitales spin. La función  $\alpha$  es 1 cuando el spin está hacia arriba, y la función  $\beta$  es 1 cuando el electrón está spin abajo, la notación  $\alpha(i)$  y  $\beta(i)$  designan los valores de  $\alpha$  y  $\beta$  para el electrón  $i$ , por consiguiente  $\alpha(1)$  es el valor de  $\alpha$  para el electrón 1.

La expresión de la energía para la función (59) es:

$$E = 2 \sum_{i=1}^{\frac{n}{2}} \epsilon_i + \sum_{i=1}^{\frac{n}{2}} \sum_{j=1}^{\frac{n}{2}} (2j_{ij} - K_{ij}) = 2 \sum_{i=1}^N \epsilon_i + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (2j_{ij} - K_{ij}) \quad (60)$$

Siendo

$$\varepsilon_i = \left\langle \phi_i(1) \left( -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} \right) \phi_i(1) \right\rangle \quad (61)$$

$$J_{ij} = \left\langle \phi_i(1) \phi_i(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(2) \phi_j(2) \right\rangle \quad (62)$$

$$K_{ij} = \left\langle \phi_i(1) \phi_j(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(2) \phi_j(2) \right\rangle \quad (63)$$

Donde  $\varepsilon_i$  es la energía del orbital.  $J_{ij}$  y  $K_{ij}$  son las integrales de Coulomb y de intercambio respectivamente.

El término  $2\sum_i \varepsilon_i$  de la ecuación (60) es la suma de las energías por orbitales (dos electrones por orbital). La resta de la doble sumatoria, evita considerar cada repulsión electrónica dos veces.

Aplicando el método variacional se llega a un conjunto de ecuaciones de pseudo autovalores monoeléctricas parecidas a la ecuación (56):

$$\hat{F}_i \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (64)$$

Donde  $\hat{F}$  es el operador Fock:

$$\hat{F}(1) = \hat{h}_1(1) + \sum_{j=1}^n [2J_j(1) - K_j(1)] \quad (65)$$

Siendo

$$\hat{h}_1(1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} \quad (66)$$

$$J_j(1) \phi_i(1) = \phi_i(1) \int \phi_j^*(2) \phi_j(2) \left( \frac{1}{r_{12}} \right) d\mathbf{r}_2 \quad (67)$$

$$\hat{K}_j(1)\phi_i(1) = \phi_j(1) \int \phi_j^*(2)\phi_i(2) \left( \frac{1}{r_{12}} \right) dr_2 \quad (68)$$

El primer término de la ecuación (65) se refiere a la energía cinética de un electrón mientras que el segundo término es el operador de la energía potencial de las atracciones entre un electrón y el núcleo. En la ecuación (67) se da la definición del operador de Coulomb,  $\hat{J}_j(1)$ , que es la energía potencial de las interacciones de repulsión del electrón 1 con una densidad electrónica,  $-\phi_j(2)^2$ . En la ecuación (65) el operador de Coulomb se multiplica por 2 debido a que hay dos electrones en cada orbital espacial.  $\hat{K}_j(1)$  Se conoce como el operador de intercambio el cual no tiene una interpretación física, sin embargo es necesario para cumplir el hecho de que la función de onda debe de ser antisimétrica con respecto al intercambio electrónico.

A esta aproximación de HF se introduce otra adicional, la Combinación Lineal de los Orbitales Atómicos (LCAO), en donde los orbitales moleculares están expresados como combinaciones lineales de una serie finita (serie básica) de funciones preescritas (funciones de base), así un orbital molecular esta definido como:

$$\phi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \chi_{\mu} \quad (69)$$

Donde el término  $c_{\mu i}$  corresponde a los coeficientes de expansión de los orbitales moleculares, que representan a los orbitales como mezclas de N funciones de base.  $\chi_{\mu}$  se refiere a una función básica arbitraria.

Sustituyendo (69) en (64) tenemos:

$$\hat{F} \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \chi_{\mu} = \epsilon_i \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \chi_{\mu} \quad (70)$$



Considerándose que se tiene un conjunto de n funciones del tipo c, se empieza el proceso de solución multiplicándose la ecuación (70) por  $\chi_v$  y se integra sobre todo el espacio de variables. Esto creará un conjunto de n ecuaciones del tipo:

$$\int \chi_v \hat{F} \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \chi_{\mu} d\tau = \int \chi_v \epsilon_i \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \chi_{\mu} d\tau \quad (71)$$

Reestructurando la ecuación tenemos:

$$\sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \int (\hat{F} \chi_{\mu} \chi_v d\tau) = \epsilon_i \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \int (\chi_{\mu} \chi_v d\tau) \quad (72)$$

$$\sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} F_{\mu v} = \epsilon_i \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} S_{\mu v} \quad (73)$$

Donde

$$F_{\mu v} = \int \hat{F} \chi_{\mu} \chi_v d\tau \quad (74)$$

$$S_{\mu v} = \int \chi_{\mu} \chi_v d\tau \quad (75)$$

La integral  $F_{\mu v}$  corresponde a la integral de la energía que emplea las funciones  $\chi_{\mu}$  y  $\chi_v$  y la integral  $S_{\mu v}$  corresponde a una integral denominada de integral de recubrimiento y corresponde a una medida de la sobreposición de las funciones básicas  $\chi_{\mu}$  y  $\chi_v$ . Reordenando la ecuación (73) tenemos:

$$\sum_{\mu=1}^N (F_{\mu v} - \epsilon_i S_{\mu v}) c_{\mu i} = 0 \quad v = 1, 2, \dots, N \quad (76)$$

A continuación se muestra la representación matricial de la ecuación (76), teniendo el orbital i y agrupándolo en n ecuaciones:

$$\begin{vmatrix} F_{11} - \epsilon_i S_{11} & F_{12} - \epsilon_i S_{12} & \dots & F_{1n} - \epsilon_i S_{1n} \\ F_{21} - \epsilon_i S_{21} & F_{22} - \epsilon_i S_{22} & \dots & F_{2n} - \epsilon_i S_{2n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ F_{n1} - \epsilon_i S_{n1} & F_{n2} - \epsilon_i S_{n2} & \dots & F_{nn} - \epsilon_i S_{nn} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} c_{1j} \\ c_{2j} \\ \vdots \\ c_{nj} \end{vmatrix} = 0 \quad (77)$$

Considerando que la matriz de la izquierda vale cero tenemos:

$$\det \begin{vmatrix} F_{11} - \epsilon_i S_{11} & F_{12} - \epsilon_i S_{12} & \dots & F_{1n} - \epsilon_i S_{1n} \\ F_{21} - \epsilon_i S_{21} & F_{22} - \epsilon_i S_{22} & \dots & F_{2n} - \epsilon_i S_{2n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ F_{n1} - \epsilon_i S_{n1} & F_{n2} - \epsilon_i S_{n2} & \dots & F_{nn} - \epsilon_i S_{nn} \end{vmatrix} = 0 \quad (78)$$

Se determinan los valores de  $i$  y se sustituyen en la ecuación (77), posteriormente se obtienen los respectivos coeficientes de expansión de los orbitales moleculares ( $c_{\mu j}$ ). Los elementos  $F_{\mu\nu}$  de la ecuación (78) dependen de la función de onda, es decir de los coeficientes de expansión de los orbitales moleculares:

$$\phi_j^* = \sum_{\lambda=1}^N c_{\lambda j}^* \chi_{\lambda} \quad (79)$$

$$\phi_j = \sum_{\sigma=1}^N c_{\sigma j} \chi_{\sigma} \quad (80)$$

Aplicándolos a la ecuación (67) tenemos:

$$\hat{J}_j(1)\chi_{\mu}(1) = \chi_{\mu}(1) \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} c_{\lambda j}^* c_{\sigma j} \int \frac{\chi_{\lambda}^*(2)\chi_{\sigma}(2)}{r_{12}} dr_2 \quad (81)$$

Se usan estos coeficientes para describir los elementos  $F_{\mu\nu}$  determinándose nuevamente los valores de las energías y coeficientes de los orbitales hasta llegar a la convergencia. En este momento se ha encontrado la solución HF y se dice

que se ha llegado a la autoconsistencia (SCF, self-consistent field). Ahora es necesario elegir una Serie Básica.

### 3.3.2.2. Series Básicas y Funciones de Base

Una serie básica se puede definir como una descripción matemática de los orbitales de un sistema, entre mas grande sea tendrá una mayor certeza. En la química cuántica los electrones tienen una posibilidad finita de existir en un lugar en el espacio, este limite corresponde a la expansión infinita de la serie básica. Las series básicas asignan un grupo de funciones de base para cada átomo dentro de una molécula para aproximar sus orbitales. Hay dos tipos de funciones de base:

- Funciones de tipo Slater (STO)
- Funciones de tipo Gaussiana (GTO)

#### 3.3.2.2.1. Funciones del tipo Slater (STO)

Este tipo de funciones de base representa a los orbitales atómicos de la siguiente manera:

$$\phi_{i\lambda\alpha} = \sum_{p=1}^N c_{i\lambda p} \chi_{p\lambda\alpha} \quad (82)$$

Donde:

$$\chi_{p\lambda\alpha}(r, \theta, \varphi) = N(n_{\lambda p}, \xi_{\lambda p}) r^{n_{\lambda p}-1} e^{-\xi_{\lambda p} r} Y_{\lambda\alpha}(\theta, \varphi) \quad (83)$$

$$N(n_{\lambda p}, \xi_{\lambda p}) = \left[ (2n_{\lambda p})! \right]^{-1/2} (2\xi_{\lambda p})^{n_{\lambda p} + \frac{1}{2}} \quad (84)$$

El subíndice p se refiere a las p-esimas funciones de base de simetría  $\lambda$ . Los índices  $\lambda$  y  $\alpha$  especifican la especie y subespecie, respectivamente, de simetría del

i-ésimo orbital.  $n_{\lambda p}$  toma los valores 1,2,3,...,  $\zeta_{\lambda p}$  son parámetros variacionales,  $Y_{\lambda\alpha}$  son los armónicos esféricos y N es una constante de normalización.

Dentro de estas funciones de base encontramos diferentes clases, por ejemplo si se emplea un orbital tipo Slater (STO) por cada subcapa atómica, se tienen las bases simple-zeta, si se asignan dos, la doble-zeta, si se emplean más de 2 STO's por subcapa se denominan bases extendidas, multi-zeta y bases HF límites.

Este tipo de funciones de bases presentan problemas al calcular integrales multicéntricas (tres o cuatro centros), ya que no cuenta con buenos métodos para resolverlas, además son de costo elevado, razón por la cual aparecieron las funciones Gaussianas.

### 3.3.2.2.2. Funciones del tipo Gaussiana (GTO)

Un orbital gaussiano difiere de uno de Slater en la forma de la función exponencial, el cual se aleja más de un orbital hidrogenoide. Hay dos tipos de GTO, las esféricas y las cartesianas y se definen respectivamente por:

$$\chi_{p\lambda\alpha}(r, \theta, \varphi) = N(n_{p\lambda}, \alpha_{p\lambda}) r^{n_{p\lambda}-1} e^{-\alpha_{p\lambda} r^2} Y_{\lambda\alpha}(\theta, \varphi) \quad (85)$$

$$N(n_{p\lambda}, \alpha_{p\lambda}) = 2^{n_{p\lambda}+1} [(2n_{p\lambda}-1)!] (2\pi)^{-\frac{1}{4}} (\alpha_{p\lambda})^{\frac{2n_{p\lambda}+1}{4}} \quad (86)$$

$$\chi_{plmn}(x, y, z) = N(l, \alpha_p) N(m, \alpha_p) N(n, \alpha_p) x^l y^m z^n e^{-\alpha_p r^2} \quad (87)$$

$$N(k, \alpha) = [(2k-1)!]^{-\frac{1}{2}} \left(\frac{2}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} \alpha^{\frac{2k+1}{4}} \quad (88)$$

En las coordenadas cartesianas se habla de GTO s, p, d,... según el valor  $l + m + n = 0, 1, 2, \dots$  respectivamente. Una ventaja clara de los gaussianos es que la resolución de las integrales bioelectrónicas es mucho más sencilla, sin embargo presentan serias deficiencias en su comportamiento asintótico y cerca del origen.

