



**Universidad Nacional Autónoma de México**  
Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales  
Facultad de Ciencias

**Estudio teórico de las moléculas tipo Rotaxano usando  
métodos de química cuántica.**

**TESIS**

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE MAESTRO EN  
CIENCIAS E INGENIERÍA DE MATERIALES

**Presenta:**

Ing. Leonardo Andrés Valdez Dimás

Director de tesis:

Dr. Iván Santamaría Holek

Facultad de Ciencias

Queretaro, Qro.

Enero 2019



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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





## RESUMEN

Las moléculas de rotaxano son un grupo de especies químicas que funcionan como switches moleculares. Desde que Sauvage, Stoddart y Feringa ganarán, en el año 2016, el premio Nobel de química por el diseño y síntesis de máquinas moleculares su estudio se ha extendido exponencialmente debido a sus prometedoras aplicaciones. (Yun Hee Jang, 2004) Su uso en computación cuántica y dispositivos nanoelectrónicos los han convertido en un tema sumamente fructífero de investigación. Si bien su estudio experimental ya ha sido ampliamente reportado, el mecanismo de transferencia de un estado de la molécula a otra sigue sin ser abordado desde el punto de vista teórico, debido a la complicación y costo computacional que representa. En el caso específico de la investigación que se reporta en la presente Tesis, se llevará a cabo el estudio computacional de una molécula de [2] rotaxano usando el programa Gaussian. En la notación actual (el número entre corchetes) se refiere al número de estaciones que tiene la molécula. La estructura química de las estaciones será DNP (1,5 dioxinaftaleno) y TTF (Tetratiafulvaleno). El componente tipo anillo será ciclobis (paraquat p fenileno). Acorde a lo reportado, el anillo estará en la estación TTF hasta que, por excitación luminosa, por parte de los stoppers al final de la cadena del rotaxano se vuelva un estado inestable o menos estable que el del anillo en la estación DNP. Esto tiene un amplio espectro de aplicación pues el proceso es reversible, es decir, una vez que la interacción luminosa cesa, el sistema completo regresa al estado inicial. Este comportamiento sugiere que es posible crear y controlar máquinas a nivel molecular. Sin embargo, el mecanismo de transferencia del anillo de una estación a la otra aún no ha sido reportado. Los resultados del estudio de química computacional que se obtienen en la presente tesis se usarán para proveer con la información termodinámica básica (como, por ejemplo, las energías libres de Gibbs asociadas a los complejos estación-anillo en cada una de las estaciones en el vacío, lo cual sentará un precedente para realizar un cálculo IRC (intrinsic reaction coordinate-coordenada intrínseca de reacción), necesario para determinar el tipo de transferencia entre estaciones) a un modelo termodinámico-cinético que describe la dinámica de transferencia del anillo entre las dos estaciones. En principio esta aproximación teórica nos permitirá comprender mejor como es el funcionamiento de la máquina molecular y, de esta forma, poder proponer mejoras en el diseño y aplicación de estos sistemas; así como entender la influencia de factores externos a la especie química como el solvente, la temperatura, pH, etc.

**(Palabras clave:** DNP, TTF, Rotaxano, PES, TS)

## SUMMARY

Rotaxane molecules are a group of chemical species that works as molecular switches. Since Sauvage, Stoddart and Feringa won the 2016 Nobel Prize in chemistry for the design and synthesis of molecular machines, their study has been widely expanded due to their promising applications. (Yun Hee Jang, 2004) Their use in quantum computing and nanoelectronic devices has made them an extremely fruitful subject for research. Although their experimental study has already been widely reported, the mechanism of the electron transfer from one state of the molecule to another remains unknown from the theoretical point of view, mainly because of the computational cost that represents. For the specific case of the research reported in this work, the computational study of a [2] rotaxane molecule will be carried out using the Gaussian program. In the current notation (the number in brackets) refers to the number of stations the molecule has. The chemical structure of the stations will be DNP (1,5 dioxynaphthalene) and TTF (Tetratriafulvalene). The ring component will be cyclobis (paraquat p phenylene). According to what has been reported, the ring will be in the TTF station until, by light excitation the stoppers at the end of the rotaxane chain transfer electrons to the station molecule TTF so it becomes an unstable state or less stable than that of the ring in the DNP station. This work has a wide spectrum of applications since the process is reversible, that is, once the light interaction ceases, the complete system returns to the initial state. This behavior suggests that it is possible to create and control machines at the molecular level. However, the mechanism of transferring the ring from one station to the other has not yet been reported. The results of the computational chemistry study obtained in this thesis will be used to provide basic thermodynamic information (such as, for example, the Gibbs free energies associated with the station-ring complexes at each of the stations in a vacuum, which will set a precedent to carry out an IRC calculation, necessary to determine the type of transfer between stations) to a thermodynamic-kinetic model that describes the ring transfer dynamics between the two stations. In principle, theoretical approach will allow us to better understand how the molecular machine works and, in this way, to be able to propose improvements in the design and application of these systems; as well as understanding the influence of factors external to the chemical species such as solvent, temperature, pH, etc.

**(Keywords:** DNP, TTF, Rotaxane, PES, TS)

## **DEDICATORIA**

A Ximena y a Abigail, porque por ellas vale la pena hacer cualquier cosa buena.

A mi mamá.

## **AGRADECIMIENTOS**

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología.

Al Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada (CFATA) – UNAM por permitirme usar las instalaciones pertinentes en etapas cruciales de la investigación.

A la Unidad Multidisciplinaria de Docencia e Investigación (UMDI)-UNAM Juriquilla por permitirme llevar a cabo los cálculos necesarios para el proyecto en sus instalaciones.



## Contenido

CAPITULO 1. Introducción y antecedentes .....	11
1.1 Justificación.....	12
1.2 Antecedentes .....	15
1.2.1 Rotaxanos.....	15
1.2.1.1 Síntesis de los Rotaxanos.....	19
1.2.2 Cinética química y estados de transición.....	24
1.2.3 Ley de Arrhenius .....	26
1.2.3 Química cuántica y métodos computacionales.....	26
1.2.3.1 Métodos <i>ab initio</i> .....	29
1.2.3.3 Métodos semiempíricos .....	32
1.2.3.4 Mecánica molecular.....	33
1.3 Basis Set.....	33
1.3.1 Slater y Gaussian .....	34
1.4 Tipos de Basis Set.....	35
1.4.1 Minimal.....	35
1.4.2 Split Valence.....	36
1.4.3 Correlación Consistente.....	37
1.5 Elección de basis set .....	38
1.6.1 Optimización Geométrica.....	38
1.6.4 Orbitales moleculares y análisis de población.....	42
1.6.5 UV-Vis y transiciones electrónicas .....	43
1.6.6 Efectos de solvatación .....	44
1.7 Metodología .....	44
CAPITULO 2 .....	48
2.1 Hipótesis.....	49
2.2 Objetivo General. ....	49
2.3 Objetivos Específicos.....	50
CAPITULO 3 Metodología.....	52
3.1.1 Formatos de Gaussian.....	52

CAPITULO 4. Análisis de resultados .....	57
Sección 1. Componentes .....	57
CAPITULO 5. Discusión y conclusión.....	70
Bibliografía.....	78

<u>Ilustración 1 Catenano que muestra el enlace mecánico, entre el componente de azul y el de gris, los cuales están entrelazados, pero sin haber un enlace químico de por medio. ....</u>	19
<u>Ilustración 2 Representación esquemática de una molécula de rotaxano.....</u>	20
<u>Ilustración 3 Representación esquemática de las dos estaciones de rotaxano y su forma de operación. Las gráficas explican la energía potencial del sistema como función de la posición del anillo relativo al eje.....</u>	21
<u>Ilustración 4 Representación del cambio de estado de un [2] rotaxano por fuerzas químicas. ....</u>	23
<u>Ilustración 5 Rotaxano con cambio rotacional debido a la aplicación de un potencial eléctrico. ....</u>	24
<u>Ilustración 6 Cambio de estación debido al cambio de entropía.....</u>	25
<u>Ilustración 7 Cambio debido al flujo de luz con diferentes longitudes de onda.....</u>	26

<u>Ilustración 8 Esquema de los reactivos, productos y estado de transición</u> .....	27
<u>Ilustración 9 Modelo a seguir en la formulación de un proyecto de química computacional</u> .....	32
<u>Ilustración 10 Diferencia en los tipos de curvas en funciones Gaussians y funciones de Slater</u> .....	36
<u>Ilustración 11 Mapa de Energía potencial</u> .....	40
<u>Ilustración 12 Input del programa Gaussian 09</u> .....	54
<u>Ilustración 13 Diagrama de flujo para la optimización del [2] rotaxano</u> .....	55
<u>Ilustración 14 Molécula de rotaxano completa</u> .....	55
<u>Ilustración 15 Esquema del [2] rotaxano a simular. En la parte inferior se muestran los componentes por separado. Las estaciones TTF y DNP, así como las estaciones con el anillo. Las moléculas en verde se incluyeron para neutralizar la carga de 4+ del anillo.</u> ....	56
<u>Ilustración 16 Estación TTF sin componentes laterales</u> .....	59
<u>Ilustración 17 Estación TTF con componentes laterales para estabilización</u> .....	60
<u>Ilustración 18 Estación DNP sin componentes laterales</u> .....	61
<u>Ilustración 19 Estación DNP con componentes laterales para estabilización</u> .....	62
<u>Ilustración 20 DNP + TTF unidos por un átomo de oxígeno</u> .....	63
<u>Ilustración 21 Estación de TTF y DNP ligadas por anillos aromáticos</u> .....	64
<u>Ilustración 22 CBPQT y estación TTF con una carga de 2+</u> .....	65
<u>Ilustración 23 Estación DNP y CBPQT con una carga de 2+</u> .....	66
<u>Ilustración 24 Estación DNP y CBPQT con una carga de 4+</u> .....	67
<u>Ilustración 25 Estación TTF y CBPQT con una carga de 4+</u> .....	68
<u>Ilustración 26 Anillo CBPQT con una carga de 4+</u> .....	69
<u>Ilustración 27 Tabla con las diferencias energéticas entre las distintas estaciones y el componente del anillo CBPQT</u> .....	71
<u>Ilustración 28 Torsión del anillo en la estación DNP</u> .....	72
<u>Ilustración 29 Figura del anillo de CBPQT en la estación TTF</u> .....	73

## CAPITULO 1. Introducción y antecedentes

El uso de herramientas computacionales para llevar a cabo “experimentos” de manera teórica ha permitido un gran avance en física y química, ya que ha permitido hacer simulaciones que, con el transcurso del tiempo, se ha comprobado que entregan valores de parámetros fisicoquímicos que pueden ser muy cercanos a los valores experimentales. La gran ventaja de esta forma de proceder es que el costo financiero y las complicaciones asociadas con la experimentación pueden disminuirse al optimizar los rangos de búsqueda de los objetivos. (Min Feng L. G., 2007)

En este contexto, el software Gaussian ha demostrado ser una herramienta de mucha utilidad en el cálculo de diferentes tipos de experimentos teóricos moleculares, tales como optimizaciones geométricas, estados de transición, niveles energéticos HOMO-LUMO, cálculos termoquímicos, espectros del tipo UV-vis, IR y Raman entre muchos otros. (Yuhao Qian, 2017)

Estudios recientes han demostrado que, si bien en un principio había limitaciones tecnológicas en cuanto al nivel de exactitud que era posible obtener sobre una molécula de alta complejidad >100 átomos, actualmente las herramientas computacionales y el uso de supercomputadoras nos acercan cada vez más a eliminar estas barreras, ello con grados de exactitud no reportados sino hasta años recientes. (Yoshiyuki Kawashima\*, 2012)

En este trabajo se presentan y se usan estas herramientas computacionales para calcular la información fundamental de las propiedades termodinámicas, fisicoquímicas y mecánico-estadísticas de las moléculas de [2]rotaxano. Dicha información sirve como información básica para un modelo termodinámico/cinético que permite describir la transferencia del anillo entre las estaciones del [2]rotaxano.

La información teórica mencionada se obtiene usando el software Gaussian con diferentes niveles de teoría y con diferentes tipos de condiciones a fin de obtener los valores más cercanos a la realidad.

## 1.1 Justificación

La importancia de este análisis radica en comprender el mecanismo de transferencia del anillo que experimentan las moléculas del tipo rotaxano cuando son sometidas a condiciones de iluminación adecuadas. Dicha transferencia puede ser sensible a cambios de pH en el medio, o a la excitación debido a diferentes tipos de energía luminosa (diferentes frecuencias) o calorífica. Este tipo de estímulos permiten el cambio de estado o, visto desde un punto de vista químico, un cambio conformacional de la molécula que resulta reversible y nos permite tener dos isómeros con diferente estructura pero similares propiedades mecánicas.

Actualmente existen reportados diferentes mecanismos de síntesis de estas máquinas moleculares, sin embargo, el mecanismo exacto de transferencia del anillo entre una estación y otra sigue siendo desconocido. Debido a esto, se usará un modelo termodinámico, que se explicará más adelante, y que permite describir de manera satisfactoria y según distintos solventes la forma en la que el anillo se transfiere de una estación a otra.

Entender el mecanismo de transferencia es de vital importancia para futuras aplicaciones pues es necesario comprender como interfieren diferentes factores del entorno en el cambio de un estado a otro. Este conocimiento será indispensable para diseñar componentes electromecánicos eficientes a escalas nanométricas.

La formulación de un modelo teórico acertado para describir la dinámica del funcionamiento de estas máquinas moleculares puede ser un paso importante hacia la creación de dispositivos cada vez más pequeños para aplicaciones que van desde la computación cuántica hasta marcadores biológicos.

El desarrollo de este trabajo de tesis se ha hecho como parte de las actividades de un equipo multidisciplinario enfocado a la investigación en química y física computacional en el Campus Juriquilla de la UNAM, equipo en el que participan diversas estancias tales como la UMDI, CFATA, LAVIS y el Instituto de

Neurobiología. Esta cooperación entre entidades ha permitido la compra de licencia del software necesario y apunta hacia elaboración de proyectos de investigación que fomente la colaboración entre entidades.



## 1.2 Antecedentes

### 1.2.1 Rotaxanos

Las estructuras moleculares estables suelen formarse a través de los enlaces ampliamente conocidos de tipo covalente y electrostático. Sin embargo, es posible encontrar también enlaces mecánicos que están basados en la topología de la molécula. En este tipo de enlaces, a pesar de no existir una interacción electroquímica entre las especies, la estabilidad de la molécula se ve comprometida si se tratan de separar las componentes de la misma (· V. B., 2005)

Existen ciertas moléculas, como los catenanos, rotaxanos, nudos o anillos moleculares de Borromeo (ver figuras 1 y 2), cuya topología les permite establecer enlaces no químicos. Estos enlaces se han nombrado *enlaces mecánicos*, y se deben a la existencia de fuerzas topológicas que mantienen unidos a los diferentes elementos de la molécula. Más específicamente, un *enlace mecánico* se denomina a aquél que, sin tener interacción química, no puede ser deshecho sin romper enlaces covalentes en la molécula, y que depende exclusivamente de la geometría de las especies. El estudio de estos enlaces se conoce como topología supramolecular (supramolecular topology). (· N. N., 2005)



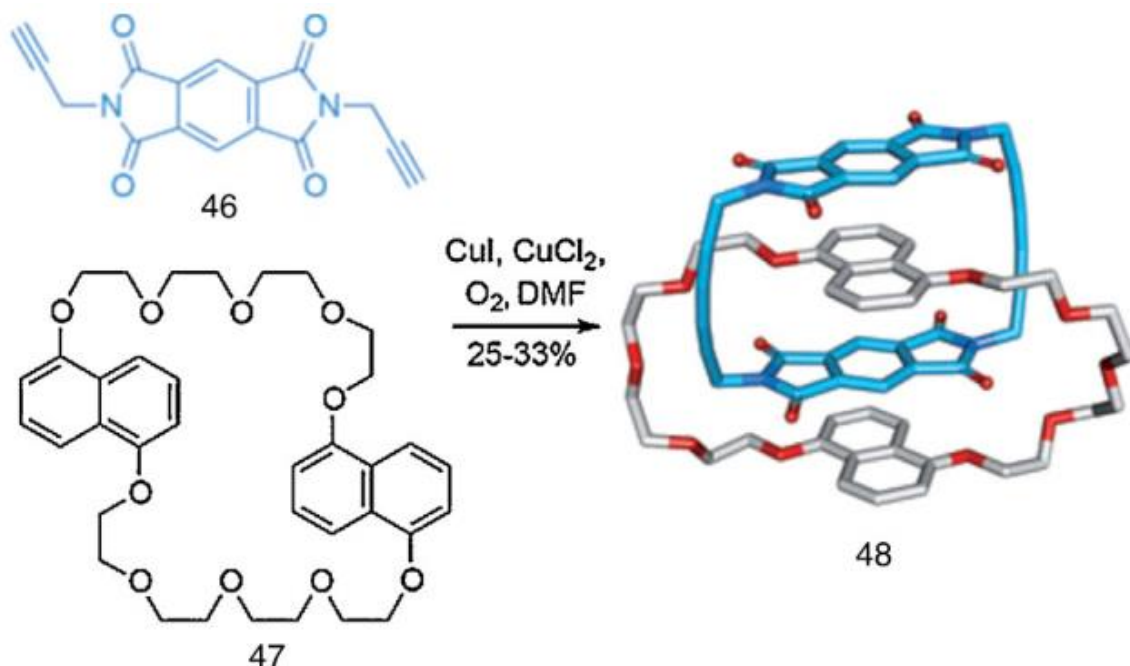


Figura 1. Catenano que muestra el enlace mecánico, entre el componente de azul y el de gris, los cuales están entrelazados, pero sin haber un enlace químico de por medio.

