



Estudi teòric de l'estereodinàmica de rotors i engranatges moleculars

Abel Carreras Conill

ADVERTIMENT. La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX (www.tdx.cat) i a través del Dipòsit Digital de la UB (diposit.ub.edu) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX ni al Dipòsit Digital de la UB. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX o al Dipòsit Digital de la UB (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

ADVERTENCIA. La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR (www.tdx.cat) y a través del Repositorio Digital de la UB (diposit.ub.edu) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR o al Repositorio Digital de la UB. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR o al Repositorio Digital de la UB (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

WARNING. On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX (www.tdx.cat) service and by the UB Digital Repository (diposit.ub.edu) has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized nor its spreading and availability from a site foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository is not authorized (framing). Those rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.

UNIVERSITAT DE BARCELONA
DEPARTAMENT DE QUÍMICA FÍSICA

Programa de Doctorat de Química Teòrica i Computacional

Estudi teòric de l'estereodinàmica de rotors i engranatges moleculars

Memòria presentada per Abel Carreras Conill
per optar al Títol de Doctor en Química Teòrica i Computacional

Barcelona, novembre de 2013

Dirigida per:

Dr. Pere Alemany i Cahner
Dr. Miquel Llunell i Marí

Departament de Química Física i Institut de Química Teòrica i Computacional
Univeristat de Barcelona

AGRAÏMENTS

Seria molt difícil comptabilitzar i agrair a totes les persones que han contribuït a aquesta tesi, ja sigui directament o moralment. Així que en aquest curt escrit intentaré fer un recull només d'aquelles que voldria agrair especialment.

Primer de tot, als meus directors de tesi. Al Dr. Pere Alemany, que malgrat encara no li han donat el Nobel i segueix esperant-lo cada any, ha estat per mi un exemple a nivell científic i personal, vull donar-li les gràcies per tota l'ajuda que m'ha brindat, haver-me aguantat tots aquest anys i haver confiat en mi per dur a terme aquesta tesi. També agrair al meu segon (però no menys important) director, el Dr. Miquel Llunell, per haver-me transmès la passió per programar, haver compartit les seves inquietuds polítiques i haver-me ajudat a completar aquesta tesi, ja que sense ell no hagués estat possible. No vull passar per alt tampoc als meus meravellosos companys de grup i amics, pels bons i mals moments que hem passat junts sota la direcció del nostre estimat director. A en Sergio Conejeros, tot una inspiració per mi al haver-me ensenyat que significa ser capaç de viatjar a un altre país i treballar dur per treure's un doctorat, per l'ajuda en els temes de sòlids (que necessitaré en el futur pròxim) i per demostrar que és adaptar-se bé a la cultura catalana. A la Clàudia Climent, per les llargues bones estones discutint sobre sobre temes intranscendents, haver-me ajudat amb l'anglès i haver-me mostrat que a vegades el que sembla impossible és possible.

No m'oblido tampoc de la resta d'amics de la universitat, ja que sense ells, aquests anys a no haguessin estat els mateixos. A en Marc Belenguer per ajudar a retrobar-me amb el meu esperit gamer que fa temps que havia oblidat, al Dr. Héctor Bagán per demostrar-me el que és la passió per la ciència i la docència i a en David Pou per oferir-me la seva ajuda sempre que l'he necessitat. A tots tres per haver compartit tans bons moments (i els que vindran) a l'hora de dinar, la passió per l'anime (i el frikisme en general) i totes les tonteries varies que hem fet durant aquests anys i que han fet la meua vida molt més interessant. I ja estenent-me a altres facultats, a en David Bosch per, durant anys, compartir el curt camí cap a la universitat tot elucubrant teories matemàtiques rares.

Finalment també vull agrair als meus pares per tot el suport que m'han donat sempre en totes les decisions que he pres a la vida i per haver estat allà sempre que els he necessitat.

Als meus pares

ÍNDIX

Introducció	1
1. Desenvolupament de programes per a la simulació de rotors i engranatges moleculars	7
1. <i>Introducció</i>	7
2. <i>Dinàmica Molecular: el programa ACODIM</i>	8
3. <i>Simulació de Monte Carlo: el programa ASMOCA</i>	22
4. <i>Simulació de la dinàmica de la rotació interna de la molècula de bifenil</i>	27
5. <i>Conclusions</i>	36
2. Estudi d'engranatges moleculars	39
1. <i>Introducció</i>	39
2. <i>Anàlisi de cadenes moleculars</i>	60
3. <i>Conclusions</i>	73
3. Estudi de rotors moleculars flexibles: els triptícil[n]helicens	75
1. <i>Introducció</i>	75
2. <i>El problema de l'escombratge restringit</i>	77
3. <i>El grup triptícil</i>	80
4. <i>El [5]helicè</i>	83
5. <i>La definició de les coordenades</i>	90
6. <i>Conclusions</i>	115
7. <i>Detalls computacionals</i>	116
<i>Annex</i>	117

4. Els sòlids amfidinàmics	125
4.A. Estudi de la dinàmica de rotació interna del C₆₀ als cristalls d'IDipp-C₆₀	137
1. Introducció	137
2. <i>Estudi computacional</i>	143
3. <i>Potencial de rotació del C₆₀ per la molècula aïllada</i>	150
4. <i>Potencial de rotació del C₆₀ dins de l'entorn cristal·lí</i>	165
5. <i>Discussió de resultats</i>	171
6. <i>Conclusions</i>	173
7. <i>Detalls computacionals</i>	174
4.B. Estructura i dinàmica molecular del rotor de mestranol	177
1. <i>Introducció</i>	177
2. <i>El model computacional</i>	182
3. <i>Dinàmica del rotor de mestranol</i>	206
4. <i>Discussió de resultats</i>	223
5. <i>Conclusions</i>	225
6. <i>Detalls computacionals</i>	227
Conclusions	229
Referències	233

Introducció

El rotors, motors i engranatges moleculars¹⁻⁴ són molècules o sistemes moleculars que tenen com a característica que presenten moviments moleculars de gran amplitud, majoritàriament associats a rotacions internes de la molècula al voltant d'un o diversos enllaços senzills entre els seus àtoms. Aquesta propietat permet a aquestes molècules adoptar diferents geometries conformacionals en funció de la rotació al voltant d'aquests enllaços, podent formar estructures anàlogues a engranatges macroscòpics comuns, de manera que aquestes molècules puguin ser considerades com a components bàsics que poden contribuir en un futur al disseny de màquines nanoscòpiques més complexes. És per aquesta raó que l'anàlisi dels rotors i engranatges moleculars ha despertat l'interès d'una gran quantitat de científics que, des de fa temps, treballen en la síntesi i caracterització d'aquest tipus de compostos.⁵⁻¹¹

L'estudi del comportament dinàmic d'aquestes molècules, però, no és una tasca senzilla, ja que a diferència dels seus anàlegs macroscòpics, presenten una gran flexibilitat i es veuen fàcilment afectades per l'entorn on es troben. A més, els processos claus que determinen el seu comportament sovint estan associats a interaccions febles molt localitzades entre diferents parts de la molècula. Això fa que el seu estudi experimental resulti molt complex, ja que les tècniques actuals encara no permeten el nivell de manipulació de les molècules a l'escala necessària per a treballar de manera adequada amb aquest tipus de sistemes tal com es faria en el cas dels engranatges macroscòpics equivalents.

És per això que el sorgiment de la química computacional, gràcies a la recent revolució informàtica, ha pres un gran protagonisme últimament en l'estudi d'aquest tipus de sistemes mitjançant les diferents tècniques de simulació. Les simulacions de sistemes moleculars permeten, a diferència de les tècniques experimentals, estudiar el comportament de les molècules individuals a qualsevol escala de temps i de mida, de manera que resulta molt més senzill d'entendre el seu comportament.

Les tècniques computacionals, però, també estan subjectes a diverses limitacions, tant tècniques (potència computacional) com de teoria (descripció del sistema), de manera que és un camp en contínua evolució on es desenvolupen nous mètodes i noves tècniques per tal de poder reproduir els processos naturals amb cada cop més precisió.

L'estudi de la dinàmica de rotors i engranatges moleculars requereix, per una banda, la utilització de tècniques acurades per a calcular superfícies d'energia potencial amb una precisió suficient per a reproduir de manera correcta l'alçada de les diferents barreres que es troben al llarg dels camins de mínima energia associats als moviments conformacionals implicats en el funcionament d'aquests sistemes com a anàlegs de components mecànics macroscòpics. Per l'altra banda, es requereix també la realització de simulacions de dinàmica molecular suficientment llargues, en què s'obtingui la trajectòria de cadascuna de les partícules d'un sistema al llarg del temps a partir del càlcul de les forces que s'estableixen entre els seus àtoms. Normalment l'estudi dinàmic de molècules senzilles es restringeix al seu espectre vibracional, el qual permet analitzar-ne tant la reactivitat com els processos d'intercanvi conformacional, que es situen en escales de temps relativament curts (de l'ordre dels pocs picosegons). En aquests casos els canvis conformacionals que es produeixen acostumen a ser petits i molt ràpids. En canvi, per tal de poder estudiar comportaments dinàmics més globals, com ara la transmissió del moviment intramolecular d'un rotor o engranatge molecular, no n'hi ha prou amb l'estudi només d'un únic canvi conformacional concret, sinó que cal analitzar estadísticament el conjunt d'aquests canvis que es produeixen en les diferents parts de la molècula durant temps de simulació molt més elevats. Només així es poden trobar els seus possibles acoblaments i el seu comportament dinàmic general per tal d'esbrinar si es comporten realment com els seus anàlegs macroscòpics.

Generalment, per a l'anàlisi de processos lents en sistemes amb molècules voluminoses, com és el cas dels estudis del *docking* de fàrmacs en receptors (figura 1), en què s'estudia la interacció de les molècules del fàrmac amb el centre actiu d'una proteïna,¹² s'utilitzen mètodes computacionalment poc costosos, com ara la mecànica molecular, per tal que la simulació es pugui realitzar en uns temps de càlcul assumibles. En el cas dels engranatges moleculars, però, les barreres de potencial que hi ha entre les diferents conformacions, moltes vegades són degudes a interaccions que no estan ben descrites pels mètodes de mecànica molecular i, per tant, requereixen mètodes més acurats per a tractar-les correctament.

Per aquesta raó, l'estudi de la dinàmica de rotors moleculars utilitzant els mètodes emprats en altres camps de la química teòrica pot resultar difícil, quan no inviable i, per tant, cal emprar una metodologia diferent per tal de realitzar aquest tipus d'estudis.

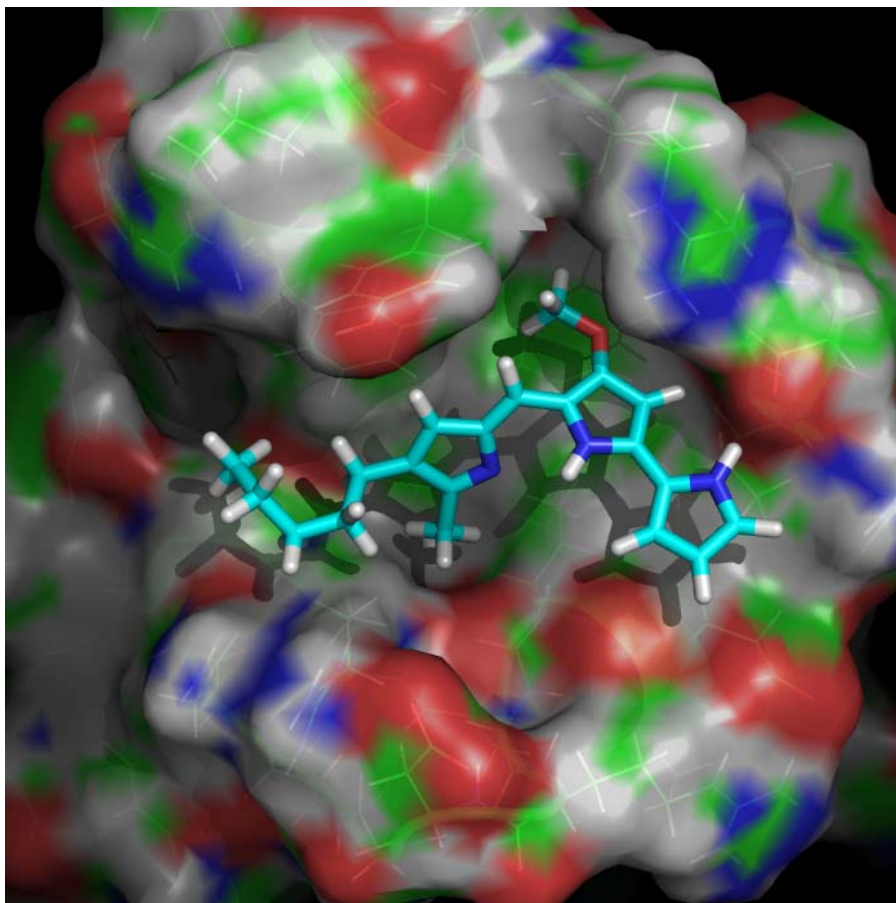


Figura 1. Representació del docking de la molècula de prodigiosina sobre la proteïna anti-apoptòtica BCL-XL*.

Analitzant l'espectre vibracional de les molècules amb comportament de rotor molecular, s'observa que, generalment, el seu comportament dinàmic com a giny mecànics es restringeix essencialment a uns pocs graus de llibertat, que coincideixen amb els seus principals graus de llibertat rotacionals. Aquest fet es pot veure exemplificat en el cas dels *Metal-Organic Frameworks*^{13,14} (MOFs) dels quals se'n mostra un esquema en la figura 2 que estan formats per una estructura de molècules orgàniques rígides acoblades entre si en una estructura tridimensional flexible mitjançant ions metàl·lics, on alguns dels seus grups funcionals poder rotar quasi lliurement.

* Imatge cedida pel Dr. Jaime Rubio (Universitat de Barcelona).

Una manera de poder abordar l'estudi teòric dels rotors moleculars sense haver de renunciar a l'ús d'un mètode de càlcul de les interaccions intermoleculares acurat, és efectuant una dinàmica molecular restringida, on només es tenen en compte un nombre reduït de graus de llibertat i els efectes de la resta modes en el comportament dinàmic es menysprea o s'inclou només de manera aproximada com a pertorbació del moviment que s'estudia en detall. D'aquesta manera és possible reduir el cost computacional del càlcul i poder accedir així, a temps de simulació molt més elevats en uns temps de càlcul assumibles mantenint una descripció acurada de les interaccions de la molècula.

Molts dels programes de simulació per dinàmica molecular existents actualment emprats en la química computacional permeten restringir algunes coordenades durant el càlcul, però les restriccions s'inclouen *a posteriori*, de manera que es segueixen tenint compte tots els graus de llibertat en el càlcul del potencial i el gradient, i, per tant, no suposen cap millora en el temps de càlcul.

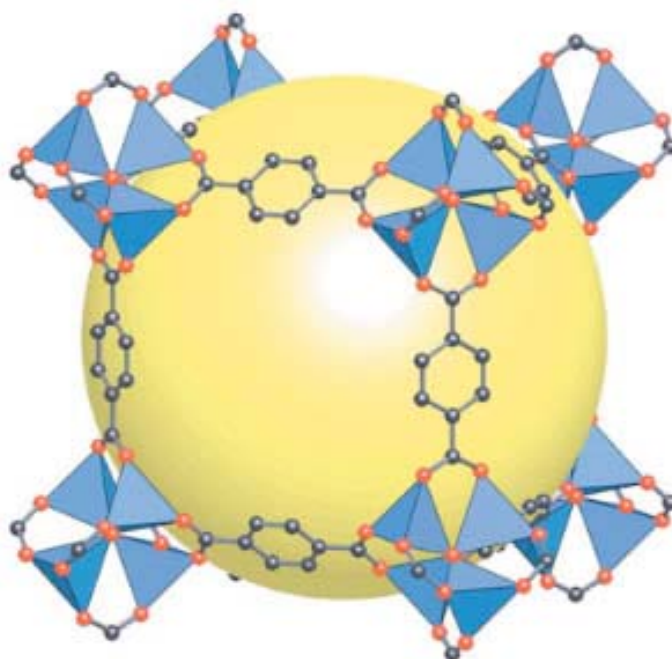


Figura 2. Exemple de MOF on s'observa la seva estructura formada per una xarxa de molècules orgàniques coordinades a ions metàl·lics (en vermell). Molts d'ells contenen grups fenilè que tenen una gran mobilitat rotacional. En groc s'indica l'espai buit que queda a l'interior demostrant la seva alta porositat.¹⁴

En aquesta tesi doctoral s'ha desenvolupat un conjunt de programes informàtics que permeten simular el comportament dinàmic de sistemes formats per un nombre de fragments que es consideren rígids amb una energia potencial total definida a partir

d'interaccions individuals entre ells. Això permet tractar sistemes grans reduint el nombre de graus de llibertat, separant així les interaccions més rellevants. D'aquesta manera, al només tenir en compte només uns pocs graus de llibertat, es pot realitzar un càlcul més precís de l'energia amb un temps assumible.

Les interaccions entre fragments s'han descrit en forma de superfícies de potencial en funció de les variables que descriuen les diferents rotacions internes entre fragments rígids. Aquesta descripció, permet veure més clarament els possibles acoblaments entre els diferents graus de llibertat rotacionals de la molècula. Per fer-ho, s'ha elaborat una metodologia que permet descriure els processos de flexió que tenen lloc a la molècula al mateix temps que és produïda la rotació.^{15,16} Amb aquesta metodologia, s'ha realitzat l'estudi dels tripticil[n]helicens, molècules formades per la unió d'un grup tripticil i un helicè mitjançant un enllaç senzill, els quals han estat estudiades per la seva relació amb els anomenats trinquets moleculars,¹⁷⁻¹⁹ sistemes on hi ha una rotació interna en un entorn asimètric degut a la presència de fragments moleculars quirals.

Una de les famílies de compostos més interessants en el camp dels rotors moleculars són els sòlids anfidinàmics²⁰⁻²², uns sòlids moleculars formats per una estructura cristal·lina rígida on algunes de les parts de les molècules empaquetades conserven una alta llibertat de rotació. Aquest fet els hi confereix sòlids unes propietats dinàmiques úniques, ja que permet tenir rotors fixos en una estructura rígida i aïllats de l'exterior, evitant així molts dels inconvenients dels rotors sintetitzats en fase aquosa.

Utilitzant els programes de simulació de Monte Carlo²³ ASMOCA i de dinàmica molecular²⁴ ACODIM, desenvolupats en el transcurs de la tesi i adaptats per aquest propòsit, s'ha estudiat en col·laboració amb el grup experimental del Prof. Miguel A. Garcia-Garibay de la Universitat de Califòrnia, dos membres d'aquesta família sintetitzats recentment: El rotor de mestranol i l'IDIpp-C₆₀.

El rotor de mestranol²⁵ està format per una estructura orgànica rígida que conté en el seu interior grups fenilè que tenen la capacitat de rotar sobre si mateixos. La peculiaritat d'aquests rotors és que els grups fenilè estan suficientment a prop per interaccionar entre ells, donant lloc a cadenes llargues de fragments fenilè amb un comportament dinàmic col·lectiu. A partir de la superfície d'interacció per a la rotació relativa d'un parell de fenilens s'ha elaborat un model simplificat del cristall format per una cadena periòdica de

fragments que interaccionen a parells. Aquest model s'ha utilitzat per tal de simular el comportament del sòlid mitjançant simulacions de Monte Carlo i dinàmica molecular.

A l'hora de construir superfícies de potencial per a un determinat moviment conformacional en sistemes amb molts graus de llibertat les optimitzacions de geometries sovint poden conduir a mínims locals. Per això, alhora de calcular les corbes o superfícies d'interacció per a la rotació interna cal utilitzar metodologies poc convencionals. Això ha es discuteix en el capítol dedicat a un altre membre de la família dels sòlids anfidinàmics estudiat en aquesta tesi doctoral: L'IDipp-C₆₀²⁶. Aquest compost, format per la reacció del 1,3-bis(diisopropilfenil)imidazol-2-ilè (Dipp) amb el ful·lere (C₆₀) formant un aducte on tots dos fragments estan units per un enllaç senzill C-C, ha estat estudiat per les seves propietats de semiconducció que unides al ràpid gir de fragment C₆₀ al voltant d'aquest enllaç pot donar lloc a propietats interessants. Degut a l'alta simetria del fragment C₆₀, quan el compost s'empaqueta en fase cristal·lina, el fragment IDipp forma una estructura rígida que s'estén al llarg de l'espai en la qual els fragments C₆₀ queden a l'interior units únicament per un enllaç C-C que permet a aquest fragment rotar de manera pràcticament lliure al voltant d'aquest enllaç. Malgrat que les interaccions que s'estableixen entre el fragment IDipp i el fragment C₆₀ són febles, la gran quantitat d'aquestes fa que acabin sent rellevants i la seva rotació interna estigui subjecte a una potencial amb una estructura complexa.

Actualment els programes de simulació desenvolupats durant aquesta tesi funcionen molt bé per a casos senzills, on els fragments rígids mantenen una massa inercial constant al llarg de la seva rotació, però els casos més complexos, en que tenen lloc flexions importants de la molècula, no poden ser descrits correctament per aquests programes. Es per això que, en aquest moment, s'esta treballant per a la millora del codi per poder estudiar correctament els sistemes flexibles.

1. Desenvolupament de programes per a la simulació de rotors i engranatges moleculars

1. INTRODUCCIÓ

L'estudi dinàmic de rotors i engranatges moleculars, un cop determinada la superfície de potencial per als graus de llibertat rellevants per a la dinàmica del sistema (o la seva modelització), requereix la realització de simulacions de dinàmica molecular per tal d'obtenir la trajectòria de cadascuna de les partícules al llarg del temps. Un elevat nombre de graus de llibertat en el sistema condiciona fortament la viabilitat computacional del seu estudi atès que, en general, cal emprar mètodes de càlcul acurats i treballar amb temps de simulació llargs. És per aquest motiu que resulta molt convenient fer dinàmiques moleculars restringides, en què només es tenen en compte un reduït nombre de graus de llibertat, menyspreant-ne la resta. Com es mostrarà més detalladament en el capítol 2 d'aquesta memòria, per a l'estudi d'alguns rotors i engranatges moleculars, els únics graus de llibertat que cal tenir en compte en aquestes dinàmiques restringides són de tipus rotacional, atès que el sistema es pot modelitzar fàcilment a partir d'un conjunt de fragments rígids units per "frontisses" (enllaços que uneixen dos fragments permetent el seu moviment rotacional). Per fer simulacions de dinàmica molecular amb coordenades rotacionals restringides per aquest tipus de sistemes s'ha desenvolupat el programa ACODIM.

Hi ha, però, molts altres rotors o engranatges moleculars que no poden ser modelitzats d'una forma tan simple. Així, per exemple, un alt grau de flexibilitat de les parts del sistema que giren, que es tradueix en l'existència de graus de llibertat no rotacionals no menyspreables, implica no poder aplicar el model de fragments rígids i frontisses. El principal problema en aquests casos per a dur a terme un estudi dinàmic és que la flexibilitat del fragments porta associada una gran variació dels moments d'inèrcia de cada fragment durant la rotació que complica molt les equacions del moviment que s'han d'integrar en la dinàmica molecular. En aquests casos en què no és possible encara

un estudi dinàmic, es pot realitzar un estudi estadístic de les configuracions preferents entre fragments, per exemple, per mitja d'una simulació amb mètodes de Monte Carlo. Per als sistemes més senzills, aquest estudi també resulta útil, ja que complementa la informació obtinguda amb la dinàmica molecular. Per fer aquestes simulacions de Monte Carlo s'ha desenvolupat el programa ASMOCA.

En aquest primer capítol de la memòria, es descriu breument les característiques i el funcionament d'aquests dos programes, mentre que en capítols posteriors es presentaran els resultats obtinguts en emprar-los per a l'estudi de sistemes de diversos rotors i engranatges moleculars.

2. DINÀMICA MOLECULAR: EL PROGRAMA ACODIM

Per a l'estudi de la dinàmica en sistemes modelitzables mitjançant un esquema de fragments rígids i frontisses, s'ha desenvolupat el programa ACODIM que permet fer simulacions de dinàmica molecular²⁷ amb coordenades rotacionals restringides mitjançant mecànica clàssica utilitzant diferents tipus de potencials.

El programa treballa amb un sistema de N fragments, cadascun dels quals està definit per una coordenada rotacional φ_i i una massa inercial m_i , on el potencial total d'interacció entre ells, V , està definit com la suma de N_v interaccions V_k diferents entre els fragments. Cadascuna d'aquestes interaccions V_k , a la vegada, està definida en funció de varies de les coordenades rotacionals dels fragment. Evidentment, de totes les coordenades rotacionals en depèn, com a mínim, alguna de les interaccions V_k .

La funció de potencial de cadascuna d'aquestes N_v interaccions està definida respecte les coordenades rotacionals dels fragments.

$$V = \sum_{k=1}^{N_v} V_k \left(\left\{ \varphi_j \right\}_{j=1,N} \right) \quad (1.1)$$

Així doncs, utilitzant les equacions de la mecànica clàssica es pot definir l'evolució de la posició (coordenada rotacional) de cada fragment amb el temps, mitjançant l'equació:

$$\ddot{\varphi}_i = \frac{\nabla_{\varphi_i} V}{m_i} \quad (1.2)$$

Prenent l'aproximació que els fragments són rígids, el valor de la massa inercial es manté constant i, per tant, es pot integrar l'equació únicament respecte la posició sense tenir en compte la massa, tal com passa en un sistema lineal.

Sovint, les interaccions es defineixen per a un únic fragment, depenent només de la seva coordenada rotacional, φ_i , o per a una parella de fragments, expressant-se en funció de les seves dues coordenades rotacionals, φ_i i φ_j . Per aquest darrer cas, el més habitual quan es tracta d'una interacció entre fragments veïns amb un mateix eix de rotació és que el potencial depengui de la coordenada rotacional relativa, θ_{ij} , definida a partir de les dues coordenades rotacionals φ_i i φ_j dels dos fragments implicats, que en contraposició a la coordenada relativa, anomenarem absolutes.

$$\theta_{ij} = \varphi_j - \varphi_i \quad (1.3)$$

En la figura 1.1 es mostren alguns exemples de l'ús de coordenades absolutes o relatives per definir diferents interaccions. Els potencials que depenen d'una coordenada relativa, $V_k(\theta_{ij})$, permeten descriure la variació de la interacció entre dos fragments mòbils en funció de la seva posició relativa quan giren al voltant d'un eix de rotació comú (cas *a* de la figura). Els potencials que només depenen d'una coordenada absoluta, $V_k(\varphi_i)$, en canvi, serveixen per descriure la interacció entre un fragment que gira i un fragment fix (cas *b*) o per simular la interacció del fragment amb l'entorn del sistema (cas *c*), sense que aquest s'hagi d'incloure com un fragment més. En aquests dos darrers casos, atès que la coordenada absoluta φ_i del fragment fix o de l'entorn es manté constant, seria possible posar el potencial en funció d'un angle relatiu θ_i , que es correspon, però, amb l'absolut del fragment mòbil (amb una constant de desfasament).

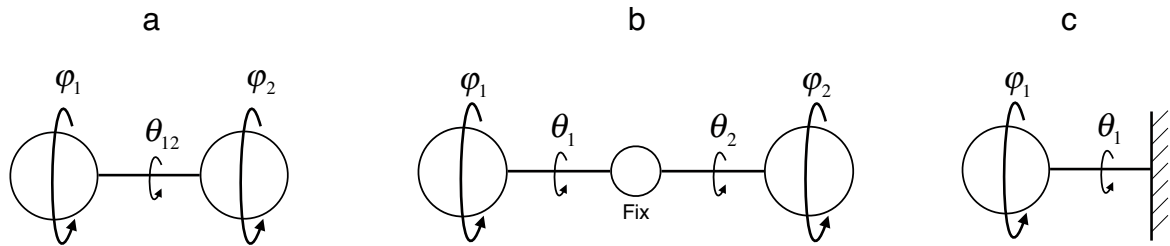


Figura 1.1. Esquema de la relació entre coordenades rotacionals absolutes i relatives emprades per a definir diferents tipus d'interaccions. Entre dos fragments mòbils (a), entre un fragment mòbil i un de fix (b) o entre un fragment mòbil i l'entorn (c).

Per tal d'establir el potencial total del sistema i facilitar la introducció de dades per part de l'usuari es defineix un mapa topològic del sistema on s'indica, per a cadascuna de les N_v interaccions que contribueixen al potencial total, el tipus de funció, els fragments que hi intervenen i les coordenades emprades.

En la figura 1.2 es mostra un esquema d'un mapa de topologia que es pot introduir en el programa ACODIM a través d'un fitxer de dades. Per un major aclariment, en l'exemple només s'han definit potencials per a parelles de fragments. Tal com s'ha comentat, però, es poden definir potencials que depenguin només d'una coordenada rotacional absoluta o de més d'una coordenada absoluta i/o relativa, permetent, així, simular potencials complexos mitjançant la combinació de potencials analítics simples. La descripció de les interaccions també permet, si s'escau, definir la periodicitat del sistema en una o diverses dimensions, tal com es mostra a la figura 1.2.

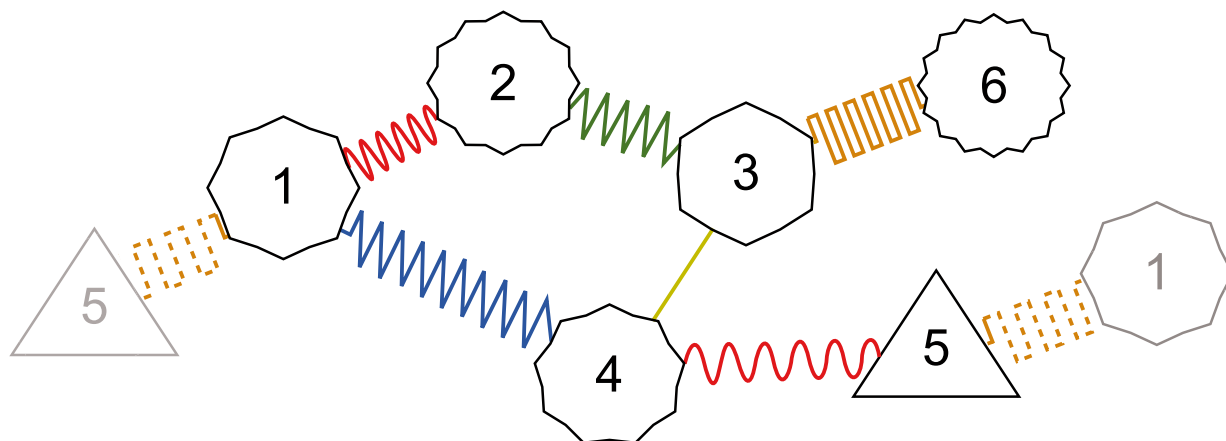


Figura 1.2. Esquema d'una possible topologia de sis fragments en què s'indiquen les diverses interaccions que s'estableixen entre parelles de fragments. Per a cada parella es fixa un potencial d'interacció de tipus analític (sinusoïdal, ona quadrada...) o interpolat a partir de dades externes (entre els fragments 3 i 4). La interacció definida entre els fragments 1 i 5 estableix la periodicitat del sistema.

Les funcions de potencial que pot emprar el programa ACODIM per a descriure les diferents interaccions poden ser de dos tipus: les funcions analítiques incorporades i funcions interpolades a partir de dades externes al programa. En el primer cas, l'usuari ha d'escollir un dels tipus de funció de potencial implementats en el programa i fixar tot un seguit de paràmetres de què depèn aquesta funció. Per a l'ús de les funcions externes, en canvi, cal disposar d'una malla de punts en l'espai de coordenades en què es mourà la dinàmica amb un valor del potencial per a cada punt (obtingut, per exemple, amb un programa de càlcul de mecànica molecular o químic-quàntic).

Funcions analítiques incorporades

Les funcions analítiques permeten construir un potencial poc costós per tal de descriure interaccions senzilles de manera aproximada. Resulten adequades per a l'estudi de comportaments generals del sistema o bé interaccions idealitzades per comparar-les amb casos macroscòpics. Aquestes funcions depenen d'una única coordenada rotacional (que pot ser absoluta o relativa) designada amb la notació genèrica σ . Cadascuna d'aquestes funcions, $V(\sigma)$, està parametritzada de manera que es poden modificar algunes de les seves característiques per a poder-la adaptar a cada cas particular. En gairebé totes les funcions hi ha tres paràmetres generals: el nombre de barreres per volta, n (que en marca la periodicitat), la fase que determina la posició dels punts característics (màxims i mínims), σ_0 , i el valor del potencial en el mínim, V_0 . A continuació es detallen els diferents tipus de funcions analítiques implementats en el programa ACODIM.

a) Oscil·lador harmònic

La funció de potencial tipus oscil·lador harmònic (figura 1.3), que representa el potencial més senzill dels incorporats en el programa, es defineix com:

$$V(\sigma) = \frac{k}{2}(\sigma - \sigma_0)^2 + V_0 \quad (1.4)$$

on k és la constant de força. A l'expressió matemàtica d'aquesta funció no apareix el paràmetre n , nombre de barreres per volta, ja que, a diferència de les altres funcions incorporades, no es tracta d'una funció periòdica. Aquest tipus de funció, per tant, resulta útil per a descriure el comportament de fragments (o parelles de fragments) que oscil·len al voltant d'un mínim a baixa temperatura o d'interaccions fortes entre dos fragments que els mantenen units impedit la seva rotació relativa.

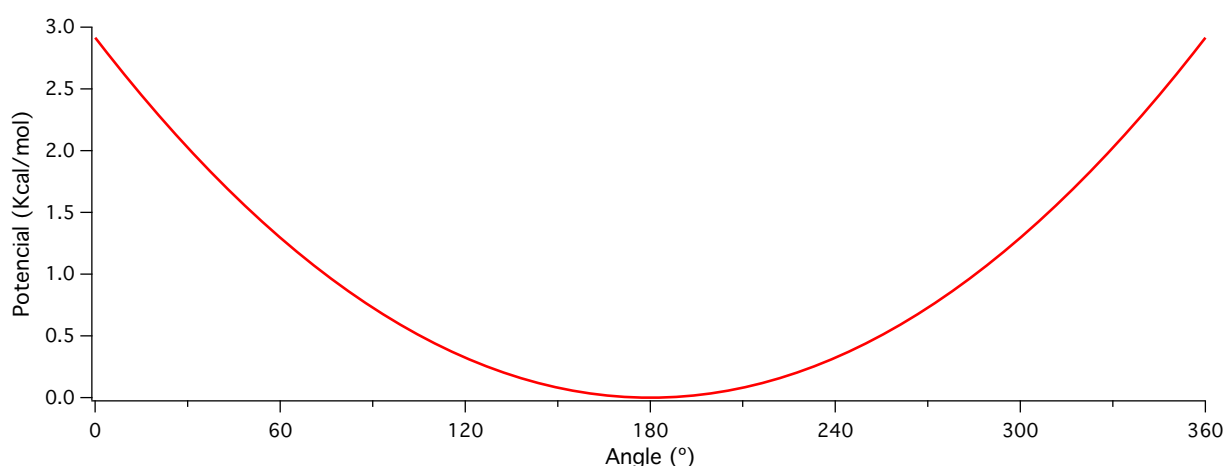


Figura 1.3. Funció d'oscil·lador harmònic definida amb $k=0.01$ kcal/mol, $V_0=0$ kcal/mol i $\sigma_0=180^\circ$.

b) Funció sinusoidal

La funció sinusoidal (figura 1.4) resulta adequada per simular un conjunt de barreres de potencial senzilles, de la mateixa alçada i equidistants. Degut al seu caràcter periòdic, és possible utilitzar-la en estudis on els fragments poden donar rotacions completes. Aquesta funció està definida com:

$$V(\sigma) = \left(\frac{\cos(n(\sigma - \sigma_0)) + 1}{2} \right)^w \cdot A + V_0 \quad (1.5)$$

on A és l'alçada de les crestes i w és un factor d'asimetrització que afecta a l'amplada de les barreres.

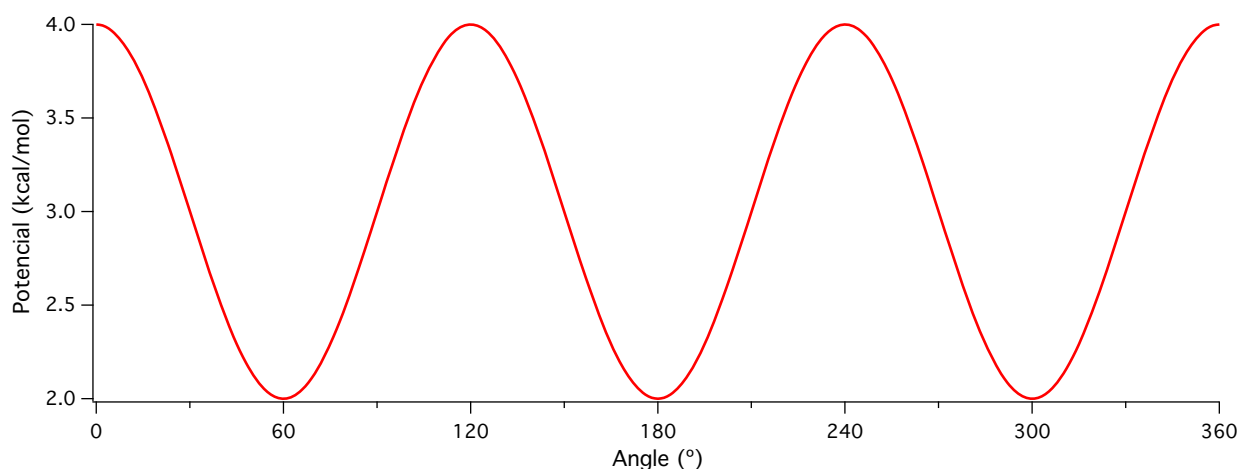


Figura 1.4. Funció sinusoidal definida amb $n=3$, $A=2$ kcal/mol, $w=1$, $\sigma_0=0^\circ$ i $V_0=2$ kcal/mol.

c) Ona triangular

La funció d'ona triangular (figura 1.5), descrita mitjançant el seu desenvolupament en sèrie de Fourier, resulta una funció computacionalment més costosa que les funcions analítiques descrites anteriorment, però amb una forma molt més idealitzada que resulta especialment útil en la simulació d'engranatges macroscòpics. Mitjançant la parametrització d'aquesta funció és possible modificar l'orientació de les crestes, podent obtenir, per exemple, una forma tipus dents de serra, que permet analitzar engranatges de tipus trinquet. Aquesta funció està definida de la següent manera:

$$V(\sigma) = \frac{A}{2} \left(1 + 2 \sum_{j=1}^{N_F} \frac{(-1)^{j+1} p^2}{j^2 (p-1) \pi^2} \sin\left(\frac{j(p-1)\pi}{p}\right) \sin(j(\sigma - \sigma_0)n) \right) + V_0 \quad (1.6)$$

on N_F és el nombre de termes utilitzats en la sèrie de Fourier i p és un paràmetre que controla la inclinació de les crestes. Els valors de p estan compresos en l'interval $(1, \infty)$ de forma que valors propers a 1 donen inclinacions a la dreta i valors grans cap a l'esquerra. Per a $p=2$ la funció és totalment simètrica.

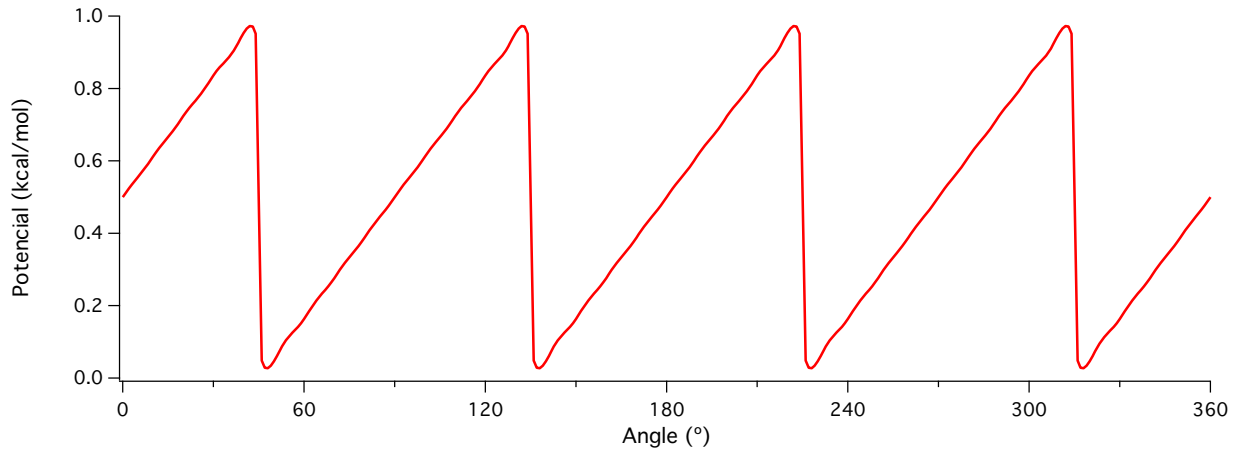


Figura 1.5. Ona triangular definida amb $n=4$, $A=1$ kcal/mol, $p=1.001$, $\sigma_0=0^\circ$, $V_0=0$ kcal/mol i $N_F=100$.

d) Ona quadrada

La funció d'ona quadrada (figura 1.6), o ona de pols, igual que l'ona triangular, es defineix també per desenvolupament en sèrie de Fourier. Aquesta funció també resulta molt convenient per a l'anàlisi de sistemes ideals anàlegs d'engranatges macroscòpics, com ara engranatges de dents rectes. Aquesta funció està definida de la següent manera:

$$V(\sigma) = A \left(1 - \frac{h \cdot n}{2\pi} + \frac{2}{\pi} \sum_{j=1}^F \frac{(-1)^{j+1}}{j} \sin\left(\frac{j \cdot h \cdot n}{2}\right) \cos(j(\sigma - \sigma_0)n) \right) + V_0 \quad (1.7)$$

on h és el factor d'amplada entre crestes.

El programa ACODIM permet que el mapa topològic de les interaccions que descriu l'usuari pugui incloure més d'un potencial analític per a una coordenada rotacional determinada (absoluta o relativa). D'aquesta forma, combinant adequadament els quatre tipus de funcions incorporades i/o seleccionant diversos conjunts de paràmetres es poden simular de forma senzilla perfils complexos de potencial que s'aproximin més a la interacció real entre fragments. En la figura 1.7 es mostra un senzill exemple de com combinar dos funcions sinusoidals per aconseguir un potencial asimètric.

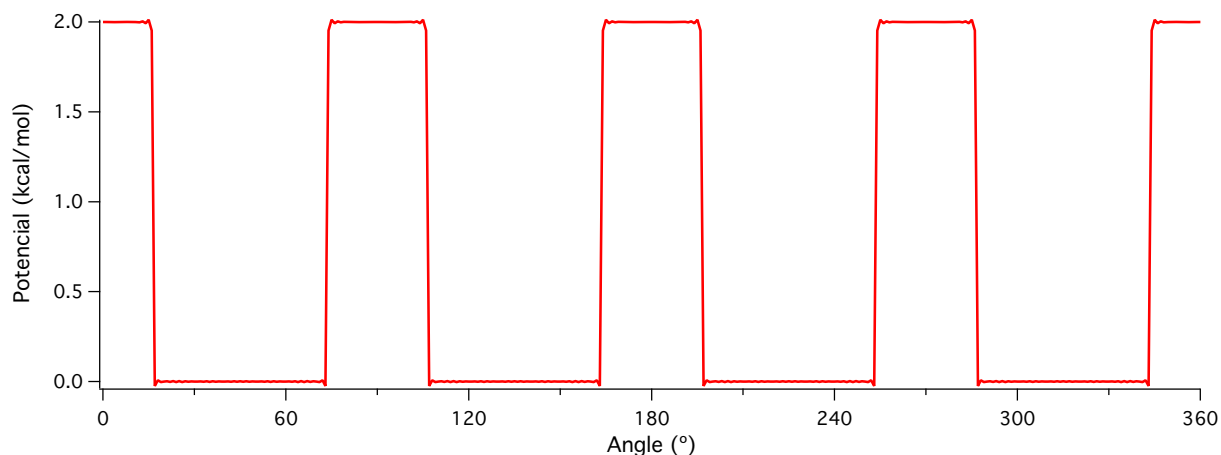


Figura 1.6. Ona quadrada definida amb $n=4$, $A=2$ kcal/mol, $h=1$, $\sigma_0=0^\circ$, $V_0=0$ kcal/mol i $N_F=100$.

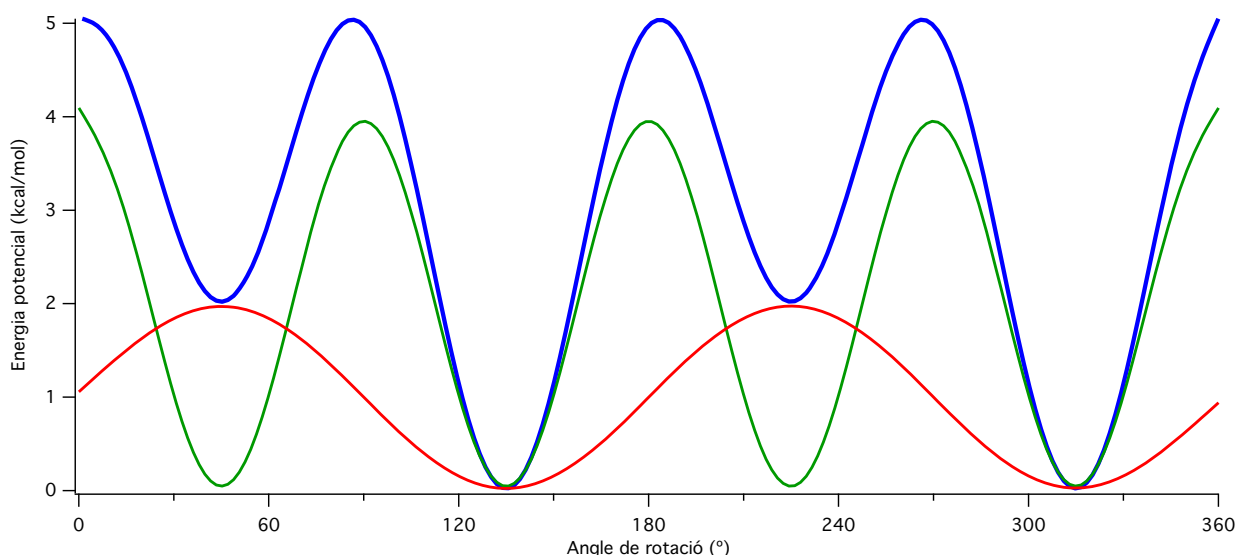


Figura 1.7. Potencial sinusoidal asimètric (en blau), generat a partir de la suma de dos potencials sinusoidals simples (en vermell i verd) definits per a una mateixa coordenada rotacional.

Funcions externes interpolades

A part de les funcions analítiques incorporades i com a funcionalitat més important per a l'estudi de sistemes moleculars mitjançant potencials més realistes, el programa permet incorporar una funció numèrica n -dimensional obtinguda mitjançant un mètode extern al programa. Aquesta funció també pot ser periòdica per tal de poder definir tot l'espectre complet de coordenades rotacionals. Les funcions externes interpolades es construeixen a partir d'una malla de potencial introduïda per l'usuari, mitjançant el programa INTHIS.

El programa INTHIS és un codi informàtic que permet interpolar malles de punts de qualsevol dimensió mitjançant *splines*.²⁸ El mètode d'interpolació per *splines* es basa en dividir l'espai de coordenades en què està definida la funció en una matriu de regions, de manera que en cadascuna d'elles la funció està definida mitjançant una equació diferent (*spline*). Per tal de realitzar-ho de manera sistemàtica s'utilitza una mateixa equació polinòmica general, introduïda per l'usuari, que està definida en funció de diversos paràmetres que s'ajusten als punts pròxims a cada regió concreta.

Així doncs, la funció interpolada global queda definida per parts, prenent la restricció que, en els punts límit entre regions el valor de la funció i de la seva derivada seran els mateixos per a qualsevol de les equacions de les regions confrontants.

En la figura 1.8 es mostra un esquema de com s'ajusta la funció en cada regió. Per calcular els paràmetres de l'equació que defineix la funció a la regió central (en vermell), s'utilitzen, en principi, el punt central i tots els punts primers veïns (en blau). En molts casos, però, cal utilitzar veïns més llunyans per a obtenir una bona precisió. El programa INTHIS permet escollir el nombre de corones de veïns que cal utilitzar. Cal tenir present, però, que augmentar el nombre de punts utilitzats per definir cada regió no sempre augmenta la qualitat de l'ajust. En el cas de malles de potencial amb poca densitat de punts, per exemple, és recomanable no utilitzar més d'una corona de punts veïns.

Per tal de poder treballar amb malles amb una gran quantitat de punts i amb un nombre de regions elevat, el programa INTHIS utilitza memòria dinàmica i calcula de manera independent la funció en cadascuna de les regions. Aquest darrer punt permet executar-lo en entorns paral·lels amb una alta eficiència.

Finalment, cal tenir present que la funció polinòmica definida per l'usuari és un punt clau per a l'obtenció d'uns bons resultats en la interpolació. Aquesta funció ha de tenir un nombre adequat de paràmetres (2 o 3 per dimensió) i, en la majoria dels casos, ha de ser simètrica respecte totes les dimensions.

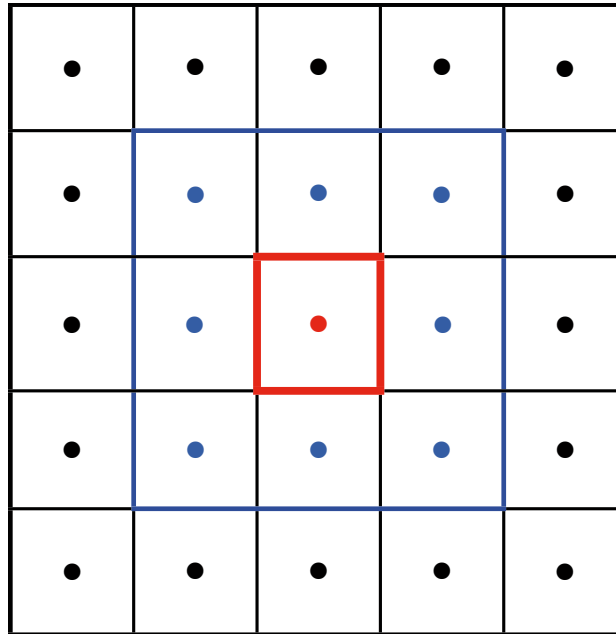


Figura 1.8. Esquema de la subdivisió en regions d'una malla de punts. Per tal d'intepolar la regió central (delimitada en vermell) s'utilitza el punt central (en vermell) i les diferents corones de veïns (en blau i en negre), segons determini l'usuari.

Control de la temperatura

La temperatura és una mesura de l'energia cinètica mitjana d'un sistema de partícules relacionades formant un col·lectiu, i es pot definir com la mitjana de la temperatura instantània al llarg del temps. Segons les lleis de la mecànica estadística²⁹ la temperatura instantània es defineix com:

$$T_{inst} = \frac{1}{gk_b} \sum_i^N m_i v_i^2 \quad (1.8)$$

on k_b és la constant de Boltzmann, N és el nombre de partícules, m_i és la massa de cada partícula, v_i és la seva velocitat en un instant determinat i g és el nombre de graus de llibertat del sistema. En simulacions no restringides d'un sistema de partícules, per exemple, el nombre de graus de llibertat g és igual a $3 \cdot N$, ja que cada partícula té 3 graus de llibertat translacionals. En el cas de sistemes restringits, però, cal tenir en compte que perdem un grau de llibertat per cada restricció addicional que tingui el sistema. A més, si el sistema es troba en un medi isòtrop, cal referir les velocitats de les partícules del sistema respecte al seu centre de masses i els eixos principals d'inèrcia del sistema, eliminant les translacions i rotacions globals. Quan es tracten objectes amb estructura, cal

tenir en compte, a més, que cadascun d'ells posseeix 3 graus de llibertat rotacionals addicionals que cal sumar-se al 3 graus de llibertat translacional.

Així, per exemple, en el cas d'una cadena lineal periòdica aïllada d' N fragments restringits a la rotació al voltant de l'eix de la cadena (figura 1.9), tots els fragments perden tots els graus de llibertat translacionals i el moviment de cada fragment queda reduït a un únic grau de llibertat rotacional. En aquest cas g valdrà $N-1$, ja que el sistema tindrà un grau de llibertat per cada fragment però n'haurèm de restar un del total degut a la periodicitat en una dimensió del sistema. Això fa que, en aquest cas, resulti més útil emprar les $N-1$ coordenades rotacionals relatives, θ , associades a cada enllaç entre fragments, en comptes de les N coordenades absolutes. A més, caldrà tenir en compte que la rotació global de tota la cadena no contribueix a la temperatura i, per tant, a les velocitats utilitzades per a calcular-la, caldrà restar-li la velocitat neta del sistema.

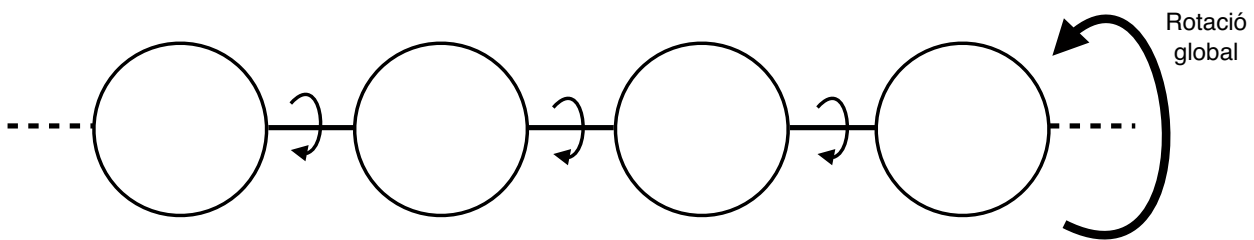


Figura 1.9. Cadena lineal restringida a un grau rotacional per cada enllaç. Per tal de calcular correctament la temperatura, en un medi isòtrop cal referir les velocitats respecte els eixos principals d'inèrcia per tal d'eliminar les rotacions globals que no contribueixen a la temperatura.

Per tal de simular un sistema a una certa temperatura cal utilitzar un algorisme que alteri les velocitats de les partícules que el componen de manera que la mitjana de la temperatura instantània del sistema es mantingui constant en el valor desitjat. Aquests algorismes s'anomenen termòstats.

Aquesta alteració directa en les velocitats de les partícules fa que, en incorporar un termòstat a un sistema, l'energia total deixi de conservar-se, degut a que el termòstat fa la funció d'un bany extern, donant o traient energia al sistema per tal de mantenir la mitjana de l'energia cinètica de les partícules constant. Com a conseqüència, l'energia total oscil·la entorn a un cert valor en funció de la temperatura fixada.

Els termòstats es poden dividir en dos grans tipus, segons el mecanisme mitjançant el qual es realitzen aquestes alteracions en les velocitats: estocàstics i deterministes.

Els termòstats estocàstics duen a terme l'alteració de les velocitats de manera aleatòria, mitjançant un mecanisme que dona diferents probabilitats d'alteració segons la temperatura instantània del sistema, per tal d'arribar i mantenir-se a la temperatura desitjada.

Els termòstats deterministes, en canvi, utilitzen el que s'anomena un hamiltonià estès, és a dir, afegeixen a l'hamiltonià del sistema un terme addicional que fa que, sense incidir directament en les velocitats de les partícules, canviï el comportament general del sistema de tal manera que, en el conjunt de la trajectòria marcada pel nou hamiltonià, compleixi que la mitjana de la temperatura instantània es mantingui constant. En aquest cas, malgrat l'energia total del sistema tampoc es conservi, si que ho fa el valor esperat de l'hamiltonià estès.

En el programa ACODIM s'ha implementat el termòstat de Nosé-Hoover,^{30,31} que és un termòstat de tipus determinista àmpliament utilitzat degut a la seva estabilitat i versatilitat.³² Aquest termòstat resulta especialment útil en sistemes de baixa dimensionalitat o de moviment restringit com és el cas de rotors o engranatges moleculars.

El termòstat de Nosé-Hoover es basa en la implementació d'un hamiltonià estès que, a part de l'energia potencial i cinètica, incorpora un terme extra que ajusta la dinàmica a una distribució de Boltzmann segons el col·lectiu canònic (NVT). Aquest hamiltonià estès és defineix com a:

$$H_{\text{Nosé}} = \frac{1}{2} \left(\sum_i^N v_i^2 m_i \right) + V + \frac{\zeta^2 Q}{2} + g k_b T \ln s \quad (1.9)$$

on N és el nombre de partícules o fragments, m_i és la massa de cada partícula, v_i és la seva velocitat, V és l'energia potencial total, g és el nombre de graus de llibertat del sistema, k_b és la constant de Boltzmann, T és la temperatura del sistema, s i ζ són les variables del termòstat i Q la seva massa efectiva.

La variable del termòstat, s , també anomenada variable del bany, s'incorpora a l'hamiltonià per tal de simular la influència d'un bany extern absorbint o donant energia al

sistema. Per tal de definir-la, el més comú és definir-ne la derivada del seu logaritme respecte el temps, ζ , que es pot expressar com:

$$\zeta = \frac{d \ln s}{dt} = \dot{s} / s = \frac{1}{Q} \int \left(\sum_i^N v_i^2 m_i - g k_b T \right) dt \quad (1.10)$$

A partir d'aquesta expressió, emprant la definició de l'equació 8, es pot veure que ζ depèn de la diferència entre la temperatura requerida, T , i la temperatura instantània del sistema.

$$\zeta = \frac{g k_b}{Q} \int (T_{inst} - T) dt \quad (1.11)$$

En aquesta nova expressió es veu clarament que quan la temperatura instantània del sistema es troba pròxima a la temperatura requerida, ζ val pràcticament 0, i el termòstat no influeix en l'hamiltonià. A mesura que se separen els dos valors de temperatura, ζ augmenta en valor absolut, essent positiva quant la temperatura instantània es troba per sobre de la requerida i negativa en cas contrari.

La massa efectiva del termòstat, Q , és un paràmetre que ajusta la velocitat amb què es bescanvia energia entre el termòstat i el sistema. Valors elevats de Q produeixen una influència baixa del termòstat a la part del hamiltonià no estès i, per tant, poca influència en la dinàmica "sense termòstat", obtenint una estabilització lenta de la temperatura i, al mateix temps, una oscil·lació baixa de l'energia total. En canvi, una Q baixa provoca una alta influència en les trajectòries de les partícules, amb oscil·lacions importants de l'energia total però ajustant ràpidament la temperatura del sistema.

A partir de les equacions del moviment en forma canònica utilitzant l'hamiltonià estès es pot establir que

$$\dot{v}_i = -\frac{1}{m_i} \frac{\partial V}{\partial q_i} - \zeta v_i \quad (1.12)$$

on es veu més clarament com la variable del termòstat ζ actua sobre l'acceleració de les partícules com un terme proporcional a la seva velocitat, de forma anàloga a un coeficient

de fregament o viscositat. A diferència d'aquests, que sempre són positius i , per tant, sempre extrauen energia del sistema, ζ pot ser tant positiu com negatiu retirant o donant energia al sistema segons si la temperatura instantània està per sobre o per sota de la requerida.

Anant variant el valor de ζ el termòstat aconsegueix ajustar la temperatura entorn al valor desitjat. Cal tenir en compte, però, que segons les condicions inicials del sistema en el moment d'aplicar el termòstat, és necessari un temps d'estabilització més o menys llarg abans que les trajectòries obtingudes siguin representatives de la temperatura establerta. Aquest temps d'estabilització es veu afectat, principalment, pel valor de la massa efectiva del termòstat, Q . Valors alts d'aquest paràmetre comporten temps d'estabilització baixos. Un punt crucial en les simulacions amb el termòstat de Nosé-Hoover, doncs, és l'ajust del paràmetre Q , en què cal buscar un compromís entre temps d'estabilització de la temperatura i influència sobre la dinàmica.

Implementació de forces externes

En el sistemes moleculars existeixen interaccions que s'oposen al moviment i són difícils d'assignar a un efecte individual concret com els descrits prèviament. Seria el cas, per exemple, de les interaccions amb el dissolvent o amb molècules veïnes, que resulten complicades de tractar mitjançant potencials d'interacció individuals.

Una manera aproximada de tractar aquestes interaccions és mitjançant la incorporació d'una força de fregament que, en funció d'un coeficient de fregament, generi una força proporcional a la velocitat però de direcció oposada (equació 13).

$$\dot{v}_i = -\frac{1}{m_i} \frac{\partial V}{\partial q_i} - F_{freg} = -\frac{1}{m_i} \frac{\partial V}{\partial q_i} - v_i \cdot \mu_{freg} \quad (1.13)$$

on q_i, v_i i m_i són, respectivament, la posició, la velocitat i la massa de cada fragment i , V és el potencial, F_{freg} és el valor de la força de fregament i μ_{freg} és el coeficient de fregament.

Una interpretació física d'aquesta força de fregament pot ser una força deguda a la viscositat d'un medi en el qual estan immersos els fragments. Segons la llei d'Stokes,³³ per a un sòlid esfèric de radi R dins un fluid amb viscositat η podem definir el coeficient de fregament μ_{freg} com:

$$\mu_{freg} = 6\pi R\eta \quad (1.14)$$

Cal tenir en compte que la incorporació del terme de fregament en l'hamiltonià del sistema produeix una disminució gradual de l'energia total durant la simulació, a menys que s'utilitzi junt amb el termòstat.

En el programa ACODIM és possible establir un coeficient de fregament individual per cada fragment que permet simular una variació de la viscositat sobre diferents parts del sistema molecular, o de forma més general, simular diferents resistències en un o més punts del sistema que n'extreuen energia. Cal fer notar que, malgrat no tenir sentit físic com a força de fregament, el programa permet introduir coeficients de fregament negatius, que poden permetre simular altres efectes externs senzill que provoquin un augment continuat de l'energia del sistema. Per equilibrar el sistema es pot utilitzar el termòstat o bé definir fragments amb coeficients de fregament de signe contrari per absorbir l'excedent d'energia. Es pot simular, per exemple, una cadena d'engranatges en què se subministri (idealment) energia al sistema i a l'altre extrem l'energia transmesa pel moviment rotacional s'alliberi (idealment) al medi.

3. SIMULACIÓ DE MONTE CARLO: EL PROGRAMA ASMOCA

El programa ASMOCA realitza simulacions de Monte Carlo en el col·lectiu canònic (NVT) mitjançant l'algorisme de Metròpolis²³ sobre sistemes de fragments rígids que interaccionen entre ells mitjançant un mapa de topologia que defineix el potencial que s'estableix entre ells. La definició dels diferents tipus de potencials, analítics incorporats o externs interpolats, és equivalent a la del programa de dinàmica ACODIM, ja que s'utilitzen les mateixes subrutines i el mateix programa extern INTHIS. En la figura 1.10 es mostra un resum de l'algorisme del programa, que es basa, tal com descriu el mètode de Monte Carlo, en un sistema estocàstic d'acceptació i refús de geometries obtingudes mitjançant un mètode pseudoaleatori. Partint d'una geometria inicial, es realitza un mostreig de diferents geometries obtingudes mitjançant alteracions aleatòries de la geometria inicial i se'n calcula l'energia. Aquestes alteracions es realitzen sumant al valor de l'angle de cada fragment (coordenada rotacional absoluta) el producte entre un número aleatori comprès en l'interval (-1,1) i un paràmetre, anomenat factor d'alteració, definit per

l'usuari. En funció de la temperatura a la qual es realitza la simulació i de la diferència d'energia entre la geometria inicial i la geometria alternada s'assigna a aquesta darrera una certa probabilitat de ser acceptada. Si l'energia de la geometria inicial està per sobre de l'energia de la geometria alterada, aquesta s'accepta automàticament. En cas contrari, a major diferència d'energia menor és la probabilitat d'acceptació. Aquesta probabilitat també està modulada per la temperatura, de manera que a més alta temperatura més probabilitat d'acceptar diferències d'energia elevades. Finalment, es determina si s'accepta la geometria alterada mitjançant un mètode probabilístic. En cas favorable, la nova geometria es converteix en la geometria inicial, sinó es refusa i es manté la geometria inicial existent. La relació d'acceptació, definida com la fracció d'estructures alterades que s'acaben acceptant, anirà variant al llarg del temps de simulació. Aquest procés d'alteració i acceptació-refús es repeteix iterativament fins que la simulació assoleix un estat estacionari en què tant la relació d'acceptació com l'energia s'estabilitzen oscil·lant al voltant d'un cert valor. A partir d'aquest punt, es poden prendre dades estadístiques que seran representatives de l'estat del sistema en equilibri.

Existeixen diversos mètodes per dur a terme aquest procediment segons com s'escullin les geometries, com s'alterin aquestes per crear-ne de noves, com es calculi la probabilitat d'acceptació, etc. Totes elles, però, tenen en comú l'avantatge de poder simular sistemes molt grans mitjançant una càrrega computacional relativament petita. El fet de no haver de calcular el gradient, ni les velocitats i acceleracions dels fragments a cada pas de la simulació, suposa un enorme avantatge respecte als mètodes de dinàmica molecular tant pel cost computacional com pel tipus de sistemes que s'hi poden tractar. Per a sistemes molt grans en què el càlcul del gradient és molt complex i costós, o per sistemes molt flexibles en què la gran variació de les masses inercials al llarg de la simulació compliquen excessivament les equacions del moviment, la dinàmica molecular pot no ser viable, però sí, en canvi, la simulació de Monte Carlo. L'inconvenient és que, en aquest tipus de simulacions, únicament es pot extreure informació estadística del sistema en equilibri i, per tant, no es possible simular cap propietat que depengui d'informació cinètica.

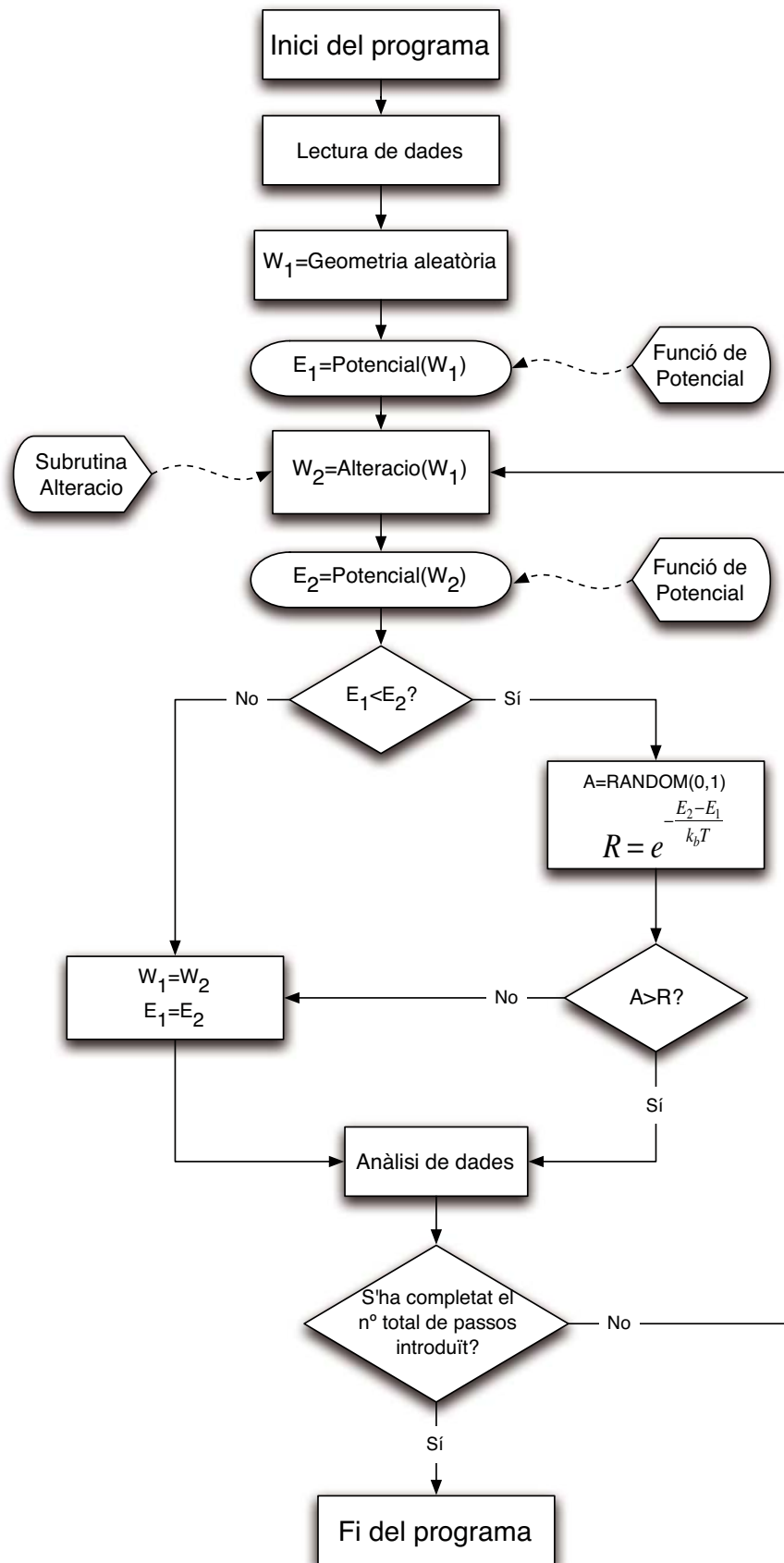


Figura 1.10. Esquema de l'algorisme de Metropolis aplicat el programa de simulació de Monte Carlo ASMOCA.

En les simulacions de Monte Carlo, un dels punts més importants per a la representativitat dels resultats és assegurar una bona convergència i, per això, cal ajustar correctament el nivell d'acceptació de la simulació. Per tal de modular-la, normalment es defineix un factor d'alteració que l'usuari introdueix a l'inici de la simulació i que el programa utilitza com a constant de proporcionalitat a l'hora d'alterar les geometries. El fet d'utilitzar un factor d'alteració constant pot suposar un problema, ja que si aquest factor no està ben ajustat o la geometria inicial no està pròxima a la de mínima energia, la simulació podria no convergir o fer-ho massa lentament. Els problemes de convergència vénen pel fet que la relació d'acceptació s'acosta a un valor inadequat: molt proper a 1 (quasi totes les geometries són acceptades) o molt proper a 0 (quasi cap geometria és acceptada).

Per tal que les simulacions de Monte Carlo convergeixin de manera eficient, es recomanable obtenir una relació d'acceptació equilibrada (entre 0.25 - 0.75 en funció del tipus de simulació). Però en sistemes complexos, resulta impossible predir quin grau d'alteració de les geometries és necessari per a obtenir una relació d'acceptació correcta. A més, per a geometries inicials llunyanes del mínim, la probabilitat d'obtenir una geometria alterada de menor energia és major i, per tant, la relació d'acceptació augmenta molt a l'inici de la simulació. Això fa que, per tal d'arribar ràpidament a l'equilibri, sigui molt adequat tenir factors d'alteració grans, però, un cop s'arribés a l'equilibri, un factor d'alteració massa gran disminuiria la relació d'acceptació i dificultaria la convergència de la simulació.

Per aquest motiu el programa ASMOCA disposa d'un algorisme d'ajust del factor d'alteració. Partint del factor d'alteració inicial introduït per l'usuari, el programa al principi de la simulació, quan es necessari, l'augmenta i, a mesura que la simulació s'estabilitza, el redueix i el modula en funció de la relació d'acceptació. D'aquesta manera, a partir d'un cert moment, sempre es manté l'acceptació estable entorn a un valor determinat, anomenat relació d'acceptació objectiu, modificable per l'usuari. El valor òptim en què s'estabilitza la relació d'acceptació acostuma a ser de 0.5 (valor que pren el programa per defecte). Depenent del sistema, però, la convergència del procés pot millorar emprant valors una mica més elevats (0.65 - 0.75).

El factor d'alteració inicial resulta útil per a poder establir la rapidesa inicial amb què es vol assolir l'equilibri, tenint en compte com de lluny està la geometria inicial de la

geometria de mínima energia. Normalment cal ser bastant conservador amb aquest factor i no voler accelerar massa el procés. Un valor inicial molt alt per al factor d'alteració pot ajudar a arribar a l'equilibri mes ràpidament però, a la vegada, un cop s'hi arribi, pot ser molt complicat per al programa reajustar el factor d'alteració per estabilitzar la relació d'acceptació.

Per a la modulació del valor del factor d'alteració al llarg de la simulació, el programa utilitza dos paràmetres nous, el període d'alteració i el temps d'estabilització, que són els factors clau de l'algorisme. Aquest paràmetres defineixen, respectivament, el nombre de passos entre cada correcció del factor d'alteració i el nombre de passos inicials abans de començar a fer les correccions. La relació d'acceptació presenta fluctuacions al llarg de la simulació, i incidir directament a cada pas sobre el factor d'alteració pot ser contraproductiu i dificultar-ne la convergència. Així doncs, cal ser prudent amb el període d'alteració i introduir un nombre raonable de passos per suavitzar les fluctuacions. El temps d'estabilització s'utilitza per fixar el factor d'alteració inicial durant un cert nombre de passos. D'aquesta manera, en el cas límit en què el seu valor sigui el mateix que el nombre de passos totals de la simulació, no es produirà cap correcció i el factor d'alteració es mantindrà constant. Resulta útil per a sistemes en què els mínims d'energia es troben en pous molt profunds i estrets, de manera que hi ha un canvi molt brusc entre l'acceptació dins i fora d'ells. Això fa que el programa no sigui capaç de reajustar prou ràpid el factor d'alteració per mantenir-se a dins i acabi donant relacions d'acceptació amb oscil·lacions de gran amplitud que no convergeixen.

Una característica que sembla menor i que moltes vegades no està incorporada en els programes de Monte Carlo, tot i que resulta molt útil, és la possibilitat de reprendre una simulació ja finalitzada (convergida o no) des del mateix punt en què va finalitzar. Això permet, per exemple, continuar simulacions que no han convergit perquè comptaven amb un nombre massa curt de passos. En sistemes grans, moltes vegades resulta difícil predir quants passos seran necessaris per obtenir una convergència correcta en la simulació, i un cop convergida, obtenir un nombre prou elevat de dades per a poder fer una estadística adequada. Així doncs, amb aquesta capacitat del programa es pot reprendre una simulació conservant tant la geometria com el valor dels diferents paràmetres que controlen la simulació en el moment de finalitzar el càlcul anterior.

Finalment, cal remarcar que la paral·lelització d'aquest tipus de codis és complicada, ja que, igual que en els codis de dinàmica molecular, és necessari tenir informació sobre el punt anterior per tal de poder calcular el següent. El mòdul que calcula el mapa d'interaccions, és a dir, la funció del potencial, que és compartit amb el programa ACODIM, sí que ha estat paral·lelitzat. Per tant, per a sistemes molt grans on el temps de càlcul del potencial sigui significativament alt, el programa ASMOCA també millora la seva eficiència treballant en múltiples processadors. Cal tenir en compte, però, que tant aquest programa com el de dinàmica molecular estan encara en fase de desenvolupament i, per tant, no s'ha fet un exhaustiu estudi de la seva capacitat de ser paral·lelitzats.

4. SIMULACIÓ DE LA DINÀMICA DE ROTACIÓ INTERNA DE LA MOLÈCULA DE BIFENIL

Càlcul de la corba de potencial

Per tal de comprovar la idoneïtat del codi de dinàmica i de Monte Carlo per simular les rotacions internes en sistemes formats per fragments, s'ha utilitzat en un cas senzill: la molècula de bifeníl. El bifeníl està compost per la unió de dos fragments fenil units per un enllaç senzill C-C. A causa de la relativa rigidesa del grup fenil, durant la rotació interna del bifeníl, els fragments pràcticament no sofreixen deformacions importants de manera que es pot considerar com un sistema de dos fragments rígids units per un eix fix, sotmesos a un potencial que ve donat en funció de l'angle relatiu que formen entre ells, tal com es mostra a la figura 1.11.

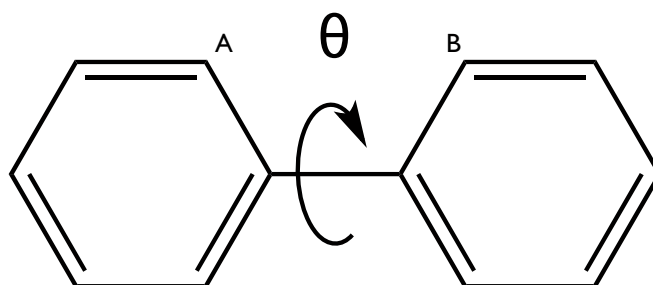


Figura 1.11. Molècula de bifeníl on s'indica l'angle de rotació interna θ . Aquest angle val 0° quan la molècula és totalment plana i 90° quan els dos grups fenil es troben en una disposició perpendicular.

El pas previ a utilitzar el programa ACODIM per a fer la dinàmica molecular és el càlcul de la corba d'energia potencial. Tal com s'ha comentat, el programa INTHIS necessita una malla de punts en els quals es conegui el potencial per a generar la funció interpolada que usarà el programa de dinàmica molecular. En el cas del bifeníl, en què només es considerarà un grau de llibertat, el que cal és el valor del potencial per a una sèrie de valors de l'angle θ . Per aconseguir aquestes energies es fa un escombratge d'aquest angle, prenent un nombre fixat de valors equidistants entre 0° i 360° i calculant per a cadascun l'energia del sistema. En aquest cas, per als càlculs s'ha usat el programa GAUSSIAN 09*.³⁴

Un punt clau a l'hora de fer un escombratge és determinar quina coordenada interna (en general, un angle diedre) s'utilitzarà per a descriure la coordenada rotacional relativa entre els dos fragments. En l'elecció del diedre, els dos àtoms que determinen l'eix són aquells que determinen l'enllaç a voltant del qual giren els dos fragments. En el cas del bifeníl, serien els dos carbonis de l'enllaç interfenílic. L'elecció, en canvi, d'un àtom de cada fragment que defineixi l'angle diedre no és unívoca (excepte per a fragments molt simples com, per exemple, un metil). En els escombratges del bifeníl s'ha pres per a cada fragment un dels carbonis en posició *orto* respecte l'enllaç interfenílic ($C_A-C-C-C_B$). També es podrien haver escollit, però, els hidrògens en *orto* o els àtoms en posició *meta* (per motius de simetria la posició *para* no permet descriure la rotació), o, fins i tot, alguna combinació creuada d'aquestes posicions. En casos com el bifeníl, amb fragments petits i relativament poc deformables, escollir un o altre angle diedre pot suposar petites diferències en la corba de potencial, però tenint present l'elecció feta durant l'anàlisi de les trajectòries, els resultats serien bàsicament els mateixos. El problema important apareix quan hi ha fragments grans i molt deformables on, sovint, caldrà emprar més d'un grau de llibertat. En aquests casos, escollir un o altre diedre pot donar superfícies de potencial completament diferents i, fins i tot, poden aparèixer punts o zones de la superfície no unívocues (amb dues conformacions diferents, però amb els mateixos valors de les coordenades rotacionals i la mateixa energia). Aquest problema es tractarà abastament en el capítol 3 d'aquesta memòria, en què s'estudien rotors flexibles.

Per fer un escombratge, per a cada valor de l'angle de rotació es fa una optimització del sistema sota la restricció de mantenir constant aquest angle. Els valors que s'obtenen,

* Càlcul efectuat utilitzant la metodologia DFT amb el funcional B3LYP i la base 6-31G(d,p).

per tant, corresponen a les estructures de mínima energia per a un valor fixat de l'angle de rotació. Per a sistemes molt grans, però, una optimització d'aquest tipus resulta molt costosa i per això es sol recórrer a escombratges rígids (o no relaxats). En aquest cas, els fragments que roten es consideren rígids i per a cada valor de l'angle de rotació només es fa un càlcul puntual amb els dos fragments rígids rotats respecte l'eix, el que suposa un cost computacional molt inferior a la relaxació del sistema. Aquest tipus d'escombratges només són una aproximació raonable per als casos en què la deformació que pateixen els fragments durant la rotació sigui molt petita. En casos intermedis es poden relaxar només aquelles coordenades que puguin tenir una major variació, duent a terme optimitzacions només amb un petit nombre de graus de llibertat.