Dado que se tiene que trabajar con el menor número de funciones para el cálculo de la matriz Fock, y comúnmente se obtienen resultados muy pobres. Para resolver esto se emplean las GTO contraídas, que consisten en generar nuevas funciones de base a partir de las adecuadas combinaciones lineales de un conjunto de funciones de base primitivas previamente generadas:

$$\chi_i^{\text{CGTO}} = \sum_{\mu} d_{\mu i} \chi_{\mu}^{\text{GTO}} \quad (89)$$

### 3.3.2.2.3. Tipos de Series Básicas

#### 3.3.2.2.3.1. Series Básicas Mínimas

Las Series Básicas mínimas contienen un número mínimo de funciones de base necesarias para cada átomo, por ejemplo:

H: 1s

C: 1s, 2s, 2px, 2py, 2pz

Como ejemplo de Series Básicas mínimas tenemos a la base STO-3G, la cual intenta simular la correspondiente base STO empleando para ello 3 funciones GTO por cada STO.

#### 3.3.2.2.3.2. Series Básicas de Split de Valencia

La forma en la cual podemos agrandar una Serie Básica es incrementando el número de funciones de base por átomo, como las series 3-21G y 6-31G que tienen dos o más funciones de base para cada orbital de valencia. Por ejemplo:

H: 1s, 1s'

C: 1s, 2s, 2s', 2px, 2py, 2pz, 2px', 2py', 2pz'

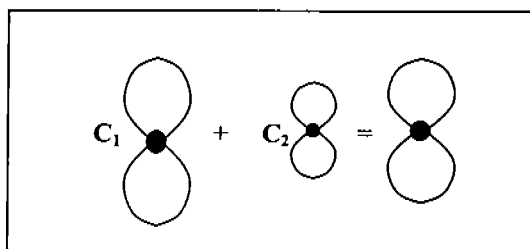


Figura 25

La diferencia entre los orbitales primados y los no primados, es el tamaño, por ejemplo las series básicas de triple split de valencia, como la 6-311G, usan tres tamaños de funciones de Gaussian contraídas por cada orbital. Las bases de split de valencia permiten el cambio del tamaño, pero no así la forma de la carga, por ello es necesario introducir las series básicas polarizadas.

### 3.3.2.2.3.3. Series Básicas Polarizadas

Las Series Básicas Polarizadas permiten cambiar la forma de la carga, por medio de la introducción de orbitales con momentos angulares mas allá de lo requerido para la descripción de cada átomo. Por ejemplo las bases polarizadas adicionan funciones d a los átomos de carbono y funciones f a los metales de transición y en algunos casos se adicionan funciones p a los átomos de hidrogeno.

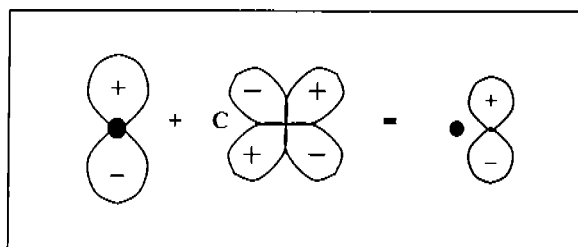


Figura 26

Entre las mas conocidas se encuentra la serie básica 6-31G(d), también conocida como 6-31G\*. Otra serie básica popular es la 6-31G(d,p), también conocida como 6-31G\*\*, la cual incorpora funciones p a los átomos de hidrogeno y adiciona funciones d a los átomos pesados.

#### 3.3.2.2.3.4. Series Básicas con Funciones Difusas

Las funciones difusas son las versiones de mayor tamaño de s y de las funciones tipo d (como opuestas a las funciones de tamaño de valencia estándar). Permiten que los orbitales ocupen la mayor región del espacio. Las series básicas con funciones difusas son importantes para los sistemas donde los electrones están relativamente lejos del núcleo: moléculas con pares solitarios, aniones y otros sistemas con significativa carga negativa, los sistemas en sus estados excitados, sistemas con bajos potenciales de ionización, descripciones de acidez absoluta, y así sucesivamente. La serie básica 6-31+G(d) es la serie 6-31G(d) con funciones difusas en los átomos pesados. La versión doble, 6-31++G(d), introduce funciones difusas a los átomos de hidrogeno, aunque la diferencia de sus resultados no sea tan significativa.

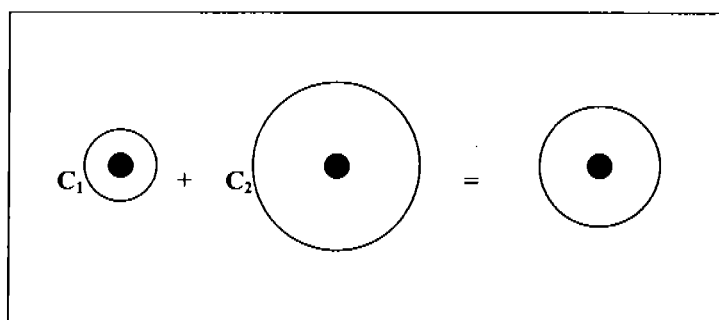


Figura 27

#### 3.3.2.2.3.5. Series Básicas de Amplio Momento Angular

Estas series básicas adicionan múltiples funciones de polarización por átomo. Por ejemplo, la serie básica 6-31G(2d) adiciona otra función d por cada átomo pesado, mientras que la serie básica 6-311++G(3df, 3dp) tiene tres series de funciones en la región de la valencia, funciones difusas en los átomos pesados, átomos de hidrogeno y funciones de polarización múltiple: 3 funciones d y 1 función f en átomos pesados y 3 funciones p y 1 función d en átomos de hidrogeno. Estas series básicas son muy útiles al describir las interacciones entre los electrones en métodos de correlación electrónica.

Algunas de estas series tienen específicas series de funciones de polarización para los átomos pesados dependiendo de la fila de la tabla periódica en la que se encuentran (la fila del H y He no se toma en cuenta). Por ejemplo la serie básica 6-311+(3df, 2df,p) tiene 3 funciones d y 1 función f en los átomos pesados a partir de la segunda fila de la tabla periódica, 2 funciones d y 1 función f en la primera fila de la tabla periódica, 2 funciones d y 1 función f en la primera fila de los átomos pesados y 1 función p en los átomos de hidrogeno

#### 3.3.2.2.3.6. Series Básicas para Átomos Posteriores a la Tercera Columna

Para estos átomos de núcleo muy grande, los electrones se manejan de forma aproximada, utilizando los Potenciales de Coraza Efectiva (ECPs), en donde se incluyen los efectos relativísticos que son importantes en estos átomos. La serie básica LANL2 es la mas conocida de estas

#### 3.3.2.4. Error de Superposición de la Serie Básica (BSSE)

Este tipo de error se presenta en el cálculo de las interacciones intermoleculares donde se utilizan bases finitas, donde la energía de interacción calculada supuestamente corresponde a la diferencia de energía de la supermolécula menos la energía de los monómeros a una distancia infinita. Sin embargo la energía esta sobrestimada debido a que en la supermolécula las funciones de base de un monómero son utilizadas por el otro monómero para describir mejor su distribución electrónica produciendo un efecto de extensión de la base del dimero. Mientras sea mas pobre la base este efecto se pronunciara mas, ya que la distribución electrónica del monómero buscara una mayor flexibilidad y empleara las funciones de base del otro monómero. Este error también es importante cuando se introducen en la función de onda los efectos de correlación electrónica dado que los electrones tenderán a relajar su repulsión alojado de carga en los orbitales atómicos del monómero adyacente.



En un sistema AB se puede escribir como

$$E_{\text{int}} = E_{\text{AB}}^{\text{AB}}(\text{AB}) - E_{\text{A}}^{\text{A}}(\text{A}) - E_{\text{B}}^{\text{B}}(\text{B}) \quad (90)$$

Empleando las bases atómicas  $\{\chi_{\text{A}}\}$  y  $\{\chi_{\text{B}}\}$ , para el cálculo de (AB), habremos utilizado entonces una base  $\{\chi_{\text{A}} + \chi_{\text{B}}\}$ , con lo cual podemos decir que se utiliza una base mucho mayor a la que se utiliza para calcular la energía del átomo A y la del átomo B por lo que el sistema (AB) estará mejor descrito que los sistemas individuales A y B. Hay que recalcar que el error de BSSE será menor si se emplean series básicas mayores.

Este efecto comúnmente se corrige utilizando el método *counterpoise* de Boys y Bernardi, el cual se basa en calcular la energía de un monómero en presencia de las funciones de base de todo el dímero y posteriormente le resta la energía del monómero calculada solo con sus funciones de base, el cálculo se repite para el segundo monómero. Con esto se permite cuantificar la estabilización artificial del dímero.

Para el dímero anterior el BSSE viene dado por:

$$\text{BSSE} = E_{\text{AB}}^{\text{AB}}(\text{A}) - E_{\text{AB}}^{\text{A}}(\text{A}) + E_{\text{AB}}^{\text{AB}}(\text{B}) - E_{\text{AB}}^{\text{B}}(\text{B}) \quad (92)$$

La energía corregida por el BSSE viene dada por la siguiente ecuación:

$$E_{\text{int}}^{\text{CP}} = E_{\text{int}} - \text{BSSE} \quad (93)$$

### 3.3.2.5. Métodos Post-Hartree-Fock

En el método SFC los electrones se mueven en un campo promedio que no permite la correlación de sus movimientos, por ello es insuficiente para describir correctamente muchos sistemas, esto hace necesario introducir la correlación

electrónica. Los Métodos Post-Hartree-Fock se encargan de realizar esta introducción, habiendo tres categorías:

- Interacción de Configuraciones (CI)
- Métodos Perturbativos (MBPT)
- Clusters Acoplados (CC)

### 3.3.2.5.1. Interacción de Configuraciones (CI)

Ya se ha visto que aun en la bases mínimas se tienen mas funciones de base que las que se encuentran ocupadas por los electrones, por consiguiente se tiene un cierto numero de orbitales moleculares desocupados. Si se promueve un electrón que se encuentra en una orbital ocupado  $i$ , a una orbital vacío  $a$ , este sigue conservando su orientación de spin, por lo cual el spin total de esta nueva configuración electrónica no sufre ningún cambio con respecto al anterior. Lo que se realizo para conseguir esta nueva configuración electrónica se conoce como una excitación simple, que puede ser doblemente excitada si se excita un segundo electrón, estos dos electrones excitados pueden ir a diferentes orbitales, inclusive al mismo. El limite de excitaciones posibles esta dado por el numero de electrones y el numero de orbitales desocupados.