En el caso de las moléculas de rotaxano, se puede decir que, en su forma más simple, están constituidas por un eje y un anillo molecular sin interacción química entre sí, como se muestra en la Figura 2. En los rotaxanos, el anillo es una molécula comúnmente compuesta por componentes cíclicos que se enrosca sobre una molécula lineal (eje), la cual, comúnmente, está compuesta por cadenas de carbono. Si al final de esta cadena de carbono no existe otro grupo molecular con dimensiones lo suficientemente grandes como para detener físicamente la salida del anillo (grupo molecular llamado stopper) la especie se conoce como pseudo rotaxano. Si, por el contrario, hay algún stopper, la molécula es un rotaxano. Al momento de tener stoppers en ambos lados de la cadena, la forma general de la molécula de rotaxano asemeja la de una pesa con forma de mancuerna, término común en la literatura para estos elementos (dumbbell shaped molecule). (· V. B., 2005)

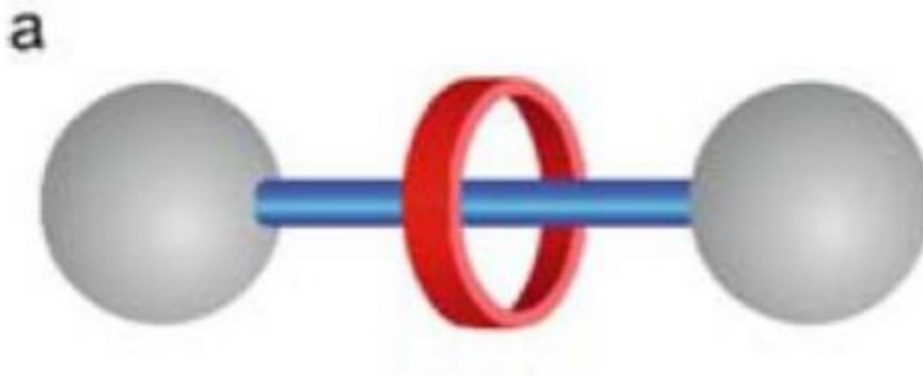


Figura 2 Representación esquemática de una molécula de rotaxano.

Es posible tener a lo largo del eje grupos moleculares, denominados sitios de reconocimiento o estaciones, que le permiten al anillo anclarse a ellas por interacciones electrostáticas. Es precisamente esta posibilidad de funcionalizar molecularmente diferentes porciones del eje del rotaxano lo que les permite funcionar como máquinas moleculares. Con estas porciones funcionalizadas, llamadas estaciones, el movimiento del anillo puede lograrse de manera controlada (por ejemplo, entre dos o más estaciones) con relativa facilidad y sin afectar la estabilidad de la molécula completa. Los tipos de rotaxanos más comunes son aquellos cuyo mecanismo disparador funciona gracias a la transferencia de carga, lo cual se logra a través de un elemento aceptor y uno donador de electrones dentro de la molécula. (Zheng, 2004)

Hay dos tipos de movimientos moleculares que pueden observarse en los rotaxanos. Los cuáles son la traslación (movimiento del anillo a lo largo del eje) y rotación (giro del anillo alrededor del eje). (· V. B., 2005)

Si existen dos sitios de reconocimiento con propiedades electrostáticas idénticas, a lo largo del eje del rotaxano, entonces puede existir un estado de equilibrio conformacional degenerado, en el cual el anillo puede moverse de una estación a la

siguiente y viceversa. Si las estaciones son químicamente diferentes, el rotaxano puede existir en ambas formas en equilibrio, y será preferencial una conformación respecto a la otra debido a que las interacciones electrostáticas son asimétricas. En esta segunda situación el cambio de posición es posible sí y sólo sí un agente externo (como la radiación) lo promueve.

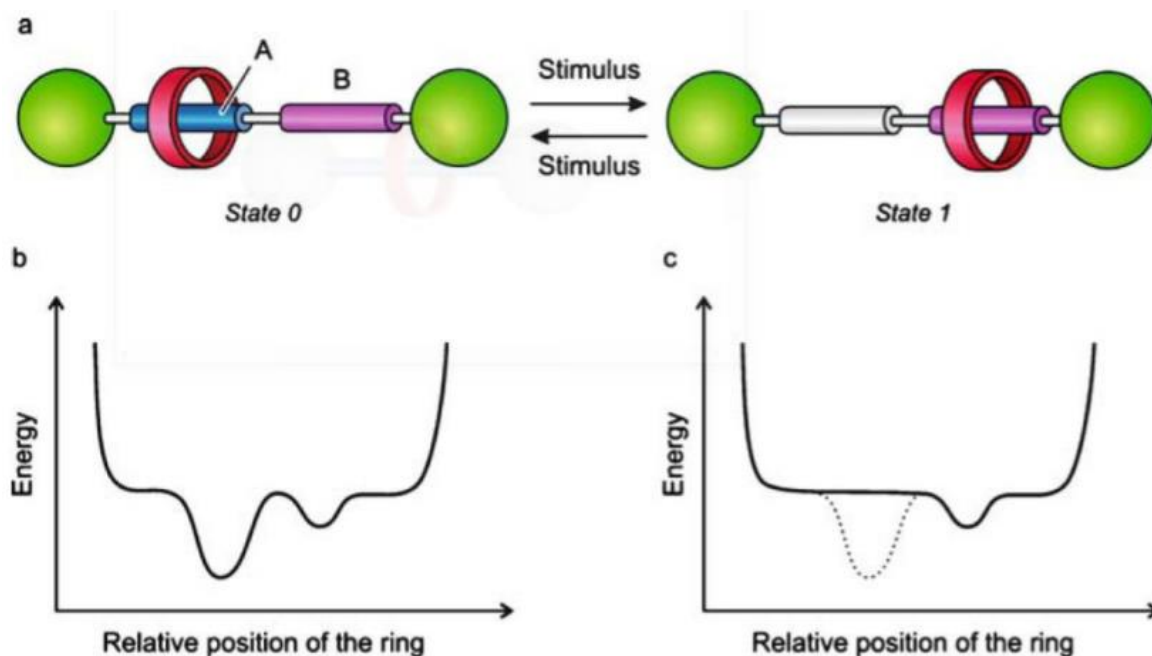


Figura 3. Representación esquemática de las dos estaciones de rotaxano y su forma de operación. Las gráficas explican la energía potencial del sistema como función de la posición del anillo relativo al eje.

En el esquema representado en la Figura 2, el anillo tiene preferencia por la estación A, estado 0, hasta que un estímulo exterior se aplica y “apaga” este sitio de reconocimiento. El rotaxano según el nuevo paisaje de energía potencial busca el equilibrio, lo cual origina un movimiento del anillo al segundo sitio de reconocimiento (estación B estado 1). Si los mínimos de la energía potencial cambian nuevamente, por un estímulo opuesto al original, por ejemplo, entonces se restaura el paisaje de energía potencial original y el anillo regresa a la estación A, estado 0. El proceso de transferencia puede inducirse a través de reacciones químicas reversibles

(protonación-deprotonación, reducción-oxidación, isomerización) causados por estímulos químicos, electroquímicos o fotoquímicos. (· V. B., 2005)

#### 1.2.1.1 Síntesis de los Rotaxanos

Hay diversas vías para la síntesis de los rotaxanos. El primer mecanismo reportado es de 1967 con apenas un rendimiento del 6%. A partir de esa fecha, las estrategias de síntesis cambiaron logrando mejores resultados. (· N. N., 2005)

Algunos de los métodos más utilizados en la síntesis de los rotaxanos son:

*Capping*: Esta estrategia de síntesis consiste en que, una vez que el eje entra en el anillo cíclico, lo cual da origen a la formación de un pseudo rotaxano, se agregan las especies químicas reactivas a los elementos al final del eje los cuales funcionarían como stoppers. Formando de esta manera el rotaxano.

*Clipping*: En este método se parte del eje con las moléculas stoppers ya formada, se agrega un anillo parcial (no cerrado), el cuál es posteriormente sometido a una reacción con el componente encargado de cerrar el macrociclo formando así el rotaxano. Es ampliamente utilizado en la creación de los [2] rotaxano.

*Slipping*: En este tipo de síntesis es de suma importancia la participación de catalizadores y de los precursores de la molécula. Primero se sintetizan el eje con los stoppers y el anillo como precursores. Una vez reunidos en disolución, al aumentar la temperatura los stoppers se extienden de tal forma que permiten la entrada del anillo al eje. Al enfriarse se obtiene la molécula de rotaxano. (· V. B., 2005)

### 1.2.1.2 Estímulos

Existen diferentes tipos de estímulos en las moléculas de rotaxano y estos dependen del tipo de enlaces presentes en la molécula.

Para las moléculas de rotaxano con enlaces basados en puentes de hidrógeno, los estímulos más eficientes son los ácido/base, cambios entrópicos y cambios en las propiedades de los solventes. Sin embargo, para aquellos con interacciones donador/aceptor son más eficientes los procesos electroquímicos y fotoquímicos que provocan cambios redox en la especie. (SNOW CD, 2002)

*Cambios químicos en el solvente:* Los cambios químicos son algunos de los más utilizados en máquinas moleculares. Un claro ejemplo en la literatura es el de un [2]rotaxano basado en interacciones  $\pi$ -electrón donador/aceptor. En el estado neutral, la posición del macrociclo se encuentra en la posición NpI (1,2,5,8-naphtaleno-tetracarboxilato di imida), debido a que es más estable que el de la unidad PmI (dianhidruro piromelítico di imida). Sin embargo, al adicionar iones de  $\text{Li}^+$  permite al macrociclo moverse de la estación NpI a la PmI. Una vez que se remueven los iones

de  $\text{Li}^+$  adicionando [12]Crown-4 que es un ionóforo de litio, el macrociclo vuelve al sitio de reconocimiento del NpI, ver la Figura 4.

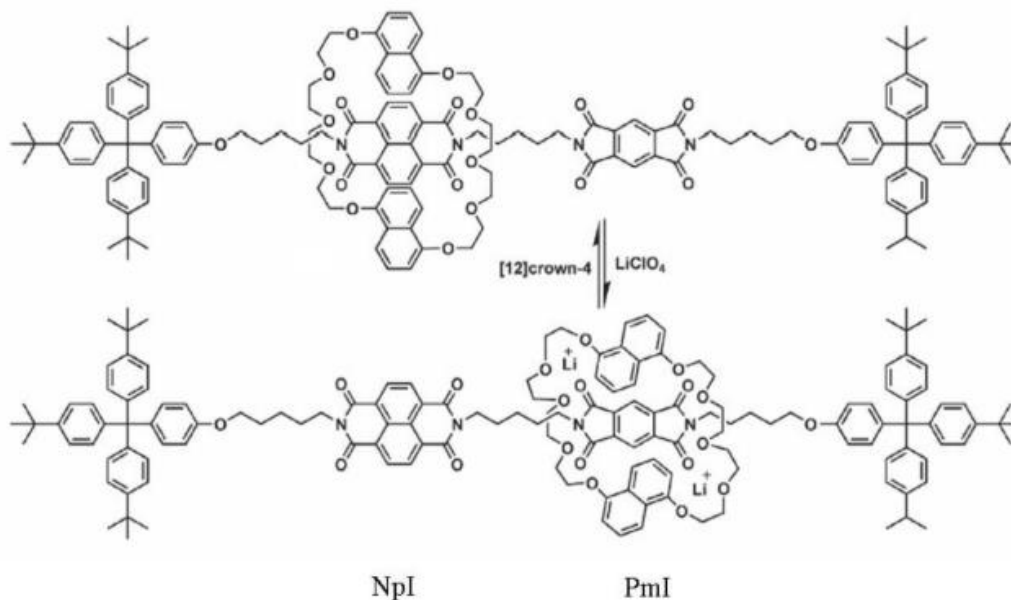


Figura 4. Representación del cambio de estado de un [2] rotaxano por fuerzas químicas.

Debido al uso de compuestos químicos para llevar a cabo la transferencia del macrociclo, en el proceso antedicho se generan residuos y se necesita reactivos nuevos si quiere repetirse la experiencia, en este caso los iones de Litio que promueven la transición inicial entre estados. La conclusión es que esta metodología es poco práctica para la mayoría de las posibles aplicaciones. (Albert C. Fahrenbach, 2013)

*Agentes electroquímicos:* En las máquinas moleculares que tienen como base interacciones del tipo  $\pi$ -electrón donador/aceptor puede generarse el cambio de estados mediante la oxidación del grupo donador de electrones o la reducción del grupo aceptor de electrones. Este tipo de reacciones redox puede llevarse a cabo mediante la aplicación de un potencial eléctrico para promover la transición inicial y, al aplicar el potencial inverso, volver a la configuración inicial.

Un ejemplo en literatura de este tipo de rotaxanos es el del 2,2 bi piridina con un anillo que tiene tanto un quelato bidentado como un tridentado. Debido a que el Cu(I) tiende a generar un complejo 4 coordinado, mientras que el Cu(II) genera un complejo 5 coordinado, la oxidación del Cu<sup>+</sup> o la reducción del Cu<sup>2+</sup> en el rotaxano debido a la aplicación de un potencial eléctrico permite el giro del anillo sobre sí mismo. Los cambios debido a la aplicación de potencial eléctrico tienen una ventaja sobre los químicos debido a la inexistencia de residuos y al tiempo de respuesta para el cambio de estado, ver la Figura 5. (G, 1997)

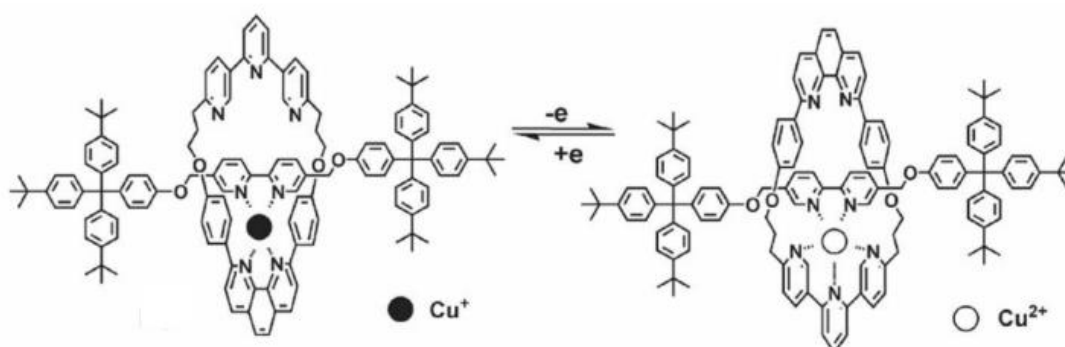


Figura 5 Rotaxano con cambio rotacional debido a la aplicación de un potencial eléctrico.

*Agentes térmicos:* Otro tipo de factores que promueven la traslación del anillo en moléculas de rotaxano son aquellas debido a la energía térmica. Por ejemplo, al cambiar de una estación a la otra se lleva a cabo un cambio en la entalpía, definida a través de la relación termodinámica:  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ . En la expresión anterior, la importancia del componente entrópico puede controlarse a través de la temperatura del medio y, por lo tanto, se puede controlar el proceso de traslación de una estación a la otra.

En el ejemplo de la Figura 6 puede verse un caso en el que la traslación del macrociclo se debe al cambio de temperatura de 308 K a 258 K en estaciones de succinamida y de fumaramida. Este tipo de cambios son reversibles y no hay reacciones químicas de por medio. La desventaja en el uso de energía térmica como

fuerza para el cambio de estado es el tiempo que toma el cambio entre una temperatura y otra. (G, 1997)

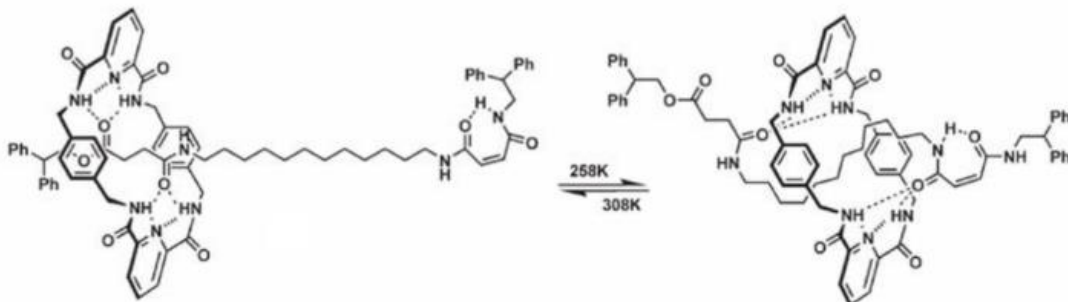


Figura 6. Cambio de estación debido al cambio de entropía.

*Agentes fotónicos:* La energía luminosa también puede ser usada para promover la traslación del anillo de una estación a la otra. Este agente externo tiene múltiples ventajas sobre los anteriores; no genera residuos y es mucho más rápida que la acción térmica. Adicionalmente la excitación con fotones puede generarse de manera más rápida y simple, además de que el uso de switches por acción de un flujo de fotones tiene un amplio espectro de aplicaciones en computación. Un ejemplo de un rotaxano con cambios de estado debido al flujo de luz es, como se muestra la Figura 7, el de la isomerización de trans a cis en la molécula de alfa-ciclodextrina ante un cambio de frecuencia del haz de luz incidente de 340 nm a 265. (G, 1997)

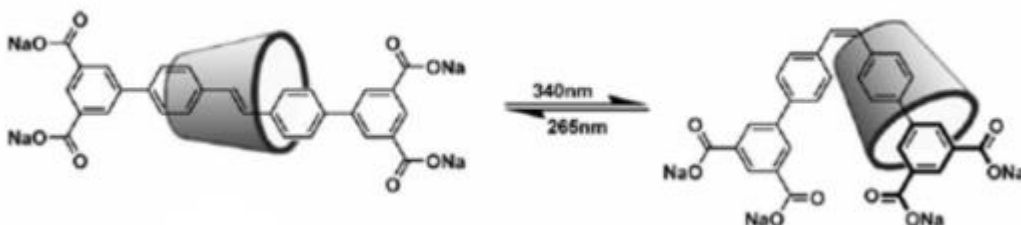


Figura 7. Cambio de configuración debido al flujo de luz con diferentes longitudes de onda.



### 1.2.2 Cinética química y estados de transición

La transferencia del anillo de una estación a otra un proceso fisicoquímico que puede modelarse como una reacción (o un mecanismo de reacciones) química. Puesto que el estado de equilibrio inicial del rotaxano implica la posición del anillo en una estación dada, la idea básica es que el proceso de transferencia implica el salto de una barrera de energía libre (que implica cambios entálpicos y entrópicos como se mencionó antes). Como los rotaxanos se encuentran en disolución, esto sugiere que el proceso de salto de barrera se da a través de un movimiento Browniano. Por esta razón, es necesario resumir los conceptos básicos asociados con la ley de Arrhenius y los estados de transición. Esto es lo que se presentará en los apartados que siguen. (Vyazovkin\*, 2018)

#### *Modelo cinético de gases*

El paso del anillo de una estación a otra puede pensarse en términos de un paisaje de energía libre como función de la coordenada de reacción, como el que se muestra en la Figura 8. En este diagrama se indican dos estados separados por una barrera de energía. Los estados corresponden a los reactantes separados y a los productos separados.