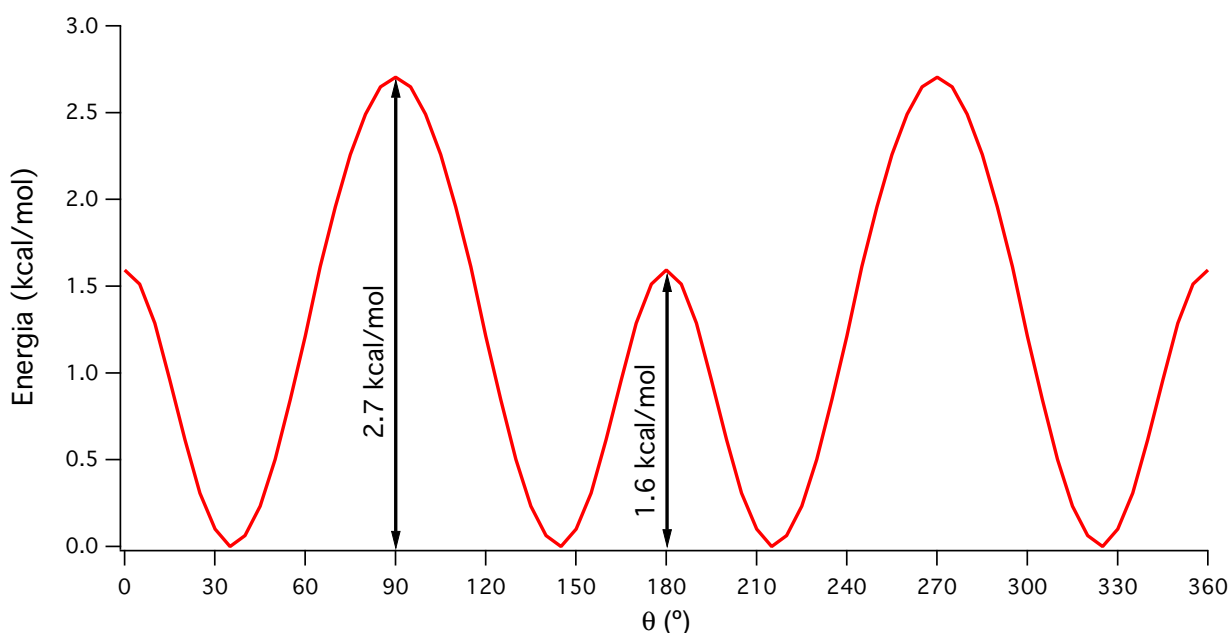


Figura 1.12. Corba d'energia potencial per a la rotació interna de la molècula de bifeníl al voltant de l'enllaç C-C interfenílic, en funció de l'angle relatiu θ , relaxant tota l'estructura durant l'escombratge.

En el cas de la molècula de bifeníl el cost computacional no és impediment per a fer un escombratge en què es relaxi tota l'estructura. A la figura 1.12 es mostra la corba d'energia potencial obtinguda mitjançant la interpolació del programa INTHIS a partir dels punts calculats relaxant tota l'estructura. Només a tall d'exemple, s'ha fet un escombratge no relaxat de la mateixa coordenada rotacional on els fenils s'han mantingut rígids, amb les seves estructures amb la geometria fixada a la corresponent al mínim absolut de la corba. La corba resultant es mostra a la figura 1.13.

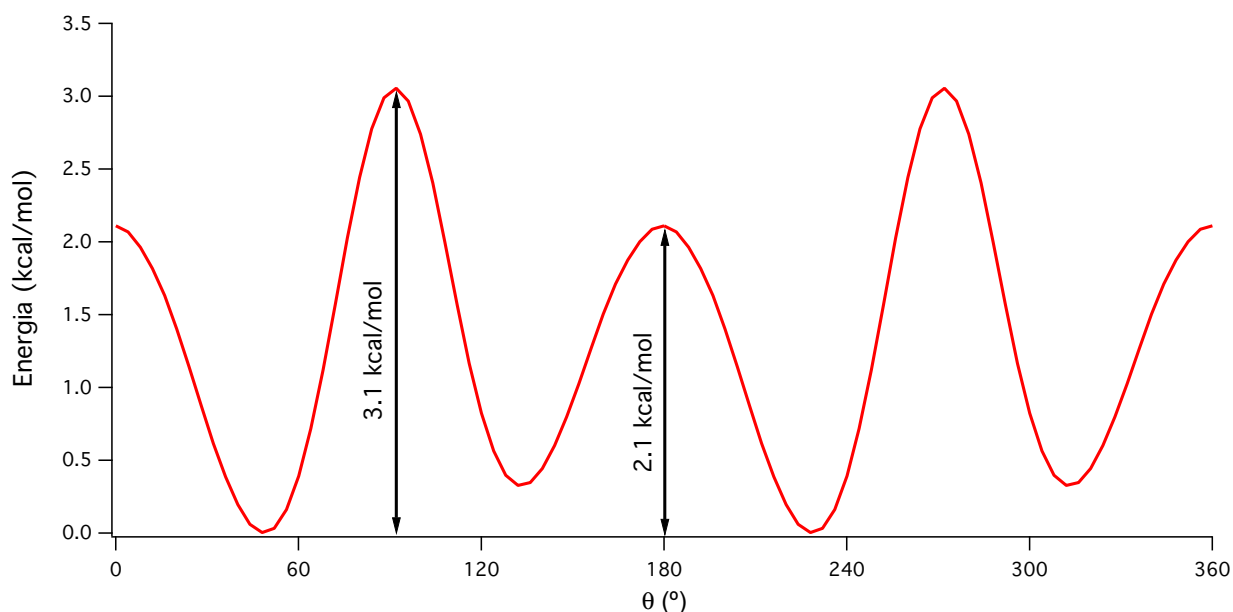


Figura 1.13. Corba d'energia potencial per a la rotació interna de la molècula de bifenil al voltant de l'enllaç C-C interfenílic, en funció de l'angle relatiu θ , mantenint els fragments fenil rígids durant l'escombratge.

El primer que es pot observar en aquesta corba efectuada mitjançant l'escombratge rígid de la molècula de bifenil és un augment de l'energia de les barreres i una pèrdua del pla de simetria a 90° i 180° . Pel que fa a l'alçada de les barreres, el fet de no permetre flexionar-se al bifenil fa que el pas d'un hidrogen sobre l'altre durant la rotació tingui un major impediment estèric que en el cas relaxat. A més, en fixar la geometria de cada fenil a la geometria que tenen en un dels quatre mínims de potencial, es fixa una flexió que és equivalent però superposable a la de tots els altres mínims. Aquest fet es posa de relleu a l'observar les energies entre els diferents mínims de la molècula que, a diferència de l'escombratge relaxat, ja no són equivalents.

La reproducció correcta de la simetria de la superfície i dels valors relatius entre les barreres són dos dels aspectes fonamentals que s'esperaria per a un model simplificat d'un sistema i, per tant, la descripció de l'escombratge rígid del bifenil resulta totalment inadequada.

Una manera de recuperar aquesta simetria és relaxar els fragments fenil per separat. Utilitzant, per exemple, un fragment fenil saturant la valència lliure per un hidrogen (obtenint una molècula de benzè) és possible obtenir una geometria relaxada del grup fenil amb dos plans de simetria. La geometria obtinguda emprant aquesta geometria fixa

permetria obtenir un perfil energètic amb simetria, però, atès que els fenils no estarien gens flexionats, els impediments estèrics donarien unes barreres exageradament altes.

Resultats de la dinàmica molecular

Analitzant el potencial de la figura 1.12 (escombratge relaxat), que és el que s'ha utilitzat per a fer la dinàmica molecular, es pot veure que presenta dos pous simètrics separats per dues barreres de potencial diferents degudes a l'impediment estèric en la posició plana a 0° i al trencament del sistema π en la posició perpendicular dels dos fenils a 90° .^{35,36}

En la figura 1.14 es mostra la trajectòria resultant d'una dinàmica de la molècula de bifenil respecte l'angle absolut de cadascun dels fragments realitzada amb el programa ACODIM. Per fer-ho, s'ha utilitzat la corba del bifenil per definir la interacció entre els dos fragments mitjançant un potencial relatiu de tipus funció interpolada. Per a cada fragment s'ha definit una massa inercial de $88.4 \text{ uma} \cdot \text{Å}^2$ corresponent a la massa inercial del grup fenil en la geometria de mínima energia del bifenil, i s'han agafat les posicions inicials $\varphi_1=0^\circ$ i $\varphi_2=45^\circ$ ($\theta=45^\circ$). L'energia total de 0.5 kcal/mol es manté constant durant tota la simulació, que té un pas d'integració de 10^{-3} ps . Les velocitats inicials es calculen automàticament en funció de la posició inicial, l'energia total del sistema i de la relació de velocitats inicial definida per l'usuari (1:1, en aquest cas). En aquest cas es mostra una trajectòria en què els fragments tenen la mateixa velocitat inicial però de signe oposat.

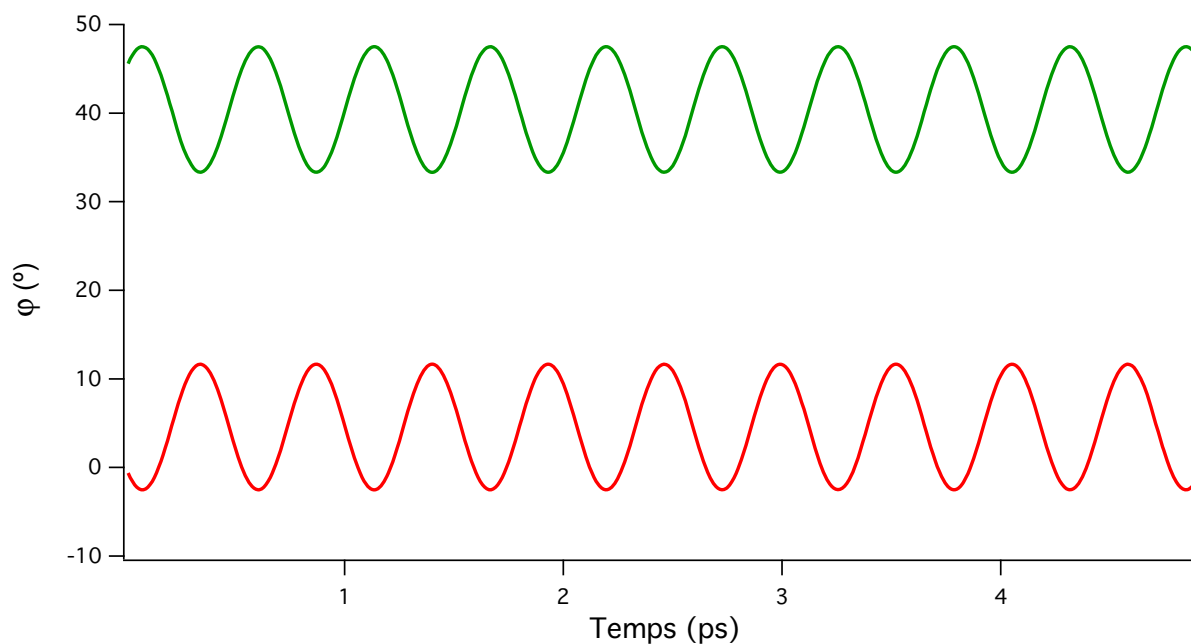


Figura 1.14. Trajectòries respecte l'angle absolut de cadascun dels fragments fenil obtingudes mitjançant la simulació de dinàmica molecular utilitzant el programa ACODIM emprant la corba de potencial del bifenil i els paràmetres de la simulació definits en el text.

Al tractar-se d'una funció de potencial relativa amb només dos fragments, la trajectòria del sistema es pot visualitzar més fàcilment representat l'angle relatiu entre els dos fragments obtenint la gràfica de la trajectòria relativa que es mostra en la figura 1.15, que és independent de la relació de velocitats inicials entre els dos fragments.

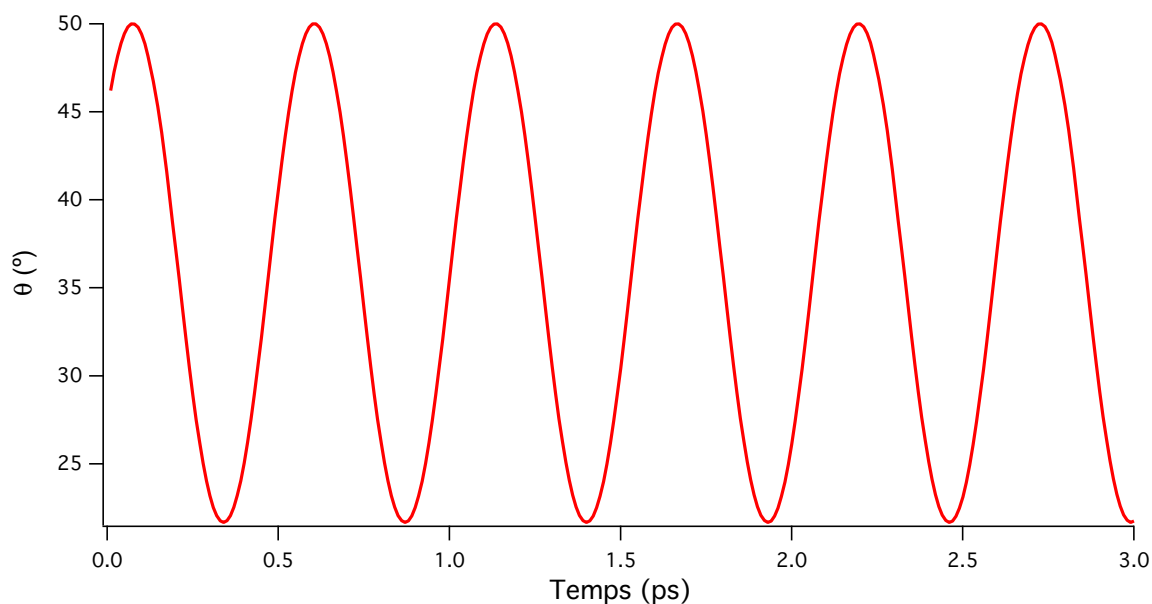


Figura 1.15. Trajectòria de la posició relativa entre els dos fragments fenil obtingudes mitjançant la simulació de dinàmica molecular utilitzant el programa ACODIM emprant la corba de potencial del bifenil i els paràmetres definits en el text.

En aquesta trajectòria es pot veure com, durant la simulació, tenen lloc oscil·lacions periòdiques al voltant del mínim de potencial (aprox. 35°), que tenen una amplitud d'uns 30° que es correspon, tal com caldria esperar, a l'amplada dels pous de la corba de potencial per a una energia de 0.5 kcal/mol (figura 1.12).

El programa ACODIM, a més de donar informació sobre el moviment de les partícules, disposa d'una serie d'utilitzats d'anàlisi de les trajectòries com, per exemple, el càlcul de la freqüència d'oscil·lació dels diferents fragments, a partir de l'anàlisi per transformada de Fourier de la trajectòria. En la figura 1.16 es mostra aquesta anàlisi per al cas de la trajectòria de la coordenada relativa del bifenil mostrada a la figura 1.15.

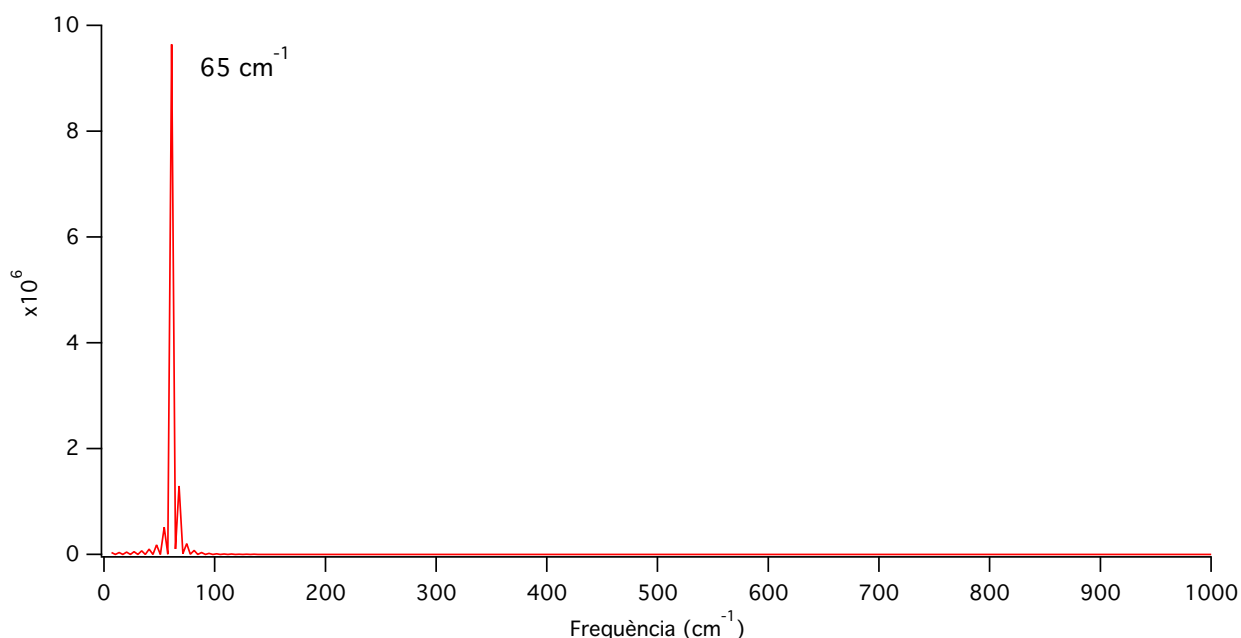


Figura 1.16. Anàlisi per transformada de Fourier de la trajectòria relativa entre els dos fragments fenil. Es pot observar un únic pic a 65 cm^{-1} corresponent a la freqüència d'oscil·lació de la trajectòria al llarg de la dinàmica.

En aquesta gràfica s'observa com en la trajectòria relativa entre els dos fragments del bifenil aquests oscil·len amb una freqüència constant d'uns 65 cm^{-1} . (proper al valor experimental³⁷ d'uns 70 cm^{-1}). Utilitzant un programa de càlcul mecano-quàntic*, es pot reproduir aquest valor realitzant un càlcul de freqüències de la molècula de bifenil. Prenent la freqüència de més baixa energia, corresponent a la rotació interna del bifenil, s'observa que té un valor lleugerament superior (79 cm^{-1}). Això és degut a la contribució d'altres moviments de la molècula que no es tenen en compte en el model d'un únic grau

*Mètode DFT amb el funcional B3LYP i la base 6-31G(d,p)

de llibertat rellevant. De fet, si el càlcul mecano-quàntic es fa fixant tots els angles diedres de la molècula excepte els que defineixen la rotació interna del bifenil, s'obté un valor més proper al obtingut en la simulació (71 cm^{-1}).

Resultats de la simulació de Monte Carlo

Emprant el mateix potencial que en el cas de la dinàmica molecular, s'ha dut a terme una simulació de Monte Carlo per a la molècula de bifenil, utilitzant el programa ASMOCA. Aquesta simulació, de $2.5 \cdot 10^6$ passos, ha estat efectuada en el col·lectiu canònic (NVT) mantenint la temperatura estable a 300 K. Els paràmetres utilitzats han estat un factor d'alteració inicial de 0.001° , un temps d'estabilització de $5 \cdot 10^4$ passos, un període d'alteració de 500 passos, i una relació d'acceptació objectiu de 0.5.

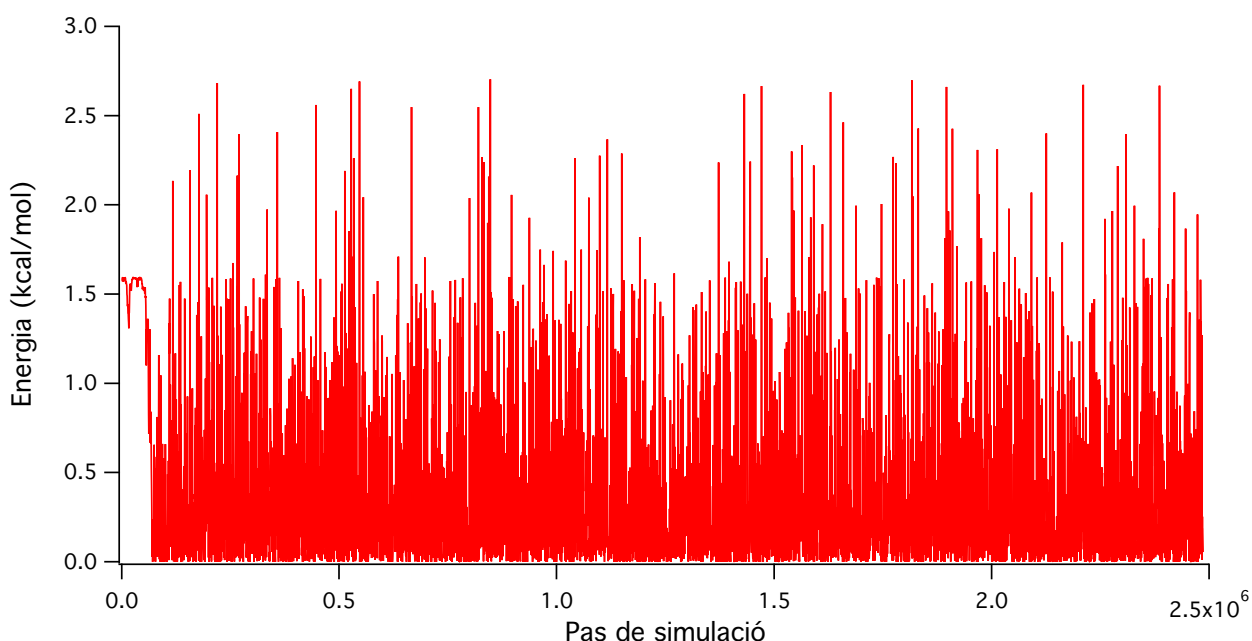


Figura 1.17. Evolució de l'energia total al llarg de la simulació de Monte Carlo per a la molècula de bifenil a 300 K.

En la figura 1.17 es representa l'evolució de l'energia total al llarg de la simulació. Es pot veure com inicialment (temps d'estabilització) l'energia oscil·la amb una petita amplitud entorn a unes 1.5 kcal/mol, però que a partir del moment en què l'algorisme d'ajust del factor d'alteració comença a actuar, el valor de l'energia presenta un ràpid descens per acabar oscil·lant entorn a unes 0.5 kcal/mol amb una amplitud molt major.

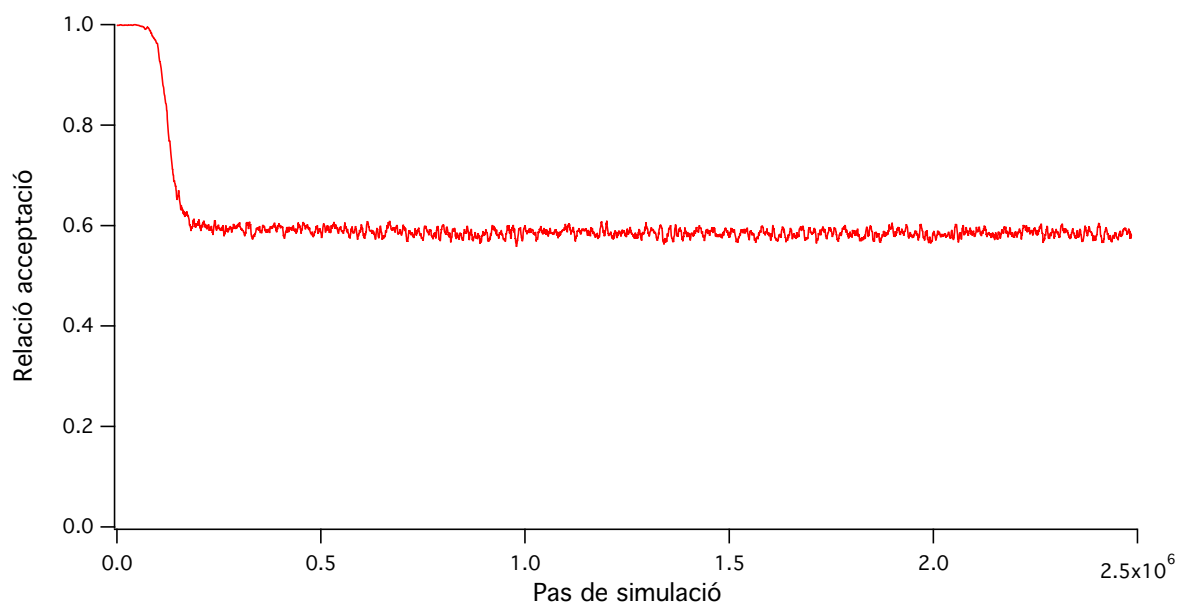


Figura 1.18. Evolució de la relació d'acceptació al llarg de la simulació de Monte Carlo per la molècula de bifenil a 300 K.

Observant la figura 1.18, on es mostra l'evolució de la relació d'acceptació, es veu el procés d'equilibratge de la simulació. Partint d'unes condicions on pràcticament totes les alteracions s'accepten, donant valors de relació d'alteració properes a 1, l'algorisme redueix aquesta relació a base d'augmentar el factor d'alteració (figura 1.19). Aquest augment de l'alteració de les geometries és el que explica la gran oscil·lació de l'energia.

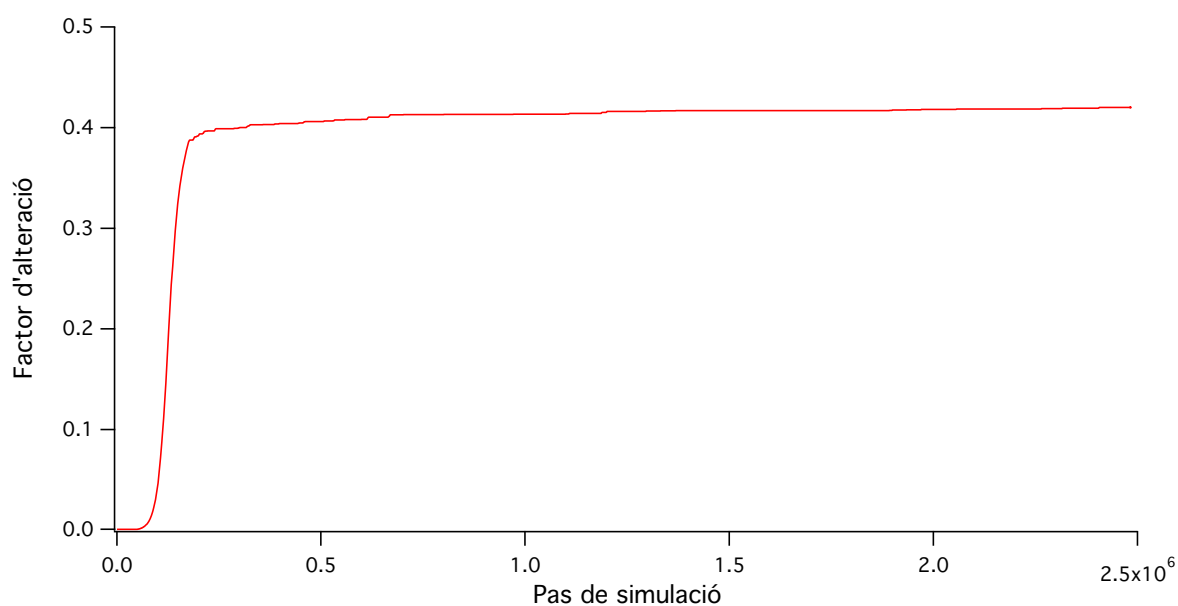


Figura 1.19. Evolució del factor d'alteració al llarg de la simulació de Monte Carlo per la molècula de bifenil a 300 K.

Un cop equilibrada la simulació (1000000 passos) es prenen mostres de les geometries que es van obtenint per tal de realitzar una anàlisi estadística dels paràmetres estructurals. En el cas del bifeníl s'obté una distribució de l'angle relatiu que formen els dos grups fenil (figura 1.20). En aquesta distribució es pot observar que, tal com s'esperaria, la major població de geometries es concentra al voltant dels mínims de potencial, donant lloc a quatre màxims de població al llarg de la rotació. Es pot veure, també, l'efecte de la diferència entre l'alçada de les barreres de potencial observats a la figura 1.12. En la zona de 90° , que correspon a la posició de màxima energia pràcticament no s'obté població, mentre que en la zona de l'altre màxim (180°), sí que s'observa una població significativa indicant que la barrera és més baixa.

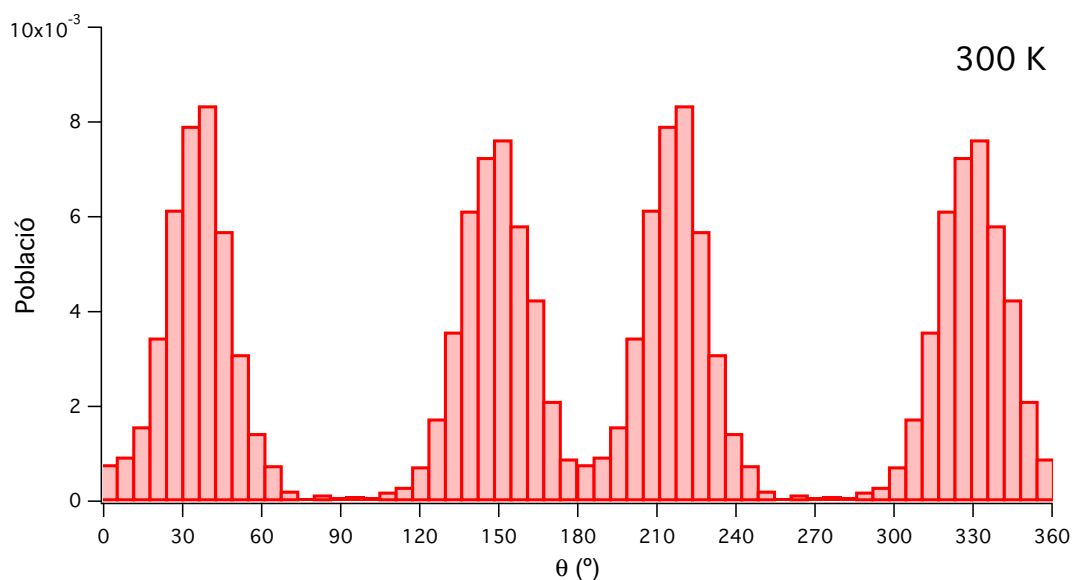


Figura 1.20. Distribució de l'angle que formen els dos grups fenil obtinguda mitjançant la simulació de Monte Carlo utilitzant el programa ASMOCA per a la molècula de bifeníl a 300 K.

2. CONCLUSIONS

Degut a l'elevada rigidesa dels fragments fenil, la molècula de bifeníl és un bon exemple de la potencialitat dels programes ACODIM i ASMOCA per simular les rotacions internes en sistemes formats per fragments. Simulant aquesta molècula com a un sistema de dos fragments regits per una interacció relativa, s'ha vist que es poden reproduir resultats obtinguts experimentalment. Es demostra que és possible descriure la dinàmica

d'alguns sistemes, sense haver de tractar totes les interaccions que hi tenen lloc sinó únicament centrant-se en les més importants, en aquest cas, al voltant de la rotació dels fragments amb major mobilitat. És lògic pensar, és clar, que no tots els sistemes es poden tractar d'aquesta manera, ja que requereix que la rotació interna de la molècula que s'estudia estigui molt desacoblada de la resta dels seus moviments.

Però, precisament, els rotors moleculars compleixen aquesta premissa, ja que els seus modes de vibració de més baixa energia corresponen a les rotacions internes, i sovint estan allunyats en energia dels altres modes vibracionals.

Amb l'anàlisi de distribució de la població de geometries, s'ha pogut comprovar que els dos programes, tot i emprar metodologies diferents (dinàmica molecular i Monte Carlo), arriben als mateixos resultats estadístics.

2. Estudi d'engranatges moleculars

1. INTRODUCCIÓ

Els rotors o engranatges¹ moleculars són molècules o sistemes moleculars que tenen la peculiaritat que el seu moviment està principalment determinat per la rotació o oscil·lació al voltant d'uns pocs enllaços, mentre que la resta de la molècula es manté pràcticament rígida. Aquest comportament, anàleg al dels engranatges macroscòpics, ha fet, durant anys, somiar als científics sobre la possibilitat de construir nanomàquines compostes per aquest tipus de molècules per efectuar tasques a nivell microscòpic que ara mateix estan lluny del nostre abast.^{38,39}

Aquestes nanomàquines moleculars no són exclusives de la imaginació humana. La natura porta milions d'anys experimentant amb aquest tipus de sistemes moleculars en els éssers vius,⁴⁰⁻⁴² utilitzant-les per realitzar les tasques més diverses, com ara la regulació del pH de les cel·lules, la contracció dels músculs o la replicació de l'ADN.

Així doncs, el propi cos humà és una prova innegable de les possibilitats que ofereix el desenvolupament de nanoestructures autoorganitzades que actuïn com a màquines moleculars, i ha estat, segurament, una de les fonts d'inspiració més importants per al disseny de noves estructures de rotors i engranatges moleculars de tota mena.

Malgrat que encara estem lluny de la natura pel que fa al poder de la manipulació de la matèria a escala nanoscòpica, l'interès creixent en l'obtenció de nous fàrmacs i materials ha empès els científics a seguir desenvolupant noves tècniques de síntesi que han permès en els últims anys crear, no pas màquines completes, però sí estructures moleculars prometedores que permetrien emular algunes de les parts més essencials d'aquests ginys. No obstant això, treballar amb aquestes estructures tan delicades resulta molt complex i car, cosa que fa l'estudi experimental d'aquests sistemes moleculars lent i costós.

La recent revolució dels ordinadors i la informàtica ha permès assolir fites que fins fa poc es creien inabastables, permetent la simulació de processos complexos que tenen lloc en la natura i, especialment en el camp de la ciència de materials i la bioquímica, ha esdevingut una eina fonamental. La millor comprensió dels sistemes biològics, mitjançant els estudis teòrics, ha permès complementar la recerca experimental i crear millors estratègies per tal d'aconseguir els propòsits científics com no havia succeït mai en la història de la humanitat.

El camp de la química, i més en concret de la química sintètica, no n'és pas cap excepció. La millor comprensió dels processos químics, amb ajut de les simulacions computacionals, ha permès dissenyar estratègies més eficaces tenint en compte la informació essencial sobre el comportament dels sistemes moleculars, arribant a resultats més satisfactoris en menys temps. Per tant, en l'estudi de sistemes cada vegada més complexos i més petits, com poden ser els rotors o engranatges moleculars, resulta essencial l'ús de tècniques computacionals que ajudin a comprendre els processos físics que tenen lloc en el si de les molècules a escales de temps tan petites que resulta quasi impossible estudiar-los experimentalment.

Tot i així, malgrat l'extraordinari desenvolupament que ha tingut la informàtica recentment, també resulta igualment extraordinària la quantitat d'informació continguda en una ínfima porció de matèria i, per tant, cal desenvolupar models que simplifiquin els sistemes físics, adaptant-los als recursos computacionals disponibles.

L'estudi d'aquestes molècules, com en el cas dels seus anàlegs macroscòpics, es centra principalment en l'anàlisi de la rotació interna de les diferents parts de la molècula al voltant dels enllaços més significatius, assumint que cadascuna d'aquestes parts es manté rígida durant el procés. D'aquesta manera, a baixes energies la molècula es podrà tractar com un conjunt de fragments rígids units per enllaços mòbils tal com s'il·lustra en la figura 2.1.

Així i tot, a diferència dels engranatges macroscòpics convencionals, els engranatges moleculars tenen una flexibilitat important que no pot ser menyspreada.⁴³

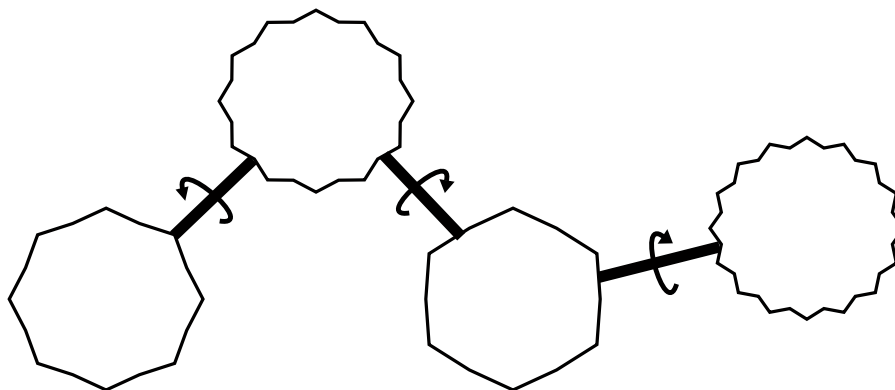


Figura 2.1. Esquema d'un engranatge molecular en què diversos fragments rígids estan units per enllaços que permeten la rotació interna de la molècula indicada amb fletxes.

Donant un cop d'ull a la definició clàssica d'un engranatge macroscòpic,⁴⁴ es pot veure que es tracta d'un giny que té la finalitat de transmetre energia mecànica (quantitat de moviment) d'un punt a un altre de l'espai amb la màxima eficiència possible. Per tal d'aconseguir-ho, els enginyers mecànics dissenyen aquests aparells de manera que l'acció de les forces no conservatives que actuen sobre el sistema sigui mínima, impedit la pèrdua d'energia mecànica en forma de soroll i calor.

Aquestes forces no conservatives són produïdes, principalment, en forma de vibració i fregament dels components que formen l'engrenatge durant el procés de transmissió, generant una pèrdua d'energia que no es transmet al llarg de l'engrenatge i, per tant, disminuint-ne l'eficiència.

La manera d'evitar aquestes pèrdues és, doncs, limitar la mobilitat dels components de l'engrenatge excepte en la coordenada que representa la direcció de transmissió. D'aquesta manera, la descripció dinàmica dels engranatges es pot aproximar al moviment respecte aquesta única direcció, és a dir, en funció d'aquest únic grau de llibertat per a cada component.

En el cas dels engranatges moleculars, però, això no és possible, ja que, degut a la flexibilitat de les molècules, alguns dels moviments d'oscil·lació o vibració que no contribueixen a la transmissió el moviment poden arribar a ser importants i, per tant, cal tenir-ho en compte a l'hora d'estudiar el comportament dinàmic del sistema.

Una altra diferència important entre els engranatges moleculars i els engranatges macroscòpics, fa referència a la interacció dels diferents components mòbils entre si. En

el cas dels engranatges macroscòpics, aquesta interacció es produeix exactament en el moment del contacte, de manera que, fins que no hi ha contacte, cadascun dels components actua com un cos lliure. En el moment del contacte, aquesta interacció és tan gran que cadascun dels cossos es veuen repel·lits en direccions oposades produint-se el que en mecànica clàssica es coneix com un xoc elàstic (figura 2.2).

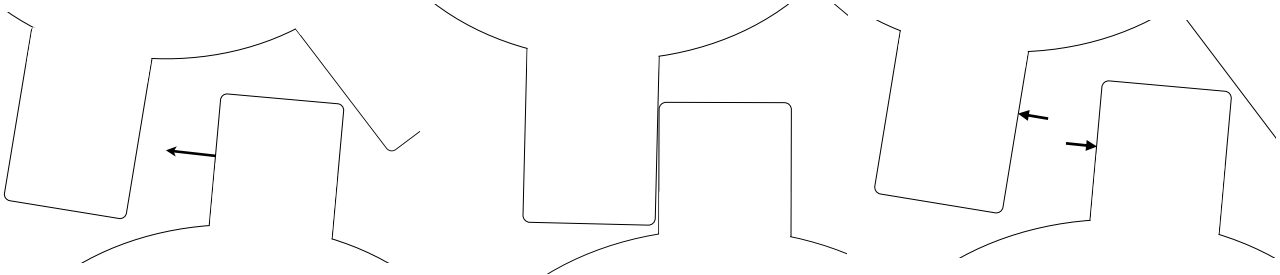


Figura 2.2. Xoc elàstic entre les dents de dues rodes dentades que formen part d'un engranatge. Inicialment l'engranatge inferior està en moviment mentre que el superior està en repòs (esquerra). En un moment donat topen, és a dir, es produeix una interacció entre els dos engranatges (centre), seguidament els dos engranatges acaben separant-se amb velocitats oposades (dreta). Idealment no hi ha hagut pèrdua d'energia durant el xoc.

Aquest comportament és una de les principals causes de pèrdua de rendiment entre els components dels engranatges macroscòpics, ja que el fet que els dos cossos prenguin direccions oposades fa que part de l'energia mecànica no es transmeti. El cos que adquireix una velocitat en la direcció oposada a la direcció de transmissió obstaculitza el moviment de la resta, topant-hi i produint una vibració entre les dents de l'engranatge

Per tal de reduir aquest efecte en els engranatges macroscòpics, els diferents components es dissenyen de manera que encaixin perfectament entre ells i que, per tant, l'espai restant per vibrar sigui el més petit possible, a la vegada que s'utilitzen lubricants que redueixen aquest espai encara més. Això fa que la posició relativa entre els dos components es mantingui constant, "atrapada" en un pou de potencial d'interacció estret entre dues barreres prou altes per resultar inaccessible.

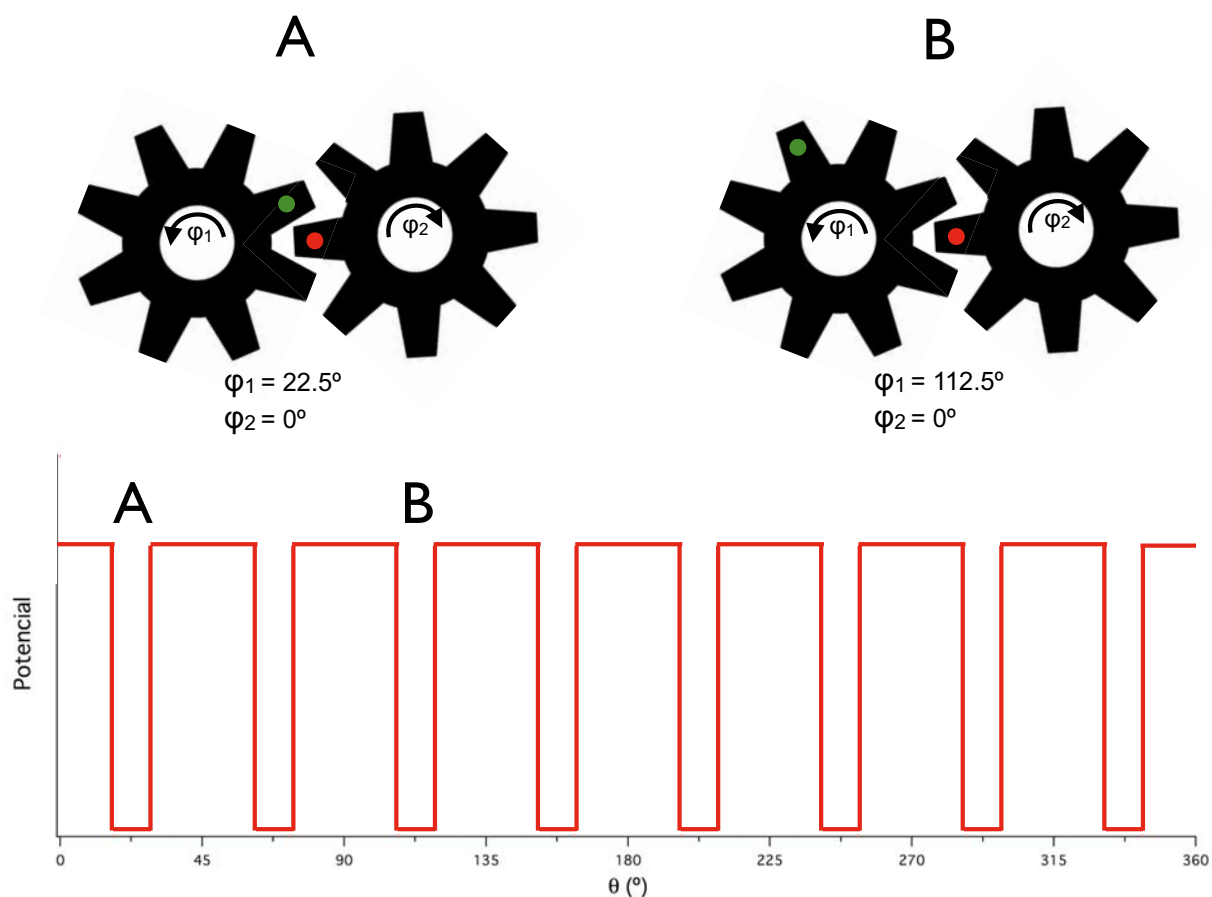


Figura 2.3. Potencial d'interacció d'un parell de rodes dentades macroscòpiques engranades en funció de l'angle de rotació relatiu entre elles (a sota). A dalt es mostren dues geometries de mínima energia l'engranatge (A i B) en funció de les coordenades absolutes φ_1 i φ_2 de les rodes dentades. En la gràfica del potencial, s'indica el pou al que corresponen aquestes dues geometries.

Escollint el sentit de les coordenades de cadascuna de les rodes dentades, φ_1 i φ_2 , en la direcció de l'engranament, és a dir, en la direcció que hom esperaria que es moguessin si estiguessin engranades, el potencial relatiu entre dues rodes dentades que formen part d'un engranatge macroscòpic senzill i es pot representar tal com es mostra a la figura 2.3.

En aquest potencial es pot veure que únicament unes poques posicions relatives tenen baixa energia (pous de potencial), mentre que la resta presenten una energia més alta. Les posicions de baixa energia corresponen a les posicions amb les rodes engranades, de manera que durant el moviment de l'engranatge, aquestes posicions relatives es mantenen constants, i és per això que els engranatges es mouen totalment sincronitzats. El nombre de pous de potencial al llarg de la rotació completa indica el nombre de posicions relatives possibles entre rodes dentades que depèn del nombre de

dents. L'amplada d'aquests pous és el que fa que la posició relativa entre les dues rodes dentades dels engranatges pugui canviar lleugerament, donant lloc a una certa vibració. En un engranatge ideal, aquests pous serien infinitament estrets i profunds, de manera que la posició relativa entre els engranatges sempre seria totalment constant.

En els engranatges moleculars, però, el comportament és ben diferent. Les parts mòbils de la molècula interaccionen entre elles en tot moment, de manera que el potencial establert entre elles no és un potencial estret i escarpat com en el cas dels engranatges macroscòpics, sinó que resulta suau i delimitat per barreres de potencial relativament més baixes en forma sinusoidal (figura 2.4). Aquest tret fa que, en el cas dels engranatges moleculars, la vibració entre les parts mòbils sigui molt important i, per tant, serà un punt bàsic a estudiar.

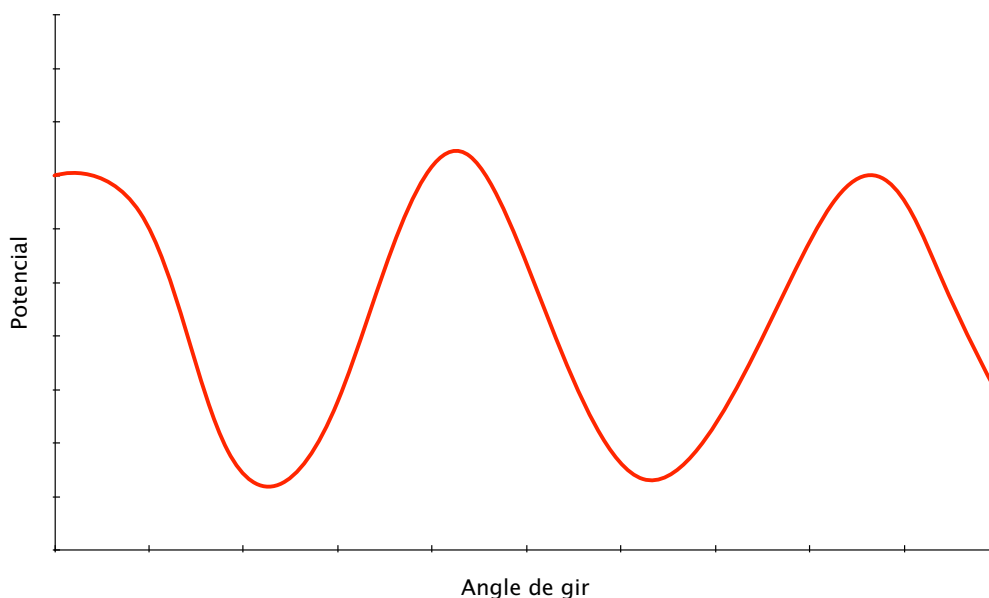


Figura 2.4. Potencial d'interacció sinusoidal típic d'una rotació interna d'una molècula al voltant d'un enllaç. Les barreres de potencial són molt més suaus que les dels engranatges macroscòpics i la seva energia és relativament molt més baixa.

L'elecció de les coordenades

Per tal d'estudiar el comportament dinàmic d'un sistema, el primer que cal conèixer són les interaccions que s'estableixen entre els diferents components de l'engranatge. Aquestes interaccions es poden representar en funció de les coordenades que determinen la seva posició en l'espai.

Habitualment, per a l'estudi d'engrenatges macroscòpics, s'utilitza l'aproximació de sòlid rígid,⁴⁵⁻⁴⁸ en què es pren cada component de l'engrenatge com un fragment sòlid no deformable, definit per una massa i un conjunt de coordenades que en determinen la posició. Existeixen molts tipus de coordenades (cartesianes, polars, internes), però, per tal de simplificar la comprensió del sistema i la resolució de les equacions del moviment, s'acostuma a utilitzar les que s'adapten millor a la simetria del sistema, és a dir, que s'ajusten millor a les restriccions imposades.

En engranatges macroscòpics senzills, on els fragments que el componen només poden girar sobre un eix, les coordenades polars s'hi adapten molt bé, ja que el potencial només depèn de la rotació al voltant de l'eix de gir. Però la flexibilitat que presenten els engranatges moleculars, fa que, moltes vegades, una única coordenada rotacional no sigui suficient, ja que per a una mateixa posició de la rotació poden existir diversos graus de flexió de diferents parts de la molècula, els quals tenen una energia d'interacció diferent. Així doncs, en la majoria dels casos, no resulta possible l'estudi d'un rotor o engranatge molecular flexible en funció d'una única coordenada rotacional, com en el cas dels engranatges macroscòpics.

Una manera habitual d'abordar aquest estudi⁴⁹⁻⁵¹ és utilitzant totes les coordenades cartesianes de cadascun dels àtoms que componen la molècula, tenint en compte tots els graus de llibertat del sistema. Això, però, comporta els inconvenients següents:

- Les coordenades cartesianes resulten poc intuïtives, i resulta difícil associar-les a rotacions al voltant d'enllaços o a canvis en longituds d'enllaç, que acostuma a ser el més habitual en aquest tipus de molècules on generalment no acostuma a haver-hi trencament d'enllaços.
- Per a sistemes moleculars grans, un nombre tan elevat de coordenades que defineixen el sistema fa que un estudi dinàmic sigui computacionalment molt costós, de manera que, per poder simular amb precisió temps llargs, cal una gran quantitat de temps de càlcul, moltes vegades inassumible.
- Es descriuen moviments no rellevants per l'estudi de la rotació interna de la molècula, com poden ser vibracions d'alta energia de tipus *stretching* entre els àtoms més lleugers.

Per aquest motiu, per a l'estudi de sistemes en què el moviment de la molècula està molt localitzat en uns poc graus de llibertat, com ho són els engranatges moleculars, resulta molt més adequat utilitzar un altre tipus de coordenades, més adaptades al problema que es vol estudiar.

Les coordenades internes s'adapten molt millor a la descripció de la geometria dels sistemes moleculars que les coordenades cartesianes, ja que s'expressen en forma de distàncies d'enllaç, angles i angles diedres. A diferència de les coordenades cartesianes, resulten molt més intuïtives i permeten incorporar restriccions de manera senzilla. No obstant això, aquestes restriccions estan referides sempre a distàncies i angles definits per les pròpies coordenades.

El problema és que la flexibilitat d'una molècula moltes vegades no coincideix amb un sol angle o distància que es pugui definir en forma d'una única coordenada interna, sinó que és una combinació de diverses d'elles. A més, es segueixen tenint en compte un gran nombre de coordenades que en dificulten l'estudi, ja que respecte les coordenades cartesianes, només hi ha un estalvi de 6 coordenades corresponents a la translació i rotació global, resultant un cost computacional encara massa elevat. És per això que les coordenades internes tampoc resulten adequades per descriure aquest tipus de sistemes moleculars.

Així doncs, cal utilitzar un nou sistema de coordenades adaptades al sistema que permeti descriure d'una manera adequada les flexions i rotacions principals de la molècula amb el mínim nombre possible de coordenades.

Una bona manera d'escollir-les és utilitzant la informació de la hessiana del potencial⁵² en la posició d'equilibri de la molècula que es vol analitzar. Calculant la hessiana, s'obté una descripció de les forces que actuen sobre cada àtom respecte el moviment de la resta, de la qual se'n poden extreure les direccions preferents de moviment en el conjunt dels àtoms de la molècula.

No obstant això, degut a la gran quantitat d'àtoms que formen part de moltes de les molècules que s'estudien com a rotors moleculars, aquesta quantitat d'informació pot resultar intractable. Per tant, resulta indispensable trobar una manera de separar les contribucions més importants de les forces que s'exerceixen sobre els àtoms, de manera que es puguin discernir els moviments més rellevants de la molècula a baixes energies.

Una de les maneres més adients de fer això és mitjançant el càlcul dels modes normals de vibració. Aquest càlcul es fonamenta en l'aproximació que, per a petits moviments al voltant de la geometria de mínima energia, tots els moviments de la molècula es poden descriure com una combinació lineal de modes vibracionals independents on, en cadascun d'ells, els àtoms presenten una oscil·lació harmònica amb la mateixa freqüència.

Això permet separar els modes de menor freqüència, que seran els més rellevants a baixes energies, dels d'alta freqüència, i analitzar-los independentment, assumint que no interfereixen entre ells.

En fer una anàlisi de freqüències mitjançant els modes normals de vibració, en tot engranatge o rotor molecular s'observa que, a la geometria de mínima energia, molts dels modes normals amb les freqüències més baixes es corresponen a la rotació al voltant dels enllaços que actuen d'eix de gir entre les diferents parts rígides de la molècula. La rotació al voltant de cadascun d'aquests enllaços segueix un camí de mínima energia entre dos mínims en l'espai de geometries que està fitat per un estat de transició. Calculant els modes normals de vibració en diversos punts d'aquest camí, es pot observar com els modes corresponents a les freqüències més baixes corresponen a les oscil·lacions i flexions més rellevants (a baixa energia) de la molècula i, per tant, són aquelles que les noves coordenades haurien de representar. Cal, però, tenir en compte una sèrie d'aspectes que haurien de complir aquestes coordenades per tal de resultar adequades, al menys en les regions de baixa energia:

- Han de representar un subespai de coordenades continu i derivable als voltants dels mínims i dels camins de mínima energia que els connecten.
- Han de descriure correctament la simetria de la molècula al llarg de la rotació respecte als eixos principals de rotació de la molècula
- Han de ser úniques, de manera que cada conjunt de coordenades representi una i només una geometria molecular. Aquest aspecte s'abordarà àmpliament en l'estudi dels engranatges flexibles que es presenta en el capítol 3 d'aquesta memòria.

Una manera d'il·lustrar aquests aspectes, és observant com varia l'energia potencial de molècules orgàniques petites respecte la rotació interna al voltant dels seus enllaços senzills.

La molècula d'età

La molècula d'età representa un cas senzill de rotació intramolecular. A l'observar la seva estructura, es veu que està composta per dos grups metil units entre ells per un enllaç senzill i que, per tant, un grup metil pot rotar mes o menys lliurement relativament a l'altre al voltant de l'enllaç C-C (figura 2.5).

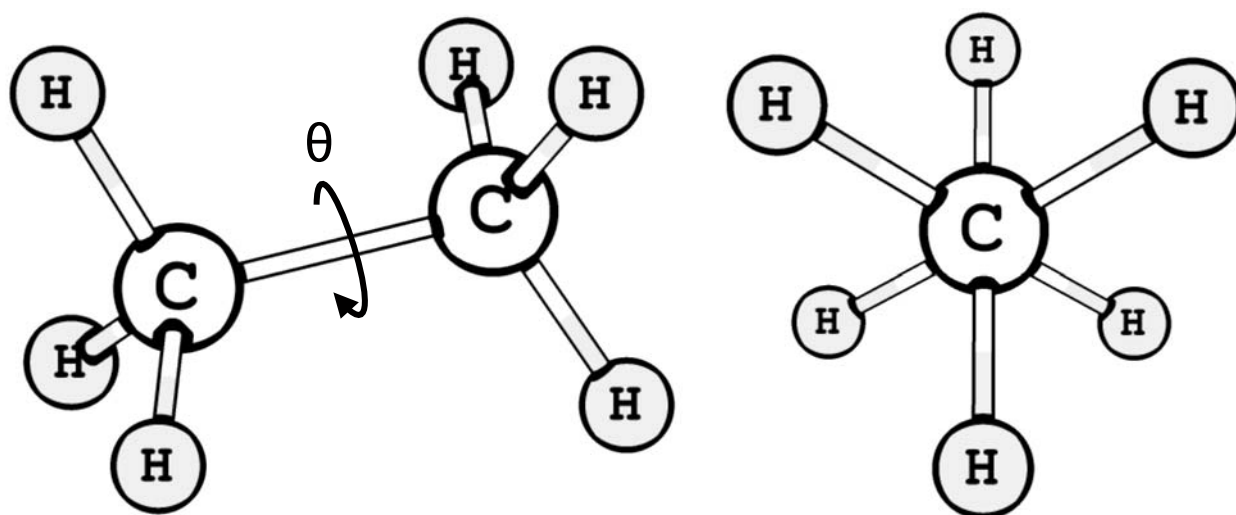


Figura 2.5. Molècula d'età en la configuració de mínima energia vista des de dues perspectives diferents: vista lateral (esquerra) i vista axial respecte l'eix C-C (dreta). L'enllaç simple entre carbonis permet la rotació dels grups metil donant lloc a les diferents conformacions eclipsades i alternades.

Resulta fàcil veure que la posició de mínima energia d'aquesta molècula es troba quan els hidrògens units a un dels àtoms de carboni es troben alternats respecte els de l'altre (veure figura 2.5). En la figura 2.6 es mostra la corba de potencial relaxada de la molècula d'età en funció de l'angle que descriu la rotació interna al voltant de l'enllaç C-C calculada mitjançant el mètode AM1⁵³ amb el programa GAUSSIAN.³⁴ Partint de la geometria de mínima energia, girant un dels fragments metil respecte l'altre, fixant l'angle diedre i optimitzant la resta de la molècula, s'observa un increment de l'energia potencial de la molècula que esdevé màxim (aprox. 1.3 kcal/mol) quan els dos metils es troben en posició eclipsada. Així doncs, és fàcil d'imaginar que si hom pogués fer girar un dels metils per tal de forçar una conformació eclipsada, ràpidament l'altre giraria per tal de mantenir la geometria de mínima energia, de manera que al final els moviments de rotació dels dos grups metil s'acaben acoblant de manera que acabarien girant en el mateix sentit i amb la mateixa velocitat, mantenint l'angle relatiu entre els dos grups metil constant.

Val a dir, que en el cas de l'eta, sense una referència externa, l'engranament perfecte d'aquesta molècula és equivalent a una rotació global de tota la molècula. Tot i així, aquesta molècula es tracta únicament d'un exemple senzill i en casos més complexos això no seria així.

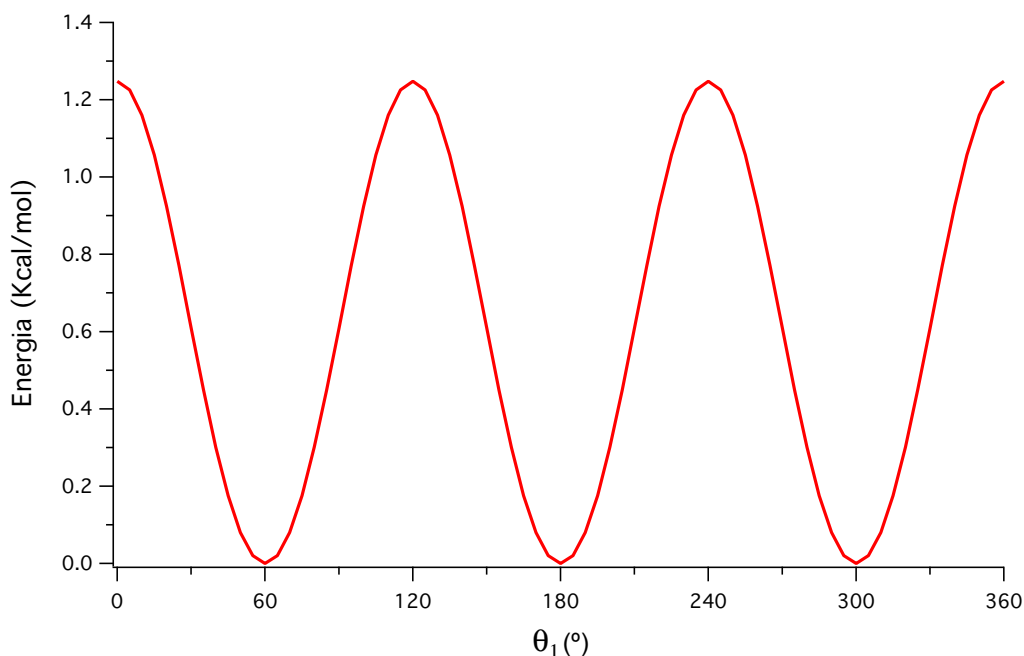


Figura 2.6. Potencial de la rotació interna de la molècula d'eta en funció de l'angle diedre H_aCCH_b entre dos dels hidrògens de un metil diferent, deixant relaxar tota la resta de la geometria molecular.

Aquest comportament és anàleg al d'un engranatge macroscòpic senzill, en què girar un dels engranatges automàticament fa girar l'altre per tal de mantenir la mateixa posició relativa. A la figura 2.7 es representa l'energia potencial en funció de les coordenades de rotació d'un engranatge macroscòpic. A diferència de les corbes vistes fins ara, on es representa l'energia en funció de l'angle relatiu, aquest potencial s'expressa en funció de les coordenades angulars que representen la posició absoluta de cadascuna de les rodes engranades que componen l'engranatge respecte d'un marc de referència extern. D'aquesta manera, la superfície queda formada per canals paral·lels i estrets, que es corresponen a les combinacions de coordenades absolutes per a les quals les dents estan engranades, és a dir, relacionades per l'equació:

$$\theta = (\varphi_2 - \varphi_1) + n \cdot \frac{360}{n_p} \quad (2.1)$$

on θ és l'angle relatiu entre dos rodes engranades, φ_1 i φ_2 l'angle absolut n_d el nombre de dents de l'engranatge i n un nombre enter qualsevol.

Dins d'un mateix canal, totes les combinacions tenen la mateixa posició relativa entre les dues rodes engranades, que es correspon a un dels pous de la corba de potencial mostrada en la figura 2.7. En aquesta figura, es pot veure que les rodes de 8 dents generen un potencial en forma de canals que estan separats per un desfasament de 45° corresponent a la distància entre dents.

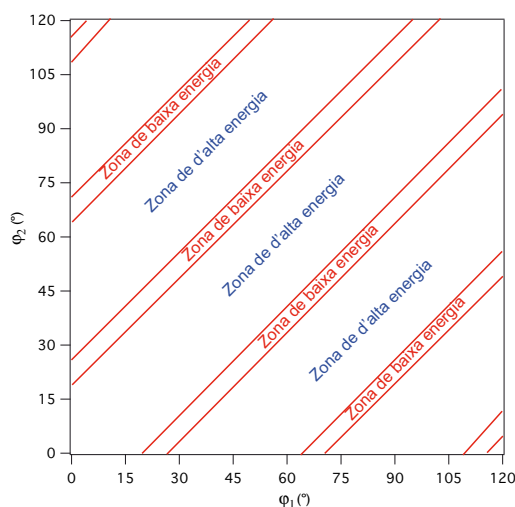
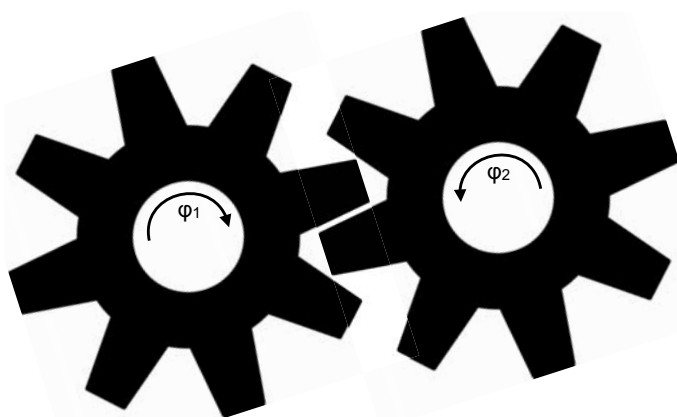


Figura 2.7. Superfície d'energia potencial d'un engranatge macroscòpic de 8 dents en funció de la rotació de cadascuna de les dues rodes dentades. Aquesta superfície està formada per canals estrets de baixa energia que corresponen a les posicions en què les dues rodes giren engranadament, mentre que la resta de la superfície conté un potencial d'alta energia (pràcticament inaccessible) proporcional a la rigidesa de l'engranatge.

Ja es veu a la figura 2.6, que la principal diferència amb l'età és en la forma i l'alçada de les barreres (veure en la figura 2.8), que en el cas dels engranatges moleculars són molt més suaus i relativament més baixes, fent-les molt més fàcils de sobrepassar. Tot i així, el comportament a baixes energies és d'esperar que sigui molt similar ja que a mesura que l'energia disminueix les posicions accessibles cada cop s'assemblen més a canals estrets com els observats en la superfície d'energia potencial d'un engranatge macroscòpic de la figura 2.7.

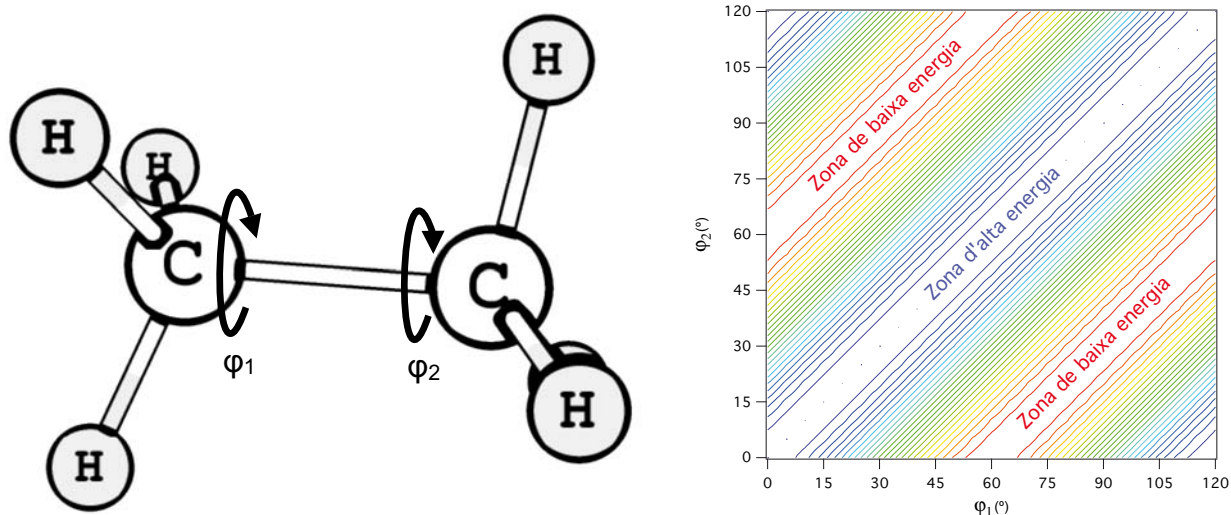


Figura 2.8. Superfície d'energia potencial de la molècula d'età en funció de la posició absoluta dels dos metils. Aquesta superfície està formada per canals de baixa energia corresponents a les conformacions alternades de la molècula separades per barreres de potencial que corresponen a les conformacions eclipsades.

Fent una anàlisi de freqüències per a la molècula d'età en la geometria d'equilibri, s'observa que el mode normal de vibració amb la freqüència més baixa correspon a la rotació al voltant de l'enllaç C-C (200 cm^{-1}), mentre que la següent correspon a un mode doblement degenerat, de freqüència molt més elevada (890 cm^{-1}) corresponent a la flexió dels àtoms d'hidrogen (figura 2.9).

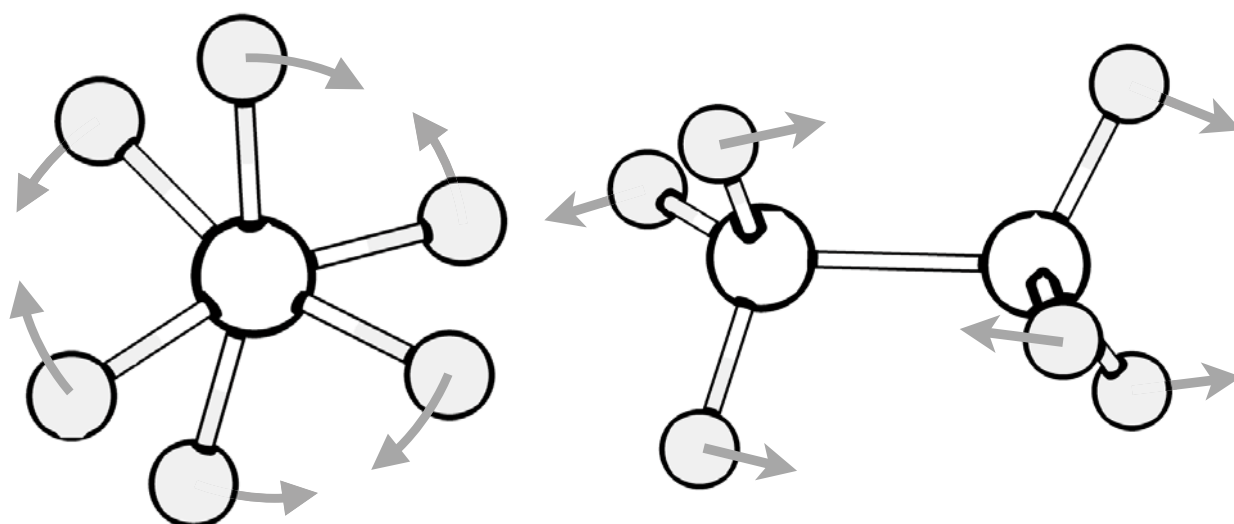


Figura 2.9. Representació dels dos modes de més baixa freqüència de la molècula d'età calculats amb el mètode AM1. A l'esquerra es mostra el mode que correspon a la rotació interna de la molècula (200 cm^{-1}) i a la dreta el corresponent a la flexió dels metils (890 cm^{-1}).

Aquests resultats indiquen que la diferència d'energies entre la rotació al voltant de l'enllaç C-C i la flexió dels hidrògens observada en els modes normals de vibració és prou elevada com per poder assumir que a baixes energies la dinàmica de l'età pràcticament no es desviarà del camí de mínima energia al voltant de la rotació intramolecular i, per tant, es pot descriure el seu comportament dinàmic amb un bon nivell de precisió tenint en compte una única coordenada que defineix la rotació al voltant de l'enllaç C-C. Per a la molècula d'età, resulta senzill exemplificar aquest raonament efectuant un escombratge d'energia respecte dues coordenades: Una corresponent a la rotació de l'età, respecte l'angle relatiu entre els dos fragments metil tal com es mostrava en la figura 6, i l'altre respecte l'angle de flexió H-C-C per tal de veure l'efecte de la deformació del grup metil durant la rotació que s'observa en el segon mode de vibració. D'aquesta manera es pot veure la desviació respecte la rotació rígida que presenta l'età. En la figura 2.10 es mostra la superfície obtinguda mitjançant l'escombratge respecte les dues coordenades.

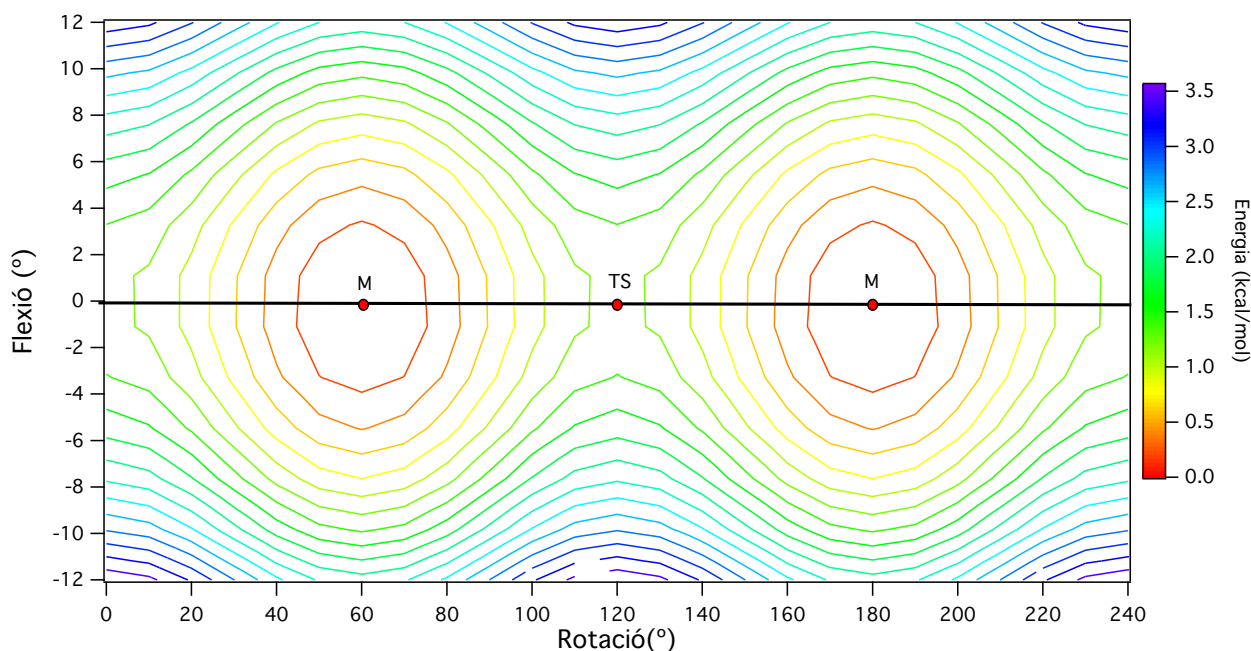


Figura 2.10. Superfície d'energia potencial de la molècula d'età en funció de la rotació al voltant de l'enllaç C-C i la flexió dels grups metil. En negre s'indica el camí de mínima energia on M indica les geometries de mínima energia i TS l'estat de transició. L'angle de flexió es representa com la variació respecte el seu valor en la geometria de mínima energia (110°)

En aquesta figura es pot veure com l'angle de flexió pràcticament no varia al llarg del camí de mínima energia (mostrat en negre) i que qualsevol desviació d'aquest camí suposa un increment important de l'energia. Així doncs, és d'esperar que la majoria de les trajectòries a baixes energies passin a prop d'aquest camí mostrant poques desviacions

de l'angle de flexió. Això indica que els grups metil de l'età es comporten com a fragments rígids i es pot descriure correctament el seu moviment utilitzant el camí de mínima energia.

Això, però, no és el més habitual en els engranatges moleculars, sinó que en molts casos apareixen diversos modes normals de vibració a baixes freqüències, indicant que existeixen flexions de la molècula regides per energies d'ordres similars a la pròpia rotació interna que cal tenir en compte.

La molècula de dimetil èter

La molècula de dimetil èter es diferencia de la molècula d'età en el fet que conté un àtom d'oxigen entre els dos grups metil, tal com es mostra en la figura 2.11, donant lloc a dos enllaços senzills C-O que permeten la rotació interna dels metils al seu voltant. Això fa que la molècula deixi de ser lineal i adquireixi una conformació angular. Aquest canvi en la disposició dels metils provoca una pèrdua de simetria que fa que ja no es pugui descriure el potencial d'interacció entre els dos metils mitjançant una sola coordenada de rotació relativa, sinó que sigui necessari descriure aquesta interacció en funció de les coordenades de rotació absolutes de cada metil.

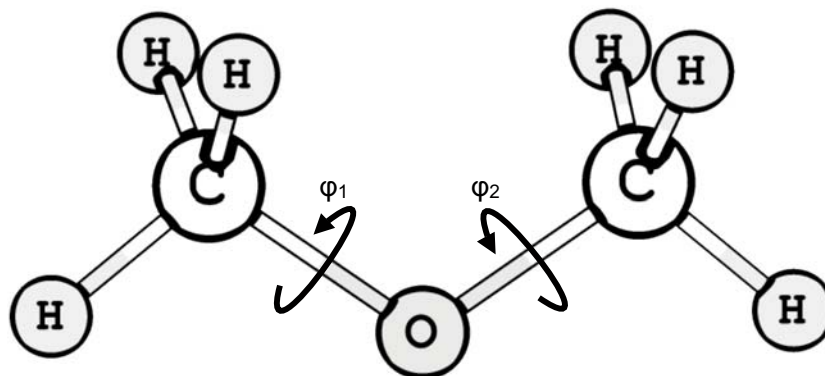


Figura 2.11. Molècula de dimetil èter on ϕ_1 i ϕ_2 indiquen els enllaços senzills respecte als quals es duu a terme la rotació interna dels metils en la molècula.

A més, en la molècula de dimetil èter es dóna un efecte addicional. Si s'observen detingudament els resultats obtinguts de l'anàlisi de freqüències d'aquesta molècula es pot veure que, a part de les freqüències de rotació al voltant de l'enllaç C-O (aprox. 100 cm^{-1}), també apareix un mode de flexió de l'angle C-O-C a una freqüència relativament baixa (aprox. 400 cm^{-1}). Això fa que, fins i tot a energies baixes, aquesta

flexió pugui ser rellevant a l'hora de descriure la dinàmica de la rotació interna dels grups metil al voltant dels enllaços C-O.

No obstant això, el tractament d'aquesta flexió no resulta imprescindible per tal de descriure els camins de mínima energia que s'estableixen al llarg de la rotació dels dos metils, ja que únicament amb la descripció de l'energia en funció de les dues coordenades rotacionals del metils es pot obtenir una superfície contínua i derivable (figura 2.12). Això és degut a que la variació de l'angle C-O-C al llarg de la rotació dels enllaços C-O, seguint el camí de mínima energia que connecta els diferents mínims de la molècula, és molt petita i no aporta estructura addicional a la superfície de potencial.

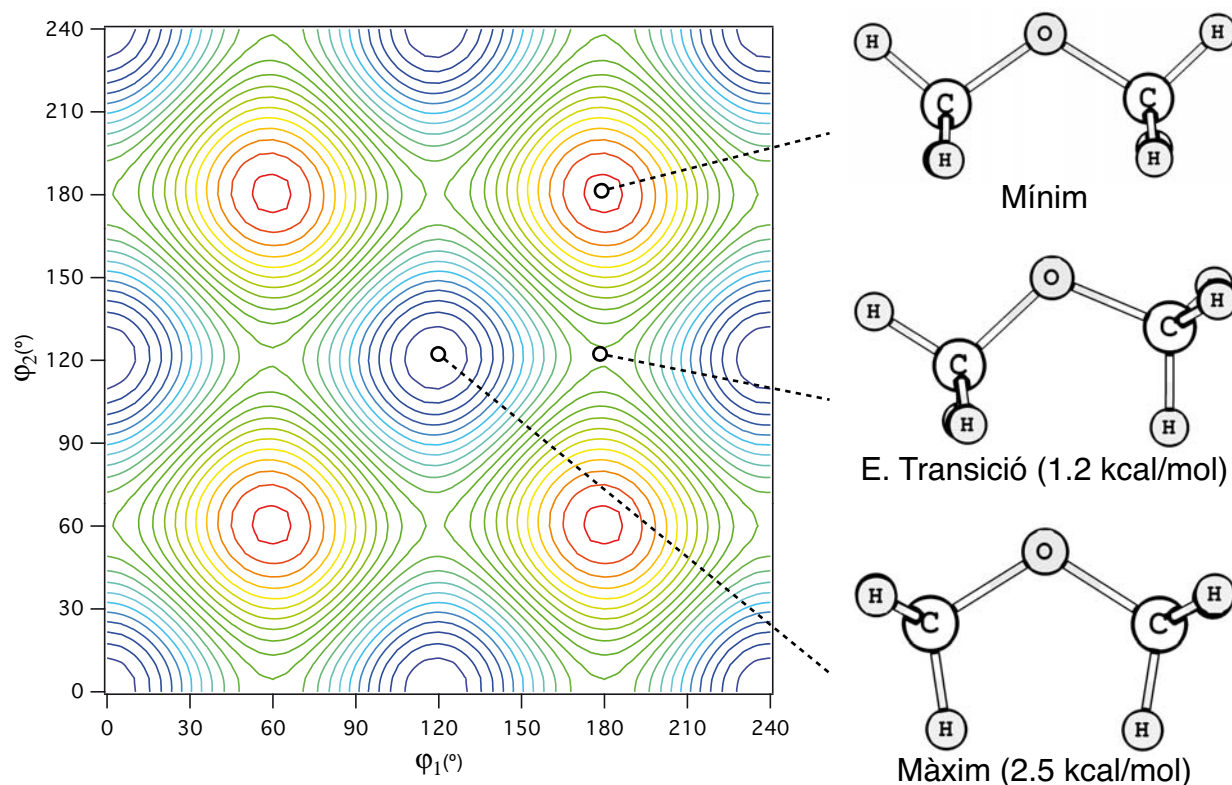


Figura 2.12. Superfície d'energia potencial de la molècula de dimetil èter en funció dels angles que descriuen la rotació interna dels dos metils al voltant dels enllaços C-O.

A l'observar aquesta superfície de potencial, es veu que, com era d'esperar, la geometria de energia més alta correspon a aquella en què els hidrògens es troben eclipsats, just en la posició en què la distància entre dos dels hidrògens dels metils és mínima. Però a diferència de la superfície observada per a l'età, la posició de mínima energia no correspon a una geometria alternada sinó a una altra geometria eclipsada tal com és veu en la figura 2.12. En aquest cas, però, els metils es troben en la posició en

què els hidrògens situats en el pla $H_a-C-O-C-H_b$ es troben el més allunyats possible. Aquest fet es degut a que, en el cas de la molècula de dimetil èter, al no ser lineal, quan els metils roten al voltant dels enllaços C-O les distàncies entre els hidrògens dels dos metils en posició eclipsada canvien en funció dels angles φ_1 i φ_2 malgrat la posició relativa entre els dos metils sigui la mateixa, fent que existeixin diverses posicions eclipsades (amb el mateix angle relatiu entre metils) amb energia d'interacció diferent.