El método CI expresa a la función de onda del sistema como una combinación lineal de todas las configuraciones posibles del sistema:

$$\Psi_{IC-Comp} = \Psi_0 + \sum_i^a \Psi_i^s + \sum_{ij}^{ab} \Psi_{ij}^{ab} + \sum_{ijk}^{abc} \Psi_{ijk}^{abc} + \dots \quad (94)$$

Conf. de Referencia
Excitaciones Simples
Excitaciones Dobles
Excitaciones Triples

Donde  $\Psi_{IC-Comp}$  es la solución exacta a la ecuación de Schrödinger en la base considerada. Comúnmente se reduce el tamaño de la CI considerando únicamente excitaciones simples y dobles (CISD):

$$\Psi_{\text{CISD}} = \Psi_0 + \sum_{i,a} C_i^a \Psi_i^a + \sum_{ij,ab} C_{ij}^{ab} \Psi_{ij}^{ab} \quad (95)$$

Sin embargo esto conduce a un error de consistencia del tamaño (size consistency). Este error se da debido a que la energía CISD de un sistema con N subsistemas idénticos es diferente a las N energías CISD de cada uno de los subsistemas. La energía en el caso CISD se representa como:

$$E_{\text{CISD}} = E_{\text{HF}} + \sum_{i < j} \sum_{a < b} C_{ij}^{ab} [(ij|ab) - (ia|jb)] \quad (96)$$

Donde i, j son los orbitales ocupados y a, b son los orbitales desocupados (también conocidos como virtuales), además:

$$(ij|ab) = \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} C_i^\mu C_j^\nu C_a^\lambda C_b^\sigma (\mu\nu|\lambda\sigma) \quad (97)$$

El término de la ecuación x, se conoce como la transformación de cuatro índices y su resolución requiere de grandes recursos computacionales.

### 3.3.2.5.2. Métodos Perturbativos (MBPT)

El método post-HF mas empleado (que pertenece a la categoría de los Métodos Perturbativos) es el derivado de la teoría de Perturbación de Moller y Plesset (MP), donde el Hamiltoniano de un sistema se divide en dos partes:

$$H = H_0 + V \quad (98)$$

$H_0$  es el Hamiltoniano sin perturbar y corresponde al Hamiltoniano utilizado en el método HF, V se refiere a la perturbación, que es donde se encuentran los efectos de la correlación electrónica. La suposición que V es una pequeña perturbación para  $H_0$ , nos lleva a que la función de onda perturbada y la energía pueden ser

expresadas como una serie de potencias en V. La forma usual para hacer esto es introducir un parámetro adimensional  $\lambda$  que puede variar de 1 a 0.

$$H = H_0 + \lambda V \quad (99)$$

Entonces las series de ecuaciones que describen a la Función de Onda y a la energía por medio del Hamiltoniano son:

$$\Psi = \Psi^{(0)} + \lambda \Psi^{(1)} + \lambda^2 \Psi^{(2)} + \lambda^3 \Psi^{(3)} \quad (100)$$

$$E = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \lambda^3 E^{(3)} \quad (101)$$

Sustituyendo las series anteriores y la ecuación (99) en la ecuación de Schrödinger tenemos:

$$(H_0 + \lambda V)(\Psi^{(0)} + \lambda \Psi^{(1)} + \dots) = (E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \dots)(\Psi^{(0)} + \lambda \Psi^{(1)} + \dots) \quad (102)$$

Comparando los coeficientes que hay en cada lado de la ecuación anterior, las ecuaciones que representan a las potencias de 0, 1 y 2 de  $\lambda$  son:

$$(H_0 - E^{(0)})\Psi^{(0)} = 0 \quad (103)$$

$$(H_0 - E^{(0)})\Psi^{(1)} = (E^{(1)} - V)\Psi^{(0)} \quad (104)$$

$$(H_0 - E^{(0)})\Psi^{(2)} = (E^{(1)} - V)\Psi^{(1)} + E^{(2)}\Psi^{(0)} \quad (105)$$

La energía MP de primer orden es la energía de HF. La energía MP de segundo orden (MP2) esta dada por:

$$E^{(2)} = \sum_{\substack{\text{Orbitales Molec.} \\ \text{Llenos} \\ i < j}} \sum_{\substack{\text{Vacios} \\ a < b}} (\epsilon_a + \epsilon_b + \epsilon_i + \epsilon_j)^{-1} [(ij||ab)]^2 \quad (106)$$

Donde  $\epsilon_i$  y  $\epsilon_j$  son la energías de los orbitales moleculares llenos,  $\epsilon_a$  y  $\epsilon_b$  son las energías de los orbitales moleculares vacíos y las integrales  $(ij || ab)$  representan los cambios en las interacciones electrón-electrón como resultado de la promoción

La teoría MP para el segundo orden ó MP2 es el método mas usado, principalmente para la optimización de las geometrías. Han sido formulados modelos MP de orden superior (MP3, MP4, etc.), sin embargo solo se aplican a sistemas muy pequeños debido a que son muy costosos.

### 3.3.2.5.3. Clusters Acoplados (CC)

A diferencia de los métodos perturbacionales, los métodos CC optimizan la función exponencial en lugar de la lineal, en donde se obtienen una función de onda de la forma:

$$\Psi_{CC} = e^T \Psi_0 = \left( 1 + T + \frac{1}{2!} T^2 + \frac{1}{3!} T^3 + \dots \right) \Psi_0 \quad (107)$$

Donde T es la suma de los operadores de Cluster

$$T = T_1 + T_2 + T_3 + \dots \quad (108)$$

Los operadores de cluster aplicados a la función de onda generan todas las configuraciones excitadas de los diferentes órdenes, así el operador  $T_2$  genera las configuraciones doblemente excitadas:

$$T_2 = \frac{1}{2} \sum_{ij} \hat{t}_{ij} = \frac{1}{4} \sum_{ijab} t_{ij}^{ab} a'_a a'_b a_i a_j \quad (109)$$

Donde

$$\hat{t}_{ij} \equiv \sum_{a>b} t_{ij}^{ab} a'_a a'_b a_i a_j \quad (110)$$

$$a'_p |\phi_p \dots \phi_s \rangle = |\phi_p \phi_q \dots \phi_s \rangle \quad (111)$$

$$a_p |\phi_p \phi_q \dots \phi_s \rangle = |\phi_p \dots \phi_s \rangle \quad (112)$$

En forma general

$$T_n = \left(\frac{1}{n!}\right)^2 \sum_{ij\dots ab\dots} t_{ij\dots}^{ab\dots} a'_i a'_j \dots a_i a_j \dots \quad (113)$$

Sin embargo este método resulta más costoso que el derivado de la teoría de Perturbación de Moller y Plesset.

### 3.3.3. METODOS BASADOS EN LA FUNCIONAL DE LA DENSIDAD (DFT)

Los métodos DFT se basan en usar la densidad electrónica en lugar de la función de onda para calcular la energía del estado fundamental de un sistema polieletrónico (Teorema de Hohenberg y Konh), sin embargo, no se tiene una fórmula matemática exacta para relacionar a la energía con la densidad electrónica, por lo cual se recurre a expresiones aproximadas.

Según el trabajo de Kohn y Sham, la energía electrónica se divide en varios términos:

$$E = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (114)$$

Donde  $E^T$  es la energía cinética electrónica,  $E^V$  es la energía potencial de atracción núcleo-electrón y repulsión entre pares de núcleos,  $E^J$  es el término de repulsión electrón-electrón y  $E^{XC}$  es la energía de correlación de intercambio e

incluye las interacciones electrón-electrón. Todos los términos, excepto la repulsión núcleo-núcleo son funciones de  $\rho$  (densidad electrónica). Los términos  $E^T + E^V + E^J$  corresponden a la energía clásica de la distribución de carga.  $E^J$  está dado por la siguiente expresión:

$$E^J = \frac{1}{2} \iint \rho(\vec{r}_1) (\Delta r_{12})^{-1} \rho(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (115)$$

La energía  $E^{XC}$  es una funcional de la densidad electrónica según Hohenberg-Kohn:

$$E^{XC}(\rho) = \int f(\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r}), \nabla \rho_\alpha(\vec{r}), \nabla \rho_\beta(\vec{r})) d^3 \vec{r} \quad (116)$$

Donde  $\rho_\alpha$  se refiere a la densidad de spin  $\alpha$ ,  $\rho_\beta$  es la densidad de spin  $\beta$ , y  $\rho$  es la densidad electrónica total ( $\rho_\alpha + \rho_\beta$ ).  $E^{XC}$  se divide usualmente en dos partes, la parte de intercambio, que corresponde a las interacciones del mismo spin ( $E^X$ ), y la parte de correlación, que es la parte de las interacciones de la mezcla del spin ( $E^C$ )

$$E^{XC}(\rho) = E^X(\rho) + E^C(\rho) \quad (117)$$

$E^X$  y  $E^C$  pueden ser funcionales locales que dependen solamente de la densidad electrónica  $\rho$ , mientras los funcionales de gradiente corregido dependen tanto de  $\rho$  como de su gradiente  $\nabla \rho$ .

La funcional de intercambio local se define como:

$$E_{LDA}^X = -\frac{3}{2} \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int \rho^{\frac{4}{3}} d^3 \vec{r} \quad (118)$$

Esta funcional no describe bien los sistemas moleculares. Becke formuló la siguiente funcional de gradiente corregido, que actualmente es de amplio uso

$$E_{B88}^X = E_{LDA}^X - \gamma \int \frac{\rho^{\frac{4}{3}} X^2}{1 + 6\gamma \text{Senh}^{-1} x} d^3 \vec{r} \quad (119)$$

Donde LDA es la Aproximación de la Densidad Local y  $x$  es igual a:  $\rho^{-4/3} \nabla \rho$ . El parámetro  $\gamma$  fue definido como 0.0042 u.a. y se le conoce como la energía de cambio de los átomos de gas noble.

Similarmente, Perdew y Wang han formulado la siguiente funcional de correlación

$$E^C = \int \rho \sum_c [r_s(\rho(r), \xi)] d^3 r \quad (120)$$

Donde los valores de  $r_s$  y  $\xi$  pueden verse en la referencia [1] al final de este trabajo.

Actualmente se emplean funcionales híbridas como la B3LYP, que viene definida por la expresión:

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LDA}^X + c_0 [E_{HF}^X - E_{LDA}^X] + c_x \Delta E_{B88}^X + E_{VWN}^C + c_0 [E_{LYP}^C - E_{VWN}^C] \quad (121)$$

Siendo LYP = Lee-Yang-Parr y VWN = Vosko-Wilk-Nusair.

En la práctica los cálculos de DFT se realizan de una manera interactiva de manera similar a la computación SCF.