En el paisaje de energía de la Figura 8 debe distinguirse, además, el estado de transición, en el cual se forma una estructura conocida como *estructura de transición* que corresponde a la geometría de la molécula que se encuentra entre los productos y los reactivos. La energía de esta molécula en específico está directamente relacionada con la barrera de energía de la reacción y por ende con la velocidad de reacción. La

geometría de la estructura de transición es un punto esencial para describir el mecanismo de reacción.

Para poder determinar el mecanismo de reacción hay algunas estructuras y energías de vital importancia como:

- La energía de las estructuras separadas por distancias largas.
- El complejo de Van der Waals formado entre los reactantes
- La estructura de transición
- El complejo de Van der Waals de los productos
- Los productos separados por grandes distancias

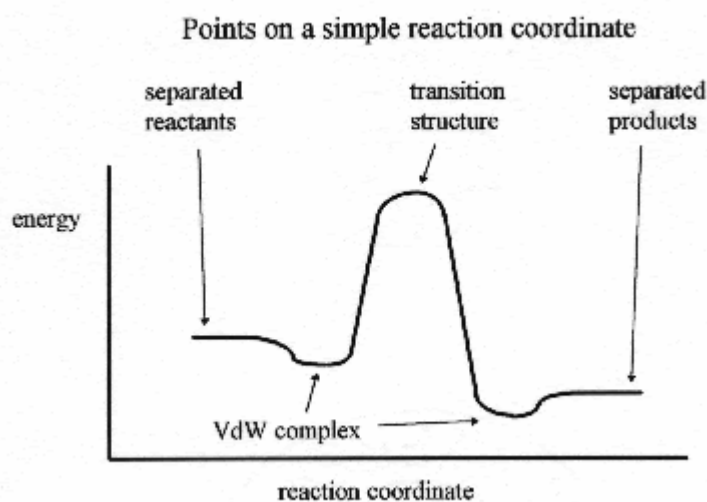


Figura 8 Esquema de los reactivos, productos y estado de transición

En particular, debe mencionarse que la estructura de transición es difícil de definir dado a que en un mapa de energía potencial pueden encontrarse más de un punto mínimo con las mismas características matemáticas (curvatura y amplitud). (Vyazovkin\*, 2018)

Debido a que en un mapa de energía potencial es difícil predecir cuál es el estado de transición, para ello es útil el software Gaussian, que realiza la optimización estadística de las posibilidades.

### 1.2.3 Ley de Arrhenius

Aunque no se puede determinar teóricamente de forma exacta el estado de transición, es posible tener una expresión teórica de la tasa de transición en términos de la ley de Arrhenius, que representa una expresión empírica.

Consideremos la velocidad  $r$  de una reacción. Esta velocidad depende de las concentraciones de los reactivos. Por ejemplo, una reacción bimolecular entre los reactivos B y C podría describirse como

$$r=k[B][C],$$

donde la forma empírica más simple para determinar la constante de velocidad  $k$  es a través de la ecuación de Arrhenius

$$k = Ae^{E_a/RT},$$

donde  $E_a$  es la energía de activación y  $A$  se conoce como el factor pre-exponencial. Estas cantidades pueden determinarse de manera experimental, por cálculos *ab initio*, cálculos de trayectorias o algún método teórico como el de colisión entre esferas rígidas. La ecuación de Arrhenius nos permite conocer la dependencia de la constante de velocidad con la temperatura.

### 1.2.3 Química cuántica y métodos computacionales

Como se mencionó en el inciso anterior. La química computacional puede ser usada (entre muchas otras aplicaciones) para determinar el estado de transición, tanto en términos de las propiedades estructurales como en términos de las propiedades

dinámicas asociadas, es decir, la constante de velocidad de la transformación química que, en el caso de las moléculas de rotaxano, se corresponde a la isomerización de la molécula asociada al desplazamiento de anillo. Para lograr esto la optimización geométrica y el cálculo de frecuencias de las especies asociadas es elemental. En este apartado se presentará una descripción detallada de los conceptos y las técnicas centrales de este interesante campo de investigación ya que es la principal herramienta para llevar a cabo el estudio resumido en esta tesis. (Attila Szabo, 1996)

La química computacional se define de manera general como el uso de elementos computacionales para resolver problemas químicos. De esta forma, mediante el uso de esta técnica podemos predecir propiedades moleculares que pueden ser comparadas con datos experimentales. Este hecho permite, en general, el uso de ciertos softwares que pueden usarse para proponer modelos y obtener propiedades moleculares que, con solo el uso de datos experimentales, sería poco probable obtener. (Attila Szabo, 1996)

Es importante aclarar que todos los trabajos realizados en esta investigación, si bien entran en la rama de la química computacional, podrían clasificarse más específicamente como un área de la química cuántica, la cual se basa en la teoría cuántica, específicamente, en la ecuación de Schrödinger.

Dos niveles de teoría de suma importancia para la química cuántica son, en primer lugar, aquellos en los que, según la aproximación de Born-Oppenheimer, se considera al núcleo de la molécula como estático mientras que los electrones a su alrededor como partículas en movimiento. Esta aproximación, conocida como aproximación de Born-Oppenheimer, se justifica por la amplia diferencia en la masa y el momento lineal de ambas partículas. Los métodos usados en esta aproximación se conocen como métodos de estructura electrónica y se basan principalmente en resolver de manera aproximada la ecuación de Schrödinger. (Carlos Fiolhais, 2003)

El siguiente nivel de teoría se fundamenta en aproximaciones de los modelos moleculares a lo largo del tiempo, es decir, no estacionarios. Estos métodos dinámicos estudian con detalle el movimiento de electrones y núcleo, usando las leyes de la

mecánica cuántica y de la mecánica Newtoniana, o bien una combinación de ambas teorías. (Cramer, 2004)

El uso de estos métodos nos permite predecir algunas de las propiedades más importantes de las moléculas; entre las aplicaciones más usadas en química computacional son:

- La estructura geométrica más estable para la molécula dada.
- Las energías relativas
- Las propiedades más importantes (Momento dipolar, polarizabilidad, energías HOMO-LUMO, etc.)
- La velocidad de reacción entre una molécula a otra.
- Interacción entre diferentes moléculas.

Tomando en cuenta los diferentes niveles de teoría podemos definir cuatro tipos de métodos principales usados en química computacional, estos son:

- Métodos ab initio
- Métodos DFT
- Métodos Semi-empíricos
- Métodos empíricos o de dinámica molecular

Actualmente, hay programas especializados en el uso específico de uno solo de los métodos arriba mencionados, tales como SIESTA o VASP que se especializan en el uso de técnicas DFT. Sin embargo, hay otras alternativas, como el usado para esta investigación en la que se puede trabajar con diferentes niveles de teoría (Gaussian Package) el cual cuenta con métodos DFT y semiempíricos, por ejemplo. (Cramer, 2004)

### 1.2.3.1 Métodos *ab initio*

En este apartado se presenta una explicación breve sobre las características de los métodos *ab initio*, y cuáles son sus principales ventajas y limitantes con respecto a otros niveles de teoría.

Los métodos *ab initio* consideran tanto a los electrones como a los núcleos de las moléculas, esto con el fin de resolver de manera aproximada la ecuación de Schrödinger. Como se mencionó al inicio de esta sección, la primera aproximación histórica utilizada para este objetivo es la de Born-Oppenheimer. La idea básica es resolver la ecuación de Schrödinger estacionaria

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1)$$

donde el operador  $\hat{H}$  es el operador hamiltoniano. En el caso de una molécula arbitraria, hay que tomar en cuenta que el operador hamiltoniano se compone de la siguiente forma

$$\hat{H} = \hat{T}(n) + \hat{T}(e) + \hat{V}(nn) + \hat{V}(ne) + \hat{V}(ee) \quad (2)$$

Donde los términos a la derecha corresponden a las energías: cinética del núcleo y del electrón; las energías potenciales de la interacción núcleo - núcleo, núcleo - electrón y electrón-electrón, respectivamente.

Como es bien sabido, la resolución analítica de la ecuación de Schrödinger de manera analítica exacta para átomos no hidrogenoides es imposible en la práctica. Debido a esto, una manera de encontrar una solución para este tipo de sistemas es usando la aproximación de Born-Oppenheimer, la cual nos dice que, tomando en cuenta las masas y velocidades del núcleo en el átomo con respecto al electrón podemos suponer a los primeros son estáticos en comparación al movimiento de los segundos. Si bien la aproximación de Born-Oppenheimer no tiene una gran aplicación en los modelos actuales, sí representa, desde una perspectiva histórica, el primer paso para resolver la ecuación de Schrödinger para sistemas multi-atómicos. (Dirac, 1929)

El nivel de más básico de los métodos *ab initio* es el de Hartree-Fock, en el cual se introduce la aproximación de Born-Oppenheimer. Este método consiste en un algoritmo iterativo para calcular la solución de la ecuación de Schrödinger.

La base del método consiste en suponer que la función de onda correspondiente a los múltiples elementos del sistema es un determinante de Slater de orbitales de una partícula. Dada una función inicial, se elige un electrón y el resto se considera como una distribución estática de carga eléctrica que se encuentra alrededor del primero. Al ser un proceso iterativo, éste se lleva a cabo hasta alcanzar la convergencia, razón por la cual también fue conocido sobre todo en sus inicios como SCF (Self Consistent Method). Mediante el método de Hartree-Fock, las propiedades calculadas suelen tener una variación aproximada de 1.31% en comparación los valores experimentales. La Figura 9 representa el diagrama de flujo de la solución de la ecuación de Schrödinger por el método Hartree-Fock. Obsérvese que, al inicio, además de las coordenadas de los núcleos atómicos debe proveerse una configuración inicial de los orbitales moleculares. (Cramer, 2004)

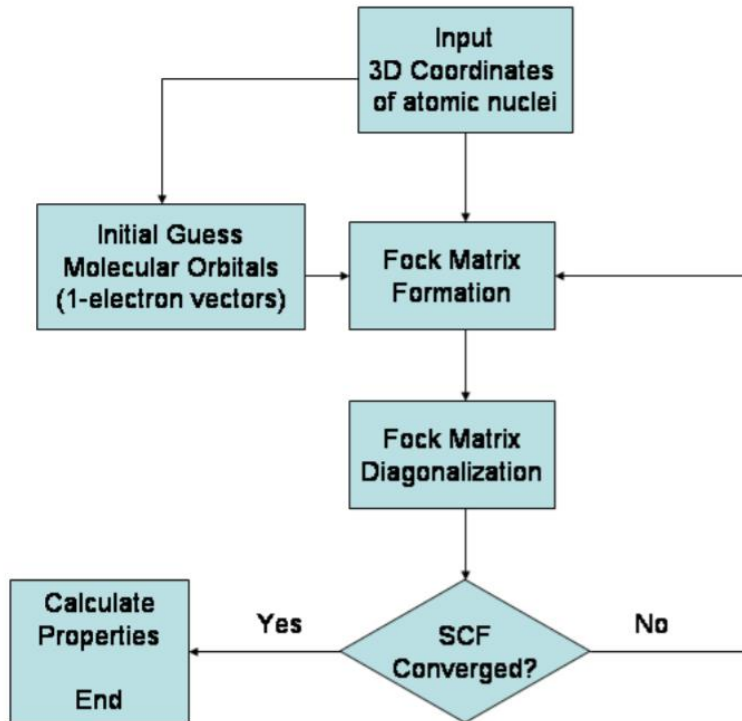


Figura 9. Modelo por seguir en la formulación de un proyecto de química computacional

El método de Hartree-Fock y, en general, todos los métodos *ab initio* tienen la ventaja de:

- Ser relativamente rápidos para sistemas pequeños.
- Tomar en cuenta la mecánica cuántica a través de la ecuación de Schrödinger
- Sirven como una primera aproximación antes de realizar cálculos más finos.

Sin embargo, uno de los principales problemas en el uso de los métodos HF o métodos *ab initio*, es que no toman en cuenta la correlación electrónica, es decir, la función de onda de cada electrón se calcula de forma independiente a la de los demás electrones del sistema. En moléculas en las que existe una gran afinidad entre los



electrones de un mismo nivel energético, este método arroja resultados pobres. (Attila Szabo, 1996)

#### 1.2.4 Métodos DFT

Los métodos DFT (Density Functional Theory) constituyen un procedimiento variacional que permite, al igual que los métodos Hartree-Fock, dar una solución aproximada de la ecuación de Schrödinger. Si bien en algunos textos se sigue considerando al método DFT como parte de los métodos *de ab initio*, muchos autores lo clasifican de manera separada. Una de las principales diferencias con los métodos HF, es que en los DFT sí se toma en cuenta la correlación electrónica para, de esta manera, obtener la energía y la distribución electrónica del estado fundamental. La manera en la que esto se logra es trabajando con el funcional de la densidad electrónica en lugar de con la función de onda. (Carlos Fiolhais, 2003)

En la teoría de la mecánica cuántica estándar, las magnitudes observables se calculan a partir de la función de onda de muchos cuerpos. Sin embargo, Hohenberg y Kohn demostraron, en 1964, que para el estado fundamental existe una relación entre la densidad electrónica y el potencial externo, de manera que, en el estado fundamental, el conocer la densidad electrónica es equivalente a conocer toda la información del sistema electrónico. (Cramer, 2004)

Una de las ventajas de usar el método DFT es que sirve como punto de partida para métodos más exactos, debido a su bajo costo computacional. Sin embargo, el uso del DFT está limitado a algunos miles de átomos en su máxima capacidad. (Cramer, 2004)

#### 1.2.3.3 Métodos semiempíricos

Así como en la mecánica molecular la base para describir el sistema es el uso de potenciales o pseudo-potenciales, en los métodos semiempíricos se utiliza el Hamiltoniano del sistema.

La característica principal de los métodos semiempíricos es que, al utilizar datos experimentales como punto de partida, pueden realizar cálculos de moléculas mucho más grandes. Como mencionamos antes, para estas moléculas con un gran número de componentes, los métodos por HF serían muy costosos computacionalmente. (Attila Szabo, 1996)

Si bien los métodos semiempíricos usan, en gran medida, los datos obtenidos de métodos *ab initio* junto con datos experimentales para calcular el Hamiltoniano del sistema de forma que permiten trabajar con moléculas de gran tamaño, esto lo hacen cuando no es necesario una exactitud a nivel cuántico. (Carlos Fiolhais, 2003)

#### 1.2.3.4 Mecánica molecular

Los métodos por mecánica molecular son los únicos que desprecian por completo el tratamiento cuántico de las moléculas, razón por la cual se utilizan para sistemas muy grandes donde puede suponerse que las principales fuerzas que interactúan pueden describirse por medio de las leyes de Newton. Se utiliza principalmente para proteínas y moléculas biológicas en contacto con solventes o medios circundantes. (Cramer, 2004)

#### 1.3 Basis Set

Un Basis Set es un set de funciones de onda que describen la forma de los orbitales atómicos. El uso de Gaussian y, en general de todos los paquetes de química computacional, se basan en el uso de una combinación lineal de orbitales atómicos para obtener orbitales moleculares (MOs: por sus siglas en inglés). No todos los niveles de teoría exigen un uso específico de Basis Set, sin embargo, todas las técnicas

*ab initio* o de DFT requieren una especificación del Basis Set como input para iniciar el cálculo. (MJEА Frisch, 2009)

El Basis Set, entre otras cosas describe el nivel de exactitud que se espera obtener. En la práctica, al resolver un problema específico debe hacerse un balance entre precisión y tiempo de cómputo. (MJEА Frisch, 2009)

### 1.3.1 Slater y Gaussian

Existen diferentes formas de describir los orbitales atómicos, dos de ellas se conocen como STOs (Slater Type Orbitals) y (GTOs) Gaussian Type Orbitals. Los STOs describen de manera más exacta la forma de los orbitales atómicos en comparación con los GTOs. Sin embargo, la ventaja que permite el uso de los orbitales tipo Gaussianos es que, computacionalmente, son mucho más simples. Por ejemplo, es menos costoso en tiempo calcular varios GTOs y combinarlos para describir un orbital que calcular un solo STO. Es por esta razón por la que Gaussian utiliza GTOs para describir los orbitales atómicos. La diferencia entre los STOs y los GTOs se muestra en la Figura 10. (MJEА Frisch, 2009)

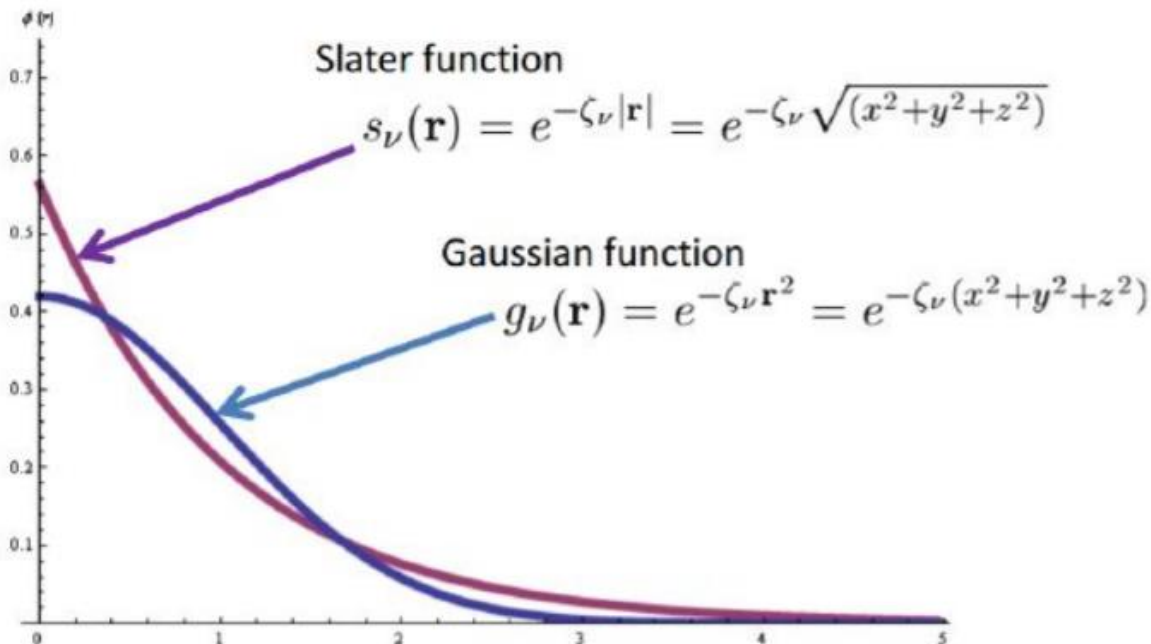


Figura 10. Diferencia en los tipos de curvas en funciones Gaussians y funciones de Slater

## 1.4 Tipos de Basis Set

### 1.4.1 Minimal

Existen Basis Set que sólo utilizan una función para describir cada orbital atómico. En ese caso, la notación es STO-nG (n=2,...,6) lo cual significa que n-GTOs se utilizan para describir un STO.