És per aquest motiu que, a diferència del que s'observa per a l'età, en la superfície d'energia potencial no es formen canals estrets similars als que es troben per als engranatges macroscòpics (figura 2.8), sinó que es formen pous de potencial connectats per camins de mínima energia que impliquen la rotació d'un sol metil, ja que si es manté constant l'angle relatiu entre la rotació dels dos enllaços C-O com en el cas del età, s'arriba a un màxim de potencial.

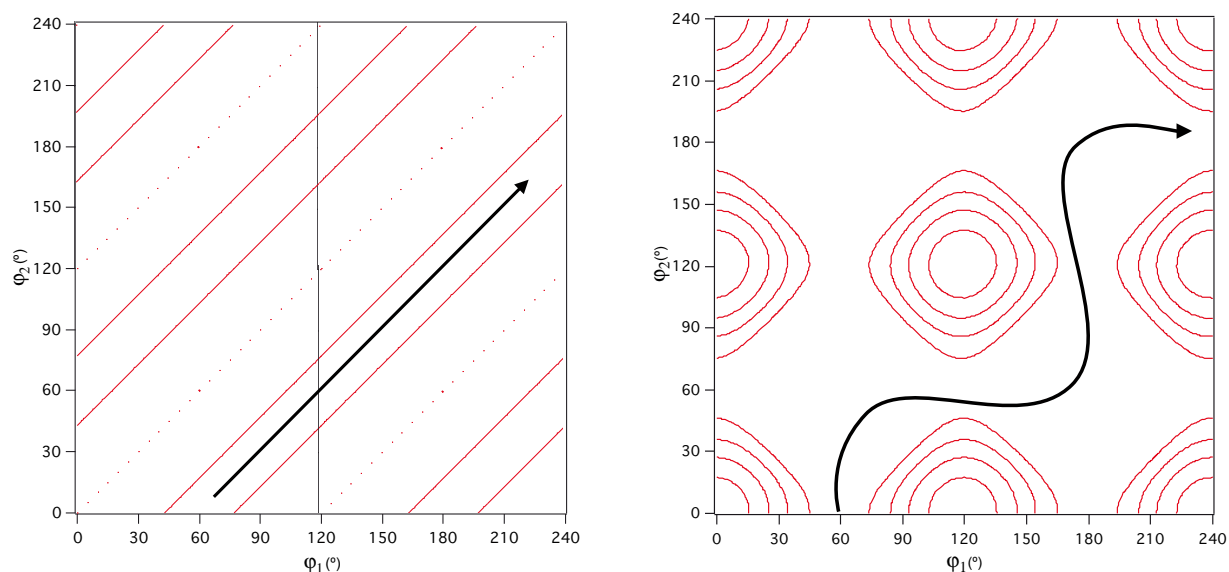


Figura 2.11. Comparació entre dues trajectòries per a un engranatge macroscòpic (esquerra) i la molècula de dimetil èter (dreta).

En la figura 2.11 es mostra una comparativa entre el moviment correlacionat en un engranatge macroscòpic i en el dimetil èter. Es pot veure com l'engrenatge macroscòpic mostra una trajectòria rectilínia, en què φ_1 i φ_2 augmenten simultàniament indicant que els dos components de l'engrenatge giren en la mateixa direcció de manera sincronitzada i engranada. En canvi en el dimetil èter, per tal que els metils girin en la mateixa direcció, cal seguir una trajectòria esglaonada, en què els metils giren de manera alternada.

Això fa que sigui molt difícil que un fragment indueixi la rotació de l'altre fragment ja que, per exemple, existeixen camins rectilinis en què un dels fragments es mou i l'altre està quiet amb la mateixa barrera d'energia i, per tant, és d'esperar un engranament baix per aquesta molècula.

Aquest comportament posa de relleu una altra de les diferències entre els engranatges macroscòpics i els engranatges moleculars que cal tenir present: L'estructura electrònica de les molècules. Tal com s'observava en les barres calculades per al bifenil en el capítol anterior, en els rotors i engranatges moleculars i a diferència dels engranatges macroscòpics, les interaccions electròniques de les molècules fan que moltes vegades es formin barreres de potencial que no es poden explicar únicament per efectes estèrics.

En el cas de la molècula de dimetil èter la superfície d'energia potencial indica que els efectes electrònics contraresten el estèrics en la geometria de mínima energia mostrant una geometria eclipsada pel mínim d'energia. Això és degut a que, en aquesta molècula, l'impediment estèric que presenten els hidrògens entre ells és molt petit a causa del seu volum reduït i la distància que hi ha relativament llarga entre ells.

Per tant, a fi d'aconseguir un comportament de tipus engranatge, caldria doncs, utilitzar un altre substituent més voluminós per tal d'afavorir que les interaccions estèriques contrarestin les electròniques i, per tant, desafavorir les geometries eclipsades.

La molècula de tricloro(triclorometoxi)metà

Una bona opció per tal d'augmentar la repulsió estèrica entre les parts mòbils, és utilitzant la molècula de tricloro(triclorometoxi)metà, en què els sis hidrògens del dimetil èter han estat substituïts per àtoms de clor. Aquests són molt més voluminosos que els àtoms d'hidrogen i, a una mateixa distància, presenten interaccions estèriques més fortes entre ells, desfavorint molt més les conformacions eclipsades. Així doncs, és d'esperar que, en calcular la superfície de potencial en funció de les mateixes coordenades φ_1 i φ_2 utilitzades en la molècula de dimetil èter, la geometria de mínima energia es desplaci de la conformació eclipsada a una d'alternada.

En la figura 14 es mostra la superfície de potencial obtinguda per a aquesta molècula en funció dels angles de rotació dels grups CCl_3 al voltant dels enllaços C-O.

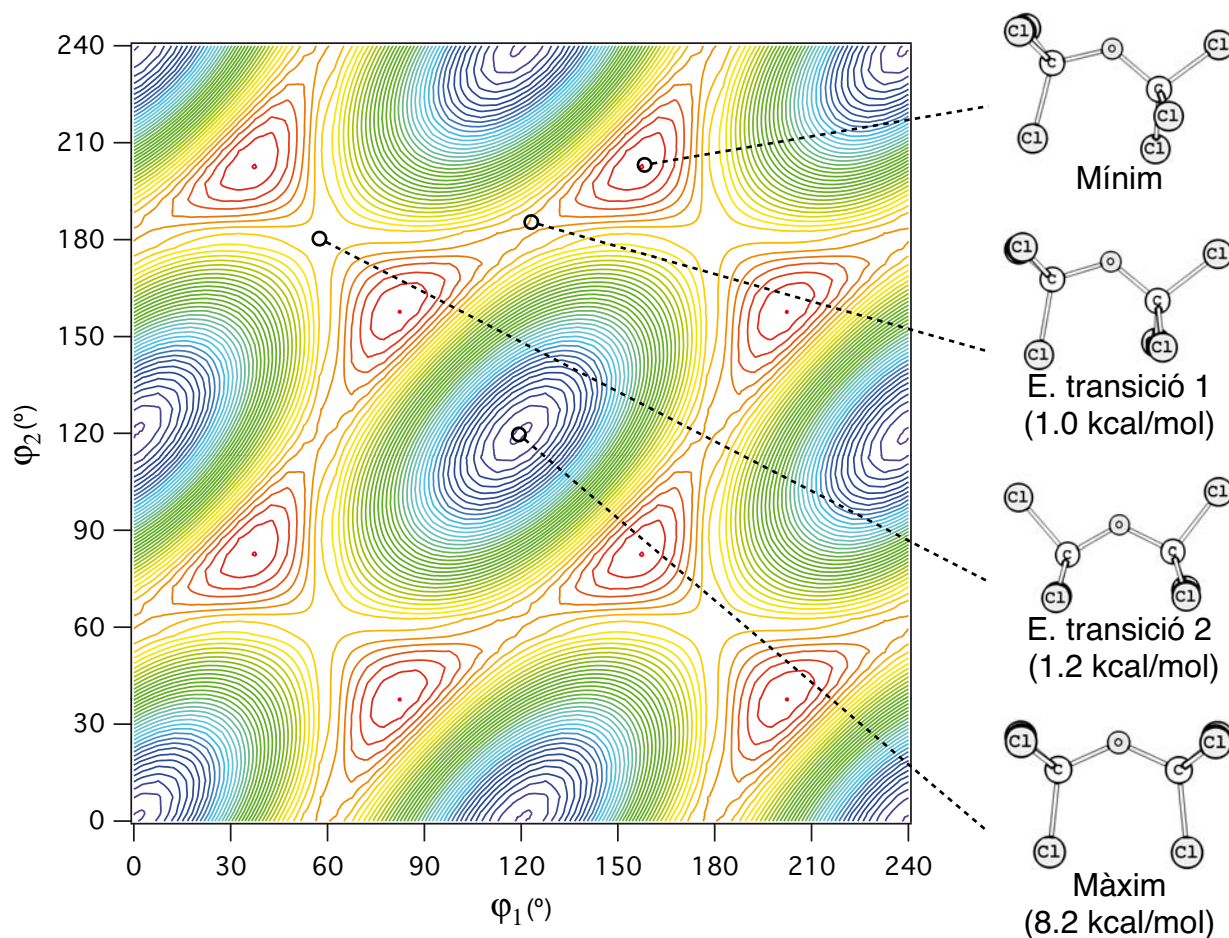


Figura 2.14. Superfície d'energia potencial de la molècula de tricloro(triclorometoxi)metà en funció dels angles absoluts de rotació dels dos grups triclorometil al voltant dels enllaços C-O.

En aquesta nova superfície de potencial s'observa com els àtoms de clor generen molt més impediment estèric que els d'hidrogen, produint-se un augment de l'energia potencial en les geometries eclipsades i desplaçant els mínims a regions de geometries alternades. Aquest fet dibuixa una superfície més semblant a la que ja s'havia observat en l'età, on apareixen un conjunt de canals, aquest cop en forma de mínims units per camins de baixa energia, que presenten una tendència a girar de manera correlacionada (engranada) i a desfavorir el gir asincrònic.

Tot i així, tal com s'observa en la figura 2.14, existeix encara un camí de mínima energia que passa per l'estat de transició 2, que uneix els mínims de potencial mitjançant un moviment asincrònic. L'existència d'aquest camí és deguda al fet que no totes les geometries eclipsades tenen la mateixa energia, i la de més baixa energia, corresponent a l'estat de transició 2 (1.2 kcal/mol), té una energia comparable a la geometria alternada de

màxima energia que correspon a l'estat de transició 1 (1.0 kcal/mol), que cal travessar per tal d'obtenir un moviment correlacionat.

A fi de d'il·lustrar la diferència en el comportament dinàmic entre la molècula de dimetil èter i la de tricloro(triclorometoxi)metà s'ha realitzat un càlcul de dinàmica molecular sobre les superfícies de les figures 2.12 i 2.14 partint d'una geometria alternada ($\varphi_1=0, \varphi_2=60$) i en què inicialment un dels fragments (φ_1) està quiet i l'altre (φ_2) hi topa amb una certa velocitat inicial*. L'energia total del sistema s'ha establert a 1.5 kcal/mol, suficient per sobrepassar les barreres dels estats de transició però per sota de l'energia del màxim de potencial de les superfícies d'ambdós molècules.

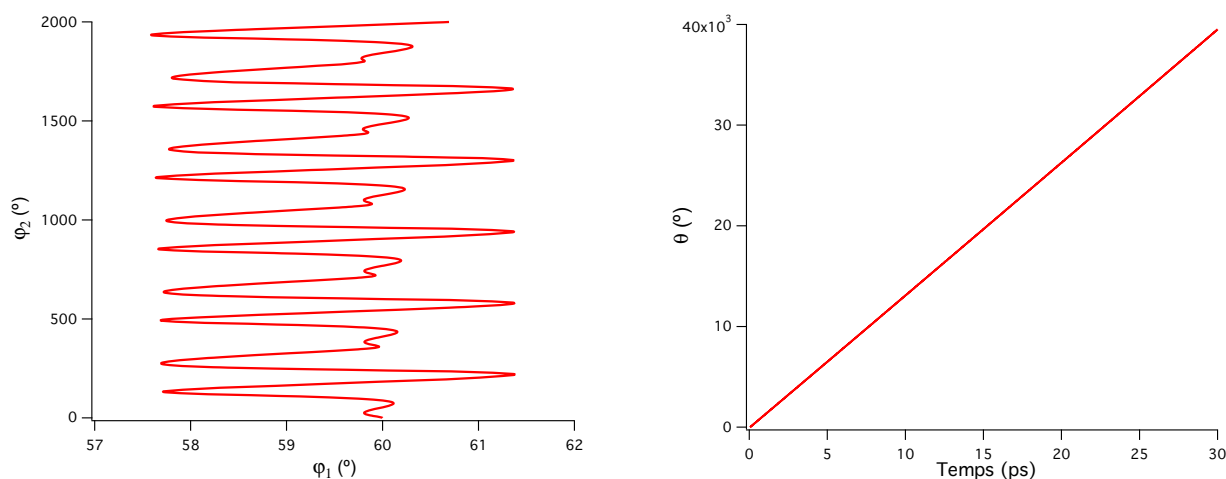


Figura 2.15. Trajectòries obtingudes de la dinàmica molecular de la molècula de dimetil èter. A l'esquerra s'observa la trajectòria en funció de les dues coordenades absolutes φ_1 i φ_2 . A la dreta, l'evolució de l'angle relatiu entre els dos metils en funció del temps.

En la figura 2.15 es mostren les trajectòries absolutes i relatives obtingudes de la dinàmica molecular de la molècula de dimetil èter. És pot observar com la velocitat inicial de φ_2 no es transmet eficientment a φ_1 , de manera que s'obté una trajectòria on φ_2 es mou pràcticament a velocitat constant mentre que φ_1 oscil·la al voltant de la posició inicial. Això mateix es veu reflectit en la representació de l'angle relatiu θ , en que s'observa que el seu valor augmenta contínuament indicant que no hi ha engranament. Cal fer notar que en la representació de l'angle relatiu la trajectòria presenta un petita oscil·lació tal com es veu en la representació de l'angle absolut φ però degut a l'escala de la gràfica no és veu.

* La velocitat inicial del fragment es calcula a partir de l'energia cinètica disponible com a diferència entre l'energia total i l'energia potencial en la posició inicial.

En les trajectòries obtingudes de la dinàmica de la molècula de tricloro (triclorometoxi)metà (figura 2.16), en canvi, s'observa una correlació clara entre les posicions dels dos triclorometils.

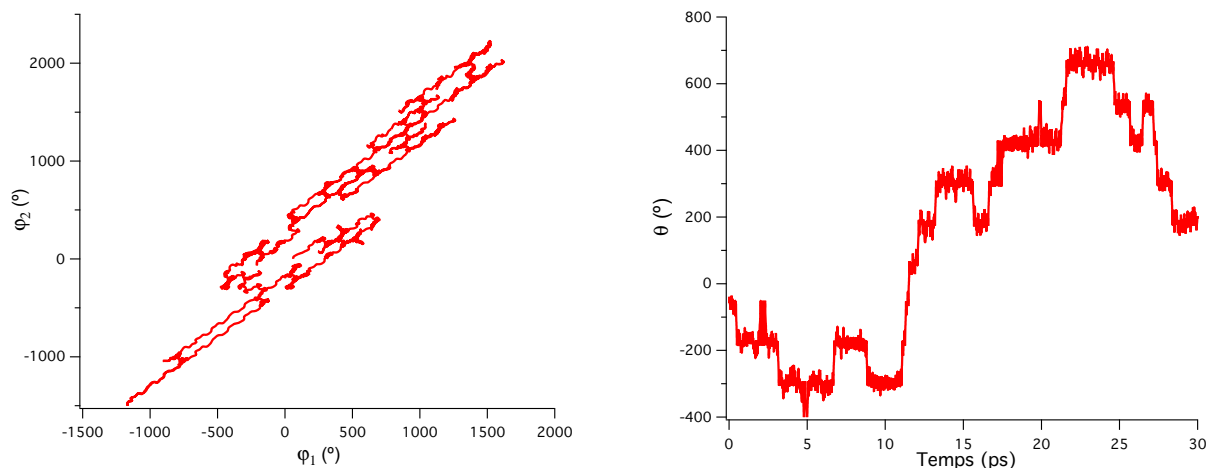


Figura 2.16. Trajectòries obtingudes de la dinàmica molecular de la molècula de (triclorometoxi)metà. A l'esquerra s'observa la trajectòria en funció de les dues coordenades absolutes φ_1 i φ_2 . A la dreta, l'evolució de l'angle relatiu entre els dos triclorometils en funció del temps.

En la trajectòria absoluta respecte els angles φ_1 i φ_2 , es pot observar com la velocitat que tenia inicialment φ_2 s'ha transmès a φ_1 de manera que els dos triclorometils han efectuat un desplaçament angular similar al llarg de la superfície. Aquestes trajectòries travessen principalment els estats de transició 1 (1.0 kcal/mol) de la superfície del (triclorometoxi)metà tot i tenir prou energia per travessar l'estat de transició 2 (1.2 kcal/mol). Això indica que l'engranament en aquesta molècula és molt més elevat que en el dimetil èter, ja que, tal com es mostra en la trajectòria de l'angle relatiu, la posició relativa entre els dos grups triclorometil es manté la major part del temps constant, produint-se desengranaments de manera ocasional.

Així doncs, el major impediment estèric produït a l'incorporar un substituent més voluminós a la molècula de dimetil èter, ha millorat el seu comportament dinàmic com a engranatge molecular. Per tant, sembla que l'impediment estèric entre les diferents parts de la molècula que actuen com a pales o dents de l'engranatge és un factor clau per tal d'obtenir un moviment correlacionat, i per tant, un bon engranament.

2. ANÀLISI DE CADENES MOLECULARS

Tal com s'ha vist en els exemples anteriors, pel tal de tenir un engranatge molecular, cal, doncs, que els diferents fragments que formen les rodes dentades de l'engrenatge tinguin una repulsió estèrica important en les geometries eclipsades, de manera que en les geometries alternades aparegui un pou d'energia estret profund que mantingui la posició relativa entre fragments constant. Una molècula que compleix amb aquests preceptes és la molècula de bifenil. Com ja s'ha vist en el capítol 1, aquesta molècula està formada per la unió de dos fragments fenil mitjançant un enllaç C-C que en permet la rotació interna.

Durant aquesta rotació interna, la molècula de bifenil es manté relativament rígida sense patir deformacions importants. Això és deu a que el grup fenil, és una estructura orgànica molt rígida, i és per això que forma part de la gran majoria de rotors i engranatges moleculars sintetitzats. Una manera d'analitzar el comportament com a engranatge dels fragments fenil és estudiant la família dels poli(*p*-fenilens).⁵⁴

Els poli(*p*-fenilens) formen una família de molècules constituïdes per la unió de diferents fragments fenilè en posició *para*, formant cadenes, tal com es mostra en la figura 2.17. Aquestes cadenes poden estar compostades per diversos fragments⁵⁵ de manera que la mida total del sistema a simular pot ser gran.

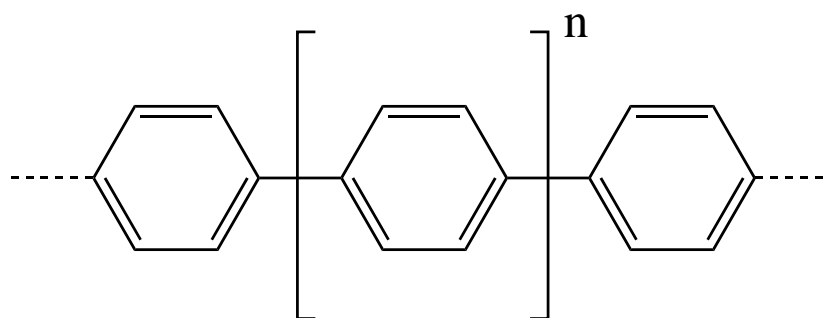


Figura 2.17. Representació d'una molècula de poli(*p*-fenilè) formant una cadena d'unitats fenilè.

Tot i així, un dels avantatges principals dels programes ACODIM i ASMOCA, és la capacitat de poder treballar amb sistemes grans utilitzant potencials individuals entre fragments de manera que es pot obtenir una descripció acurada del sistema amb un cost significativament baix. Per utilitzar aquesta funcionalitat, però, cal descriure el potencial

del sistema com a suma d'interaccions individuals, i per tant, cal que aquestes interaccions tinguin una naturalesa molt localitzada, de manera que la interacció amb la resta de fragments sigui menyspreable. Per tal de comprovar si en les cadenes de grups fenilè es pot utilitzar aquesta descripció, s'ha realitzat una anàlisi de la molècula de 1,4-difenilbenzè.

El 1,4-difenilbenzè (figura 2.18) es pot considerar com un dels membres més petits de la família dels poli(p-fenilens). Aquesta molècula està composta per tres fragments, (dos fenils en els extrems i un fenilè al mig) units en posició *para* per enllaços senzills, la qual cosa permet la rotació dels fenil i fenilè a voltant d'aquests enllaços. De la mateixa manera a com passa en el bifenil, la rotació relativa entre dos fragments fenil està subjecte a dues barreres de potencial importants. Una a 90° deguda al trencament del sistema π , i l'altre a 0° deguda a la repulsió estèrica entre hidrògens que es troben en posicions *orto/meta*.

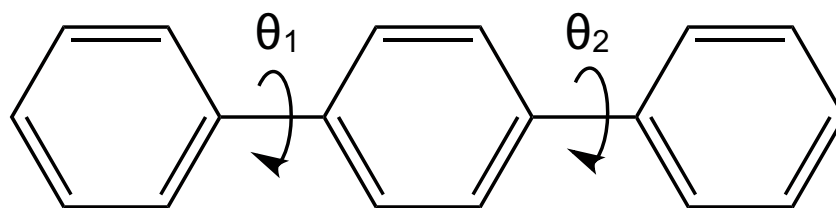


Figura 2.18. Molècula de 1,4-difenilbenzè on s'indiquen els enllaços senzills a voltant dels quals es produeix la rotació interna de la molècula.

Per tal d'efectuar una simulació del comportament dinàmic per a aquesta molècula es pot utilitzar la mateixa aproximació que en el cas del bifenil, prenent els tres fragments fenilè rígids i assumint que la dinàmica global del sistema estarà regida per la rotació al voltant dels enllaços C-C interfenílics. Cal fer notar que atesa l'elevada rigidesa del grup fenil es pot suposar que la interacció entre fenils i entre fenilens serà pràcticament igual. Així doncs, per tal s'obtenir el potencial de la molècula, s'ha calculat una malla de punts en funció de les dues coordenades corresponents a la rotació dels dos enllaços. Finalment, aquesta malla s'ha interpolat mitjançant el programa INTHIS per tal d'obtenir una funció interpolada periòdica adequada per utilitzar-la en el programa ACODIM i ASMOCA.

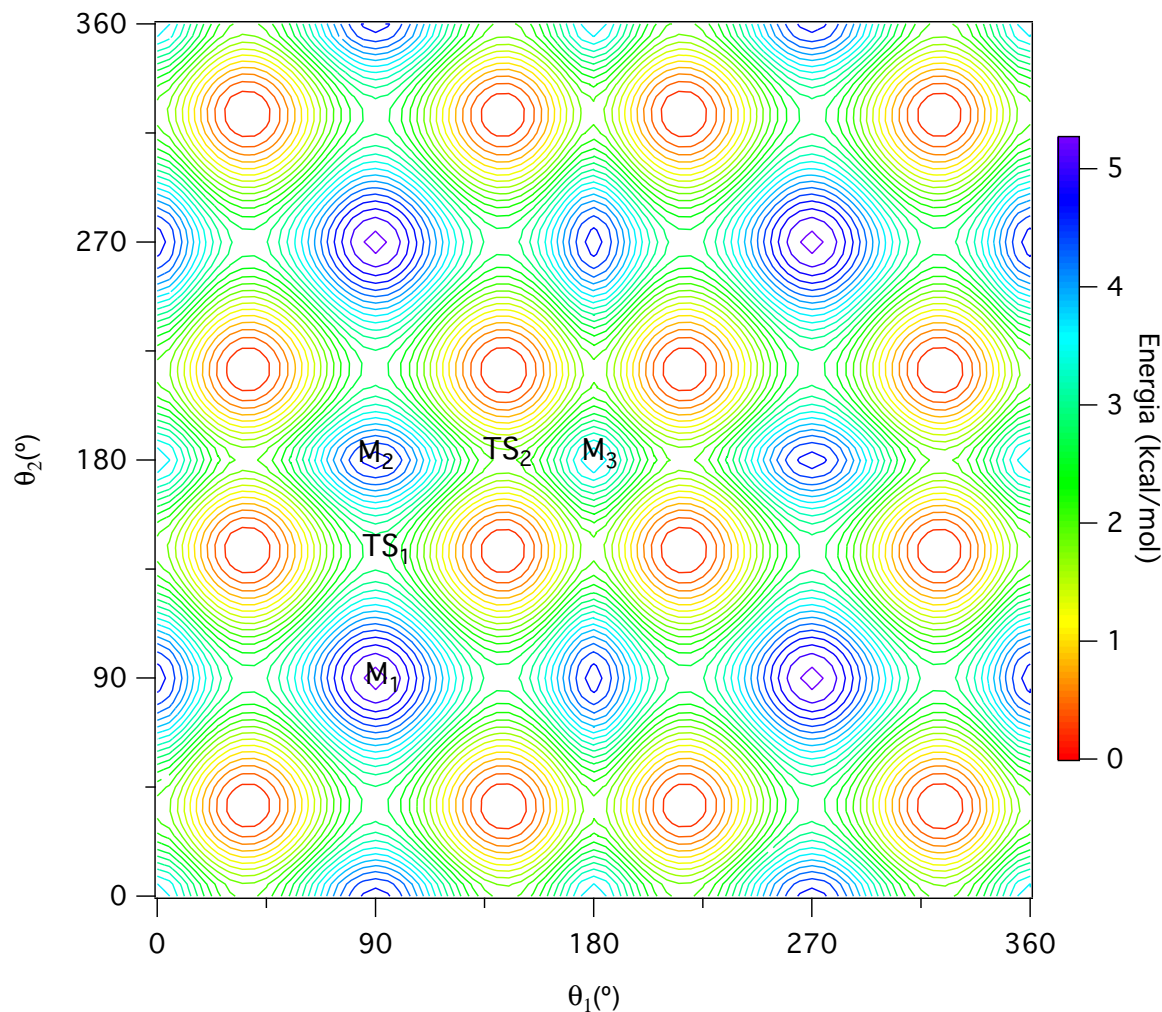


Figura 2.19. Superfície d'energia potencial de la molècula del 1,4-difenilbenzè en funció de la rotació dels dos enllaços C-C interfenílics.

En la figura 2.19 es mostra la superfície de potencial obtinguda per la molècula de 1,4-difenilbenzè en funció de la rotació dels dos angles relatius θ_1 i θ_2 . En aquesta superfície s'hi pot observar una periodicitat de 180° respecte ambdues coordenades degut a la simetria C_2 dels fragments fenil. Observant detingudament aquesta superfície es poden veure molts punts en comú amb la corba de potencial obtinguda per al bifeníl. En primer lloc, de la mateixa manera que en el bifeníl, tots els mínims de la superfície són equivalents per simetria i, per tant, tenen la mateixa energia. A més, apareixen tres tipus de màxims diferents M_1 , M_2 i M_3 , que tenen una energia més alta que en el bifeníl, i que corresponen aproximadament a les 3 combinacions dels dos màxims observats en la molècula de bifeníl. Finalment, en la superfície d'energia potencial del 1,4-difenilbenzè, també apareixen dos estats de transició TS_1 i TS_2 , que tenen una energia similar als dos màxims observats en el bifeníl.

Aquestes similituds amb el bifenil, indiquen que l'energia depèn principalment de la interacció entre els grups fenil contigus i, per tant, la interacció entre els dos grups fenil dels extrems del 1,4-difenilbenzè hauria de ser molt petita. Això demostra que en el cas del 1,4-difenilbenzè, el potencial es pot aproximar correctament com una combinació de la interacció entre dos parells de fenils veïns.

Per tal de comprovar aquesta aproximació, s'ha construït una superfície potencial del 1,4-difenilbenzè com la suma de dues interaccions a parells definides per la corba de potencial del bifenil tal com es mostra en l'equació 2.

$$V_t(\theta_1, \theta_2) = V_b(\theta_1) + V_b(\theta_2) \quad (2.2)$$

on V_t és el potencial total del 1,4-difenilbenzè i V_b el potencial del bifenil.

En la taula 2.1 es pot veure una comparativa entre l'energia dels punts crítics de la superfície del 1,4-difenilbenzè obtinguda a partir de l'escombratge directe dels dos angles, i l'obtinguda a partir de la suma a parells.

	Interacció total	Interacció a parells
TS ₂	1.9	1.6
TS ₁	2.6	2.7
M ₃	3.7	3.2
M ₂	4.6	4.3
M ₁	5.2	5.4

Taula 2.1. Punts crítics de la superfície de potencial del 1,4-difenilbenzè calculats directament i a partir de la interacció a parells.

Comparant aquest valors, es pot veure que hi ha una bona correlació entre els valors calculats directament (interacció total) i mitjançant l'interacció a parells principalment a baixes energies. S'observa una petita diferència en els valors de M₂ TS₁ i TS₃, en que l'energia de l'interacció a parells subestima una mica l'energia de les barreres observades tenint en compte la tota la molècula, però és poc important. Per tal de poder comprovar la validesa de d'aquesta l'aproximació d'interacció a parells, s'ha realitzat una simulació*

*Per fer la simulació s'han fet servir les mateixes condicions que les utilitzades en la simulació de la molècula de bifenil

mitjançant els programes ACODIM i ASMOCA a 300 K, utilitzant la superfície de potencial del 1,4-difenilbenzè i la funció d'interacció a parells construïda a partir de la corba de potencial del bifeníl.

En les figures 2.20 i 2.21 es mostra una comparativa entre les distribucions de la mitjana dels dos angles relatius θ_1, θ_2 obtingudes de les simulacions

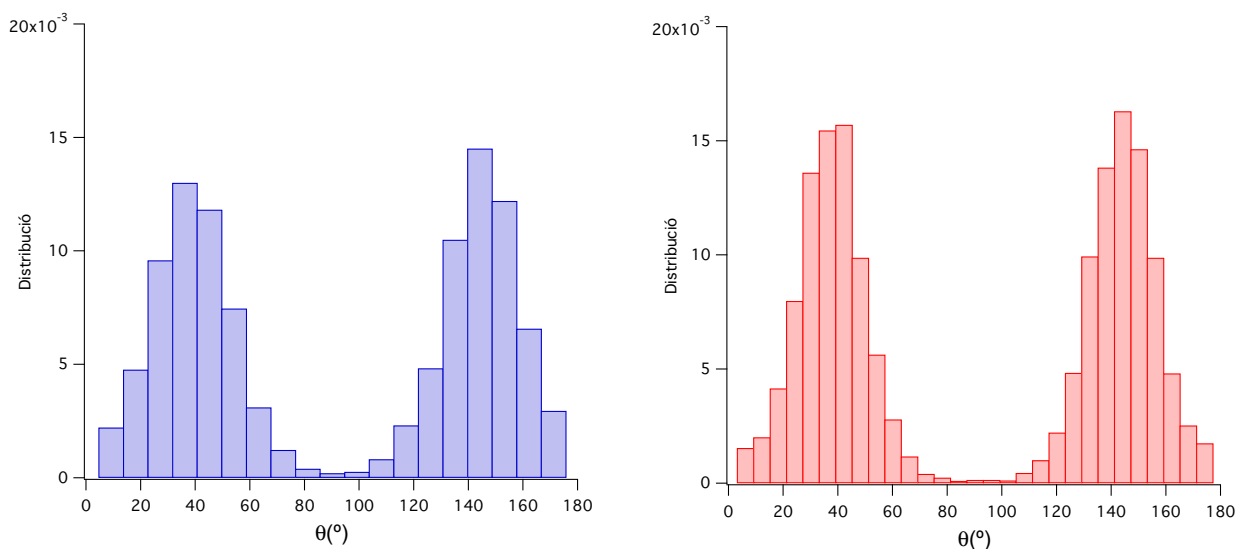


Figura 2.20. Distribució de l'angle relatiu entre els grups fenil obtinguda mitjançant la simulació de Monte Carlo utilitzant el programa ASMOCA per a la molècula de 1,4-difenilbenzè a 300 K. (Interacció total)

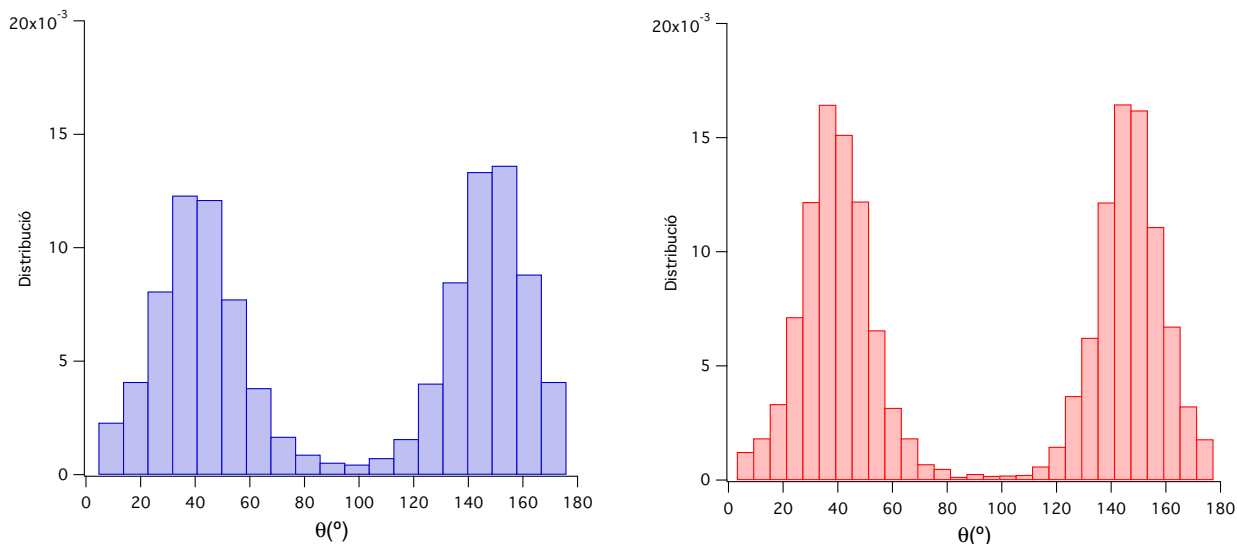


Figura 2.21. Distribució de l'angle relatiu entre els grups fenil obtinguda mitjançant la simulació de Monte Carlo utilitzant el programa ASMOCA per a la molècula de 1,4-difenilbenzè a 300 K. (Interacció a parells)

Com es pot observar en les gràfiques de distribució de valors per a els angles de rotació interna, la diferència entre les dues funcions és molt petita, indicant que hi ha molt poca interacció entre els dos fenils dels extrems i, per tant, l'aproximació a parells és vàlida i no té massa influència en les distribucions angulars d'equilibri.

La possibilitat de poder descriure la molècula de 1,4-difenilbenzè com a una combinació de dues iteracions independents, obre la porta a l'estudi de cadenes més llargues de fragments amb un nivell de teoria elevat mitjançant l'aproximació d'interacció a parells.

Així doncs, s'ha utilitzat el potencial del bifeníl per simular el comportament de cadenes llargues de poli(p-fenilè).⁵⁴ En aquestes simulacions s'han tractat aquestes cadenes com un sistema lineal periòdic de fragments fenilè rígids units per enllaços senzills mòbils amb interacció a parells tipus bifeníl i sense interacció a segons veïns. Si no es tenen en compte les interaccions a segons veïns, el potencial de les cadenes de poli (p-fenilè) es pot calcular com:

$$V_c = V_b(\theta_{N,1}) + \sum_{i=2}^N V_b(\theta_{i,i+1}) \quad (2.3)$$

on V_c és el potencial total de la cadena, V_b el potencial del bifeníl en funció dels angles relatius θ entre parells de fragments i N el nombre de fragments utilitzats en la simulació.

Per tal d'efectuar les simulacions s'ha utilitzat el programa dinàmica ACODIM, simulant un període de 500 ps per a una cadena de 1000 fragments fenil de $88.4 \text{ UMA} \cdot \text{Å}^2$, utilitzant un pas d'integració de 10^{-3} ps i mantenint la temperatura constant en el col·lectiu canònic (NVT) partint d'unes posicions i velocitats inicials aleatòries.

Per tal de veure l'efecte de la temperatura en el comportament d'aquestes cadenes, s'ha realitzat un conjunt de simulacions a diferents temperatures entre 20 K i 300 K i s'han analitzat els resultats mitjançant el càlcul de funcions de correlació.

Anàlisi de la correlació

Les funcions de correlació⁵⁶ són un eina àmpliament utilitzada per a l'anàlisi de distribucions de dades per tal de poder extreure'n propietats col·lectives del comportament global del sistema, mitjançant un tractament estadístic, i així poder analitzar el seu comportament. En simulacions de dinàmica molecular resulten especialment útils per a analitzar les trajectòries de les diferents parts mòbils del sistema i poder veure si ha alguna correlació entre la variació de diverses variables al llarg del temps. Per estudiar el comportament dinàmic de la cadena de fenils s'han emprat dos tipus de funcions de correlació: les funcions de correlació espacial per esbrinar si s'estableix algun tipus d'ordre en l'orientació dels diferents fragments al llarg de la cadena i les funcions de correlació temporal per esbrinar si hi ha alguna correlació entre el moviments dels diferents fragments al llarg del temps.

La existència de correlacions espacials implica que l'orientació de diferents fragments al llarg de la cadena segueix un mateix patró, de manera que les funcions de correlació espacial indiquen si les velocitats i orientacions dels diferents fragments veïns de la cadena estan relacionats entre si, i en cas d'estar-ho dóna una idea de l'abast de l'ordenació. Aquesta correlació és la que existeix, per exemple, en engranatges, on el moviment d'un dels components, implica automàticament el moviment de la resta.

La correlació temporal implica comportaments similars al llarg del temps per a un mateix fragment, per exemple en trajectòries oscil·ladores, on els fragments mostren un mateix comportament en qualsevol període de temps. Aquesta correlació s'observa sovint en sistemes que presenten bàsicament una vibració al voltant d'un mínim, i resulta útil per analitzar si la dinàmica d'un sistema es manté estable o si mostra un comportament erràtic.

Existeixen diversos tipus de funcions de correlació, depenent dels casos on s'apliqui i de la informació que se'n vulgui obtenir: es poden definir funcions d'autocorrelació, funcions de correlació creuada, funcions de distribució radial, etc. En aquest estudi s'han utilitzat dos tipus de funcions de correlació, les funcions d'autocorrelació temporal i les funcions d'autocorrelació espacial.⁵⁷

Les funcions d'autocorrelació temporal, ofereixen una mesura de la correlació entre el valor que pren una propietat (la posició, la velocitat, etc) d'un mateix fragment a un

instant determinat amb el valor que ha pren aquesta característica al cap d'un temps. Aquestes funcions presenten valors compresos entre 1 i -1, on valors pròxims a 1 indiquen una alta correlació, és a dir que la característica estudiada es manté més o menys constant en el temps, els valors pròxims a 0 una baixa correlació, o sigui que la característica estudiada varia en el temps de manera que el seu valor a un temps determinat no té res a veure amb el que tenia abans i els valors negatius indiquen una correlació inversa.

Així doncs, si per exemple s'analitza la funció d'autocorrelació temporal de l'orientació per a una cadena en què els fragments es mantenen en la mateixa orientació (o bé, oscil·lant al voltant d'un mínim molt estret) es troba una alta correlació, mentre que per a un fragment que variï ràpidament la seva orientació en el temps la correlació serà molt baixa. En la figura 2.22 es mostra un exemple de la forma que presenten aquestes funcions per a un sistema altament correlacionat i un amb una correlació molt baixa. Com es pot observar la funció d'autocorrelació s'expressa en funció de l'increment de temps de manera que dóna informació sobre el temps mitjà que els fragments es mantenen amb una orientació similar.

Per ambdós sistemes, a $\Delta t=0$, la funció de correlació mostra valors molt propers a 1, ja que a diferències de temps molt petites, els fragments no han tingut temps de canviar la seva orientació i estan situats pràcticament en la orientació inicial. A mesura que les diferències de temps són cada vegada més grans els fragments per als quals no hi ha una correlació temporal mostren disposicions allunyades de la inicial, que fan disminuir la funció de correlació a pràcticament 0. En canvi, el sistema correlacionat manté les posicions dels fragments estables, de manera que la diferència entre la seva orientació i la que tenia inicialment sempre és molt petita, mantenint valors de la funció de correlació temporal per a l'orientació sempre propers a 1.

Expressada en termes d'orientació, aquesta funció resulta útil per determinar l'ordre local que presenten els fragments, de manera que es pot distingir entre sistemes on les orientacions dels fragments estan molt localitzades (vibracions de poc abast al voltant d'una orientació d'equilibri) o molt disperses (rotació lliure dels fragments).

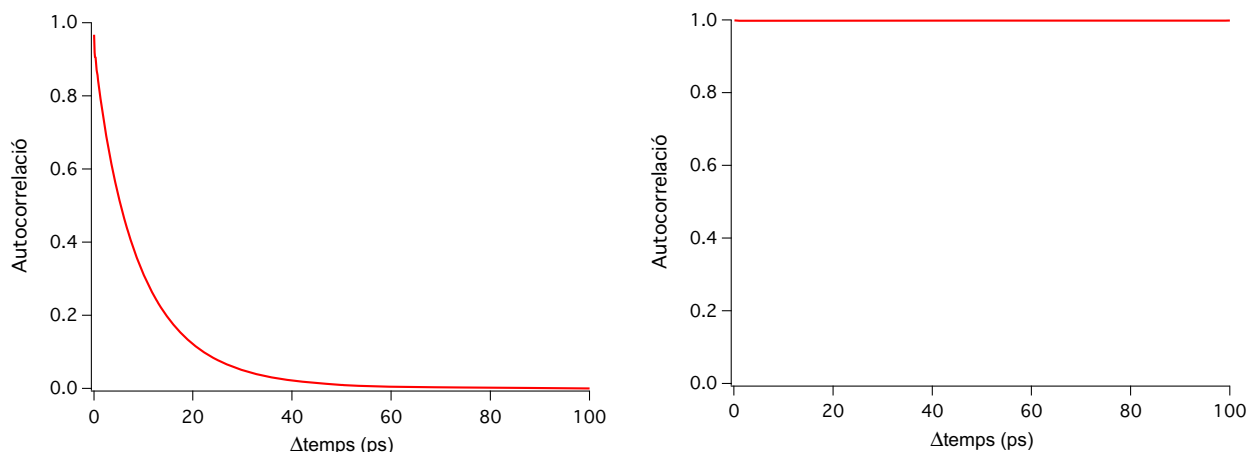


Figura 2.22. Funció d'autocorrelació temporal per un cas amb baixa correlació (esquerra) i molt alta correlació (dreta).

En termes matemàtics la funció d'autocorrelació de l'orientació dels fragments en la cadena de fenils (equació 2.4) es defineix com la mitjana del cosinus de la diferència entre els valors que pren l'angle θ , que defineix l'orientació del fragment i -èssim, a un temps t i a un temps posterior $t+\tau$. En aquesta equació N és el nombre total de fragments, t_f és el temps total de la simulació i t_0 és el temps inicial, o temps d'estabilització, a partir del qual es prenen valors per a la variable θ per a calcular la funció de correlació. Així doncs, en funció de l'angle θ el cosinus pot prendre valors des de 1 a -1, on 1 implica una alta correlació, on els fragments mantenen la seva posició relativa, i 0 una baixa correlació.

$$C_{auto}(\tau) = \frac{1}{N \cdot (t_f - t_0)} \sum_{t=t_0}^{t_f} \sum_{i=1}^N \cos(\theta_i(t) - \theta_i(t + \tau)) \quad (2.4)$$

El valor de correlació -1 és més complex, implica una correlació inversa, és a dir que a cada temps ($t+\tau$) els fenilens es troben a 180° un de l'altre. En el cas de les funcions de correlació això no té massa sentit i, per tant, no acostuma a haver-hi correlació inversa temporal, però en altres funcions d'autocorrelació (com pot ser l'espacial) sí que pot passar. Cal fer notar que, degut a la seva simetria, en el cas del fenilens la posició de 180° és exactament equivalent a la de 0° i, per tant, la correlació i la correlació inversa serien equivalents.

En aquesta equació es pot observar que el valor de la funció bàsicament depèn del cosinus de la diferència entre l'orientació d'un fragment i la que tindrà aquest mateix fragment a un temps posterior. Això fa que si els fenilens mostren oscil·lacions petites en

els mínims de potencial i ocasionalment salten d'un mínim a l'altre s'obtinguin valors alts de correlació, però a mesura que el temps que els fenilens passen en els mínims es fa cada vegada més petit comparat amb el temps que es passen saltant, la correlació disminueix. Per tant, cal esperar valors alts de correlació per a temperatures baixes, i que a mesura que augmenti la temperatura la correlació en l'orientació dels fragments vagi disminuint.

En la figura 2.24 es mostra el resultat del càlcul de les funcions de correlació temporal aplicades a les diferents simulacions per a cadenes de poli(p-fenilens) a diferents temperatures utilitzant els angles relatius θ per definir l'orientació dels fragments.

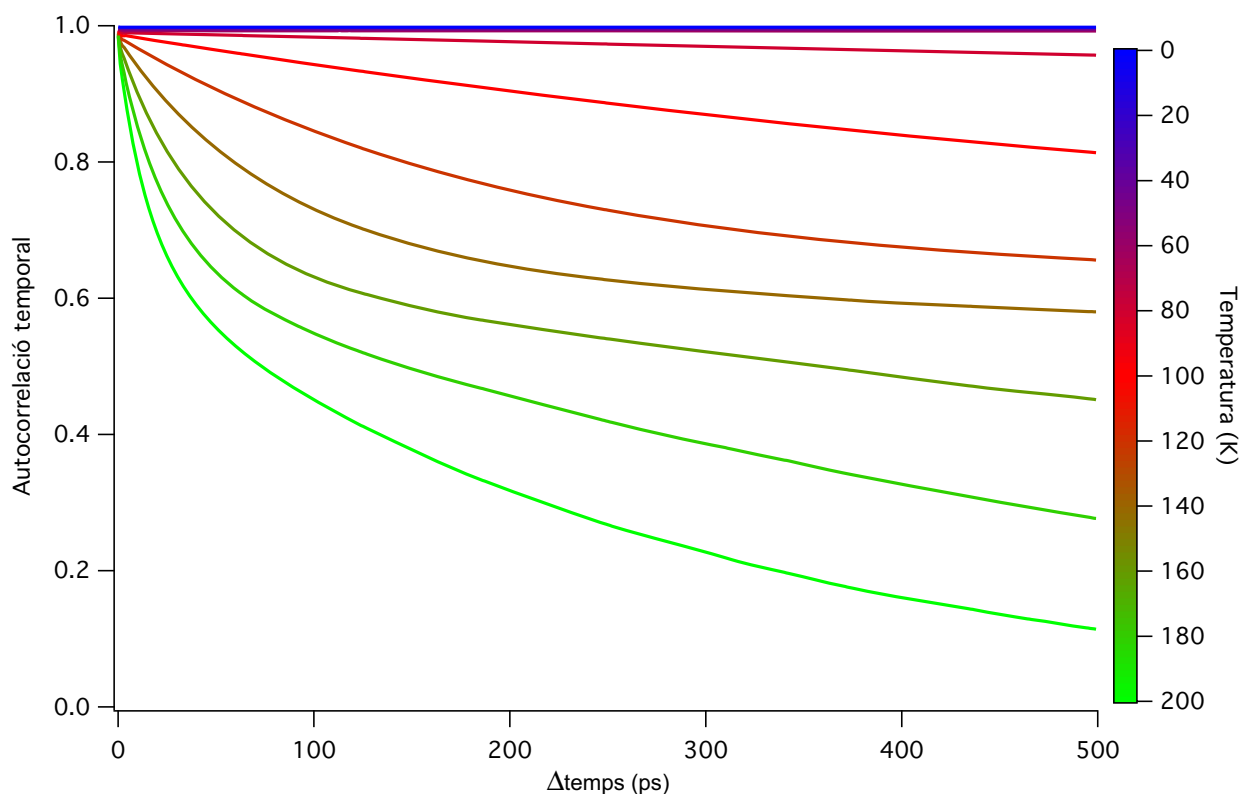


Figura 2.24. Funció d'autocorrelació temporal calculada per a les cadenes de poli(p-fenilè) a diferents temperatures

En la figura s'observa la forma típica de les funcions de correlació temporals per a cadenes de fragments. Tal com s'ha observat abans, per a variacions de temps petites la correlació és pràcticament 1, ja que l'angle entre els fragments no ha tingut temps de canviar mentre que a mesura que augmenta Δt , la funció de correlació va tendint a 0 gradualment. Això és degut a que, a mesura que passa el temps, els fragments tenen una

probabilitat més gran d'haver canviat la seva posició i , per tant, és d'esperar que a temps molt llargs el valor de la funció tendeixi a 0.

Tot i això, aquesta caiguda de la funció d'autocorrelació temporal no és lineal, ja que a molt baixes temperatures es manté pràcticament sempre a 1 i no s'observa un canvi significatiu en la forma de les funcions fins que, degut a la temperatura, els fragments tenen unes energies suficients per abandonar la seva orientació de mínima energia i adoptar altres orientacions. Així, per exemple, en el cas de les cadenes de fenilens, això es produeix al voltant del 120 K.

Aquest comportament també es pot observar analitzant les funcions d'autocorrelació espacial, en què s'analitza com varia l'orientació relativa de cada fragment amb la dels seus fragments veïns. Aquesta funció, definida en l'equació 2.5, dóna una idea de la correlació que hi ha entre l'orientació de cada fragment i la de la resta de fragments de la cadena.

$$C_{auto}(k) = \frac{1}{N \cdot (t_f - t_0)} \sum_{t=t_0}^{t_f} \sum_{i=1}^N \text{Cos}(\theta_i(t) - \theta_{i+k}(t)) \quad (2.5)$$

A partir de l'equació es pot veure que la principal diferència amb la funció d'autocorrelació temporal (equació 2.4) és que en l'autocorrelació espacial, no es compara l'orientació de cada fragment amb la que adquireix el mateix fragment a un temps posterior, sinó que es compara en el mateix instant de temps cada fragment i amb la posició d'un fragment veí $i+k$ on k indica la separació entre els dos fragments comparats. D'aquesta manera el que s'obté és una mesura de si es manté més o menys constant la posició relativa entre fragments veïns. Per tant, és d'esperar que si els fragments presenten la mateixa orientació la correlació sigui alta, mentre que si els fragments presenten una orientació aleatòria els uns respecte dels altres, la correlació disminueixi. És per això, que aquesta funció es pot interpretar com una mesura de l'ordenament global dels fragments al llarg de la cadena. Així, encara que els fragments presentin una alta mobilitat, si les orientacions relatives es mantenen, el valor d'aquesta funció es mantindrà relativament elevat.

En la figura 2.24 es mostren les funcions d'autocorrelació espacial obtingudes en les simulacions de cadenes de poli(p-fenilè). S'observa que a baixes temperatures, tal com es

veia en les funcions d'autocorrelació temporal, les posicions dels fragments pràcticament no canvien amb el temps i, per tant, tampoc la seva posició relativa.

Atesa la forma del potencial, la geometria de mínima energia correspon a aquella en què els fragments estan formant cadenes en què es troben distribuïts uniformement amb un angle relatiu entre fragments veïns aproximadament constant de 35° . A partir d'aquest fet, es pot veure que l'autocorrelació espacial mitjana a baixes energies en aquest sistema està entorn a 0.65, que serà, per tant, el valor màxim que es pot obtenir. Però quan la temperatura augmenta i alguns fragments comencen a tenir suficient energia per saltar les barreres de potencial que separen les diferents posicions, les posicions relatives entre els fragments comencen a canviar ràpidament, de manera que el valor de la funció de correlació disminueix fins que, a temperatures elevades, és situa al voltant de 0.

De la mateixa manera que s'observava en les funcions de correlació temporal, aquesta tendència amb la temperatura no és lineal i també apareix un interval estret de temperatures on es produeix aquest canvi de comportament (al voltant de 120 K).

Una cosa a tenir en compte és que la temperatura en què succeïxen els canvis de tendència en les dues funcions de correlació és la mateixa.

Això és degut a que totes les interaccions entre els fragments són de tipus relatiu i, per tant, no hi ha cap potencial en funció de l'angle absolut que permeti algun tipus d'ordenament en φ i, per tant, la informació que es pot extreure de la correlació tant temporal com espacial és la mateixa, ja que si, per a una temperatura donada, els fragments mantenen la seva posició relativa al llarg del temps significa també que els fragments conserven la seva posició relativa entre ells. En el moment que els fragments comencen a passar les barreres de potencial relatives i desengranar-se, perden la correlació temporal, ja que l'angle θ no es manté constant i a la vegada també es perd la correlació entre els diferents fragments ja que la posició relativa entre fragments també canvia.

Val a dir que, com en el cas de l'età, un engranament perfecte de la cadena de poli (p-fenilè) implicaria una rotació global de tota la cadena i, per tant, seria impossible distingir-la d'un estat en què la cadena es troba totalment quieta. Es per això que s'observa en mateix comportament tan en la funció d'autocorrelació temporal com en la espacial.

És per això, que per observar una diferència significativa entre les dues correlacions i extreure'n una informació conjunta, caldria, per exemple, analitzar la correlació de l'angle absolut φ en un cas en què els fragments es poguessin trobar girant sincronitzadament i, per tant, l'autocorrelació espacial seria alta i la correlació temporal baixa, o bé, en posicions absolutes φ fixes i on els diferents fragments estessin ordenats, orientats en la mateixa direcció, cas en què tant l'autocorrelació espacial com la temporal serien altes.

Per tal que es poguessin donar aquests dos comportaments, doncs, caldria que els fragments estiguessin subjectes a dos tipus d'interaccions, una dependent de la posició relativa entre ells, i l'altre respecte la posició absoluta de cada fragment (per exemple interacció amb l'entorn).

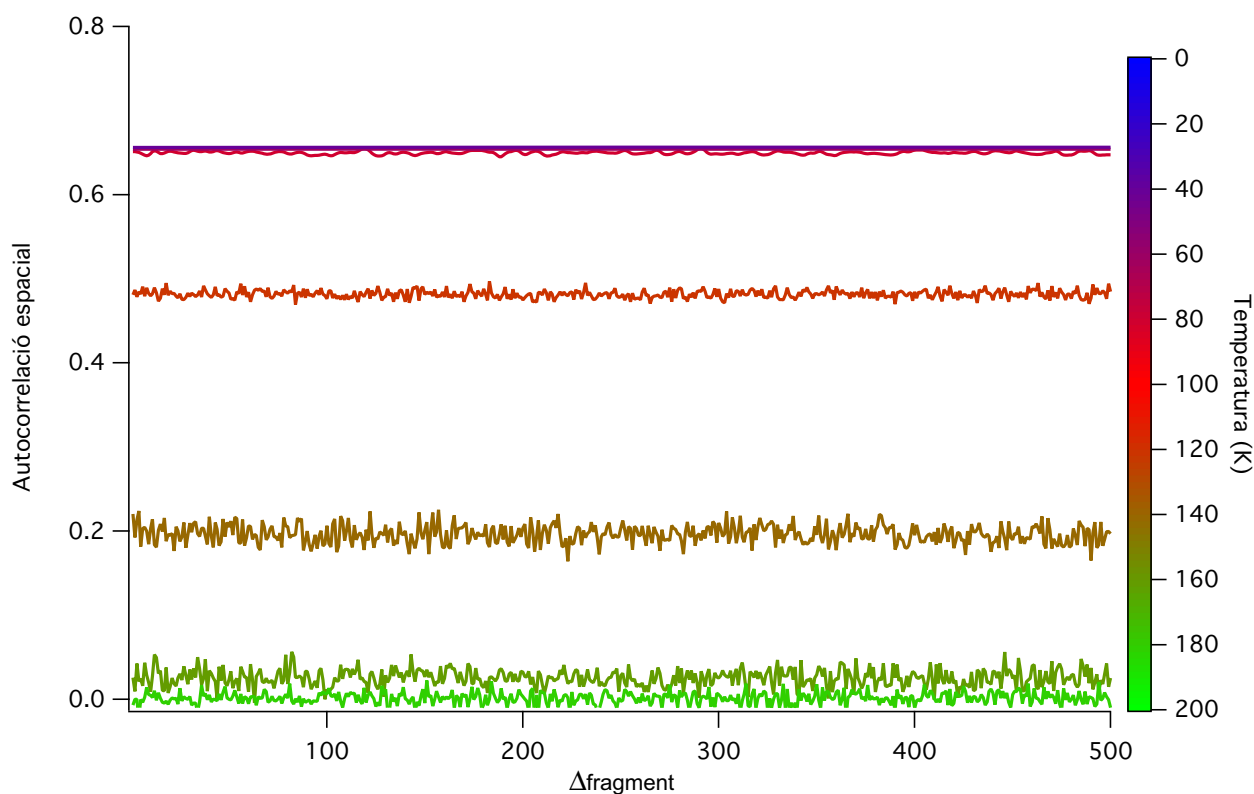


Figura 2.26. Funció d'autocorrelació espacial de les cadenes de poli(p-fenilè)

Així doncs, aquesta funció de correlació es pot utilitzar com una mesura de l'ordenament que presenten els diferents fragments entre ells a diferents temperatures, ja que, aquesta funció presenta valors alts tant si els fragments es troben ordenats oscil·lant al voltant d'un mínim com si giren tots de manera sincronitzada.

En aquest cas es pot observar que les dues funcions de correlació donen la mateixa informació, ja que, tal com s'ha discutit anteriorment, si la posició relativa de cada parella de fragments es manté constant al llarg del temps i, per tant, la funció d'autocorrelació temporal és elevada, la posició relativa entre els diferents fragments també ho serà. Tenint en compte això es pot concloure, per tant, que no es pot obtenir una diferència entre les dues funcions de correlació en una cadena de fragments lliure en un medi isòtrop definida únicament per interaccions relatives ja que resulta impossible distingir la posició en què la cadena es troba totalment estàtica de la que gira tota ella amb una velocitat global constant.

3. CONCLUSIONS

Hi ha moltes molècules que presenten rotacions internes respecte alguns dels enllaços senzills entre els àtoms que les componen, però no totes elles poden actuar com a engranatges moleculars. Per tal de poder presentar aquest comportament cal, a més, que l'energia de les conformacions eclipsades de la molècula sigui prou alta per tal que en condicions de baixa energia no siguin fàcilment accessibles.

Una manera d'aconseguir-ho és augmentar la repulsió estèrica entre les diferents parts mòbils de la molècula en les conformacions eclipsades, però sense variar significativament la repulsió en les conformacions alternades. Això fa que s'obtinguin pous de potencial estrets en les corbes de potencial en funció de l'angle relatiu entre fragments, de manera similar a com succeeix en els engranatges macroscòpics.

Tenint en compte que en els engranatges moleculars les rotacions internes contenen la major part de la dinàmica de la molècula, és possible definir el potencial total del sistema en funció d'uns poc graus de llibertat rotacionals que recullen les interaccions que presenta la molècula (tant intramoleculars com intermoleculars).

Una bona manera de tractar les interaccions intramoleculars es prendre l'aproximació d'interacció a parells. En aquesta aproximació cada fragment que compon la molècula interacciona només amb els seus fragments veïns. Tenint en compte que les interaccions entre fragments són principalment estèriques, en la majoria d'engranatges és d'esperar que l'aproximació sigui adequada.

S'ha comprovat la validesa de l'aproximació d'interacció a parells en cas de la cadena de poli(p-fenilè) comparant la superfície de potencial del 1,4-difenilbenzè en funció de les dues rotacions internes i la superfície obtinguda mitjançant el model d'interacció a parells, on s'ha vist que la interacció a segons veïns entre els fenils dels extrems de la molècula es petita.

Analitzant les simulacions de dinàmica molecular a diferents temperatures per a la cadena de poli(p-fenilè) mitjançant les funcions d'autocorrelació temporal i espacial, s'ha observat un comportament engranat a baixes temperatures, on els fenilens mantenen les seves posicions relatives constants i que, a mesura que augmenta la temperatura, la correlació disminueix lleugerament fins a arribar a una temperatura llindar, a partir de la qual els fragments, de mitjana, tenen suficient energia per travessar les barreres de potencial, per sobre de la qual la correlació disminueix ràpidament fins a valors propers a 0. Amb aquests resultats coherents obtinguts per a aquest sistema senzill, es pot considerar que les funcions de correlació (temporal i espacial) emprades són una bona eina per a estudiar l'engranament en sistemes més complexos.

Finalment, tant el programa ASMOCA com el programa ACODIM, han mostrat resultats coherents tant en el càlcul de les trajectòries de les molècules de dimetil èter i (triclorometoxi)metà, com en les anàlisis de la distribució de l'angle diedre de la molècula de 1,4-difenilbenzè.

3. Estudi de rotors moleculars flexibles: els tripticil[n]helicens

1. INTRODUCCIÓ

Per a les rotacions internes de les molècules petites com ara el bifenil, l'età o el dimetil èter, els fragments que giren respecte als altres al voltant d'enllaços senzills (metil, o fenil) presenten una flexibilitat relativament baixa, permetent, com ja s'ha vist, tractar la dinàmica mitjançant una coordenada interna per a cada eix de rotació. Sovint, però, es troba que la flexibilitat de la molècula genera canvis conformacionals en el si dels fragments durant el procés de rotació d'aquests al voltant d'un enllaç. Aquest fet provoca que, per a un mateix valor de la coordenada rotacional que es vol analitzar, pugui existir més d'una conformació del sistema amb la mateixa energia potencial i, fins i tot, més d'una única geometria amb un valor mínim per a aquesta energia potencial, definida exclusivament en funció de les variables de rotació, resultant imprescindible tenir en compte aquesta flexibilitat, per tal de poder descriure el camí de mínima energia que uneix els diferents mínims en la superfície d'energia potencial.

En un extrem hi hauria les molècules, com algunes de les vistes fins ara, en què els grups que fan de pales o dents de l'engranatge estan formats per un sol àtom (hidrogen o clor). Dins del grup metil, per exemple, els hidrògens tenen la capacitat d'oscil·lar al voltant de l'angle C-C-H, acostant-se o allunyant-se tal com mostren alguns modes normals de vibració. Però aquests resulten ser de molt alta energia si els comparem amb la rotació interna i, per tant, es poden obviar a l'hora d'estudiar la rotació al voltant de l'enllaç. En el cas de grups més voluminosos i flexibles aquests modes de flexió sí que se situen a energies baixes i, per tant, d'entrada no es poden obviar sense haver fet abans un estudi detallat. En aquest capítol es presenta l'estudi fet per a la família dels tripticil[n]helicens, com a exemple de rotors flexibles, és a dir, amb fragments flexibles que giren al voltant d'un enllaç senzill. En aquest cas, com es veurà, és el fragment helicè el que té un alt grau de flexibilitat, atès que, per a una mateixa coordenada rotacional

relativa respecte al fragment tripticil, pot presentar conformacions molt diferents amb la mateixa energia amb canvis, fins i tot, de la lateralitat.

La família de molècules dels tripticil[n]helicens és un bon exemple de rotors flexibles. Un derivat d'aquesta família ha estat proposat en diverses ocasions¹⁷⁻¹⁹ com a exemple de trinquet molecular o, almenys, com a possible precursor d'una estructura d'aquest tipus. Un trinquet molecular seria un rotor que girés de forma preferent en un sentit i no en l'altre. Idealment només podria girar en un sentit, sent, per tant, un rotor unidireccional com els seus anàlegs macroscòpics). Lògicament, un sistema amb aquestes característiques seria una peça clau en el disseny de nanoestructures que funcionessin com a motors moleculars en què es pogués controlar fàcilment el sentit de la transmissió del moviment i l'energia.

Els tripticil[n]helicens estan constituïts per un grup tripticil unit a un fragment helicè, com es mostra en la figura 3.1 per al cas del tripticil[3]helicè. L'helicè no té prou espai entre les pales del tripticè per adoptar una posició plana, de manera que es flexiona donant lloc a una geometria asimètrica. Aquesta asimetria de l'helicè és el que ha dut a pensar en la possibilitat que la seva rotació respecte el tripticil també fos asimètrica i, per tant, la molècula tingués més facilitat per girar cap un sentit que cap a l'altre, el que donaria lloc a un comportament de tipus trinquet. Per al cas concret del derivat d'aquesta família que es va sintetitzar i proposar com a trinquet molecular, aquest extrem s'ha desmentit pels mateixos autors que han comprovat experimentalment¹⁸ la no unidireccionalitat de la rotació d'aquest compost.

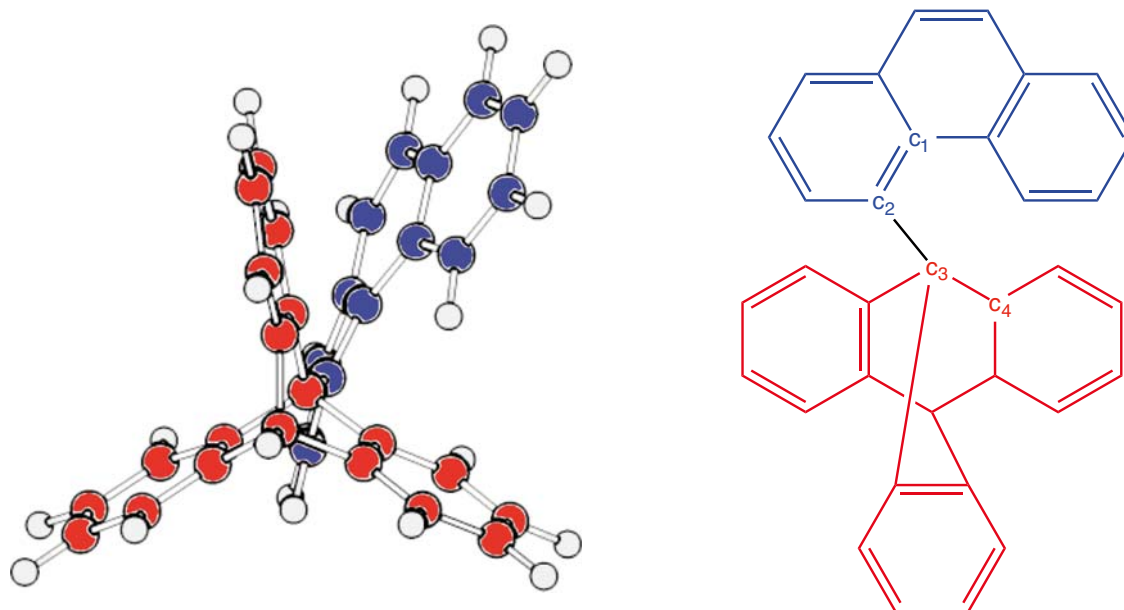


Figura 3.1. Representació de l'estructura de la molècula de tripticil[3]helicè, formada per la unió, a través d'un enllaç senzill (C_2-C_3), d'un grup tripticil (en vermell) i un helicè (en blau).

L'estudi d'aquests rotors asimètrics, però, té un gran interès en el disseny de futures màquines moleculars, ja que, malgrat que per si sols no poden presentar un gir unidireccional en un entorn d'equilibri tèrmic, seria possible utilitzar-los com a un component d'una estructura més gran en què, per exemple, l'energia sigui aportada externament.⁵⁸ Per aquest motiu s'ha escollit la família del tripticil[n]helicens com a exemple de rotor flexible en aquest treball.

2. EL PROBLEMA DE L'ESCOMBRATGE RESTRINGIT

Tal com s'ha vist per als sistemes anteriors, el primer pas per a l'estudi de la dinàmica d'un sistema d'aquest tipus, és calcular la seva superfície de potencial en funció de les variables que descriuen la rotació. Prenent com a únic grau de llibertat una coordenada rotacional al voltant de l'eix definit per la direcció de l'enllaç C_2-C_3 que uneix el grup tripticil a l'helicè, caldrà determinar una coordenada interna i fer-ne un escombratge per a obtenir la malla de punts amb la qual s'ajustarà la corba. L'angle diedre escollit ($C_1-C_2-C_3-C_4$) és només un dels molts possibles, però els resultats i l'argumentació que segueixen són vàlids per a qualsevol altra elecció. En intentar calcular la corba d'energia potencial de rotació al voltant de l'enllaç C_2-C_3 , mitjançant un escombratge de l'angle diedre $C_1-C_2-C_3-C_4$ en què s'ha relaxat tota la resta de la molècula

(figura 3.2), s'observa com apareix un salt bruscat d'energia a la posició de 0° , just en la zona de màxima superposició entre les pales del tripticè i l'helicè (figura 3.1). Aquest salt és típic d'escombratges d'energia efectuats amb coordenades que forcen geometries fora del camí de mínima energia i condueixen a estats d'alta energia, cosa que fa que, en un moment determinat, la molècula no pugui mantenir aquesta conformació forçada i caigui a un estat de més baixa energia. Aquest fet es posa de manifest a l'efectuar un escombratge en sentit contrari, on s'observa exactament el mateix comportament. En la figura 3.2 es veu com els perfils d'energia calculats en direccions oposades, són pràcticament iguals prop dels mínims, però a mesura que s'apropen a l'estat de transició es separen, obtenint punts d'energia diferent en la mateixa coordenada rotacional.

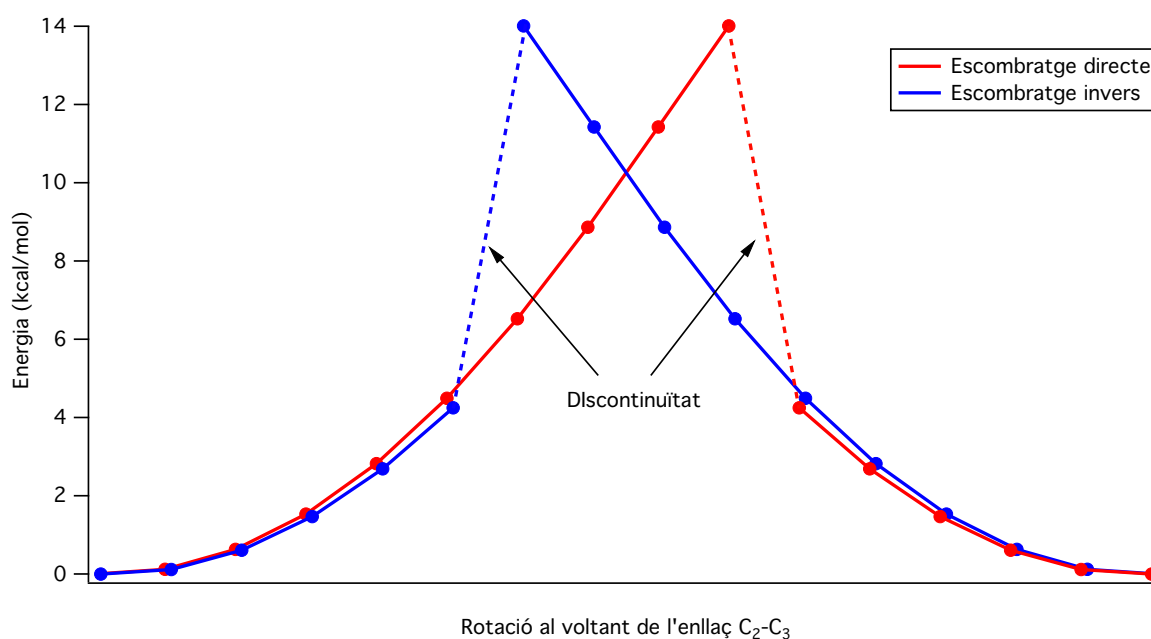


Figura 3.2. Perfils d'energia obtinguts per a la rotació al voltant de l'enllaç C_2-C_3 en la molècula de tripticil[3]helicè entre dos mínims correlatius partint des de cadascun d'ells, utilitzant l'angle diedre $C_1-C_2-C_3-C_4$ com a coordenada d'escombratge.

Això indica que cap dels dos perfils d'energia descriu correctament el camí de mínima energia, i, en tot cas, semblaria que el veritable camí estaria compost per una combinació dels dos, essent el punt on es creuen un possible estat de transició.

Això, però, no és cert, ja que efectuant una anàlisi de freqüències en aquest punt s'observen diversos modes de vibració amb freqüències imaginàries. Aquest fet indica que no és un veritable estat de transició sinó que és una geometria forçada d'alta energia, la

qual encara es podria establir més flexionant adequadament la molècula. De fet, iniciant una cerca de l'estat de transició a partir d'aquesta geometria, ens dona un resultat infructuós indicant que ni tan sols hi està a prop.

Aquest tipus d'estudis teòrics, amb un únic grau de llibertat rotacional, van ser, justament, els que van portar a pensar que hi podria haver un comportament de tipus trinquet. El resultat obtingut, amb una corba de potencial discontinua, entrava en conflicte amb el principi de micro-reversibilitat,⁵⁹ i ha estat rebut per un estudi teòric posterior¹⁶ que demostrava la necessitat d'usar, almenys, dos graus de llibertat per a estudiar aquest tipus de compostos.

El perfil d'energies erroni de la figura 3.2 s'obté perquè no s'ha tingut en compte la flexibilitat de la molècula com a possible grau de llibertat durant l'escombratge. En aquest cas, tal com indica l'anàlisi de freqüències de la molècula de tripticil[3]helicè, on els dos modes normals de vibració de més baixa freqüència (figura 3.3), descriuen tant la rotació (44 cm^{-1}), com la flexió del fragment helicè (53 cm^{-1}).

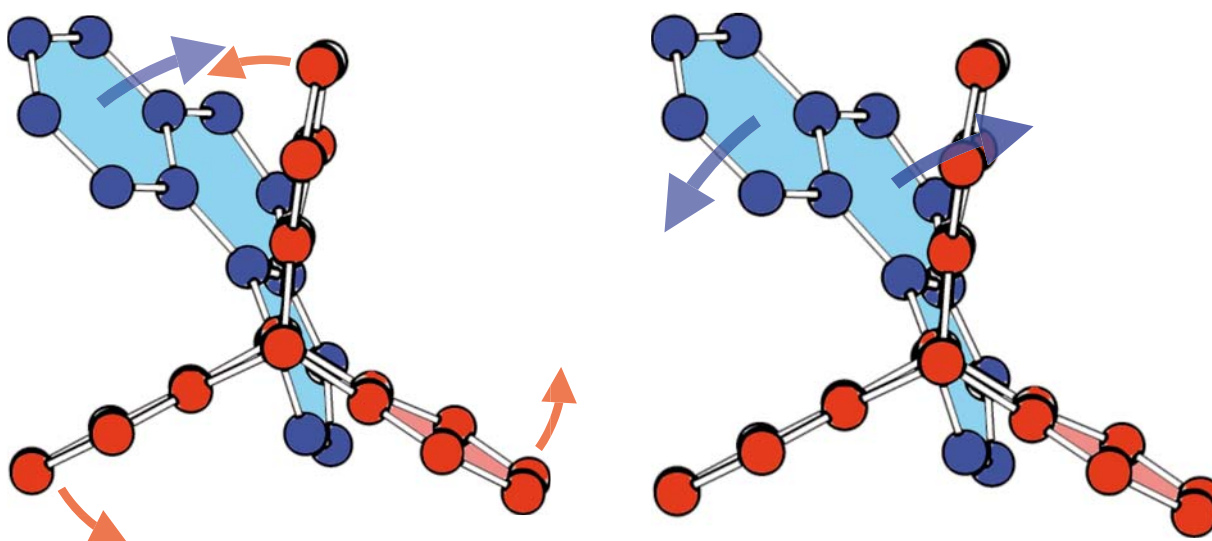


Figura 3.3. Representació esquemàtica dels modes normals de vibració de la molècula de tripticil[3]helicè amb freqüències més baixes. A l'esquerra (44 cm^{-1}) es veu un moviment de rotació del tripticil i un moviment uniforme de l'helicè en direcció contrària. A la dreta (53 cm^{-1}) el tripticil no es mou mentre diverses parts de l'helicè es mouen en direccions contràries flexionant-lo.

Per tal de poder tractar correctament la rotació dels tripticil[n]helicens, cal entendre millor el comportament dels dos fragments que els formen: el grup tripticil i el fragment helicè. Per aquest motiu s'han estudiat per separat per estudiar-ne la seva flexibilitat.

3. EL GRUP TRIPTICIL

El grup tripticil és un grup funcional relativament rígid, derivat del tripticè, que, degut a la seva forma, s'ha utilitzat sovint com a roda dentada en el disseny de rotors i engranatges moleculars.^{8,60,61} El tripticè, consta d'una estructura aromàtica tipus barrelè on les seves valències exteriors estan saturades per anells de benzè en forma de pales tal com es pot veure en la figura 3.4. El grup tripticil es forma quan es substitueix un dels dos àtoms d'hidrògen centrals units al barrelè per un altre fragment molecular, obtenint una estructura tipus roda de molí com en el cas dels tripticil[n]helicens. Aquesta forma és el que dota al tripticil d'aquesta capacitat d'emular el comportament d'engranatges macroscòpics, ja que, a diferència de les molècules estudiades fins ara, presenta uns pous d'energia potencial profunds i estrets entre les pales degut a l'elevada interacció estèrica.

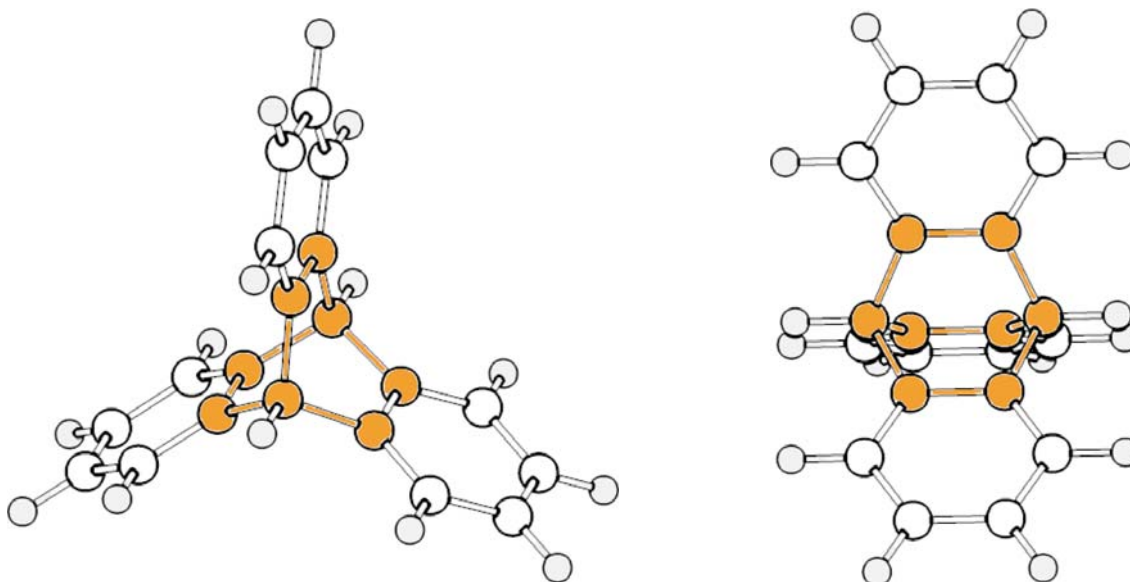


Figura 3.4. Molècula de tripticè optimitzada mitjançant el mètode semiempíric AM1, al substituir un dels hidrògens dels carbonis sp^3 s'obté el grup tripticil.

Aquest fet fa que, normalment, l'estudi de la rotació interna de molècules que contenen aquest fragment, es centri en els camins de mínima energia en què els

fragments tripticil es troben engranats en les posicions més estables i, per tant, com en el cas de l'età, es pugui ignorar la seva flexibilitat en les zones d'alta energia.

Com a exemple s'ha estudiat la molècula de bis(9-tripticil) èter (figura 3.5), que està composta per dos fragments tripticil units per un àtom d'oxigen.⁶² Per tal d'estudiar la rotació interna al voltant dels dos enllaços C-O s'han considerat dos graus de llibertat i, per tant, s'ha realitzat un escombratge de dos angles diedres (φ_1 i φ_2) deixant relaxar la resta de la molècula. Els diedres escollits són $C_a-C_b-O-C_d$ i $C_e-C_d-O-C_b$, que estan definits pels àtoms que es mostren en la figura.

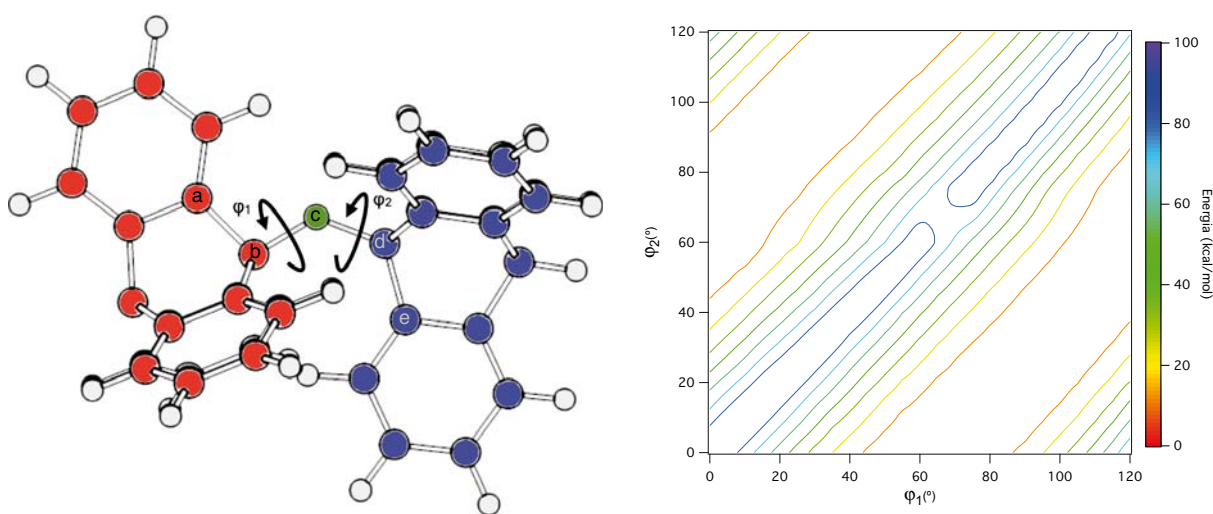


Figura 3.5. Molècula bis(9-tripticil) èter (esquerra), en què dos dels anells de cada fragment tripticil apareixen eclipsats per a major claretat. A l'esquerra, la superfície de potencial per a aquesta molècula obtinguda escombrant els angles diedres φ_1 i φ_2 , utilitzant el mètode AM1.