### 3.3.4. METODOS SEMIEMPÍRICOS

Estos métodos parten de la teoría de HF y tienen diversas formas de simplificar la ecuación de Schrödinger por medio de la introducción de parámetros empíricos de datos experimentales y/o cálculos ab initio por lo cual pueden contener de manera indirecta los efectos de la correlación electrónica. Todo esto permite reducir el costo computacional de los cálculos cuánticos. Entre las simplificaciones se encuentran:

- Primeramente se reduce el tamaño del problema mediante la restricción del trato hacia los electrones de valencia, lo que lleva a restringir la serie básica a su mínima representación. Los elementos de grupos principales comprenden una función sencilla del tipo s y una serie de funciones del tipo p: 2s, 2p<sub>x</sub>, 2p<sub>y</sub>, 2p<sub>z</sub> para un elemento de la primera fila, y para los metales de transición, una serie de funciones p, 3d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>, 3d<sub>z<sup>2</sup></sub>, 3d<sub>xy</sub>, 3d<sub>xz</sub>, 3d<sub>yz</sub>, 4s, 4p<sub>x</sub>, 4p<sub>y</sub>, 4p<sub>z</sub> para la primera fila de los metales de transición. El hidrogeno se representa por una función sencilla (1s)
- Muchos de ellos parten de la aproximación ZDO (*Zero-differential overlap*), que tiene por objetivo reducir el numero de integrales en la matriz Fock:

$$(\mu\lambda|\nu\sigma) \approx (\mu\lambda|\mu\lambda)\delta_{\mu\nu}\delta_{\lambda\sigma}$$

Ajustando las integrales mono-electronica y bielectrónica:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{\text{core}} + \sum_{\lambda=1}^N \sum_{\sigma=1}^N P_{\lambda\sigma} \left[ (\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\nu\sigma) \right] \quad (122)$$

$$F_{\mu\nu}^{\text{ZDO}} \approx H_{\mu\nu}^{(0)} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[ (\mu\lambda|\mu\lambda)\delta_{\mu\nu}\delta_{\lambda\sigma} - (\lambda\mu|\lambda\mu)\delta_{\lambda\nu}\delta_{\mu\sigma} \right] \quad (123)$$

$$F_{\mu\nu}^{\text{ZDO}} = H_{\mu\nu}^{(0)} + \delta_{\mu\nu} \sum_{\lambda} P_{\lambda\lambda} (\mu\lambda|\mu\lambda) - \sum_{\lambda} P_{\lambda\mu} (\lambda\mu|\lambda\mu)\delta_{\lambda\nu} \quad (124)$$

$$F_{\mu\nu}^{\text{ZDO}} = H_{\mu\nu}^{(0)} + \delta_{\mu\nu} \sum_{\lambda} P_{\lambda\lambda} (\mu\lambda|\mu\lambda) - P_{\lambda\mu} (\lambda\mu|\lambda\mu) \quad (125)$$

- Actualmente, los métodos más utilizados son AM1, PM3 y MNDO. Las integrales bielectrónicas de un centro, en MNDO y AM1 derivan de datos experimentales de átomos aislados y en PM3 se aproxima mediante el ajuste de propiedades moleculares.
- Las integrales bielectrónicas de dos centros MNDO, AM1 y PM3 se aproximan por interacciones entre cargas puntuales, estas comprenden los monopolos, dipolos, cuadrupolos lineales y cuadrupolos cuadrados. MINDO/3 se ajusta a parámetros atómicos.
- Integrales monoelectrónicas monocéntricas:

$$H_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} \sum_{B \in A} Z_B \langle \mu\mu | BB \rangle \quad (126)$$

En AM1, MNDO y PM3:

$$Z_B \langle \mu\mu | BB \rangle = Z_B \langle \mu\mu | ss \rangle \quad (127)$$

En MINDO/3:

$$Z_B \langle \mu\mu | BB \rangle = Z_B \langle AA | BB \rangle \quad (128)$$

Integrales monoelectrónicas bicéntricas:  $H_{\mu\nu}$  (Integral de resonancia de Huckel). Se utiliza  $S_{\mu\nu}$  y se carga la ZDO. Para AM1, MNDO y PM3:

$$H_{\mu\nu} = S_{\mu\nu} \frac{1}{2} (\beta_{\mu} + \beta_{\nu}) \quad (129)$$

Para MINDO/3

$$H_{\mu\nu} = S_{\mu\nu} \beta_{AB} (I_{\mu} + I_{\nu}) \quad (130)$$

➤ Integral de repulsión core-core.

En MINDO/3

$$E_N(A, B) = Z_A Z_B \left[ \langle AA|BB \rangle + \left( \frac{1}{R_{AB}} \langle AA|BB \rangle \right) e^{-\alpha_{AB} R_{AB}} \right] \quad (131)$$

En MNDO:

$$E_N(A, B) = Z_A Z_B \langle S_A S_A | S_B S_B \rangle \left[ 1 + e^{-\alpha_A R_{AB}} + e^{-\alpha_B R_{AB}} \right] \quad (132)$$

Para AM1 y PM3 es el mismo que para MNDO, donde se añaden además los términos relacionados con las atracciones de Van der Waals.

### 3.3.5. GEOMETRIA MOLECULAR

#### 3.3.5.1. Tipos de Coordenadas

Para especificar el espacio de la geometría molecular se usan diferentes tipos de coordenadas, entre las más usadas se encuentran: las Coordenadas Cartesianas, las Coordenadas Internas y las Coordenadas Redundantes

##### 3.3.5.1.1. Coordenadas Cartesianas

Los núcleos se definen por sus coordenadas  $x_i$ ,  $y_i$ , y  $z_i$  que están referidos a un origen que comúnmente es el centro de masas. Se emplean para los cálculos de

energía y algunas otras propiedades, sin embargo no son muy útiles para las optimizaciones de geometrías, porque se descartan las rotaciones y traslaciones, que pueden causar problemas numéricos, además que es el sistema de coordenadas de mas lenta convergencia.

#### 3.3.5.1.2. Coordenadas Internas

Este sistema de coordenadas emplea la Matriz-Z donde para N átomos se usan N-1 distancias de enlace, N-2 ángulos de enlace y N-3 ángulos de torsión.

En este tipo de coordenadas se siguen una serie de pasos:

- Se ordenan los núcleos: 1,2,...,N.
- Se indica la distancia entre el 1 y el 2 ( $d_{12}$ ), que es la que define el eje Z.
- Para el tercer átomo, se definen las magnitudes  $d_{i3}$  y  $\alpha_{ji3}$ , es decir la distancia a uno de los anteriores y el ángulo que forman, con lo que se define el plano XZ y consecuentemente el sistema de coordenadas completo.
- Para los siguientes átomos l, se indica la distancia  $d_{li}$ , el ángulo  $\alpha_{jli}$  y aquí se tiene dos opciones, a) indicar el ángulo de torsión respecto al plano formado con otro átomo  $\beta_{kji}$ ; o b) indicar otro ángulo con otro átomo  $\beta_{kli}$ , sin embargo en esta opción suelen existir dos posibilidades que hay que concretar, si el átomo l esta por encima o por debajo del plano formado por los átomos i,j,k (+1 o -1 respectivamente).

#### 3.3.5.1.3. Coordenadas Redundantes

Este tipo de coordenadas son las que usan los programas Gaussian y Jaguar para optimizar las geometrías moleculares, en ellas se dan todas las posibles distancias y ángulos, con dos, tres o cuatro dígitos. La optimización de las geometrías se hace sin restricciones o fijando átomos, como ejemplo tenemos la Matriz Z de la molécula de Benceno:

C							
C	1	R1					
C	2	R1	1	120.			
C	3	R1	2	120.	1	0.	0
C	4	R1	3	120.	2	0.	0
C	5	R1	4	120.	3	0.	0
H	1	R2	2	120.	3	180.	0
H	2	R2	3	120.	4	180.	0
H	3	R2	4	120.	5	180.	0
H	4	R2	5	120.	6	180.	0
H	5	R2	6	120.	1	180.	0
H	6	R2	1	120.	2	180.	0

### 3.3.5.2. Optimización de Geometrías

En la optimización de geometrías moleculares usualmente se intenta localizar el mínimo de la energía potencial en la superficie, por eso predice las estructuras en equilibrio de los sistemas moleculares. En el punto mínimo y en el punto silla, la primera derivada de la energía (gradiente), es cero, y como el gradiente es el negativo de la fuerzas, las fuerzas son también cero en cada punto. Un punto donde la energía potencial superficial es cero se conoce como punto estacionario. Se considera a una optimización como exitosa cuando localiza el punto estacionario, aunque no siempre sea el que uno tenga previsto.

Una optimización de la geometría comienza con una estructura molecular específica como su entrada y más adelante la energía potencial superficial. Se calcula la energía y gradiente en que el punto y entonces determina que tan lejos y en que dirección hacer el próximo paso. El gradiente indica la dirección a lo largo de la superficie en que la energía decrece mas rápidamente para el punto en curso así tal como la pendiente.

Muchos algoritmos de optimizaciones además estiman o calculan el valor de la segunda derivada de la energía con respecto a las coordenadas moleculares, actualizando la matriz de las constantes de fuerza (conocido como hesiano). Estas

constantes de fuerza especifican la curvatura de la superficie en el punto, que proporciona información adicional útil para determinar el próximo paso.

#### 3.3.5.2.1. Criterios de convergencia

Una optimización esta completa cuando ha convergido, que es esencialmente cuando las fuerzas son cero, sin embargo debemos de tener en cuenta los siguientes valores para tener un mejor criterio de convergencia.

- ❖ Las fuerzas deben de ser esencialmente cero. Específicamente el componente máximo de la fuerza debe de ser menor que el valor de corte que es: 0.00045.
- ❖ La raíz cuadrada de las fuerzas debe de ser esencialmente cero.
- ❖ El desplazamiento calculado para el próximo paso debe de ser menor que el definido por el valor de corte de: 0.0018
- ❖ La raíz del desplazamiento para el próximo paso debe de ser menor a su valor de corte de: 0.0012.

La presencia de estos cuatro distintos criterios de convergencia prevé una prematura identificación del mínimo. Nótese que el cambio en la energía entre el punto principal y los próximos puntos no es un criterio explícito para la convergencia. Lo que se refleja en el tamaño del próximo paso, ya que los pasos pequeños cercanos al mínimo son usualmente resultado de pequeños cambios de energía.

Cuando la optimización converge se conoce como la estructura final, y así finaliza el calculo en ese punto. Así la energía de la estructura optimizada se encuentra en los resultados mostrados en la computadora, la cual nos indica que se llevo a un criterio de convergencia exitoso.

Los parámetros de optimización predecidos para las longitudes de enlace son los llamados  $R_n$ : ángulos de enlace ( $A_n$ ) y ángulos dihedrales ( $D_n$ ) para la estructura optimizada

El siguiente es un ejemplo que se puede usar para predecir la energía total del sistema

1. Realizar la optimización de geometría de bajo nivel usando una serie básica de tamaño mediano, por ejemplo un cálculo de HF o una DFT B3LYP con la serie básica 6-31G\*
2. Predecir el punto cero de la energía térmica corriendo una frecuencia de trabajo a la geometría optimizada, usando el mismo método y serie básica
3. Si es computacionalmente factible, mejorar la estructura usándola como punto de partida, para una optimización mas certera, usando una mayor serie básica y/o corriéndola a un nivel de teoría mayor)
4. Correr el cálculo del punto sencillo en un nivel mayor, por ejemplo MP4 y nuevamente optimizar la estructura, usando una serie básica mayor. Las energías finales deben de ser calculadas a la mayor certeza del modelo químico.

## 4 ESTUDIO TEORICO

### 4.1. DETALLES COMPUTACIONALES

Para elaborar los cálculos computacionales, utilizamos 7 computadoras con la siguiente descripción:

Procesador: Intel Pentium IV a 3.6 GHZ.

Memoria RAM: 4 GB.

Memoria ROM: 2 discos duros SATA en cada computadora con capacidad de 120 GB c/u.

El tiempo en que se llevo a cabo cada cálculo dependió del tamaño de la molécula, así como del tipo de cálculo. Por ejemplo, para los cálculos de optimización de las geometrías de los complejos a nivel BHandHLYP/6-31G\* se requirió de un tiempo de 40 a 20 horas, mientras que el tiempo requerido para los cálculos del BSSE de los complejos a nivel BHandHLYP fue de 6 a 12 horas. El resto de los cálculos concluía entre 10 y 20 horas después de iniciar el procesamiento.