Como ya se mencionó, por medios computacionales es más ágil usar una combinación de varios orbitales Gaussianos, sin embargo, el número de GTOs que se utilicen para describir un STO determina el nivel de exactitud y, por lo tanto, el tiempo de cálculo. En el caso mínimo, un solo STO se utiliza para describir cada orbital atómico (denominado single Zeta). Comúnmente el uso de un n menor a 3 arroja resultados poco precisos, por lo que el STO-3G se denomina comúnmente como (minimal Basis Set) Basis Set mínimo. Este tipo de Basis Set se utiliza para obtener

resultados cualitativos de moléculas grandes o resultados cuantitativos de moléculas muy pequeñas, es decir, aquellas con pocos orbitales atómicos. (MJEAFrisch, 2009)

#### 1.4.2 Split Valence

Los Basis Set también permiten especificar el número de GTOs que se utilizan para el núcleo y para los electrones de valencia por separado. Estos se denominan doble Zeta (dos funciones por orbital atómico) o triple Zeta (tres funciones por orbital atómico). La notación es K-LMG donde:

- K= Número de GTOs para el núcleo interno del tipo sp
- L= Número de GTOs para los electrones de valencia internos del tipo s y p.
- M= Número de GTOs para los electrones de valencia externos del tipo s y p.
- G= Indica que se utilizan Orbitales del tipo Gaussiano

Por ejemplo, para el Basis Set 3-21G: son 3 GTOs para el núcleo interno, 2 para los electrones de valencia interno y un GTO para los electrones de valencia externo. En el caso del 6-311G se utilizan 6 GTOs para el orbital del núcleo, 3 para los electrones de valencia internos y dos para los electrones de valencia externos. (MJEAFrisch, 2009)

Estos Basis Set pueden modificarse para obtener una mejor aproximación del sistema con el cual estamos trabajando. Esto puede hacerse, por ejemplo, al permitir una distorsión de la forma original de los orbitales atómicos. Lo cual se logra al permitir la polarización de estos bajo una influencia externa. La polarización puede obtenerse al agregar un \* o (d). (MJEAFrisch, 2009)

- (d) o \*: Se agregan funciones tipo d a átomos diferentes al átomo de hidrógeno y funciones tipo f a metales de transición.

- (d, p) o \*\*: Se agregan funciones tipo p a los hidrógenos y funciones tipo d a todos los demás átomos, exceptuando a los metales de transición que se añaden funciones tipo f.

Un ejemplo clásico en la literatura es el Basis Set 6-31G(d). Donde son por ejemplo 6 GTOs para el núcleo interno, 2 para los electrones de valencia interno y uno para los electrones de valencia externo, y son orbitales tipo Gaussianos, donde se agregan funciones tipo d a átomos diferentes al átomo de hidrogeno. (MJEA Frisch, 2009)

Otra forma de modificar el Basis Set es permitiendo a los electrones moverse lejos del núcleo creando, de esta forma, orbitales difusos. Esta estrategia puede ser de mucha utilidad al trabajar con aniones, estados excitados y moléculas con pares libres. Para permitir las funciones difusas debe añadirse un + o ++ en el Basis Set, después del G.

- +: Se añaden funciones difusas a cualquier átomo excepto hidrógenos.
- ++: Se añaden funciones difusas a todos los átomos.

#### 1.4.3 Correlación Consistente

Todas las Basis Sets descritas anteriormente han sido optimizadas para un nivel de teoría correspondiente a HF. Sin embargo, existen otros tipos de Basis Sets. Un ejemplo son los Basis Sets creados por Thom Dunning; los cuales son optimizados usando (CCSD) y la notación cc-pVXZ es la siguiente:

- cc= Indica que es un Basis Set de correlación consistente
- pV= Indica que es un Basis Set de valencia polarizada

- XZ= Indica el número Z (X= D para doble, T para triple, Q para cuádruple, etc.)
- Al añadir el prefijo aug- se añaden funciones difusas.

Por ejemplo, cc-pVDZ o aug-cc-pVTZ

## 1.5 Elección de basis set

Si bien no hay una ruta específica para utilizar una Basis Set correcta, pues esto depende principalmente del tipo de trabajo realizado y la intuición del usuario, algunas recomendaciones a tomar en cuenta son:

- Un Basis Set más grande no siempre es mejor (en algunas ocasiones es suficiente un HF para obtener resultados óptimos)
- STO-3G se recomienda ser usado solo en sistemas muy grandes.
- Los aniones siempre deben tener funciones difusas (+,++)
- La convergencia en métodos ab-initio es muy lenta.

## 1.6 Tipos de cálculos

Todos los ejemplos de cálculo resumidos en este trabajo se refieren al uso del software Gaussian 09, sin embargo, no hay que perder de vista que existen múltiples softwares de aplicación en química computacional; tales como Gamess, Dalton, Orca, VASP, entre otros. (Cramer, 2004)

### 1.6.1 Optimización Geométrica

El comando para llevar a cabo una optimización geométrica en Gaussian es Opt.

Una optimización geométrica se utiliza para encontrar la configuración de mínima energía de un sistema. El procedimiento se basa en calcular la función de onda

y la energía de una geometría inicial y después buscar una geometría de menor energía. Es importante mencionar que éste es un proceso iterativo y se lleva a cabo hasta que el estado de menor energía es encontrado. (MJEA Frisch, 2009)

Durante el procedimiento se calcula la fuerza sobre cada átomo evaluando el gradiente (primera derivada) de la energía respecto a las posiciones atómicas. Después, el programa utiliza algoritmos para escoger nuevas geometrías iniciales e iniciar el proceso iterativo hasta obtener una convergencia de la geometría de la molécula. Es importante destacar que esto no necesariamente nos lleva a un mínimo global ya que el programa puede encontrar un mínimo local, pero no el más bajo de la superficie de energía potencial. El proceso de optimización se detiene cuando en esta superficie de energía potencial (PES) se encuentra un punto estacionario en el que la suma de fuerzas sobre los átomos es cero. En el caso de la PES este punto podría incluso ser un punto silla (estado de transición de la molécula) y no necesariamente un mínimo global. Lo anterior puede visualizarse mejor con ayuda del esquema de la PES que se presenta en la Figura 11. (Attila Szabo, 1996)

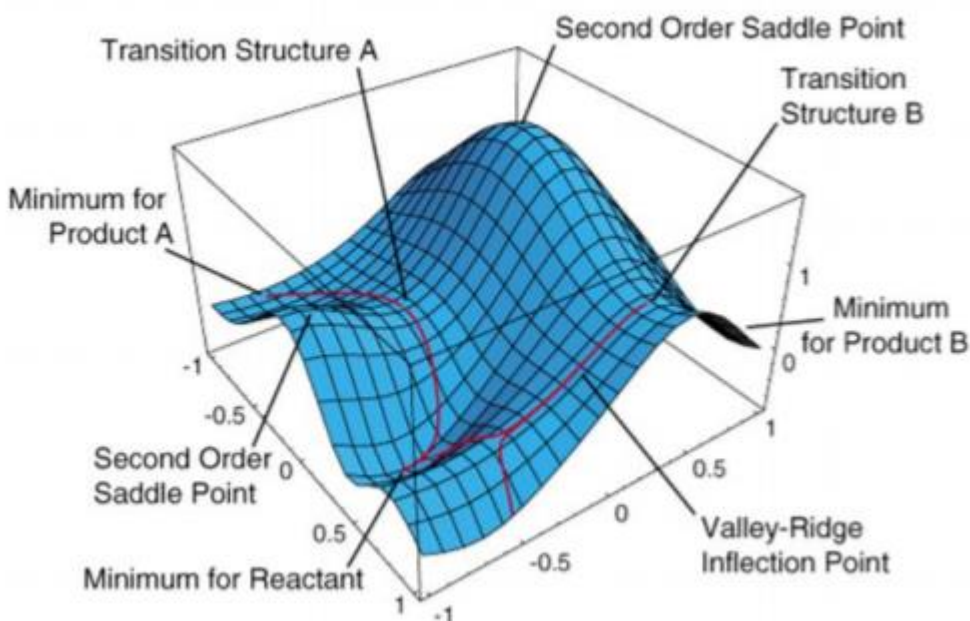


Figura 11. Mapa de Energía potencial



La situación antes descrita puede ocurrir cuando se restringe la simetría de la molécula, lo cual no permite al programa calcular todos los grados de libertad de la misma. Es por eso por lo que siempre es adecuado empezar un proceso de optimización geométrica con un Basis Set pequeño y un nivel de teoría bajo para obtener una primera aproximación de la geometría de nuestro sistema.

También se puede hacer uso de las segundas derivadas de la energía con respecto a las coordenadas atómicas, (obtenidas, por ejemplo, al realizar un cálculo de frecuencias) para de esta manera mejorar el proceso de optimización. (Attila Szabo, 1996)

La información que se obtiene de este tipo de cálculos es:

- Coordenadas atómicas de la molécula optimizada.
- Parámetros optimizados: distancias atómicas y ángulos.
- Eigenvalores HOMO/LUMO (Hartrees).
- Cargas atómicas de Mulliken.
- Momentos dipolares.

### 1.6.2 Single Point Energy

En este procedimiento Gaussian calcula la energía, función de onda y otras propiedades de interés de una sola geometría. Se utiliza comúnmente al inicio del estudio de una nueva molécula para tener una idea general de la función de onda. También es común realizarla después de una optimización geométrica, pero con un Basis Set y un nivel de teoría más alto, ya que solo se hace para una geometría específica. (MJEA Frisch, 2009)

La información que se obtiene de este tipo de cálculos es:

- Energía de un solo punto (Hartrees)
- Simetrías orbitales
- Cargas atómicas de Mulliken
- Momentos dipolares

### 1.6.3 Frecuencias y termoquímica

Este trabajo se realiza para obtener las vibraciones de la molécula. Cada análisis vibracional incluye, también, sección de termoquímica. En Gaussian existe una opción para calcular tanto la optimización geométrica como las frecuencias, esto debido a que el cálculo de frecuencias utiliza la segunda derivada de la energía con respecto a las posiciones nucleares. Si se realizan por separado, hay que tomar en cuenta que debe usarse el mismo nivel de teoría para la optimización geométrica y para las frecuencias. (MJEAFrisch, 2009)

La información que se obtiene de un análisis de frecuencias permite determinar la estabilidad de la molécula. Por ejemplo, las frecuencias imaginarias (negativas), indican la existencia de puntos silla en la superficie de energía potencial. Una molécula en una configuración geométrica estable no debe tener frecuencias negativas. En cambio, en el caso de un estado de transición pueden encontrarse más de una frecuencia imaginaria, lo que es señal de que hay problemas de estabilidad y, por lo tanto, con la geometría de la molécula. (MJEAFrisch, 2009)

La información física que se obtiene de este tipo de cálculos está listada a continuación:

- Coordenadas atómicas de una molécula optimizada
- Parámetros optimizados: Distancias atómicas y ángulos
- Eigenvalores HOMO/LUMO
- Cargas atómicas de Mulliken
- Momentos dipolares
- Intensidades IR

- Intensidades Raman

En el caso del análisis termoquímico obtenemos

- Temperatura
- Presión
- Masas moleculares
- Energía térmica
- Capacidad calorífica a volumen constante
- Entropía
- Energía libre
- Entalpia

#### 1.6.4 Orbitales moleculares y análisis de población

Las cargas atómicas no pueden ser observadas experimentalmente. Sin embargo, teóricamente es posible subdividir las cargas electrónicas con el objetivo de obtener una distribución de éstas.

*Population analysis* es una forma matemática de subdividir la función de onda o, en su caso, la densidad electrónica, esto se usa en el método de Mulliken, que nos permite estimar las cargas atómicas parciales para su análisis en métodos QSAR (Quantitative structure activity relationship). Este tipo de cálculo nos permite predecir qué sitios son susceptibles a ataques nucleofílicos o electrofílicos. (MJEA Frisch, 2009)

La información que se obtiene de este tipo de cálculos es:

- Coordenadas atómicas de una molécula optimizada
- Parámetros optimizados: Distancias atómicas y ángulos
- Cargas atómicas parciales
- Cargas atómicas de Mulliken
- Momentos dipolares
- Electrostatic potential derived charges

### 1.6.5 UV-Vis y transiciones electrónicas

La mayoría de las moléculas tienen niveles de energía excitados superiores al estado de energía basal.

Estos estados pueden aparecer después de la excitación de un electrón y su promoción hacia niveles energéticos superiores. La excitación de un electrón de un orbital ocupado a un orbital de energía mayor, ocurre cuando un fotón con un valor de energía mínimo igual a la diferencia de energía entre ambos orbitales interactúa con la molécula o, más específicamente, con el electrón en cuestión. La excitación de estos electrones genera un espectro que puede ser analizado experimentalmente y calculado de manera teórica. (MJ Frisch, 2016)

Dependiendo de qué información que se requiera, puede escogerse entre trabajar con energías de excitación verticales o adiabáticas. Las energías de excitación verticales se obtienen tomando la diferencia en la curva de energía potencial del estado excitado y la del estado base para la geometría optimizada de la molécula. (MJ Frisch, 2016)

Las energías verticales del estado excitado se usan para sistemas que no pueden estar en un estado de equilibrio antes de volver al estado base. En cambio, las energías de excitación adiabática optimizan geoméricamente el estado excitado, de modo que después se calcula la diferencia entre ambos estados; esto solo es posible si el estado excitado es suficientemente estable en la molécula. (MJ Frisch, 2016)

La información que se obtiene de este tipo de cálculos es:

- Energías de excitación.
- Diferencia de energías entre el estado base y el estado excitado.
- Electronic Circular Dichroism (ECD)

#### 1.6.6 Efectos de solvatación

Es importante recordar que todos los cálculos realizados por G09 utilizan la fase gas. Sin embargo, muchas veces es necesario obtener los cálculos en un solvente o solución particular. Debido a esto, es posible añadir efectos de solvatación implícitos o explícitos. (MJ Frisch, 2016)

La manera explícita de añadir solventes alrededor de la molécula es la de dibujarlos en Avogadro, o cualquier otro visualizador. sin embargo, este procedimiento es muy costoso en términos computacionales. Como alternativa, el uso de la palabra clave “SCRF” permite crear un solvente alrededor de la molécula y realizar los cálculos necesarios. (MJE Frisch, 2009) Como en todos los cálculos realizados por el software, es necesario tener, primero, la optimización geométrica de la molécula, ya que G09 ya cuenta con una lista de solventes que pueden revisarse en el manual. El input para calcular una molécula en un solvente como, por ejemplo, metanol, sería:

```
\\ #n RHF/6-31G(d) Opt SCRF=(Solvent=Methanol)
```

#### 1.7 Metodología

Si bien no hay un procedimiento estándar para realizar un cálculo con química computacional, algunos consejos óptimos a tomar en cuenta son los siguientes.

a) Definir los límites

Inicialmente debe definirse de cuánto tiempo, energía y uso de CPU se dispone. Existen algunos pasos que pueden ser omitidos con el fin de obtener resultados en poco tiempo. Para este punto, es muy importante saber el alcance de cada nivel de teoría y tener un conocimiento sólido del tipo de Basis Set y de la química de nuestra molécula. La idea es evitar los resultados innecesarios o equivocados de entrada. De la misma manera a como se explica arriba, es importante tomar en cuenta los límites de cada método, pues resulta innecesario o inviable desde un punto de vista de costo computacional el utilizar niveles de teoría ab initio en moléculas orgánicas o sistemas de muchos átomos, por ejemplo.

#### b) Definir el nombre de la molécula

Es importante tener un nombre claro para cada molécula, además de como en todo experimento, ordenar los resultados de manera coherente. Además de reportar los resultados de preferencia en la nube con la explicación de cada experimento y, de ser posible, notas de los resultados más relevantes. Una notación propuesta para los trabajos es la siguiente:

rotaxane\_HF\_6-31Gd\_Opt

donde se pone el nombre de la molécula (rotaxano), después el modelo teórico () y el Basis Set ocupado [G(d)]. Finalmente, el tipo de cálculo realizado que en este caso es una optimización geométrica.

#### c) Pasos recomendados

Los pasos recomendados al realizar cualquier tipo de cálculo son los siguientes:

- Realizar una optimización geométrica usando Avogadro o GaussView.
- Realizar un cálculo de Opt y Freq en G09.
- Revisar si existen frecuencias imaginarias.

- En caso de existir frecuencias imaginarias es necesario realizar nuevamente la optimización geométrica a partir del archivo de salida de la primera optimización.
- Calcular las propiedades deseadas.
- Realizar el cálculo de las frecuencias y la optimización geométrica en caso de que deba agregarse un solvente.
- Realizar el cálculo de las propiedades con el solvente necesario.





## CAPITULO 2

En este capítulo se aplicarán las técnicas computacionales resumidas en el capítulo anterior con el objetivo de obtener la optimización geométrica de la molécula de [2]rotaxano, así como su cálculo de frecuencias para verificar la estabilidad termodinámica de la misma. Esto se hará por partes, tomando en cuenta primero la optimización de los componentes de la molécula y su posterior análisis con el anillo en las dos diferentes estaciones.

Asimismo, se desarrollarán los cálculos de termoquímica (cálculo de frecuencias) en el vacío. Estos estudios servirán como base para un posterior análisis en el futuro del IRC (intrinsic reaction coordinate), así como para determinar cuáles son las posibles causas específicas del movimiento del anillo a lo largo del eje del [2]rotaxano.