En la superfície de potencial generada a partir d'aquesta malla de punts (figura 3.5) veiem clarament la formació dels diferents canals paral·lels tal com s'observava en la molècula d'età però, en aquest cas, molt més profunds, desfavorint encara més el pas d'una pala per sobre de l'altre, i assemblant-se molt més a un engranatge macroscòpic. Cada un dels canals diagonals de la superfície es correspon amb una regió en què els valors de la coordenada relativa, θ , es manté dins d'un determinat interval. Passar d'un canal a l'altre suposaria travessar la barrera de potencial (que en la figura es situa en la regió entorn a $\theta = 0^\circ$ ($\varphi_1 \approx \varphi_2$), que, com en el cas macroscòpic implica que una dent ha de passar per sobre l'altra. La forma general de la superfície (estructura de canals) no varia significativament si es fa una elecció diferent dels diedres fixats en l'escombratge.

Un punt molt important que s'observa en la superfície de la figura 3.5 és el fet que el potencial que s'hi representa no té cap periodicitat (més enllà de la de 360° pròpia de qualsevol coordenada rotacional). Tot i que només hi ha representada la regió per a valors de φ_1 i φ_2 entre 0° i 120° , observant, per exemple, els extrems de la barrera es veu que no hi ha periodicitat a 120° . Així, contràriament al que una anàlisi precipitada podria fer pensar, quan les dues coordenades rotacionals varien 120° (gir correlacionat de les dues pales seguin el canal de baixa energia) no s'obté la mateixa energia ni, per tant, la mateixa geometria. Quan en un engranatge macroscòpic de 3 pales les dues rodes giren 120° de forma engranada, la geometria del sistema és indistingible de l'original. Quan el bis(9-tripticil) èter gira de forma engranada pel camí de mínima energia, les geometries que es van succeint a cada engranament han de ser sempre les mateixes, atès que les sis pales implicades són totalment equivalents. El procés, per tant, sí que té simetria, i ha de poder ser representat en una superfície simètrica.

El problema rau en l'elecció de les coordenades. L'elecció d'uns o altres angles diedres com a coordenades rotacionals del sistema generen superfícies de potencial lleugerament diferents i cap d'elles presenta la periodicitat de 120° esperable. Escollir una de les tres pales de cadascun dels tripticils com a referència de la seva rotació, la particularitza respecte de les altres dues generant la pèrdua de simetria de la superfície, atès que en cada engranament aquestes dues pales tenen una flexió diferent. Aquest fet pot dificultar l'ús d'aquest potencial per a modelitzar la rotació com a un engranatge, ja que la simetria hi juga un paper important en el fet que totes les dents siguin equivalents, com de fet ho són en el conjunt del procés de rotació encara que per a cada geometria concreta totes tres siguin diferents i els angles diedres entre elles no siguin de 120° .

Si la pèrdua de simetria, com en aquest cas, no distorsiona massa la superfície, el problema es pot menysprear. En el cas, però, en què la distorsió sigui molt gran (com passa amb els tripticil[n]helicens) l'elecció d'una única coordenada interna (diedre) per a representar cada coordenada rotacional resulta inadequada per a modelitzar el sistema. L'ús combinat de diversos angles diedres per a representar cada rotació pot, fins i tot, simetritzar totalment la superfície de potencial,¹⁶ la qual cosa permet tenir un molt bon model per a l'estudi dinàmic o estadístic del sistema.

4. EL [5]HELICÈ

La família dels [n]helicens està constituïda per un gran nombre de molècules formades per la fusió de diversos anells fenílics en posició *orto*. Mentre que els membres més petits de la família són totalment plans degut a la conjugació dels anells benzènics, a partir del [5]helicè, degut a efectes estèrics, les molècules comencen a adquirir una forma helicoïdal característica, de la qual prové el seu nom.^{63,64}

Precisament aquesta forma helicoïdal dels [n]helicens de nombre més elevat d'anells benzènics, és el que els dota d'un caràcter quiral, en què la seva imatge especular no pot ser superposada amb ell mateix, donant lloc a dos enantiòmers (dissignats per M i P segons la seva lateralitat).

En la majoria dels membres de la família, degut a les elevades interaccions estèriques, el procés d'enantiomerització, és a dir de l'interconversió entre les dues conformacions enantiomèriques, resulta quasi impossible, però en el cas del [5]helicè, el més petit dels [n]helicens quirals, aquest procés succeeix de manera relativament fàcil.

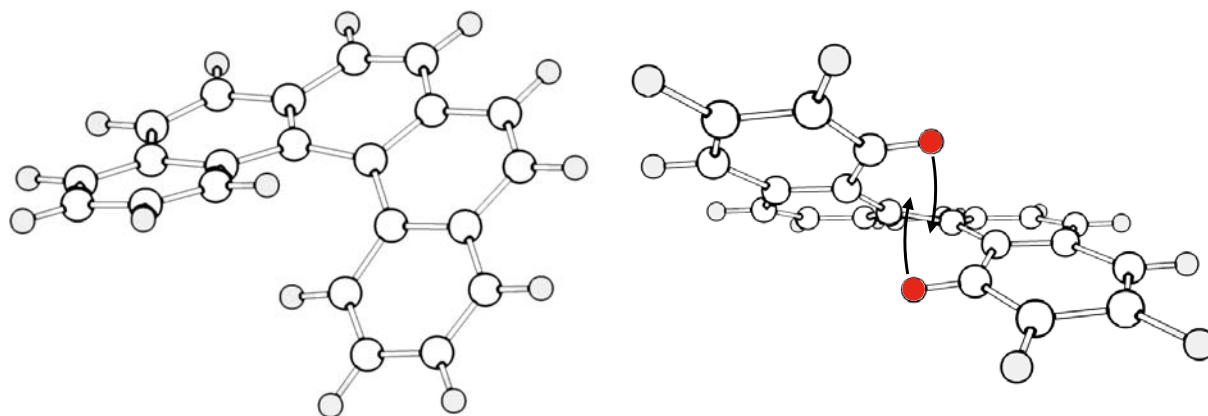


Figura 3.6. Estructura de la molècula de [5]helicè. A la dreta s'indica la direcció en què els dos hidrògens interiors (en vermell) passen un sobre l'altre durant el procés d'enantiomerització.

Tal com s'esquematitza en la figura 3.6, el procés d'enantiomerització del [5]helicè té lloc a través d'un camí de mínima energia en què l'helicè es flexiona per tal que els dos hidrògens interiors (en vermell) puguin passar un sobre l'altre d'una manera molt semblant a com caldria esperar que passés en la rotació dels tripticil[n]helicens. Així doncs, estudiar el procés d'enantiomerització del [5]helicè és una bona manera d'entendre com tractar la flexió dels [n]helicens dins del rotor.

Efectuant un escombratge fixant l'angle diedre format pels quatre àtoms interiors (en vermell en la figura 3.7) s'observa un comportament semblant al que s'havia vist en el tripticil[3]helicè, es a dir una corba asimètrica que en un moment determinat presenta un salt sobtat. Això és degut, altre cop, a que la flexió de l'helicè no està ben definida amb aquesta sola coordenada, i, per tant, força la molècula a passar per un camí que no és realment el de mínima energia.

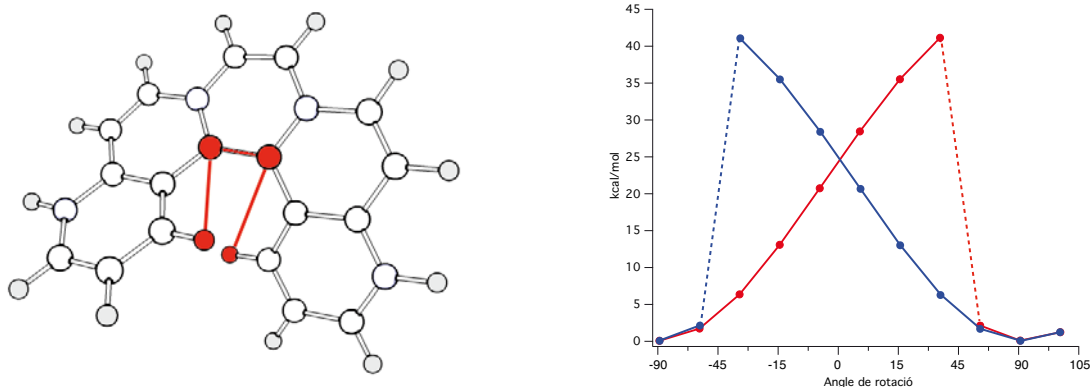


Figura 3.7. Escombratge del camí d'enantiomerització utilitzant una sola coordenada (dreta) definida per l'angle diedre entre els quatre àtoms interiors (esquerra) partint de les dues geometries de mínima energia (enantiòmers).

Per tal de definir correctament el camí de mínima energia cal, doncs, trobar un conjunt de coordenades que descriguin adequadament la flexió de la molècula que es produeix en el pas d'un dels hidrògens interiors sobre l'altre.

Observant els tres modes normals de vibració de freqüència més baixa de la molècula (figura 3.8), es veu com, mentre que el mode normal de més baixa energia (59 cm^{-1}) descriu el moviment de pas d'una pala per sobre de l'altre, el segon mode, de freqüència no massa més elevada (73 cm^{-1}), ens descriu una flexió de tota la molècula en què els hidrògens interiors s'inclinen en la mateixa direcció. Finalment el tercer mode, aquest ja a una freqüència més elevada (99 cm^{-1}), descriu una obertura i tancament de l'helicè separant els dos hidrògens entre ells.

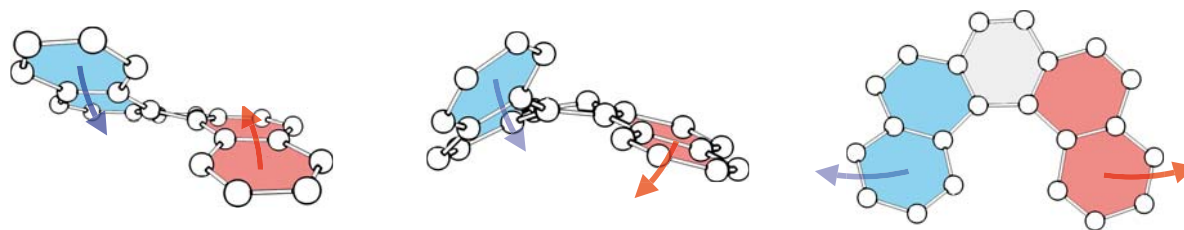


Figura 3.8. Representació dels tres modes normals de vibració de menor energia de la molècula de [5]helicè. D'esquerra a dreta les freqüències són: 59 cm^{-1} , 73 cm^{-1} i 99 cm^{-1} .

Atès que el segon i el tercer modes tenen freqüències properes, si només es vol donar al sistema dos graus de llibertat (i no un per cada un dels tres MNV descrits), l'elecció d'una nova coordenada no ve determinada per l'anàlisi vibracional. Semblaria vàlida, doncs, l'elecció de qualsevol altre angle diedre que descriu la flexió d'àtoms allunyats dels quatre àtoms centrals emprats per definir el primer grau de llibertat. Podem, per exemple, escollir unes coordenades senzilles com les que es mostren en la figura 3.9.

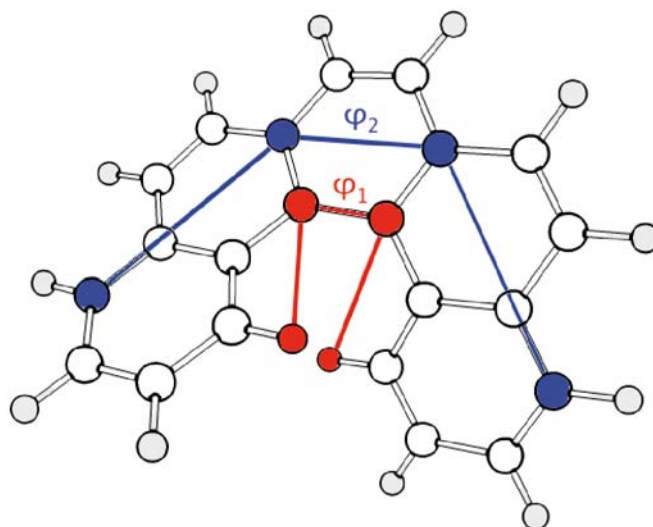


Figura 3.9. Coordenades elegides per a descriure l'enantiomerització de la molècula de [5]helicè com a primera opció tenint en compte la flexibilitat de la molècula.

Efectuant un escombratge en funció d'aquestes dues coordenades s'obté una superfície que, a diferència de la corba obtinguda escombrant una única coordenada, sembla, aparentment, contínua i suau (figura 3.10). En aquesta superfície s'observa com les dues conformacions enantiomèriques (M i P), situades en els mínims de potencial de la superfície, s'uneixen mitjançant un camí de mínima energia que passa per un estat de transició representat com a TS, situat a 3.1 kcal/mol per sobre dels mínims.

Tot i que no s'observa a simple vista, s'obté un camí de mínima energia amb un perfil continu però no derivable, precisament en el punt corresponent a l'estat de transició, tal com es mostra en la figura 3.11. Això podria fer pensar en les altres discontinuïtats que s'han vist anteriorment. En canvi, en aquest cas, el punt de màxima energia del camí correspon realment a un estat de transició, ja que, realitzant una anàlisi de freqüències de l'estructura s'obté una única freqüència imaginària.

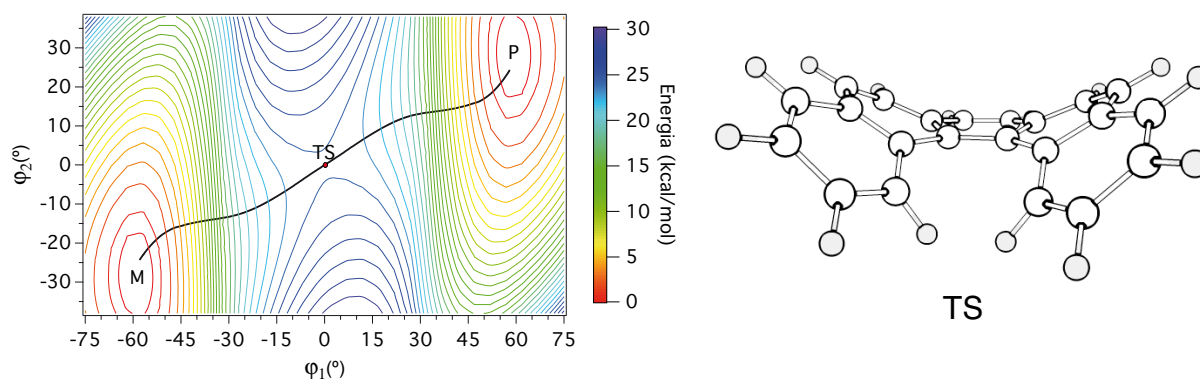


Figura 3.10. Superfície de potencial de l'enantiomerització de la molècula de [5]helicè en funció de les coordenades descrites en la figura 3.9 calculada mitjançant el mètode AM1. En negre s'indica el camí de mínima energia, M i P indiquen els mínims de potencial i TS l'estat de transició. A la dreta es mostra la geometria d'aquest estat de transició.

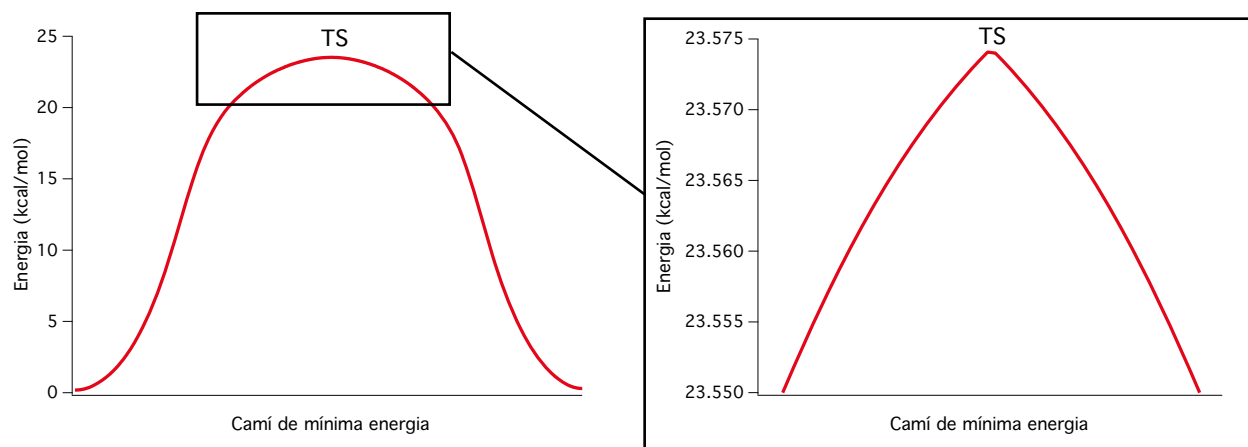


Figura 3.11. A l'esquerra es mostra el perfil del camí de mínima energia que connecta els dos enantiòmers de la molècula de [5]helicè utilitzant les coordenades descrites en la figura 3.9, a la dreta una ampliació de la zona al voltant de l'estat de transició (TS).

Per la seva posició en la superfície ($\varphi_1=0^\circ, \varphi_2=0^\circ$) aquest estat de transició semblaria ser la geometria en què tota la molècula està completament plana i, per tant, els dos hidrògens es troben enfrontats. Observant, però, la geometria de l'estat de transició, també representada en la figura 3.10, és fàcil veure que no correspon a la geometria

plana. A més, mirant la geometria de dos punts veïns del camí de mínima energia propers al possible estat de transició (figura 3.12), veiem com es corresponen a dues geometries molt diferents, indicant que no existeix una transició contínua entre les dues amb un canvi tant petit dels angles diedres. Aquest fet, és clar, invalida aquesta superfície de potencial per a l'estudi dinàmic del sistema, atès que hi ha indefinició en la zona de l'estat de transició a la que clarament caldrà accedir per estudiar la rotació.

Tot i que, a simple vista, les geometries dels dos punts propers al estat de transició semblen ser un la imatge especular de l'altre i superposables, en realitat són estructures lleugerament quirals. El que sí és aquiral és, precisament, l'estat de transició. De fet, el punt on es troba el TS ($\varphi_1=0^\circ, \varphi_2=0^\circ$) és un centre d'inversió de la superfície de potencial,¹⁵ i cada geometria d'un punt (φ_1, φ_2) té el seu corresponent enantiòmer en $(-\varphi_1, -\varphi_2)$.

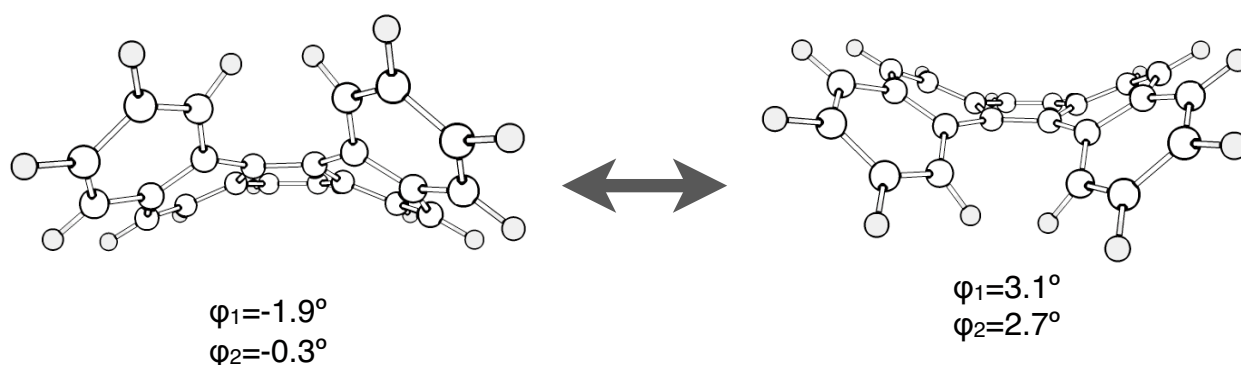


Figura 3.12. Dues estructures del camí de mínima energia pròximes a l'estat de transició obtingut en la superfície d'energia potencial mostrada en la figura 3.10.

Així doncs, unes coordenades que en principi podien semblar adequades, i que, de fet, han permès caracteritzar l'estat de transició del procés d'enantiomerització, no resulten adients per estudiar la dinàmica d'aquest procés.

La raó per què aquestes coordenades no resulten adequades està relacionada amb la quiralitat de l'estat de transició. Els processos d'enantiomerització que transcorren a través d'un estat de transició aquiral es poden representar conceptualment com una reflexió a través d'un dels plans de simetria que, necessàriament, presenta aquest punt del camí de mínima energia.¹⁵ Aquest fet obliga a utilitzar almenys una coordenada asimètrica respecte d'aquests plans per a descriure adequadament el procés.

En el cas del [5]helicè, l'estat de transició aquiral presenta un pla de simetria perpendicular al pla de la molècula. Les dues coordenades internes emprades per a obtenir la superfície de potencial que es descriuen en la figura 3.9 són antisimètriques respecte d'aquest pla perpendicular i, per tant, no serien vàlides per a descriure el procés d'enantiomerització.

Cal, per tant, fer una nova elecció de coordenades internes per a calcular una nova superfície de potencial tenint en compte la seva simetria respecte el pla perpendicular a la molècula. En la figura 3.13 es mostren els dos diedres escollits. El primer, φ_1 , és el mateix angle diedre que en el cas anterior i, per tant, és antisimètric respecte del pla, mentre que el segon, φ_3 , s'ha escollit asimètric respecte del pla.

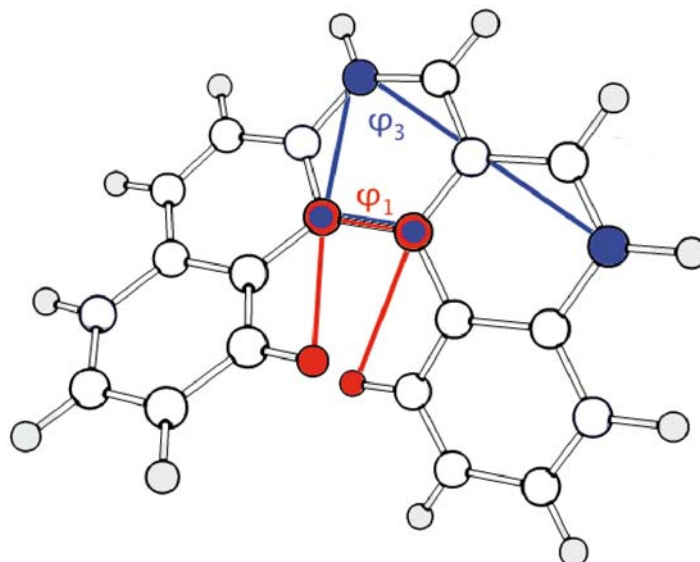


Figura 3.13. Noves coordenades, una antisimètrica (en vermell) i una asimètrica (en blau) respecte el pla perpendicular a la molècula, elegides per a descriure l'enantiomerització de la molècula de [5]helicè.

En la figura 3.14 es mostra la superfície de potencial que s'obté escombrant en funció d'aquestes noves coordenades. Es pot veure com hi apareixen dos camins de mínima energia entre els dos mínims que transcorren a través de dos estats de transició de la mateixa energia. Com en el cas de la superfície anterior, el punt ($\varphi_1=0^\circ, \varphi_3=0^\circ$) és un centre d'inversió de la superfície de potencial. Els dos camins, doncs, estan formats per geometries que són unes les imatges especulars de les altres, com es mostra en la figura 3.15, incloent els punts inicial i final dels camins, que són els dos mínims de la superfície. Atès que l'estat de transició és aquiral i que les dues geometries corresponents a TS1 i

TS2 han de ser una l'imatge especular de l'altra, els dos estats de transició són superposables i, per tant, representen un únic estat de transició.¹⁵

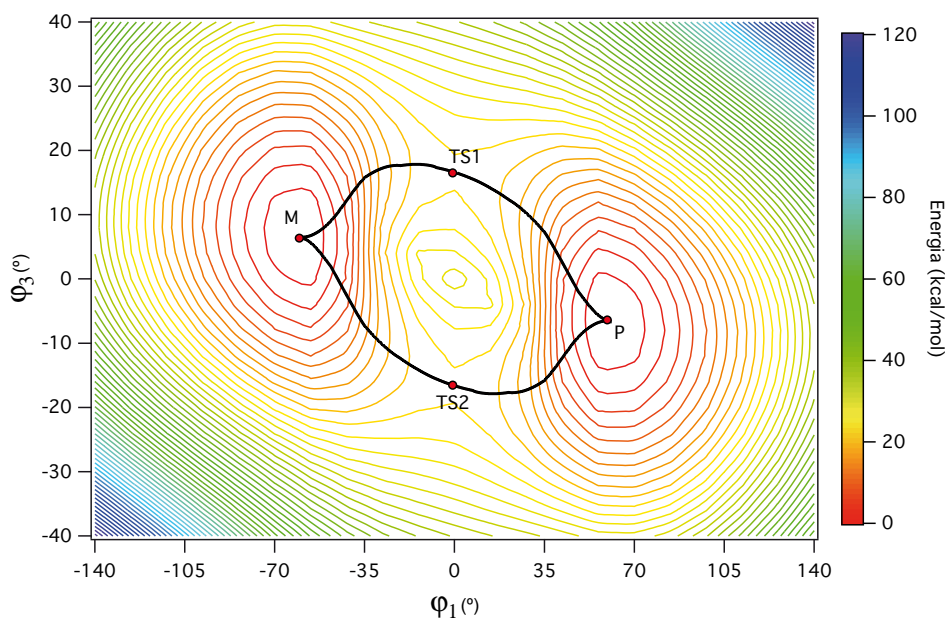


Figura 3.14. Superfície d'energia potencial de la molècula de [5]helicè respecte les coordenades descrites en la figura 3.13 calculada amb el mètode AM1.

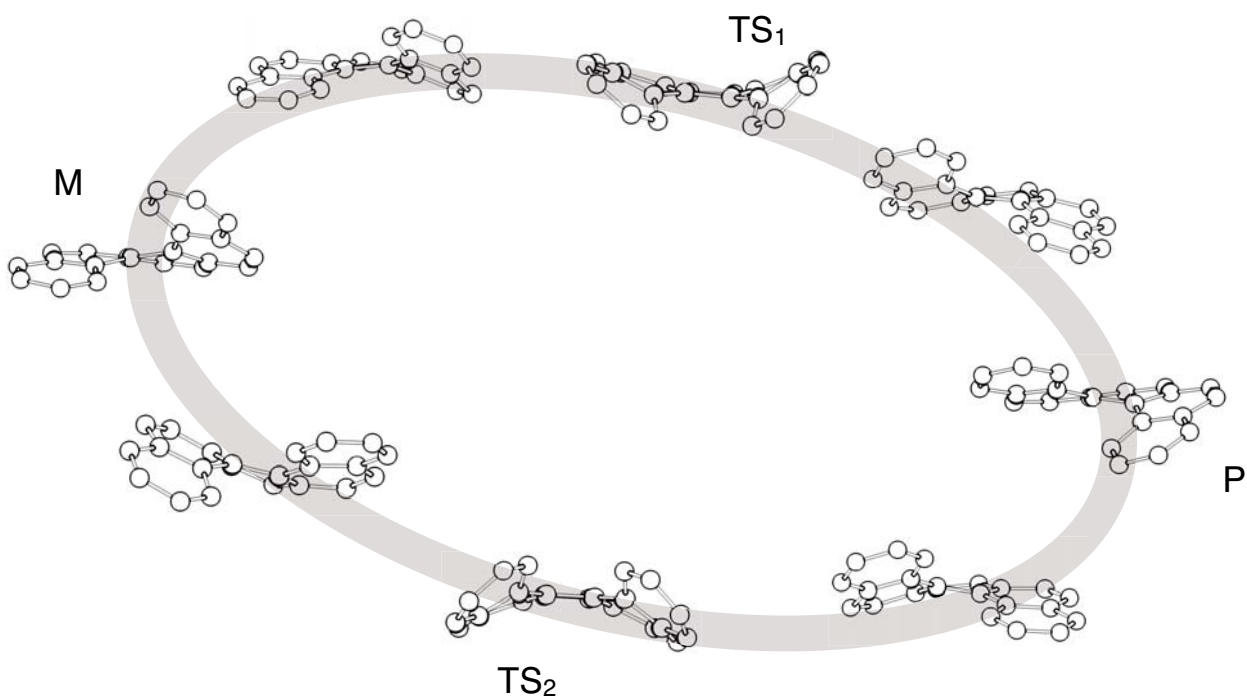


Figura 3.15. Representació de les estructures del [5]helicè al llarg dels dos camins que apareixen en la superfície de potencial de la figura 3.14.

Tenint en compte el que passava amb el camí de mínima energia de la superfície anterior, per tal de validar aquesta nova superfície per a un possible estudi dinàmic, s'ha calculat el perfil energètic d'aquests d'un d'aquests dos camins enantiomèrics (figura 3.16), que serà equivalent per simetria a l'altre. Tal com es veu en l'ampliació de la corba entorn del TS, per a aquesta superfície sí que és contínua i derivable en tots els punts.

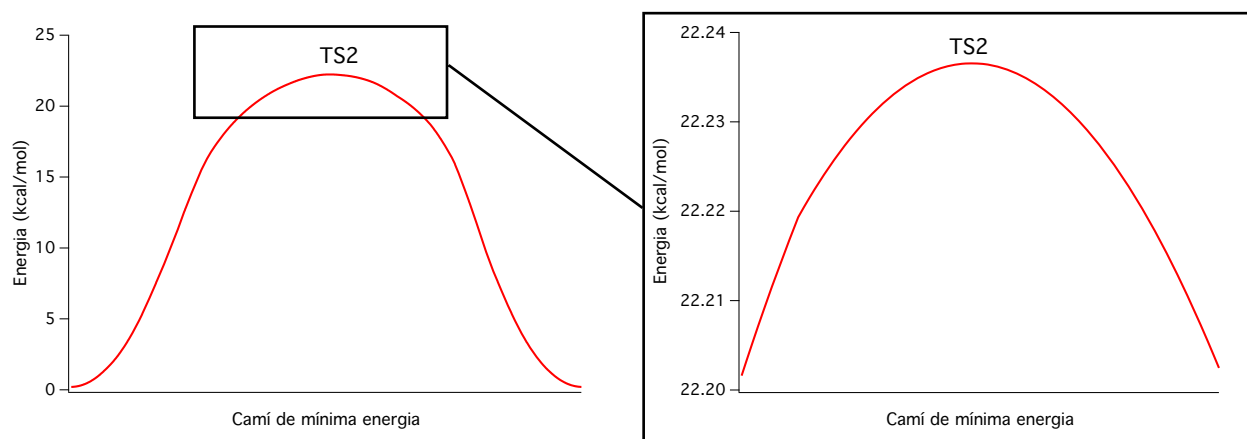


Figura 3.16. A la dreta en mostra el perfil del camí de mínima energia que connecta els dos enantiòmers de la molècula de [5]helicè utilitzant les coordenades descrites en la figura 3.13. A l'esquerra una ampliació de la zona al voltant de l'estat de transició (TS2). El perfil de l'altre camí serà la imatge especular d'aquest.

5. LA DEFINICIÓ DE LES COORDENADES

Com s'ha pogut veure, l'elecció de les coordenades internes amb què es descriuen els graus de llibertat d'un sistema flexible és un punt essencial a l'hora de poder obtenir una superfície de potencial vàlida per a l'estudi dinàmic dels processos que s'hi donen usant un nombre reduït de variables. En el cas dels tripticil[*n*]helicens, en què ja s'ha vist que un únic grau de llibertat és insuficient per a descriure'n el procés de rotació, l'elecció de les dues coordenades que permetin intentar calcular una superfície de potencial vàlida, s'haurà de fer tenint en compte els resultats obtinguts per al bis(9-tripticil) èter i per al [5] helicè.

Un primer punt, essencial a l'hora de representar la superfície, és determinar el nombre de mínims que hi pot haver durant el procés de rotació. Partint de la geometria del mínim (la del tripticil[3]helicè es mostra en la figura 3.1) es pot veure que han d'existir,

com a mínim, dues estructures equivalents més en què l'helicè es situï entre dues altres pales del tripticil. La molècula, a més, és quiral i, per tant, cada una d'aquestes tres estructures tindrà el seu enantiòmer corresponent. Per a cada molècula de tripticil[n]helicè hi haurà, doncs, sis mínims equivalents: tres geometries M (diferenciades pel parell de pales del tripticil entre les quals es troba l'helicè) i els seus corresponents enantiòmers P.

Un altre punt a tenir present, és veure si el procés evoluciona a través d'un estat de transició aquiral, com en el cas del [5]helicè, ja que llavors l'elecció de les coordenades estaria condicionada pel pla de simetria d'aquesta estructura aquiral. En el cas dels tripticil[n]helicens, per al procés de rotació en què la part més voluminosa de l'helicè ha de passar per sobre d'una pala del grup tripticil, assolir un estat aquiral significaria que l'helicè estaria totalment pla i alineat amb la pala del tripticil, geometria que es correspondria amb una molt alta energia. La geometria que cal esperar que prengui l'helicè quan passa per sobre de la pala del tripticil és, en canvi, una geometria flexionada que minimitzi els impediments estèrics amb la pala. Es tractarà, doncs, d'una estructura quiral. En la Figura 3.17 es mostra una possible geometria (i el seu enantiòmer) que podria tenir el tripticil[3]helicè quan l'helicè passa per sobre d'una pala del tripticil.

L'estat de transició per a aquest procés, per tant, no serà aquiral, la qual cosa elimina la restricció d'asimetria respecte a un pla en l'elecció de les coordenades. Cal tenir en compte, però, que, degut a la simetria de la molècula, no pot existir un únic camí que passi per un estat de transició quiral, sinó que ha d'existir també un altre camí amb un estat de transició enantiomèric amb el primer i en el qual cada estructura és l'enantiòmer d'una altra estructura del primer camí. Aquests dos camins enantiomèrics s'anomenen camins narcisistes.⁶⁵ La representació d'un parell de camins narcisistes seria similar als de la figura 3.14, amb la diferència que en aquell cas l'estat de transició era aquiral.

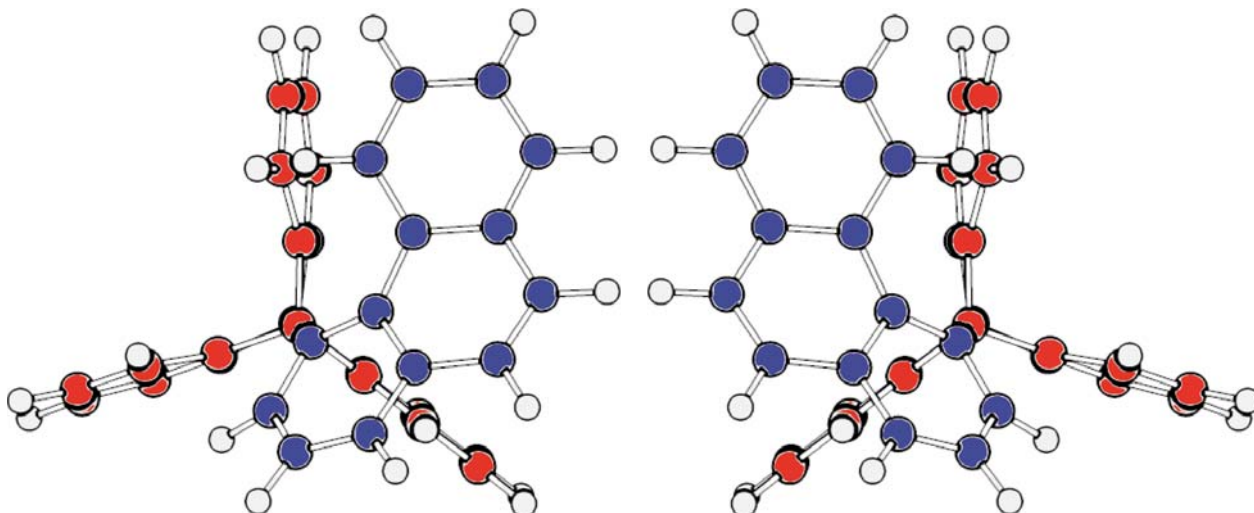


Figura 3.17. Representació de dues geometries enantiomèriques de la molècula de triptical[3] helicè proposades com a properes al camí de mínima energia per al pas de l'helicè per sobre d'una pala del triptical.

En el cas del bis(9-triptical) èter, s'ha vist com la superfície de potencial perdia la periodicitat i simetria esperable en aquest tipus de sistema, pel fet d'escollir un o altre angle diedre per a representar la coordenada rotacional. En el cas del triptical[n]helicè amb sis mínims i camins de mínima energia narcissístics entre ells, mantenir la simetria de la superfície resulta imprescindible per poder-ne fer un estudi dinàmic.

En les molècules de triptical[n]helicè es poden considerar dos extrems de la molècula d'helicè: un extrem curt (S) format per mig anell fenílic i un de llarg (L) format per la resta de l'helicè (figura 3.18). Cada un d'aquests extrems està, generalment, situat entre dues pales diferents del triptical, ja que només per a energies molt altes l'helicè es pot flexionar fins a tenir-los tots dos entre les mateixes pales. Una opció plausible per a determinar les dues coordenades per a l'escombratge seria definir la posició rotacional d'aquests dos extrems.

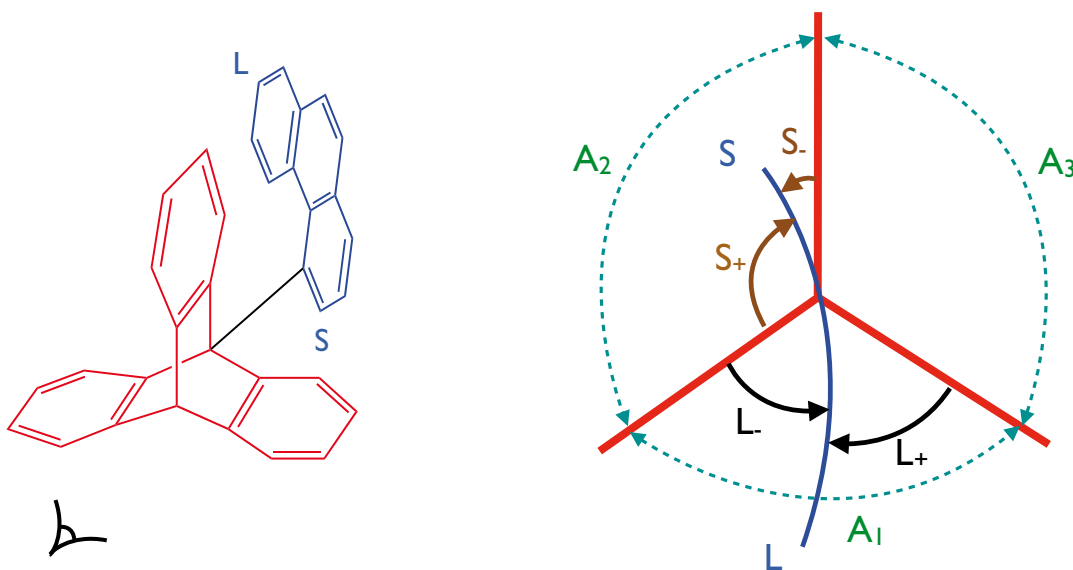


Figura 3.18. A l'esquerra, una molècula de tripticil[3]helicè en què s'indiquen els dos extrems S i L de l'helicè. A la dreta una representació esquemàtica d'un tripticil[n]helicè on s'indiquen els diferents angles diedres utilitzats per a definir les coordenades rotacionals relatives de S i L.

Per a definir la posició rotacional d'un extrem de l'helicè es podria utilitzar, com s'ha fet fins ara per als rotors i engranatges, un angle diedre entre un àtom de l'extrem i un àtom d'una pala del tripticil respecte de l'eix de rotació C-C de l'enllaç entre els dos fragments de la molècula. El problema és que l'angle que formen les tres pales del grup tripticil entre elles varia en funció de la posició en què es troba l'helicè i aquest fet, juntament amb la restricció d'agafar una única pala com a referència per al diedre escollit, portaria a obtenir una corba sense simetria com en el cas del bis(9-tripticil) èter. Per a qualsevol elecció de diedres la superfície obtinguda presenta, no només falta de simetria i periodicitat, sinó fortes discontinuïtats en el potencial com les que han aparegut quan s'ha fet un escombrat amb una única coordenada (figura 3.2). Novament, la causa d'aquestes discontinuïtats és haver considerat només coordenades representatives de la rotació entre els dos fragments que no permeten descriure bé la flexió de l'helicè.

L'helicè, en girar sobre l'enllaç C-C, passa per sobre de la barrera estèrica formada per les pales del grup tripticil, flexionant-se d'una forma molt similar a com ho fa el [5]helicè durant el seu procés d'enantiomerització. Per altra banda, com s'ha observat en l'estudi del bis(9-tripticil) èter, el grup tripticil té tendència a mantenir la seva rigidesa fins a molt alta energia i, per tant, és correcte dir que la major part de la flexió de la molècula en el pas de l'helicè per sobre del grup tripticil serà assumida per l'helicè. Tenint en compte això, caldria escollir dues coordenades de forma que, una d'elles descriu la rotació de

l'helicè respecte el grup tripticil (coordenada de rotació, R), i l'altra, la flexió del fragment helicè que dóna lloc a cadascuna de les formes enantiomèriques (coordenada d'enantiomerització, H).

Per a descriure aquestes coordenades de rotació i enantiomerització i aconseguir, alhora, simetritzar la superfície de potencial, s'han definit les coordenades rotacionals relatives de cada extrem de l'helicè (L i S) com a combinació d'angles diedres, generalitzant la metodologia descrita per a l'estudi d'un dels compostos de la família dels tripticil[n]helicens.¹⁶

Les dues coordenades rotacionals relatives depenen de dos angles diedres cadascuna, tal com s'expressa en les equacions següents:

$$S = \frac{S_+}{S_+ + S_-} \cdot 120^\circ + (n_S - 1) \cdot 120^\circ = \frac{S_+}{A_S} \cdot 120^\circ + (n_S - 1) \cdot 120^\circ \quad (1)$$

$$L = \frac{L_+}{L_+ + L_-} \cdot 120^\circ + (n_L - 1) \cdot 120^\circ = \frac{L_+}{A_L} \cdot 120^\circ + (n_L - 1) \cdot 120^\circ \quad (2)$$

on els angles diedres emprats són els definits en la figura 3.18. L_+ i L_- són els angles diedres que s'estableixen entre l'extrem llarg L de l'helicè i cadascuna de les dues pales del tripticè que delimiten la zona on es troba (zona 2 en la figura). A_L és la suma d'aquests dos angles i, per tant, és l'angle diedre entre les pales del tripticil que delimiten la zona on es troba l'extrem L. S_+ , S_- i A_S tenen un significat equivalent, però en aquest cas, per a l'extrem curt S de l'helicè. Els valors n_L i n_S corresponen, respectivament, al número de zona en què es troben els extrems L i S i poden, per tant, valer 1, 2 o 3.

Amb aquesta definició, mentre un extrem donat es troba entre les pales que delimiten la zona 1 (angle A_1), el valor de la seva coordenada rotacional relativa (L o S) pren valors entre 0° i 120° , independentment de quin sigui el valor de A_1 . Quan l'extrem, en canvi es troba en les zones 2 o 3 els valors d'aquestes coordenades estarà, respectivament, entre 120° i 240° i entre 240° i 360° .

Al llarg de la rotació, doncs, les pales del tripticil que defineixen els diferents angles diedres que apareixen en les fórmules 1 i 2, així com els valors de les n , van canviant en funció de la zona en què es trobi cadascun dels dos extrems de l'helicè. És en aquest

punt on està la clau de la simetrització de la superfície. Observant les sis geometries de mínima energia (figura 3.19), i tenint en compte que, malgrat no es vegi en el esquema de la molècula, els angles entre les pales del tripticil són tots tres diferents, es pot veure que els valors d'un diedre concret són diferents per a cadascun dels sis mínims, raó per la qual l'ús directe d'aquests diedres no permet tenir superfícies simètriques.

Amb aquesta combinació relativa de diferents angles diedres, en canvi, la coordenada L per als tres enantiòmers M de mínima energia valdrà L_M , L_M+120° i L_M+240° , respectivament. Atès que per a la coordenada S hi ha la mateixa relació, amb només dos valors (L_M i S_M) es pot descriure la posició dels tres mínims M en una superfície L-S. Igualment, amb dos valors (L_P i S_P) es pot descriure la posició dels tres mínims P . Aquests dos angles, però, no són independents dels dos anteriors, sinó que estan relacionats per simetria ($L_{P3}=-L_{M1}$, $S_{M2}=-S_{P2}$) i, per tant, només dos valors descriuen la posició dels sis mínims. El mateix succeirà per a qualsevol conjunt de geometries amb les mateixes relacions rotacionals o enantiomèriques que hi ha entre els mínims, obtenint una superfície amb simetria.

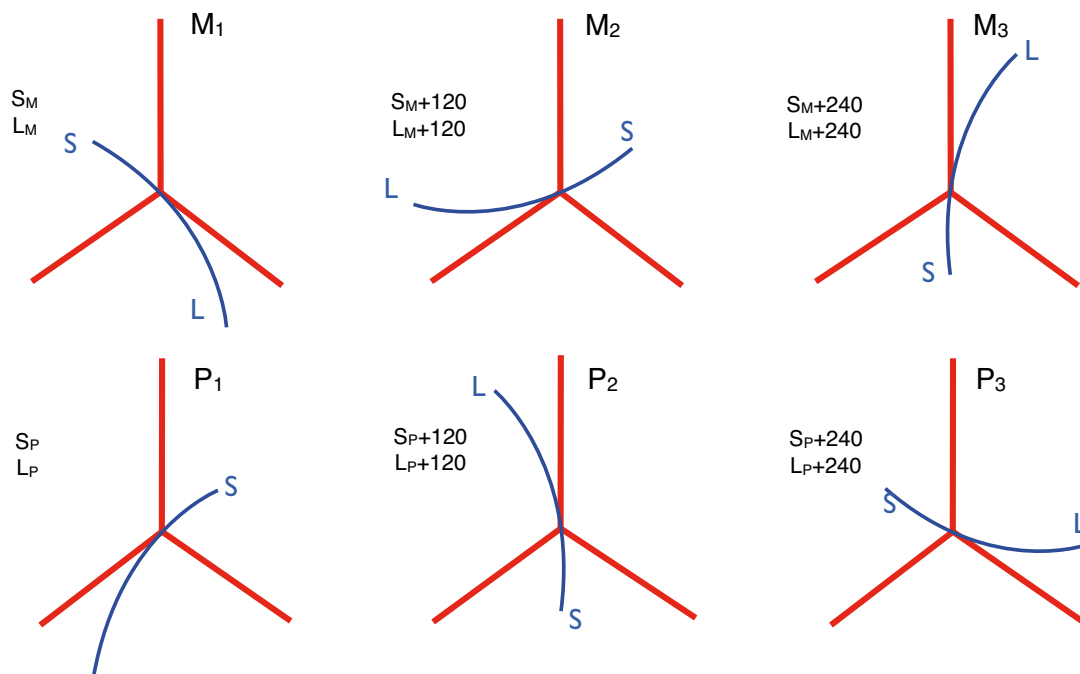


Figura 3.19. Representació esquemàtica de les 6 geometries de mínima energia equivalents per simetria de les molècules de la família dels tripticil[n]helicens, on s'indica la relació entre els valors de les coordenades L i S per a cada un d'ells.

Tenim, doncs, dues coordenades rotacionals relatives en funció d'uns angles diedres (L_+ , L_- , S_+ i S_-) que, com a coordenades internes que són, es poden definir i fixar en els programes de càlcul. D'aquesta manera, fixant aquestes coordenades es pot realitzar una optimització de la geometria relaxant la resta de la molècula per tal s'obtenir el valor de l'energia en cada punt de la superfície.

El nou problema que apareix ara, però, és que una mateixa parella de coordenades L i S pot estar definida per diverses combinacions dels angles diedres, en funció dels valors dels angles A_n . Així, per exemple, una estructura amb L_+ i L_- iguals a 60° tindria una coordenada relativa L de 60° , però també s'obté aquest valor de L per a una altra estructura amb $L_+=L_-=65^\circ$, atès que en tots dos casos l'extrem L estaria just al mig de dues pales, malgrat la separació total entre aquestes ($A_n=L_++L_-$) sigui diferent.

Els punts que cal representar en la superfície de potencial són aquells que es corresponguin amb la geometria de mínima energia per a uns valors fixats de L i S . Per la seva pròpia naturalesa relativa, però, no és possible fixar aquestes coordenades en els programes de càlcul. Per aquest motiu s'ha desenvolupat un algorisme informàtic per tal de trobar, per a cada parella de coordenades L i S , la combinació d'angles diedres que defineixen la geometria de més baixa energia. Aquest algorisme consisteix en explorar tota la superfície L - S a partir d'una de les geometries de mínima energia, utilitzant la geometria d'un punt veí calculat prèviament com a geometria de partida per calcular el següent. Per a cada punt de la superfície L - S , es realitza un escombratge de les coordenades A_1 i A_2 (A_3 no és independent), per tal de trobar els angles diedres L_+ , L_- , S_+ i S_- que donen la geometria d'energia més baixa utilitzant el mètode del màxim gradient. A l'annex que hi ha al final d'aquest capítol es poden trobar més detalls de l'algorisme utilitzat.

Per al càlcul de la superfície de potencial, evidentment, es pot aprofitar la seva simetria i periodicitat, raó per la qual escombrant la regió $S=(120^\circ, 240^\circ)$ i $L=(0^\circ, S)$ es pot reconstruir tota la superfície. El fet que L no vagi només de 0° a 120° (extrem llarg de l'helicè en la zona 1, figura 3.18) es deu a que també cal explorar les regions d'alta energia en què els dos extrems es situen entre les dues mateixes pales del tripticil (figura 3.20).

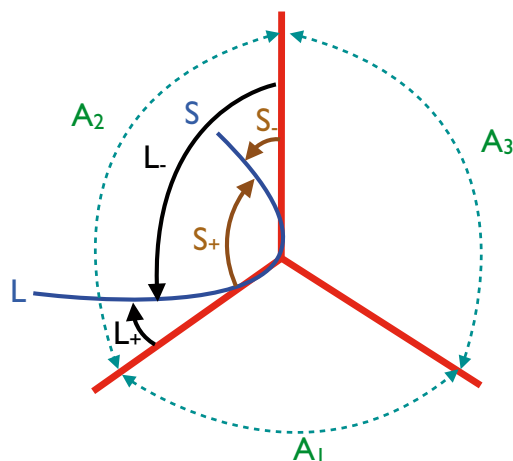


Figura 3.20. Representació esquemàtica de les geometries en què els dos extrems de l'helicè es troben entre les dues mateixes pales de tripticil.

Un cop definides les coordenades rotacionals relatives en funció d'un conjunt d'angles diedres, cal escollir quins seran aquests angles. Els diedres L_{\pm} , per exemple, seran del tipus $X_L-C-C-X_{Tn}$, on C-C són els àtoms de l'enllaç helicè-tripticil (l'eix de rotació), X_L és un àtom arbitrari de l'extrem L de l'helicè i X_{Tn} és un àtom arbitrari de la corresponent pala del tripticil. El mateix plantejament es pot fer per als diedres S_{\pm} . Es tracta, doncs, de escollir un àtom de cada part de la molècula (extrems de l'helicè i pala del tripticil) com a representatiu del seu moviment. En l'elecció d'aquests àtoms per definir els diedres caldrà tenir en compte un nou problema: l'aparició de punts no únics en la superfície.

Un problema freqüent a l'hora d'obtenir bones superfícies de potencial, en el cas de sistemes amb fragments flexibles, és l'existència de punts (o regions) no únics. Es donen quan la geometria de mínima energia per a un determinat punt de la superfície és quiral i tant aquesta geometria com el seu enantiòmer tenen el mateix valor per a les dues variables de l'escombratge. En aquell punt de la superfície, doncs, hi ha representades dues estructures diferents enantiomèriques entre si i, atès que en les regions adjacents les geometries s'aproparan o bé a una o bé a l'altra, el perfil que s'obindrà per a la superfície en aquest punt serà discontinu. Pel mateix motiu que en el cas de la primera superfície calculada per al [5]helicè (figures 3.10 i 3.11), les superfícies que presentin punts no únics en les regions accessibles energèticament durant el procés que es vol estudiar, no seran vàlides per a la simulació dinàmica.

S'ha vist que una bona opció per a tots els compostos de la família estudiats és escollir els hidrògens interiors de cada extrem de l'helicè i de cada pala del grup tripticil més pròxims a l'eix de rotació, tal com es mostra en la figura 3.21 per al cas del tripticil[3]helicè, ja que en les superfícies obtingudes els punts no únics apareixen només en les zones d'alta energia. En l'annex que hi ha al final del capítol es descriu amb detall un exemple d'aquests punts no únics.

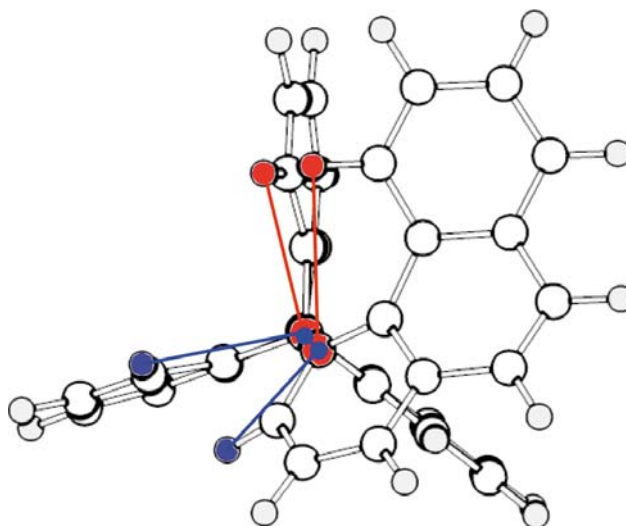


Figura 3.21. Coordenades elegides per a descriure la superfície de potencial de la molècula de tripticil[3]helicè.

De forma semblant al cas dels engranatges senzills, utilitzant les coordenades L i S , s'obté una superfície en què apareixen canals diagonals (figura 3.5) separats per barreres molt altes de potencial. En aquest cas les barreres es corresponen amb geometries en què L i S prenen valors semblants, és a dir que els dos extrems de l'helicè es troben pràcticament superposats, que tenen energies extremadament altes inacessibles en cap dels processos estudiats. A més, tal com s'ha justificat abans, per a una millor descripció de la dinàmica d'aquestes molècules, caldria treballar amb una coordenada de rotació, R , i una d'enantiomerització, H . Per aquestes dues raons, resulta més adequat efectuar una senzilla transformació

$$R = \frac{L + (S - 180^\circ)}{2} \quad (3)$$

$$H = L - (S - 180^\circ) \quad (4)$$

de manera que els dos processos es desacoblen i queden descrits per una única coordenada cadascun i, ahora, s'obté la representació d'un únic canal, tal com es pot veure en la figura 3.22.

D'aquesta manera, podem obtenir per a cada tripticil[n]helicè una superfície d'energia potencial en funció de les coordenades de rotació (R) i enantiomerització (H), en què tots els mínims equivalents per rotació (separats per 120° en la coordenada de rotació) tenen el mateix valor d'enantiomerització, mentre que els seus enantiòmers tenen el mateix valor però de signe contrari, tal com es mostra en la figura 3.22. La relació entre els valors de R i H per als diferents enantiòmers, que ve donada per la simetria de la superfície, que, ahora, ve imposada per la definició de les coordenades és la següent:

$$\begin{aligned} H_P &= -H_M \\ R_P &= 120^\circ - R_M \end{aligned} \quad (5)$$

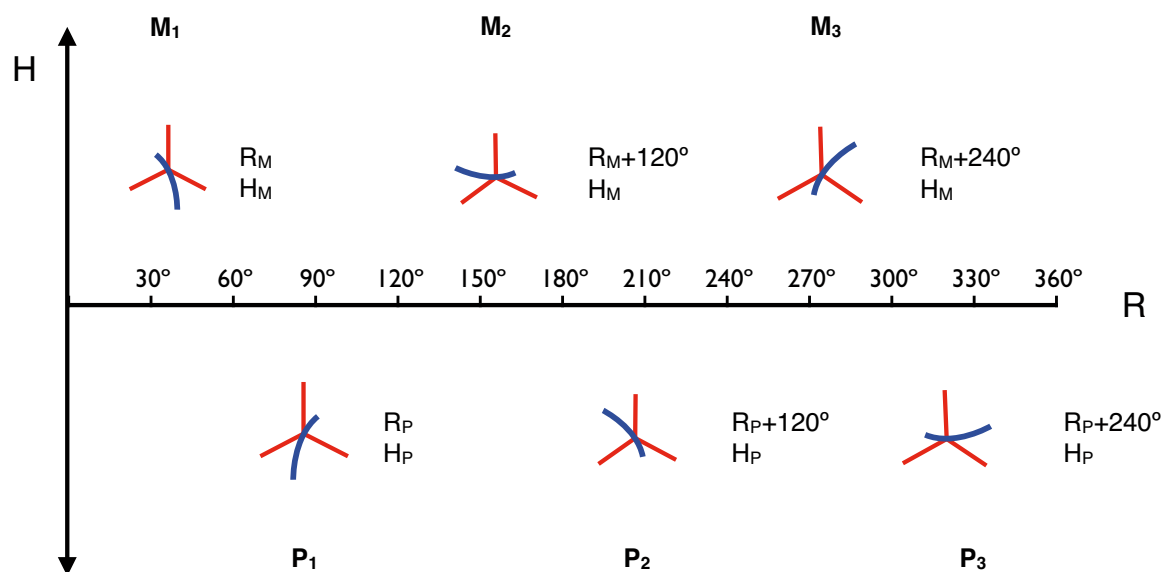


Figura 3.22. Representació esquemàtica de la situació dels sis mínims d'un tripticil[n]helicè en una superfície amb les coordenades R i H.

Tal com es veu en la representació esquemàtica de la figura 3.22, el pas entre dues geometries M, o dues P, (rotació sense enantiomerització) suposa que cadascun dels extrems de l'helicè ha de passar ahora per sobre d'una de les pales del tripticil, mentre que el pas d'una geometria M a una P (enantiomerització) suposa que o bé l'extrem S ($M_i - P_i$) o bé el L ($P_i - M_{i+1}$) ha de passar per sobre de la pala corresponent. Atesa la distribució

alternada dels mínims a la superfície, tots tres processos podrien ser viables a baixes energies i no es pot saber *a priori* quins dels tres estaran més o menys afavorits o, fins i tot, si n'hi ha d'impedits. Aquesta informació la donarà la superfície de potencial calculada per a cada estructura i permetrà entendre la seva dinàmica durant la rotació interna.

Anàlisi de les superfícies de potencial

Atès que en el pas de l'helicè per sobre del grup triptícil la mida de l'helicè és crucial, resulta lògic esperar que, per a helicèns petits, la barrera de potencial per travessar les pales del triptícil sigui relativament petita, ja que no caldrà que l'helicè es flexioni tant. Aquest fet s'hauria de veure reflectit en la separació dels camins narcisistes que uneixen les diferents geometries de mínima energia, ja que, com menys flexionada es troba la molècula al llarg d'aquests camins, més petita serà la quiralitat de la geometria dels estats de transició corresponents i, per tant, més similars seran entre ells. En el cas límit en què no hi hagués flexió, s'obtindria un únic camí que passaria per un estat de transició aquiral.

Per a helicèns de mida més gran, en canvi, l'helicè tindrà cada cop més dificultat per flexionar-se i passar per sobre de les pales del grup triptícil, ja que li suposarà adoptar geometries més forçades donant lloc a barreres de potencial més elevades.

Per tal d'estudiar l'efecte de la mida de l'helicè en la rotació interna de la família dels triptícil[n]helicèns, s'han estudiat tres d'aquests compostos: el triptícil[2]helicè, el triptícil[3]helicè i el triptícil[4]helicè.

Aquestes molècules s'han elegit degut a que el fragment helicè es prou petit per cabre entre les pales del grup triptícil. Per a la molècula de triptícil[1]helicè, no existeix flexió de l'helicè, que en aquest cas estaria format per un únic anell fenílic i, per tant, s'esperaria un comportament similar al de l'età on la rotació es pot descriure mitjançant una sola coordenada, mentre que pel triptícil[5]helicè, l'helicè ja és massa gran per a permetre un procés d'enantiomerització a baixes energies.

Triptícil[2]helicè

En la figura 3.23 es mostra la superfície de potencial del triptícil[2]helicè en funció de la coordenada de rotació i la coordenada d'enantiomerització. El primer que es pot observar és la presència de sis mínims corresponents als sis estereoisòmers de la molècula, tal com es mostrava en la figura 3.18 etiquetats com a M_n i P_n .

Sobre la superfície es poden observar els camins de mínima energia que uneixen els diferents mínims energètics per a la molècula. Tal com ja s'ha vist en el cas de l'enantiomerització de l'helicè, entre cada parella de mínims existeixen dos camins narcisistes que els uneixen, fitats per dos estats de transició que són enantiòmers entre ells. Cal fer notar però, que en el cas del camí de més baixa energia (M_i - P_i) la flexió de l'helicè es tan petita que els dos camins narcisistes semblen unir-se en un sol camí.

En la figura 3.24 es mostra un esquema dels camins de mínima energia en què s'han representat els mínims i els estats de transició.

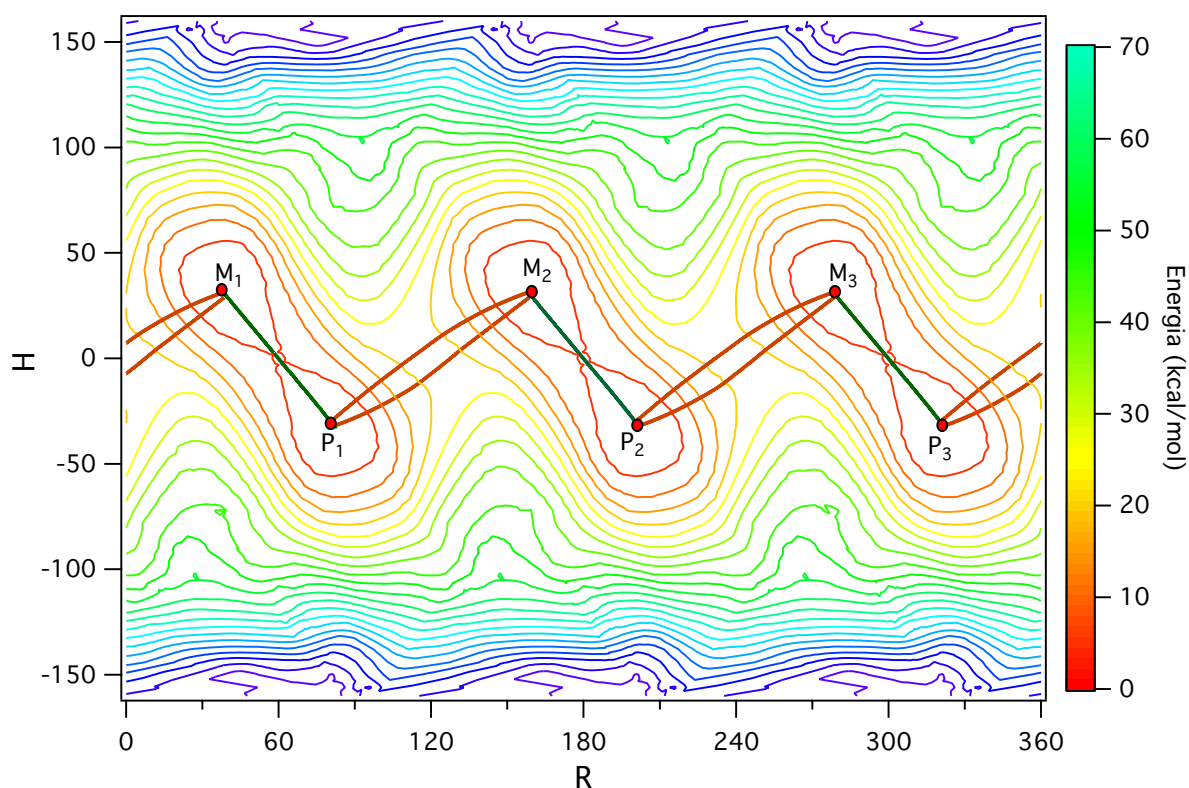


Figura 3.23. Superfície de potencial del tripticil[2]helicè en funció de les coordenades de rotació (R) i enantiomerització (H) calculada amb el mètode AM1. Els mínims apareixen indicats mitjançant les etiquetes M_i P_i corresponents a cadascun dels dos enantiomers.

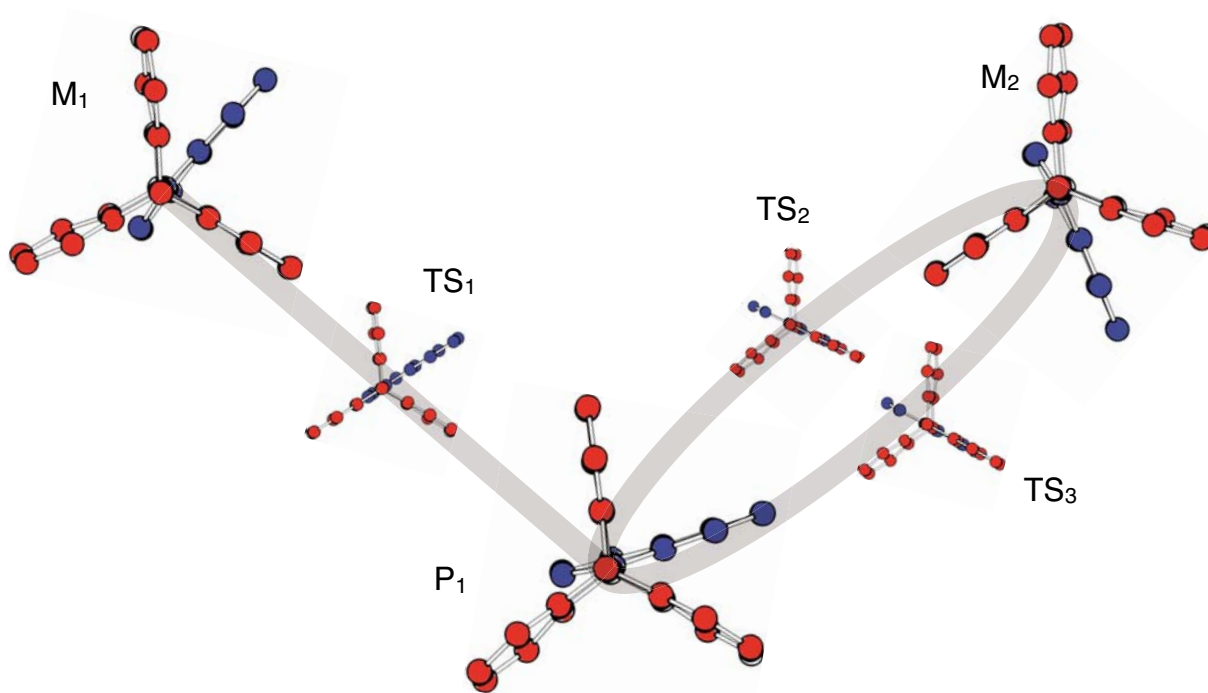


Figura 3.24. Representació esquemàtica dels camins de mínima energia per al triptical[2]helicè.

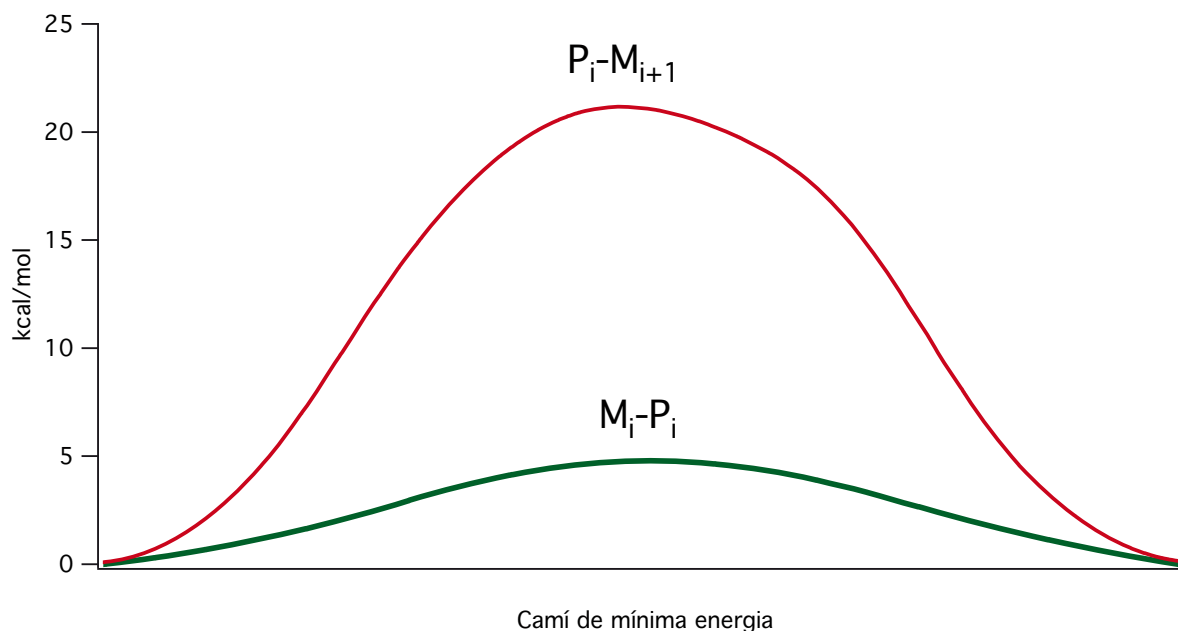


Figura 3.25. Perfil d'energia per als dos tipus de camins de mínima energia que hi ha en la superfície de potencial de triptical[2]helicè.

Resseguint aquests camins de mínima energia al llarg de la coordenada de rotació es pot veure com el procés de rotació és més complex del que s'esperaria en un principi.

Com es veu en la figura 3.23, el camí del pas de l'helicè per sobre d'una pala del grup tripticil, passa per dos processos d'enantiomerització diferents descrits pels camins que uneixen el mínims M_i i P_i (en verd) i P_i i M_{i+1} (en marró). Quan l'extrem L de l'helicè passa per sobre de la pala del grup tripticil, es flexiona de manera molt important donant lloc a dos camins narcisistes molt diferenciats (en marró) de més alta energia (22 kcal/mol). En canvi, quan l'extrem S de l'helicè passa per sobre de la pala del grup tripticil, pràcticament no es flexiona donant lloc a un camí de més baixa energia (4.8 kcal/mol), però, tot i així, indueix la flexió de l'extrem L, cosa que produeix un canvi en l'enantiomerització de tot l'helicè. El perfil d'energia d'aquests camins es mostra en la figura 3.25. Durant la rotació, doncs, hi ha una alternança entre els dos grups d'enantiòmers a mesura que cada extrem de l'helicè passa per sobre d'una pala del grup tripticil, tal com s'il·lustra en l'esquema de la figura 3.26.

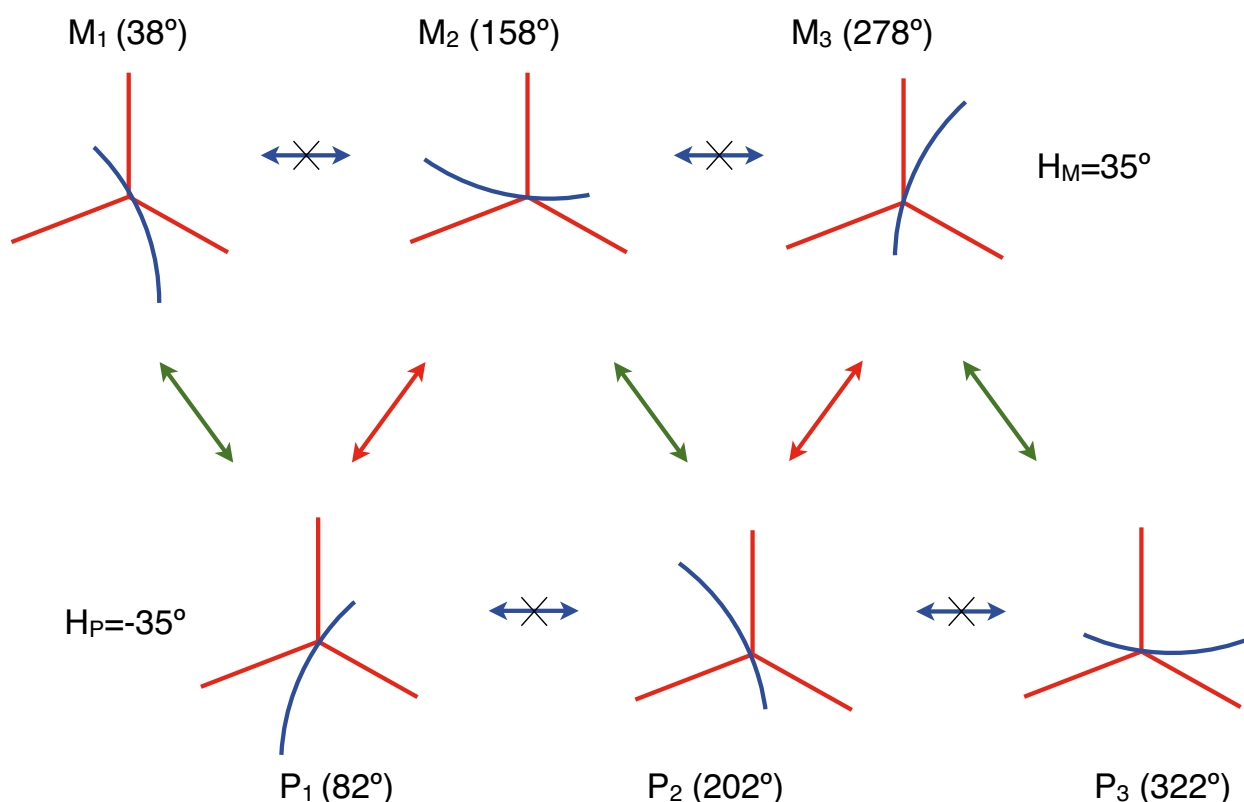


Figura 3.26. Esquema del procés de rotació interna de la molècula de tripticil[2]helicè. Les fletxes indiquen els diferents tipus de camins de mínima energia que segueix la molècula durant la rotació. El camí de rotació directa (sense enantiomerització) indicat, en blau, estarà desafavorit a baixes energies.

Cal fer notar que, malgrat que resulta difícil veure-ho en la figura 3.23, el màxim situat entre cada parella de camins narcisistes a la posició de ($R=60^\circ$, $H=0^\circ$) i

($R=120^\circ, H=0^\circ$) representa un punt no unívoc d'alta simetria i alta energia, on, si s'observen les geometries del voltant, es veu que no hi ha una transició contínua sinó que apareix un salt, donant lloc a un pic en el perfil d'energia. No obstant això, en aquesta superfície els dos camins narcisistes es troben tan pròxims, que la geometria de la molècula en aquest punt no unívoc es troba molt a prop de l'estructura aquiral que teòricament representa (figura 3.27). Per tant, es pot assumir que el conjunt d'estructures representades per aquest punt són tan semblants de manera que aproximar-les a aquest únic punt en la superfície no afecta a la descripció del procés.

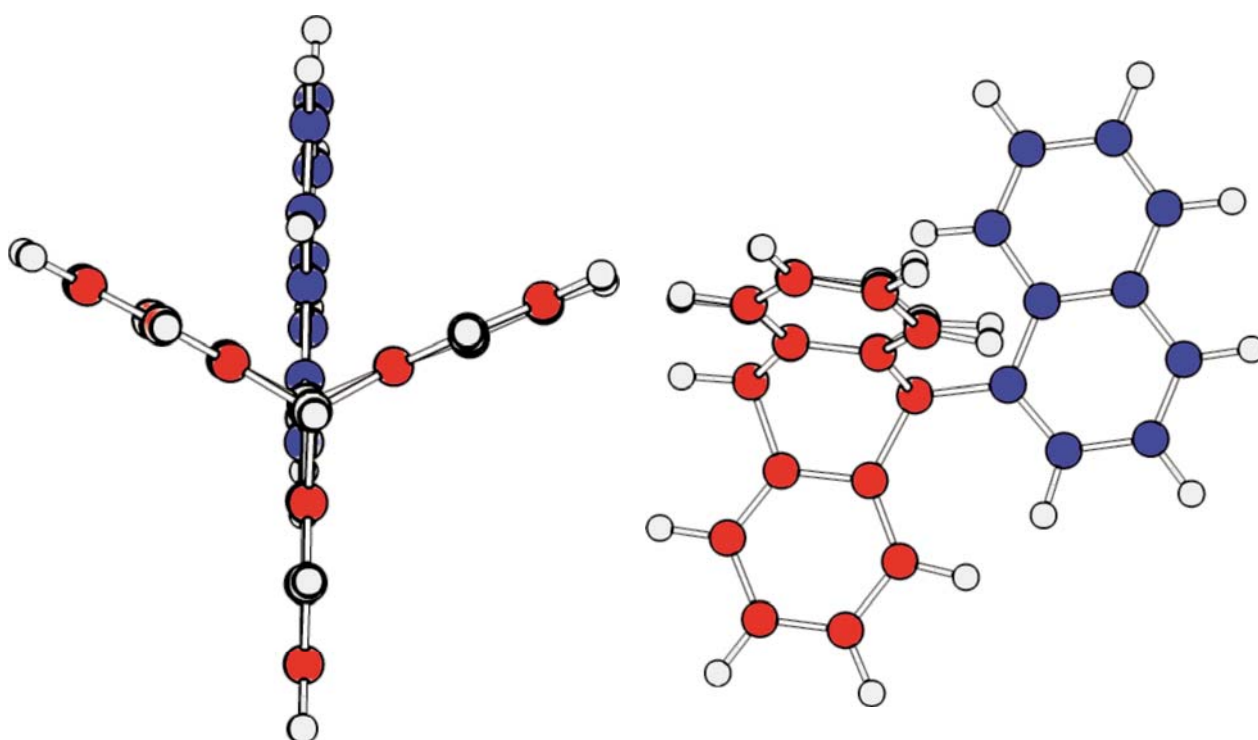


Figura 3.27. Geometria de la molècula de tripticil[2]helicè pròxima a l'estat de transició del camí M_i-P_i .

Tripticil[3]helicè

La molècula de tripticil[3]helicè conté un anell benzènic més en el fragment helicè, i això influeix clarament en la seva energia d'enantiomerització. Com es pot observar en la gràfica de la figura 3.28, on es representa la superfície de potencial obtinguda per al tripticil[3]helicè, els mínims observats són molt més profunds i la separació entre les parelles de camins narcisistes que uneixen els mínims es més gran. Aquest fet ja era d'esperar degut a l'augment de la mida de l'helicè i, per tant, a la major dificultat per efectuar tant el procés d'enantiomerització com de pas de l'helicè per sobre del grup tripticil.

En la figura 3.29 es mostra un esquema dels camins de mínima energia en què s'han representat els mínims i els estats de transició.