Los complejos que tratamos en este tema de tesis tienen como moléculas huésped a bencenos disustituidos del tipo para(p-), orto(o-), y meta(m-) llevando grupos metoxi, metilamino y metilsufido (que posteriormente serán oxidados para disociar el complejo), mientras que el ciclofano tetracationico ciclobis[paraquat-*p*-fenileno] se desempeña como la molécula anfitriona (Figura 28).



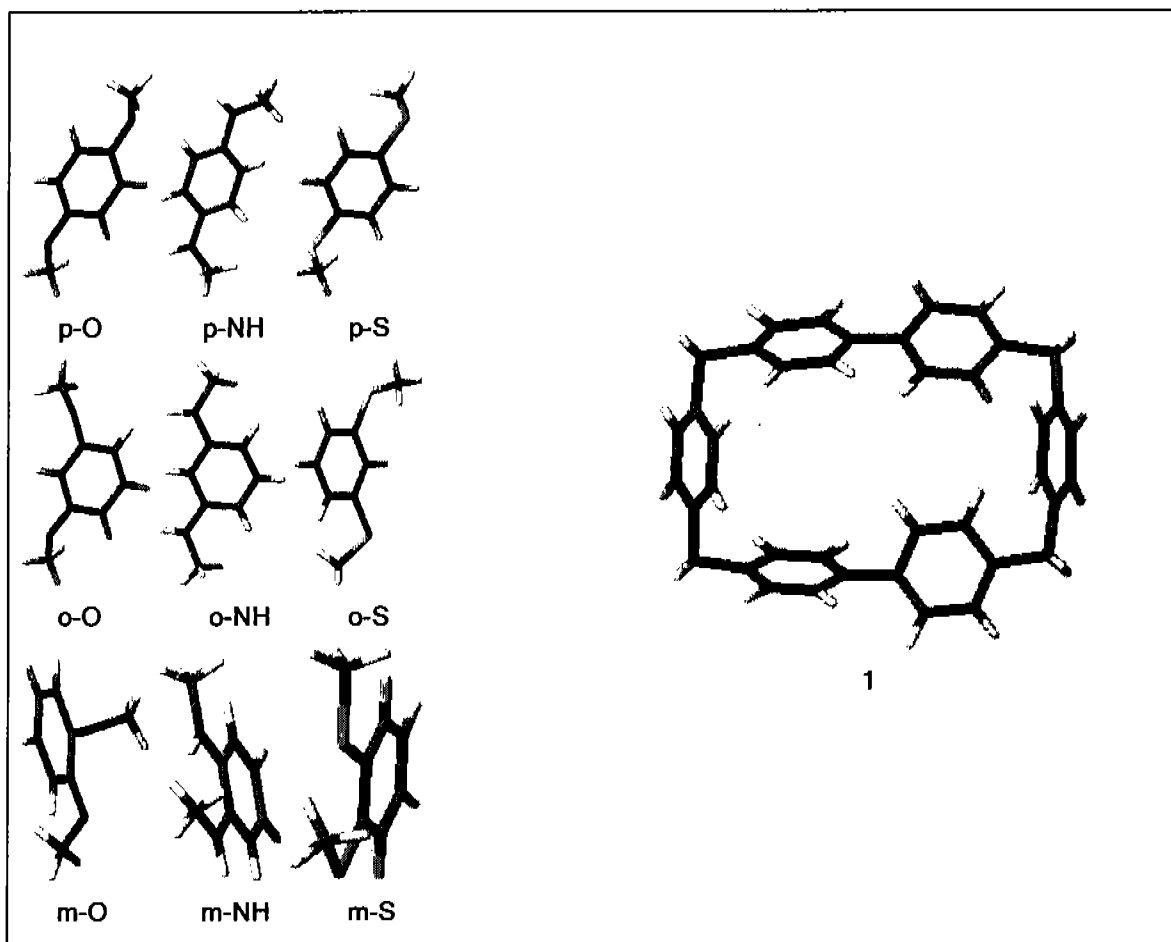


Figura 28

Para obtener información cuantitativa sobre las interacciones presentes en estos complejos, es necesario emplear un método teórico que tome en cuenta la correlación electrónica. El método MP2 proporciona buenos resultados en optimizaciones de geometría, sin embargo no son muy socorridos debido a que el costo computacional es muy elevado<sup>[19]</sup> lo cual lo hace imposible de usar en macromoléculas. Los métodos DFT computacionalmente son menos demandantes, sin embargo a menudo fallan en los casos donde la estabilización por dispersión representa la principal contribución a la energía de enlace<sup>[17]</sup>, sin embargo algunos han mostrado tener éxito en la predicción de energías y geometrías en complejos halógeno-etileno de Van de Waals dando resultados muy cercanos al método MP2<sup>[20]</sup>.

#### 4.1.1. Método Teórico y Serie Básica

Para elegir el método teórico y serie básica, se partió por optimizar la geometría del complejo compuesto por las moléculas, N-metilpiridina y 1,4-Dimetoxibenceno. La primera molécula mencionada en un eslabón de la molécula: ciclobis[paraquat-*p*-fenileno], mientras que la segunda molécula es una de las moléculas huésped a estudiar, por lo cual podemos intuir que el tipo de interacciones intermoleculares presentes en este complejo son las que están presentes en los complejos pseudorotaxanos a tratar. Para llevar a cabo la optimización de la geometría se utilizó el método teórico: MP2, con la serie básicas, 6-31G\*. Posteriormente se realizaron distintas optimizaciones de geometría empleando los métodos DFT: B3LYP/6-31G\*, B3PW91/6-31G\* y BHandHLYP/6-31G\*, a fin de compararlos con el método MP2/6-31G\*. De ellos el método BHandHLYP/6-31G\* obtuvo una geometría muy parecida al método MP2/6-31G\*. Para realizar una comparación mas cuantitativa se tomo como parámetro a comparar entre ambas optimizaciones la distancia que hay entre el átomo de nitrógeno de la molécula, N-metilpiridina, y el primer átomo de carbono de la molécula, 1,4-Dimetoxibenceno. Los resultados de la comparación se muestran en la Figura 29.

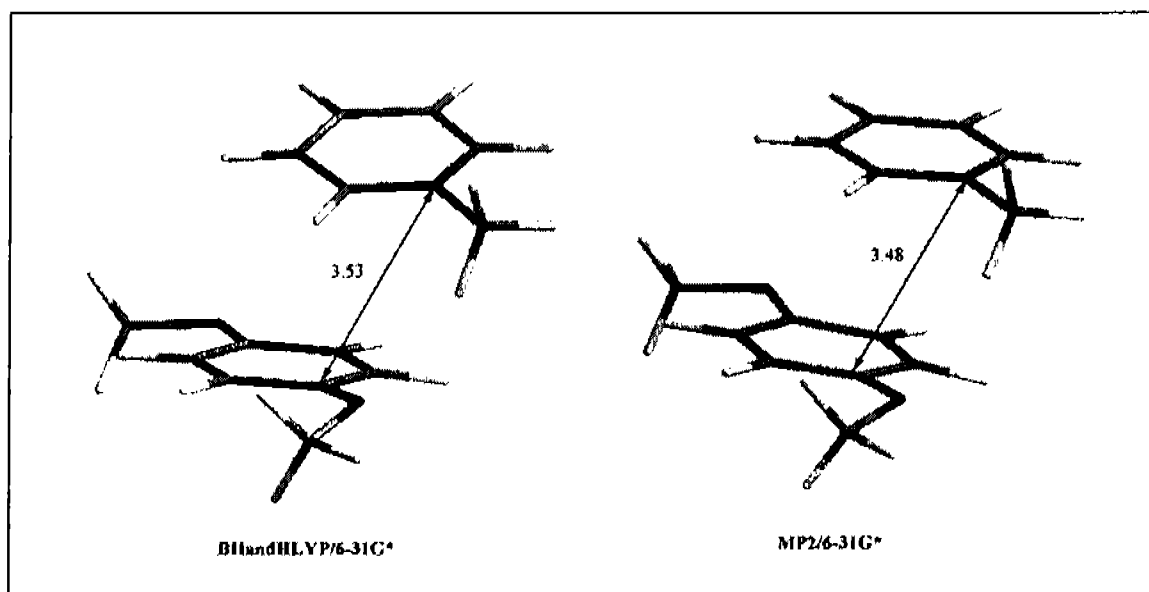


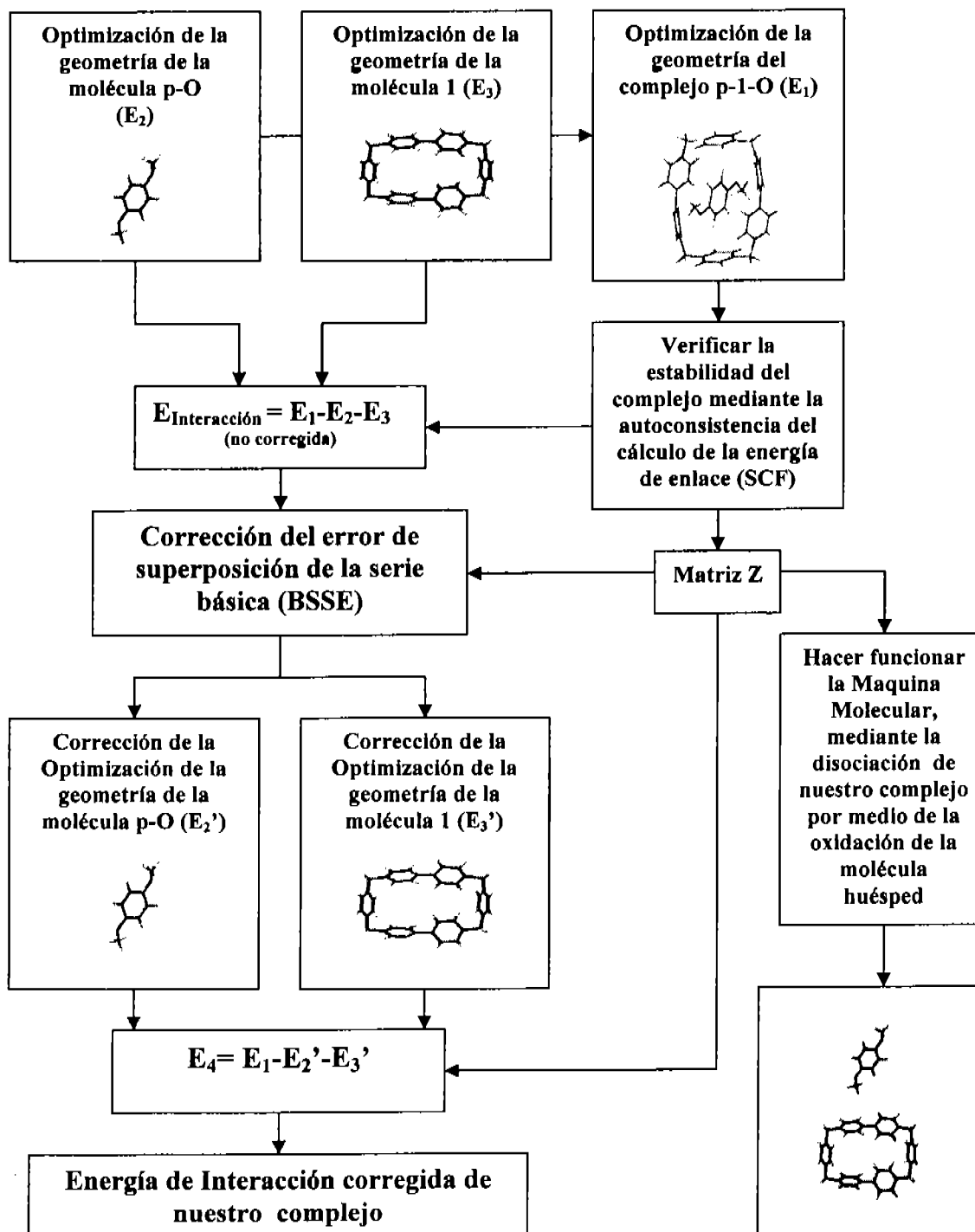
Figura 29

La distancia obtenida al utilizar el método: MP2/6-31G es de 3.48 Å, mientras que con el método: BHandHLYP/6-31G se obtuvo una distancia de 3.53 Å. Esta comparación nos muestran que el método: BHandHLYP/6-31G es un método viable para optimizar la geometría de los complejos pseudorotaxanos.