Cabe señalar que el estudio de la molécula de [2]rotaxano propuesto es extenso y costoso desde el punto de vista computacional, ya que la molécula contiene más de 100 átomos, el cuál es un estudio poco usual para el nivel de teoría usado. Por esta razón, y por razones de infraestructura al inicio del presente trabajo, se decidió separar los cálculos de las propiedades mencionadas por secciones, es decir, realizar la optimización de los elementos básicos de la molécula: estaciones, eje y anillo. Después se procedió a calcular las optimizaciones y las propiedades termoquímicas del anillo en presencia de cada una de las estaciones, para así determinar cuál estado es más o menos estable en función de la correspondiente energía libre.

Uno de los mayores problemas hallados en el desarrollo del trabajo fue la carga que presentan los componentes, pues el anillo de CBPQT tiene una carga de 4+ la cual normalmente es estabilizada de forma experimental por un medio cargado de moléculas de  $\text{PF}_6$ , al cuál a una sola molécula de rotaxano le corresponderían 4 moléculas de  $\text{PF}_6$  para su estabilización. Es importante mencionar que el uso de estas moléculas sirve solo para estabilizar la electronegatividad del anillo y no cumple una función en el cálculo de IRC. (Yun Hee Jang\*† and William A. Goddard I. , 2010)

Esto es importante debido a que el uso de las moléculas de  $\text{PF}_6$  en el cálculo aumenta considerablemente su costo computacional, esto se resuelve especificando en el cálculo que la molécula presenta una carga positiva de 4 que debe ser estabilizada. La mayoría de los softwares actuales permiten el cálculo de componentes con cargas parciales sin la necesidad de las moléculas necesarias para su estabilización en la realidad. (Yun Hee Jang, 2004)

## 2.1 Hipótesis

Posterior a la optimización geométrica de las distintas especies y componentes de la molécula de [2]rotaxano y su cálculo de frecuencias, las energías entálpicas y entrópicas en la estación TTF mostraran ser menores que en la estación DNP debido a la geometría de ambas lo que se puede traducir en que el estado energéticamente más estable corresponde al de la estación TTF y es el estado basal de la molécula de [2]rotaxano.

## 2.2 Objetivo General.

- Realizar una optimización geométrica de los componentes del [2] rotaxano; la estación DNP, la estación TTF, el anillo CBPQT, DNP+CBPQT, DNP+CBPQT a un nivel de teoría HF en el vacío y analizar a través de un cálculo de frecuencias las diferentes energías libres, entálpicas y entrópicas de cada uno de los componentes y su significado en el modelo de transición del anillo a lo largo del eje de la molécula de [2] rotaxano.

### 2.3 Objetivos Específicos.

- Obtener la optimización geométrica de ambos estados del sistema
- Obtener las energías de los componentes [2]rotaxano para su aplicación en el modelo termodinámico.
- Comparar el cálculo de frecuencias de los componentes con el modelo termodinámico propuesto por el grupo de trabajo.
- Consolidar la creación de un grupo especializado en química computacional en el campus.



## CAPITULO 3 Metodología

### 3.1 Metodología

#### Hardware y Software

Para llevar a cabo los experimentos necesarios se utilizará el cluster correspondiente al LAVIS (Laboratorio Nacional de Visualización Científica Avanzada) y el correspondiente a la supercomputadora Miztli en Ciudad Universitaria. El software utilizado es Gaussian 09 en un entorno de Linux para todos los cálculos *ab initio*. Como visualizador se utiliza Gauss View en una computadora portátil acer con Intel core i7, para dibujar las moléculas se utiliza el mismo entorno de Linux con GaussView y Avogadro según las necesidades.

#### 3.1.1 Formatos de Gaussian.

Formatos de entrada

.gjf

Input

Primera línea.

#T opt uhf/6-31g geom=connectivity ← Es el conjunto de órdenes dadas al programa

1. La primera línea siempre comienza con el signo #
2. Diferentes niveles de detalle en el output esperado
  - Información con máximo detalle #P
  - Información con parámetros adicionales #N
  - Información con mínimos detalles #T
3. Especifica el nivel de teoría requerido en este caso es un Unrestricted Hartree Fock (uhf).

4. 6-31G representa el conjunto de Basis Set
5. Opt El tipo de trabajo a realizar, una optimización geométrica en este caso

### *Segunda línea*

Después de la primera línea se deja una línea en blanco para indicar el nombre del trabajo a realizar.

### *Tercera línea*

Se vuelve a dejar una línea en blanco y posteriormente se colocan los elementos de la matriz Z, la cuál puede ser construida desde GaussView o Avogadro, puede expresarse en forma de matriz cartesiana en caso de ser requerido. Ver Figura 12.

---

```

%chk=DNPring4FREQ.chk
# opt uhf/6-31g geom=connectivity

rot_ben_2_stat

4 1
O          -9.60361234   -0.62376030   -0.46146519
C          -8.39356019    0.13176489   -0.35087676
H          -8.25809662    0.44786443    0.66372376
H          -8.44863471    0.99034667   -0.98565056
C          -7.20826723   -0.74863402   -0.77821626
H          -7.34352690   -1.06415257   -1.78993366
H          -7.15549880   -1.60394063   -0.13879688
O          -5.99946246   -0.00061963   -0.67191663
C          -4.86450578   -0.80539434   -1.01198307
..          ..          ..          ..

```

Figura 12. Input del programa Gaussian 09

### *Output*

Este archivo contiene una copia del input y los resultados del trabajo requerido. En este caso de la optimización. Es importante mencionar que la manera gráfica óptima de visualizar los resultados es a través de GaussView, Figura 13.

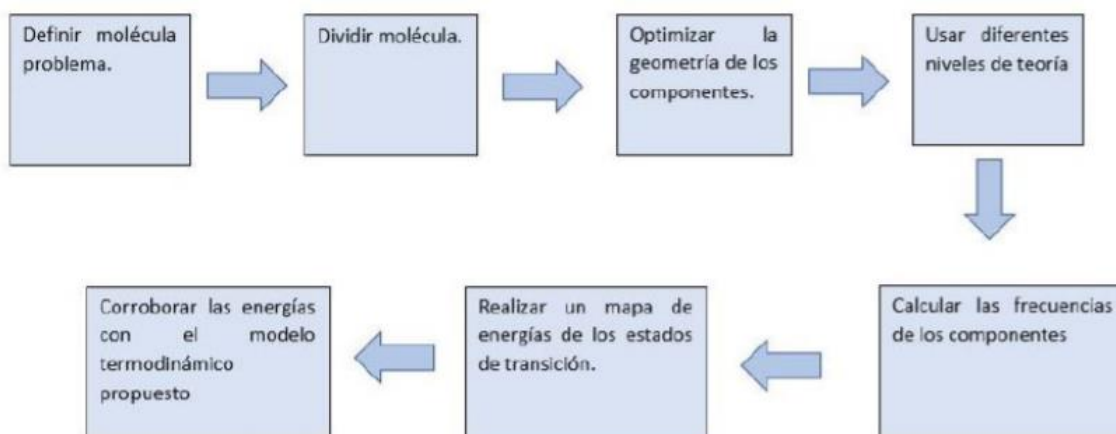


Figura 13. Diagrama de flujo para la optimización del [2] rotaxano

Una de las alternativas para trabajar el sistema es el de dividir a la molécula de [2]rotaxano en sus componentes principales, compuestos por el anillo (azul) y la estación TTF (verde) y DNP (rojo), según la ilustración de la Figura 14.

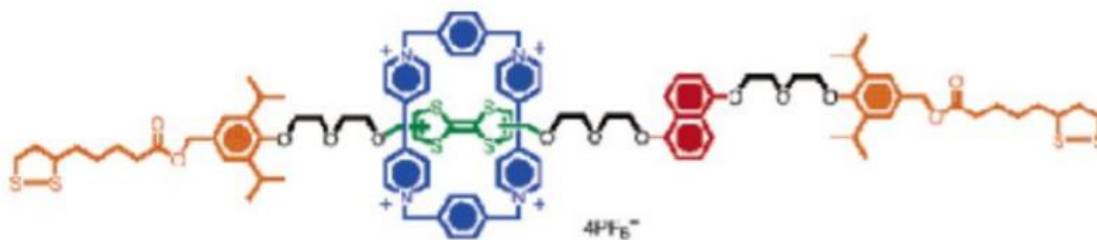


Figura 14. Molécula de rotaxano completa.

Esta es una molécula de [2]rotaxano con estaciones de DNP y TTF y la cuál según la literatura puede dividirse de la siguiente forma como se muestra en la Figura 14. Los componentes principales son las estaciones de TTF (tetratrafalvaleno) y DNP (1,5-

dioxinaftaleno) con átomos de azufre y oxígeno respectivamente, el anillo es un compuesto de CBPQT (Cyclobis paracuat p fenileno), cuya estructura atómica se muestra en la Figura 15.

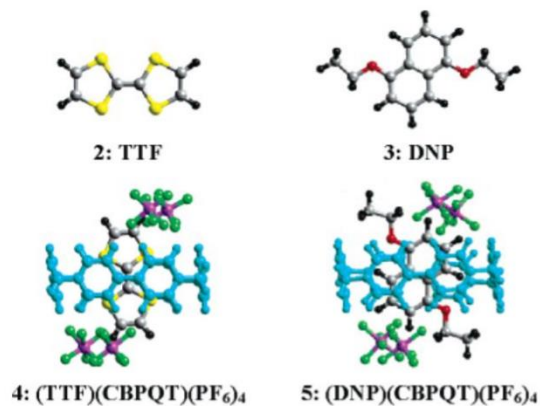


Figura 15. Esquema del [2] rotaxano a simular. En la parte inferior se muestran los componentes por separado. Las estaciones TTF y DNP, así como las estaciones con el anillo. Las moléculas en verde se incluyeron para neutralizar la carga de 4+ del anillo.

La metodología utilizada fue la de calcular 2, 3, 4 y 5 por separado, además de la molécula completa 1 sin los stoppers a un nivel HF con un basis set de 6-31G(d). (Yun Hee Jang, 2004)



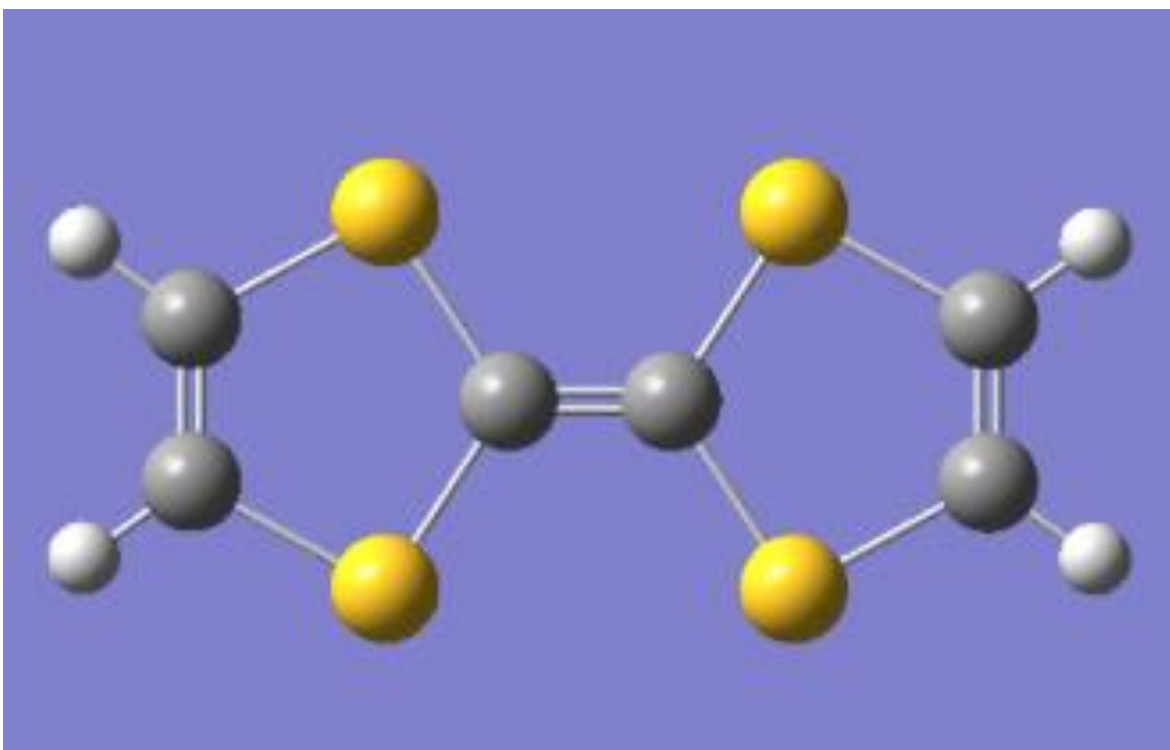


## **CAPITULO 4. Análisis de resultados**

En este capítulo se presentan los resultados de las simulaciones, así como los métodos empleados en la misma. Primero se muestra la optimización de los componentes a usar en la molécula completa y posteriormente en la sección 2, las simulaciones realizadas con la con la molécula completa.

### **Sección 1. Componentes**

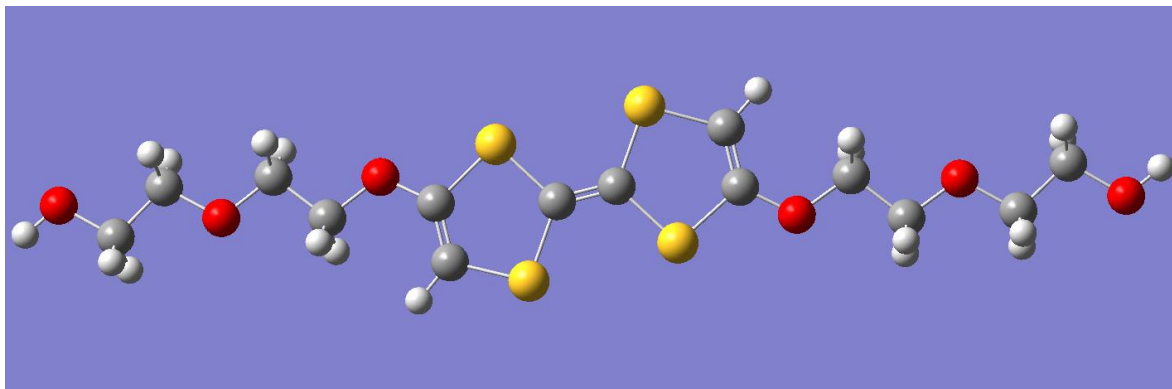
Se inició con un análisis previo de las partes independientes de la molécula problema. Esto es las estaciones y el anillo por separado. Los componentes por analizar según la Figura 15.



Componente	Nivel	Cv Cal/mol- kelvin	E(Thermal) Kcal/ mol	Entalpia kcal/ mol	Gibbs kcal/ mol	S Cal/mol- kelvin
<b>TTF</b>	B3LYP	36.556	57.699	58.291	27.9919	101.626

Figura 16. Estación TTF sin componentes laterales.

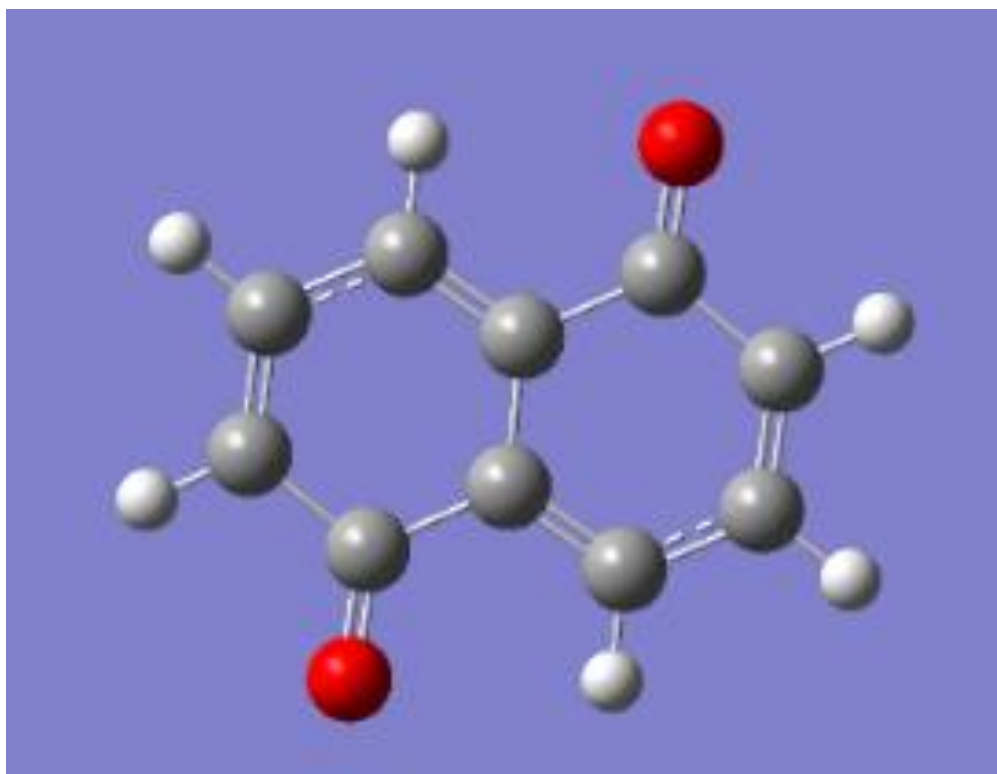
En primera instancia como parte del reconocimiento del software se realizó la optimización de las estaciones sin ningún otro tipo de componente, para hacer el análisis más simple, Fig. 16. En este caso es la molécula de TTF con un nivel de teoría B3LYP y una entropía de 101.26 Cal/mol-kelvin. Este nivel energético es bajo lo cual corresponde con la molécula, que al no tener ningún otro componente es muy estable. Esto se debe a los dobles enlaces presentes en la molécula que le confieren pocos grados de libertad.



Componente	Nivel	Cv Cal/mol- kelvin	E(Thermal) Kcal/ mol	Entalpia kcal/ mol	Gibbs kcal/ mol	S Cal/mol- kelvin
TTF	RB3LYP	98.703	228.996	229.588	168.373	205.318

Figura 17. Estación TTF con componentes laterales para estabilización.