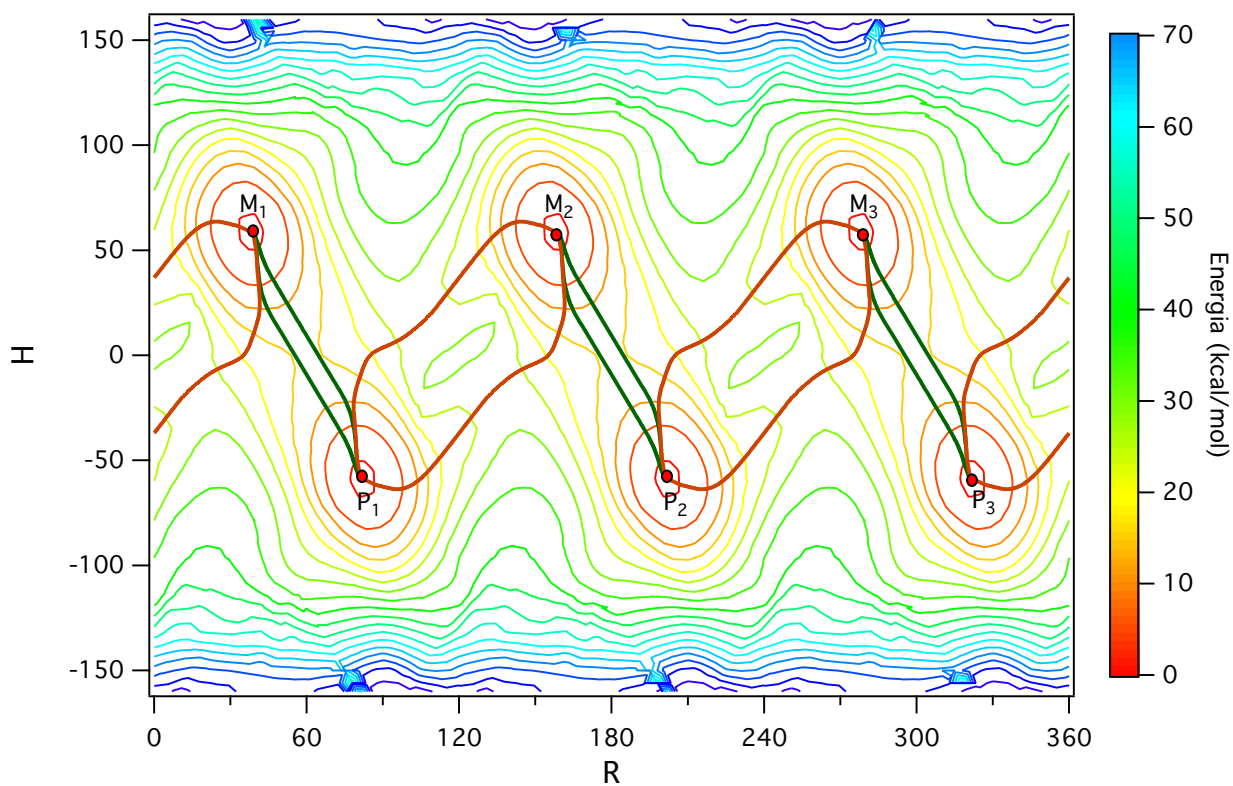


Figura 3.28. Superfície de potencial del tripticil[3]helicè en funció de les coordenades de rotació (R) i enantiomerització (H) calculada amb el mètode AM1. Els mínims apareixen indicats mitjançant les etiquetes M i P corresponents a cadascun dels dos enantiomers.

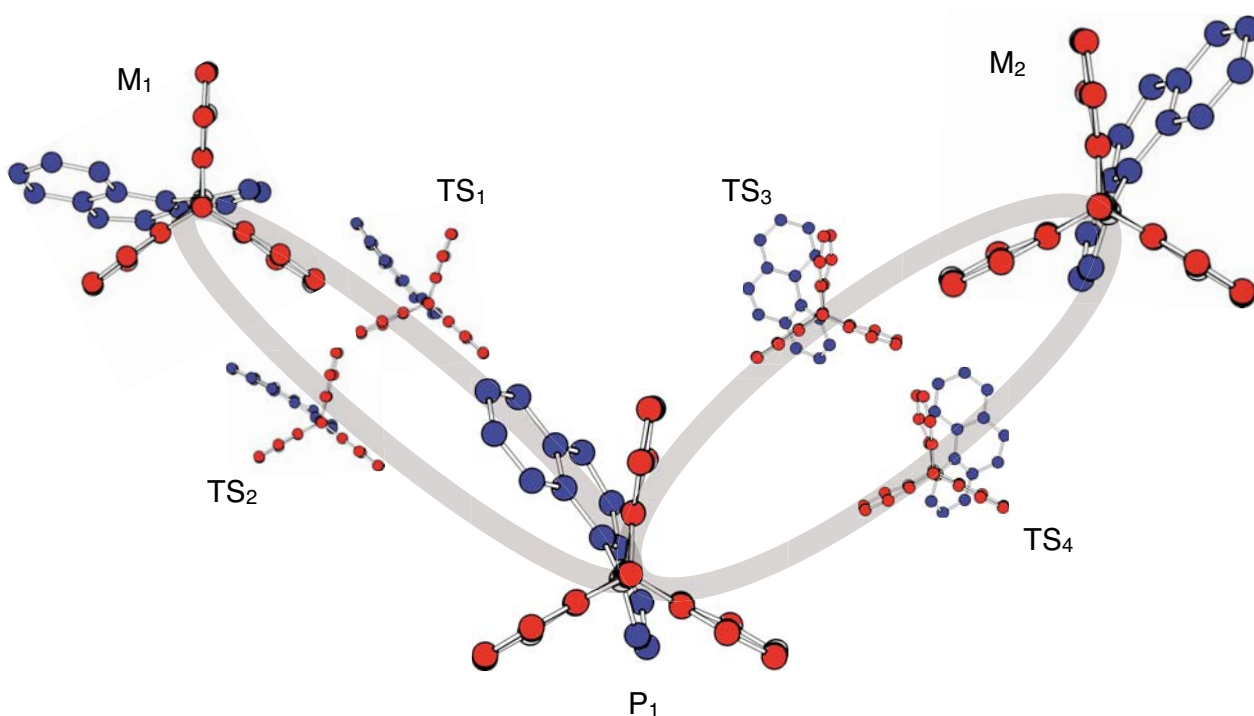


Figura 3.29. Representació esquemàtica dels camins de mínima energia per al tripticil[3]helicè.

Com en el cas del tripticil[2]helicè, aquesta superfície també presenta dos punts no únics, situats en els màxims que es troben entre les parelles de camins narcisistes. Per al cas del màxim ($R=60^\circ$, $H=0^\circ$), situat entre els camins de la corba M_i - P_i , es pot utilitzar el mateix raonament que en el cas del tripticil[2]helicè. Els camins estan molt junts i, per tant, les geometries que representa, malgrat no estar tan properes com en el cas del tripticil[2]helicè, segueixen sent molt similars. El cas del màxim situat entre els camins en marró ($R=120^\circ$, $H=0^\circ$) és ben diferent. Els dos camins que l'envolten, estan molt separats, fet que indica que aquest punt està molt allunyat de la geometria aquiral que s'esperaria, de manera que no es pot aplicar el mateix argument que en el cas anterior.

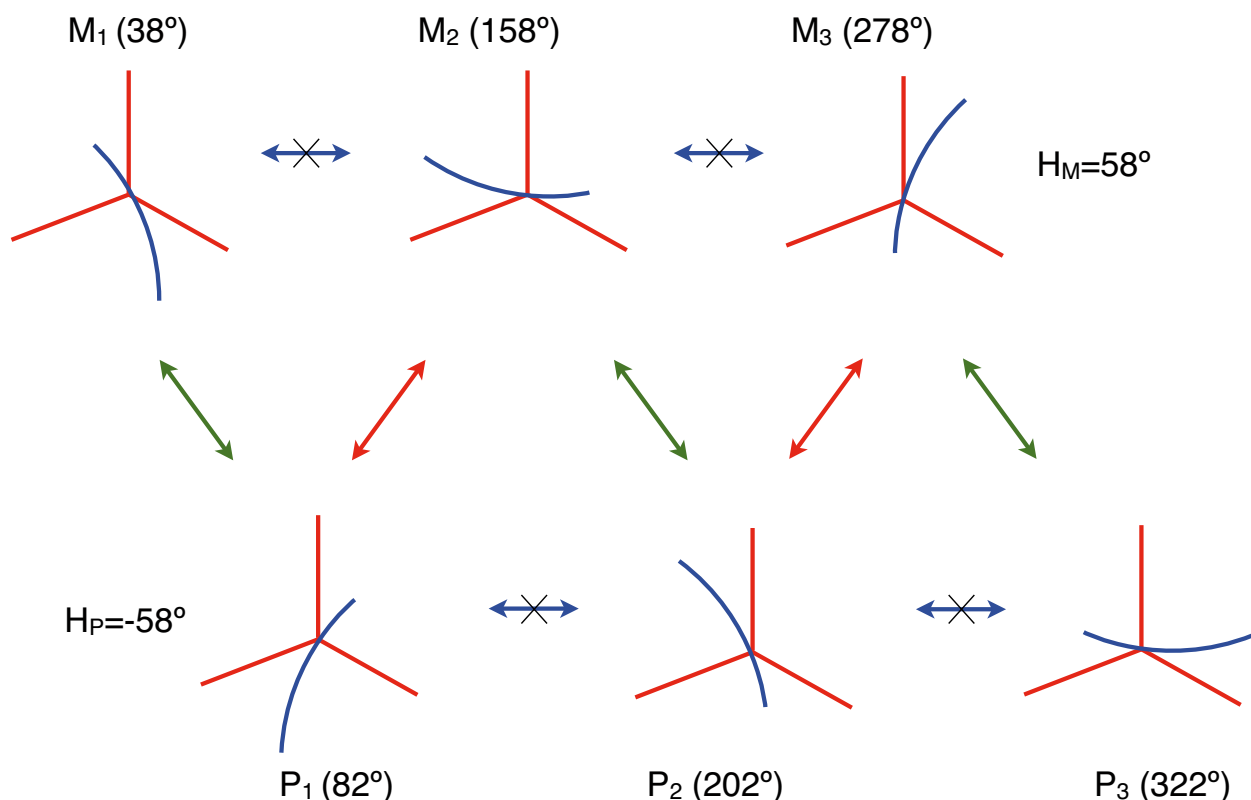


Figura 3.30. Esquema del procés de rotació interna de la molècula de tripticil[3]helicè. Les fletxes indiquen els diferents tipus de camins de mínima energia que segueix la molècula durant la rotació. El camí de rotació directa (sense enantiomerització), indicat en blau, estarà desfavorit a baixes energies.

No obstant això, a diferència de l'altre màxim, aquest punt està situat a una distància més gran dels camins de mínima energia i presenta una energia relativament més alta. Aquest fet fa que per descriure el comportament de la molècula a energies baixes (molt per sota de l'energia d'aquest màxim) la descripció de la rotació sigui correcte utilitzant aquesta superfície. Cal tenir en compte, doncs, que per a processos que tinguin lloc a energies properes o superiors a aquest màxim, la informació proporcionada per aquesta superfície podria ser incompleta.

Finalment, tal com s'observava en l'anàlisi del tripticil[2]helicè, el procés de rotació de l'helicè per sobre del tripticil segueix el mateix esquema d'enantiomerització (figura 3.30), produint-se una alternança entre els dos enantiòmers.

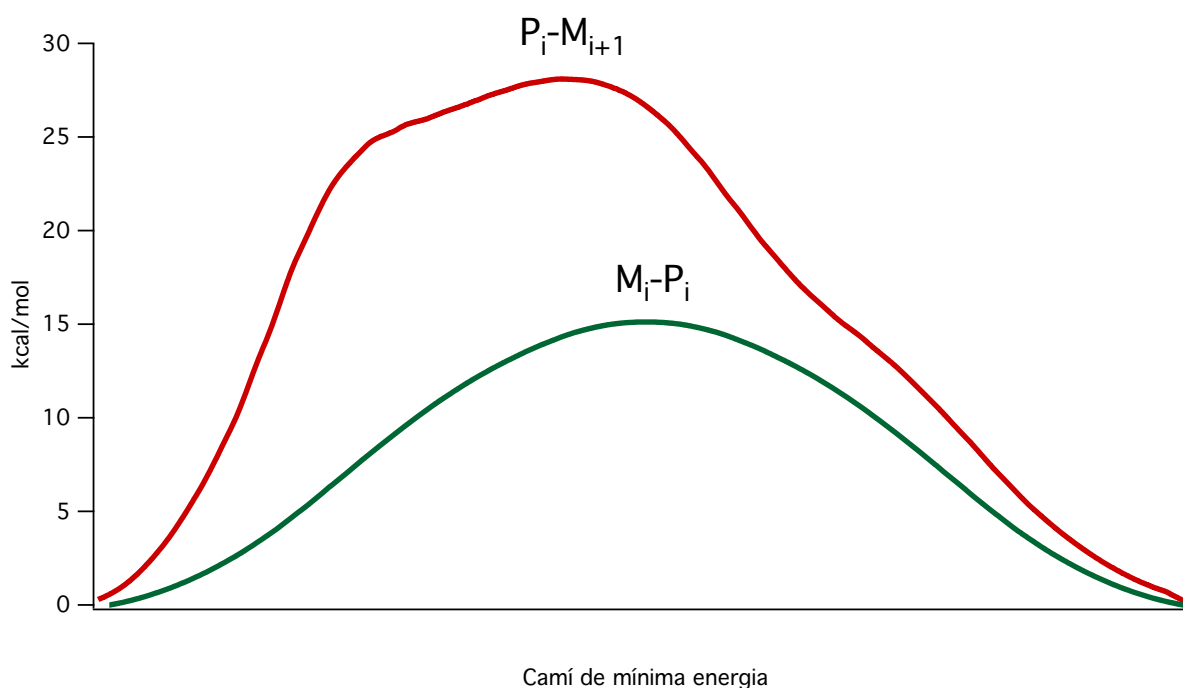


Figura 3.31. Perfil d'energia per als dos tipus de camins de mínima energia en la superfície de potencial de tripticil[3]helicè.

La diferència principal en aquest cas és la major separació entre els dos camins narcisistes de major energia P_i-M_{i+1} . Aquesta separació fa que l'helicè adopti conformacions més asimètriques per poder realitzar la rotació, cosa que es posa de manifest observant que el perfil d'energia d'aquest camí (figura 3.31) és molt més asimètric que els altres camins vistos fins ara.

Aquest perfil asimètric pot conduir erròniament a pensar que la velocitat d'intercanvi entre les dues geometries de mínima energia situades en els seus extrems és lleugerament diferent en funció de la direcció de rotació i postular un comportament de trinquet molecular. Cal tenir en compte, però, que aplicant la simetria d'inversió de la superfície sobre el punt ($R=120^\circ, H=0^\circ$) es pot concloure que l'altre camí narcisista és exactament equivalent però en sentit invers, de manera que la probabilitat combinada d'intercanvi entre les dues posicions, tenint en compte els dos camins, és exactament la mateixa, tal com s'ha observat experimentalment.¹⁸

Tripticil[4]helicè

En la superfície de potencial del tripticil[4]helicè, representada en la figura 3.32 és, però, on s'observen els canvis més importants. En la figura 3.33 es mostra un esquema dels camins de mínima energia en què s'han representat els mínims i els estats de transició. En aquesta superfície es veu com l'energia entre les parelles de camins ha augmentat tant que l'energia d'enantiomerització (22.5kcal/mol) ha esdevingut més elevada que la de rotació directa per a un mateix enantiòmer (19.9 kcal/mol), tal com es pot veure en la figura 3.34. Aquest fet, indica que la rotació principalment té lloc a través d'un nou camí, sense passar pel procés d'enantiomerització, donant lloc a un canal de rotació diferent per a cada enantiòmer.

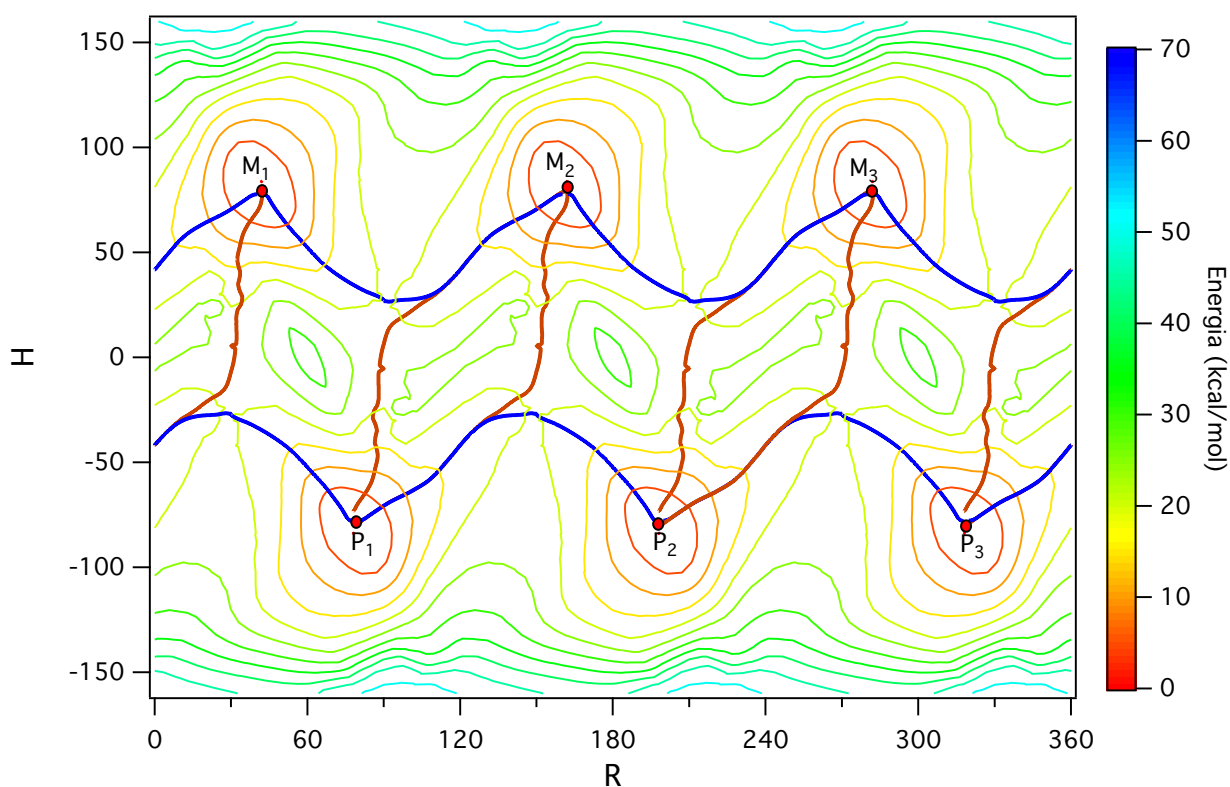


Figura 3.32. Superfície de potencial del tripticil[4]helicè en funció de les coordenades de rotació (R) i enantiomerització (H) calculada amb el mètode AM1. Els mínims apareixen indicats mitjançant les etiquetes M i P corresponents a cadascun dels dos enantiomers. Es pot veure com cada dos camins de mínima energia formen un VRI al passar a ser coincidents.

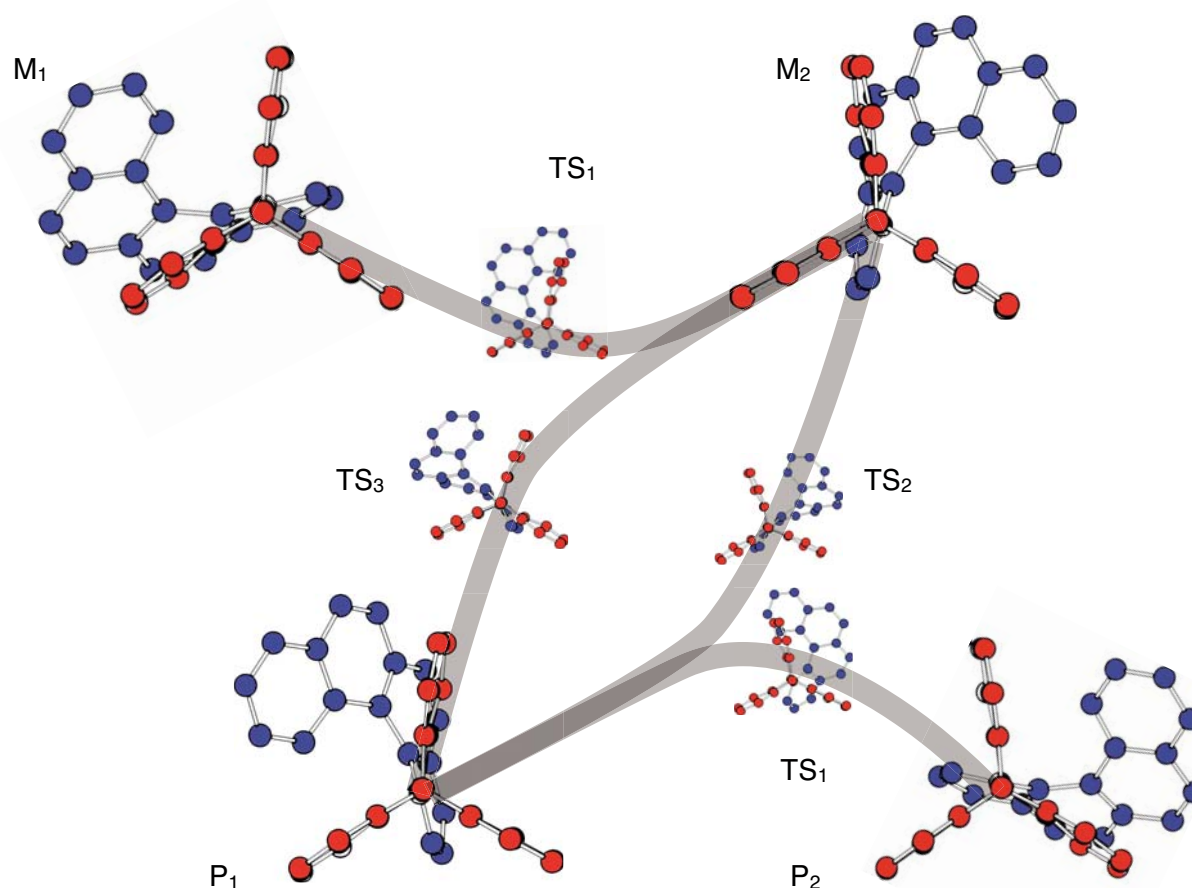


Figura 3.33. Representació esquemàtica dels camins de mínima energia per al tripticil[4]helicè.

Observant l'estructura d'aquesta molècula en la geometria de mínima energia es pot entendre aquest canvi de comportament. L'helicè amb 4 anells ja no és capaç d'encabir-se entre les pales del tripticè i acaba adoptant una geometria helicoïdal quasi perpendicular a l'eix de rotació (figura 3.35). Per aquest motiu, a diferència del tripticil[2]helicè i el tripticil[3]helicè, l'intercanvi entre les dues geometries enantiomèriques és altament difícil mentre que el gir a través de les pales del fragment tripticil és relativament fàcil (figura 3.34), ja que ja es troba en una geometria flexionada. Per aquest motiu presenta un esquema de la rotació ben diferent, tal com es mostra en la figura 3.36.

Cal notar també, que l'augment d'energia de l'estat de transició entre els mínims M_i - P_i fa que desaparegui el camí directe entre ells, indicant que l'extrem S (més curt) de l'helicè, ja no és capaç d'induir l'enantiomerització de tot l'helicè com passava amb el tripticil[3]helicè.

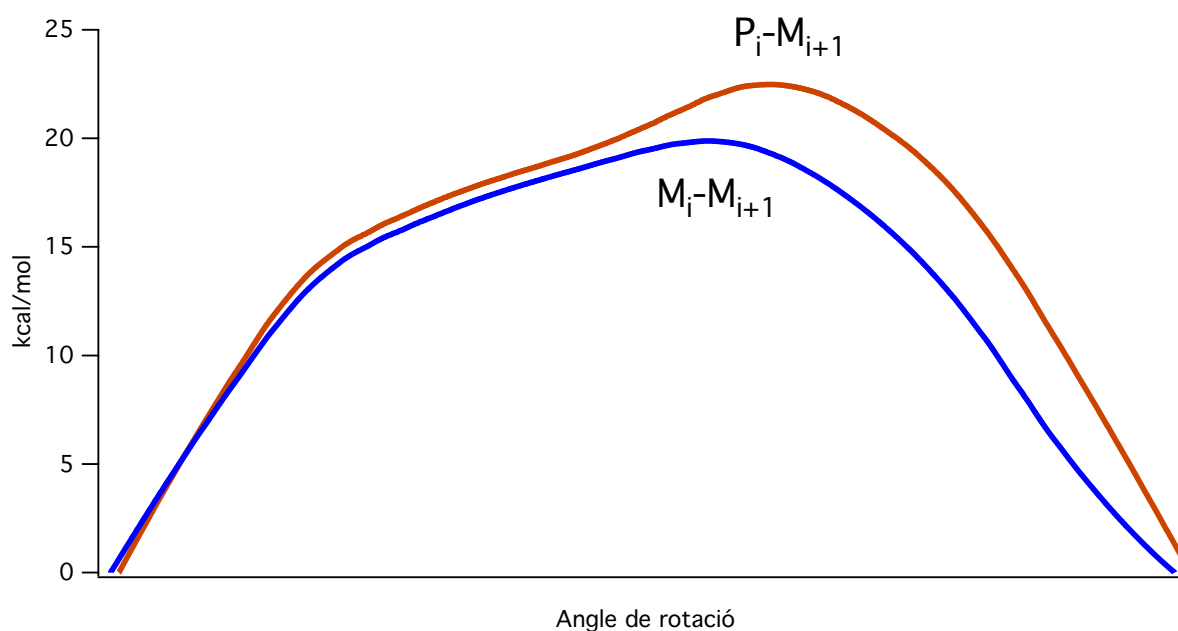


Figura 3.34. Perfil d'energia per als dos tipus de camins de mínima energia en la superfície de potencial de tripticil[4]helicè.

Això fa que, sorprenentment, la barrera de potencial que delimita l'energia mínima per permetre la rotació interna del tripticil[4]helicè (19.9 kcal/mol), esdevingui més petita que la del tripticil[3]helicè (28.1 kcal/mol) degut a que el mecanisme a través del qual té lloc la rotació és completament diferent. Aquest fet concorda amb els resultats experimentals¹⁸ que mostren una energia d'activació més alta per al tripticil[3]helicè (27kcal/mol) que per al tripticil[4]helicè (20kcal/mol).

Un aspecte molt important, i que no havia aparegut en les altres dues superfícies de potencial anteriors, és l'existència en la superfície del tripticil[4]helicè d'un punt de VRI (valley ridge inflection)⁶⁶ on conflueixen els dos camins de mínima energia de la rotació i l'enantiomerització, o vist d'una altra manera, on un camí de mínima energia que parteix d'un mínim es bifurca en dos camins que porten a dos mínims diferents. Diversos estudis teòrics recents⁶⁷⁻⁶⁹ han apuntat la possibilitat que, sota certes condicions (règims altament dissipatius), la regió entorn a aquest tipus de punts pugui jugar algun paper en obtenir un cert grau de direccionalitat. Evidentment, si aquest extrem es confirmés, augmentaria l'interès per aquells compostos que, com aquest, presentin processos de rotació interna que transcorrin a través d'un punt de VRI

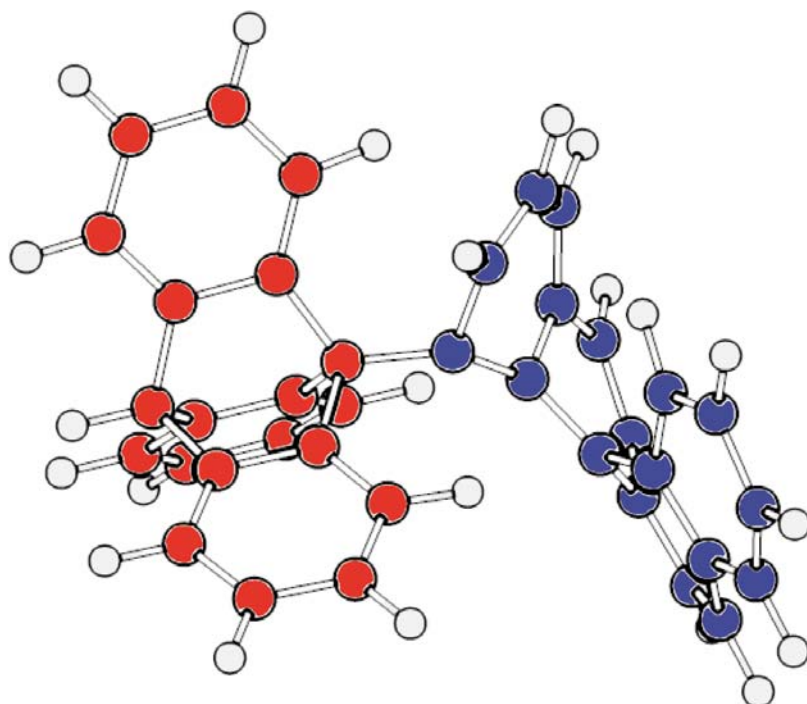


Figura 3.35. Geometria adoptada per la molècula de triptical[4]helicè durant el pas d'helicè per sobre del grup triptical.

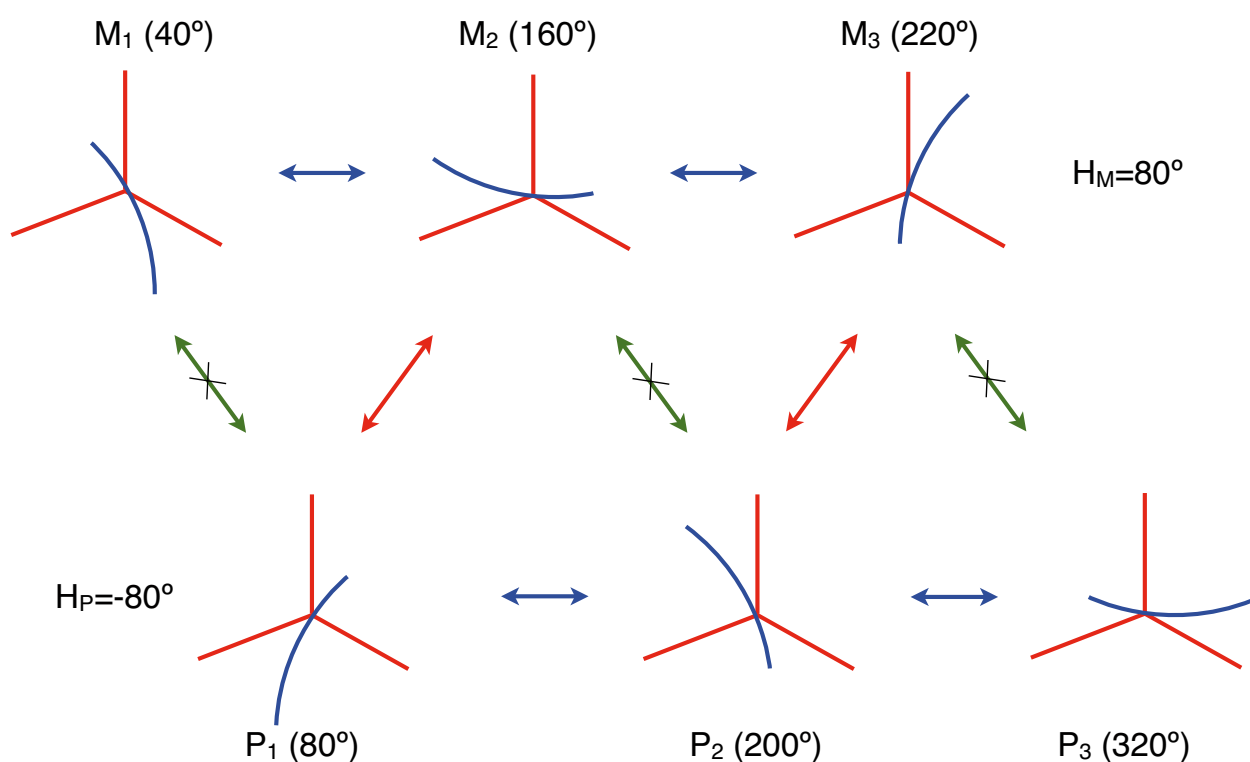


Figura 3.36. Esquema del procés de rotació interna de la molècula de triptical[4]helicè. Les fletxes indiquen els diferents tipus de camins de mínima energia que segueix la molècula durant la rotació. El camí de l'enantiomerització amb mínima rotació, indicat en verd, estarà desfavorit a baixes energies.

Comparació de resultats

Tal com s'observa en la taula 1, en augmentar el nombre d'anells de l'helicè, el comportament dinàmic de la molècula passa de ser majoritàriament d'enantiomerització entre dues de les pales del grup tripticil, en què el procés esdevé relativament fàcil (aprox. 4.8 kcal/mol per al tripticil[2]helicè) a un comportament majoritàriament de rotació en el tripticil[4]helicè, on l'enantiomerització està molt més desafavorida (22.5 kcal/mol). Això es degut a que la barrera d'enantiomerització augmenta ràpidament amb el nombre d'anells de l'helicè, fins al punt que en el cas del tripticil[4]helicè aquesta és tan alta (22.5 kcal/mol) que es genera un nou camí de rotació directa d'energia més baixa (19.9 kcal/mol), que no existeix per al tripticil[2]helicè ni el tripticil[3]helicè.

	tripticil[2]helicè	tripticil[3]helicè	tripticil[4]helicè
M _i -P _i	4.8	15.1	-
P _i -M _{i+1}	21.1	28.1	22.5
M _i -M _{i+1}	-	-	19.9

Taula 1. Alçada de les barreres d'energia potencial (en kcal/mol) associades als camins de mínima energia de les tres molècules de la família dels tripticil[n]helicens estudiades.

Aquest fenomen també es pot observar analitzant el valor de rotació (R) i d'enantiomerització (H) de les estructures dels estats de transició associats a cadascun dels diferents camins de mínima energia descrits en la taula 2. Aquests valors es poden prendre com una mesura de la diferència entre les estructures enantiomèriques de cadascun dels camins narcisistes, i per tant, de la flexió a la que està sotmesa la molècula a cada estructura.

	tripticil[2]helicè		tripticil[3]helicè		tripticil[4]helicè	
	R	H	R	H	R	H
M _i -P _i	60°	0°	57°/63°	-2°/2°	-	-
P _i -M _{i+1}	-4°/4°	-3°/3°	-15°/15°	-15°/15°	-32°/32°	-5°/5°
M _i	38°	35°	38°	58°	40°	80°
P _i	82°	-35°	82°	-58°	80°	-80°

Taula 2. Valor de la coordenada d'enantiomerització (angle H) i de la coordenada de rotació (R) de la molècula en els mínims i els estats de transició dels diferents camins de mínima energia de les tres molècules de la família dels tripticil[n]helicens estudiades.

Com es pot veure en la taula 2, a mesura que s'incrementa el nombre d'anells de l'helicè, augmenta el valor de rotació (R) dels estats de transició d'ambdós camins de mínima energia, indicant que la deformació necessària per dur a terme l'intercanvi entre els dos enantiòmers cada vegada és produïda a distàncies més grans de l'estructura aquiral. Tot i així, fent una anàlisi detallada dels dos camins, s'observa que per al camí que intercanvia els mínims M_i-P_i , l'augment del valor de la coordenada d'enantiomerització entre el tripticil[2]helicè i el tripticil[3]helicè és relativament petit comparat amb el camí P_i-M_{i+1} , degut a que, durant el pas de l'extrem S de l'helicè per sobre del grup tripticil, la molècula no és deforma tant com en el pas de l'extrem L.

No obstant això, comparant entre les molècules de tripticil[3]helicè i tripticil[4]helicè, el valor de la coordenada d'enantiomerització de l'estat de transició del camí P_i-M_{i+1} disminueix. Això indica que en el tripticil[4]helicè, durant el pas de l'extrem L de l'helicè per sobre del grup tripticil, l'helicè es deforma d'una manera diferent a com ho fan el tripticil[2]helicè i el tripticil[3]helicè, mitjançant un altre mecanisme que passa a través, com s'observava en la taula 1, d'una estructura menys deformada amb una energia més baixa.

Però durant el pas de l'extrem S, mentre que en el tripticil[3]helicè, de manera similar al tripticil[2]helicè, s'hi produeix una petita flexió de l'helicè entre les pales del grup tripticil, generant poca deformació a la molècula, en el cas del tripticil[4]helicè, l'helicè resulta massa voluminós i aquest canvi d'enantiomerització ha de passar a través d'una flexió diferent que genera molta més deformació a la molècula. De fet, aquest procés, com ja s'ha comentat anteriorment, no es produeix de manera directa.

És d'esperar, doncs, que l'augment en el nombre d'anells de l'helicè en la família dels tripticil[n]helicens dificulti cada cop més l'enantiomerització de la molècula i, per tant, a pesar que s'incrementi el nombre d'anells aromàtics de l'helicè, presentin un comportament similar al tripticil[4]helicè amb una barrera de potencial de rotació del mateix ordre, i on la barrera de potencial associada a l'enantiomerització de la molècula esdevingui cada vegada més elevada fins a ser pràcticament impossible de superar sense trencar la molècula.

Una de les característiques més interessants del fet que l'enantiomerització d'aquests compostos sigui cada cop més difícil, és que per a tripticil[n]helicens grans, resultaria possible separar els dos enantiòmers. Sense la possibilitat d'enantiomerització,

s'obtidria un compost que presentaria una barrera de potencial de rotació asimètrica entre dos mínims equivalents per simetria rotacional. Aquest tipus de potencial resulta molt similar al que presenten els trinquets macroscòpics, i converteix aquests compostos en molt bons candidats per a l'estudi de potencials asimètrics en rotors moleculars, i així aprofundir en la recerca de trinquets moleculars.

6. CONCLUSIONS

En els sistemes amb rotació interna de fragments flexibles, la construcció de la superfície de potencial en funció de un reduït nombre de coordenades requereix un ampli estudi previ per a poder determinar quines coordenades cal emprar, ja que per a la majoria de coordenades internes (angles diedres) les superfícies obtingudes presenten fortes discontinuïtats i punts no unívocs que fan impracticable una simulació en base a aquest potencial.

La generalització de la metodologia proposada anteriorment per a simetritzar la superfície de potencial d'un tripticil[n]helicè s'ha demostrat vàlida per a l'estudi d'altres compostos de la mateixa família.

La família dels tripticil[n]helicens presenta un comportament totalment diferent en funció del nombre d'anells de l'helicè, passant d'un comportament en què la rotació directa està desafavorida i l'helicè rota a través de camins d'enantiomerització (tripticil[2]helicè i tripticil[3]helicè) a un altre en què pot es dona la rotació directe sense enantiomerització més fàcilment i augmenta la barrera d'enantiomerització.

La forma de la superfície de potencial del tripticil[4]helicè, amb una barrera d'enantiomerització alta, uns camins de rotació directa accessibles i asimètrics i amb punts de VRI, fa que aquest compost segueixi resultant interessant per les seves possibilitats de tenir una certa direccionalitat en la rotació sota certes condicions, segons alguns estudis teòrics recents.

DETALLS COMPUTACIONALS

Tots els càlculs realitzats en aquest estudi han estat efectuats mitjançant la metodologia AM1⁷⁰ que s'explica detalladament en el capítol de l'estudi de la dinàmica del IDipp-C₆₀. Aquest mètode ha estat dissenyat per simplificar certes parts del càlcul mecanicoquàntic de l'estructura electrònica introduint paràmetres empírics, reduint-ne considerablement el temps de càlcul.

Atès que la gran quantitat de càlculs necessari per construir cadascuna de les superfícies del tripticil[n]helicens (de l'ordre de milers de càlculs d'optimització de la geometria), el mètode AM1 resulta una bona opció ja que presenta bons resultats en el càlcul de barreres de potencial de petites molècules orgàniques⁷¹ amb un temps de càlcul relativament curt. Així doncs, encara que no sigui tan acurat com altres mètodes *ab initio*, l'interès d'aquest treball està centrat en la descripció general de la forma de les superfícies de potencial i en la topologia de la xarxa de camins de mínima energia i, per tant, amb la precisió del mètode AM1 és suficient.

El programa empleat per a fer els càlculs, ha estat el codi GAUSSIAN09³⁴, ja que permet una gran flexibilitat a l'hora de treballar amb coordenades redundants per tal de realitzar optimitzacions de geometria restringides, emprades en la major part dels càlculs realitzats en aquest capítol.

ANNEX

El càlcul de la superfície dels tripticil[n]helicens, suposa un desafiament tècnic important, ja que de la manera en què estan definides les coordenades (quatre angles diedres per dues coordenades L i S) no és possible realitzar un escombratge directe de la superfície L-S mitjançant cap del programes de càlcul existents.

Això és degut, com ja s'ha vist, a que una parella de coordenades L i S no determinen un conjunt d'angles diedres (S_+, S_-, L_+, L_-) concrets entre l'helicè i les pales del grup tripticil, sinó una relació entre ells, ja que l'angle d'obertura entre les 3 pales del tripticè (determinats per A_1 i A_2) pot variar, tal com s'ha observat en les equacions 4 - 7.

Per exemple, en la figura 3.37, es pot observar tres estructures del tripticil[4]helicè definides pel mateix parell de coordenades L-S. Cadascuna d'elles, però, està definida per diferents angles diedres (L_+, L_-, S_+ i S_-) donant lloc a tres conformacions totalment diferents amb energies diferents.

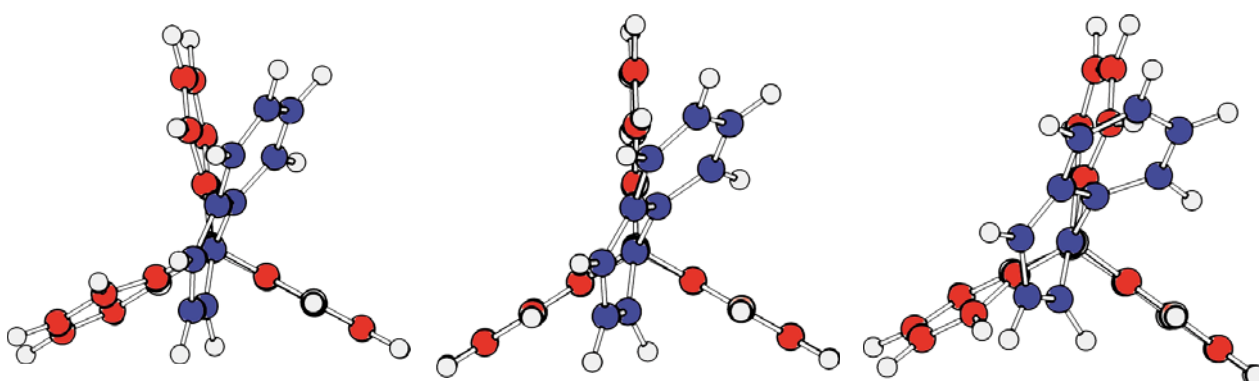


Figura 3.37. Representació de tres geometries del tripticil[2]helicè definides mitjançant les mateixes coordenades ($L=66, S=66$). Al mig es situa la geometria de mínima energia ($A_1=117, A_2=117$), mentre que en els extrems geometries de més energia amb $A_1=99, A_2=99$ (esquerra) i $A_1=135, A_2=135$ (dreta)

Per aquest motiu, per cada punt L-S cal fer una optimització respecte A_1 i A_2 per tal de trobar l'estructura de menor energia, que serà la que representi el punt L-S que es correspon a un punt en la superfície R-H.

Però, fins i tot, havent optimitzat cada punt L-S respecte A_1 i A_2 , i, per tant, trobada la geometria definida per quatre angles diedres (L_+, L_-, S_+ i S_-) que té la mínima energia, es poden trobar punts en la superfície d'energia potencial que resulten ser no únics.

Un punt no unívoc implica que la representació mitjançant aquestes coordenades no determina exclusivament una, i només una, geometria possible, sinó que poden haver diverses geometries que comparteixin els quatre mateixos angles diedres.

Treballant amb coordenades internes restringides el sorgiment de punts no unívocs són molt habituals, ja que fixat un nombre determinat de coordenades internes de manera simètrica, per exemple prop dels estats de transició aquirals, pot aparèixer, com s'ha vist en el cas del [5]helicè, una discontinuïtat en la superfície de potencial en què l'energia de la geometria totalment aquiral està molt per sobre de la representada en la superfície.

Això passa perquè, malgrat que en aquest punt s'esperaria una conformació simètrica aquiral, el que s'obté és que aquesta conformació esdevé de tant alta energia, que la molècula, durant l'optimització, es flexiona donant lloc a l'estructura quiral de més baixa energia representada per aquestes coordenades. És per aquest motiu que en els camins de mínima energia la molècula es flexiona, evitant aquesta geometria d'alta energia, donant lloc als dos estats de transició enantiomèrics que s'han observat en els diferents casos estudiats.

En la figura 3.38 es mostra un esquema de l'ordre d'energies en un punt no unívoc de la superfície del tripticil[4]helicè corresponent a un estat de transició aquiral sobre la superfície de potencial ($R=60^\circ, H=0^\circ$).

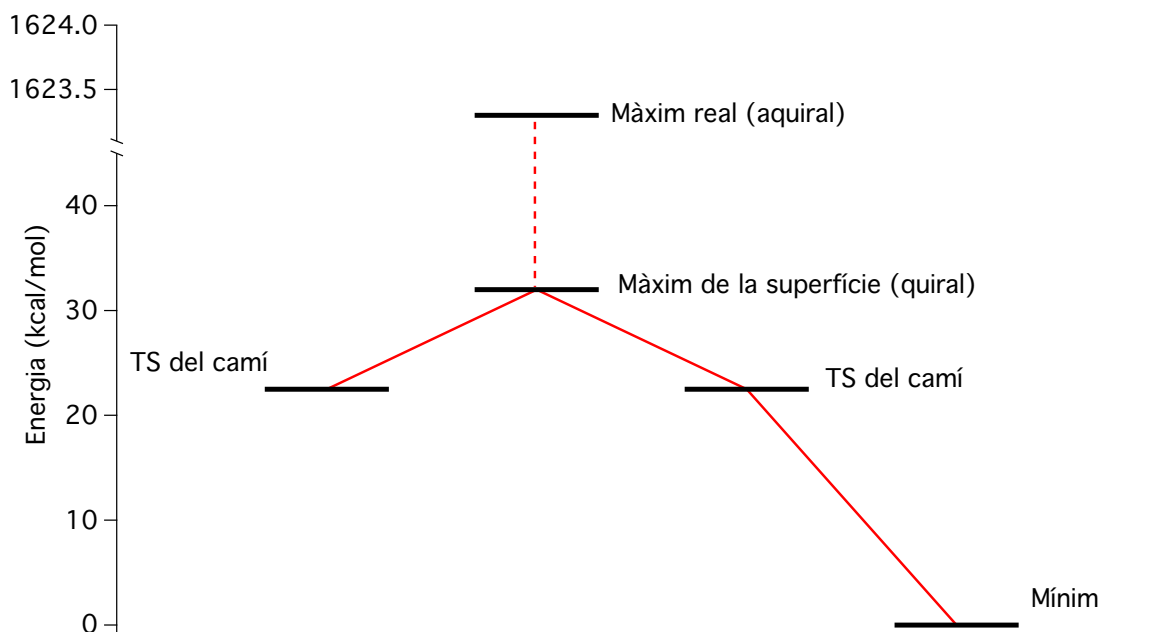


Figura 3.38. Esquema d'energies de la molècula de tripticil[4]helicè. En la figura es pot veure l'energia del màxim quirал ($R=60^\circ, H=0^\circ$) en la superfície d'energia potencial, comparada amb l'energia del màxim real que és quirал i presenta una energia molt més alta. A fi de comparar també es presenta el nivell d'energia al que es troben els estats de transició i el mínim absolut de la molècula.

El fet de treballar amb conformacions tan flexionades de la molècula, fa, a més, que l'optimització de les estructures en cada punt de la superfície sigui molt complicada, ja que depenent de la geometria de partida, resulta molt fàcil convergir en un mínim local. Per aquest motiu, una estratègia òptima consisteix en utilitzar una geometria molt pròxima a la de mínima energia, com pot ser la geometria optimitzada en un punt L-S veí, com a geometria de partida per realitzar les optimitzacions de cada punt.

Tenint en compte això, s'ha dissenyat un algorisme de manera que a partir de la geometria optimitzada en un punt L-S inicial, vagi calculant la resta dels punts veïns utilitzant la geometria del càlcul anterior com a geometria de partida per al següent.

A l'hora d'escollir aquest punt inicial, s'ha optat per la geometria de més baixa energia, ja que, com que s'optimitza sense restriccions, és la que presentarà menys problemes de convergència i tindrà menys risc de caure en un mínim local.

Així doncs, l'algorisme realitza un escombratge dels diferents punts de la superfície L-S utilitzant la geometria anterior com a geometria de partida per cada càlcul, però la

manera en què es realitza aquest escombratge té una importància cabdal. Un escombratge sistemàtic, en què es segueix un patró com el mostrat en la figura 3.39 resulta fàcil de programar però presenta dos problemes greus.

El primer és que, com ja s'ha vist en el cas de les superfícies dels tripticil[n]helicens, en aquest tipus de superfícies de potencials sovint apareixen punts L-S no unívocs. Aquests punts impliquen que les geometries optimitzades dels punts veïns poden ser molt diferents, i per tant, la geometria d'un punt veí qualsevol pot no ser sempre la millor geometria de partida per a realitzar la optimització.

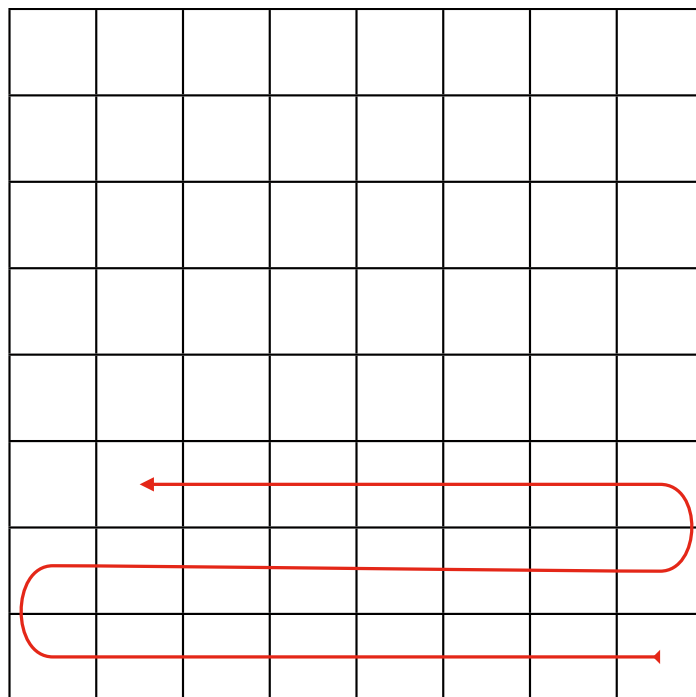


Figura 3.39. Escombratge d'una superfície de potencial mitjançant un patró sistemàtic simple.

És per això, que, malgrat que s'utilitzi la geometria d'un punt veí per iniciar l'optimització, és possible convergir en un mínim local igualment. Per evitar-ho cal, doncs, realitzar una optimització de cada punt L-S a partir de les geometries de cadascun dels punts veïns i comprovar quina dóna l'estructura de més baixa energia.

Això, però, suposaria fer una quantitat ingent de càlculs per cada punt, tenint en compte que per cada un d'ells s'ha de realitzar una minimització dels paràmetres A_1 i A_2 , cosa que porta al segon problema: la paral·lelització de l'algorisme.

Tal com està definit, aquest patró és difícil de paral·lelitzar, ja que parteix d'una mateixa estructura i segueix el mateix recorregut, utilitzant les mateixes estructures de partida en cada punt. A més, cal que el punt inicial sempre estigui en una cantonada per tal de realitzar l'escombratge complet de la superfície, limitant l'elecció de la posició inicial. I encara que hom pot pensar variacions d'aquest mètode per tal de cobrir la superfície des de qualsevol punt inicial, la paral·lelització partint d'un mateix punt sempre resultaria redundant.

La manera de solucionar el primer inconvenient és, doncs, utilitzar un patró que permeti explorar tota la superfície de manera, que cada punt pugui ser optimitzat partint de la geometria de diferents veïns i, a la vegada, la geometria inicial pugui ser qualsevol punt de la superfície.

Per aquest motiu, l'algorisme utilitzat es basa en un mètode recursiu en què la geometria optimitzada de cada punt és utilitzada com a geometria de partida pel càlcul de tots els punts veïns (figura 3.40), de manera que, quan un mateix punt és calculat partint de geometries diferents, es conserva el càlcul que dóna la geometria d'energia més baixa.

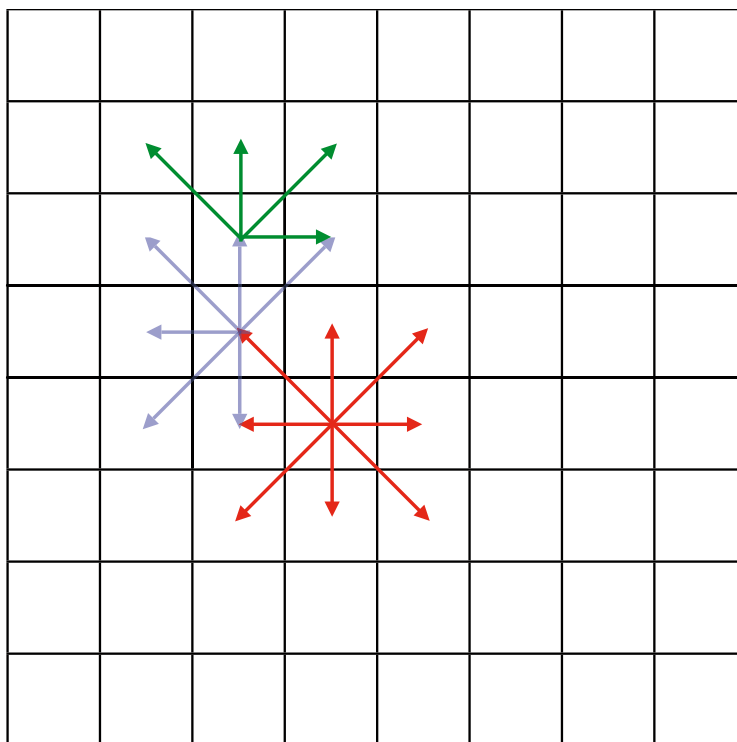


Figura 3.40. Escombratge d'una superfície mitjançant un patró recursiu on a partir de cada punt es calculen els punt veïns.

Per tal de solucionar el segon problema, l'ordre en què es calculen els veïns a partir d'un punt L-S concret es defineix aleatòriament, de manera que cada vegada que s'executa l'algorisme, segueix un recorregut diferent. Això permet calcular la superfície mitjançant diversos processos independents i simultanis, inclús partint de la mateixa geometria inicial, tal com es mostra en la figura 3.41.

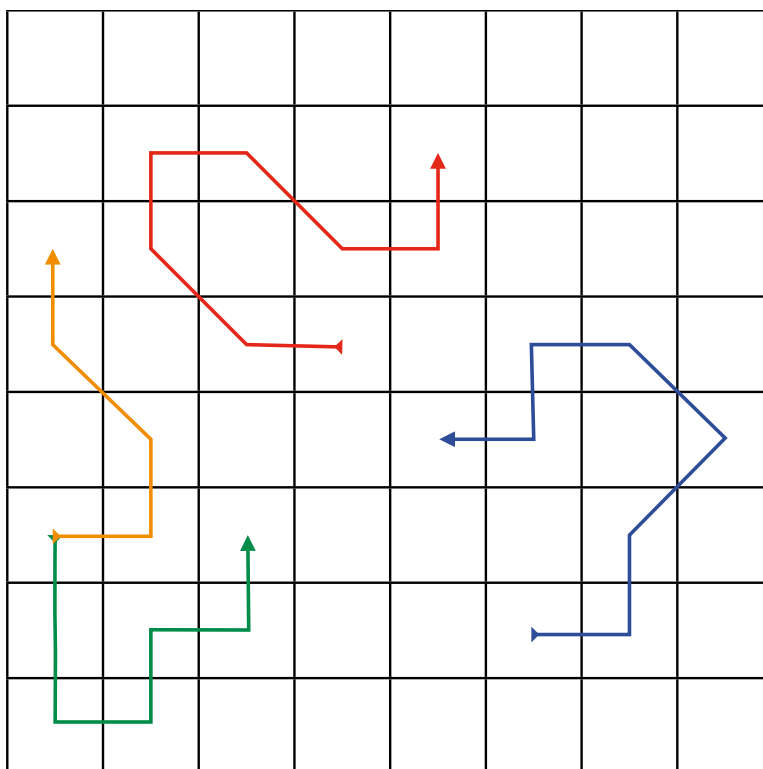


Figura 3.41. Escombratge d'una superfície mitjançant un algorisme recursiu amb ordre aleatori.

El fet de poder treballar amb diversos processos simultanis redueix significativament el temps de càlcul de la superfície, però per a que resulti realment eficient, cal definir en l'algorisme un mecanisme per poder distingir si un punt ja ha estat calculat o no, o si cal recalcularlo, de manera que no es realitzin càlculs redundants. Aquest mecanisme consisteix en que, cada vegada que un dels processos pretén calcular un punt que ja ha estat calculat prèviament, realitza una comparació entre les geometries del punt calculat i la del punt veí mitjançant RMSD (*Root-mean-square deviation*). L'RMSD és una mesura de la mitjana quadràtica de les distàncies entre les posicions dels àtoms d'ambdues geometries quan aquestes es troben en la orientació de màxima superposició, es a dir que el valor d'aquesta mitjana és mínim. Si les geometries resulten ser suficientment semblants, (el resultat de l'RMSD està per sota d'un cert valor) el punt no es recalcula. En

cas contrari, s'utilitza la geometria del punt veí per optimitzar-ne de nou la geometria i, si l'energia de la nova geometria optimitzada resulta més baixa, llavors es substitueix la geometria anterior per la nova obtinguda. Finalment, el càlcul acaba quan s'han calculat (o intentat) tots els punts de la superfície a partir de cadascun dels seus veïns. En la figura 3.42 es mostra un esquema simplificat de l'algorisme.

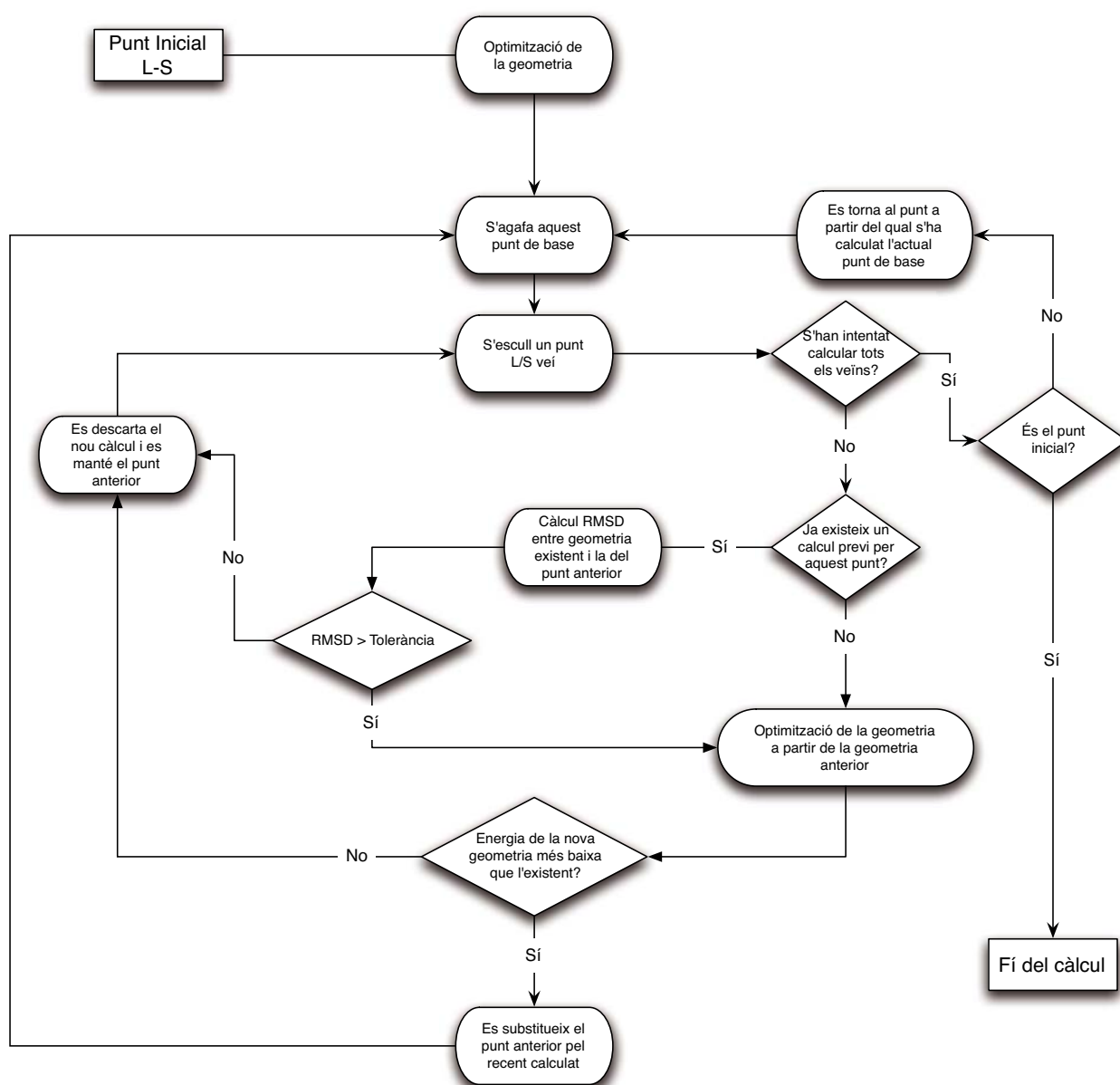


Figura 3.42. Esquema de l'algorisme emprat per realitzar el càlcul de les superfícies d'energia potencial de les molècula de la família dels tripticil[n]helicens.

Utilitzant aquest algorisme, és possible aprofitar la infraestructura de grans centres computacionals, podent enviar una gran quantitat de processos independents amb una càrrega computacional similar i constant cadascun d'ells, reduint-ne el temps de càlcul de

manera considerable. A més, es pot ajustar el nombre de processadors que treballen en cada procés de manera que s'ajusti a la màxima eficiència del programa GAUSSIAN09 a l'hora de realitzar l'optimització de les molècules en funció del maquinari disponible.

4. Els sòlids amfidinàmics

La matèria, tal com la coneixem actualment, està formada per àtoms i molècules que s'agrupen per formar estructures més complexes, les quals doten al conjunt d'unes propietats col·lectives que no tenien per separat. Existeixen estructures formades directament per col·lectius d'àtoms individuals, com és en el cas dels gasos nobles i sòlids metàl·lics, però el més habitual és que formin molècules que a la vegada s'organitzen en estructures supramoleculares. La manera detallada en què un conjunt de molècules s'agrupen per donar lloc a una estructura supramolecular depèn de diversos factors com ara la temperatura i la pressió, propietats macroscòpiques que a nivell microscòpic es tradueixen en l'energia i el volum que ocupa cadascuna de les molècules en l'agregat supramolecular.

En funció d'aquestes condicions i de les interaccions que s'estableixen entre els àtoms i les molècules individuals, un mateix col·lectiu pot adoptar diferents estructures anomenades fases o estats de la matèria⁷². Habitualment, les diverses fases en que es troba la matèria es classifiquen en funció de la seva densitat i la mobilitat de les molècules que les componen, donant lloc al que s'anomenen estats d'agregació de la matèria, que principalment són tres^{*}: sòlid, líquid i gas. En l'estat sòlid es poden tenir, però, diverses fases per a un mateix compost que difereixen entre si només en la manera en que s'empaqueten les molècules per a donar lloc a l'estructura tridimensional.

En la figura 4.1 es mostra un esquema dels diversos estats de la matèria que es coneixen per a compostos moleculars en fase condensada organitzats en funció de l'ordre i la mobilitat de les molècules en cadascun dels diferents estats.

A la part superior esquerra s'observen els sòlids o cristalls moleculars,⁷³ que són estructures tridimensionals formades per l'empaquetament regular d'unitats moleculars en què les molècules estan fortament unides entre si. Aquestes estructures es caracteritzen per tenir una alta densitat, homogeneïtat i periodicitat, estenent-se per tot l'espai on les

^{*}L'estat plasma també és un estat de la matèria però degut a que no està format per molècules individuals no s'esmenta en el transcurs del text.

molècules que les formen queden empaquetades formant el cristall encaixades les unes amb les altres de manera rígida, per la qual cosa queden altament ordenades en unes posicions fixes disposant d'una baixa mobilitat que es limita a una vibració al voltant de la posició d'equilibri. Atès que, en general, una molècula no té una estructura d'alta simetria, això fa que les propietats d'aquestes fases cristal·lines siguin normalment anisòtropses, és a dir, que variïn respecte a la direcció en que es mesuren.

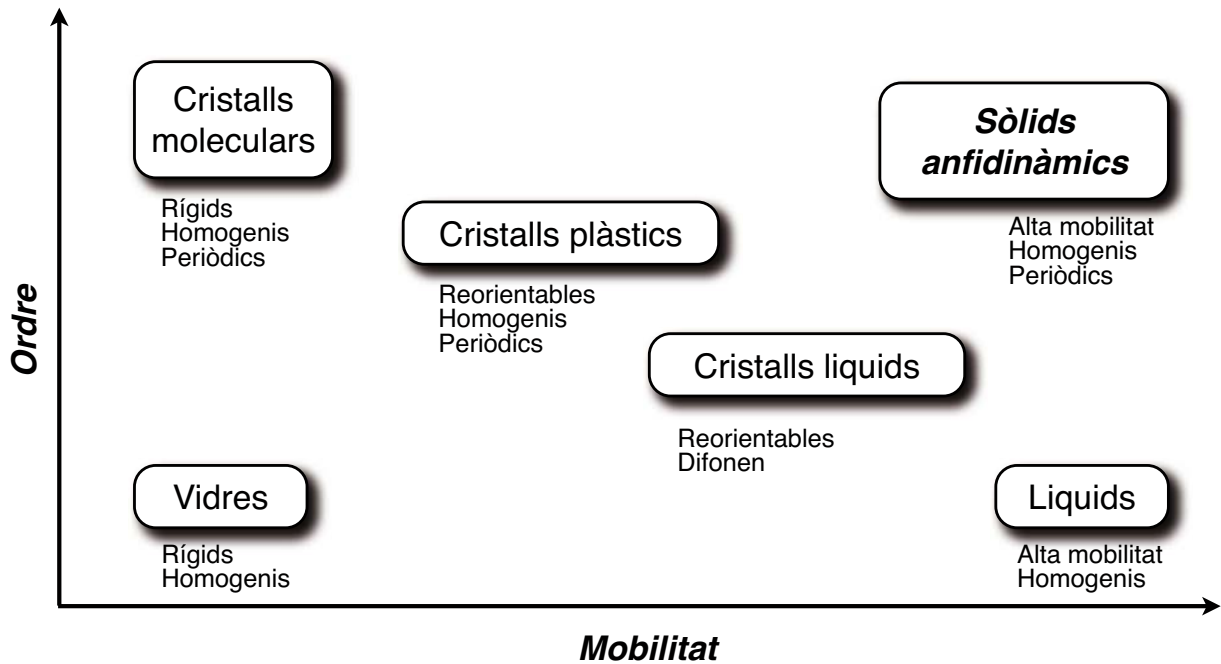


Figura 4.1. Esquema de les diverses fases condensades per a sòlids i líquids moleculars en funció de la mobilitat i l'ordre de les molècules que les componen.

Per altra banda, en la part inferior dreta de la figura es situen els líquids, que són l'estat en què les interaccions intermoleculars són més dèbils, permetent a les molècules individuals rotar i desplaçar-se dins del si de la fase condensada donant lloc a una estructura molt més desordenada i amb una alta mobilitat dels seus components. Les propietats dels líquids són isòtropses, és a dir, que resulten idèntiques en qualsevol direcció, degut al ràpid moviment de les molècules que els componen.

Els vidres o cristalls amorfs (en la part inferior esquerra en l'esquema), són cristalls desordenats que tenen, des del punt de vista estructural, les característiques d'un líquid congelat, és a dir, d'un líquid on la mobilitat de les seves molècules està restringida a petites vibracions al voltant d'una posició fixa i, a l'igual que els líquids, són molt homogenis, mostrant, també, propietats físiques isòtropses.

En la part central de l'esquema observem dues formes intermèdies, amb mobilitat i ordre a mig camí entre els sòlids i els líquids: els cristalls plàstics^{74,75} i els cristalls líquids.⁷⁶ Els cristalls plàstics es caracteritzen per presentar estructures d'alta simetria, generalment de forma cilíndrica, en els quals la posició de les molècules dins del cristall es manté constant, però on les molècules individuals gaudeixen d'una elevada llibertat de rotació sobre si mateixes tal com es mostra en la figura 4.2, ja sigui de forma contínua o saltant aleatòriament entre diferents posicions.

En el cas dels cristalls líquids,^{74,76} l'estructura és molt similar a la dels cristalls plàstics, però la mobilitat de les molècules que el formen és més elevada. N'existeixen diversos tipus però els més habituals són els termotròpics, formats per molècules orgàniques en forma de cilindres o discos que s'orienten en una mateixa direcció. Segons la temperatura en la qual es troben poden presentar una gran varietat de fases (nemàtiques, discòtiques, esmèctiques, colestèriques, entre altres), cadascuna d'elles amb un ordenament i un comportament dinàmic lleugerament diferent. La fase nemàtica és la més habitual, en aquesta les molècules, a diferència dels cristalls plàstics, a part de tenir la capacitat de rotar sobre si mateixes, també tenen una certa capacitat per difondre entre elles, tot mantenint una orientació preferent i un ordre a llarg abast, tal com s'il·lustra en la figura 4.2.

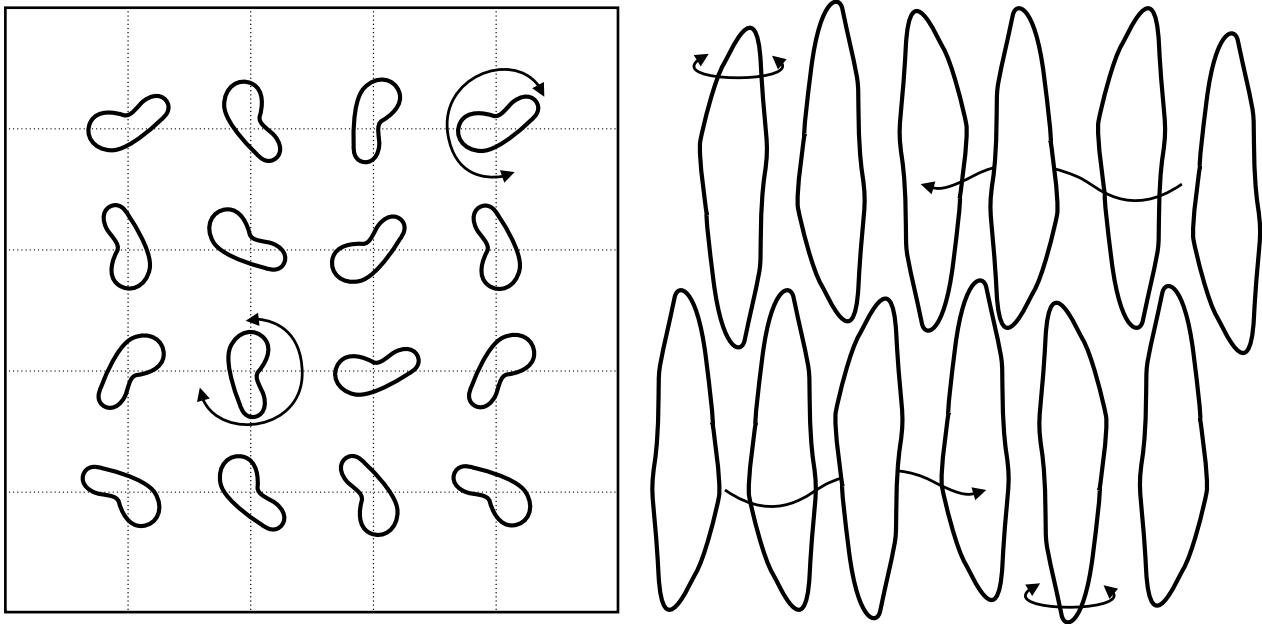


Figura 4.2. A l'esquerra es mostra l'estructura d'un cristall plàstic on les unitats moleculars es mantenen ordenades en la mateixa posició però poden rotar sobre si mateixes. A la dreta, l'estructura d'un cristall líquid on cadascuna de les unitats moleculars té la capacitat de rotar i difondre's mantenint una certa orientació.

Finalment, els sòlids amfidinàmics²⁰, situats a la cantonada de dalt a la dreta en l'esquema de la figura 4.1, tenen una estructura semblant a la dels sòlids moleculars, però amb la diferència de que les molècules que els componen, en comptes de quedar totalment encaixades entre elles formant una estructura rígida, conserven algunes parts mòbils dins de la molècula. Això fa que, malgrat ser sòlids cristal·lins i, per tant, formar una estructura tridimensional ordenada, conservin una alta mobilitat, encara que només per a alguna de les seves parts.

Un bon exemple de cristall amfidinàmic és el 1,4-bis-[2-(9-tripticil)-etnil]benzè⁷⁷, un compost que en estat sòlid s'empaqueta de tal manera que totes les molècules estan alineades en la mateixa direcció (figura 4.3) i, mentre que els grups tripticil de la molècula s'encaixen uns amb els altres formant un marc rígid, els grups fenilè centrals, malgrat que estan obstaculitzats en part pels grups tripticil de molècules veïnes, gaudeixen encara d'una certa llibertat rotacional

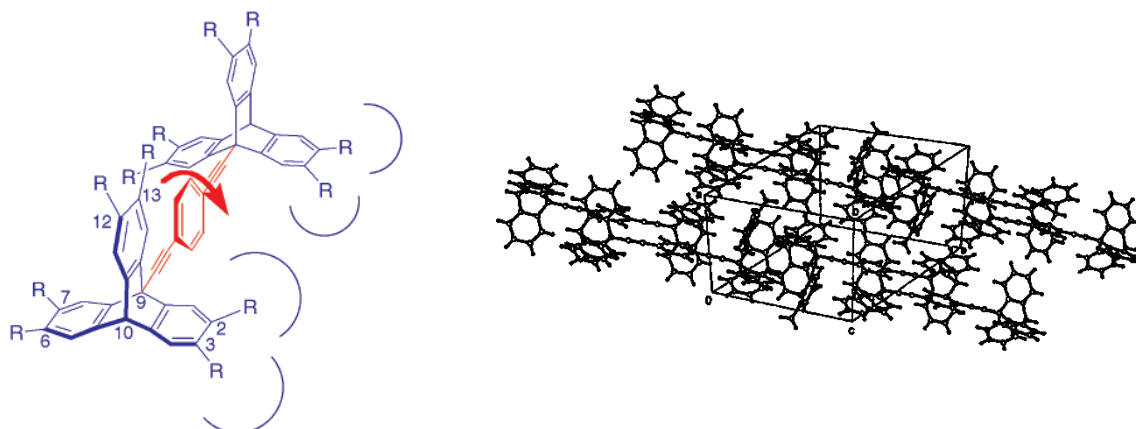


Figura 4.3 Estructura de la molècula de 1,4-bis-[2-(9-tripticil)-etnil]benzè (esquerra) formada per un grup fenilè (en vermell) flanquejat per dues unitats tripticil (en blau). A la dreta s'observa l'empaquetament d'aquest compost on totes les molècules estan alineades en la mateixa direcció.

La majoria de les molècules que formen cristalls amfidinàmics, com el cas del 1,4-bis-[2-(9-tripticil)-etnil]benzè, són rotors moleculars, és a dir, molècules on una part més o menys rígida de la molècula pot girar sense massa impediments al voltant d'un eix. Aquestes molècules, en cristal·litzar, donen lloc a una estructura on la part mòbil de cada molècula (el rotor) queda suficientment aïllada de la resta de l'estructura cristal·lina (estator) per permetre-li el gir en el si del cristall obtenint una estructura com la que es mostra en la figura 4.3.

En el cas més senzill, els rotors es mantenen aïllats, girant sobre si mateixos de manera pràcticament lliure, formant el que s'anomenen giroscòpics moleculars,⁷⁷ però és en el cas en què aquests rotors poden interaccionar entre ells quan presenten el comportament més interessant (figura 4.4). La interacció entre els diferents rotors permet la transmissió del moviment d'un a l'altre, tal com passa en un engranatge, donant lloc a moviments correlacionats que s'estenen al llarg de tot el cristall.

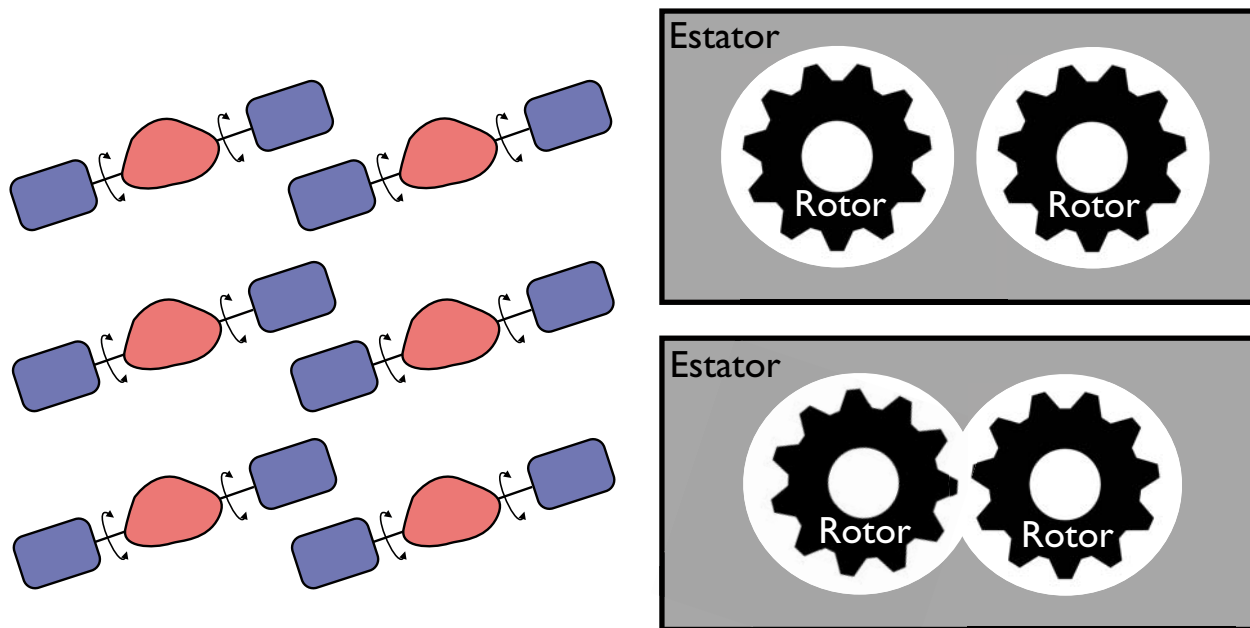


Figura 4.4. A l'esquerra es mostra l'estructura d'un sòlid amfidinàmic. En blau es representen les parts rígides del cristall (estator) i en vermell les parts mòbils (rotor). A la dreta, la situació dels rotors dins d'un sòlid amfidinàmic, en que el rotor cal que tingui espai dins l'estator per poder girar lliurement, però, per tal de tenir a més moviment correlacionat, cal que els dos rotors estiguin prou a prop per interaccionar.

És per això que, en el camp de les màquines i engranatges moleculars, aquests compostos resulten especialment únics,²² ja que, a diferència de la majoria de compostos de tipus rotor molecular que s'han modelat o sintetitzat, formats per molècules que es troben en solució, el fet de formar un sòlid evita que les molècules del dissolvent afectin de manera més o menys aleatòria a la rotació de les parts mòbils. Així doncs, es pot dir que el fet de tenir una fase cristal·lina dota al rotor d'una carcassa (estator) que l'aïlla de l'exterior i el fixa a l'estructura, augmentant de manera significativa la seva integritat i preservant la seva mobilitat d'influències externes.

Degut al seu caràcter dinàmic, l'estudi des del punt de vista experimental de l'estructura d'aquests compostos resulta més complex que els sòlids moleculars habituals. Les tècniques de difracció de raigs X,^{21,78} molt utilitzades en la determinació de l'estructura dels sòlids cristal·lins, ens donen informació detallada de les parts rígides del cristall, però, a l'hora de determinar l'estructura de les parts mòbils, s'obté un desordre entre diverses geometries, corresponents a la mitjana de les diferents orientacions que aquestes poden adoptar dins del cristall. Tot i que la difracció de raigs X a diferents temperatures permet obtenir certa informació sobre aspectes dinàmics dels cristalls, en el

cas dels sòlids amfidinàmics no permet obtenir una informació detallada sobre la dinàmica del rotor, ja que no és senzill diferenciar entre un desordre estàtic, produït per la coexistència al mateix cristall de molècules amb diverses geometries estàtiques molt properes en energia, o un desordre dinàmic, el qual és degut als canvis geomètrics al llarg del temps com a conseqüència del moviment de les molècules.^{5,25} Per aquesta raó, per a l'estudi dels sòlids amfidinàmics s'han desenvolupat diverses tècniques, basades en la ressonància magnètica nuclear, per tal de poder estudiar amb més detall la dinàmica interna en aquests cristalls.

RMN-13C de Polarització creuada amb rotació en l'angle màgic utilitzant desfasament dipolar "Cross Polarization with Magic Angle Spinning 13C NMR and Dipolar Dephasing" (13C CPMAS-DD)

A diferència de l'espectroscòpia de ressonància magnètica nuclear en solució, en estat sòlid, s'obtenen pics molt més amples degut a les interaccions anisòtropses de la molècula amb el seu entorn que es troben en un sòlid. En solució, aquestes interaccions es cancel·len degut al ràpid moviment de les molècules, que, en mitjana, donen lloc a un medi isòtrop obtenint-se unes línies estretes i ben definides tal com es mostra en la part esquerra de figura 4.5, mentre que en estat sòlid l'eixamplament dels pics esmentat anteriorment dóna lloc a un espectre de RMN per al mateix compost notablement més complex.