Para estimar las energías de enlace de los complejos estudiados se uso la implementación local del método MP2 (LMP2) con una serie básica mayor, 6-311+G\*\* (esto cálculos fueron realizados en el programa Jaguar 5.0<sup>[21]</sup>), ya que se ha demostrado que el método local MP2 es superior que el método canónico MP2 para el estudio de complejos intermoleculares<sup>[22]</sup>, además que computacionalmente es menos demandante. Todas las optimizaciones de las geometrías moleculares de los métodos DFT y MP2 se realizaron en los programas Jaguar 5.0 y Gaussian 0.3<sup>[23]</sup> respectivamente. Para tratar sistemas de capa abierta a nivel DFT se uso formalismo sin restricciones, mientras que para los cálculos LMP2 se aplicaron métodos de capa abierta con restricciones. Todas las energías de enlace han sido corregidas por el método BSSE conforme a <sup>[24]</sup>. La orientación de las moléculas huésped en los complejos se baso en datos disponibles de rayos x<sup>[25]</sup>.

## 4.2. CALCULOS

Diagrama para obtener los cálculos computacionales de las energías requeridas a fin de realizar nuestro estudio a nivel: BHandHLYP/6-31G\*(Ejemplo: p-1-O)



El anterior diagrama se utilizó también para obtener los cálculos correspondientes a los niveles: LMP2/6-311+G\*\*//BHandHLYP/6-31G\* y HF/6-311+G\*\*//BHandHLYP/6-31G\* que como está representado estos partieron de los cálculos ya realizados en el nivel: BHandHLYP/6-31G\*.

Los datos correspondientes a: Los Ángulos Dihedrales, Distancias  $R_1$  y  $R_2$ , Energía de Deformación del Ciclo ( $E_5$ ), Momento Dipolar, Potencial de Ionización y Polarizabilidades Promedio de la Molécula Huésped son obtenidos de manera directa en el programa.

### 4.3. RESULTADOS

Tabla 1. Parámetros geométricos seleccionados del los complejos anfitrión-huésped minimizados y de un ciclo libre

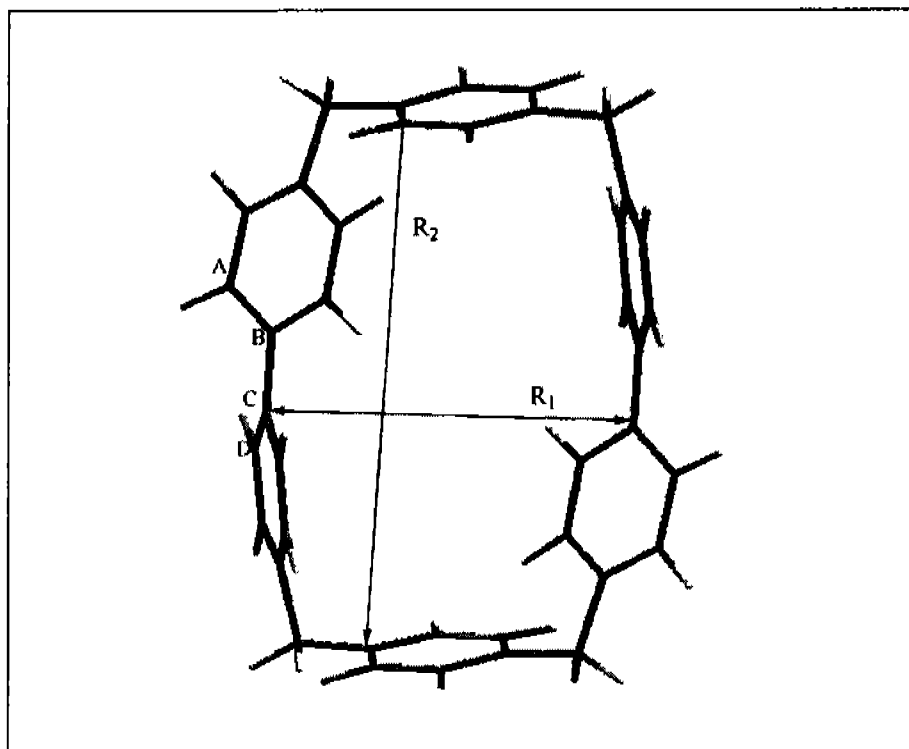


Figura 30

Complejo	Angulo Dihedral ABCD (°)	R <sub>1</sub> (Å)	R <sub>2</sub> (Å)
o-1-O	39.3	7.75	9.82
m-1-O	22.5	7.57	9.91
p-1-O	36.4	7.53	9.92
o-1-NH	36.1	7.60	9.85
m-1-NH	31.9	7.37	10.0
p-1-NH	31.6	7.49	9.92
o-1-S	35.9	7.80	9.81
m-1-S	31.9	7.82	9.74
p-1-S	38.0	7.68	9.91
p-1-NH+	27.9	7.91	9.73
1	36.2	7.61	9.88

Tabla 2. Energías Totales de los complejos ( $E_1$ ) (Hartrees), Energías Totales de las Moléculas Donadoras ( $E_2$ ) (Hartrees), Energías Totales del Ciclobis[paraquat-*p*-fenileno] ( $E_3$ ) (Hartrees), Energías de interacción corregidas (BSSE) en los complejos ( $E_4$ ) (Kcal/mol), Energías de deformación de Ciclo a diferentes niveles. ( $E_5$ ) (Kcal/mol)

Complejo	$E_1$	$E_2$	$E_3$	$E_4$	$E_5^a)$
<b>BHandHLYP/6-31G*</b>					
o-1-O	-2048.86230	-456.73604	-1592.093438	-22.1	0.4
m-1-O	-2048.86153	-456.73758	-1592.093438	-13.1	1.0
p-1-O	-2048.86419	-456.73036	-1592.093438	-17.2	0.8
o-1-NH	-2009.27494	-417.14576	-1592.093438	-19.8	1.8
m-1-NH	-2009.282036	-417.14716	-1592.093438	-19.6	0.7
p-1-NH	-2009.27684	-417.14199	-1592.093438	-19.6	0.7
o-1-S	-2693.32692	-1101.20242	-1592.093438	-15.9	0.6
m-1-S	-2693.341177	-1101.20362	-1592.093438	-23.1	0.6
p-1-S	-2693.34096	-1101.20292	-1592.093438	-22.7	0.6
p-1-NH+	-2008.72724	-416.94777	-1592.093438	200.7	1.1
<b>LMP2/6-311+G**//BHandHLYP/6-31G*</b>					
o-1-O	-2064.238988	-460.041742	-1604.159036	-21.0(-12.2) <sup>b)</sup>	0.0
m-1-O	-2064.236958	-460.052055	-1604.159036	-16.1(-22.1)	1.7
p-1-O	-2064.244532	-460.047542	-1604.159036	-21.3(-21.6)	1.4
o-1-NH	-2024.556233	-420.365993	-1604.159036	-22.3(-25.1)	1.9
m-1-NH	-2024.559164	-420.362977	-1604.159036	-22.5(-24.6)	2.4
p-1-NH	-2024.562521	-420.333766	-1604.159036	-23.9(-23.7)	1.5
o-1-S	-2709.441117	-1105.253035	-1604.159036	-18.2(20.4)	0.5
m-1-S	-2709.454238	-1105.255737	-1604.159036	-22.7(-20.8)	0.6
p-1-S	-2709.459299	-1105.255538	-1604.159036	-25.3(-23.7)	0.3
p-1-NH+	-2023.985451	-420.123041	-1604.159036	186.0(-27.9)	0.0
<b>HF/6-311+G**//BHandHLYP/6-31G*</b>					
o-1-O	-2057.367947	-458.566219	-1598.781861	-8.8	0.7
m-1-O	-2057.353992	-458.579248	-1598.781861	6.0	1.4
p-1-O	-2057.359390	-458.573671	-1598.781861	0.3	1.0
o-1-NH	-2017.689487	-418.915284	-1598.781861	2.8	1.7
m-1-NH	-2017.698876	-418.918998	-1598.781861	2.1	2.0
p-1-NH	-2017.697099	-418.867933	-1598.781861	-0.2	1.1
o-1-S	-2702.675884	-1103.897733	-1598.781861	2.2	0.5
m-1-S	-2702.688848	-1103.899841	-1598.781861	-1.9	0.7
p-1-S	-2702.689046	-1103.901470	-1598.781861	-1.6	0.3
p-1-NH+	-2017.152692	-418.710031	-1598.781861	213.9	1.4

- a) Se define como la diferencia entre la energía total del ciclo 1 en el complejo y la energía total del ciclo libre.
- b) La energía de estabilización de correlación se define como  $E_4$  (LMP2)- $E_4$ (HF)

Tabla 3 Momento Dipolar (D), Potencial de Ionización (PI) (eV) y Polarizabilidades promedio (a.u.) de la moléculas huésped calculadas a nivel BHandHLYP/6-31G\*

Molécula Huésped	Momento dipolar	IP <sup>a)</sup> (eV)	Polarizabilidades Promedio <sup>b)</sup>	Carga NPA <sup>c)</sup>
o-(MeO) <sub>2</sub> Ph	2.3	6.61	85.4	0.026
m-(MeO) <sub>2</sub> Ph	1.3	6.88	85.6	0.006
p-(MeO) <sub>2</sub> Ph	1.8	6.43	85.3	0.008
o-(MeNH) <sub>2</sub> Ph	1.2	5.92	93.6	0.019
m-(MeNH) <sub>2</sub> Ph	1.3	5.72	95.2	0.022
p-(MeNH) <sub>2</sub> Ph	2.1	5.29	98.0	0.017
o-(MeS) <sub>2</sub> Ph	2.9	6.71	113.6	0.019
m-(MeS) <sub>2</sub> Ph	1.5	6.83	115.3	0.0026
p-(MeS) <sub>2</sub> Ph	2.2	6.47	116.5	0.017

- a) Potencial de Ionización adiabático calculado como  $E^+ - E$ , donde  $E^+$  es la energía del catión radical en la geometría en equilibrio y  $E$  es la energía de la molécula neutra.
- b) Definido como  $1/3 (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})$
- c) Carga natural de la molécula donadora en el complejo