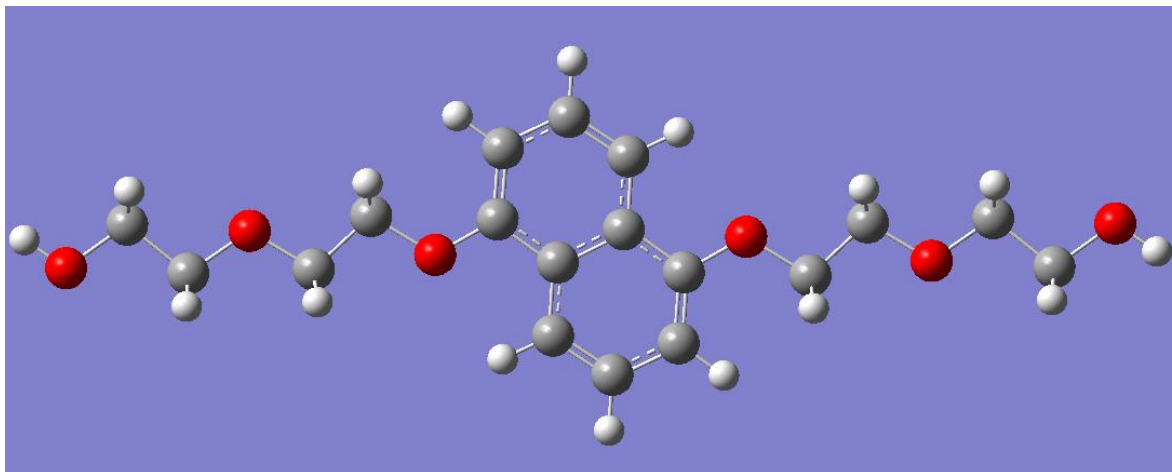
En este caso se realizó la optimización de la molécula TTF con átomos de oxígeno y átomos de carbono en forma lineal. La razón de esta configuración es que tanto los oxígenos como los carbonos son algunos de los posibles ligandos entre una estación y la otra. Como una consecuencia de aumentar el número de átomos se observa que la entropía aumenta en 103.7 cal/mol-kelvin, lo cuál es consistente con el aumento en la complejidad de la molécula y los grados de libertad agregados. Se observa que la energía de Gibbs es de 168 kcal/mol.



Componente	Nivel	Cv Cal/mol- kelvin	E(Thermal) Kcal/ mol	Entalpia kcal/ mol	Gibbs kcal/ mol	S Cal/mol- kelvin
<b>DNP</b>	B3LYP	34.144	88.897	89.489	62.156	91.676

Figura 18. Estación DNP sin componentes laterales.

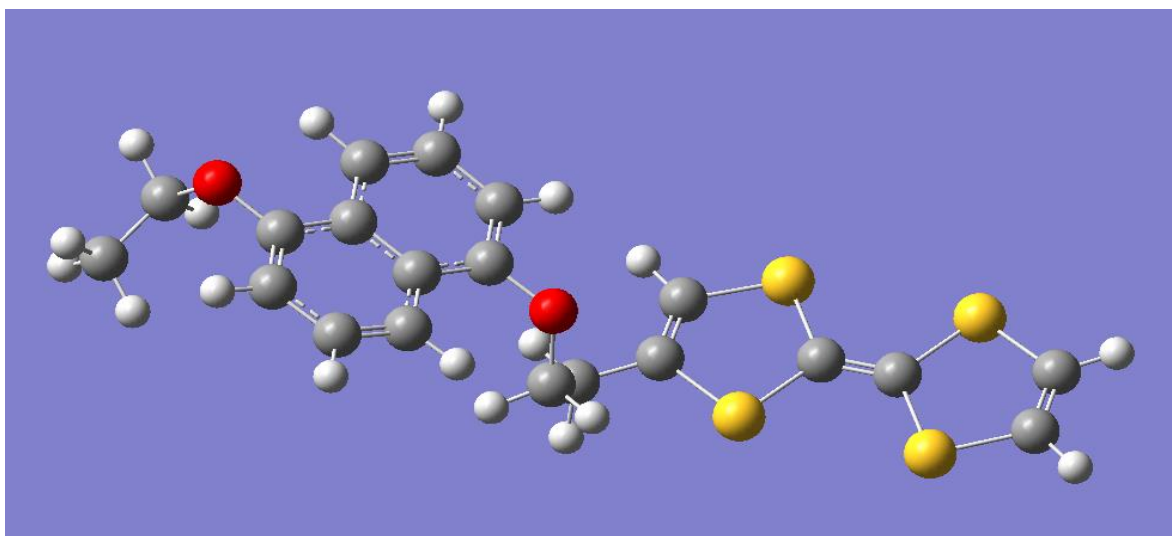
La figura 18 muestra un estudio similar al de las figuras 16, pero en este caso fue para la estación DNP. Se observa que la entropía es menor en esta molécula, lo cual es habitual en moléculas aromáticas por su alta estabilidad en comparación con los átomos de azufre presentes en la estación TTF. Ningún ligando fue añadido a la estación de DNP para poder analizar los componentes por separado, se puede notar una diferencia de 10 cal/mol-kelvin respecto a la molécula TTF.



Componente	Nivel	Cv Cal/mol- kelvin	E(Thermal) Kcal/ mol	Entalpia kcal/ mol	Gibbs kcal/ mol	S Cal/mol- kelvin
DNP	RB3LYP	90.254	269.550	89.489	215.097	182.638

Figura 19. Estación DNP con componentes laterales para estabilización.

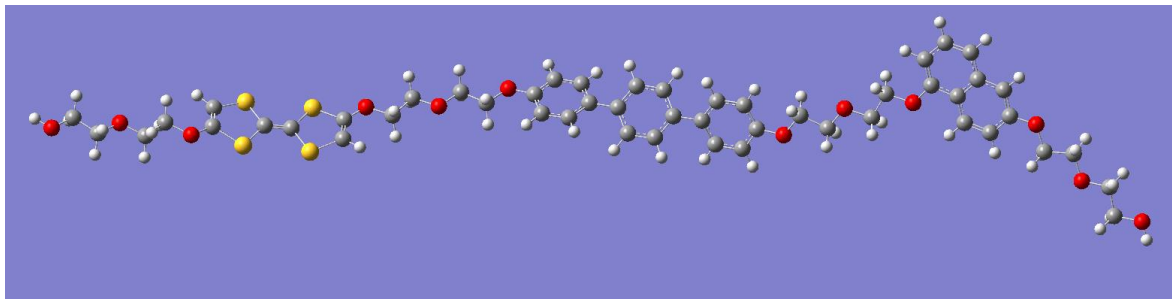
En el caso de la Figura 19 se presenta el resultado de la optimización de la estación DNP con ligandos. De manera similar al caso de la estación de TTF, la energía entre la estación DNP sin ligandos y con ligando aumenta considerablemente, esto debido a las cargas energéticas añadidas que interaccionan con los átomos de oxígeno presentes en los anillos aromáticos. De manera similar, hubo un aumento en la entropía de la molécula de alrededor de 90 cal/mol-kelvin. Se observa que la energía de Gibbs es de 215 cal/mol, es decir, 47 cal/mol mayor que la energía de la estación TTF con ligandos. Estos resultados sugieren que la estación TTF es la más estable.



Componente	Nivel	Cv Cal/mol- kelvin	E(Thermal) Kcal/ mol	Entalpia kcal/ mol	Gibbs kcal/ mol	S Cal/mol- kelvin
<b>DNP + TTF</b>	B3LYP	94.407	224.567	225.159232	169.922	185.266

Figura 20. DNP + TTF unidos por un átomo de oxígeno.

En la Figura 20 podemos ver el resultado del análisis más simple con los ligandos de oxígeno y carbono entre ambas estaciones. Como era de esperarse, la entropía y en general la energía de la molécula aumenta considerablemente. Sin embargo, puede observarse una curvatura entre ambas estaciones lo cual hace geoméricamente imposible para el anillo transitar de una estación a la otra.

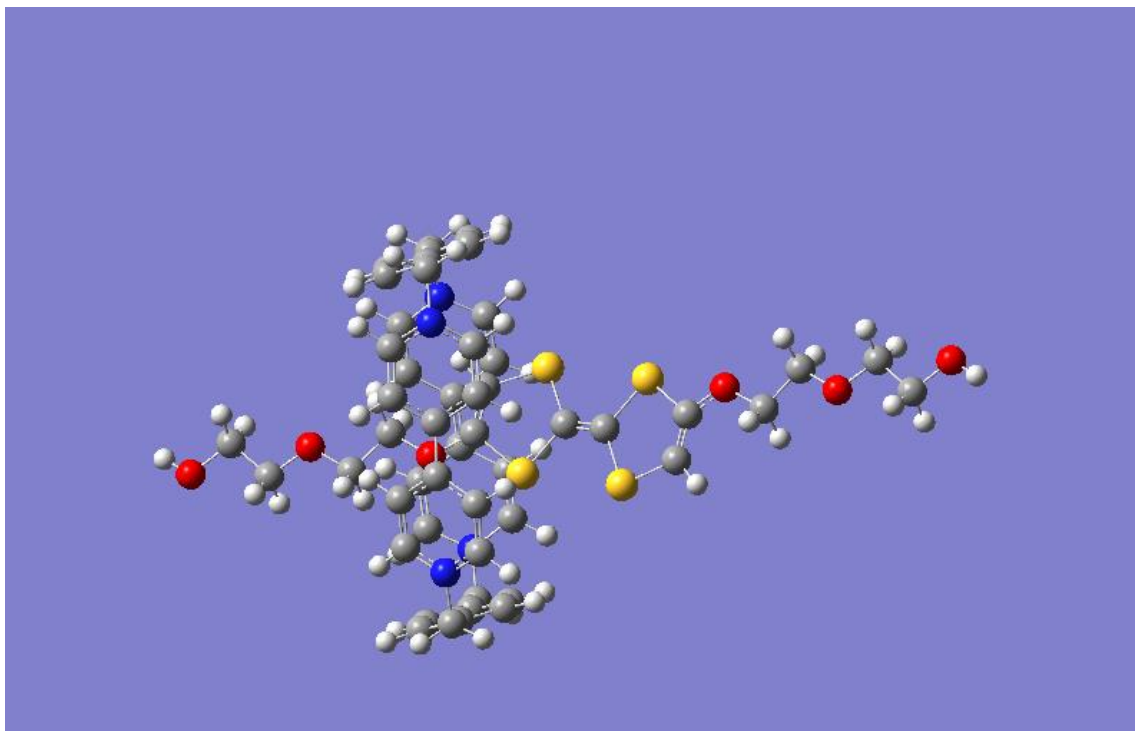


Componente	Nivel	Cv Cal/mol- kelvin	E(Thermal) Kcal/ mol	Entalpia kcal/ mol	Gibbs kcal/ mol	S Cal/mol- kelvin
<b>DNP+TTF</b>	RB3LYP	244.986	648.671	649.264	525.297	415.788

Figura 21. Estación de TTF y DNP ligadas por anillos aromáticos.

Una de las soluciones estudiadas con el objeto de evitar la curvatura de la molécula por la atracción de una estación sobre la otra es la de agregar anillos aromáticos a los ligandos, como se muestra en el resultado de la optimización de la Figura 21. De esta forma se consigue dar una estabilidad geométrica que evita tanto los efectos de torsión y doblamiento inducido por las interacciones electrostáticas entre estaciones.

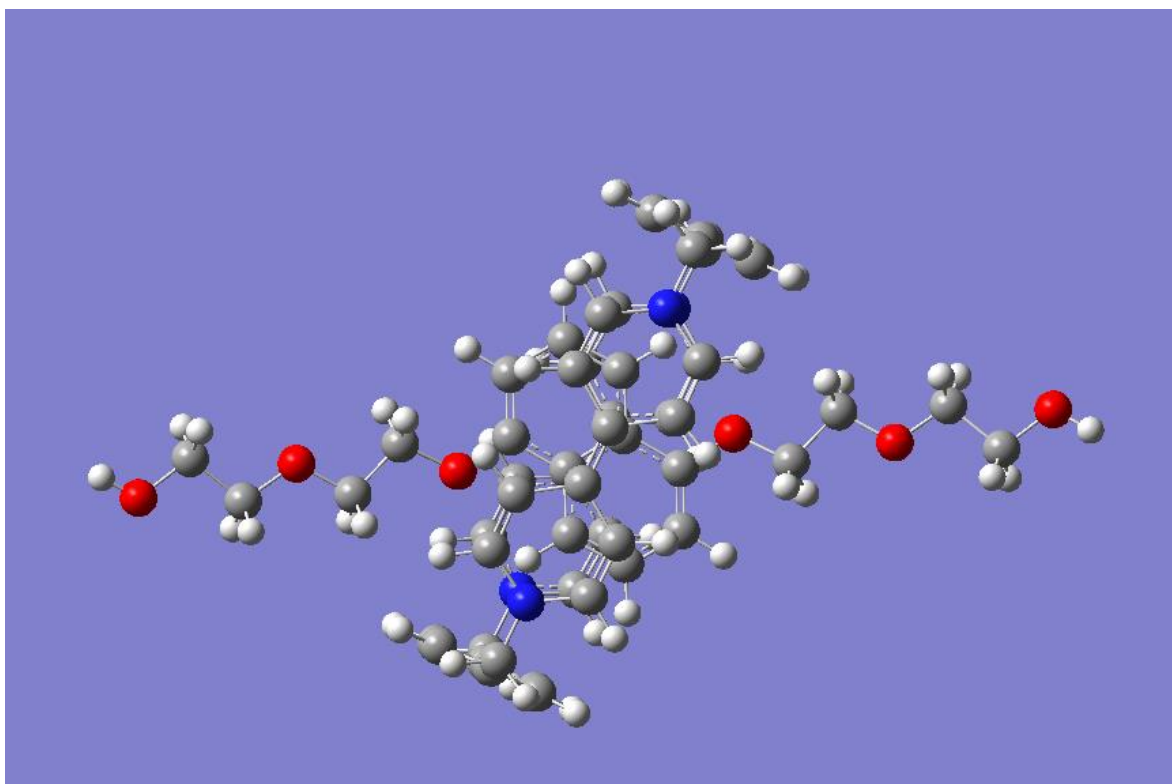




Componente	Nivel	Cv Cal/mol- kelvin	E(Thermal) Kcal/ mol	Entalpia kcal/ mol	Gibbs kcal/ mol	S Cal/mol- kelvin
TTF 2+	RHF	213.622	674.080	674.672	572.463	342.812

Figura 22. CBPQT y estación TTF con una carga de 2+.

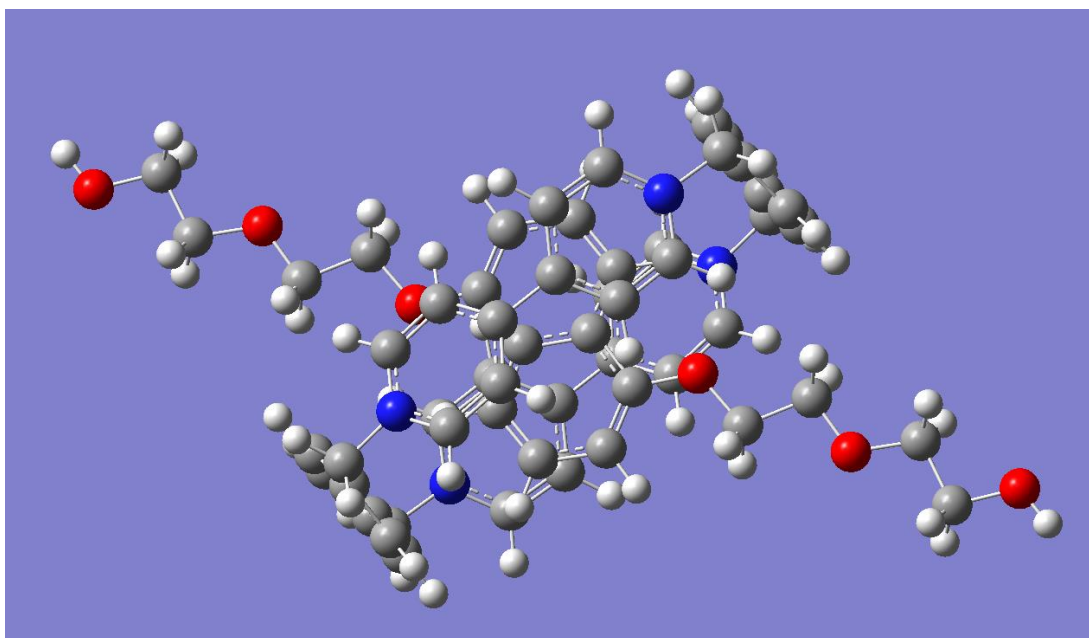
El siguiente paso en el análisis del [2]rotaxano fue la parte más complicada del proceso, ya que consistió en la optimización geométrica del anillo de CBPQT sobre la estación de TTF. Debido a que la energía de la estación TTF es menor a la correspondiente de la estación DNP, se procedió a la optimización de la Figura 21 ya que se corresponde con el estado de máxima entropía de la molécula. En este caso con una carga de 2+ que corresponde al proceso de cambio de estación, podemos ver que la entropía es de 342.812 Cal/mol-kelvin, la cual es la entropía más alta de las encontrada en las optimizaciones del anillo sobre la estación, lo cual indica un estado poco estable de la molécula. Se observa que la energía de Gibbs es de 572 kcal/mol.



Componente	Nivel	Cv Cal/mol- kelvin	E(Thermal) Kcal/ mol	Entalpia kcal/ mol	Gibbs kcal/ mol	S Cal/mol- kelvin
<b>DNP 2+</b>	RHF	204.945	716.61158	717.203949	625.353485	308.067

Figura 23. Estación DNP y CBPQT con una carga de 2+.