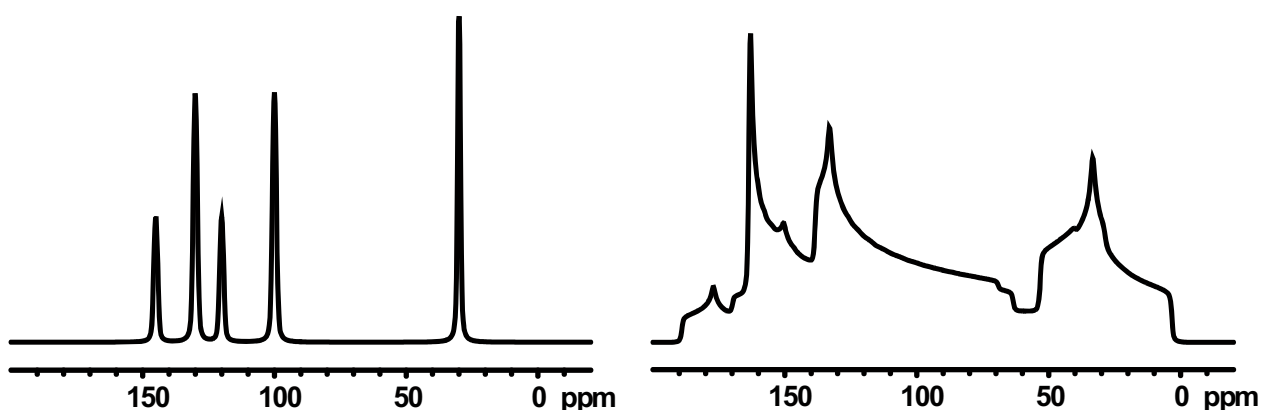


Figura 4.5. Espectre típic de RMN obtingut per a una mostra en solució (a l'esquerra) amb els pics molt més amples que en els espectres obtinguts en fase sòlida (a la dreta).

Des d'un punt de vista pràctic, la principal conseqüència d'aquest fet és que els espectres obtinguts en estat sòlid presentin una menor resolució i, per tant, que aportin menys informació estructural que els obtinguts en solució. Per tal de poder solucionar

aquest inconvenient, s'utilitza la tècnica CPMAS,⁷⁹ que consisteix en fer incidir un feix de radiació d'alta potència sobre la mostra, la qual es fa rotar sobre si mateixa a un angle, conegut com angle màgic (aprox. 54.7°), per tal de desacoblar els hidrògens. Això fa que, igual que en les mostres en solució, les interaccions anisòtropses es cancel·lin eliminant l'eixamplament dels pics i es puguin obtenir uns espectres amb una resolució similar.¹²

Per tal de determinar el moviment intern del sòlid s'utilitza una modificació del mètode CPMAS conegut com a desfasament molecular.⁸⁰ Aquest experiment consisteix en utilitzar polsos de radiació sobre la mostra en comptes d'un feix continu de radiació i adquirir el senyal just després de cada pols. D'aquesta manera, una forta interacció dipol-dipol entre els enllaços C-H dels grups estàtics desfasa la polarització del carboni fent que el senyal desaparegui, mentre que en els grups C-H de les parts mòbils, degut a la seva rotació, es manté. Així doncs, és d'esperar que, en el cas dels sòlids amfidinàmics que tinguin enllaços C-H en les seves parts mòbils, mostrin una senyal que persisteixi després del pols energètic. Un cop un cristall ha estat identificat com a sòlid amfidinàmic, utilitzant aquesta tècnica, és possible determinar la freqüència d'intercanvi entre les diferents posicions dels rotors interns mitjançant l'estudi de coalescència dels pics obtinguts per la tècnica CPMAS.

Estudis de coalescència amb RMN-13C utilitzant CPMAS

Normalment la dinàmica dels rotors que contenen els sòlids amfidinàmics es pot descriure com a l'intercanvi entre dues o més posicions preferents (de baixa energia) que estan separades per unes petites barreres de potencial que en determinen la velocitat de rotació en el que es podria dir un moviment de rotació lleugerament impedit per diferenciar-lo d'un moviment de rotació pròpiament dit, en el qual el rotor gira lliurement (sense cap barrera de potencial) al voltant d'un eix de manera que totes les posicions del rotor son, des del punt de vista de l'energia potencial, equivalents.

Com en qualsevol reacció química, l'energia disponible per dur a terme l'intercanvi varia en funció de la temperatura i, per tant, també la freqüència de rotació.⁸¹ Tenint en compte l'escala de temps a la qual es produeix l'experiment de ressonància magnètica nuclear i la freqüència a la qual té lloc l'intercanvi, podem observar un fenomen de coalescència entre els senyals (figura 4.6). A baixes temperatures, els intercanvis entre les posicions del rotor són molt infreqüents, de manera que en l'espectre de RMN s'observen

els senyals corresponents a l'acoblament C-H per als àtoms de H que formen part del rotor en cadascuna de les posicions preferents.

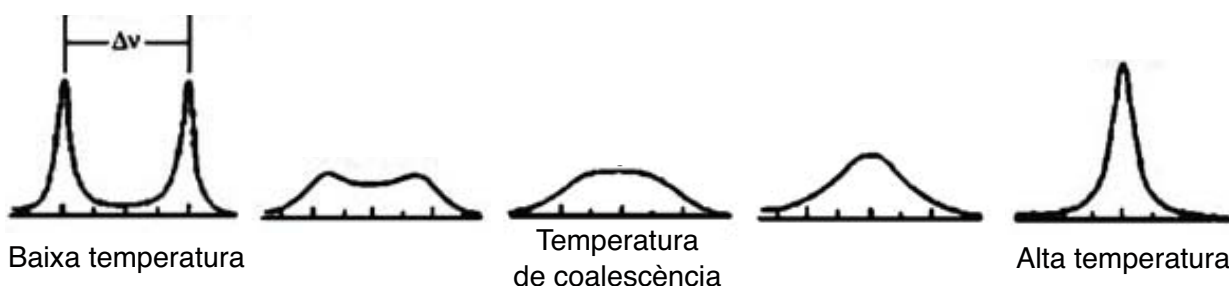


Figura 4.6. Esquema d'un parell de senyals en l'espectre RMN-¹³C utilitzant el mètode CPMAS corresponents a l'acoblament C-H d'àtoms que formen part de la part mòbil en un sòlid amfidinàmic. S'observa l'evolució dels senyals en augmentar la temperatura

En augmentar la temperatura, la velocitat d'intercanvi entre les posicions esdevé més elevada, i fa que els senyals corresponents a un mateix acoblament C-H es vagin ajuntant fins que, a temperatures elevades, la tècnica ja no és capaç de resoldre les diferents conformacions rotacionals i únicament s'observa un pic, més ample que els dos pics originals, per a cada parella C-H corresponent a la mitjana de totes les conformacions. Aquest fenomen és el que es coneix com a coalescència, i la temperatura a la qual té lloc la fusió dels dos senyals s'anomena temperatura de coalescència (T_c).

Idealment, si les diferents posicions preferents del rotor estan situades de manera simètrica al llarg del camí de rotació i les barreres que els separen són totes iguals, es pot determinar la freqüència d'intercanvi a la temperatura de coalescència mitjançant la següent equació:⁸²

$$k_c = \frac{\pi}{\sqrt{2}} \Delta\nu \quad (4.1)$$

on k_c es la freqüència d'intercanvi i $\Delta\nu$ la separació dels dos senyals corresponents a dues posicions d'intercanvi obtingudes en l'espectre a baixes temperatures.

Obtenint les freqüències d'intercanvi a diferents temperatures, es possible deduir l'energia d'activació dels diferents processos que tenen lloc, ajustant les dades a un model senzill utilitzant l'equació d'Arrhenius:

$$k_c(T) = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (4.2)$$

on k_0 es el factor pre-exponencial E_a l'energia d'activació, R la constant dels gasos i T la temperatura.

Anàlisi de la forma de línies en l'espectre de l'eco quadrupolar per RMN de deuteri "Quadrupolar Echo 2H NMR Spectroscopy"

Malgrat que l'abundància relativa a la natura del deuteri (^2H) és de només 0.0156% i la seva sensibilitat és d'un 0.00965% respecte a la del ^1H , fent poc pràctic l'anàlisi directa de l'espectre de ^2H -RMN, el seu ús en l'etiquetatge isotòpic selectiu en posicions determinades té un gran interès per a l'anàlisi de la dinàmica molecular en estat sòlid.^{83,84} Mitjançant síntesi orgànica és possible substituir un dels àtoms d'hidrogen de la part mòbil del sòlid per un de deuteri de manera que es pot fer un seguiment d'aquest fragment mitjançant RMN de deuteri.

El deuteri té un spin nuclear de $I = 1$ i la majoria de les seves propietats d'RMN en estat sòlid estan governades per interaccions quadrupolars amb el camp elèctric. Això fa que el seu espectre es mostri en forma de senyals amples que abarquen un gran rang de freqüències.

A l'obtenir l'espectre de RMN d'una mostra en pols en què un dels àtoms d'hidrogen del rotor ha estat substituït per deuteri de manera selectiva, s'observa una banda ampla i simètrica coneguda com a patró de Pake.⁸⁵ Aquesta banda està caracteritzada per tenir dos màxims i dos colzes, tal com s'observa en la figura 4.7.

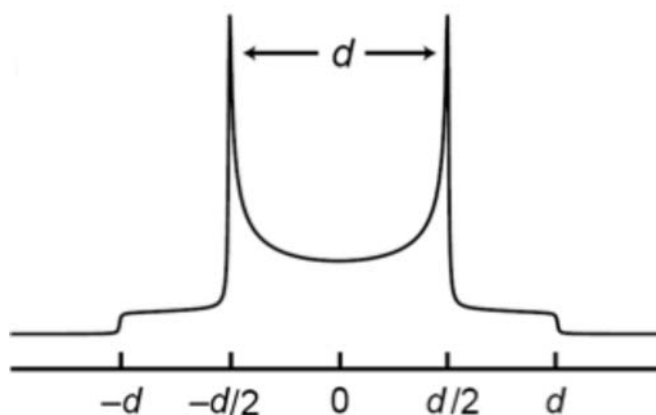


Figura 4.7. Representació esquemàtica del patró de Pake.

La forma d'aquest patró canvia en funció del nombre de conformacions de mínima energia que pot adoptar el rotor i de la freqüència d'intercanvi entre elles, de manera que és possible crear un model dinàmic i simular aquest mateix patró de manera teòrica a partir de dades experimentals.⁸⁶

Per tal de simular la forma de l'espectre es requereixen diversos paràmetres.⁸⁷ A part d'un model dinàmic adequat que tingui en compte les diverses trajectòries que tenen lloc, és necessari incorporar informació sobre la població de les diferents posicions, la simetria del potencial al voltant de l'eix de rotació dels rotors i, sobretot, les freqüències d'intercanvi entre les diferents posicions. El problema, doncs, rau en elaborar aquest model dinàmic, que en el cas de comportaments complexos del rotor pot no ser evident.

4.A. Estudi de la dinàmica de rotació interna del C₆₀ als cristalls d'IDipp-C₆₀

1. INTRODUCCIÓ

Des del descobriment del ful·lerè el 1995, s'han anat sintetitzant i estudiant un gran nombre de derivats seus degut a la peculiaritat de les propietats que presenten. Una de les més interessants és la seva utilitat com a semiconductors orgànics. Gràcies a la seva forma pràcticament esfèrica, en estat sòlid, en els derivats del ful·lerè s'estableixen un conjunt d'interaccions intermoleculares entre fragments que permeten, en molts casos, el transport de càrrega en les tres direccions del cristall. Mitjançant el dopatge d'aquesta família de compostos amb ions metàl·lics és possible regular la seva conductivitat donant lloc a cristalls orgànics semiconductors amb una conductivitat altament isòtropa.

Tot i així, les propietats elèctriques d'aquests compostos no són les úniques propietats físiques interessants de les que gaudeixen els derivats del ful·lerè. Recentment s'ha sintetitzat l'aducte anomenat IDipp-C₆₀²⁶ a partir de la reacció entre un àcid de Lewis, el 1,3-bis(diisopropilfenil)imidazol-2-ilè (IDipp) i una base de Lewis, el C₆₀ (figura 4.8). Una de les característiques més sorprenents d'aquest compost és que, gràcies a l'elevada simetria del fragment C₆₀, en estat sòlid és possible la rotació d'aquest fragment respecte a la resta del cristall, donant lloc a un exemple típic de cristall amfidinàmic.

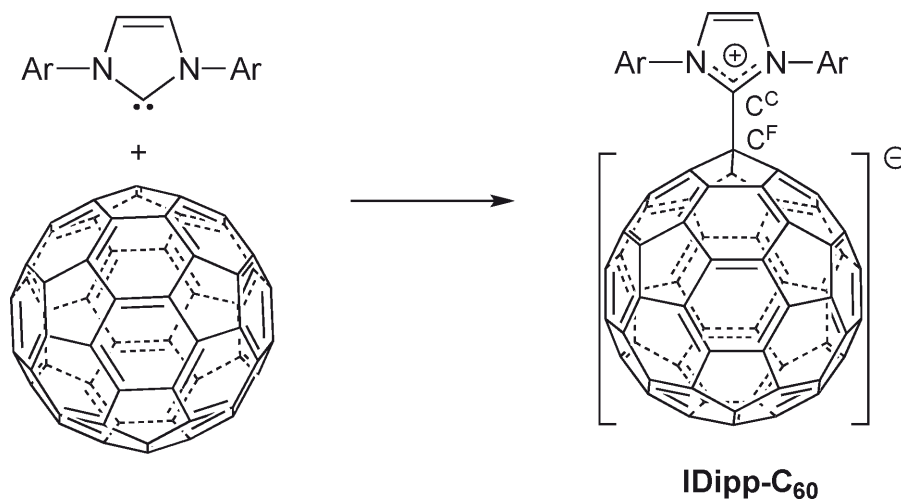


Figura 4.8. Reacció entre l'IDipp i el C_{60} per donar l'aducte IDipp- C_{60} que uneix els dos fragments mitjançant un enllaç senzill C^C-C^F .

Un punt clau en l'estudi dels sòlids anfidinàmics és la capacitat d'obtenir estructures lliures de dissolvent, les molècules del qual entorpeixen la rotació i disminueixen la conductivitat elèctrica. L'estructura lliure de dissolvent del IDipp- C_{60} , obtinguda pel grup experimental del Dr. Bazan,²⁶ ha proporcionat un marc experimental per tal de determinar la dinàmica rotacional d'aquest compost en estat sòlid.

L'estructura cristal·lina de l'IDipp- C_{60} ha estat determinada i refinada en el grup espacial $Pnma$ del sistema ortoròmbic, tal com es mostra en la figura 4.9, en què es veu que les molècules estan ordenades en capes donant una estructura cúbica centrada al cos (tipus BCC) distorsionada. L'aducte IDipp- C_{60} té un fort caràcter zwitteriònic i mostra un perfil d'absorció en l'espectre infraroig similar al dels ful·lerens n -dopats.²⁶ La longitud de l'enllaç C^F-C^C entre els dos fragments (on C^F és el carboni unit al ful·lerè i C^C el carboni unit al carbè) és de 1.502 Å i es troba en el rang de les distàncies típiques per als enllaços C-C senzills.

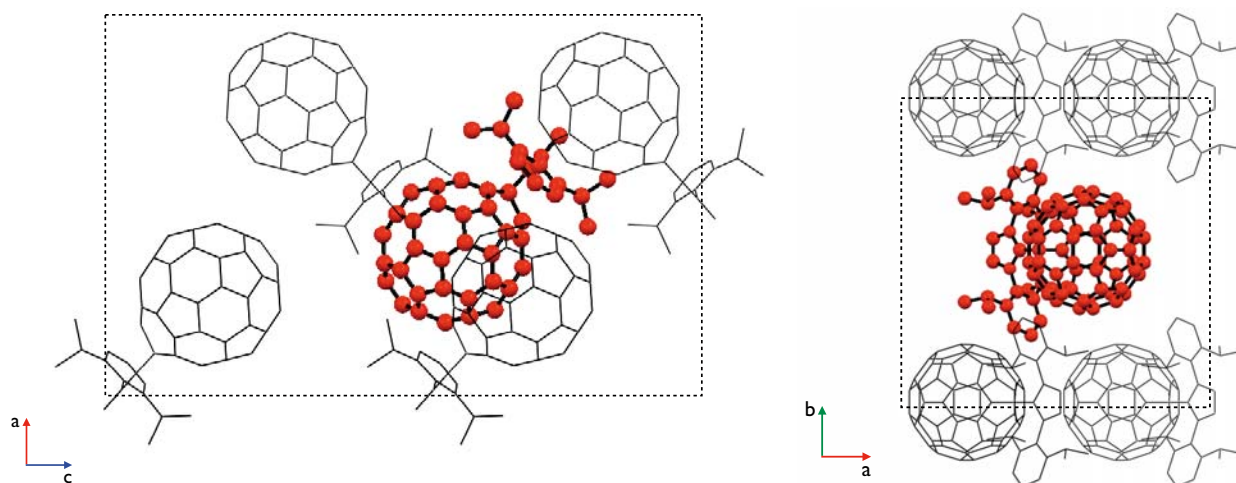


Figura 4.9. Vista en la direcció l'eix *b* (esquerra) i de l'eix *c* (dreta) de l'empaquetament molecular en els cristalls d'IDipp-C₆₀. En línia de punts es mostra la cel·la aproximada de tipus BCC que presenta aquest empaquetament.

Per tal de confirmar el comportament amfidinàmic d'aquest compost, s'han efectuat diverses anàlisis experimentals mitjançant espectroscòpia de difracció de raigs X en què s'ha observat que el fragment C₆₀ presenta una estructura més desordenada que el fragment IDipp. Tot i així, analitzant els espectres de raigs X del compost a baixes temperatures s'observa com aquest desordre va desapareixent, conduint a una estructura altament ordenada, fet que indica que l'estructura s'acaba acomodant en un mínim d'energia potencial molt ben definit. D'aquests resultats se'n pot deduir que la rotació interna d'aquesta molècula ha de succeir a través d'un conjunt de barreres de baixa energia, i no pas seguint un mecanisme de difusió simple (rotació lliure del ful·lerè).

Per tal d'estudiar la dinàmica de rotació del ful·lerè en aquest compost en estat sòlid, s'ha analitzat com canvien a diferents temperatures els paràmetres de desplaçament anisòtrop⁸⁸ (ADP), també coneguts com a el·lipsoides tèrmics, obtinguts a partir dels resultats d'espectroscòpia de raigs X d'un monocristall del compost. Efectuant una primera anàlisi visual dels el·lipsoides tèrmics del compost (figura 4.10), es pot observar una gran deslocalització més o menys uniforme de la densitat electrònica per a tots els àtoms degut a la temperatura. Per als àtoms de carboni del fragment C₆₀ els el·lipsoides presenten una elongació preferent en la direcció tangencial a l'esfera del ful·lerè perpendicular a l'eix C^C-C^F. En la figura es pot observar, també, com l'amplitud dels el·lipsoides augmenta a mesura que els àtoms es troben més a prop de l'equador del fragment C₆₀, fet que suggereix que aquests àtoms experimenten un desplaçament lineal mitjà més gran que els àtoms que estan més a prop de l'eix que travessa la molècula

format per l'enllaç C^C-C^F, indicant l'existència d'un moviment de rotació important al voltant d'aquest eix en el cristall.

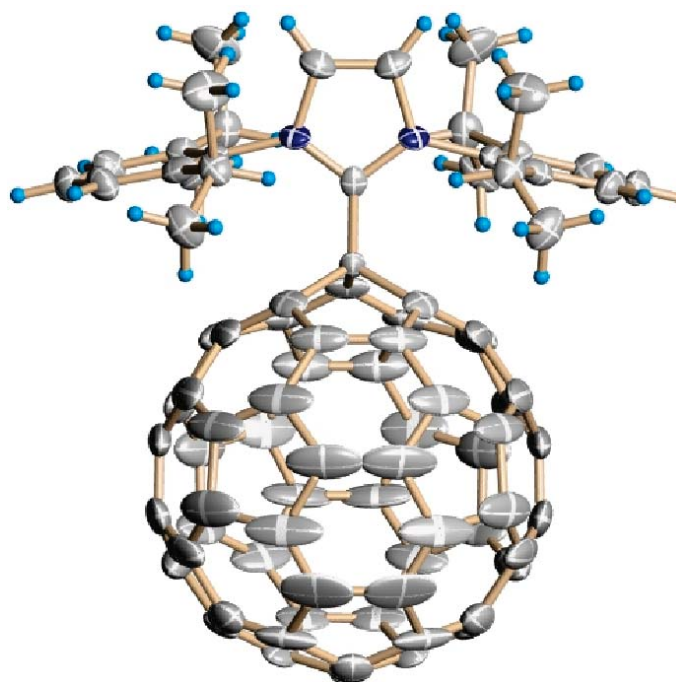


Figura 4.10. Estructura de la molècula d'IDipp-C₆₀ en el cristall mostrant els el·lipsoides tèrmics determinats mitjançant anàlisi de difracció de raigs X a la temperatura de 160 K.

Per tal de veure això més clarament, es pot representar el valor dels paràmetres de desplaçament equivalent⁸⁸ (U_{eq}) dels àtoms del fragment C₆₀ en funció de la seva distància a l'eix que conté l'enllaç C^C-C^F tal com es mostra en la figura 4.11. Els U_{eq} es defineixen com la mitjana dels elements diagonals del tensor de desplaçament anisòtrop U :

$$U_{eq} = \frac{1}{3}(U_{11} + U_{22} + U_{33}) \quad (4.3)$$

En la figura es pot observar una tendència lineal, indicant que, tal com s'esperaria en el cas d'una rotació d'una esfera al voltant de l'eix esmentat, el desplaçament d'un punt qualsevol sobre ella és proporcional a la distància a la que aquest es troba de l'eix de rotació.

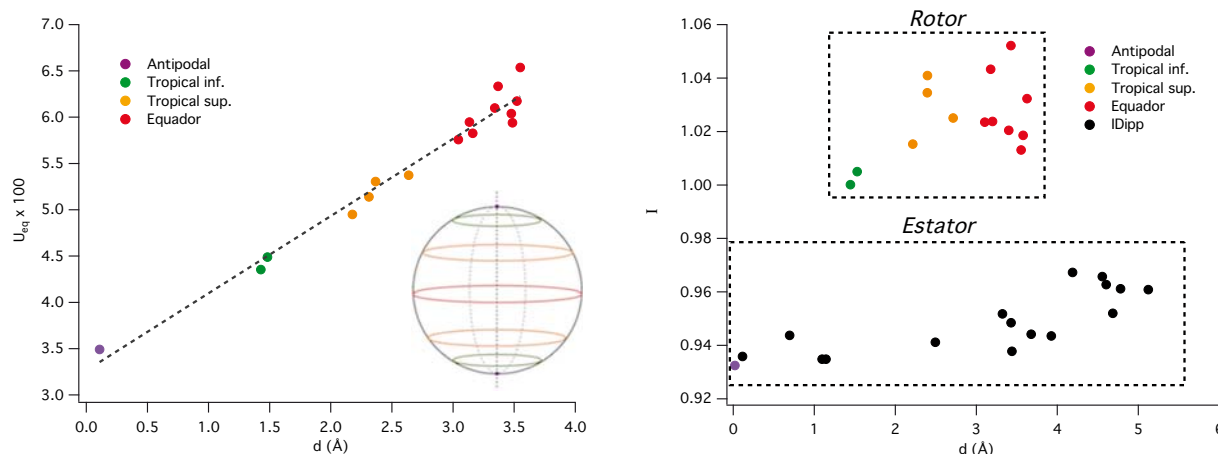


Figura 4.11. A la dreta es representen els paràmetres de desplaçament equivalent (U_{eq}) dels àtoms del fragment C₆₀ en funció de la distància a l'eix de rotació per a la molècula d'IDipp-C₆₀ a 280K. A l'esquerra, els paràmetres d'increment relatiu normalitzat (I) dels àtoms de tota la molècula en funció de la temperatura. (Els colors indiquen els àtoms de les diferents regions de la molècula)

Utilitzant aquests mateixos paràmetres és possible també determinar el tipus de desordre predominant del fragment en el cristall (estàtic o dinàmic) analitzant el canvi relatiu en els paràmetres U_{eq} respecte la temperatura mitjançant els paràmetres d'increment relatiu normalitzat I , definits com la derivada del paràmetre U_{eq} respecte de la temperatura.

Representant l'increment relatiu normalitzat I en front de la distància a l'eix C^C-C^F (figura 4.11) s'observa com apareixen dues regions clarament diferenciades. Per una banda, els àtoms pertanyents al fragment C₆₀ apareixen a valors alts de I ,⁸⁸ és a dir, la seva mobilitat augmenta ràpidament amb la temperatura, mentre que, per l'altra banda, per als fragments que formen part de la resta de la molècula es troben valors de I més baixos. Aquestes dues regions permeten diferenciar clarament dos règims de moviment dins del cristall per a tots dos fragments: rotor per a valors elevats de I i estator per a valors més baixos.

Aquest fet es pot observar també analitzant la mitjana del quadrat de l'amplitud de libració (Φ^2), que és una mesura del desplaçament angular mitjà dels àtoms respecte un eix de rotació, en aquest cas el que conté l'enllaç C^C-C^F obtinguda amb el programa THMA14C^{89,90}. En la figura 5 es pot observar la representació d'aquest valor en funció de la temperatura per als àtoms que formen part del fragment C₆₀ (en vermell) i per a tots els àtoms de la molècula (en blau). A baixes temperatures, com és d'esperar, aquest angle és

petit, aproximadament 1.9° , donant valors de $\Phi^2 = 3.8$. Però a mesura que augmenta la temperatura aquest angle és cada cop més elevat (aprox 4° - 5° a 300K) i, com ja s'havia vist en l'anàlisi dels paràmetres d'increment relatiu normalitzat, apareix una diferència significativa en el comportament dels àtoms que formen part del fragment C_{60} i el conjunt de la molècula.

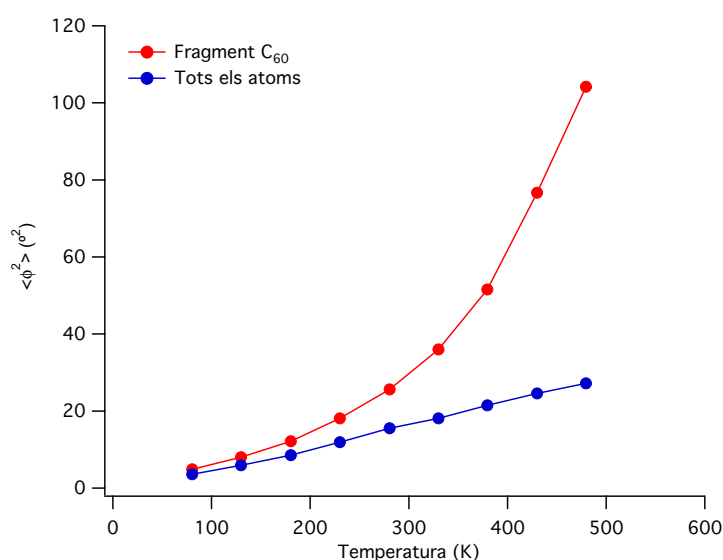


Figura 4.12 Evolució de la mitjana del quadrat de l'amplitud de llibració amb la temperatura, calculada per als àtoms del fragment C_{60} (en vermell), i per a tots els àtoms la molècula d'IDipp- C_{60} (en blau).

En la figura 4.12, s'observa com el valor de Φ^2 dels àtoms de la molècula presenta una dependència quasi lineal amb la temperatura (la qual s'ajusta al comportament per a àtoms oscil·lant en un potencial harmònic segons la teoria de Debye⁹¹). En canvi, analitzant només els àtoms que formen part del fragment C_{60} , Φ^2 augmenta aproximadament amb el cub de la temperatura. Aquest fet indica que malgrat tots els àtoms estan subjectes a la vibració de la molècula degut a la temperatura, en el cas dels àtoms que formen part del C_{60} tenen un desplaçament addicional que augmenta aproximadament amb el quadrat de la temperatura, indicant un moviment rotacional del fragment respecte la resta del cristall.

Aquest resultat, doncs, demostren el comportament amfidinàmic dels cristalls d'IDipp- C_{60} , indicant l'existència d'una rotació important del fragment C_{60} al voltant de l'eix que conté l'enllaç C^C - C^F que uneix els dos fragments. L'anàlisi de les dades de difracció de raigs X a diferents temperatures és compatible amb un moviment llibracional,

confirmant que el desordre observat per a aquest compost té una naturalesa de tipus dinàmic. Aquests estudis demostren, també, l'existència de geometries preferents a baixes energies, que duen a pensar en un perfil d'energia potencial irregular per al moviment de rotació del fragment C₆₀ degut a interaccions anisòtropes amb el seu entorn cristal·lí. Per tal de confirmar-ho i poder analitzar en detall les característiques de la dinàmica de rotació, s'ha dut a terme l'estudi teòric del perfil de rotació interna del C₆₀ en aquest compost, tant per a la molècula en fase gas, com encabida dins de seu entorn més proper al si del cristall.

2. ESTUDI COMPUTACIONAL

El present estudi es centra en l'anàlisi del perfil d'energia potencial per a la rotació interna del fragment C₆₀ respecte del fragment IDipp al voltant de l'enllaç C^C-C^F que els uneix, amb l'objectiu d'aportar una interpretació de les dades experimentals per a la descripció d'aquest sistema. Per tal de poder obtenir informació sobre aquest perfil d'energia potencial i la possible influència en la rotació de l'entorn més proper de la molècula dins del cristall s'han utilitzat diversos mètodes computacionals, optimitzant l'estructura de la molècula amb diferents geometries rotacionals al voltant de l'eix C^C-C^F.

Per començar, s'ha realitzat una optimització de la geometria molecular en fase gas per a una sola molècula aïllada, utilitzant diferents mètodes computacionals per tal de determinar la geometria molecular per al mínim d'energia i així poder comparar-la amb els resultats experimentals i els càlculs teòrics ja existents sobre aquest sistema.²⁶ Seguidament, s'ha obtingut la corba de potencial per a la rotació interna al voltant de l'enllaç C^C-C^F per a la molècula aïllada en fase gas i, finalment, s'ha utilitzat un clúster format per una molècula d'IDipp-C₆₀ i part del seu entorn pròxim en l'estructura cristal·lina, a fi de simular el comportament de la molècula dins del cristall.

Metodologia

Degut a la mida del sistema, especialment en els càlculs amb un clúster per a simular l'entorn cristal·lí, ha estat necessari utilitzar mètodes semiempírics (AM1, PM3 i PM6) per a realitzar aquest estudi. No obstant això, s'ha verificat la seva validesa mitjançant l'obtenció de la corba d'energia potencial de rotació d'una molècula d'IDipp-C₆₀

aïllada utilitzant diversos mètodes basats en la teoria del funcional de la densitat (DFT) especialment dissenyats per a tractar interaccions no covalents en molècules orgàniques.

Els mètodes semiempírics són computacionalment poc costosos i, a part de ser l'única manera d'estudiar sistemes amb un elevat nombre d'àtoms, resulten molt adequats per a una primera optimització estructural del sistema per poder disposar d'una geometria de partida raonable en càlculs realitzats amb mètodes més precisos. Els mètodes semiempírics estan basats en el formalisme Hartree Fock incorporant un conjunt de paràmetres empírics utilitzats per evitar el càlcul d'algunes de les integrals més costoses, incrementant així la velocitat del càlcul en diversos ordres de magnitud respecte el mètode Hartree-Fock convencional.

El mètode AM1⁹² està basat en l'aproximació *Neglect of Diatomic Differential Overlap* (NDDO)⁵³ per a simplificar els càlculs i ha demostrat una bona fiabilitat per a molècules orgàniques petites que no contenen àtoms pesants.^{70,71} El mètode PM3⁹³ és una evolució del mètode AM1 que incorpora paràmetres per a elements més pesants i utilitza més funcions per a definir els electrons de *core*. A diferència del mètode AM1, on la major part dels paràmetres provenen de mesures espectroscòpiques, en el mètode PM3 aquests paràmetres han estat optimitzats comparant les dades amb les obtingudes mitjançant mètodes *ab initio* i, a més, molts d'ells es tracten com a variables optimitzables. Aquest procediment proporciona al mètode PM3 una major fiabilitat en les optimitzacions de geometria, però, per contra, dóna pitjors resultats en sistemes on els tipus d'enllaç no han estat degudament parametritzats. El mètode PM6⁹⁴ és el més nou dels tres mètodes semiempírics utilitzats en aquest estudi. Incorpora paràmetres per a més elements que els anteriors i, a diferència d'ells, considera no només paràmetres monoatòmics sinó també diatòmics, donant millors resultats en el càlcul d'entalpies de formació i en el tractament d'enllaços d'hidrogen i de les interaccions de van der Waals (VDW), una qüestió aquesta darrera especialment important per al present treball.^{95,96}

Per a validar els resultats obtinguts en el càlcul de la molècula aïllada d'IDipp-C₆₀, també s'ha calculat la corba d'energia potencial mitjançant càlculs basats en la DFT utilitzant diversos funcionals (B3LYP, B97D i M062X).

El funcional híbrid B3LYP és un dels funcionals més populars, utilitzat àmpliament en tot tipus de càlculs, principalment en sistemes que contenen molècules orgàniques o

biomolècules.⁹⁷⁻⁹⁹ Aquest funcional ha demostrat ser molt precís en la descripció de la geometria de mínima d'energia i del perfil energètic de petites barreres conformacionals. No obstant això, resulta bastant imprecís en la descripció d'interaccions de llarg abast tipus VDW, així com altres interaccions dèbils que poden ser molt importants en alguns casos.¹⁰⁰⁻¹⁰² Per aquesta raó, s'han utilitzat també altres funcionals com el B97D, de tipus GGA, que incorpora correccions empíriques de Grimme per a l'energia de dispersió^{98,99,103,104} i dóna una bona descripció de les interaccions dèbils, i també el funcional híbrid M062X,¹⁰⁵ amb el qual s'obtenen bons resultats en sistemes amb interaccions de tipus π -stacking^{104,106,107} que també són importants en el cas estudiat.

Encara que aquests nous funcionals semblen donar millors resultats que el B3LYP en multitud de casos en què les interaccions dèbils juguen un paper important,¹⁰⁸ el funcional B3LYP ha demostrat, al llarg dels anys, ser molt robust en la majoria dels sistemes i és encara un dels més utilitzats, així que s'utilitzarà com a mètode de referència en aquest estudi.

Optimització de la geometria per a la molècula d'IDipp-C₆₀ en fase gas

L'optimització de l'estructura de la molècula d'IDipp-C₆₀ s'ha dut a terme utilitzant els sis mètodes descrits en l'apartat anterior, utilitzant per als càlculs realitzats amb els mètodes DFT la base 6-31G(d,p). En la taula 4.1 es mostren els valors obtinguts per als paràmetres estructurals més rellevants optimitzant la geometria per a la molècula lliure, junt amb les dades experimentals obtingudes a partir de la difracció de raigs X publicades en l'article original.²⁶ En aquest mateix article, també es mostren els resultats d'un càlcul teòric d'aquesta molècula efectuat a nivell DFT amb el funcional B3LYP i la base 6-31G**, en que es descriu una distància C^F-C^C de 1.54 Å. Aquest valor coincideix, com és d'esperar, amb el calculat en aquest treball per aquest mateix mètode. A la figura 4.13, es mostra una representació esquemàtica de cadascun dels paràmetres inclosos a la taula 4.1.

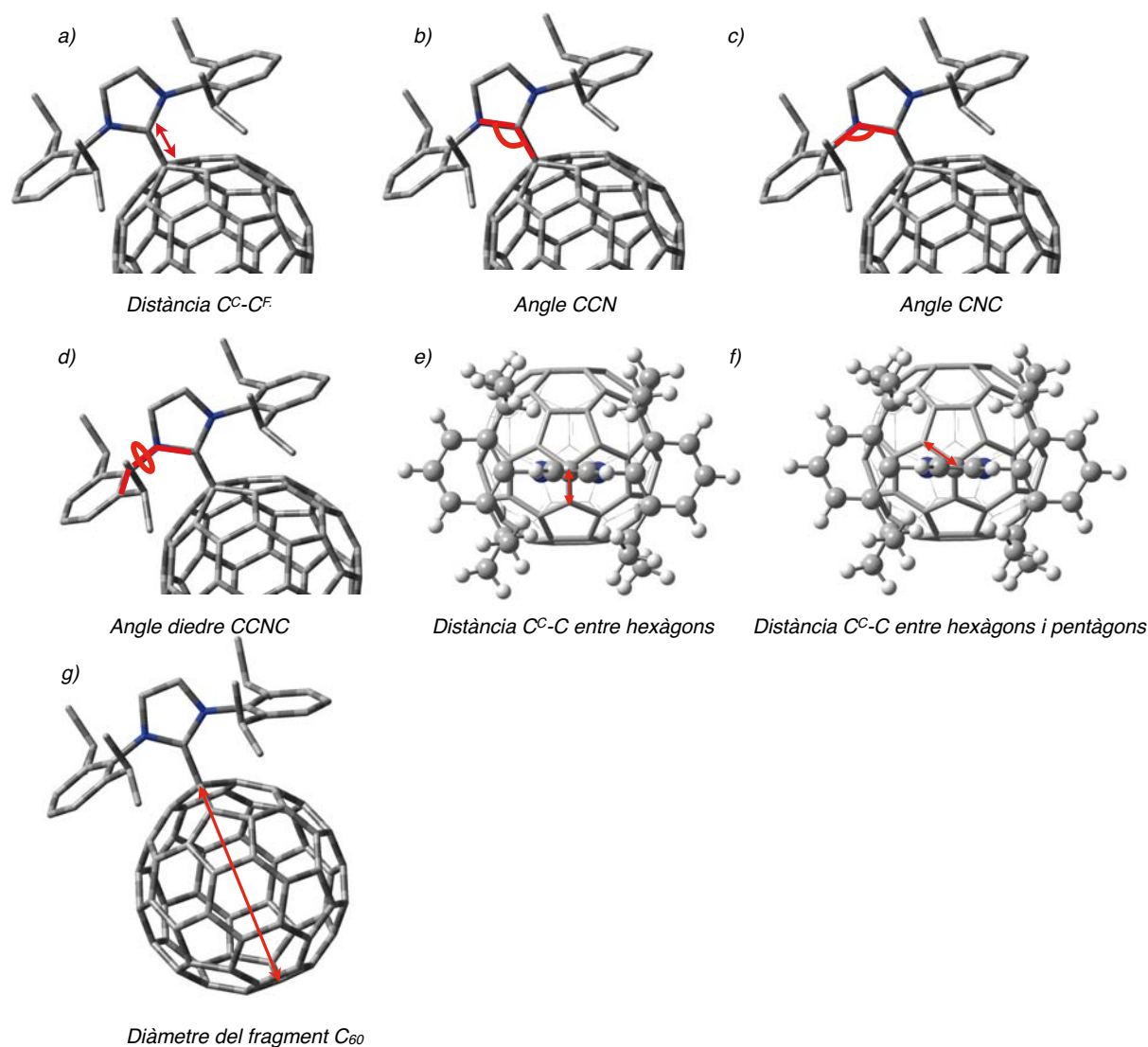


Figura 4.13. Representació esquemàtica dels paràmetres geomètrics analitzats

Comparant els valors obtinguts computacionalment amb els de l'estructura obtinguda per difracció de raigs X, resulta evident que hi ha un increment significatiu en la distància de l'enllaç C^F-C^C de l'estructura optimitzada usant qualsevol dels sis mètodes. Aquest increment és d'aproximadament 0.02 \AA per a tots els mètodes, excepte en el cas dels càlculs DFT amb el funcional B3LYP, per al qual hi ha un increment més pronunciat, de 0.04 \AA .

	Dades exp. ²⁶	B3LYP	B97D	M062X	AM1	PM3	PM6
Distància C^F-C^C (\AA)	1.502(16)	1.541	1.521	1.526	1.53	1.526	1.524
Angle CCN ($^\circ$)	126.9 ± 0.1	131.5 ± 0.1	126.7 ± 0.4	126.7 ± 0.1	126.6 ± 0.1	127.4 ± 0.5	126.7 ± 0.0
Angle CNC ($^\circ$)	127.3 ± 0.1	127.4 ± 0.0	127.9 ± 0.8	128.9 ± 0.1	131.0 ± 0.2	131.0 ± 0.3	129.4 ± 0.0

	Dades exp. ²⁶	B3LYP	B97D	M062X	AM1	PM3	PM6
Angle diedre CCNC (°)	97.8±1.2	93.6±2.2	90.6±8.5	91.4±5.9	92.37±1.1	92.2±3.0	91.5±1.1
Distància C ^C -C entre hexàgons (Å)	1.532(3)	1.539	1.534	1.526	1.486	1.495	1.501
Distància C ^C -C pentàgons i hexàgons (Å)	1.557(2)	1.561	1.560	1.554	1.539	1.538	1.551
Diàmetre C ₆₀ (Å)	7.438	7.438	7.426	7.402	7.413	7.400	7.450
Distància mitjana C-C* del C ₆₀ (Å)	1.43(3)	1.433	1.438	1.429	1.436	1.432	1.440

Taula 4.1. Comparativa de les propietats estructurals per a la molècula d'IDipp-C₆₀ aïllada en la geometria optimitzada de mínima energia. Les dades experimentals corresponen a la geometria del cristall. En els valors dels angles s'indica la desviació respecte els diferents angle equivalents de la molècula.

Pel que fa a l'angle CNC, els mètodes DFT semblen descriure'l correctament donant valors molt propers mentre que els mètodes semiempírics donen valors significativament més elevats. Cal notar que el mètode PM6 es desmarca una mica dels dos altres mètodes semiempírics donant un valor inferior amb una desviació menor.

L'angle CCN sembla estar ben descrit tant pels mètodes semiempírics com pels DFT. Només el funcional B3LYP dóna un valor lleugerament superior per aquest angle (131.5°).

Val a dir que el cas del funcional D97D sistemàticament presenta una desviació dels angles CNC i CCN més elevada que els altres funcionals DFT (B3LYP i M062X). Això mateix succeïx amb PM3 i els altres mètodes semiempírics.

Finalment, la descripció de l'angle diedre CCNC és la més dolenta de tots el paràmetres analitzats. Tant els mètodes DFT com els semiempírics donen valors inferiors, amb una diferència del mateix ordre de magnitud aproximadament.

Atès que, en general, aquests mètodes donen resultats correctes per a les geometries de molècules orgàniques, la diferència entre les mesures experimentals i els valors optimitzats són degudes probablement a la consideració de la molècula lliure en

* Les distàncies C-C^F del C₆₀ no han estat comptabilitzades en la mitjana.

fase gas en el càlcul, sense tenir en compte les restriccions estèriques que ocasiona el fet d'estar dins del cristall.

Per tal d'analitzar la natura de l'enllaç C^C-C^F també s'han analitzat els paràmetres estructurals del fragment C₆₀ comparant les distorsions d'aquest fragment en la molècula d'IDipp-C₆₀ amb la del ful·lerè (C₆₀) aïllat. Per aquest motiu s'ha realitzat el càlcul d'optimització de la molècula de C₆₀ mitjançant els mateixos mètodes, per tal de comparar aquest paràmetres, els quals es mostren en la taula 4.2 junt amb els paràmetres experimentals¹⁰⁹ existents d'aquest compost en fase cristal·lina.

	Dades exp. ¹⁰⁹	B3LYP	B97D	M062X	AM1	PM3	PM6
Distància C ^C -C entre hexàgons (Å)	1.391(18)	1.395	1.405	1.387	1.384	1.384	1.386
Distància C ^C -C entre pentàgons i hexàgons (Å)	1.455(12)	1.453	1.456	1.451	1.464	1.457	1.469
Diàmetre C ₆₀ (Å)	7.088	7.100	7.123	7.078	7.113	7.093	7.134
Distància mitjana C-C [*] del C ₆₀ (Å)	1.43(4)	1.434	1.439	1.430	1.437	1.433	1.441

Taula 4.2. Comparativa de las propietats estructurals per a la molècula de C₆₀ aïllada en la geometria optimitzada de mínima energia. Les dades experimentals corresponen a la geometria en el cristall.

Comparant els resultats experimentals, podem veure com l'enllaç carboni C^C-C que es troba entre hexàgons augmenta en 0.414 Å (1.532 Å en l'IDipp-C₆₀ respecte 1.391 Å en el C₆₀) i que l'enllaç C^C-C situat entre pentàgons i hexàgons s'allarga 0.102 Å (1.557 Å en l'IDipp-C₆₀ respecte 1.350 Å en el C₆₀). Aquest allargament d'enllaços, junt amb el fet que l'enllaç C^C-C^F és de 1.502 Å, indica un caràcter sp³ pel carboni C^C, en què tots quatre enllaços són aproximadament de la mateixa longitud típica dels enllaços senzills C-C, confirmant el caràcter d'enllaç senzill de l'enllaç C^C-C^F.

Per tal de comprovar la representativitat dels canvis en aquest enllaços, també s'ha calculat la longitud mitjana dels enllaços C-C que formen part del fragment C₆₀ (excepte els connectats al carboni C^C). Com es pot veure en les taules 4.1 i 4.2, el seu valor no

canvia significativament, indicant que la resta de l'estructura del fragment C₆₀ no es veu afectada pel fet de formar part de la molècula IDipp-C₆₀.

En els valors calculats per a aquests paràmetres mitjançant els diferents mètodes computacionals observem el mateix comportament qualitatiu. És veritat, però, que els mètodes DFT donen uns valors més propers als observats experimentalment, especialment per a l'enllaç C^C-C entre hexàgons, i que els mètodes semiempírics donen valors lleugerament més petits, tant en el C₆₀ com en l'IDipp-C₆₀, però en general en tots els mètodes s'obté una bona descripció de la geometria i s'observen les mateixes variacions en els paràmetres.

	Càlculs previs ²⁶	B3LYP	B97D	M062X	AM1	PM3	PM6
Dipol (Debye)	15.2	15.26	15.52	14.76	16.42	16.00	16.23
Separació de càrrega (C ^C /C ^F)	-0.13	-0.17	-0.17	-0.16	+0.27	+0.29	-0.27
	+0.55	+0.61	+0.60	+0.62	+0.17	-0.22	+0.15
Separació de càrrega (Total)	0.84	0.69	0.69	0.69	0.74	0.72	0.73

Taula 4.3. Comparativa de las propietats electròniques per a la molècula d'IDipp-C₆₀ aïllada en la geometria optimitzada de mínima energia. Les dades experimentals corresponen a la geometria del cristall.

Degut a la naturalesa C^C-C^F en la molècula d'IDipp-C₆₀, format per la unió d'un àcid de Lewis amb una base de Lewis, apareix una important separació de càrrega entre els dos fragments de la molècula, donant un cert caràcter iònic a l'enllaç. Aquest fet dota la molècula d'IDipp-C₆₀, d'un fort moment dipolar tal com es veu a la taula 4.3.

Les mesures de separació de càrrega total mostren una bona correspondència entre tots els càlculs DFT (al voltant de 0.69e⁻), mentre que els mètodes semiempírics mostren uns valors més dispars, tots ells sistemàticament més elevats que en els mètodes DFT.

En la taula 4.3 es presenta la separació de càrrega calculada de dues maneres diferents. Per una banda, la separació de càrrega de l'enllaç C^C-C^F donada simplement per la càrrega parcial sobre cada un dels dos àtoms estimada a partir de l'anàlisi de població de Mulliken. I per l'altra, la separació de càrrega total expressada com la suma (en valor absolut) de les càrregues parcials de tots els àtoms que formen part de cadascun dels fragments C₆₀ i IDipp, respectivament. En aquest últim cas, aquestes

càrregues parcials tenen el mateix valor però de signe oposat ja que la molècula és neutra i, per tant, només es mostra el seu valor absolut.

Aquest fet és veu reflectit en la mesura del moment dipolar en què, mentre els resultats obtinguts amb la metodologia DFT pels funcionals B3LYP i B97D dona valors similars a l'observat experimentalment (15.5 Debye), els mètodes semiempírics els sobreestimen donant valors per sobre de 16 Debye. Cal notar, que en el cas del funcional M062X, malgrat que presenta uns valors de separació de càrrega similars als dels altres mètodes DFT, té un moment dipolar significativament inferior (14.76 Debye).

A l'analitzar la separació de càrrega de l'enllaç C^F-C^C amb els mètodes DFT, s'obté que la polarització d'aquest enllaç (-0.17/+0.60) dona la contribució més important de la separació de càrrega de la molècula. Això, però, no passa en els mètodes semiempírics, on per la separació de càrrega d'aquest enllaç s'obtenen valors molt diferents, especialment en AM1 i PM3, on s'obté una càrrega positiva per ambdós àtoms (AM1) o una inversió en la polarització respecte els càlculs DFT (PM3). El mètode PM6 descriu millor la polarització de l'enllaç, al menys qualitativament, però tot i així dista dels resultats obtinguts amb DFT.

3. POTENCIAL DE ROTACIÓ DEL C_{60} PER LA MOLÈCULA AÏLLADA

Per tal del calcular l'energia potencial de rotació del fragment C_{60} al voltant de l'eix C^C-C^F , s'ha realitzat un escombratge deixant fix el valor de l'angle diedre $C-C^C-C^F-C$ mostrat a la figura 4.14 per a cada punt de l'escombratge i deixant relaxar la resta de la molècula. Aquest escombratge s'ha realitzat prenent valors cada 4.5° per a l'angle diedre entre 0° i 90° . A més, per tal de comprovar que la corba de potencial és realment periòdica i que les coordenades escollides resulten adequades, s'ha realitzat l'escombratge tant cap endavant com cap enrere, comprovant que s'obtenen les mateixes geometries i energies en ambdós sentits.

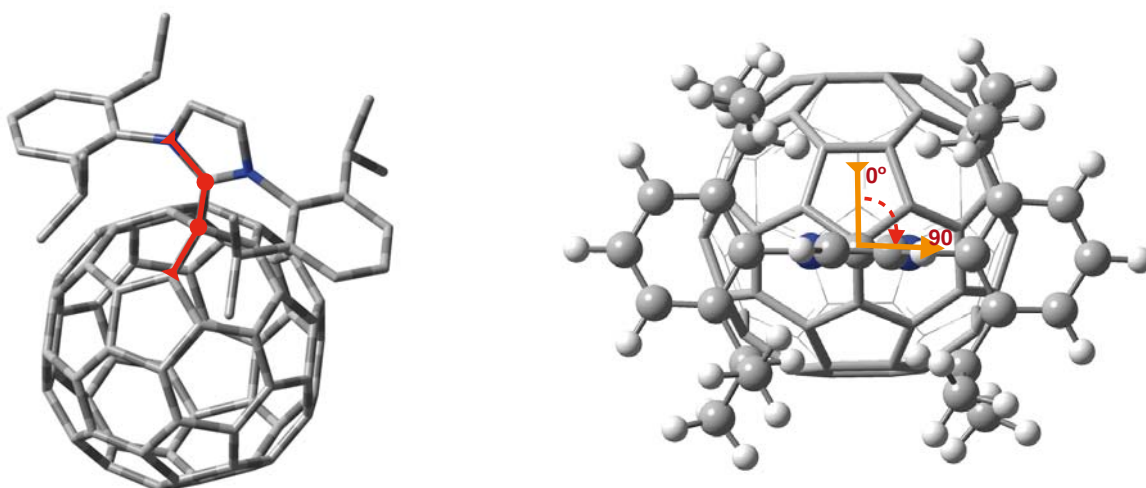


Figura 4.14. Representació de l'angle diedre utilitzat com a coordenada d'escombratge (esquerra). A la dreta es mostra, des d'una vista axial respecte l'enllaç C^C-C^F, els valors de 0° i 90°.

Corbes de potencial calculades amb mètodes DFT

En la figura 4.15 es mostren les corbes d'energia potencial per a la molècula aïllada calculades emprant mètodes basats en la DFT. Les corbes obtingudes per al diferents funcionals, resulten qualitativament similars, presentant una simetria C₂ amb dos mínims absoluts d'energia per volta situats a 90° i 270°, separats per una barrera de potencial amb una certa estructura d'unes 2 kcal/mol d'alçada, indicant que, a menys que al cristall hi hagi una interacció forta amb l'entorn, la rotació del C₆₀ al voltant de l'eix C^C-C^F hauria de ser molt fàcil a temperatura ambient.

És en l'estructura d'aquestes barreres on s'observa una diferència important en funció del mètode emprat. En tots el mètodes s'observa una barrera de potencial amb dos màxims situats entre 140°-150° i entre 210°-220° amb una alçada de 1.11 kcal/mol (B3LYP), 1.59 kcal/mol (B97D), i 1.79 kcal/mol (M062X). Al voltant del mínim local a 180°, però, apareix una petita barrera per als funcionals B3LYP i B97D de 0.22 kcal/mol i 0.15 kcal/mol, respectivament, que amb el funcional M062X quasi no s'observa. La principal diferència es troba, però, a la regió de 110° on usant el funcional B97D i, sobretot, el M062X, apareix un petit màxim, possiblement degut a interaccions dèbils.

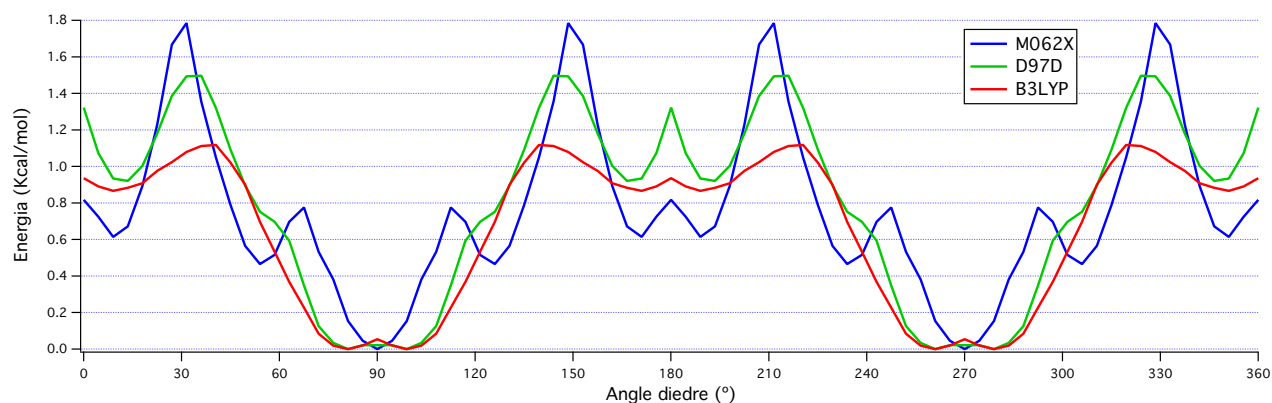


Figura 4.15. Perfil d'energia potencial (obtingut amb mètodes DFT) respecte l'angle diedre definit en la figura 7.

Cal fer notar també, l'aparició d'uns petits màxims apreciats a 90°, principalment en el funcional B3LYP, que podrien ser un artefacte degut a la precisió finita en el procés d'optimització de la geometria.

Aquest comportament també s'observa a la zona de 180°, però, en aquest cas, també apareix en els funcionals M062X i D97D de manera inclús més important. Això pot indicar la presència d'una petita barrera real i no d'un artefacte, ja que en aquesta geometria, l'heterocicle del fragment IDipp es troba perfectament alineat amb un dels enllaços C^C-C del fragment C₆₀ de manera que es podria donar una interacció estèrica important.

Corbes de potencial calculades amb mètodes semiempírics

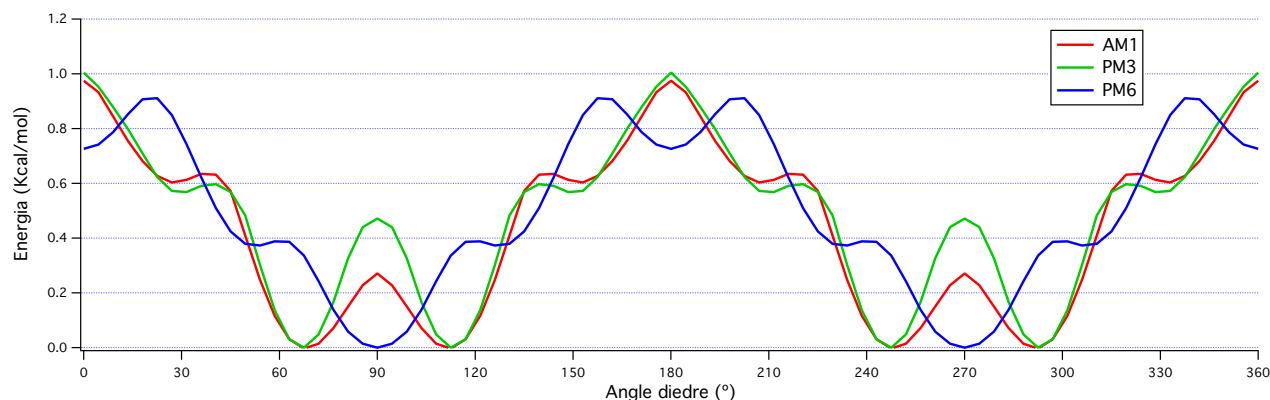


Figura 4.16. Perfil d'energia potencial (obtingut amb mètodes semiempírics) respecte l'angle diedre definit en la figura 7.

Les barreres calculades per a la rotació del C₆₀ utilitzant mètodes semiempírics (figura 4.16) resulten sistemàticament més baixes que les obtingudes mitjançant els mètodes basats en la DFT: 0.97 kcal/mol (AM1), 1.00 kcal/mol (PM3), i 0.91 kcal/mol (PM6). Tot i així, atès que en tots els casos es tracta de valors similars en ordre de magnitud aquestes diferències no són significatives i des del punt de vista qualitatiu s'obté la mateixa resposta que en els càlculs DFT: la rotació del fragment C₆₀ al voltant de l'eix C^C-C^F en absència d'interaccions intermoleculares fortes sembla ser relativament fàcil a temperatura ambient.

No obstant això, d'entre els 3 mètodes semiempírics utilitzats, només el PM6 sembla descriure correctament el comportament qualitatiu de les corbes d'energia potencial calculades a nivell DFT, presentant el mínim d'energia a 90° i els dos màxims entre 135°-225° trobats en les tres corbes calculades amb DFT. En canvi, tant el mètode AM1 com el PM3 mostren un comportament molt diferent amb màxims a 0°/90° i dos mínims simètrics a 70° i 110°.

Variació de paràmetres estructurals al llarg de la rotació

A fi d'intentar entendre les característiques dels perfils d'energia potencial, també s'han analitzat els canvis al llarg de la rotació del fragment C₆₀ al voltant de l'enllaç C^C-C^F, d'alguns dels paràmetres estructurals més rellevants comentats anteriorment. La variació d'aquests paràmetres, il·lustrats en la figura 4.13, es mostren en les figures 10 a 27.

Aquests canvis geomètrics poden interpretar-se bàsicament com a conseqüència de l'adaptació de l'angle diedre CCNC al llarg de la rotació del fragment C_{60} al voltant de l'enllaç C^C-C^F , degut als canvis en les interaccions dèbils que s'estableixen entre el fragment IDipp i els àtoms pròxims del fragment C_{60} . La variació d'aquest angle diedre implica, a la vegada, petits canvis en els angles CNC i en la distància C^C-C^F , la qual cosa genera un canvi proporcional en la separació de càrregues i, per tant, en el valor del moment dipolar.

Moltes d'aquestes gràfiques mostren zones discontinües en el valor dels paràmetres degut a la precisió limitada de les optimitzacions. Per tal d'obtenir corbes més suaus caldria, doncs, augmentar la precisió del càlcul d'optimització molt més del necessari per a obtenir corbes suaus per a l'energia total. No obstant això, ja que el principal interès d'aquest estudi teòric està centrat en la descripció del perfil d'energia per a la rotació interna de la molècula i l'anàlisi dels paràmetres estructurals només es durà a terme a nivell qualitatiu, no s'ha trobat necessari augmentar la precisió dels càlculs.

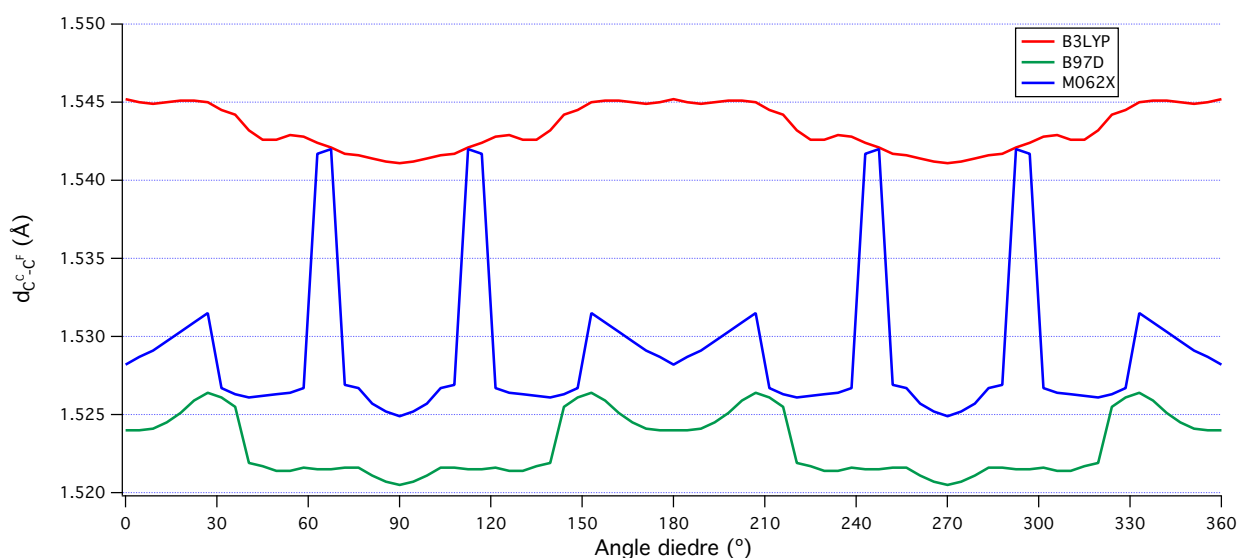


Figura 4.17. Variació de la distància C^C-C^F al llarg de la rotació interna del fragment C_{60} al voltant de l'eix C^C-C^F (càlculs DFT).

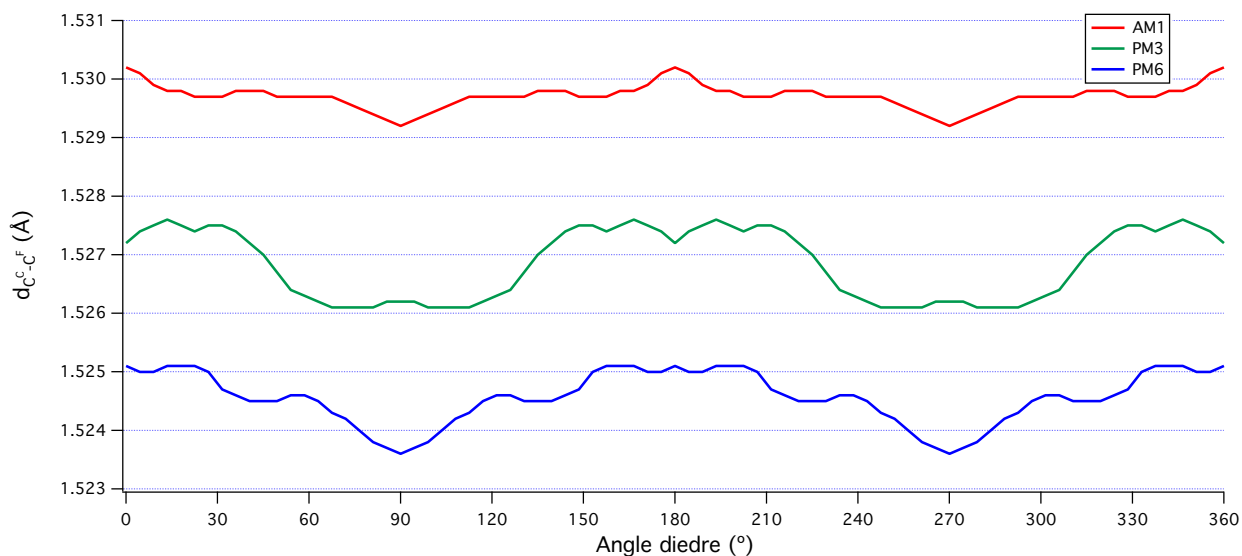


Figura 4.18. Variació de la distància C^C-C^F al llarg de la rotació interna del fragment C_{60} al voltant de l'eix C^C-C^F (càlculs semiempírics).

L'evolució de les distàncies C^C-C^F al llarg del camí de rotació (figures 4.17 i 4.18) mostra un comportament similar en tots el mètodes. Tal com s'observava en la taula 1, els mètodes semiempírics i DFT mostren distàncies d'enllaç C^C-C^F molt similars, i només AM1 mostra valors significativament més elevats. En tots els mètodes s'observa com el valor més baix es produeix, com era d'esperar, en el mínim de potencial (al voltant de la zona 90° i 270°), excepte AM1 que presenta un perfil molt pla, mentre que en el valor màxim hi ha una certa discrepància. Mentre que en el cas del mètodes semiempírics (i B3LYP) el mostren al voltant de l'angle $0^\circ/180^\circ$, els mètodes B97D i M062X el situen al voltant de 150° i de 210° , deixant una zona de valors més baixos entre mig. Donant un cop d'ull a la figures 4.15 i 4.16 es pot correlacionar aquest comportament amb la forma de les corbes d'energia obtingudes per als diferents mètodes. En el cas del funcional M062X també s'observen dos màxims molt importants a la zona de 60° i 120° , que coincideixen amb els petits màxims d'energia observats a la figura 8. Això indica una forta interacció de l'IDipp amb el C_{60} en aquesta zona, degut possiblement a un reordenament de l'estructura. Cal notar que pel mètode PM6, malgrat que s'obté una corba d'energia potencial similar a la dels mètodes B97D i M062X, no mostra la mateixa similitud en les corbes de variació de la distància de l'enllaç C^C-C^F .

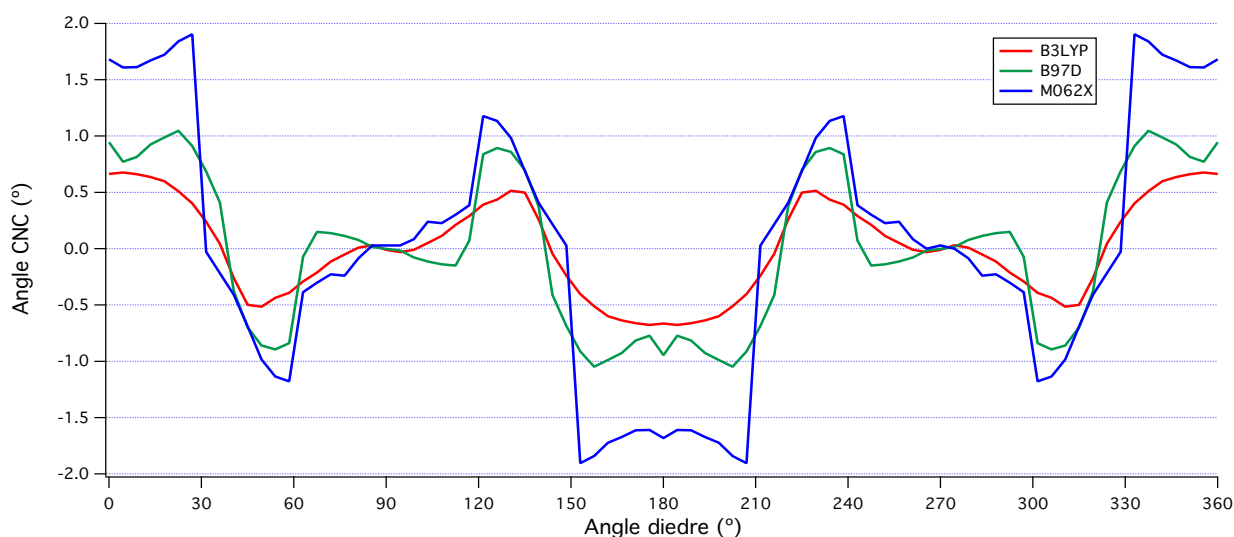


Figura 4.19. Variació de l'angle CNC al llarg de la rotació interna del fragment C_{60} al voltant de l'eix C^F-C^C (càlculs DFT).

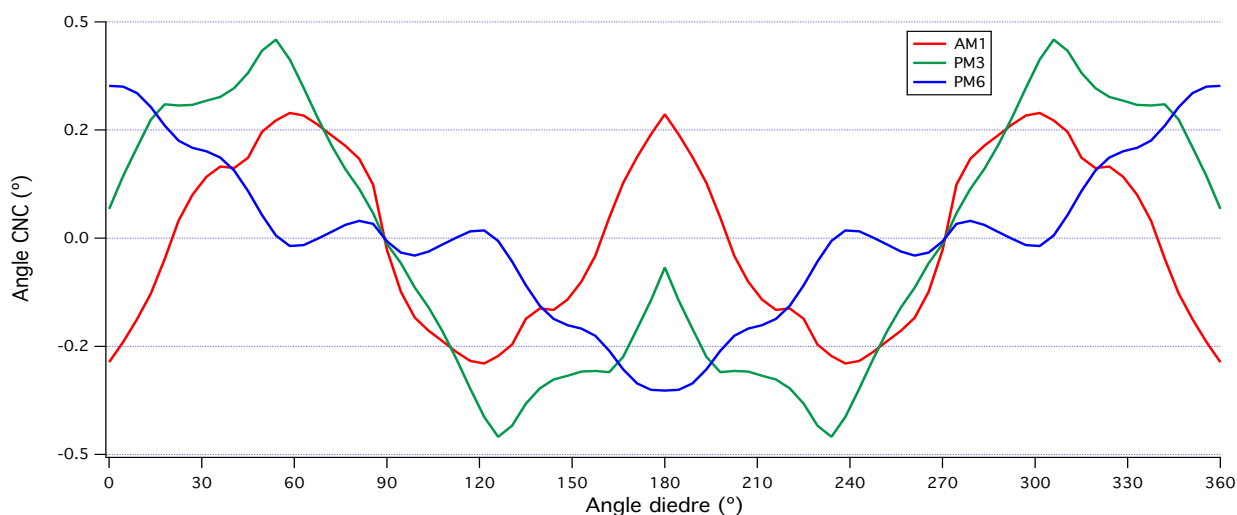


Figura 4.20. Variació de l'angle CNC al llarg de la rotació interna del fragment C_{60} al voltant de l'eix C^F-C^C (càlculs semiempírics).

L'angle CNC, junt amb l'angle CCN, dona idea de la posició en què es troben els grups aril de l'IDipp respecte el fragment C_{60} . Tenint en compte això, és d'esperar, que presentin una gran variació al llarg de la rotació interna de la molècula reproduint l'estructura de pous i pics que s'observen en la corba d'energia potencial. En les figures 4.19 i 4.20 es representa la variació d'aquest angle CNC respecte la posició d'equilibri (diedre = 90°). El primer que es pot observar, és una gran diferència en la forma de les corbes entre els mètodes DFT i el mètodes semiempírics AM1 i PM3. El mètode PM6, en canvi, mostra una forma similar a la que s'observa en els mètodes DFT, mostrant un millor tractament de les interaccions VDW. Pel que fa als valors obtinguts, els mètodes

semiempírics presenten unes variacions d'aquest angle significativament més petites (menys d'1°) mentre que en els mètodes DFT s'observa pels tres funcionals un comportament molt similar amb una variació més gran (fins a 4° per al mètode M062X).

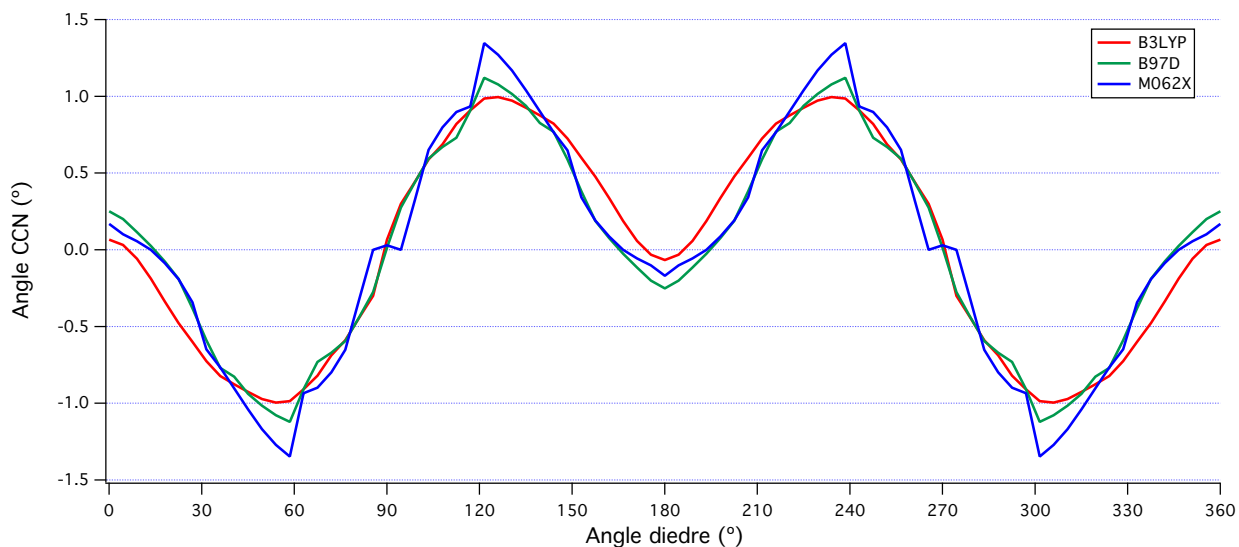


Figura 4.21. Variació de l'angle CCN al llarg de la rotació interna del fragment C_{60} al voltant de l'eix $CF-C^C$ (càlculs DFT).

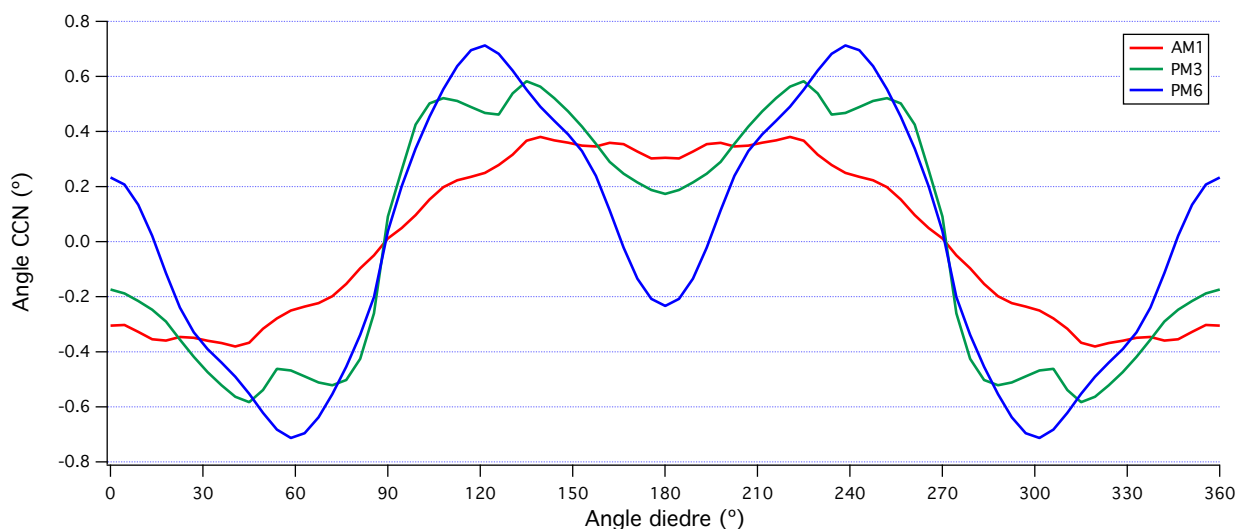


Figura 4.22. Variació de l'angle CCN al llarg de la rotació interna del fragment C_{60} al voltant de l'eix $CF-C^C$ (càlculs semiempírics).

L'angle CCN, igual que l'angle CNC, descriu les oscil·lacions que realitzen els grups aril del fragment IDipp al passar per sobre de la superfície del C_{60} al llarg de la rotació. Per aquest motiu és d'esperar un comportament qualitatiu similar, amb la diferència que, al

trobar-se més a prop de l'eix de rotació (enllaç C^C-C^F), s'esperaria una variació més petita per l'angle CCN.

Com en el cas de l'angle CNC, en les figures 4.21 i 4.22 es mostra la variació relativa de l'angle CCN respecte la posició d'equilibri (diedre = 90°). S'observa un comportament similar entre els mètodes DFT i els semiempírics, i tal com passava en el cas de l'angle CNC, els mètodes DFT presenten variacions significativament més grans que els mètodes semiempírics. Cal notar que, el mètode semiempíric AM1 és l'únic que sembla diferenciar-se una mica de la resta de mètodes, presentant una corba més suau sense màxims ni mínims significatius en la zona de 120 i 180°.

Un fet interessant que es dona a l'analitzar aquest angle CCN, i que també es donava en menor mesura en l'angle CNC, és que les zones de màxima amplitud d'aquest angle coincideixen amb els colzes de les corbes d'energia de les figures 8 i 9 situats a 60° i 120°. Aquest fet indica que en aquestes posicions hi ha una forta interacció repulsiva entre el fragment C₆₀ i el fragment IDipp, que es veu parcialment compensada per la flexió del fragment IDipp. En els mètodes B97D, M062X i PM6, però, aquesta compensació és parcial, i la repulsió encara es veu reflectida en la corba d'energia.

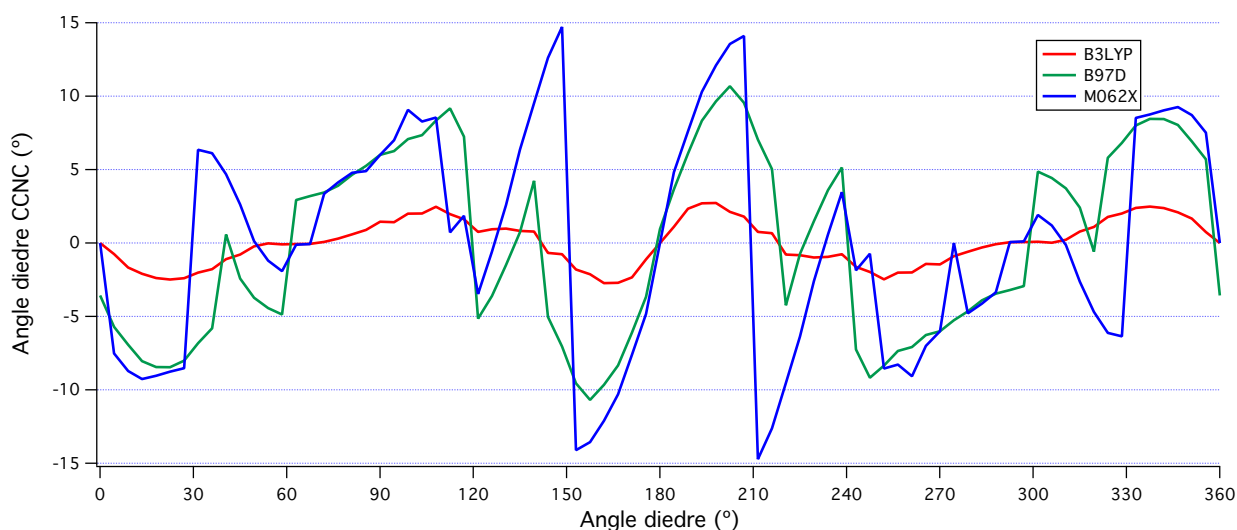


Figura 4.23. Variació de l'angle CCNC al llarg al llarg de la rotació interna del fragment C₆₀ al voltant de l'eix C^F-C^C (càlculs DFT).

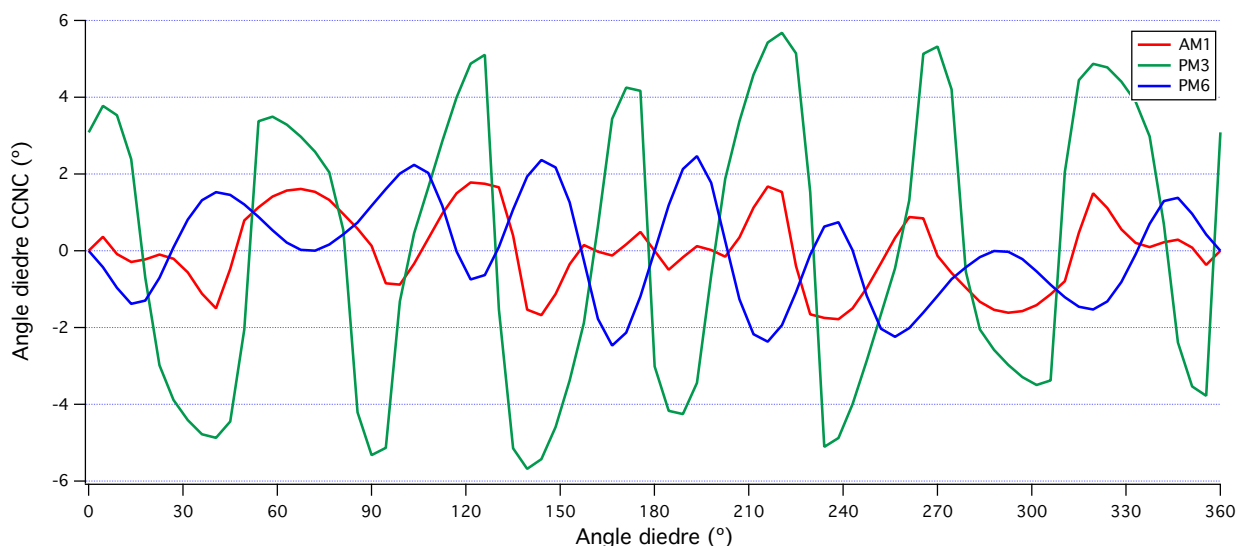


Figura 4.24. Variació de l'angle CCNC al llarg de la rotació interna del fragment C_{60} al voltant de l'eix $CF-C^C$ (càlculs semiempírics).