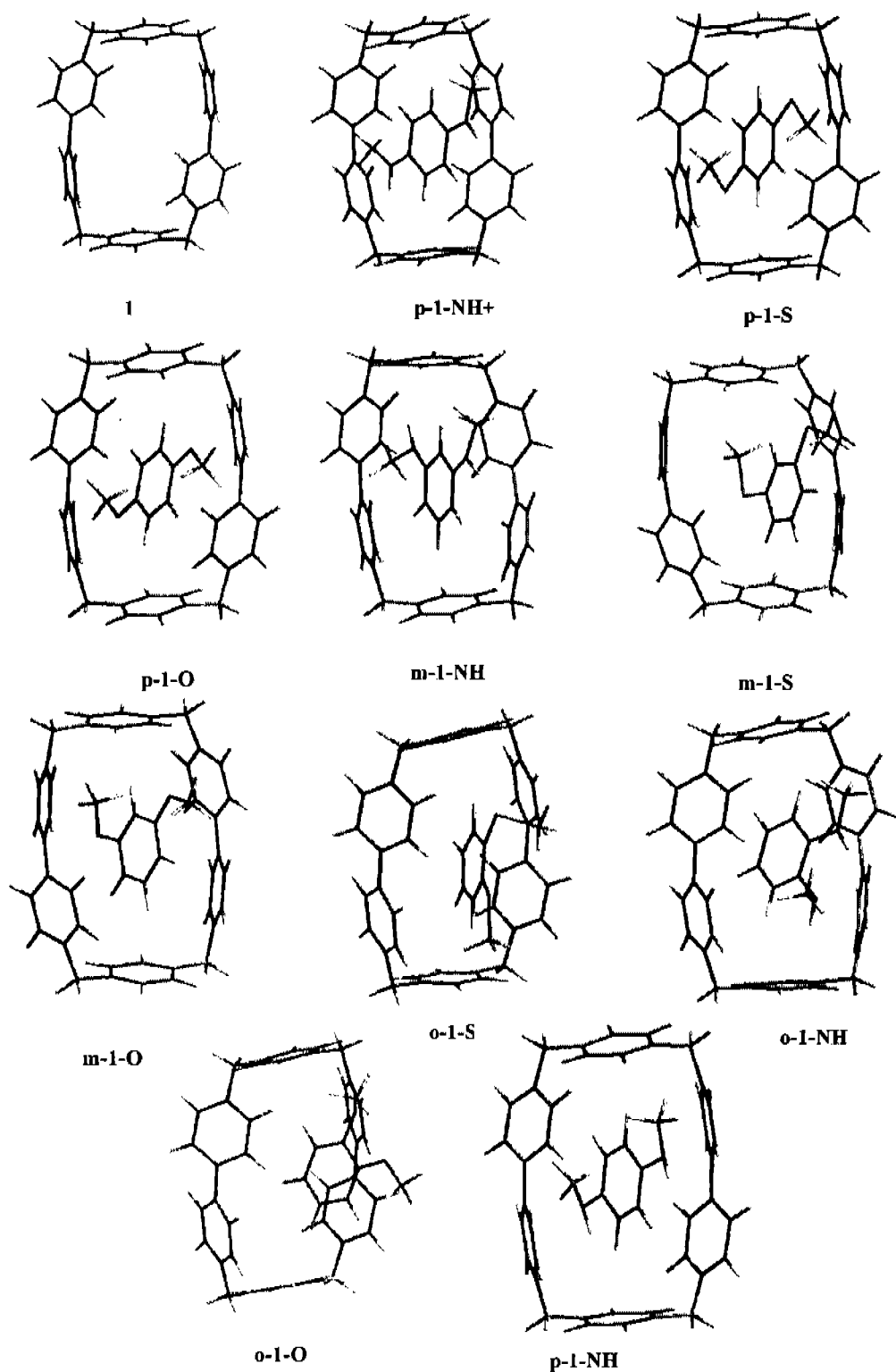


Figura 31. Geometrías Optimizadas de los complejos de inclusión del ciclobis[paraquat-*p*-fenielno] (BHandHLYP/6-31G)

#### 4.4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Primeramente tenemos la tabla 1 la cual nos muestra las mediciones de R1 y R2 así como un ángulo dihedral los cuales fueron seleccionados para cuantificar la deformación que hay en el ciclo en los diferentes complejos. De un estudio anterior de cristalografía de rayos X se obtuvieron los datos experimentales de R1 y R2 de la molécula 1, los cuales son de 6.82 Å para R1 y de 10.32 Å para R2<sup>[16]</sup>, estos varían 0.79 Å y 0.44 Å de los resultados que obtuvimos para R1 y R2 respectivamente, que aun con esta diferencia satisfacen el arreglo con la estructura de rayos x.

Analizando la tabla 1 podemos observar que la distancia R2 varía 0.27 Å entre la mayor y menor distancia, mientras que R1 varía 0.54 Å entre la mayor y menor distancia, esta variación está definitivamente relacionada con la fuerza de las interacciones cara-cara y cara-costado, donde las interacciones cara-cara son mucho más fuertes que las interacciones cara-costado<sup>[18]</sup>. Las menores distancias de R2 se obtuvieron de los grupos fenilendiamina, mientras que las mayores distancias de R2 se obtuvieron por parte de los grupos Ditolbencenos, además podemos observar mediante las tablas 1 y 2 que la energía de enlace tienen una clara correlación con R2 (en los niveles LMP2 y BHandHLYP), para los huéspedes sustituidos O- y N-, donde la menor distancia representa la mayor energía de enlace. En el caso de los huéspedes sustituidos S-, R2 es mayor en el caso de los sustituyentes voluminosos. Cuando comparamos los huéspedes destituidos o- m- y p- se observa que las moléculas huéspedes o- no forman la inclusión esperada en los complejos obteniendo una forma inapropiada, esto se refleja porque tienen una mayor R2 comparada con los otros isómeros donde R2 es menor ya que tienen una forma más favorable para su inclusión.

El complejo p-1-O ha sido estudiado anteriormente a nivel B3LYP/6-31G\*\*<sup>[18]</sup>, si comparamos este trabajo con el estudio que realizamos a nivel BHandHLYP/6-31G\* no se observan grandes diferencias en las geometrías optimizadas ya que las variaciones que hay en los dos estudios entre R1 y R2 son de solo 0.27 Å y 0.1

Å respectivamente. Sin embargo se observa una gran diferencia en las energías de enlace obtenidas en ambos métodos, debido a que la energía de enlace obtenida para el complejo p-1-O a nivel B3LYP/6-31G\*\* fue de -4.9 kcal/mol<sup>[18]</sup>, mientras que la que obtuvimos utilizando el nivel BHandHLYP/6-31G\* fue de -17.2 kcal/mol. Posteriormente realizaron otro trabajo a nivel MP2/6-31G\*\*//B3LYP/6-31G\*\*, en el cual obtuvieron una energía de enlace de -24.2 kcal/mol<sup>[18]</sup>, este cálculo tiene concordancia con el cálculo que posteriormente realizamos a nivel LMP2/6-31+G\*\*// BHandHLYP/6-31G\* (que es el mayor nivel utilizado para realizar este cálculo) en el cual obtuvimos una energía de enlace de -21.3 kcal/mol. Como vemos los resultados que obtuvieron a nivel B3LYP/6-31G\*\* no son coherentes con los resultados obtenidos con los otros niveles, por lo cual no se puede aplicar a sistemas en donde las interacciones por dispersión jueguen un papel importante.

Como ya se había mencionado con anterioridad, la fuerza motriz que hace que los vehículos moleculares trabajen es la oxidación de la molécula donadora, la cual genera una energía repulsiva permitiendo su disociación y como había de esperarse, tal suceso se repitió al optimizar todos nuestros complejos ionizados, salvo el complejo p-1-NH<sup>+</sup>, el cual tuvo una energía de enlace muy positiva (200.7 Kcal/mol), así como la mayor distancia en R2 (7.91Å) y la menor distancia en R1 (9.73 Å). La oxidación de la molécula p-1-NH incremento a R2 de 7.49 Å a 7.91 Å mientras que R1 decreció de 9.92 Å a 9.73 Å Sin embargo la estructura del complejo casi no cambio con la oxidación.

En la tabla 2 la energía de deformación del ciclo en el complejo ( $E_5$ ) se encuentra presente en casi todos los casos en menos de 2 kcal/mol, (excepto en el complejo m-1-NH, donde su aportación es de 2.4 Kcal/mol), estas aportaciones a la energía del enlace están dentro de la precisión establecida para la aplicación de métodos computacionales, por ello puede ser descartada. Este no es el caso para las interacciones de dispersión, ya que si analizamos las energías de enlace de la inclusión de los complejos a niveles HF y MP2 uno puede estimar la contribución de la energía de correlación para la estabilización del complejo por la diferencia de las energías de enlace en diferentes niveles de teoría, ya que como se ha

mencionado en el marco teórico el método HF no toma a la correlación electrónica en consideración para realizar sus cálculos. Como se puede ver en la tabla 2 la energía de estabilización de la inclusión de complejos es casi completamente debida a la estabilización de correlación, mientras la estabilización a nivel HF (electrostática, polarización, intercambio repulsivo y transferencia de carga) representa solo una pequeña porción del total de la energía de estabilización. En el caso del complejo oxidado p-1-NH<sup>+</sup> la interacción entre el anfitrión y el huésped consiste en fuertes repulsiones electrostáticas, sin embargo como se ve en la tabla 2 la estabilización de la dispersión reduce la interacción repulsiva a nivel HF a 28 kcal/mol.

Debido a que el método Local MP2 no genera Error de Superposición de Serie Básica (BSSE) a nivel MP2<sup>[26]</sup> aunado a que la energía de HF se satura rápidamente con una serie básica de tamaño LMP2/6-311+G\*\*, las energías de enlace CP corregidas tienen que ser muy cercanas a las energías de enlace genuinas. Así se ha mostrado<sup>[27]</sup> que para varios dímeros aromáticos LMP2/aug-cc-pVTZ(-f) las energías de enlace no necesita corrección CP. Cuando se compara las energías de estabilización de los complejos de inclusión en los métodos LMP2 y BHandHLYP podemos observar que hay una buena correlación entre los dos métodos lo que muestra que el funcional BHandHLYP describe correctamente la interacción de los complejos de inclusión de 1.

Los datos experimentales disponibles en la formación de complejos de inclusión para la molécula ciclobis[paraquat-p-fenileno] muestran que las moléculas aromáticas sustituidas de nitrógeno se unen al macrociclo con mayor afinidad que los sistemas de oxígeno sustituidos, además las moléculas bifenilo sustituidas 4,4- se unen a la molécula 1 mejor, que los derivados de fenilos sustituidos 1,4-<sup>[16]</sup>. El hecho de que la afinidad del bifenilo sea mayor comparado con los derivados del benceno nos lleva a la conclusión de la importancia que tiene la energía de dispersión para estabilizar el complejo. Los resultados de los métodos LMP2 y BHandHLYP predicen que las moléculas aromáticas sustituidas de nitrógeno se

unen con el macrociclo con una mayor afinidad que los oxígenos, excepto para los modelos o-1-NH y o-1-0

Para la obtención de mejores argumentos que hay en la naturaleza de las interacciones entre las moléculas donadoras y el anfitrión, se calcularon varias propiedades físicas de las moléculas donadoras cuyos resultados aparecen en la tabla 3. Como se puede ver no hay una correlación entre el potencial de ionización (PI) y las energías de enlace de los complejos, descartando la significativa contribución de la transferencia de carga para la energía de estabilización. Los cambios naturales calculados a nivel BHandHLYP/6-31G\* para la parte donadora de los complejos listados en la tabla 3 muestran que la transferencia de carga del electrón es mínima y no hay correlación entre el Potencial de Ionización del donador y su carga natural. En otro trabajo, las polarizabilidades moleculares calculadas para las moléculas donadoras se correlacionan con las energías de enlace de los complejos. Así según la tabla 3 las polarizabilidades moleculares incrementan en el orden de: oxígeno, nitrógeno, azufre lo que nos lleva a que concuerda con el incremento de las energías de enlace en la misma dirección, donde la única excepción la vemos en los isómeros orto.