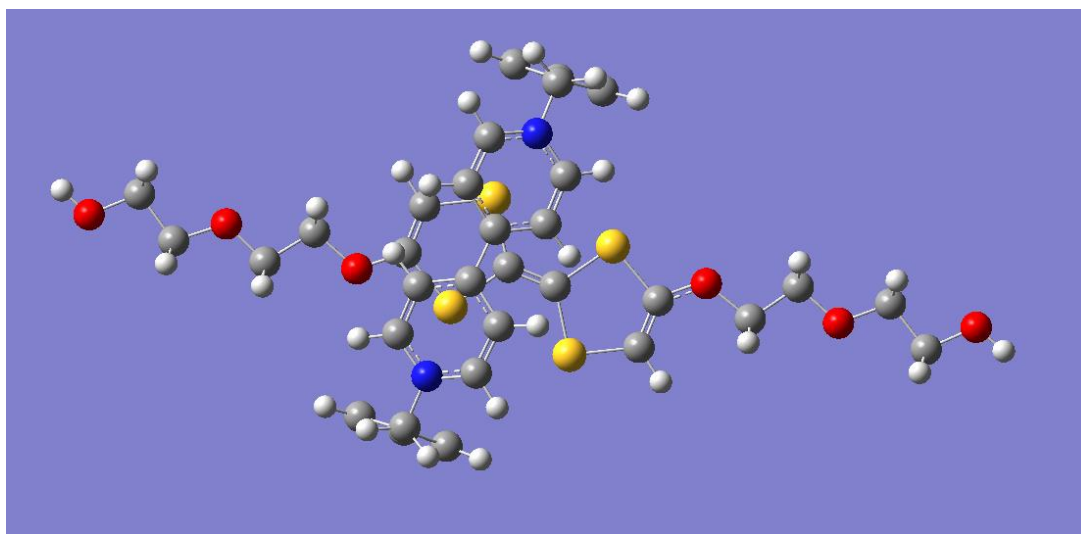
En la Figura 23 podemos observar que la entropía corresponde a 308.067 Cal/mol-kelvin lo cuál es ligeramente más alto que la energía para para la estación DNP a 4+, lo cuál nos confirma que la estación más estable es la de DNP a 4+. Se observa también que la energía de Gibbs es de 625 kcal/mol, es decir 53 kcal/mol más que el complejo estación TTF-CBPQT con una carga de 2+. De esta comparación se desprende que el estado energético más favorable con carga 2+ es el TTF-CBPQT.



Componente	Nivel	Cv Cal/mol- kelvin	E(Thermal) Kcal/ mol	Entalpia kcal/ mol	Gibbs kcal/ mol	S Cal/mol- kelvin
<b>DNP 4+</b>	RHF	202.592	718.582	719.174	628.263	304.915

Figura 24. Estación DNP y CBPQT con una carga de 4+.

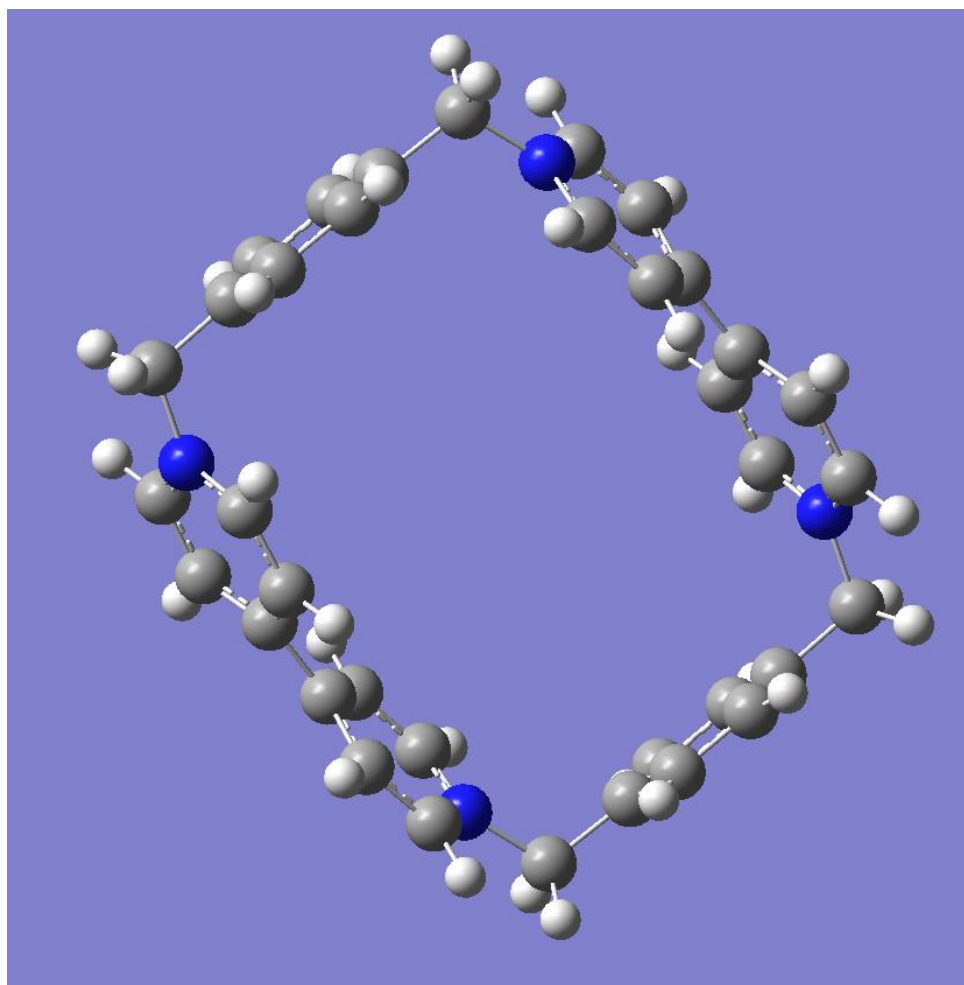
En la Figura 24 podemos ver a la estación de DNP con una carga de 4+ estabilizada geoméricamente con el anillo de CBPQT. Aquí se observa claramente como la entropía es menor en esta estación lo cual indica un estado más estable que el de la estación TTF+2, la diferencia es de 38 Cal/mol-kelvin. También podemos ver una ligera inclinación del anillo lo cual podría corresponder a la interacción entre los átomos de nitrógeno del anillo y los átomos de oxígeno de la estación. La energía de Gibbs de esta configuración es de 628 kcal/mol, que es alrededor de 3 kcal/mol mayor que la energía correspondiente a la configuración DNP-CBPQT+2 con una carga de 2+. Sin embargo, es mayor que la configuración TTF-CBPQT+4 en 52 kcal/mol (ver Figura 25) y que la configuración TTF-CBPQT+2 en 52 kcal/mol (ver Figura 22).



Componente	Nivel	Cv Cal/mol- kelvin	E(Thermal) Kcal/ mol	Entalpia kcal/ mol	Gibbs kcal/ mol	S Cal/mol- kelvin
<b>TTF 4+</b>	RHF	211.603	675.611	676.203	576.129	335.651

Figura 25. Estación TTF y CBPQT con una carga de 4+.

En la Figura 25 observamos al anillo estabilizado sobre la estación TTF con una carga de 4+ y una entropía 335.651 Cal/Kelvin-mol, esto indica que hay mayor entropía en la estación de TTF en ambos estados pero menor energía de Gibbs que en la estación DNP. Estos resultados sugieren que el estado de equilibrio inicial, sin estímulo luminoso, es la configuración TTF-CBPQT+4. Posteriormente, el campo lumínico induce la traslación del anillo a la estación DNP+2, que ha resultado oxidada en el proceso.



Componente	Nivel	Cv Cal/mol- kelvin	E(Thermal) Kcal/ mol	Entalpia kcal/ mol	Gibbs kcal/ mol	S Cal/mol- kelvin
<b>CBPQT 4+</b>	RB3LYP	124.855	402.346	402.938	344.3189	196.611

Figura 26. Anillo CBPQT con una carga de 4+.

El anillo de CBPQT con una carga de 4+ se muestra en la Figura 26. Puede verse como el programa, al indicarse que tiene una carga ajustada de +4, busca la optimización para distribuir las cargas faltantes sobre la molécula. El resultado de este cálculo fue el utilizado en todas las estaciones presentadas antes.



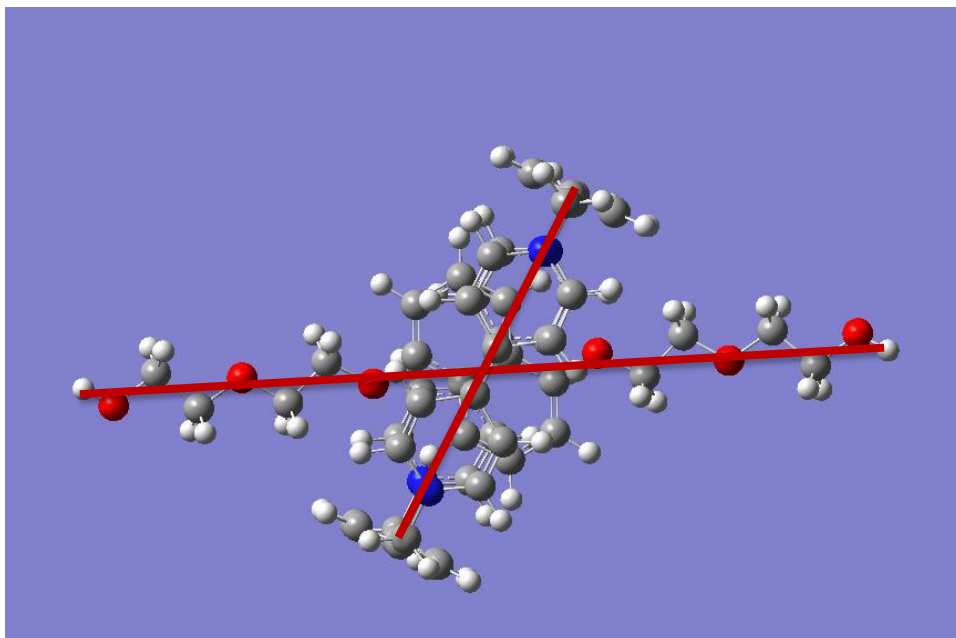
## CAPITULO 5. Discusión y conclusión

En la tabla siguiente podemos ver la diferencia entre las energías de las diferentes estaciones, podemos ver como en general la estación TTF es la que presenta menor energía en las diferentes configuraciones con 2+ y 4+. Esto puede explicarse desde el punto de vista químico y geométrico. Según las Figuras 22 y 25, podemos ver como al ser una molécula más pequeña es menor energía que el anillo de CBPQT necesita para estar en esos estados.

	TTF 2+	DNP 2+	DNP 4+	TTF 4+
Entalpia kcal/ mol	674.672	717.203	719.174	676.203
Gibbs kcal/ mol	572.463	625.353	628.263	576.129
S Cal/mol- kelvin	342.812	308.067	304.915	335.651

Figura 27. Tabla con las diferencias energéticas entre las distintas estaciones y el componente del anillo CBPQT.

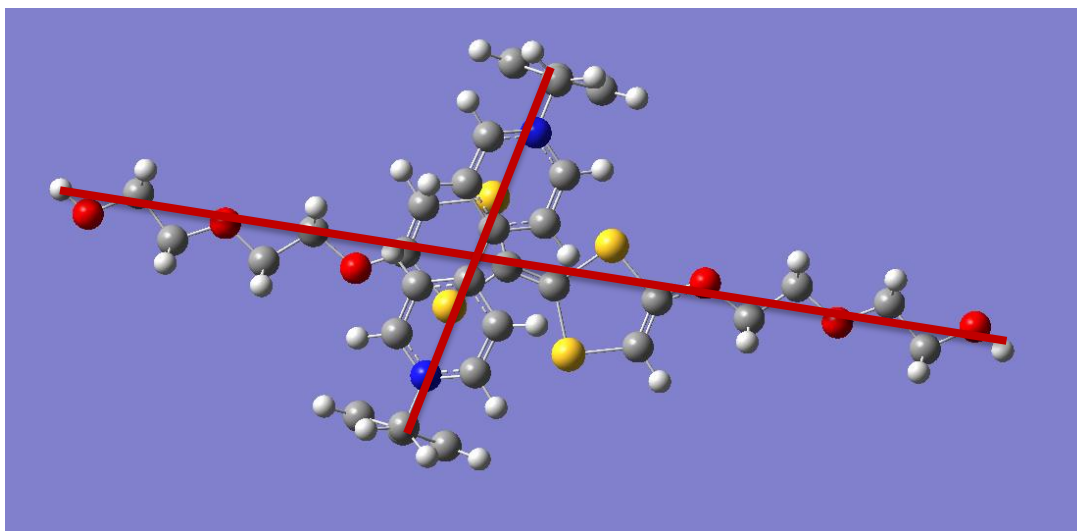
En cambio, la energía necesaria para el anillo en la estación DNP es mucho mayor, dada la influencia de los componentes aromáticos en la estación, lo cual puede verse desde la optimización geométrica, donde el anillo sufre una torsión necesaria para lograr la estabilización del componente CBPQT en ella.



**Figura 28. Torsión del anillo en la estación DNP.**

En la Figura 28 podemos ver la torsión necesaria por parte del anillo para poder estabilizar la molécula. El ángulo de torsión es de aproximadamente 60 grados con respecto al eje de ligandos. Esto puede explicarse por la interacción de los componentes aromáticos en la estación DNP que, energéticamente, dificultan la posición del anillo en dicha estación, es natural pensar debido a esto que la estación en la que se encuentra el estado basal de la molécula de [2] rotaxano es la de TTF.





**Figura 29. Figura del anillo de CBPQT en la estación TTF.**

En la Figura 29 puede observarse como el ángulo de torsión en este caso es mínimo con un aproximado de 80 grados, el cuál a diferencia de la estación DNP es casi recto.

En cambio, en la molécula de TTF podemos ver como el anillo de CBPQT esta casi recto con respecto al eje de la molécula de [2]rotaxano, lo cuál coincide con la hipótesis de que esta corresponde al estado inicial, el cuál una vez agregado el estímulo energético migra a la estación de DNP. Por consecuencia, el estado DNP-CBQT sería un estado energético estable sólo bajo el influjo del campo fotónico ya que, al dejar de aplicar la energía este volverá al estado más estable de la estación de TTF.

### **Modelo energético**

Los resultados anteriores permiten postular un modelo energético sobre el funcionamiento del switch molecular basado en la molécula de [2]rotaxano estudiada.

Como se mencionó antes, los resultados muestran que el estado más estable en ausencia de luz es el TTF(4+)-CBQT. Al aplicar el estímulo luminoso la estación DNP se oxida y el campo de luz induce una inclinación negativa de la energía libre de Gibbs de forma que el estado DNP(2+)-CBQT tiene una energía menor a la energía de la

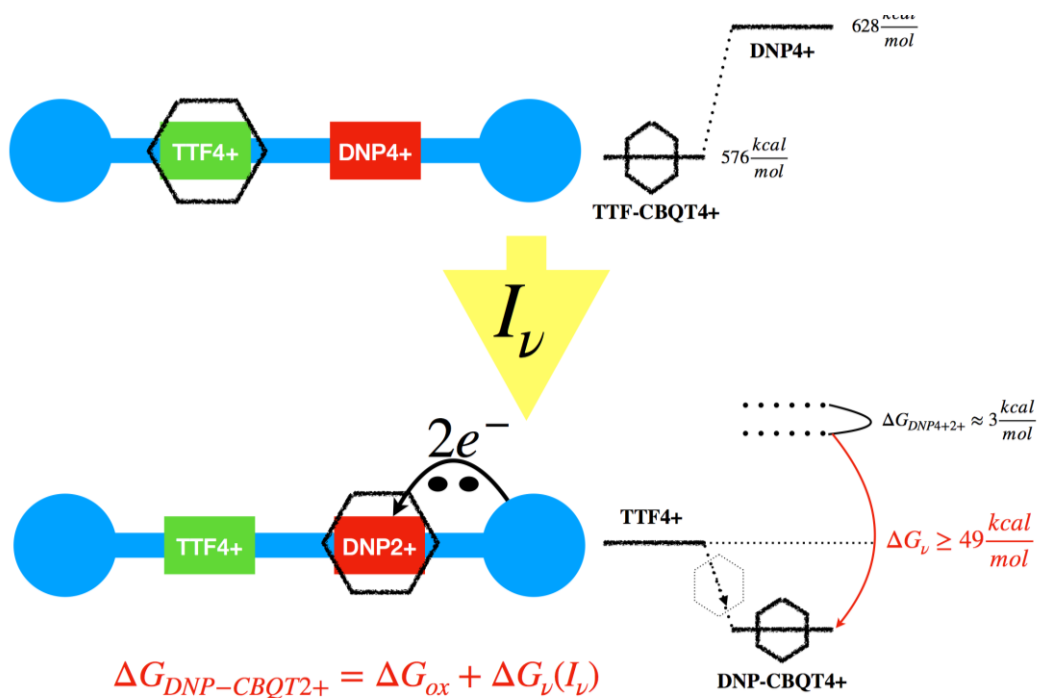


Figura 30. Inducción luminosa de la traslación del anillo y la oxidación de la estación DNP(4+).

estación TTF(4+). Esto se muestra en la Figura 30. Mientras el estímulo luminoso permanezca activo, el anillo permanecerá, a su vez, en la estación DNP. La torsión asociada a la configuración indica que esta configuración es inestable de manera que,

si se elimina el estímulo luminoso, el anillo tiende a regresar espontáneamente a la

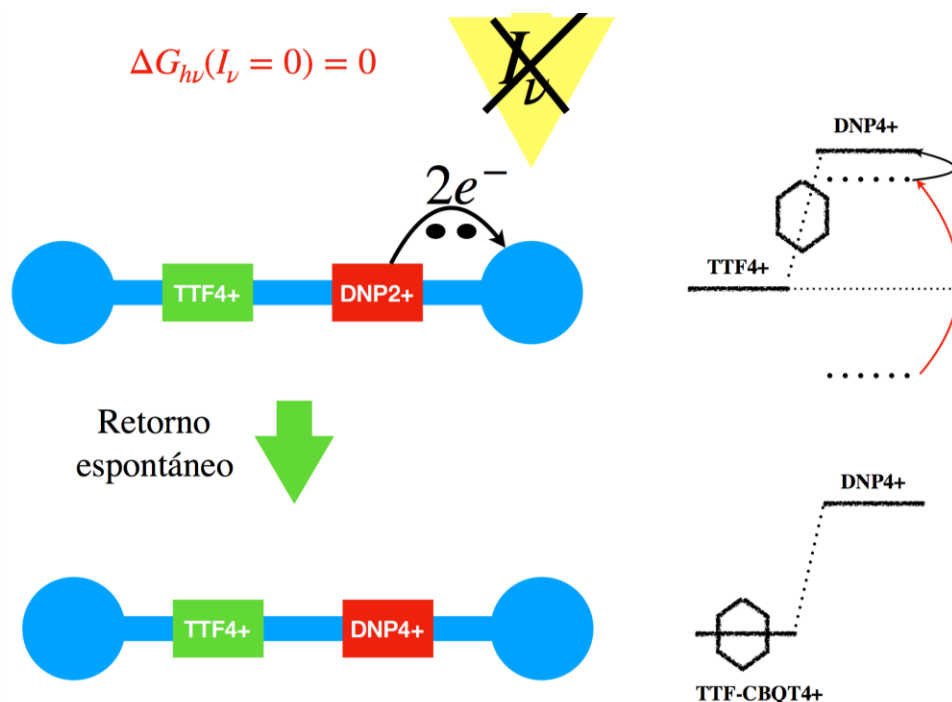


Figura 31. Retorno espontáneo del anillo a la estación TTF debido a que el balance energético inicial entre estaciones se recupera.

estación TTF, como se muestra en la Figura 31.