L'angle diedre CCNC (representat en les figures 4.23 i 4.24) és el paràmetre geomètric que més oscil·la al llarg de la rotació interna de la molècula, ja que representa la inclinació dels grups aril de l'IDipp. Durant la rotació, aquests grups es van inclinant a una banda i a l'altre contínuament per tal d'adaptar-se a la "rugositat" del potencial sobre la superfície del fragment C_{60} . Per aquest motiu, en tots els mètodes, s'observa un perfil difícil d'interpretar. Únicament en el cas del mètode B3LYP s'obté una corba més o menys estable.

Tot i així, es pot observar que, igual que succeïa en la variació dels angles CNC i CCN, els mètodes semiempírics tendeixen a donar oscil·lacions de menor amplitud, indicant que mantenen l'estructura més rígida i no permeten tanta flexibilitat. Aquest comportament té sentit, ja que aquests mètodes estan parametritzats generalment per a estructures properes a l'equilibri i, per tant, no ofereixen una descripció tan bona per a estructures més distorsionades.

Cal fer notar, que en aquesta gràfica apareix un canvi de simetria respecte totes les altres, en que es passa de tenir un pla de reflexió a 180° a mostrar un centre d'inversió en aquest mateix punt. Això és degut a que en el cas de l'angle diedre CCNC està situat fora del pla de simetria del fragment IDipp, de manera que la torsió dels dos grups aril respecte resulta antisimètrica respecte el pla perpendicular a l'heterocicle.

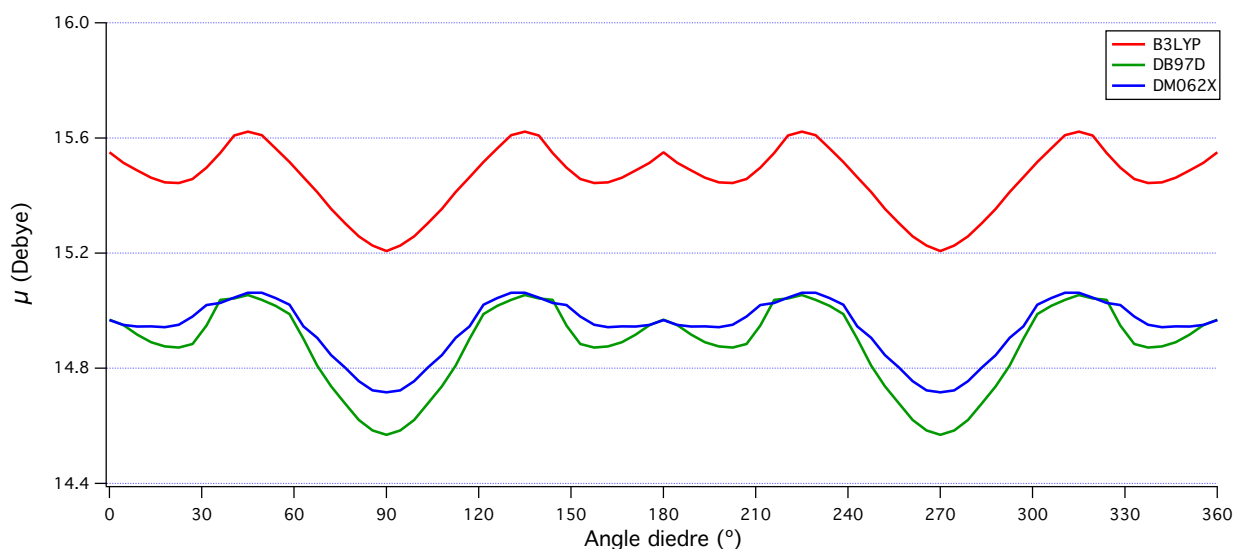


Figura 4.25. Variació del moment dipolar al llarg de la rotació interna del fragment C_{60} al voltant de l'eix C^F-C^C (càlculs DFT).

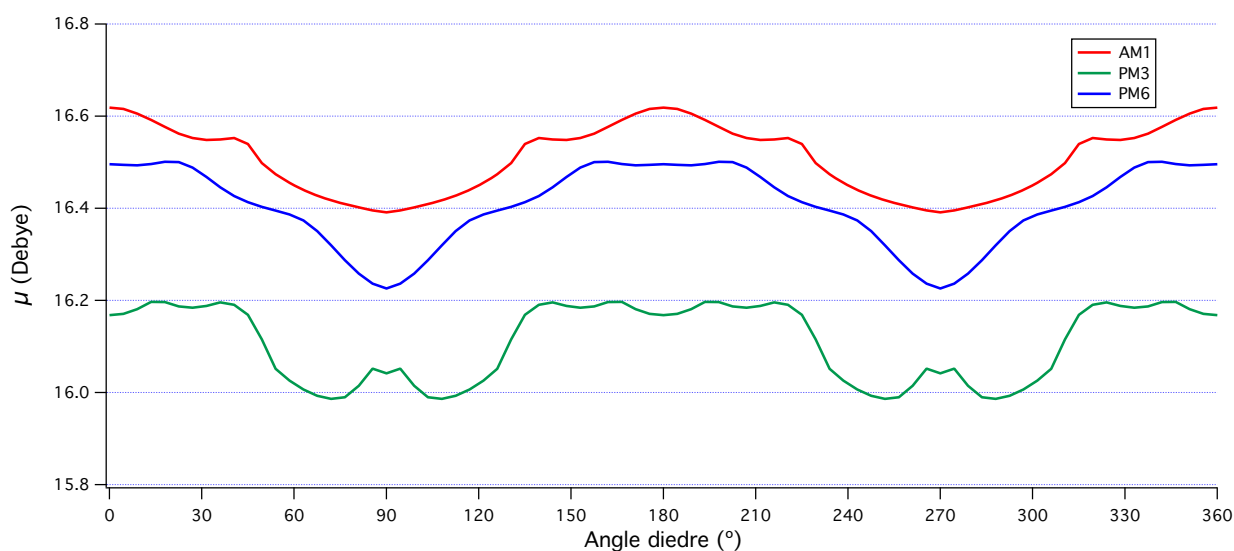


Figura 4.26. Variació del moment dipolar al llarg de la rotació interna del fragment C_{60} al voltant de l'eix C^F-C^C (càlculs semiempírics).

La variació del moment dipolar al llarg de la rotació interna de la molècula, mostrada en la figura 4.25 i 4.26, presenta un perfil molt similar a l'observat en la variació de l'angle C^C-C^F en què apareixen dos mínims a 90° i 270° . No obstant això, a diferència del perfil de variació de l'angle C^C-C^F , en el cas dels mètodes DFT s'observen màxims a 60° i 120° . Aquests màxims també es poden intuir en els càlculs amb el mètode semiempíric PM6 que es diferencia dels altres dos mètodes semiempírics (AM1 i PM3) per mostrar un comportament més similar al dels mètodes DFT.

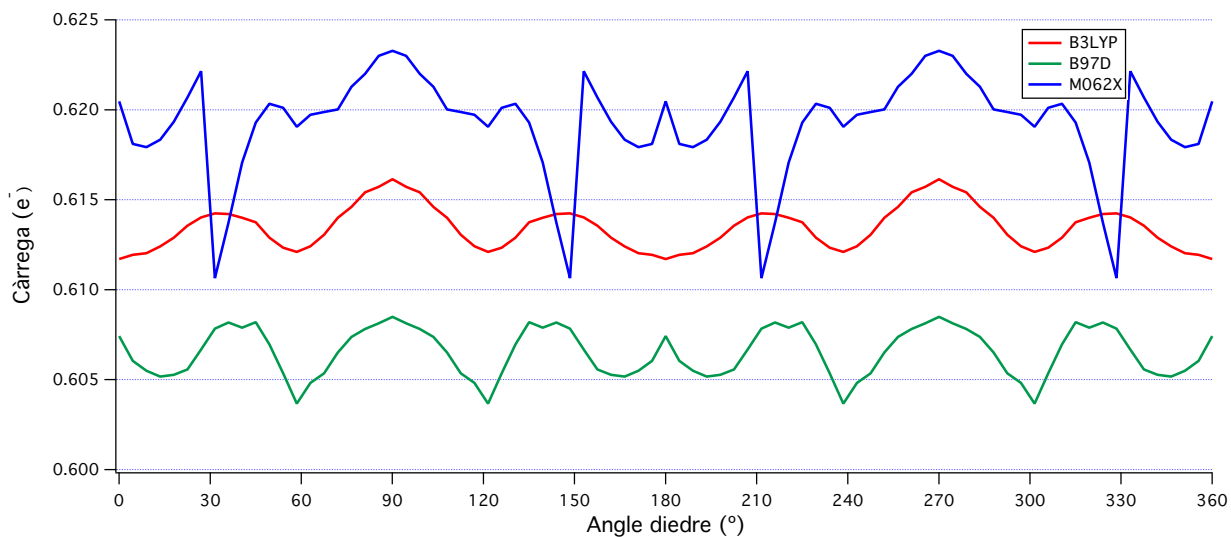


Figura 4.27. Variació de la càrrega parcial sobre el C^C al llarg de la rotació interna del fragment C₆₀ al voltant de l'eix C^F-C^C (càlculs DFT)

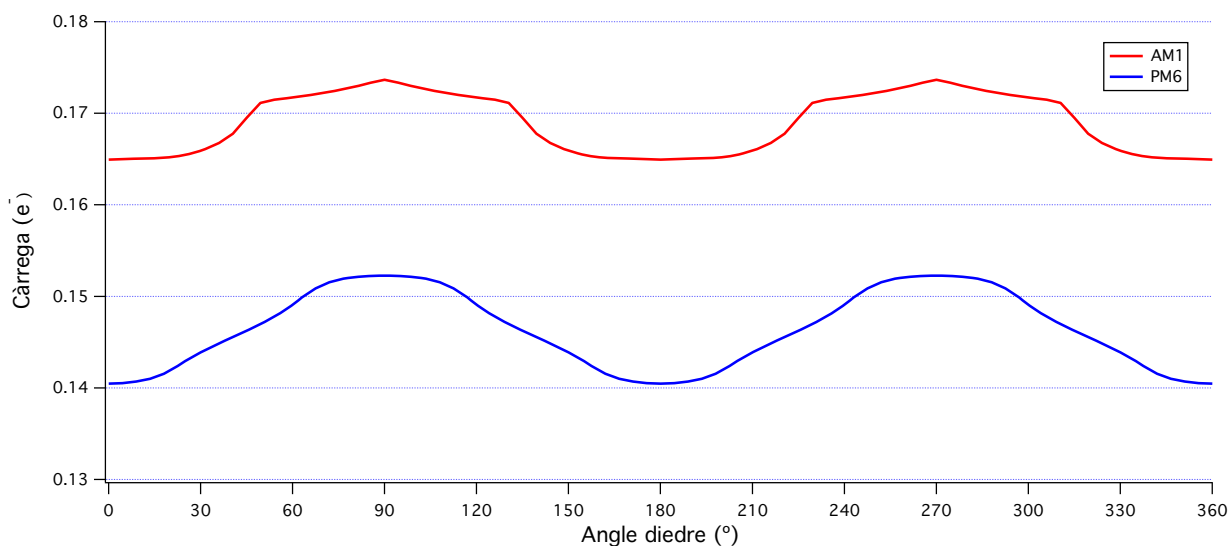


Figura 4.28. Variació de la càrrega parcial sobre el C^C al llarg de la rotació interna del fragment C₆₀ al voltant de l'eix C^F-C^C (AM1 i PM6).

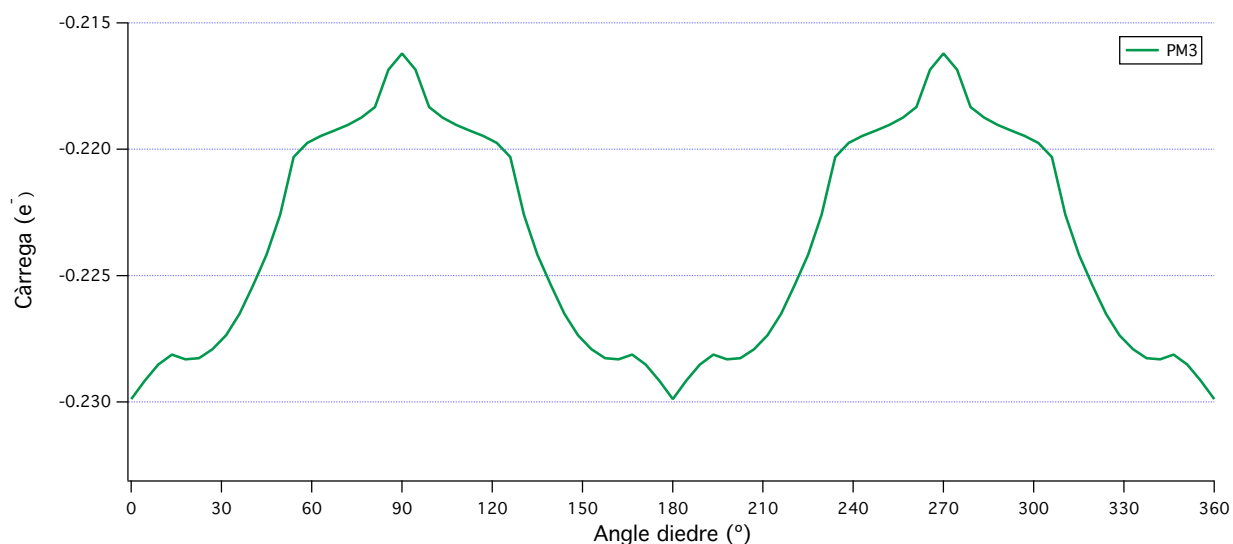


Figura 4.29. Variació de la càrrega parcial sobre el C^C al llarg de la rotació interna del fragment C₆₀ al voltant de l'eix C^F-C^C (PM3)

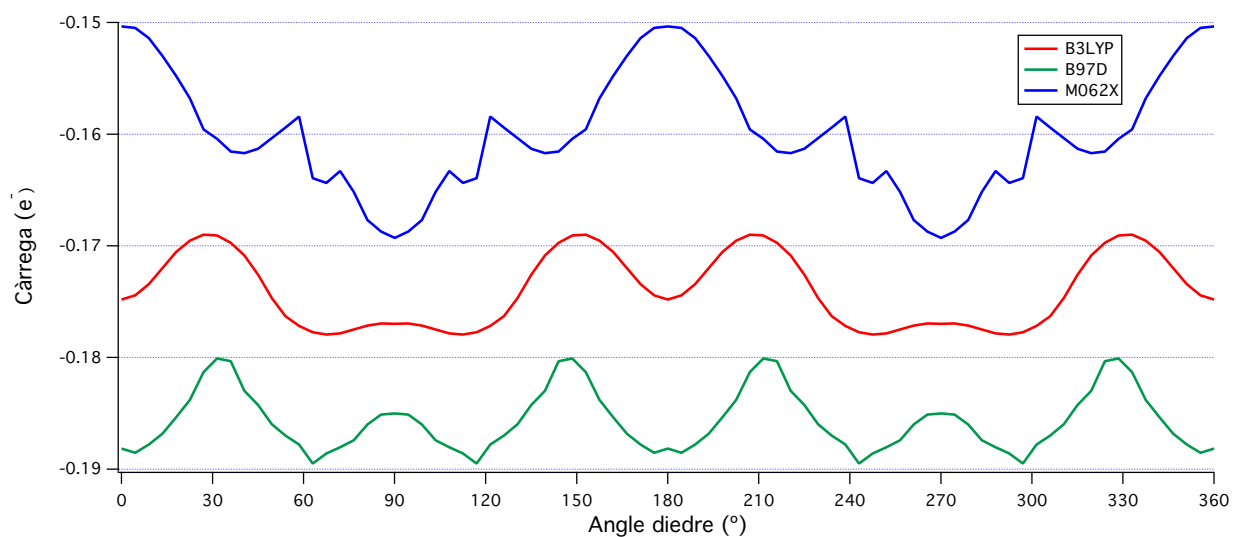


Figura 4.30. Variació de la càrrega parcial sobre el C^F al llarg de la rotació interna del fragment C₆₀ al voltant de l'eix C^F-C^C (DFT).

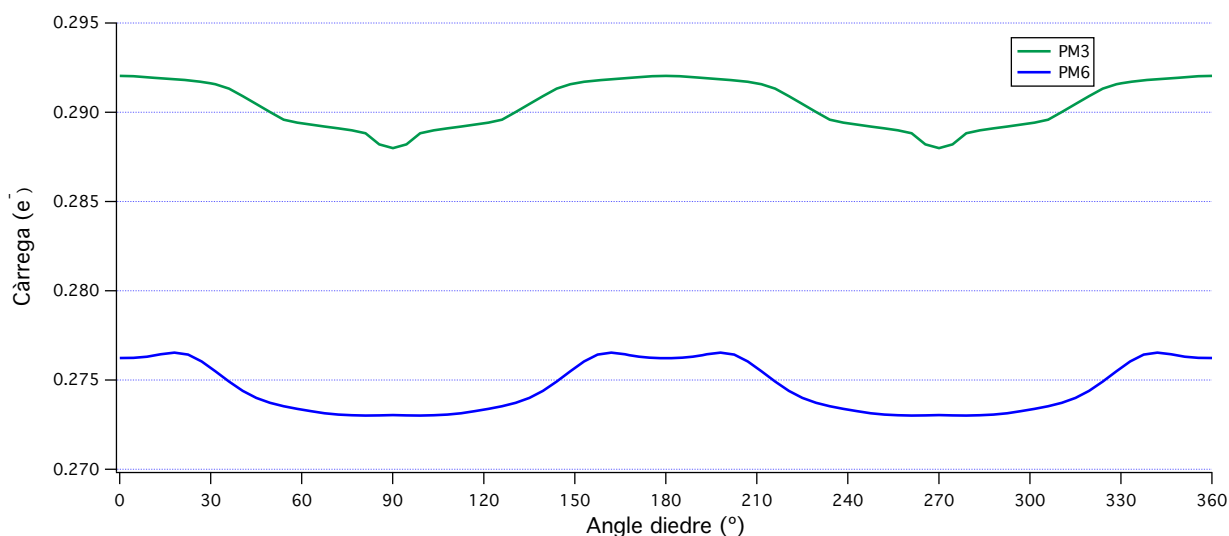


Figura 4.31. Variació de la càrrega parcial sobre el C^F al llarg de la rotació interna del fragment C_{60} al voltant de l'eix C^F-C^C (càlculs PM3 i PM6).

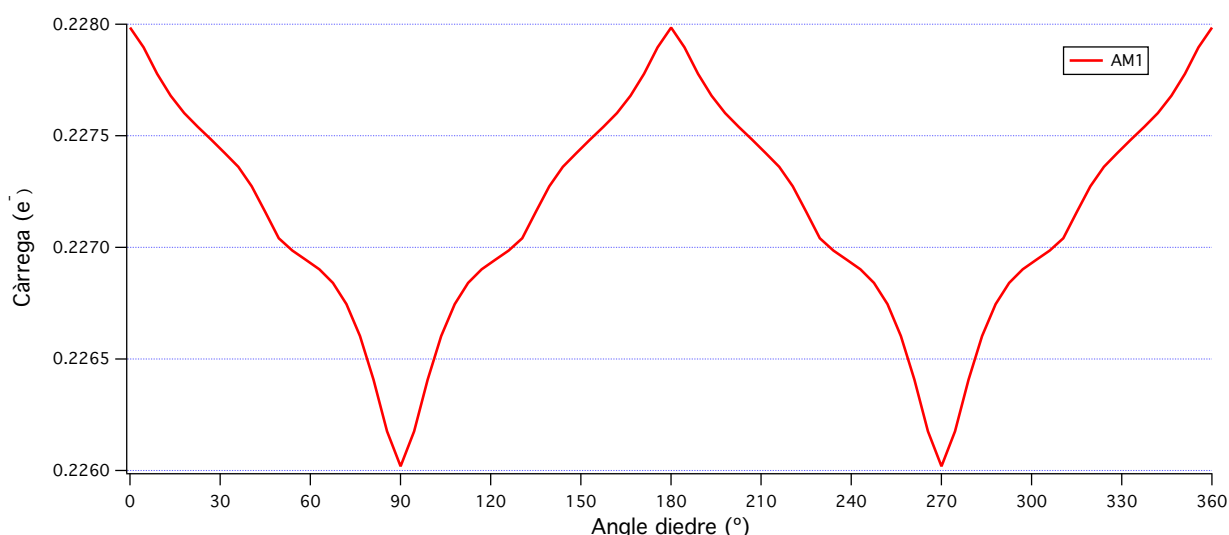


Figura 4.32. Variació de la càrrega parcial sobre el C^F al llarg de la rotació interna del fragment C_{60} al voltant de l'eix C^F-C^C (càlculs AM1).

Tal com era de preveure, separació de càrrega en l'enllaç C^F-C^C (figures 4.29 a 4.32) està molt relacionat amb la distància d'aquest enllaç i amb el moment dipolar, del qual aquest enllaç en té la major contribució. Es per això que la variació d'aquests tres paràmetres mostra un perfil molt similar. Aquest raonament és veu reflectit clarament en els càlculs amb mètodes semiempírics, tant en la càrrega parcial sobre el C^C com sobre el C^F , però els perfils de variació de la càrrega dels mètodes DFT, en canvi, mostren una estructura molt més complexa. Tot i així, són els mètodes semiempírics els que mostren major discrepància en el valors de les càrregues parcials. Així, per exemple, la càrrega

parcial sobre l'àtom C^C és positiva en el mètode PM3 mentre que en la resta dels mètodes (inclosos els mètode DFT) és negativa. Una cosa similar succeeix amb la càrrega parcial sobre l'àtom C^F , on, mentre els mètodes DFT mostren una càrrega negativa al llarg de la rotació interna, tots els mètodes semiempírics la descriuen com a positiva. Cal notar que, entre els mètodes DFT, el funcional M062X mostra un màxim en la zona de 180° mentre que en la resta de funcionals (B3LYP i D97D) és un mínim.

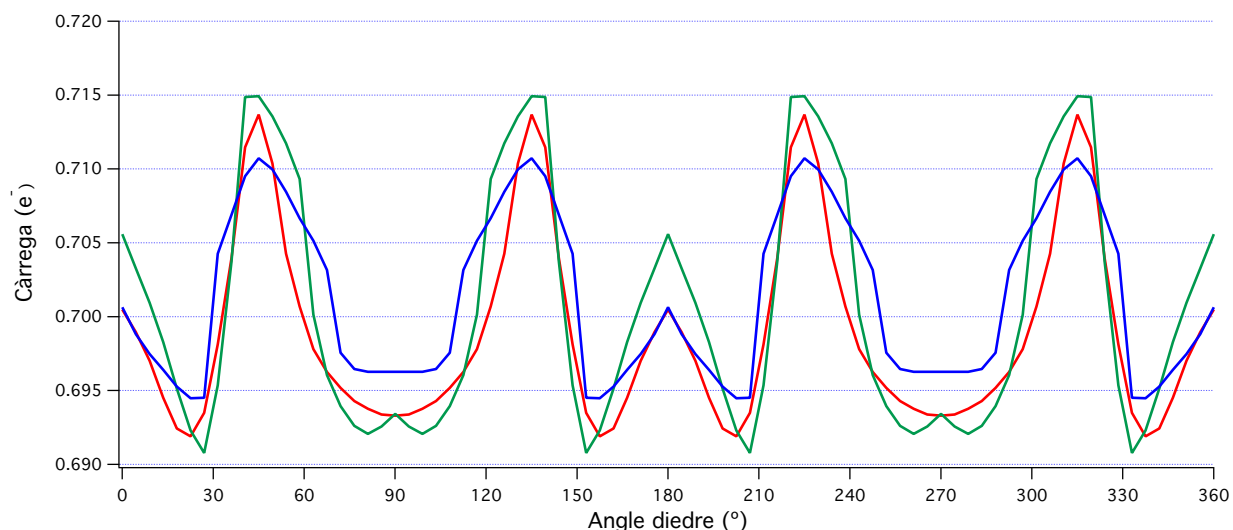


Figura 4.33. Variació de la càrrega total del fragment IDipp (en valor absolut) al llarg de la rotació interna del fragment C_{60} al voltant de l'eix C^F-C^C (càlculs DFT). No es mostra la variació de càrrega total sobre el fragment C_{60} ja que resulta equivalent però de signe contrari.

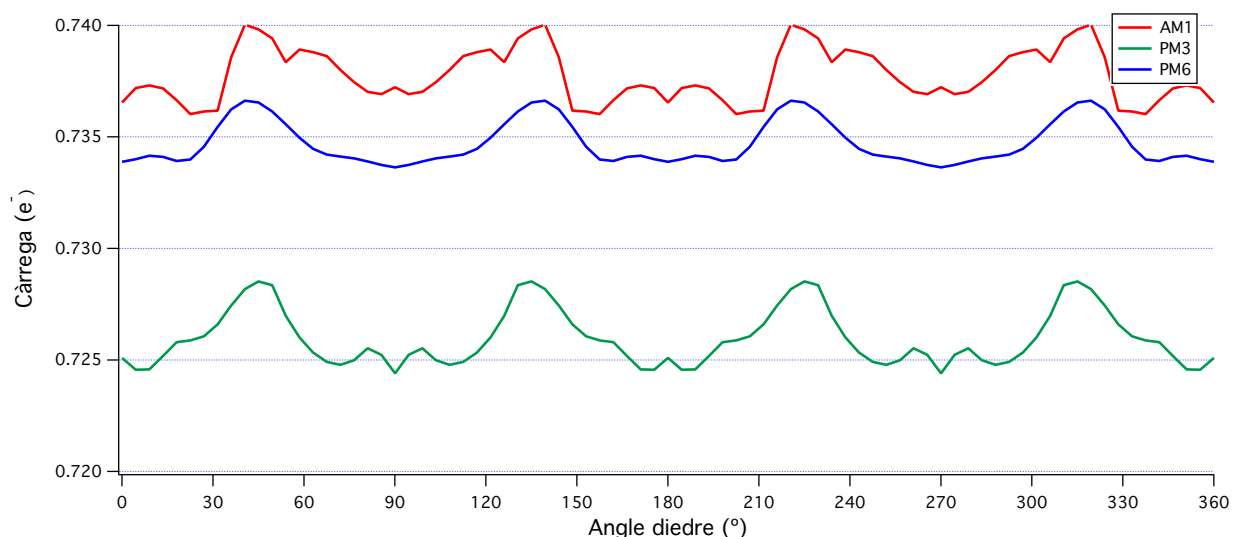


Figura 4.34. Variació de la càrrega total del fragment IDipp (en valor absolut) al llarg de la rotació interna del fragment C_{60} al voltant de l'eix C^F-C^C (càlculs semiempírics). No es mostra la variació de càrrega total sobre el fragment C_{60} ja que resulta equivalent però de signe contrari.

Mentre que analitzant la càrrega parcial sobre els àtoms C^C i C^F s'observava una gran discrepància entre els diferents mètodes, en l'analitzar la separació de càrrega total entre els dos fragments les tendències entre els diferents mètodes són més similars. En les gràfiques de la variació de la de càrrega total sobre el fragment IDipp (figures 4.33 i 4.34) es pot observar com apareixen màxims en les zones 45° i 135° en tots els mètodes, però en el cas dels mètodes DFT la variació de la càrrega al llarg de la rotació interna és més gran i apareixen uns petits màxims punxeguts també en la zona de 0° i 180° tal com apareixien en el perfil d'energia de la figura 4.15.

Així doncs, l'anàlisi dels paràmetres estructurals permet veure qualitativament algunes de les diferències més importants entre els mètodes emprats, de tal manera que es poden relacionar alguns efectes estructurals amb el perfil d'energia potencial obtingut. D'aquesta manera s'ha observat que el mètode PM6, no només és el mètode semiempíric que presenta un perfil d'energia per a la rotació interna de la molècula més similar als obtinguts mitjançant mètodes basats en la DFT, sinó que molts dels paràmetres estructurals tenen un comportament similar. Cal tenir present, però, que en el càlcul de les càrregues parcials cap dels mètodes semiempírics semblen donar una bona descripció individual, encara que, tant en la separació de càrrega total com en el moment dipolar derivat d'aquesta, n'ofereixen una descripció raonable.

4. POTENCIAL DE ROTACIÓ DEL C₆₀ DINS DE L'ENTORN CRISTAL·LÍ

L'estudi de l'efecte de l'empaquetament del cristall en l'energia potencial de rotació del fragment C₆₀ al voltant de l'eix format per l'enllaç C^C-C^F s'ha dut a terme utilitzant un model de clúster en el qual, a més de la molècula IDipp-C₆₀, s'han inclòs part de les molècules del seu entorn cristal·lí, fins a una distància d'aproximadament 5 Å des de la superfície de la molècula. En els límits del clúster les valències lliures dels àtoms de les molècules incompletes, s'han saturat amb àtoms d'hidrogen per tal de mantenir la coherència química, tal com es mostra en la figura 4.36. Per tal d'obtenir la corba d'energia potencial de rotació s'han mantingut fixes les posicions dels àtoms de l'entorn, realitzant un escombratge de l'angle diedre C-C^C-C^F-N i deixant relaxar la resta de la molècula central d'IDipp-C₆₀.

Degut a la mida del sistema (125 àtoms per a la molècula central d'IDipp-C₆₀ + 593 àtoms de l'entorn) resulta impossible dur a terme els càlculs a un nivell de teoria DFT. Per aquesta raó, per a l'estudi de la rotació interna en la molècula d'IDipp-C₆₀ dins del cristall, s'ha utilitzat només el mètode semiempíric PM6, ja que s'ha comprovat que és el mètode semiempíric que millor reproduceix el perfil energètic DFT en la molècula aïllada.

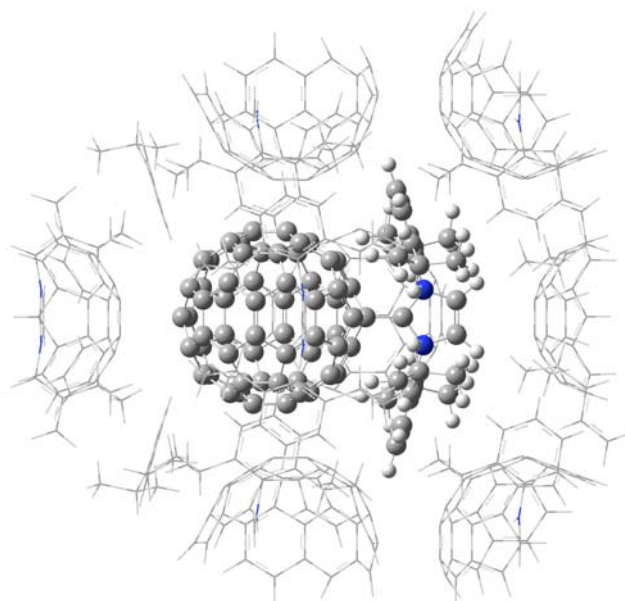


Figura 4.36. Model de clúster utilitzat per a l'estudi de la rotació de la molècula d'IDipp-C₆₀ respecte l'enllaç C^C-C^F dins de l'entorn del cristall.

Anàlisi de la corba d'energia potencial de rotació

En la figura 4.37 es pot observar una comparació entre l'energia potencial de la molècula d'IDipp-C₆₀ aïllada i l'obtinguda per a la molècula dins del cristall. Les principals conclusions que es poden extreure de la comparació d'ambdues corbes són que, per una banda, el fet de tenir la molècula envoltada per l'entorn cristal·lí fa que es perdi la simetria C₂ del potencial calculat per a la molècula lliure i, per l'altra, hi ha un increment general de les barreres de rotació dins del cristall respecte la molècula lliure, cosa que indica que existeix una interacció relativament forta entre la molècula i el seu entorn en el cristall.

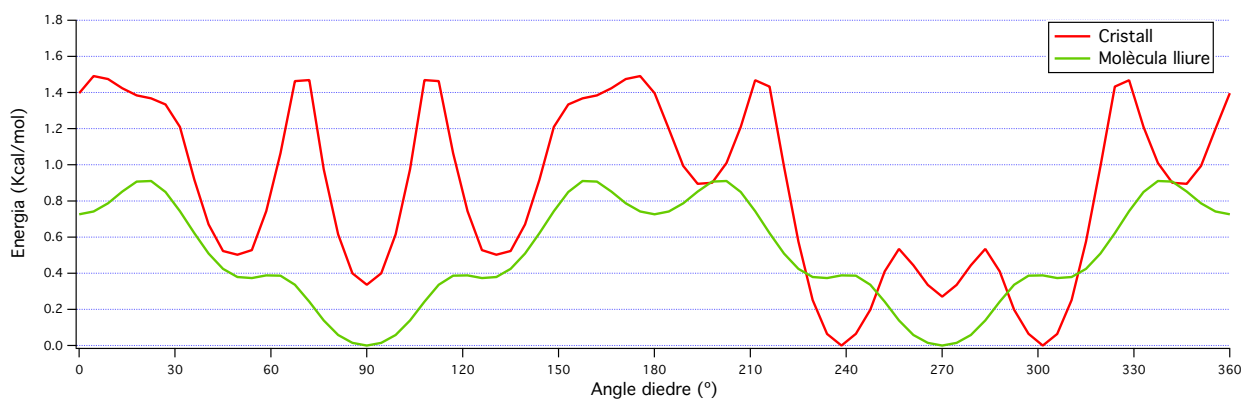


Figura 4.37. Energia potencial de rotació interna del fragment C₆₀ al voltant de l'enllaç C^C-CF calculat en el buit (en verd) i dins del cristall (en vermell) utilitzant el mètode PM6.

Una anàlisi més detallada de les dues corbes mostra que la principal diferència entre ambdues es troba en les regions de més baixa energia (90° i 270°). Per a ambdós mínims, en introduir la molècula dins del cristall apareix una petita desestabilització d'aproximadament 0.4 kcal/mol. La diferència més notable, però, es produeix a les regions del voltant d'aquests mínims. En el mínim situat a 90°, hi ha una forta desestabilització (al voltant de 1 kcal/mol) per a les zones immediatament anterior i posterior (70° i 110° aproximadament) que apareixen en forma de colzes en la corba per a la molècula lliure. En el cas de la zona al voltant del mínim a 270°, en canvi, apareix un comportament oposat en què els dos colzes observats en la corba de potencial de la molècula lliure (a 250° i 290°) es converteixen en mínims de més baixa energia que el mínim trobat per a la molècula lliure, que apareix a 270°.

Per tal d'intentar entendre aquests canvis, s'ha elaborat una anàlisi detallada de l'energia d'interacció entre les diferents parts de la molècula i el cristall, descomposant l'energia total en diferents termes, tal com s'indica a continuació:

$$V_{total} = V_{C_{60}} + V_{IDipp} + V_{IDipp-C_{60}} + V_{ent-C_{60}} + V_{ent-IDipp} + V_{ent} \quad (4.4)$$

on $V_{C_{60}}$ i V_{IDipp} són les energies dels fragments C₆₀ i l'IDipp en el buit, respectivament, però calculades utilitzant la geometria optimitzada en el cristall, $V_{IDipp-C_{60}}$ és l'energia d'interacció entre el fragment C₆₀ i el fragment IDipp, $V_{ent-C_{60}}$ i $V_{ent-IDipp}$ són les energies d'interacció entre el fragment C₆₀ i el fragment IDipp amb els seus entorns al cristall, i finalment, V_{ent} és l'energia potencial de l'entorn, que resulta constant degut a que en el model emprat s'ha adoptat l'aproximació de mantenir-lo rígid.

D'aquesta manera és possible separar l'energia electrostàtica d'interacció entre els fragments de la molècula central (C_{60} i IDipp) i l'entorn del cristall, de l'energia la molècula degut a la geometria forçada en què es troba pel fet d'estar dins del cristall. En la figura 4.38 es mostra un esquema d'aquestes interaccions.

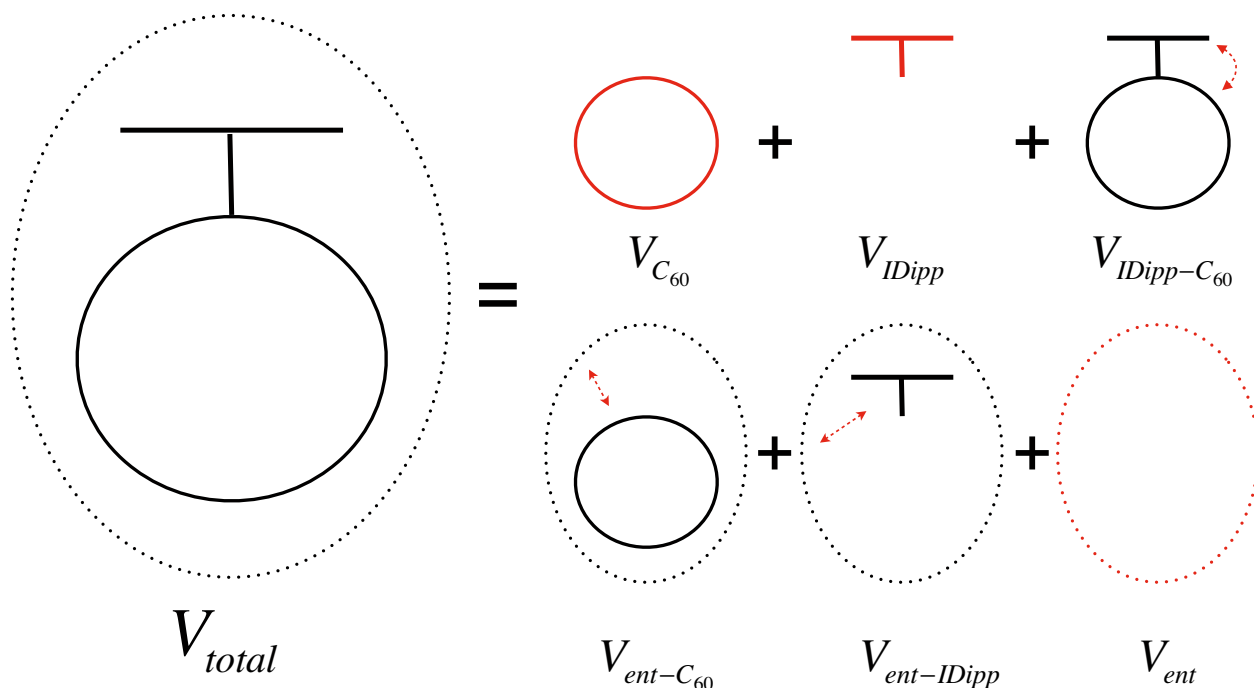


Figura 4.38. Esquema de les diferents components de l'energia d'interacció de la molècula d'IDipp- C_{60} dins del cristall.

Cal fer notar, però, que els termes $V_{ent-C_{60}}$, $V_{ent-IDipp}$ i $V_{IDipp-C_{60}}$ no es poden calcular directament, tot i que resulta senzill obtenir-los utilitzant les següents relacions:

$$V_{molècula} = V_{C_{60}} + V_{IDipp} + V_{IDipp-C_{60}} \quad (4.5)$$

$$V_{C_{60}^*} = V_{C_{60}} + V_{env-C_{60}} + V_{ent} \quad (4.6)$$

$$V_{IDipp^*} = V_{IDipp} + V_{ent-IDipp} + V_{ent} \quad (4.7)$$

on $V_{molècula}$ és l'energia potencial corresponent a la molècula d'IDipp- C_{60} calculada en el buit utilitzant la geometria optimitzada en l'entorn del cristall, i $V_{C_{60}^*}$ i V_{IDipp^*} són les energies dels fragments C_{60} i IDipp calculats amb el clúster representant l'entorn cristal·lí. Així doncs, aïllant els temes d'interacció prèviament descrits s'obté:

$$V_{ent-C_{60}} = V_{total} - V_{molècula} - V_{IDipp^*} + V_{IDipp} \quad (4.8)$$

$$V_{ent-IDipp} = V_{total} - V_{molècula} - V_{C_{60}^*} + V_{C_{60}} \quad (4.9)$$

En la figura 4.39 es mostra el valor d'aquests dos termes al llarg de la rotació del fragment C₆₀ al voltant de l'enllaç C^C-C^F junt amb la corba d'energia potencial de la molècula d'IDipp-C₆₀ aïllada calculada utilitzant la geometria del cristall, que dona una idea de l'interacció de la molècula amb l'entorn.

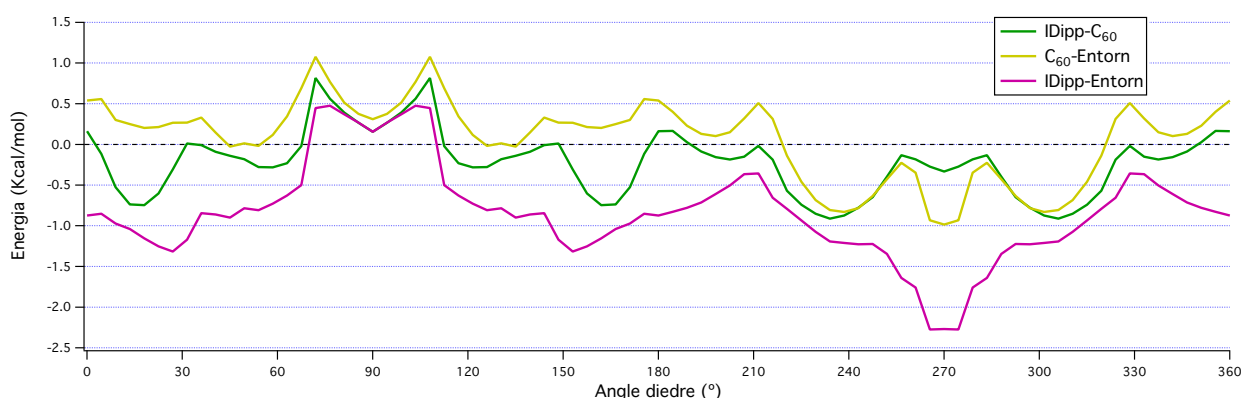


Figura 4.39 Energies d'interacció al llarg de la rotació interna del fragment C₆₀ al voltant de l'enllaç C^C-C^F separades en els termes $V_{IDipp-C_{60}}$, $V_{ent-IDipp}$ i $V_{ent-C_{60}}$.

Tal com s'observa en la figura 4.39, les energies d'interacció entre la molècula i l'entorn del cristall són atractives i més o menys constants al llarg de la corba, excepte en les regions pròximes als mínims. En el cas del mínim situat a 90° totes 3 interaccions són repulsives, mentre que a la regió al voltant de 270° les tres resulten atractives, contribuint a disminuir l'energia total del sistema. Cal fer notar que la major estabilització en tota la corba i especialment en aquesta regió es deu a l'interacció entre el fragment IDipp i el seu entorn en el cristall.

Per altra banda, per tal d'entendre els efectes de l'energia de reorganització de la molècula una vegada introduïda en el cristall, es poden comparar les corbes d'energia potencial dels fragments C₆₀ i l'IDipp calculats amb les geometries optimitzades de la molècula d'IDipp-C₆₀ en el buit i dins del cristall (figura 4.40).

Observant aquestes corbes es pot veure que, en general, l'energia de reorganització és més important per al fragment C₆₀, que resulta mínima a 90°, afavorint aquest mínim

enfront del situat a 270° . A més, l'energia de reorganització per al fragment IDipp té una contribució significativa a les dues barreres al voltant de 90° , però aquesta és molt més petita a la regió de 270° .

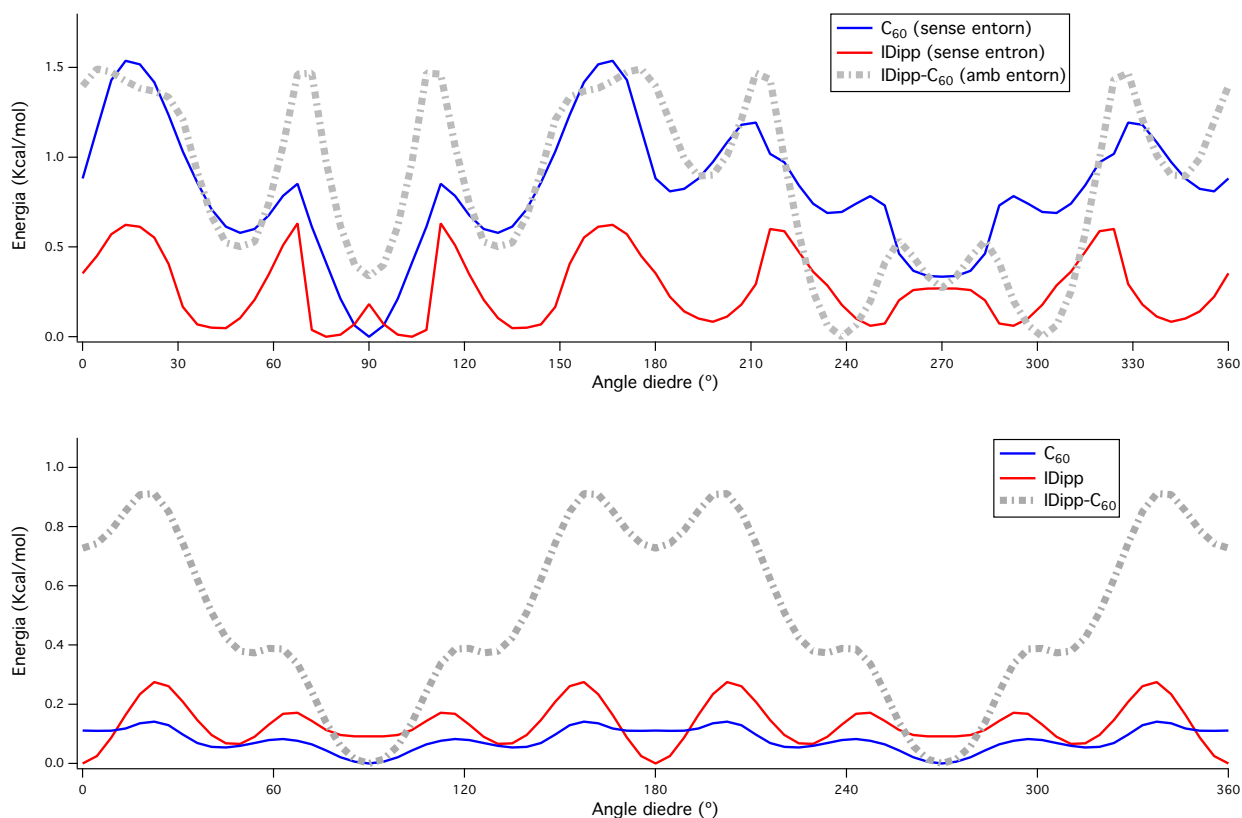


Figura 4.40. Corbes d'energia potencial per a la rotació interna al voltant de l'enllaç $CC-CF$ calculades per la molècula de C_{60} -IDipp en el buit i dins del cristall (corbes en gris), i les energies dels fragments C_{60} (en blau) i IDipp (en vermell) per separat calculades en el buit però amb les geometries optimitzades dins del cristall (gràfica superior) o en el buit (gràfica inferior).

Tenint en compte tot això es pot concloure que la diferència d'energia entre les regions al voltant de 90° i 270° per a la rotació del fragment C_{60} dins del cristall no té un origen simple, i és deguda bàsicament a l'energia de reorganització del fragment IDipp en la regió al voltant de 90° i la interacció atractiva del fragment IDipp amb l'entorn en la regió propera a 270° .

Al rotar el fragment C_{60} , el fragment IDipp no presenta un canvi important de geometria en la regió al voltant de 270° degut a les interaccions atractives que experimenta, mentre que quan es troba en la regió de 90° , per tal de minimitzar les repulsions amb l'entorn, la seva geometria canvia donant un increment en l'energia total en aquesta regió comparat amb la que es troba a la regió de 270° . Evidentment, cal tenir

en compte que hi podrien haver canvis, especialment en la regió de 90° si es deixés relaxar l'entorn, ja que part de la reorganització necessària en el fragment IDipp per evitar les interaccions repulsives amb l'entorn, podrien ésser absorbides per la reorganització del cristall.

5. DISCUSSIÓ DE RESULTATS

Experimentalment, les barreres d'aquest tipus de compostos generalment s'estimen assumint un potencial sinusoidal simple amb n mínims per període

$$V = \frac{B}{2}(1 - \cos n\varphi) \quad (4.10)$$

on V és l'energia en funció del desplaçament angular, φ l'angle de rotació, n el nombre de mínims del potencial i B l'alçada de la barrera.

A partir dels desplaçaments anisòtrops és possible obtenir experimentalment la variació del potencial V en funció de l'angle al voltant del mínim, de manera que es pot estimar B per un valor de n determinat. D'aquesta manera, com major és el nombre de mínims, menor és el paràmetre de desplaçament anisòtrop. Si hom escull un potencial de 8 mínims, tal com suggereix el potencial PM6, els estats de transició estarien al voltant de 22.5° de cada mínim i les barreres s'esperaria que fossin de l'ordre de 1.5-2.5 kcal/mol, cosa que està d'acord amb les alçades de les barreres més altes observades en el potencial PM6.

Tot i així, el potencial PM6 obtingut mostra un perfil més asimètric, donant pous de potencial més estrets del que s'esperaria en aquest model sinusoidal. Aquest fet s'ajusta bé al valor obtingut pel desplaçament anisòtrop a baixes temperatures (figura 5), on $\langle\phi\rangle$ es trobaria entre 3°-4°. Observant també la variació dels desplaçaments anisòtrops en funció de la temperatura es pot veure com el canvi de tendència més important entre els àtoms del fragment C₆₀ i IDipp és produeix al voltant del 300 K. Això indica que, per sota d'aquesta temperatura, el fragment C₆₀ es troba bàsicament oscil·lant al voltant del mínim de més baixa energia, però a partir de 300 K ja té prou energia per passar la barrera de potencial i explorar altres mínims. Analitzant aquesta temperatura en termes de la

distribució de Maxwell-Boltzmann, es pot observar que el valor $k_b \cdot T$ a aquesta temperatura dóna de l'ordre de 0.57 kcal/mol, indicant una barrera més petita que la predita en el model sinusoidal, però que encaixa amb la petita barrera que s'observa en la corba d'energia PM6 (figura 30) a 250°, just al costat del que seria el mínim absolut de la corba PM6 (24°).

En la taula 4.4 es mostra una comparació dels paràmetres estructurals discutits en la primera secció comparant els obtinguts per a la molècula d'IDipp-C₆₀ aïllada i dins del cristall mitjançant el mètode PM6.

	Experimental ²⁶	IDipp-C ₆₀ (en el cristall)	IDipp-C ₆₀ (aïllada)
Distància C ^C -C entre hexàgons (Å)	1.532	1.501	1.499
Distància C ^C -C pentàgons i hexàgons (Å)	1.557	1.551	1.547
Distància C ^C -C ^F	1.557	1.520	1.524
Diàmetre C ₆₀ (Å)	7.426	7.450	7.433
Mitjana de les distàncies C-C del fragment C ₆₀ (Å)	1.430	1.439	1.440

Taula 4.4. Comparativa de las propietats estructurals per a la molècula d'IDipp-C₆₀ aïllada i en el cristall, en les geometries optimitzades de mínima energia calculades utilitzant el mètode PM6.

En aquesta taula es pot observar que, malgrat que la corba d'energia potencial de la rotació interna de la molècula d'IDipp-C₆₀ esdevé clarament diferent entre la molècula aïllada i dins del cristall, en el cas dels paràmetres estructurals del fragment C₆₀ no hi ha diferències significatives entre les dues estructures en la posició de mínima energia. Aquest fet indica que el fragment C₆₀ pràcticament no es veu alterat ni per la formació de l'aducte, ni per l'estructura del cristall, constatant que la distorsió principal que presenta la molècula d'IDipp-C₆₀ a l'encabir-se dins del cristall es produeix en el fragment IDipp.

6. CONCLUSIONS

El compost IDipp-C₆₀ ofereix una connexió molt interessant entre la química de les parelles acid de Lewis - base de Lewis amb la química de materials semiconductors orgànics. Degut a la peculiaritat de la seva estructura que permet la rotació al voltant de l'enllaç C^C-C^F es pot estudiar aquest compost en el context dels rotors i giroscopis moleculars.

Les característiques principals del potencial de rotació interna calculat mitjançant el mètode DFT amb el funcional M062X obtingut per l'escombratge al voltant de l'enllaç C^C-C^F, revelen unes barreres rotacionals més petites de les esperades (1.8 kcal/mol). Tot i així, el potencial identifica correctament l'angle observat per espectroscòpia de raigs X en el mínim d'energia, així com la simetria C₂ esperada, la qual es caracteritza per dos conjunts de 10 mínims per volta. Una avaluació del potencial obtingut amb el mètode PM6 presenta un perfil qualitativament similar a l'observat amb el mètode DFT i funcional M062X on les principals diferències entre els dos mètodes, són l'alçada dels pics i l'absència de la petita barrera a 0° i °180°.

L'anàlisi dels paràmetres de desplaçament anisòtrop mitjançant el programa d'anàlisi tèrmic¹¹⁰ (THMA14C) en combinació amb els càlculs teòrics de l'estructura realitzats amb PM6, han revelat un perfil energètic amb unes barreres d'entre 1.5 kcal/mol i 2.5 kcal/mol amb vuit mínim estrets. Encara que la magnitud d'aquestes barreres no resulta especialment sorprenent per a un rotor tan esfèric, el seu potencial amb pous energètics tan estrets es poc comú.

Així doncs, l'estudi de fragments semiconductors rotant a gran velocitat dins de cristalls sòlids obre un nou camí al disseny de nous i revolucionaris materials amb propietats úniques i sorprenents.

DETALLS COMPUTACIONALS

Una de les problemàtiques que apareixen més sovint durant l'optimització de sistemes amb molt graus de llibertat, com el tractat en el present estudi, és la dificultat de localitzar el mínim global per a un angle de rotació concret. Normalment, en molècules més petites això es soluciona augmentant la precisió de l'algorisme d'optimització o bé alterant lleugerament la geometria de partida per tal de convergir, potser, en un altre mínim de més baixa energia. En el cas de sistemes com el present, però, en què el nombre de graus de llibertat és tan elevat, aquesta tasca esdevé impracticable.

Directament relacionat amb aquest fet, als problemes de convergència geomètrica s'hi suma el fet que, al forçar conformacions restringides al voltant d'un enllaç, lluny del mínim energètic per a la molècula, la configuració electrònica inicial (*guess*) utilitzada com a punt de partida per a convergir la part electrònica del càlcul en la majoria dels programes de càlcul, pot no ser la més adequada. Això es degut a que aquesta configuració inicial acostuma a estar dissenyada per aproximar-se al mínim global, i, per tant, pot conduir també a mínims locals per al càlcul de l'estructura electrònica que a la vegada afecten a la convergència de la geometria, donant lloc a energies força diferents per a dues estructures que difereixen molt poc en l'angle de rotació.

Per aquesta raó, ha estat necessari desenvolupar una metodologia per tal de poder realitzar aquesta tasca de correcció de la geometria i configuració electrònica de manera sistemàtica mitjançant un algorisme recursiu escrit en *bash script*, l'esquema del qual es presenta en la figura 4.41.

L'estratègia consisteix en realitzar, primer, un escombratge conformacional al voltant de l'enllaç C^C-C^F fixant l'angle diedre corresponent i relaxant la resta de la geometria molecular, per tal d'obtenir un primer conjunt de càlculs de partida corresponents a les diferents conformacions rotacionals.

Seguidament, tal com es descriu en l'algorisme de la figura 4.41, es llancen diversos càlculs al mateix temps partint d'algunes de les conformacions obtingudes en el primer escombratge, de manera que durant el procés cada conformació es recalcula constantment partint de l'estructura geomètrica i electrònica dels seus veïns, mantenint únicament les de més baixa energia. A mesura que els diferents càlculs van avançant es van obtenint conformacions amb energies més baixes, fins que no és possible obtenir una

energia més baixa per a cap conformació partint de la informació corresponent a les seves dues conformacions veïnes. En aquest moment finalitza el càlcul obtenint-se un conjunt d'estructures convergides corresponents a cadascuna de les conformacions rotacionals al voltant de l'enllaç C^C-C^F. Finalment es pren l'energia de cada conformació per construir la corba de potencial.

Aquesta metodologia permet trobar de manera automàtica les corbes d'energia potencial de rotació interna de molècules complexes, mitjançant la paral·lelització del càlcul en diferents processos independents i així aprofitar la infraestructura de grans centres de computació per treballar amb molècules de mida considerable.

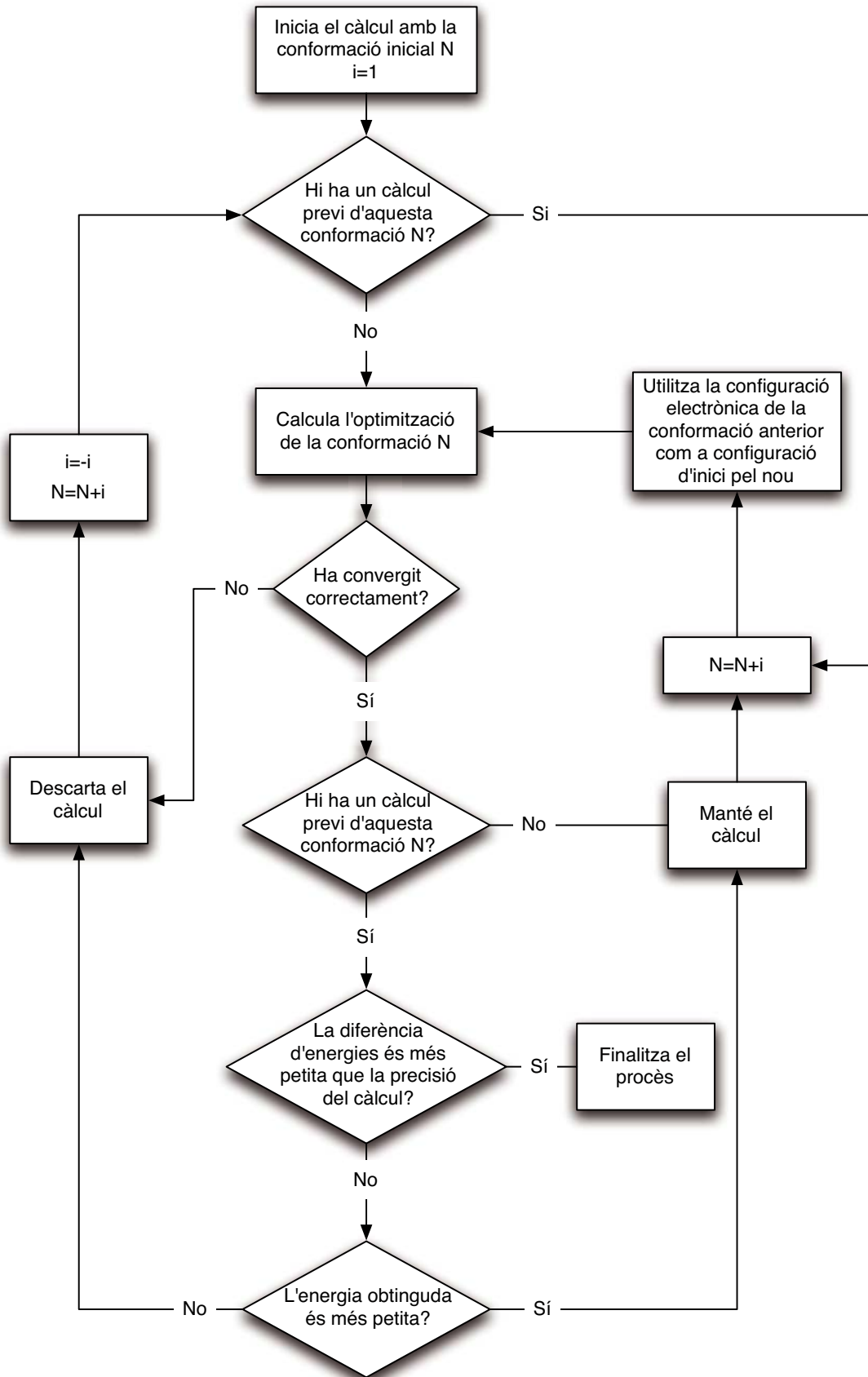


Figura 4.41. Esquema bàsic de l'algorisme utilitzat per al càlcul del potencial de rotació de l'IDipp-C₆₀ dins del cristall.

4.B. Estructura i dinàmica molecular del rotor de mestranol

1. INTRODUCCIÓ

El grup del Professor Miguel A. Garcia-Garibay del departament de Química de la Universitat de Califòrnia a Los Angeles (UCLA), treballant en el camp de la síntesi i caracterització de sòlids amfidinàmics, ha aconseguit sintetitzar recentment un nou compost, l'anomenat rotor de mestranol, en el qual un grup fenilè uneix dos fragments formats per l'estrogen mestranol (1,4-bis[3-metoxi-estra-1,3,5-(10)-trien-17 α -etnil]fenilè).²⁵ En la figura 4.42 es mostra la conformació que adopten aquestes molècules dins del cristall, amb els dos fragments mestranol (en blau) en una disposició més o menys paral·lela a cada costat del fragment fenilè (en vermell). El fenilè pot girar de manera pràcticament lliure al voltant de l'eix que conté els dos enllaços C-C triples que el connecten als dos fragments de mestranol.

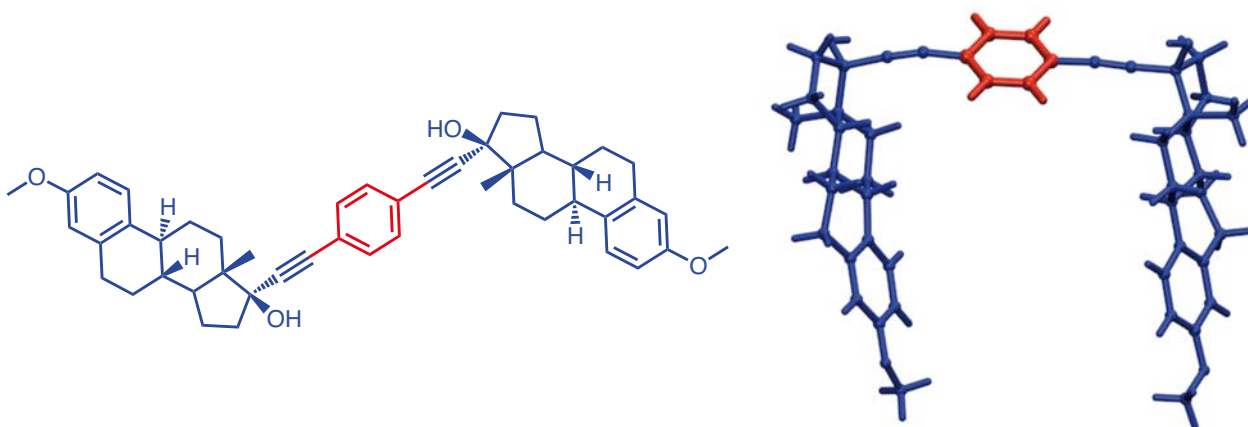


Figura 4.42. Molècula de 1,4-bis[3-metoxi-estra-1,3,5-(10)-trien-17 α -etnil]fenilè (rotor de mestranol). A la dreta es representa l'estructura tridimensional que aquesta molècula adopta dins del cristall a 150 K.

En estat sòlid s'obtenen uns cristalls amb simetria espacial $P3_2$ en els quals aquestes molècules es troben imbricades les unes sobre les altres amb un gir de 120° de manera que formen unes columnes helicoidals amb tres molècules per cel·la, tal com es mostra en la figura 4.43. Aquestes columnes es disposen en el cristall les unes al costat de les altres formant un empaquetament compacte (figura 4.43). En aquesta disposició, els fragments fenilè (en vermell) queden ubicats a l'interior dels canals que es formen entre els mestranols de cada columna, de tal forma que poden girar de manera més o menys lliure sense interaccionar massa amb l'estructura rígida formada pels fragments mestranol. Una anàlisi de les distàncies entre fragments fenilè al llarg de les columnes mostra, però, que depenent de l'orientació relativa entre fragments veïns hi poden haver distàncies interatòmiques suficientment curtes com per a que la interacció entre fenilens no sigui menyspreable, donant lloc a un comportament dinàmic complex en què la rotació de fragments veïns està correlacionada. Amb aquesta disposició, doncs, sembla que a primera vista els fenilens tenen una capacitat de rotar quasi lliurement dins del cristall al voltant dels respectius eixos aquí, interaccionant únicament amb els fenilens veïns, dotant el cristall del que seria un comportament amfidinàmic.

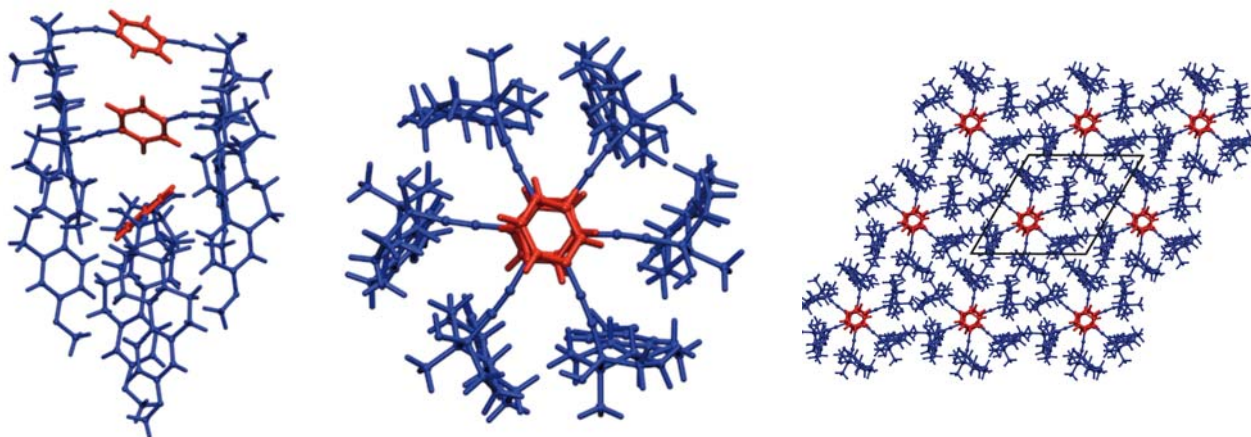


Figura 4.43. Disposició en forma de columnes del rotor de mestranol. A l'esquerra es mostra una vista lateral de la columna, al centre una vista axial, i a la dreta una vista axial de diferents columnes tal com s'empaqueten en el sòlid.

Partint d'aquest possible comportament amfidinàmic, s'han efectuat un conjunt d'anàlisis experimentals mitjançant les diferents tècniques existents per tal estudiar l'estructura cristal·lina en aquest sòlid i obtenir el màxim d'informació experimental possible del seu comportament dinàmic.

Els resultats experimentals obtinguts per espectroscòpia de raigs X indiquen l'existència de dues orientacions preferents per al fragment fenilè. Si s'usa l'angle diedre que formen el pla que conté el fragment fenilè i el pla perpendicular a la direcció de l'hèlix per indicar l'orientació dels fenilens, es veu que les dues orientacions preferents són perpendiculars entre si, amb uns valors de 45° i 135° per a aquest angle diedre. Malgrat que es trobi pràcticament la meitat dels fragments en cadascuna de les dues orientacions preferents, l'ocupació a temperatura ambient és lleugerament asimètrica amb una lleu preponderància de l'orientació de 45° sobre la de 135° (distribució d'aproximadament el 55% i el 45%, respectivament).

Per tal d'estudiar el comportament dinàmic del rotor de mestranol s'han enregistrat els espectres de ^{13}C CPMAS RMN a 155 K i 296 K que es mostren en la figura 4.44. En l'espectre superior s'observa l'espectre obtingut a 296K després d'haver aplicat el desfasament dipolar (DD). Comparant els espectres de la figura podem observar que en la zona entre $\delta=100$ i $\delta=140$, on apareixen els senyals dels carbonis C-H corresponents als anells aromàtics, hi ha tres parelles de pics (marcats amb una fletxa en l'espectre superior) que desapareixen en aplicar el DD i que, per tant, formen part dels extrems del fragment de mestranol. En aquesta mateixa zona, també s'observa un pic molt més intens (marcat amb un asterisc) que no disminueix en aplicar el desfasament dipolar, que correspon als quatre carbonis C-H equivalents en els fragments fenilè que formen la part mòbil del rotor.

Aquest fet, junt amb les dades obtingudes de la difracció de raigs X, revela que els fragments fenilè, a l'interior de les columnes, posseeixen una gran mobilitat rotacional al voltant de l'eix format pels grups acetilè que els hi permet adoptar diferents orientacions en l'espai.

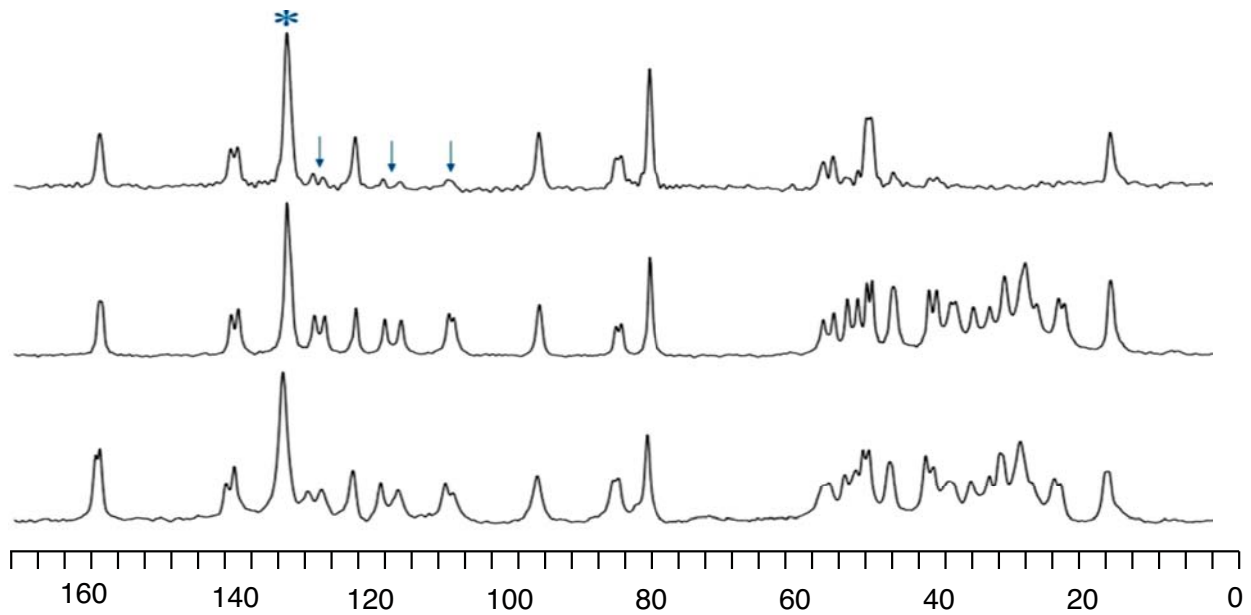


Figura 4.44. Espectre de ^{13}C CPMAS del rotor de metanol a 155 K (inferior) i a 296 K (centre). En l'espectre superior s'ha aplicat el desfasament dipolar a 296 K per tal d'eliminar els senyals corresponents als àtoms que no formen part del rotor.

Pel que fa a la informació dinàmica sobre el sistema, s'ha realitzat un estudi mitjançant la tècnica d'espectroscòpia de l'eco quadrupolar per RMN de deuteri del compost substituint tots els hidrògens dels fenilens que constitueixen la part mòbil del sistema.

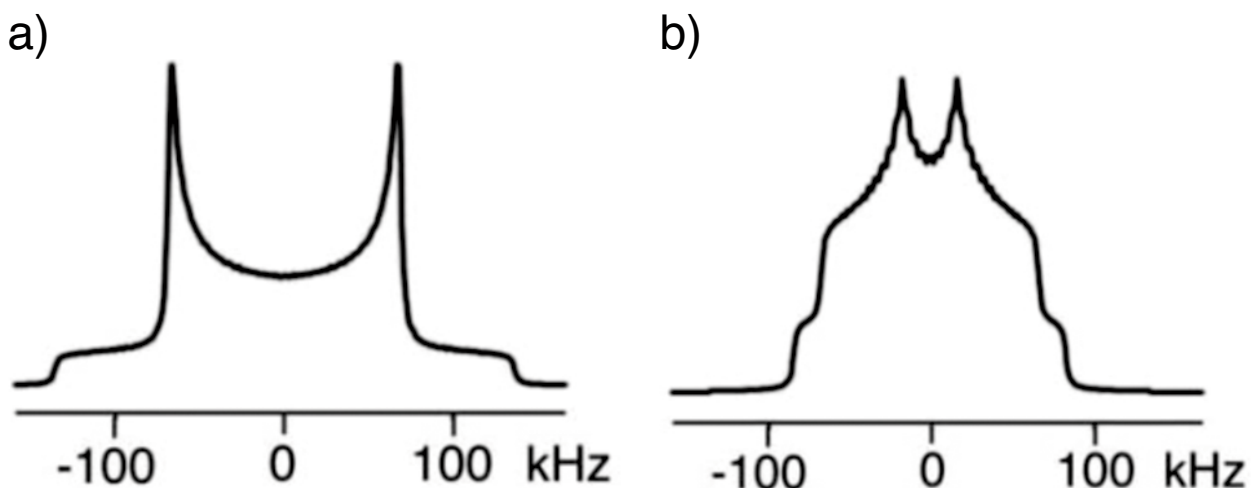


Figura 4.45. Simulació de l'espectre de l'eco quadrupolar per RMN de deuteri en el règim de rotació ràpida (>10 MHz, a l'esquerra) i lenta (<1 kHz, a la dreta) per a un intercanvi tipus two-fold.

El patró típic en aquest tipus d'experiments obtingut en el límit d'intercanvi ràpid per a la rotació dels fragments fenilè, mostrat en la figura 4.45, consisteix en dos màxims estrets separats per una distància d'uns 130 kHz, corresponent a un comportament amb dues geometries de baixa energia que intercanvien les seves posicions mitjançant rotacions de 180° al voltant de l'eix format pels grups acetilè.

Per al rotor de mestranol, en canvi, apareix un patró, representat per a diferents freqüències d'intercanvi en la figura 4.46, que malgrat que mostra un comportament similar a l'esperat a freqüències baixes, per a freqüències altes no s'ajusta a l'espectre esperat, indicant que en aquest cas no hi ha un potencial amb dues posicions de mínima energia clarament diferenciades.

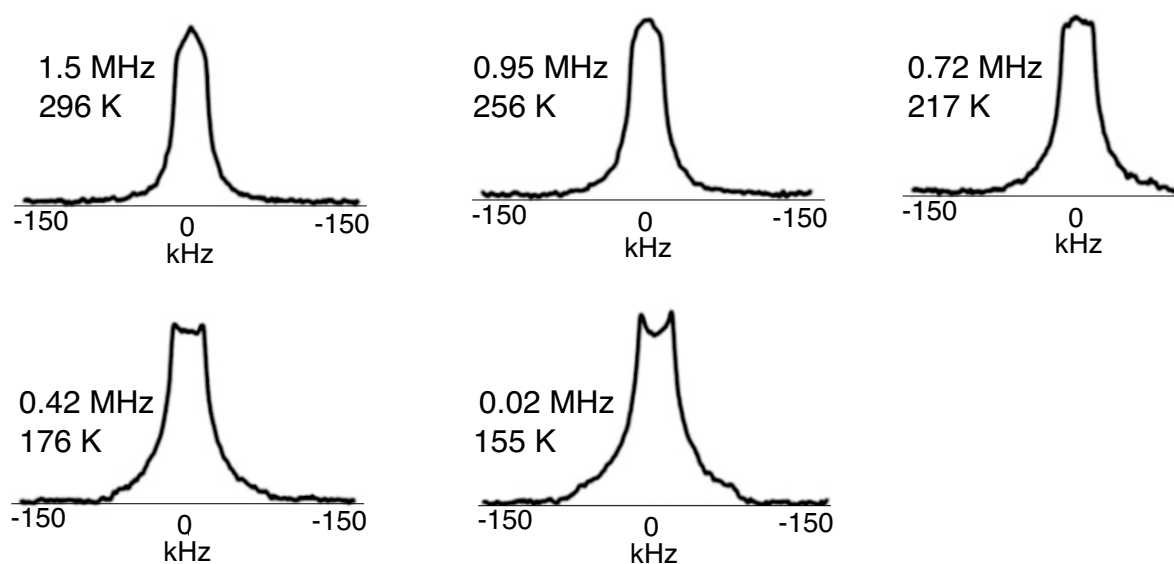


Figura 4.46. Espectre experimental obtingut de l'espectroscòpia de l'eco quadrupolar per RMN de deuteri del rotor de mestranol en què els quatre hidrògens del rotor han estat substituïts per deuteris a temperatures entre 155 i 296 K.

Utilitzant el programa ACODIM (descriu àmpliament en el primer capítol d'aquesta memòria) ha estat possible ajustar aquests resultats a un model amb quatre conformacions de mínima energia distribuïdes al llarg de la rotació del fragment fenilè que s'intercanvien mitjançant salts de 90° o de 180° amb freqüències d'intercanvi diferents. El problema d'aquest model és que, per tal que s'ajusti correctament als resultats experimentals, els intercanvis de 180° han de ser uns dos ordres de magnitud superior als de 90° , donant lloc a una descripció de la dinàmica del sistema poc coherent ja que prediu

que els intercanvis de 180° són molt més ràpids que els de 90° malgrat que en aquest cas un salt ràpid de 180° implicaria dos salts lents consecutius de 90° .

Aquest fet pot indicar dues coses: o bé la dinàmica d'aquest sistema segueix una trajectòria molt més complexa del que es podria pensar en un primer moment, o bé el model que ajusta bé les dades d'RMN no és adequat. Per tal de mirar de resoldre aquest problema, s'ha efectuat un estudi computacional per complementar la informació experimental i obtenir, així, una descripció de la dinàmica d'aquest sistema més coherent.

2. EL MODEL COMPUTACIONAL

Per tal de poder aclarir el procés mitjançant el qual tenen lloc els intercanvis en l'orientació dels fragments fenilè, s'ha desenvolupat un estudi computacional del problema utilitzant dues metodologies diferents: simulacions amb el mètode de Monte Carlo i simulacions de dinàmica molecular.

Els mètodes de Monte Carlo²³ es basen, a grans trets, en el mostreig aleatori de diferents configuracions del sistema, afavorint aquelles de més baixa energia, obtenint al final de la simulació un conjunt de configuracions que són una mostra representativa del sistema en equilibri termodinàmic. Aquest mètode permet explorar de manera computacionalment poc costosa les característiques estructurals associades a l'orientació dels fragments fenilè dins dels sòlid, així com estudiar la influència de la temperatura en aquestes. L'inconvenient principal d'aquest mètode és que no permet obtenir informació cinètica sobre el sistema, cosa que impedeix poder discernir entre un origen estàtic o bé dinàmic de la distribució d'orientacions resultant. Per aquesta raó, es necessari recórrer també a simulacions de dinàmica molecular²⁷ en què es simula explícitament el moviment dels fragments fenilè al llarg del temps.

L'inconvenient de les simulacions de dinàmica molecular és que són, en general i des d'un punt de vista computacional, molt més costoses que les simulacions de tipus Monte Carlo, ja que cal resoldre les equacions del moviment per tal d'obtenir la trajectòria de les diferents parts del sistema durant un temps determinat, cosa que implica calcular, a més de l'energia total, les forces que actuen sobre cadascuna de les parts mòbils del sistema. Això fa que l'aplicació d'aquest mètode considerant explícitament el moviment de

tots els àtoms en sistemes molt grans estigui restringida a temps de simulació curts, que sovint no permeten apreciar comportaments dinàmics interessants, com ara l'existència de correlacions entre el moviment de dos fragments veïns.

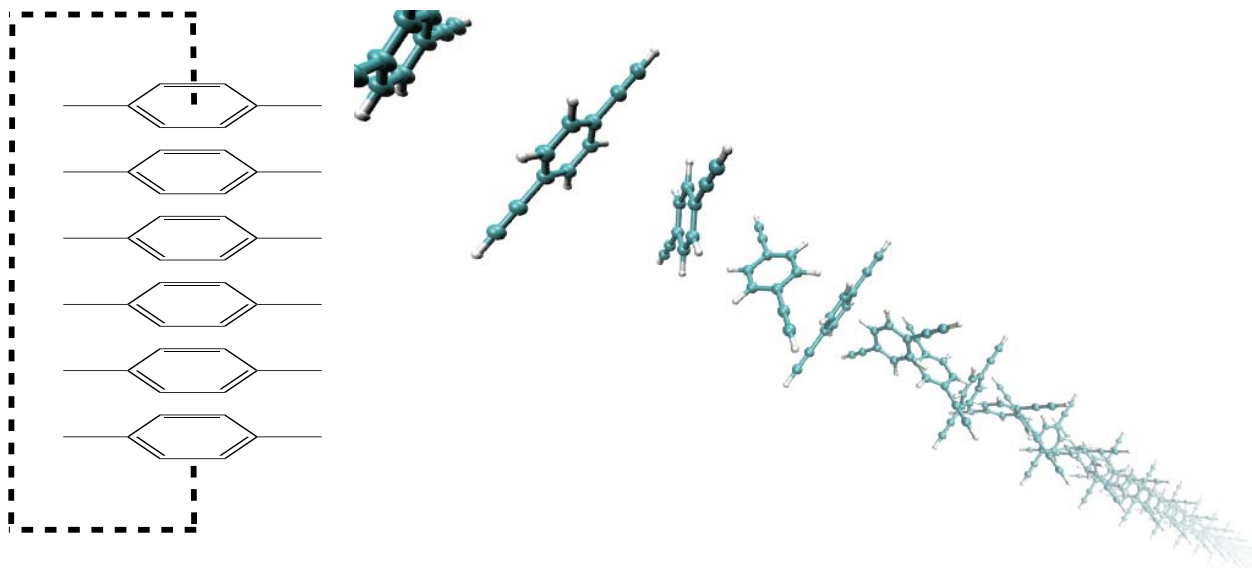


Figura 4.47. Esquema del model de cadena periòdica on només s'inclouen les parts mòbils del rotor de mestranol. A la part esquerra de la figura es mostra un esquema de la disposició dels fenilens en la cadena.