Cuando comparamos la correlación de las energías de estabilización de complejo con las polarizabilidades moleculares de moléculas donadoras se puede observar que la estabilización de correlación más negativa es para los huéspedes que contienen nitrógeno y no para los que contienen azufre que tienen mayores polarizabilidades. Este fenómeno es debido a que los donadores que contienen azufre tienen un mayor tamaño y una mayor distancia donador-aceptor como se ve en la tabla 1. La contribución de la correlación en las energías de enlace la podemos escribir como la suma de tres términos<sup>[28][29]</sup>:

$$\Delta E_{\text{CORR}} = \frac{C_6}{r^6} + \frac{C_8}{r^8} + \frac{C_{10}}{r^{10}} + \dots \quad (133)$$

Donde se toma en cuenta los términos dipolo-dipolo ( $r^{-6}$ ), dipolo-cuádruplo ( $r^{-8}$ ) y cuádruplo-cuádruplo ( $r^{-10}$ ), y  $C_n$  que son los coeficientes de dispersión. Como podemos ver de la ecuación 1,  $\Delta E_{\text{corr}}$  decrece fuertemente con la distancia intermolecular y a las distancias donde la sobreposición de las capas de valencia puede ser descartada, la energía de correlación tiene un significado físico de la energía de dispersión. Sin embargo, El decremento de la estabilización de correlación de los complejos que contienen S-<sup>[28]</sup> puede estar relacionado con los átomos voluminosos de azufre. Esta explicación nos la proporciona la baja correlación de estabilización de los isómeros orto relacionada con los tamaños de los grupos de oxígeno y azufre. Los complejos o-1-0 y o-1-s están muy separados debido a su forma molecular que es poco favorable. El complejo o-1-NH tiene una forma más comprimida similar al isómero m-1-NH y p-1-NH. La diferencia de ellos se entiende de antemano examinando la geometría del complejo o-1-NH donde existen enlaces NH- $\pi$  llevando ligeramente a un mayor enlace NH (1.02 Å) comparado con el complejo p-1-NH que tiene una longitud de 1.01 Å y que es ligeramente menor (2.51 Å) a la distancia aromática del hidrógeno.

El punto de vista experimental donde el electrón expulsa grupos de enlace reducidos<sup>[16]</sup> lo podemos comprender en términos de la polarizabilidad en lugar de comprenderlo con las interacciones de transferencia de carga. Una regla es que los grupos en el lado electrodonador incrementan la polarizabilidad de una molécula, mientras que el electrón saca a los grupos decreciéndolos. En la Tabla 3 se muestra que aunque los complejos m- y p- N,N'-dimetilfenilendiaminas, son fuertes donadores en comparación con las moléculas huésped que contienen S- las energías de enlace a nivel LMP2 son mayores para estos últimos, lo cual concuerda con las polarizabilidades de las moléculas

En las moléculas huésped, el momento dipolar puede tener una marcada contribución en la energía total del enlace. Cuando analizamos las energías de enlace HF de los complejos supermoleculares podemos ver un valor negativo de - 8.8 kcal/mol (Tabla 2) para el complejo o-1-0 que lo atribuimos a un mayor momento dipolar (2.3D) de la molécula anfitrión. Otra prueba de la importancia de

las interacciones electrostáticas es un dato experimental<sup>[16]</sup> que muestra que la constante de enlace para el p-aminofenol es mayor que para el p-fenileno. Lo que es difícil de observar es la correlación directa entre las energías de enlace HF del complejo y momentos dipolo de las moléculas huésped debido a la naturaleza del complejo de las energías de enlace HF. Aparte de la energía HF de las interacciones electrostáticas se incluye el intercambio de repulsión, la polarización, transferencia de carga y otros términos.

## 5. CONCLUSIONES

Como se ha mostrado en los cálculos obtenidos, la estabilidad que tienen nuestros complejos Anfitrión-Huésped, es debida a las interacciones de dispersión, estas contribuyen casi en un 100% a la energía de enlace, aunque también tienen algunas otras contribuciones. Estos resultados concuerdan con los resultados experimentales obtenidos en algunas otras investigaciones. Debido a que los cálculos se realizaron usando los mayores niveles de cálculo que se han manejado para este tipo de sistemas podemos decir que los resultados de las energías de enlace tienen que ser muy parecidas a las verdaderas. Ya que las interacciones de dispersión son muy sensibles a la distancia, la forma que tienen las moléculas huésped juegan un papel muy importante en la estabilización del complejo, debido a que el momento dipolar de estas contribuye de forma adicional debido a la interacción electrostática.

Cuando oxidamos la molécula huésped no solo decrece la estabilidad del complejo, sino que también se crea un potencial que es extremadamente repulsivo (alrededor de 200 Kcal/mol) el cual disocia completamente a las moléculas huésped con la molécula anfitriona, por lo cual un bajo potencial de oxidación y una alta polarizabilidad de la molécula huésped son características que se deben de tomar en cuenta al diseñar maquinas moleculares que tengan como molécula anfitriona al tetracación: ciclobis[paraquat-*p*-fenilno]



## 6. BIBLIOGRAFIA

- [1] (a) V. Balzani, M. Gómez-López, J. F. Stoddart, *Acc. Chem. Res.* 1998, *31*, 405-414. (b) J.-P. Sauvage, *Acc. Chem. Res.* 1998, *31*, 611-619. (c) L. Fabbrizzi, M. Licchelli, P. Pallavicini, *Acc. Chem. Res.* 1999, *32*, 846-853. (d) T.R. Kelly, H. De Silva, R.A. Silva, *Nature* 1999, *401*, 150-152. (e) N. Koumura, W.J. Zijlstra, R.A. Van Delden, N. Harada, B.L. Feringa, *Nature* 1999, *401*, 152-155. (f) V. Balzani, A. Credi, F.M. Raymo, J.F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000, *39*, 3348-3391.
- [2] Schill, G.; Zollenkopf, H.; Rotaxan-Verbindungen, *I. Liebigs Ann. Chem.* 1969, *721*, 53-74.
- [3] Harisson, I. T.; Harrison, S. The Synthesis of a Stable Complex of a Macrocycle and a Threaded Chain. *J. Am. Chem. Soc.* 1967, *89*, 5723.
- [4] J.-C. Chambron, A. Harriman, V. Heitz, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, *115*, 6109-6114.
- [5] F. Diederich, C. Dietrich-Buchecker, J.-F. Nierengarten, J.-P. Sauvage *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1995, 781-782.
- [6] S. S. Zhu, P. J. Carroll, T.M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* 1996, *118*, 8713-8714.
- [7] R.A. Bissell, E. Córdova, A.E. Kaifer, J.F. Stoddart, *Nature* 1994, *369*, 133-137.
- [8] R. Ballardini, V. Balzani, M. T. Gandolfi, L. Prodi, M. Venturi, D. Philp, H.G. Ricketts, J.F. Stoddart, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1993, *32*, 1301-1303.
- [9] P. Gaviña, J.-P. Sauvage, *New J. Chem.* 1997, *21*, 525-528
- [10] *Approaches in Supramolecular Chemistry*, G. Wipff, Ed.; Kluwer Academic Publishers: Boston, MA, 1994.

- [11] G.A. Kaminski, W.L. Jorgensen, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.2* 1999, 2365-2375.
- [12] R. Castro, P.D. Davidov, K.A. Kumar, A.P. Marchand, J.D. Evanseck, A.E. Kaifer, *J. Phys. Org. Chem.* 1997, 10, 369-382.
- [13] K.-C. Zhang, L. Liu, T.-W. Mu, Q.-X. Guo, *J. Inclusion Phenom.* 2001, 40, 189-191.
- [14] K.-C. Zhang, L. Liu, T.-W. Mu, Q.-X. Guo, *Chem. Phys. Lett.* 2001, 333, 195-198.
- [15] C. D'Acerno, G. Doddi, G. Ercolani, P. Mencarelli, *Chem. Eur.J.* 2000, 6, 3540-3546.
- [16] R. Castro, M. J. Berardi, E. Córdova, M. Ochoa de Olza, A.E. Kaifer, J.D. Evanseck, *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 10257-10268.
- [17] G. Chalasiniski, M. M. Szczeüsniak, *Chem Rev* 2000, 100, 4227-4252.
- [18] G. Ercolani and P. Mencarelli, *J. Org. Chem.* 2003, 68, 6470-6473
- [19] K. S. Kim, P. Tarakeshwar, and J. Y. Lee  
*Chem. Rev.* 2000, 100, 4145-4185
- [20] E. Ruiz D. R. Salahub and A Vela, *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 1141-1142
- [21] Jaguar 5.0, Schrodinger, LLC, Portland, Oregon, 2003
- [22] A. Reyes, M. A .Tlenkopatchev, L. Fomina, P. Guadarrama, S. Fomine,. *J Phys Chem A*, 2003 107, 7027-7031

[23] Gaussian 03, Revision B.04, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.

[24] S. F. Boys, Bernardi, F. *Mol. Phys.* 1970, 19, 553-566.

[25] P. L. Anelli, P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, M. Delgado, M.-T. Gandolfi, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, D. Philp, M. Pietraszkiewicz, L. Prodi, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, C. Vicent, and D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992 114, 193-218.

[26] Saebo, S.; Pulay, P. *J. Chem. Phys.* 1993, 98, 2170-2175.

[27] S. Fomine, M. Tlenkopatchev S. Martinez and L. Fomina *Journal of Physical Chemistry* 2002 106, 3941-3946

[28] I.G.Kaplan, S. Rozak, J.Leszczynsky, *J Chem Phys*, 2000, 113,6245-6252

[29] Geoffrey C. Maitland, Maurice Rigby, E. Brian Smith, William. Wakeham, *Intermolecular Forces*, International Series of Monographs on Chemistry 3, Oxford Science Publications, New York, 1987.

[30] James B. Foresman, Eelen Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1994.

44 O.S: Akkerman, J. Coops, *Rec. Trav. Chim. Pay-Bas* 1967, 86, 755-761.

[31] A. Credi, M. Montalti, V. Balzani, S.J. Langford, F.M. Raymo, J.F. Stoddard, *New J. Chem.* 1998, 22, 1061 - 1065

[32] M. Asakawa, P.R. Ashton, V. Balzani, A. Credi, G. Mattersteig, O.A. Matthews, M. Montalti, N. Spencer, J.F. Stoddart, M. Venturi, *Chem Eur. J.* 1997, 3, 1992-1996.

[33] E. Cordova, R. A. Bissell, N. Spencer, P.R. Ashton, J. F. Stoddart, A. E. Kaifer, *J. Org. Chem.* 1993, 58, 6550 - 6552.

[34] D. G. Hamilton, M. Montalti, L. Prodi, M. Fontani, P. Zanello, J. K. M. Sanders, *Chem. Eur. J.* 2000, 6, 608-617.