Los esquemas anteriores se han construido en función de la fenomenología observada en los rotaxanos bajo la aplicación de estímulos luminosos. Para hacer compatibles los resultados de química cuántica obtenidos aquí con dicha fenomenología, se ha introducido la energía de Gibbs relacionadas con la interacción entre la luz incidente y el rotaxano:  $\Delta G_\nu(I_\nu)$ , donde  $I_\nu$  es el flujo incidente de fotones. Esta energía libre forma parte del modelo teórico del grupo de trabajo que ha sido desarrollado anteriormente y que necesitaba nutrirse de los cálculos termoquímicos realizados en este trabajo. Aunque la obtención de la forma particular de  $\Delta G_\nu(I_\nu)$  se conoce, va más allá de los objetivos de esta tesis, por lo que no se presenta con detalle.

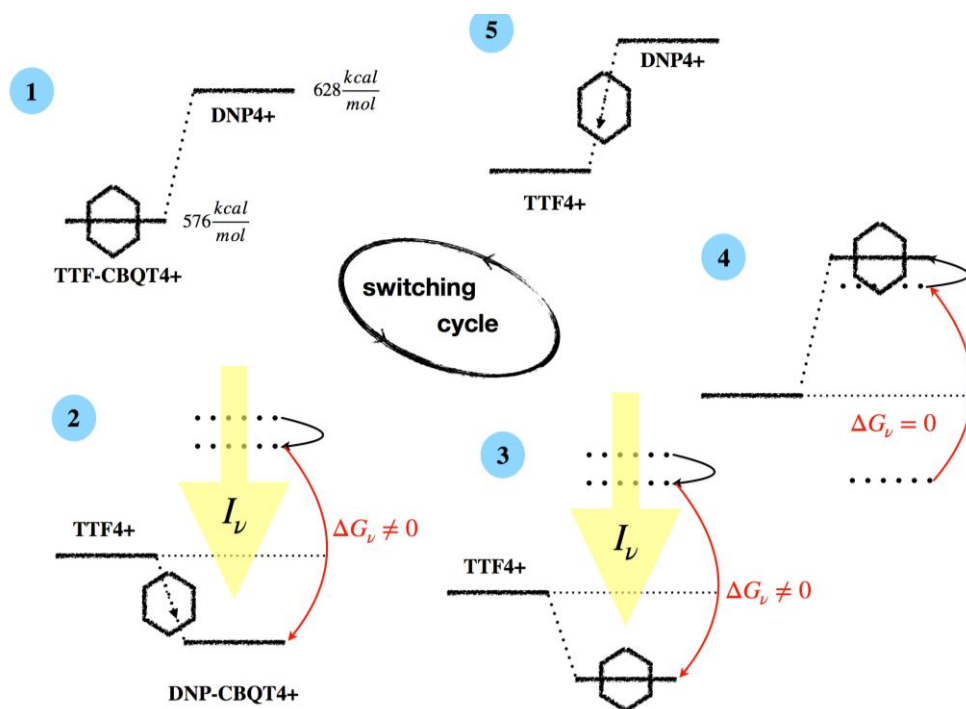


Figura 32. Esquema del mecanismo cíclico de operación sugerido por la fenomenología en función de los resultados obtenidos en este trabajo.

Sin embargo, se hace notar que dicha magnitud depende del flujo incidente de fotones  $I_\nu$  de forma que, cuando  $I_\nu = 0$ , entonces  $\Delta G_\nu(0) = 0$ . (Santamaría-Holek, 2014)

De manera condensada, se la figura 32 muestra el proceso de reacciones que da pie a un modelo de cinética química que puede servir para determinar el trabajo útil que puede obtenerse de estas moléculas a partir de su funcionamiento cíclico.

## Perspectivas

Un aspecto importante por evaluar es que todos los cálculos realizados fueron en el vacío. La perspectiva inmediata recomienda un posterior análisis de la influencia electroquímica de solventes en la transferencia de los electrones, proceso previo al cambio de estación del anillo CBPQT. Esta precisión no alteraría el mecanismo de la

Figura 32, pero haría que las condiciones del modelo cuántico fueran más acordes al modelo termodinámico propuesto por el grupo de trabajo.

Los valores obtenidos por las optimizaciones geométricas y el posterior análisis de frecuencias han demostrado la diferencia en los valores entrópicos, entálpicos y energéticos en cada una de las estaciones.

El cálculo de los componentes por separado fue de vital importancia para la obtención de cada uno de los resultados pues, si bien estos deben de rehacerse una vez que un nuevo elemento es agregado, el calcular una molécula de más de 30 átomos a un nivel de teoría DFT genera muchas complicaciones al momento de encontrar el mínimo sin una pre-optimización previa.

Las moléculas utilizadas en el análisis son demasiado grandes para un nivel de teoría DFT, ya que tan solo el cálculo de una sola estación con el anillo llega a 120 átomos, cuando lo normal para un nivel de teoría de ese tipo es de entre 10 y 20 átomos. Por esta razón se decidió utilizar otros niveles de teoría como HF y se propone hacer un análisis a un nivel de dinámica molecular.

Se ha logrado demostrar que la transferencia del anillo entre estados puede llevarse a cabo, y que el ligando entre las estaciones debe de ser algún componente más estable como cadenas de doble enlace o compuestos aromáticos, pues de otra forma la atracción de una estación sobre la otra es demasiado grande, impidiendo la estabilidad de la molécula y la posterior transferencia del anillo. Sin embargo, el análisis de la primera propuesta del ligando podría estabilizarse en la presencia de solventes tales como tolueno.

Los resultados de las energías de Gibbs y las entropías servirán al grupo de trabajo para comprobar el modelo termodinámico y ajustar según los nuevos valores obtenidos.

Como resultado no directo de la tesis, debo mencionar que, gracias a la propuesta de este trabajo de tesis, entre otros, y al desarrollo del mismo a través de sus exigentes necesidades computacionales, se logró la compra del software Gaussian (linux) para el campus Juriquilla de la UNAM, lo cual permitió la creación de un

grupo de química computacional en la UNAM Campus Juriquilla, así como la consolidación de redes de trabajo de forma nacional e internacional.

## Bibliografia

- J.-P. C.-P. (2005). Transition-Metal-Complexed Catenanes and Rotaxanes in Motion: Towards Molecular Machines. *Top Curr Chem*.
- N. N. (2005). Towards a Rational Design of Molecular Switches and Sensors from their Basic Building Blocks. *Springer-Verlag Berlin Heidelberg*.
- V. B. (2005). Artificial Molecular Motors and Machines: *Top Curr Chem*.
- Akira Harada, A. H. (2009). Polymeric Rotaxanes. *Chem. Rev.* .
- Albert C. Fahrenbach, S. C.-J. (2013). Organic Switches for Surfaces and Devices . *MaterialsView*.
- ALLINGER, N. L., CHEN, K., & LII, J.-H. J. (2000). Binding of a diverse set of ligands to avidin and streptavidin: an accurate quantitative prediction of their relative affinities by a combination of molecular mechanics and continuum solvent models. *Journal of Medicinal Chemistry*.
- Atanu Jana, M. I. (2017). Tetrathiafulvalene- (TTF-) Derived Oligopyrrolic Macrocycles. *Chem. Rev*.
- Attila Szabo, N. S. (1996). *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover Publications.
- Balzani V, V. M. (2003). ) Molecular devices and machines: a journey into. *Wiley-VCH, Weinheim*.
- Carlos Fiolhais, F. N. (2003). *A Primer in Density Functional Theory*. Springer Science & Business Media.
- Cramer, C. J. (2004). [*Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*]. WILEY.
- Dirac, P. A. (1929). *Quantum Mechanics of Many-Electron Systems*. . Cambridge: Royal Society.
- Dr., C. A.-D.-C.-C. (2004). Theory and Experiment in Concert: Templated Synthesis of Amide Rotaxanes, Catenanes, and Knots. *Chemistry – A European Journal*.
- G, S. (1997). Catenanes, rotaxanes and knots. *Academic, New-York*.
- Ganga Periyasamy, A. S.-P.-P. (2009). Computational, Structural, and Mechanistic Analysis of the Electrochemically Driven Pirouetting Motion of a Copper Rotaxane. *J. Phys. Chem. B*.
- Garcia-Garibay, S. D. (2005). Amphidynamic Crystals: Structural Blueprints for Molecular Machines. *Top Curr Chem* .
- GARZA, J., NICHOLS, J. A., & DIXON, D. (2000). The role of the localmultiplicative KohnSham potential on the description of occupied and unoccupied. *Chem. Phys*.
- Ghosh, A. D. ( 2014). Supramolecular Assemblies by Charge-Transfer Interactions between Donor and Acceptor Chromophores. *Chem. Int*.
- HUO S, M. I. (2002). Computational alanine scanning of the 1:1 human growth hormone-receptor complex. *J Comput Chem*.

- Ivanov, P. (2016). Performance of some DFT functionals with dispersion on modeling of the translational isomers of a solvent-switchable [2]rotaxane. *Journal of Molecular Structure*.
- Jaime, X. G. (1998). Molecular Shuttles. A Computational Study (MM and MD) on the Translational Isomerism in Some [2]Rotaxanes. *J. Org. Chem*.
- Jamin Ku, Y. L. (2011). Time-Dependent Density Functional Theory Study on Benzothiadiazole-Based Low-Band-Gap Fused-Ring Copolymers for Organic Solar Cell Applications. *J. Phys. Chem*.
- Jonathan C. Barnes. M. (2013). Synthesis of ExBox Cyclophanes . *J. Org. Chem*.
- Kohn, P. H. (1964). Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* 136.
- KOHN, W., & SHAM, L. J. (1965). Self-Consistent Equations Including Exchange. *Physical Review*.
- Kumar, D. S. (2018). Fault detection and analysis of bistable rotaxane. *Journal of Experimental Nanoscience*.
- Leigh, E. R. (2005). Hydrogen Bond-Assembled Synthetic Molecular Motors and Machines. *Top Curr Chem*.
- M, S. (2003). Molecular motors. *Wiley-VCH, Weinheim*.
- MalineePromkatkaew, S. S. (2020). DFT/TD-DFT investigation on the photoinduced electron transfer of diruthenium and viologen complexes. *Journal of Luminescence*.
- Mandapati V. Ramakrishnam Raju†, P. R.-C.-C. (2013). An Acid–Base Controllable Hierarchical Nanostructure from a NIR-Absorbing Conjugated Polyrotaxane-Based Optical Molecular Switch. *Macromolecules*.
- Marcus, R. A. (2004). On the Theory of Oxidation-Reduction Reactions Involving Electron Transfer. *J. Chem. Phys*.
- MARTIN DEL CAMPO, J., GAZQUEZ , J. L., TRICKEY, S. B., & VELA, A. (2012). Nonempirical improvement of PBE and its hybrid PBE0 for general description of molecular properties. *J. Chem. Phys.* 136.
- Martin, R. M. (2004). *Electronic Structure Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press.
- Másumi Asakawa, . W. (1996). Improved Template-Directed Synthesis of Cyclobis(paraquat-p-phenylene). *J. Org. Chem*.
- Michl, T. F. (2005). Altitudinal Surface-Mounted Molecular Rotors. *Springer-Verlag Berlin Heidelberg*.
- Min Feng, L. G. ( 2007). Observation of Structural and Conductance Transition of Rotaxane Molecules at a Submolecular Scale. *Adv. Funct. Mater*.
- Min Feng, L. G. (2007). Reversible, Erasable, and Rewritable Nanorecording on an H2 Rotaxane Thin Film. *J. Am. Chem. Soc*.
- Min Zhang, G. D. (2019). Mechanical Susceptibility of a Rotaxane. *J. Am. Chem. Soc*.
- Mio Maesa, H. S. (2005). Photoinduced electron and energy transfer processes in rotaxanes containing zinc porphyrin as pendant and [60]fullerene and ferrocene as axle ends. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*.
- MJ Frisch, G. T. (2016). Gaussian 16, Gaussian. Inc., Wallingford CT.



- MJEA Frisch, G. T. (2009). gaussian 09, Revision d. 01, Gaussian. *Inc.*, Wallingford CT.
- MOBLEY DL, G. A. (2007). Predicting absolute ligand binding free energies to a simple model. *J Mol Biol.*
- Mogens Brøndsted Nielsen, . J. (2001). Binding Studies between Tetrathiafulvalene Derivatives and Cyclobis(paraquat-p-phenylene). *J. Org. Chem.*
- motif, R. a. (2017). Beth E. Fletcher, Michael J. G. Peach and Nicholas H. Evans. *Org. Biomol. Chem.*
- Ognjen S. Miljanic, W. R. (2006). Cyclobis(paraquat-p-phenylene)-Based [2]Catenanes Prepared by Kinetically Controlled Reactions Involving Alkynes. *ORGANIC LETTERS.*
- Pakkanen, P. H. (2008). Computational models for the shuttling motion of the macrocycle in rotaxane-based molecular switches. *J Mol Model.*
- PARR, R. G., & YANG, W. (1989). *Density-Functional Theory of Atoms and molecules.* USA: Oxford University Press.
- Peng Liu†, W. C. (2010). Thermodynamic Insights into the Dynamic Switching of a Cyclodextrin in a Bistable Molecular Shuttle. . *Phys. Chem. Lett.*
- PERDEW, J. P., BURKE, K., & ERNZERHOF, M. ((1996). Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* 77.
- PERDEW, J. P., RUZSINSZKY, A., TAO, J., STAROVEROV, V. N., & SCUSERIA. (2005). Prescription for the design and selection of density functional. *J. Chem. Phys.* 123.
- Qiong Zhang, Y. T.-L. (2010). Working Mechanism for a Redox Switchable Molecular Machine Based on Cyclodextrin: A Free Energy Profile Approach. *J. Phys. Chem. B.*
- Sam McArdle, S. E.-G. (2020). Quantum computational chemistry. *Rev. Mod. Phys.*
- Sancho García, J. C. (2004). *La teoría del funcional densidad y las ecuaciones variacionales de Kohn-Sham: Aportación de nuevos aspectos sobre sus posibilidades y limitaciones.* Alicante : Biblioteca Virtual Miguel de Cervantes.
- SHERALI, F. J. ( 2006). *Introduction to computational Chemistry.* LTD, USA: John Wiley and Sons.
- Sissel S. Andersen, a. M. (2012). Anion effects on the cyclobis(paraquat-p-phenylene) host. *Chem. Commun.*, 48.
- SNOW CD, N. H. (2002). Absolute comparison of simulated and experimental protein-folding dynamics. *Nature.*
- Sohlberg, M. E. (2011). Computational Investigation of the Role of Counterions and Reorganization Energy in a Switchable Bistable [2]Rotaxane. *J. Phys. Chem.*
- Sudip Barman, F. D. (2008). Conducting Polymer Memory Devices Based on Dynamic Doping. *J. Am. Chem. Soc.*
- Vishnu, G. B. (2017). Deep learning for computational chemistry. *Journal of Computational Chemistry.*

- Vyazovkin, S. (2018). Power Law and Arrhenius Approaches to the Melting Kinetics of Superheated Crystals: Are They Compatible? *Cryst. Growth Des.*
- WANG J, K. X. (2005). Hierarchical database screenings for HIV-1 reverse transcriptase using a pharmacophore model, rigid docking, solvation docking. *Journal of Medicinal Chemistry.*
- Xavi Grabuleda, P. I. (2003). Shuttling Process in [2]Rotaxanes. Modeling by Molecular Dynamics and Free Energy. *J. Phys. Chem. B.*
- Yihan Tang, J. X. (2020). Mechanism study on the Oxidation of Ethylbenzene: A Theoretical and Computational Approach. *Computational and Theoretical Chemistry.*
- Yoshiyuki Kawashima, A. S. (2012). Intermolecular Interaction between CO or CO<sub>2</sub> and Ethylene Oxide or Ethylene Sulfide in a Complex, Investigated by Fourier Transform Microwave Spectroscopy and Ab initio Calculations. *J. Phys. Chem. A.*
- Yue Bing Zheng†, Y.-W. Y. (2009). Active Molecular Plasmonics: Controlling Plasmon Resonances with Molecular Switches. *Nano Lett.*
- Yuhao Qian, G. J. (2017). Exploring the General Characteristics of Amino-Acid-Functionalized Ionic Liquids through Experimental and Quantum Chemical Calculations. *Energy Fuels.*
- Yun Hee Jang and William A. Goddard, I. (2010). Oxidation of Thiol Anchor Groups in Molecular Junction Devices: A Density Functional Theory Study. *J. Phys. Chem. C.*
- Yun Hee Jang and William A. Goddard, I. (2010). Stoddart–Heath [2]Rotaxane Molecular Switch Made Simple: A Density Functional Theory Study on Model Junction Devices. *J. Phys. Chem. C.*
- Yun Hee Jang, S. H.-H. (2004). Density Functional Theory Studies of the [2]Rotaxane Component of the Stoddart–Heath Molecular Switch. *J. Am. Chem. Soc.*
- Yun Hee Jang‡ and William A. Goddard, I. (2008). Electron Transport through Cyclic Disulfide Molecular Junctions with Two Different Adsorption States at the Contact: A Density Functional Theory Study. *J. Phys. Chem. C.*
- ZGARBOVA M, E. A. (2010). "Large-scale compensation of errors in pairwise-additive empirical force fields: comparison of AMBER intermolecular terms with rigorous DFT-SAPT calculations. *Phys. Chem.*
- Zhaoxi Sun, T. Z. (2017). Optimization of convergence criteria for fragmentation methods. *Chemical Physics Letters.*
- Zheng, X. &. (2004). Computational Analysis of Switchable Rotaxanes.