Per aquest motiu, en el present treball, s'ha dissenyat un model simplificat del cristall on només es tenen en compte els fragments fenilè d'una mateixa columna considerant tan sols les interaccions entre ells i menyspreant la possibilitat d'interaccions entre les parts mòbils i el seu entorn en el cristall. Aquest model, que es mostra en la figura 4.47, consisteix en una cadena periòdica de 1000 fenilens que estan situats els uns sobre els altres formant una cadena on els eixos de rotació dels diferents fragments formen una hèlix, com la que es troba en l'estructura experimental obtinguda per difracció de raigs X. El moviment d'aquests fenilens es restringeix a la rotació al voltant de l'eix alquí, limitant així el nombre de graus de llibertat a un únic angle per fragment i reduint, per tant, el cost computacional de la simulació.

Per tal de calcular l'energia d'interacció entre els diferents fragments de la cadena, s'ha escollit un model de potencial a parells en què cada fenilè interacciona únicament amb els dos fenilens adjacents de forma independent. D'aquesta manera, es pot calcular el potencial total (V_{total}) del sistema com a suma de les interaccions de cada parell, tal com es mostra en l'equació 1

$$V_{total} = V_{N,1} + \sum_{i=1}^{N-1} V_{i,i+1} \quad (4.11)$$

on N és el nombre de fragments a la cadena i $V_{i,i+1}$ el potencial d'interacció entre dos fragments veïns.

L'energia d'interacció entre dos fragments veïns s'ha calculat mitjançant la modelització d'un dímer de 1,4-dietinilbenzè aïllat, emulant un grup fenilè on s'han saturat les valències lliures a l'extrem dels grups alquí amb àtoms d'hidrogen, tal com es mostra en la figura 4.48. Per obtenir la superfície de potencial s'ha fet un escombratge de l'energia del dímer respecte als angles de rotació dels dos fragments.

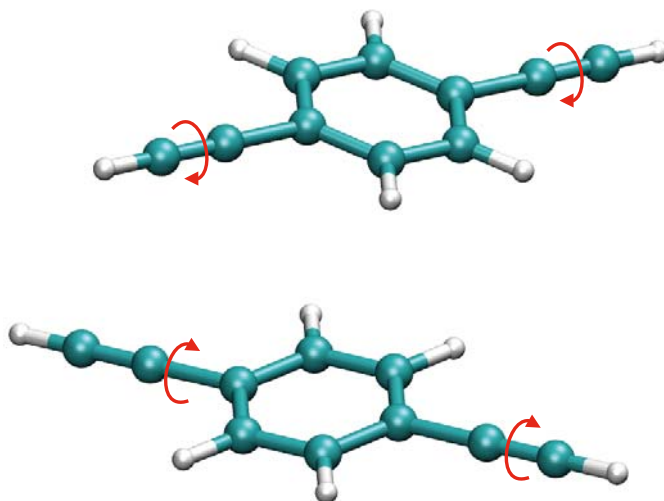


Figura 4.48 Dímer utilitzat per modelar la interacció entre dos fenilens.

En el dímer, dues molècules de 1,4-dietinilbenzè estan situades una sobre l'altre de forma paral·lela a una distància de 5 Å, formant un angle de 120° entre elles i un angle de 90° amb la direcció de la cadena, per tal de reproduir la disposició espacial relativa dels dos fragments dins del cristall (figura 4.49).

La geometria d'aquestes molècules s'ha obtingut mitjançant l'optimització en fase gas de la molècula aïllada de 1,4-dietinilbenzè mitjançant el mètode DFT amb el funcional B3LYP¹¹¹ i la base 6-31G(d,p).

Un cop disposades les molècules en aquesta posició, es realitza un conjunt de rotacions rígides respecte l'eix alquil de cadascun dels dos fragments i es realitza un càlcul puntual del dímer, per tal d'obtenir una malla de punts de l'energia en funció dels dos angles de rotació.

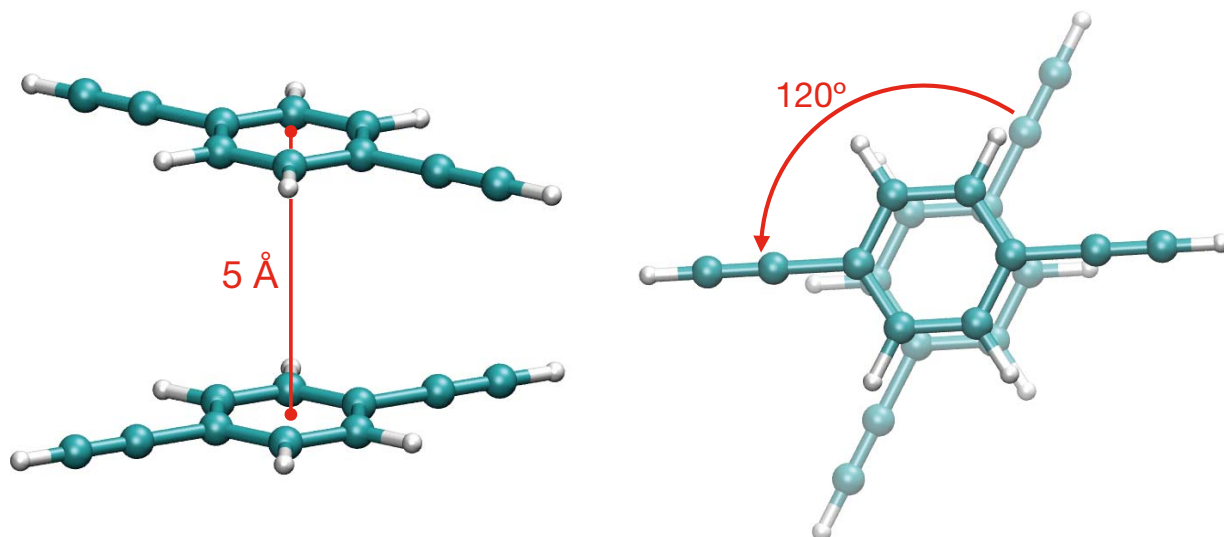


Figura 4.49. Disposició de les molècules de 1,4-dietinilbenzè en el dímer. A l'esquerra es mostra la distància entre els centres dels anells fenílics i a la dreta l'angle establert entre els seus eixos de rotació.

Per calcular la superfície de potencial per a aquest dímer s'han emprat dos mètodes computacionals diferents: per una banda, un mètode empíric de mecànica molecular amb el camp de força MM3¹¹² i, per l'altra, el mètode químic-quàntic MP2^{27,113} amb la base 6-31G(d,p).

La mecànica molecular és un mètode computacionalment poc costós on l'energia d'interacció entre els àtoms del sistema es descriu de manera senzilla en funció d'un conjunt de paràmetres empírics anomenats *camp de força*. Aquestes interaccions poden ser de dos tipus: covalent o no covalents. Les interaccions covalents, que corresponen a aquelles que s'estableixen entre els àtoms directament enllaçats, i les seves energies depenen bàsicament de les distàncies d'enllaç, angles i angles diedres que hi ha entre àtoms enllaçats. Les interaccions no covalents, també anomenades interaccions de van der Waals, s'estableixen entre àtoms que, malgrat no estar directament connectats, es troben a una distància prou propera per interaccionar. Les energies d'interacció en aquest cas depenen bàsicament de la distància entre àtoms, estiguin directament connectats o no. Malgrat que aquests termes acostumen a ser molt més petits que els corresponents a

les interaccions covalents, el fet que no depenguin de la connectivitat fa que afectin a molts més àtoms a la vegada, contribuint de manera important a l'energia total del sistema.

Els mètodes basats en un camp empíric de forces resulten molt útils per al tractament de sistemes amb molts àtoms, on l'ús de mètodes més acurats on es consideri explícitament l'estructura electrònica del sistema resulta impracticable. En general, aquests mètodes, si estan ben parametrizats, ofereixen bons resultats per a molècules orgàniques senzilles que adoptin geometries properes a les d'equilibri.

Quan dos anells aromàtics es troben suficientment propers, com en aquest cas, s'estableix una interacció no covalent entre els seus sistemes π . Aquestes interaccions, anomenades π - π *stacking*,¹¹⁴ no estan incloses en els mètodes estàndard de mecànica molecular. Això fa que sovint sigui necessari recórrer a mètodes de la química quàntica per tal de descriure la interacció entre aquest tipus de molècules de manera adequada. No obstant això, molts dels funcionals més utilitzats en càlculs basats en la DFT, com ara el B3LYP, no resulten adequats, ja que no descriuen correctament aquest tipus d'interaccions, i per tant, és necessari utilitzar un mètode que incorpori una descripció de la correlació electrònica que permeti tractar interaccions d'aquest tipus.

Una alternativa per a sistemes de mida no massa gran que representa un bon compromís entre precisió i viabilitat és el mètode MP2.¹¹⁵ A diferència del que es fa en els camps de força, en aquest mètode els electrons es tracten de manera explícita i els efectes de correlació electrònica s'introdueixen mitjançant teoria de perturbacions de segon ordre. Tot i així, a diferència de la mecànica molecular, el mètode MP2 resulta molt costós computacionalment i, per tant, una simulació estesa a tot el sòlid resultaria inviable.

Degut a la simetria C_2 respecte l'eix alquil de la molècula de 1,4-dietinilbenzè, la superfície de potencial respecte la rotació d'aquest eix presenta una periodicitat de 180° , de manera que no és necessari escombrar tota la volta sencera de 360° . Per aquest motiu s'ha treballat amb superfícies periòdiques de 180° . En la figura 4.50 es mostra un esquema de les coordenades escollides (angles de rotació) per definir el moviment del dímer.

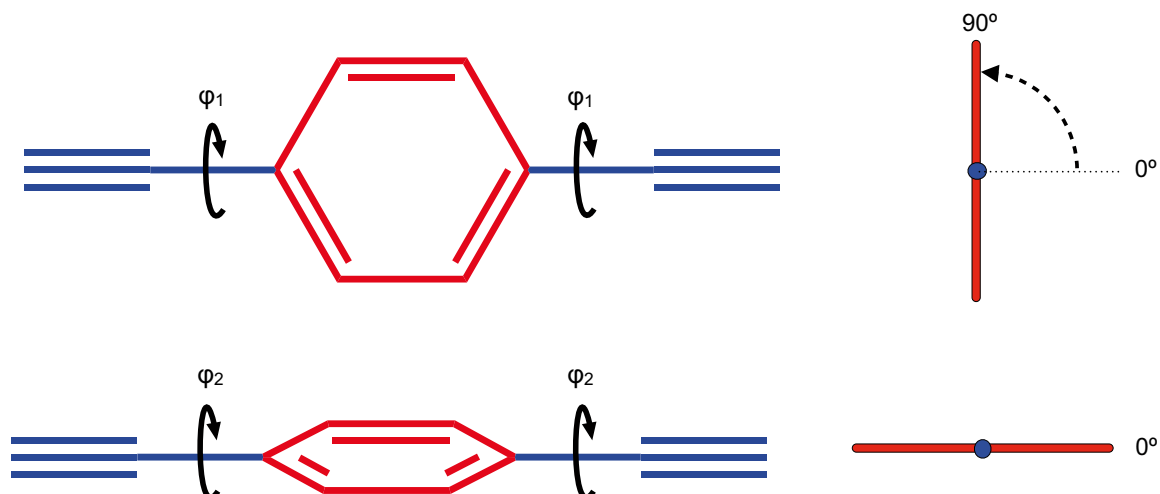


Figura 4.50. Coordenades escollides per definir el dímer. A l'esquerra es mostra un esquema del dímer en la disposició ($\varphi_1=90^\circ$, $\varphi_2=0^\circ$). A la dreta es mostra una vista axial respecte l'eix alquil de la mateixa disposició on s'indiquen els angles de referència utilitzats.

En la figura 5.51, es mostren les superfícies d'energia potencial calculades amb MM3 i MP2/6-31G(d,p) obtingudes de l'escombratge al voltant dels dos angles φ_1 i φ_2 . Es pot observar com en totes dues superfícies apareix una zona de molt alta energia al voltant del centre de la figura que correspon a una geometria amb els dos fenils coplanars ($\varphi_1=90^\circ$, $\varphi_2=90^\circ$). En aquesta geometria alguns dels hidrògens dels anells fenílics es troben molt propers entre si (entorn a 0.7 Å), cosa que fa que els efectes estèrics siguin tan importants que aquesta regió esdevé quasi inaccessible.

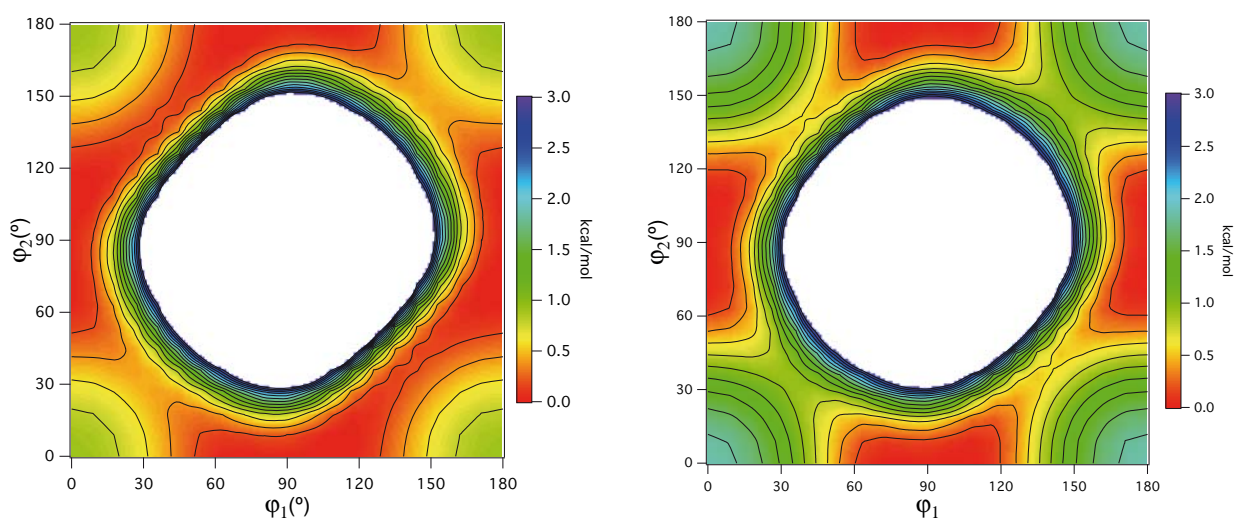


Figura 4.51. Superfície d'energia potencial d'interacció entre dos fragments obtinguda amb mecànica molecular MM3 (esquerra) i amb el mètode MP2 amb la base 6-31G(d,p) (dreta), en funció dels angles φ_1 i φ_2 que determinen l'orientació de les molècules de 1,4-dietilbenzè en el dímer.

Per altra banda, també s'hi pot observar quatre petits màxims relatius equivalents per simetria, d'aproximadament 1 kcal/mol per al MM3 i 2 kcal/mol per al MP2 /6-31G(d,p), situats en les cantonades de les gràfiques ($\varphi_1=0^\circ$, $\varphi_2=0^\circ$), ($\varphi_1=0^\circ$, $\varphi_2=180^\circ$), ($\varphi_1=180^\circ$, $\varphi_2=0^\circ$) i ($\varphi_1=180^\circ$, $\varphi_2=180^\circ$). Aquests màxims corresponen a la geometria en què els dos fenilens es troben paral·lels entre ells i perpendiculars a l'eix de la columna (figura 4.52). Per a aquesta posició relativa dels dos fragments, malgrat que geomètricament sembli ser la més favorable, hi apareix un petit màxim en l'energia degut a la interacció entre els sistemes π dels dos anells de manera que els mínims absoluts de la superfície de potencial es desplacen cap a la regió del voltant de ($\varphi_1=0^\circ$, $\varphi_2=90^\circ$) on ambdós fenilens es troben perpendiculars entre ells. Aquesta interacció ja ha estat descrita per a dímers de molècules aromàtiques, com per exemple el benzè,¹¹⁶ en estudis anteriors, on s'ha trobat que la conformació perpendicular és aproximadament 1 kcal/mol més estable que la paral·lela.

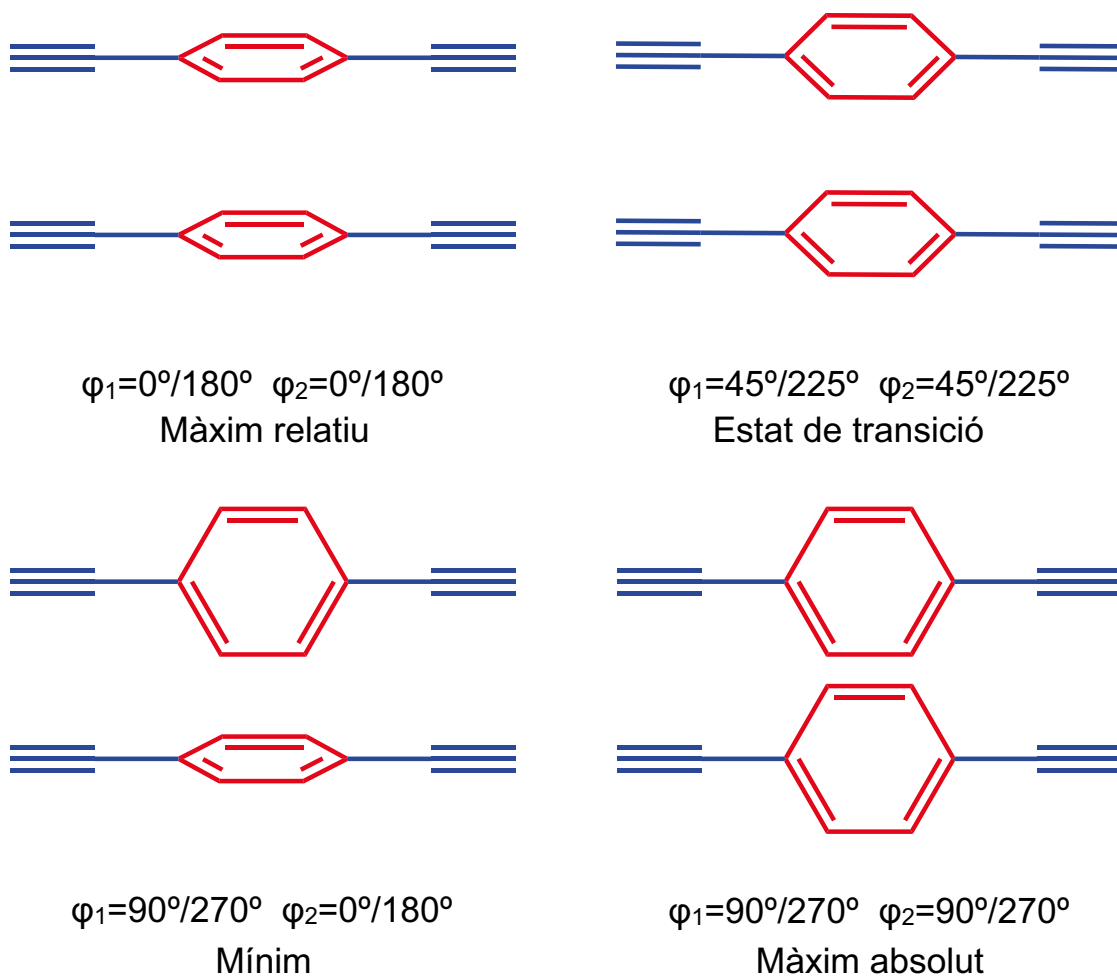


Figura 4.52. Esquema de les geometries dels punts característics del dímer de 1,4-dietinilbenzè.

Una anàlisi detallada de la superfície de potencial en aquest punt, revela que en realitat apareixen dos mínims equivalents per simetria separats per uns 30° amb un petit estat de transició al centre que correspon a la posició ($\phi_1=0^\circ$, $\phi_2=90^\circ$). Aquest fet es degut a que el model força una distància constant entre els dos fenilens al llarg de la rotació, de tal manera que en la geometria ($\phi_1=0^\circ$, $\phi_2=90^\circ$), en què els fenilens es troben perpendiculars entre ells, la distància entre els hidrògens és massa curta i l'impediment estèric desafavoreix lleugerament aquesta posició de manera que apareixen dues estructures enantiomèriques de mínima energia al seu voltant, tal com s'observa en l'esquema de la figura 4.53.

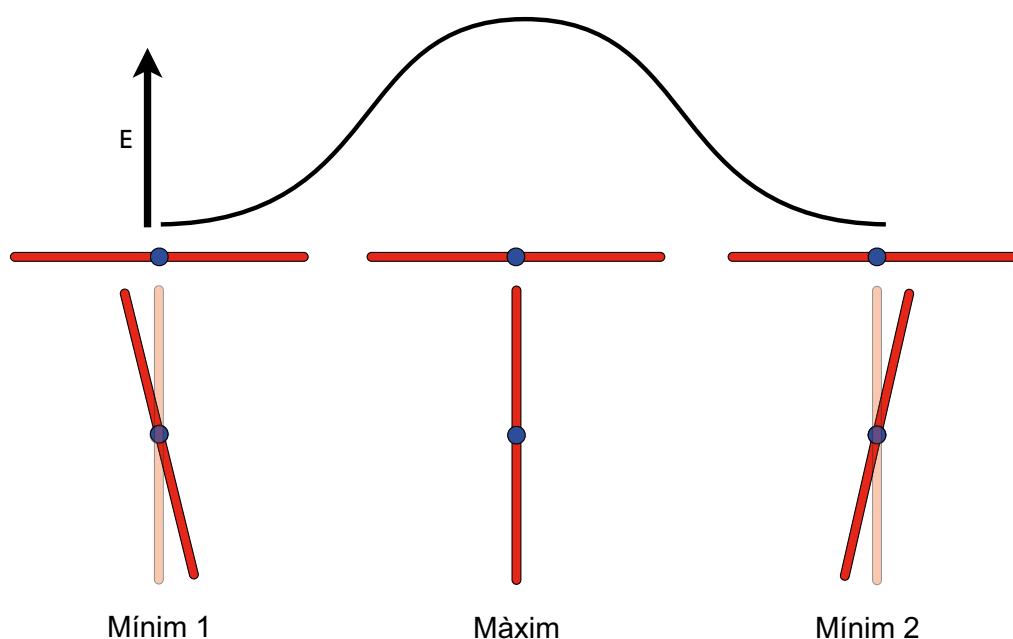


Figura 4.53. Esquema de les geometries del dímer pròximes als mínims d'energia potencial. En el centre es mostra la geometria ($\phi_1=0^\circ$, $\phi_2=90^\circ$), en els extrems les dues geometries enantiomèriques de mínima energia.

Finalment, els diferents mínims estan connectats per dos camins diferents fitats per estats de transició situats al voltant de ($\phi_1=35^\circ$, $\phi_2=35^\circ$) i ($\phi_1=40^\circ$, $\phi_2=140^\circ$) aproximadament de 1.1 kcal/mol pel mètode MP2 i 0.5 kcal/mol per MM3.

En la taula 4.5 es mostra una comparativa entre els valors dels punts característics d'ambdues superfícies d'energia potencial. S'observa com el mètode MP2 dona valors sistemàticament superiors al mètode MM3, exemplificant les limitacions dels mètodes de mecànica molecular per descriure correctament les interaccions de dispersió a llarg abast. Tot i així, cal notar que les alçades relatives entre els màxims i els estats de transició són

similars en els dos mètodes, indicant que, malgrat que el mètode MM3 no es capaç de reproduir quantitativament les alçades de les diferents barreres de potencial, mostra un comportament qualitativament similar a l'obtingut amb el mètode MP2.

	MM3		MP2	
	Posició φ_1/φ_2	Energia	Posició φ_1/φ_2	Energia
Màxim	0°/0°	1.0	0°/0°	1.9
Mínim	175°/75° 5°/15°	0.0	178°/78° 2°/12°	0.0
TS ₁	32°/32°	0.5	35°/35°	1.1
TS ₂	35°/141°	0.2	39°/141°	0.6

Taula 4.5. Taula d'angles i energies dels punts característics de les superfícies calculades amb el mètodes MM3 i MP2 (kcal/mol).

Un cop definit el model i calculat el potencial d'interacció en forma de superfícies d'energia potencial, s'ha dut a terme un conjunt de simulacions mitjançant el mètode de Monte Carlo sobre el sistema per tal d'obtenir informació sobre la distribució d'equilibri de les diferents orientacions dels fenilens en funció de la temperatura i poder, així, compararlo amb les dades experimentals obtingudes per difracció de raigs X.

Per tal de fer-ho, s'han interpolat les superfícies d'energia potencial per *splines* mitjançant el programa INTHIS, per tal de construir una funció interpolada periòdica i utilitzar-la en el programa ASMCCA de simulació de Monte Carlo*. D'ambdós programes se n'ha parlat àmpliament en el primer capítol d'aquesta memòria.

Aquestes simulacions s'han dut a terme per a una cadena de 1000 fragments fenilè a temperatures de 100, 150 i 200 K, utilitzant les superfícies d'energia potencial obtingudes per ambdós mètodes (MM3 i MP2) per definir la interacció entre fragments.

* veure secció de detalls computacionals

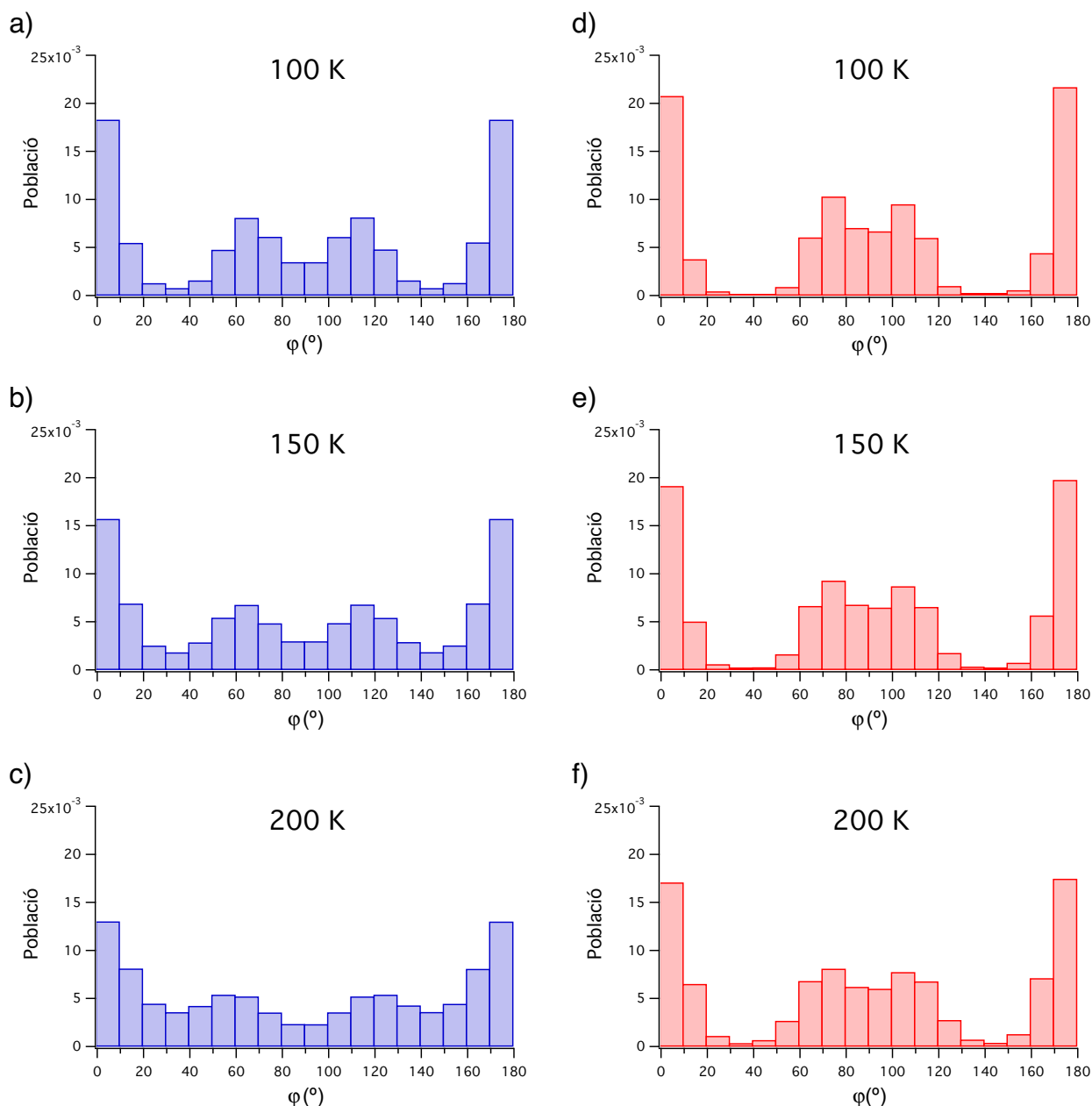


Figura 4.54. Distribució de l'angle de rotació θ dels fenilens obtinguda en la simulació de Monte Carlo mitjançant el programa ASMCCA utilitzant les superfícies calculades amb el mètode MM3 (en blau) i el MP2 (en vermell) a temperatures de 100K, 150K i 200K, respectivament.

En la figura 4.54 es presenta la distribució per a l'angle de rotació φ adoptat pels fenilens durant les simulacions. Aquest angle està definit de la mateixa manera que l'angle d'escombratge de cadascuna de les molècules del dímer per construir la superfície d'energia potencial, on la posició en què el fenilè es troba perpendicular a la direcció de la cadena és $\theta=0^\circ$, tal com es mostra en la figura 4.55.

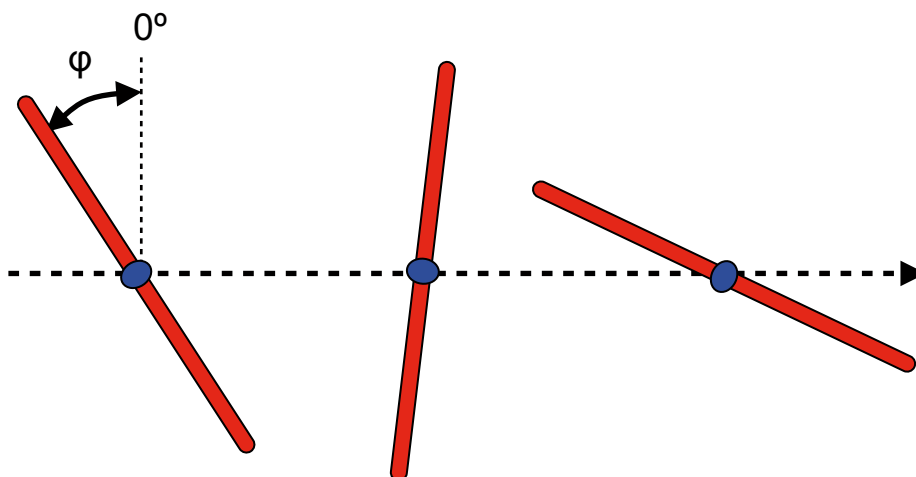


Figura 4.55. Representació de l'angle de rotació φ utilitzat per definir l'orientació del fenilens dins la cadena durant les simulacions de Monte Carlo. En la figura es mostren tres fragments fenilè (en vermell) en diferents orientacions. En negre es mostra la direcció de la cadena.

Analitzant aquestes distribucions, s'observa que, a baixes temperatures i per a ambdues superfícies de potencial, l'orientació més probable és la perpendicular a la direcció de la cadena ($\varphi=0^\circ$ o $\varphi=180^\circ$). També es veu que hi ha una probabilitat considerable de trobar orientacions entre 40° i 140° amb una distribució amb dos màxims per a valors al voltant de 60° i 120° per a la superfície calculada amb MM3, i de 70° i 110° per a la obtinguda amb el mètode MP2. Aquests dos pics centrals, es deuen als dos mínims situats al voltant de la zona ($\varphi_1=0^\circ$, $\varphi_2=90^\circ$), els quals estan separats uns 30° - 40° , posant de manifest que la geometria totalment perpendicular a la cadena ($\varphi=90^\circ$) està lleugerament desfavorida.

Finalment, es pot veure que l'efecte de la temperatura influeix principalment en la forma dels pics, essent més amples i baixos a temperatures més elevades, per a les quals la distribució va tendint progressivament a una distribució uniforme.

Aquesta distribució, però, no reproduïx les dades experimentals obtingudes per difracció de raigs X^{25} en què s'observen dues estructures preferents corresponents a angles de 45° i 135° , respectivament. Aquesta discrepància indica que el model senzill utilitzat en les simulacions mitjançant el mètode de Monte Carlo no és suficient per a descriure l'estructura en aquest compost i, per aquesta raó, ha estat necessari revisar el model inicial tenint en compte altres paràmetres estructurals del rotor.

Observant detingudament l'estructura experimental dels cristalls obtinguda per difracció de raigs X, es pot veure que els eixos al voltant dels que giren els fenilens no es troben exactament perpendiculars a la direcció de la columna, sinó que presenten un angle d'inclinació d'uns 8° respecte el pla perpendicular, tal com es mostra en la figura 4.56.

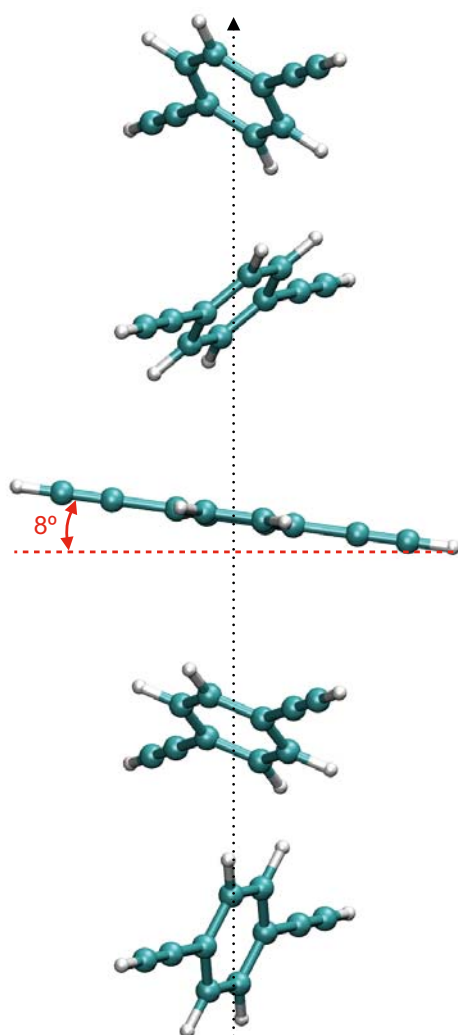


Figura 4.56. Angle d'inclinació de l'eix de rotació dels fenilens respecte la direcció de la columna.

Per tal de veure si aquesta característica estructural és important en la distribució final d'orientacions per als fenilens, s'ha elaborat un segon model tenint en compte aquest angle d'inclinació en el càlcul de la superfície potencial d'interacció. Per fer-ho, s'ha construït el dímer utilitzant la mateixa geometria optimitzada a nivell B3LYP/6-31G(d,p) per a les molècules de 1,4-dietinilbenzè, disposant-les de la mateixa manera que en el model anterior, però incorporant aquesta inclinació tal com és mostra en la figura 4.56. De

la mateixa manera, s'ha obtingut la superfície d'energia potencial efectuant una rotació rígida dels dos fragments del dímer respecte els eixos alquil i calculant l'energia a diferents punts.

A la figura 4.57, es mostren les superfícies de potencial calculades emprant els mateixos mètodes utilitzats prèviament: MM3 i MP2/6-31G(d,p).

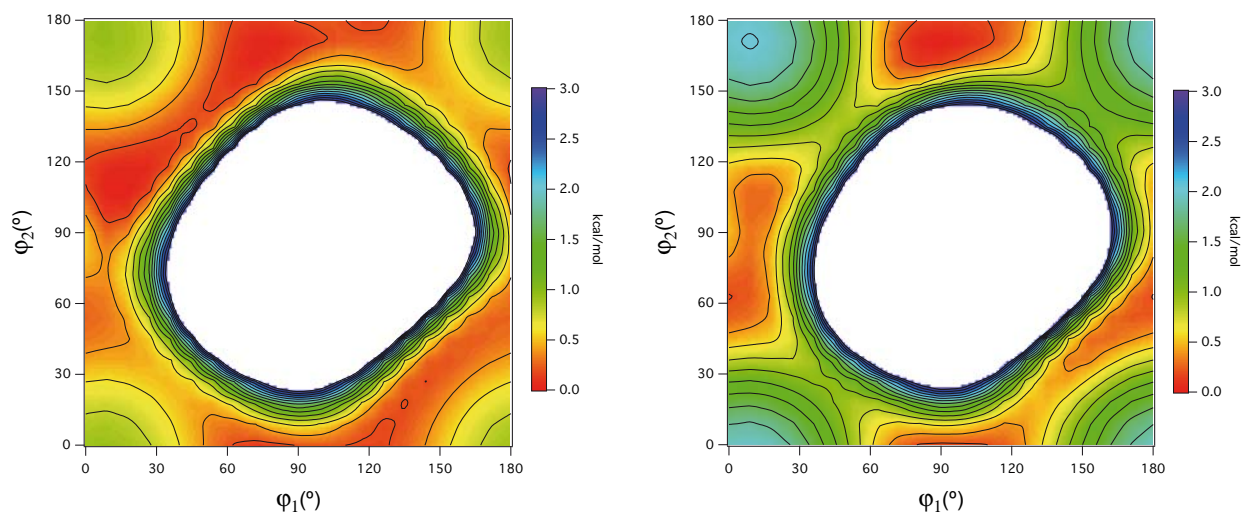


Figura 4.57. Superfície d'energia potencial d'interacció entre dos fragments obtinguda amb mecànica molecular MM3 (esquerra) i amb el mètode MP2 amb la base 6-31G(d,p) (dreta), incorporant l'angle d'inclinació al model.

Una primera inspecció visual d'ambdues superfícies de potencial ens mostra que, de la mateixa manera que per al primer model, hi ha una regió de molt alta energia al voltant de la posició ($\phi_1=90^\circ$, $\phi_2=90^\circ$) degut a efectes estèrics entre fenilens. En les noves superfícies segueixen apareixent quatre màxims locals equivalents per simetria a les cantonades de les gràfiques (valors de 0° o 180° per a ϕ_1 i ϕ_2) d'aproximadament la mateixa alçada que en el model anterior, però que, en aquest cas, no corresponen exactament a la posició ($\phi_1=0^\circ$, $\phi_2=0^\circ$) sinó que estan una mica desplaçats tal com és veu en la taula 4.6. Degut a aquest desplaçament, les quatre parelles de mínims observades en la superfície del model anterior, també s'han desplaçat i a la vegada han deixat de ser equivalents entre ells. Aquest efecte es pot explicar per la pèrdua de simetria del dímer en incorporar l'angle d'inclinació de 8° de cada fragment.

	MM3		MP2	
	Posició ϕ_1/ϕ_2	Energia	Posició ϕ_1/ϕ_2	Energia
Màxim	8°/170°	0.9	9°/170°	2.0
Mínim	15°/111° 75°/165°	0.0	13°/103° 89°/170°	0.0
TS₁	47°/141°	0.3	47°/135°	0.9
TS₂	34°/25° 148°/150	0.5	39°/26° 147°/143°	1.0
TS₃	153°/38°	0.2	146°/32°	0.5

Taula 4.6. Taula d'angles i energies dels punts característics de les superfícies calculades per al dímer amb el mètodes MM3 i MP2, tenint en compte l'angle d'inclinació (kcal/mol). Els mínims mostrats a la taula no són equivalents però presenten una energia tan propera que s'han inclòs en la mateixa fila.

En la figura 4.58, es mostra esquemàticament el trencament de la simetria que produeix la modificació de l'orientació de l'eix de rotació en la superfície de potencial respecte del cas ideal d'una cadena amb tots els eixos de rotació alineats en la mateixa direcció i perpendiculars a la direcció de la cadena (figura 4.58a). En aquest cas, el gir de qualsevol dels dos fenilens en el dímer usat per obtenir la superfície de potencial, és equivalent en qualsevol dels dos sentits i la superfície de potencial presenta els 4 plans de simetria mostrats a la figura 4.58a. Els quatre màxims (etiquetats com a M) i quatre parelles de mínims (etiquetats com a m) són equivalents per simetria, així com els quatre estats de transició que es troben en els camins de mínima energia que els connecten (identificats amb l'etiqueta TS). En el cas que els eixos de rotació d'ambdós fragments no siguin coincidents, com es mostra en la figura 4.58b, els dos sentits de gir dels fenilens ja no són equivalents, però degut a la simetria de cadascun dels dos fragments encara es conserven 2 dels 4 plans de simetria. En aquest cas hi segueix havent quatre màxims, que segueixen sent equivalents entre si, però, tal com és representa en la figura mitjançant màxims en forma d'el·lipses, apareix una pèrdua de simetria. Per als mínims hi ha una relació equivalent: tot i conservar la seva equivalència per simetria, ja no són simètrics respecte la direcció de la rotació com ho eren en el cas anterior. Per tant, els quatre camins de mínima energia que els connecten ja no són equivalents per simetria i es troba que els quatre estats de transició equivalents que hi havia al cas anterior donen lloc a dos parells diferents d'estats de transició equivalents. Com a resultat d'afegir un

angle d'inclinació respecte de la perpendicular de la cadena (figura 4.58c), els màxims es desplacen de la seva posició corresponent a angles de 0° o 180° fent que es mantingui únicament un dels dos plans de simetria, encara que, degut a la periodicitat de les coordenades angulars, segueixen sent tots quatre equivalents. El desplaçament dels màxims de la seva posició a les cantonades provoca que les parelles de mínims ja no siguin equivalents entre ells, així com els camins de mínima energia que els connecten. En aquest cas apareixen tres estats de transició no equivalents: dos diferents que cauen sobre el pla de simetria que queda i un parell d'equivalents per aquest mateix pla de simetria.

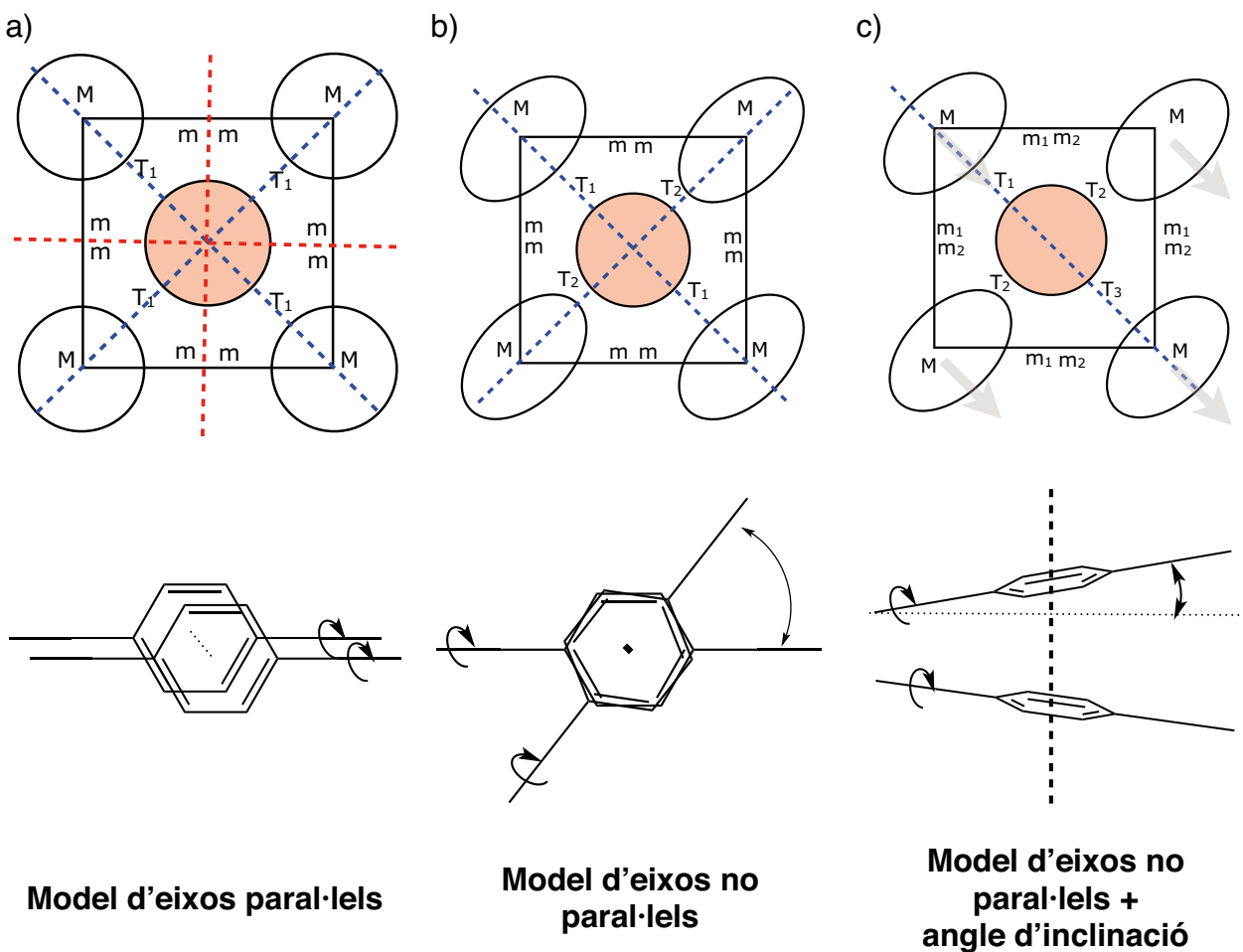


Figura 4.58. Esquema de la simetria de les superfícies de potencial del dímer en el model d'eixos paral·lels (a), el model d'eixos no paral·lels (b) i el model d'eixos no paral·lels incorporant l'angle d'inclinació (c).

Utilitzant la superfície de potencial del nou model, s'ha realitzat una nova sèrie de simulacions per Monte Carlo a diferents temperatures, tal com s'havia efectuat en el model anterior. Observant les noves distribucions de l'angle θ (figura 4.59), es veu

clarament com, en el cas de la superfície de potencial obtinguda amb el mètode MM3, en els dos pics centrals hi ha hagut una asimetrització important respecte del model anterior, i un desplaçament d'aquests pics cap a les regions de 55° i 125° . Aquesta asimetrització, és deguda a la pèrdua d'equivalència entre les parelles de mínims mostrades en la superfície d'energia potencial de la figura 4.57. En el cas de les simulacions realitzades amb el mètode MP2, aquesta asimetrització no és tan pronunciada.

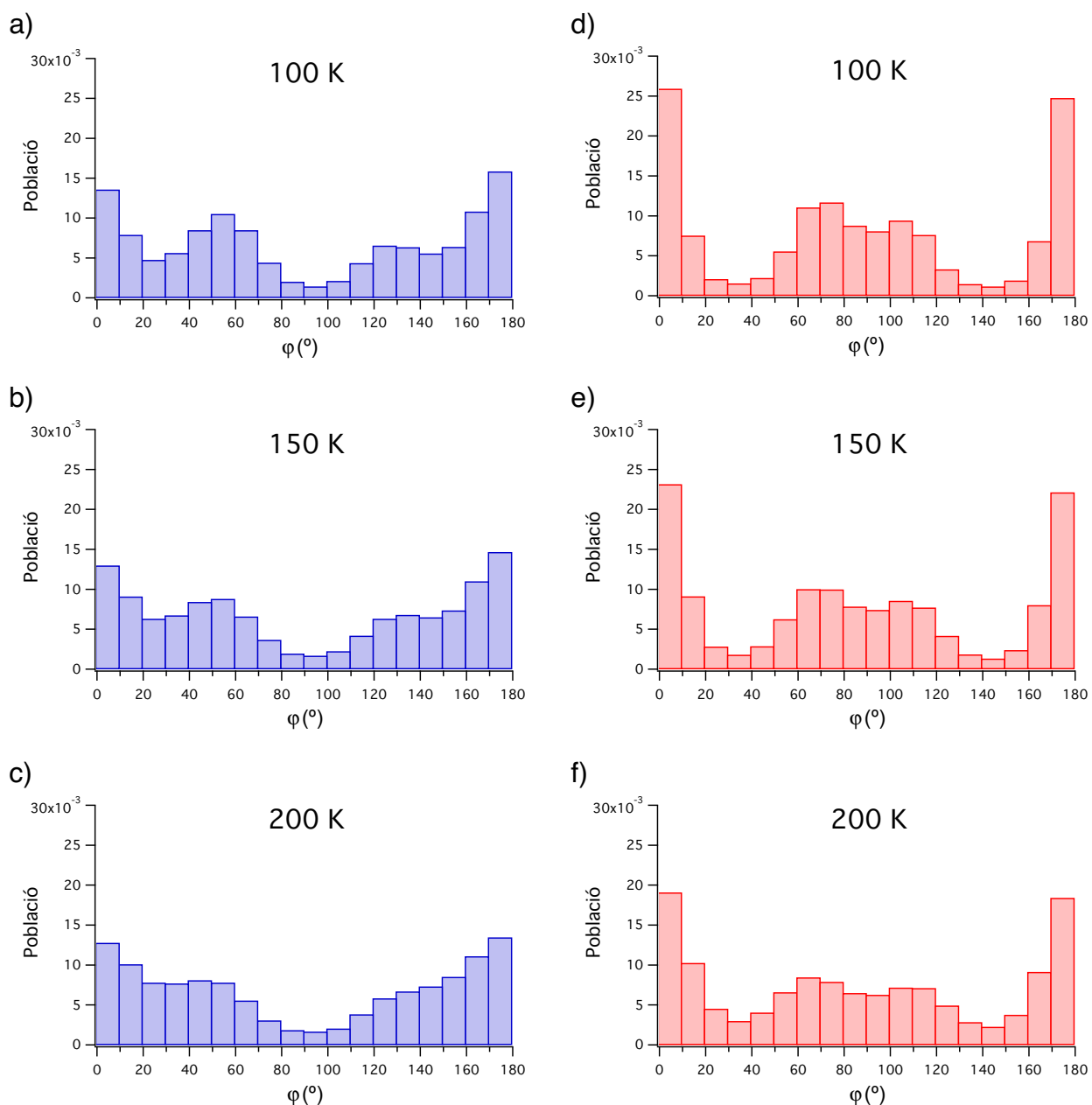


Figura 4.59. Distribució de l'angle de rotació ϕ dels fenilens obtinguda en la simulació de Monte Carlo mitjançant el programa ASMOCA utilitzant les superfícies calculades amb el mètode MM3 (en blau) i el MP2 (en vermell), incorporant l'angle d'inclinació al model, a temperatures de 100K, 150K i 200K, respectivament.

Malgrat tot, els efectes introduïts per la consideració en el model de l'angle d'inclinació dels eixos de rotació no aconsegueixen fer que la distribució d'orientacions calculada s'assembli a l'experimental. Emprant qualsevol de les dues superfícies calculades, segueix apareixent una important població en la zona amb anells perpendiculars a la direcció de la cadena ($0^\circ/180^\circ$), especialment en el cas de la superfície MP2. Tal com s'ha comentat anteriorment, això no és consistent amb les dades experimentals, ja que l'estudi mitjançant difracció de raigs X de l'estructura cristal·lina indica la presència únicament de dues orientacions preferents, amb angles al voltant de 45° i 135° , respectivament.

Les discrepàncies observades en la distribució de les orientacions dels fenilens entre les dades experimentals i les simulacions indiquen que probablement el model emprat en les simulacions és encara massa senzill per reproduir correctament l'estructura del cristall i que és necessari introduir, d'alguna manera, les interaccions dels rotors amb la part fixa del cristall per a obtenir una descripció correcta de la dinàmica del sistema.

En un examen acurat de l'estructura cristal·lina obtinguda a partir de la difracció de raigs X a 150K, es pot veure que girant de manera rígida un dels fenilens, mantenint tota la resta rígida, s'arriba a una orientació aproximadament perpendicular a la direcció de les cadenes ($\varphi=0^\circ$ o bé $\varphi=180^\circ$), en què els àtoms d'hidrogen del fenilè es troben en una posició molt propera a un dels grups metoxi de l'estructura del mestranol. Aquesta curta distància entre els fragments (d'uns 1.4 \AA) indica una possible interacció important entre els fenilens i l'estructura dels canals que els contenen (figura 4.60).

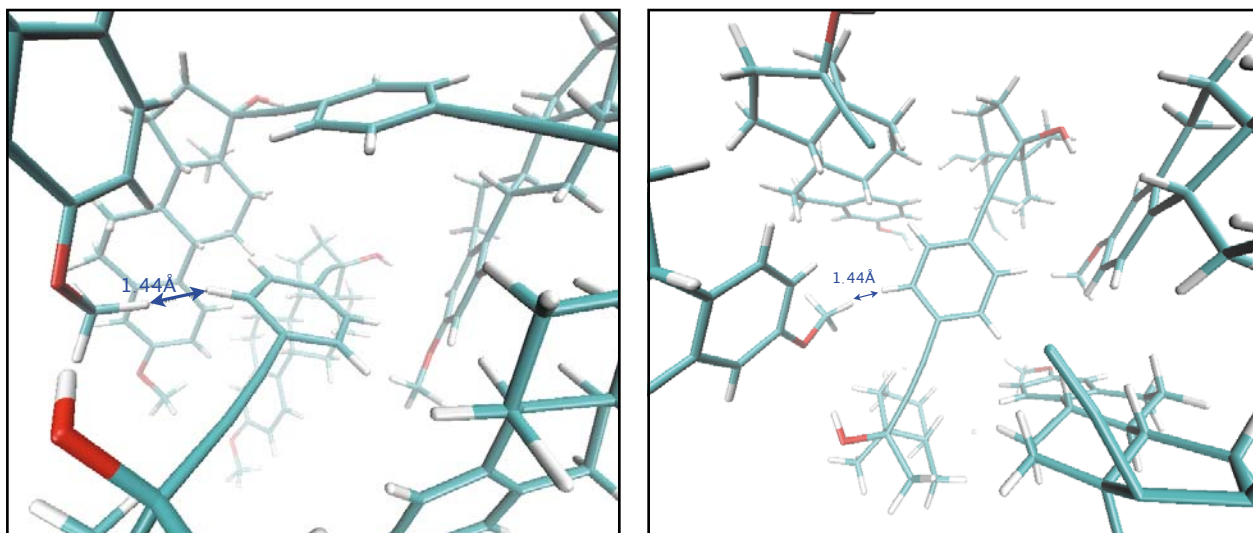


Figura 4.60. Conformació del rotor en què el fenilè es troba a la distància més curta (i per tant amb la màxima interacció) amb el mestranol vista des de dos punts de vista: perpendicular (esquerra) i axial (dreta) respecte la direcció de les columnes.

Tenint en compte que no és possible assumir el cost computacional del càlcul de la superfície de potencial del dímer considerant l'entorn complet dels dos fragments fenilè, per tal de poder incloure la influència de les interaccions fenilè-mestranol en la dinàmica, s'ha optat per calcular l'energia d'interacció d'un fenilè amb l'entorn del cristall usant un model format per una molècula de 1,4-dietinilbenzè envoltada de dues molècules de metanol i una d'età que simulen les interaccions amb el mestranol, tal com es mostra en la figura 4.61. Malgrat que en el cristall els grups metil poden girar lliurement, aquest efecte no s'ha inclòs en el potencial, ja que tenir-lo en compte comportaria un cost computacional molt elevat, havent de realitzar un escombratge de la rotació per a cada grup metil en cada posició del fenilè. Aquest esforç tindria poc sentit, ja que l'efecte de simular el grup metoxi, que tindria una certa mobilitat dins del cristall, amb una molècula de metanol rígida és significativament més important que el fet de mantenir el grup metil rígid sense possibilitat de girar.

Utilitzant aquest model per tal de veure la interacció fenilè-mestranol, s'ha realitzat un escombratge rígid del fragment fenilè dins de l'entorn, mantenint rígides les molècules de metanol i età i calculant l'energia en funció de l'angle de gir del fenilè.

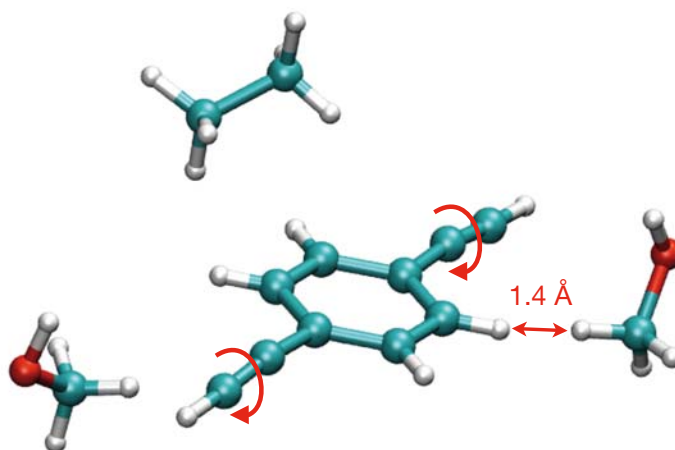


Figura 4.61. Modelització de l'entorn del cristall (contactes amb el metanol) d'un fragment fenilè.

Les corbes obtingudes per a la rotació d'un únic fenilè dins el seu entorn proper en el cristall mitjançant aquest model simplificat d'interacció es mostren en la figura 4.62. Ambdós mètodes de càlcul donen unes corbes amb una barrera de potencial remarcable a la regió de $\varphi=0^\circ/180^\circ$, desfavorint especialment aquesta posició, que és precisament on apareix la distància més curta fenilè-metanol. Cal destacar també que, a diferència dels màxims locals observats per a les superfícies de potencial d'interacció entre dos fenilens, on les interaccions descrites mitjançant el mètode MP2 eren més fortes que les descrites usant mecànica molecular, en aquest cas és la corba calculada amb aquest darrer mètode la que presenta la barrera més elevada. Això indica que, mentre que la mecànica molecular infravalora la interacció de tipus π - π *stacking*, sobreestima de manera important la interacció estèrica.

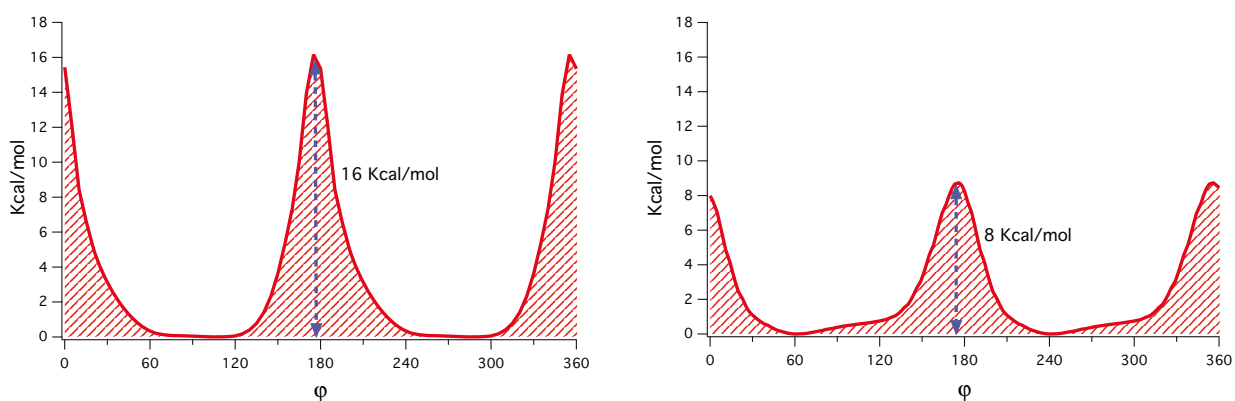


Figura 4.62. Corba d'interacció fenilè-metanol calculada amb el mètode MM3 (esquerra) i MP2 (dreta).

Un cop obtinguda la corba d'interacció fenilè-mestranol, i per tal de veure l'efecte que té aquesta interacció del fenilè amb l'entorn en la superfície d'interacció entre fenilens, s'ha construït una nova superfície d'energia potencial d'interacció a parells incorporant la interacció amb l'entorn (figura 4.63). Per a construir-la, s'ha agafat de base la superfície d'interacció entre dos fragments tenint en compte l'angle d'inclinació (figura 4.57), i en cada punt s'hi ha sumat el valor de la corba d'interacció (figura 4.62) corresponent a cadascun dels dos fenilens, tal com es mostra en l'equació 2.

$$V_T(\varphi_1, \varphi_2) = V_{f-f}(\varphi_1, \varphi_2) + V_{f-e}(\varphi_1) + V_{f-e}(\varphi_2) \quad (4.12)$$

on V_T és el nou potencial calculat per al dímer, V_{f-f} és el potencial d'interacció entre dos fragments fenilè i V_{f-e} és el potencial d'interacció de cada fenilè amb el metranol. En la figura 4.63 es mostra la nova superfície de potencial per als dos mètodes de càlcul.

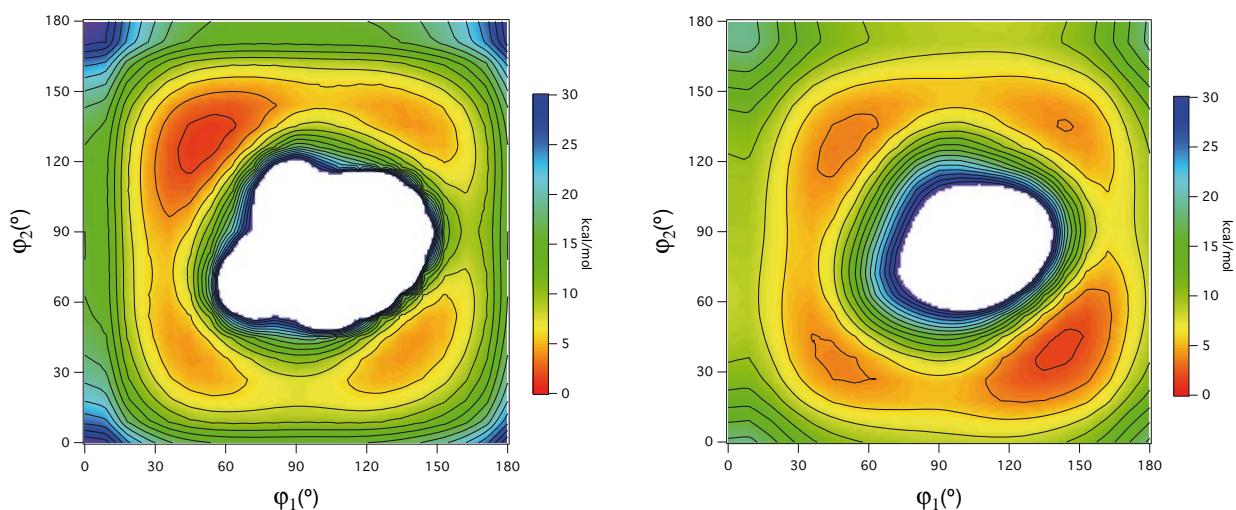


Figura 4.63. Superfície d'energia potencial d'interacció entre dos fragments obtinguda amb mecànica molecular MM3 (esquerra) i amb el mètode MP2 (dreta), incorporant la interacció fenilè-mestranol al model.

Observant la superfície es pot veure que, com era d'esperar, es produeix un increment de l'energia potencial prop de les regions de 0° i 180° degut a la contribució de la interacció amb el metranol. Arran d'aquest canvi, el parell de mínims propers a la posició $(\varphi_1=0^\circ, \varphi_2=90^\circ)$ que apareixien en les superfícies dels models anteriors, es separen entre ells, desplaçant-se cadascun cap a un dels mínims de posicions equivalents, fins a donar només quatre mínims allunyats de les regions de 0° i 180° (veure taula de la figura 4.64). Degut a la asimetria de la interacció fenilè-mestranol mostrada en

la figura 4.62, aquests quatre mínims no són equivalents entre si. Sí que segueixen essent equivalents per periodicitat els quatre màxims ja observats en tots els models anteriors a les cantonades del gràfic, l'energia dels quals respecte dels mínims ha augmentat notablement a causa de la interacció dels rotors amb els fragments de mestranol.

En la taula de la figura 4.64 es mostren les energies de tots aquests punts característics de la superfície. Es pot observar que, a diferència de les corbes obtingudes anteriorment, el mètode MP2 mostra valors de barreres sistemàticament més baixos que els obtinguts amb el MM3. Aquest efecte, ja es manifestava en el càlcul de les corbes d'interacció fenilè-mestranol (figura 4.62), on la interacció en MM3 era molt més important que en MP2, i s'ha reflectit en la corba d'interacció degut a que la interacció fenilè-menstranol ha resultat ser més important que la interacció fenilè-fenilè. Aquest fet comporta, com ja s'ha vist, un canvi radical en el relleu de la superfície de potencial global, posant de manifest la dificultat d'obtenir rotors totalment aïllats dins d'estructures cristal·lines.

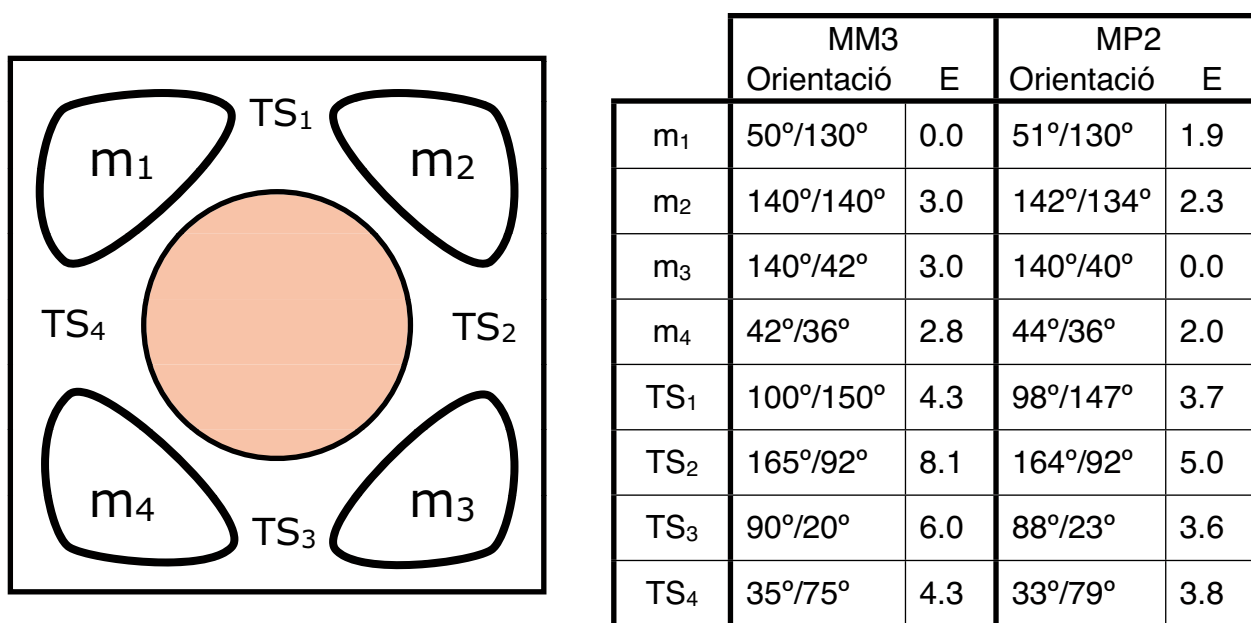


Figura 4.64. Taula d'angles i energies dels punts característics de les superfícies calculades amb el mètodes MM3 i MP2 (kcal/mol). A l'esquerra es mostra una representació esquemàtica de la superfície d'energia potencial.

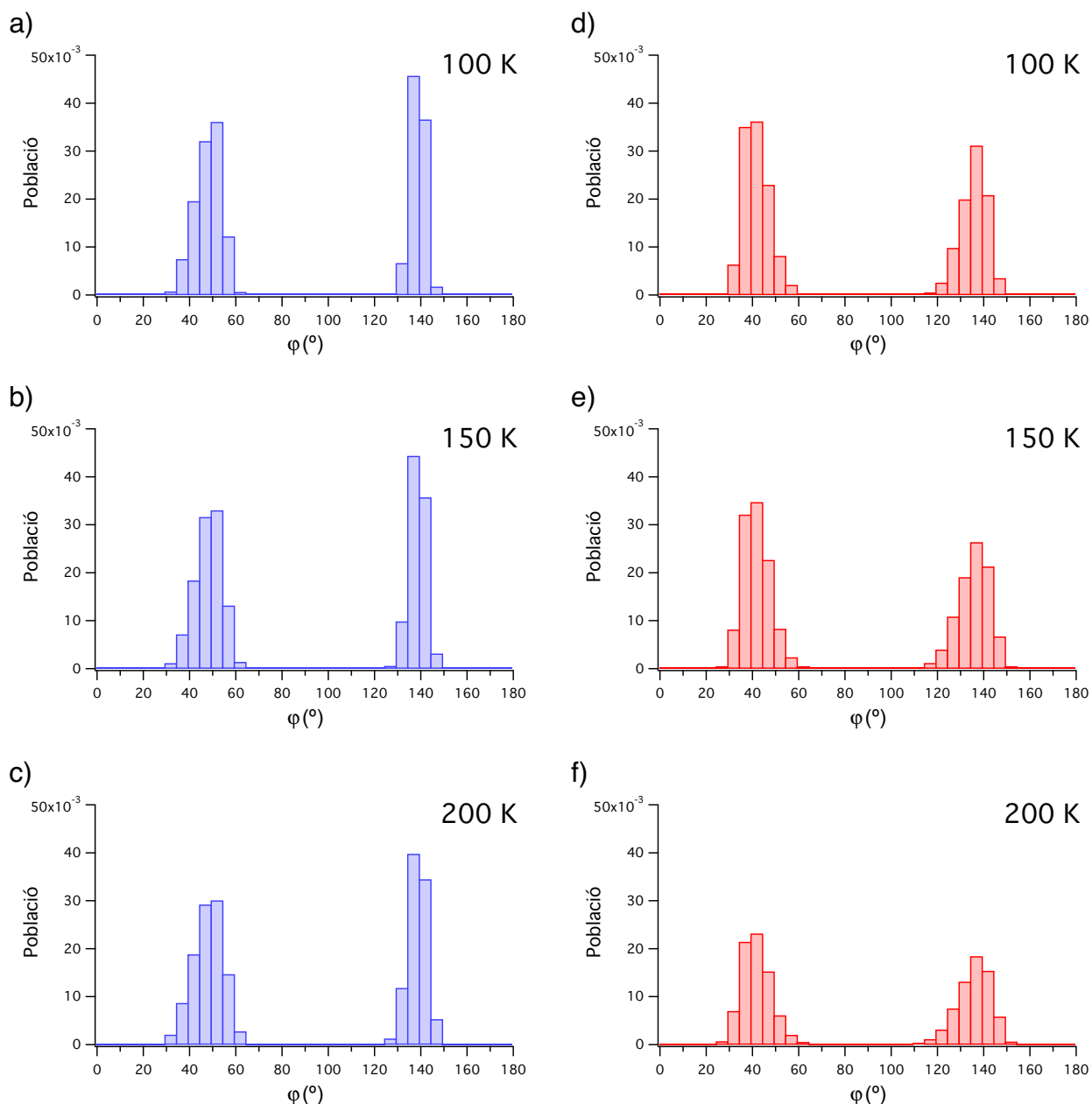


Figura 4.65. Distribució de l'angle de rotació θ dels fenilens obtinguda en la simulació de Monte Carlo mitjançant el programa ASMOC utilitzant la superfície calculada amb el mètode MM3 (en blau) i el MP2 (en vermell), tenint en compte la interacció fenilè-mestranol, a temperatures de 100K, 150K i 200K.

Utilitzant aquesta nova superfície d'energia potencial, s'ha realitzat un nou conjunt de simulacions de Monte Carlo per a la cadena de 1000 fragments en què, tal com es pot veure en la figura 4.63, s'observen canvis notables en la distribució dels angles d'orientació dels fenilens. En aquest model, on es té en compte la interacció fenilè-mestranol, s'observa que, d'acord amb els resultats experimentals, apareixen dues orientacions preferents corresponents a angles d'aproximadament 45° i 135° , amb una població relativa d'aproximadament 45% i 55%, respectivament, en ambdós mètodes

utilitzats per a calcular la superfície d'energia potencial. A més, a causa de la interacció amb el mestranol, desapareix totalment el pic corresponent a orientacions perpendiculars a la direcció de la cadena (a 0° i 180°) que apareixia en les simulacions per als models anteriors. Aquesta distribució, a diferència dels models anteriors, s'ajusta molt bé a les dades experimentals obtingudes per espectroscòpia de raigs X.

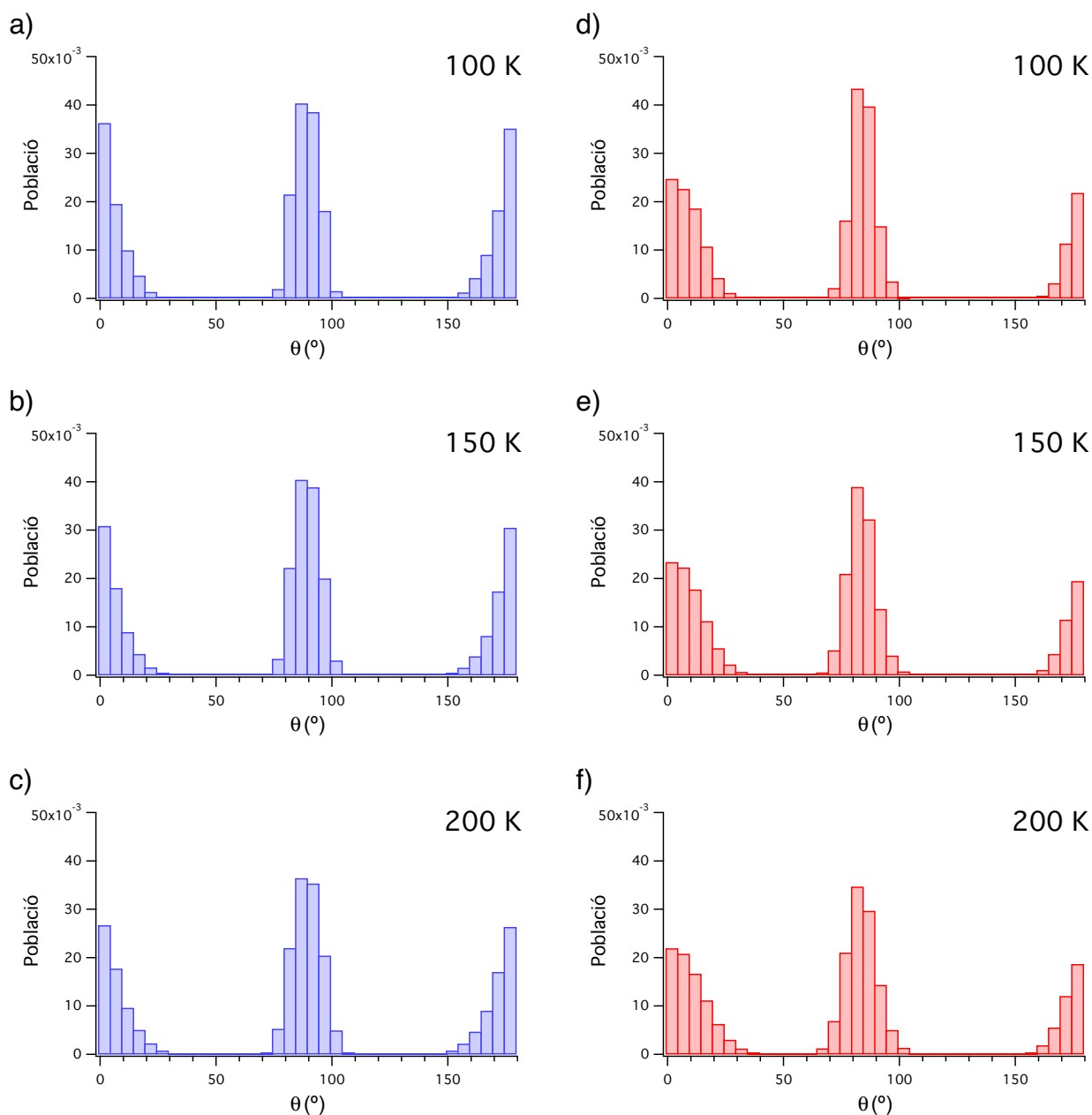


Figura 4.66 Distribució de la mitjana de l'angle θ relatiu entre fenilens adjacents utilitzant la superfície calculada amb el mètode MM3 (en blau) i el MP2 (en vermell), tenint en compte la interacció fenilè-mestranol, a temperatures de 100K, 150K i 200K, respectivament.

En aquestes simulacions s'ha calculat, també, la distribució per a l'angle relatiu θ entre dos fragments fenilè veïns (figura 4.66) per tal d'intentar obtenir informació sobre

l'ordenació a llarg abast dels fragments al llarg de la cadena. Per a aquesta distribució d'angles relatiu, tenint en compte la distribució d'angles absoluts de la figura 4.65, cal esperar una distribució de posicions al voltant dels valors de $\theta=0^\circ$ (paral·lels) i $\theta=90^\circ$ (perpendiculars), ja que les posicions absolutes preferents es troben a $\varphi=45^\circ$ i $\varphi=135^\circ$. Suposant que el 50% dels fragments es trobessin en cadascuna d'aquestes orientacions absolutes, per a la distribució d'orientacions relatives podem trobar dos casos límit. Si hi ha una alternança perfecta entre les dues orientacions absolutes es troba que tots els angles relatiu valen $\theta=90^\circ$, mentre que si una meitat de la cadena té tots els fragments a $\varphi=45^\circ$ i l'altra meitat a $\varphi=135^\circ$ es troba que tots els angles relatiu (menys un, que es pot menysprear) prenen un valor de $\theta=0^\circ$ o de $\theta=180^\circ$. Així doncs, en el cas d'obtenir una única posició preferent per aquest angle relatiu, indicaria que els fragments fenilè tenen tendència a trobar-se ordenats al llarg de la cadena i disposats sempre en la mateixa posició relativa respecte els seus veïns. En cas de trobar-se dues posicions preferents indicaria una disposició més o menys desordenada dels fenilens dins la cadena, en què la posició dels fenilens sembla estar poc influenciada per la posició dels veïns. Aquesta conclusió, però, no seria estrictament definitiva, ja que hi podria haver un ordenament perfecte amb una periodicitat de quatre fragments en què, per exemple, dos fragments veïns tinguessin l'orientació corresponent a $\varphi=45^\circ$ i els dos següents a $\varphi=135^\circ$, i així successivament, donant valors de $\theta=0^\circ$ per a la meitat d'angles relatiu i de $\theta=90^\circ$ per a l'altra meitat. En tot cas, sí que es podria concloure que un major pes per a un dels dos pics en l'angle relatiu indicaria una tendència dels fenilens a estar correlacionats amb els veïns formant dominis a llarg abast en què els veïns es troben en disposició paral·lela o perpendicular, mentre que una distribució similar indicaria, si més no, que si hi ha ordre, és a molt curt abast.

En la distribució de l'angle relatiu mostrada en la figura 25, s'observen a primer cop d'ull tres pics, però cal tenir en compte, que degut a la periodicitat del sistema, el pic de $\theta=0^\circ$ i $\theta=180^\circ$ és el mateix, i, per tant, en realitat únicament n'hi ha dos. La distribució d'aquests dos pics es troba repartida entre les dues posicions preferents amb un 45% i 55% aproximadament. Aquest fet indica, com s'ha comentat anteriorment, que les orientacions dels fenilens es troben distribuïdes de manera més o menys uniforme al llarg de la cadena i no formant dominis de llarg abast.

Els resultats obtinguts per a aquest últim model, tenint en compte la interacció dels fenilens amb el mestranol, han estat molt satisfactoris, reproduint les dades estructurals

obtingudes mitjançant difracció de raigs X. Tot i així, com ja s'ha esmentat anteriorment les simulacions de Monte Carlo no permeten extreure informació cinètica sobre el sistema i, per tant, no ens permeten discernir si l'ocupació de les dues posicions preferents és deguda a un desordre estàtic o dinàmic en el qual els fenilens estan constantment intercanviant la seva orientació entre les dues posicions preferents. Per tal d'intentar obtenir més informació per entendre el mecanisme mitjançant el qual s'arriba a la distribució d'orientacions observada tant experimentalment com en les simulacions pel mètode de Monte Carlo, resulta imprescindible recórrer a simulacions de dinàmica molecular.²⁴

3. DINÀMICA DEL ROTOR DE MESTRANOL

Un cop identificats els ingredients bàsics per a construir un model simplificat del rotor de mestranol que reproduïx, mitjançant simulacions de Monte Carlo, la informació essencial obtinguda per difracció de raigs X sobre la distribució de l'orientació dels fenilens dins les columnes formades pel mestranol, s'ha procedit a fer una anàlisi per dinàmica molecular de les característiques dinàmiques d'aquest rotor. Per tal de fer aquestes simulacions, s'ha escollit la superfície obtinguda a nivell MP2 incloent les interaccions rotor-mestranol mostrada en la figura 4.64 degut a que és la més acurada de les dues alhora de tractar les interaccions entre fenilens.

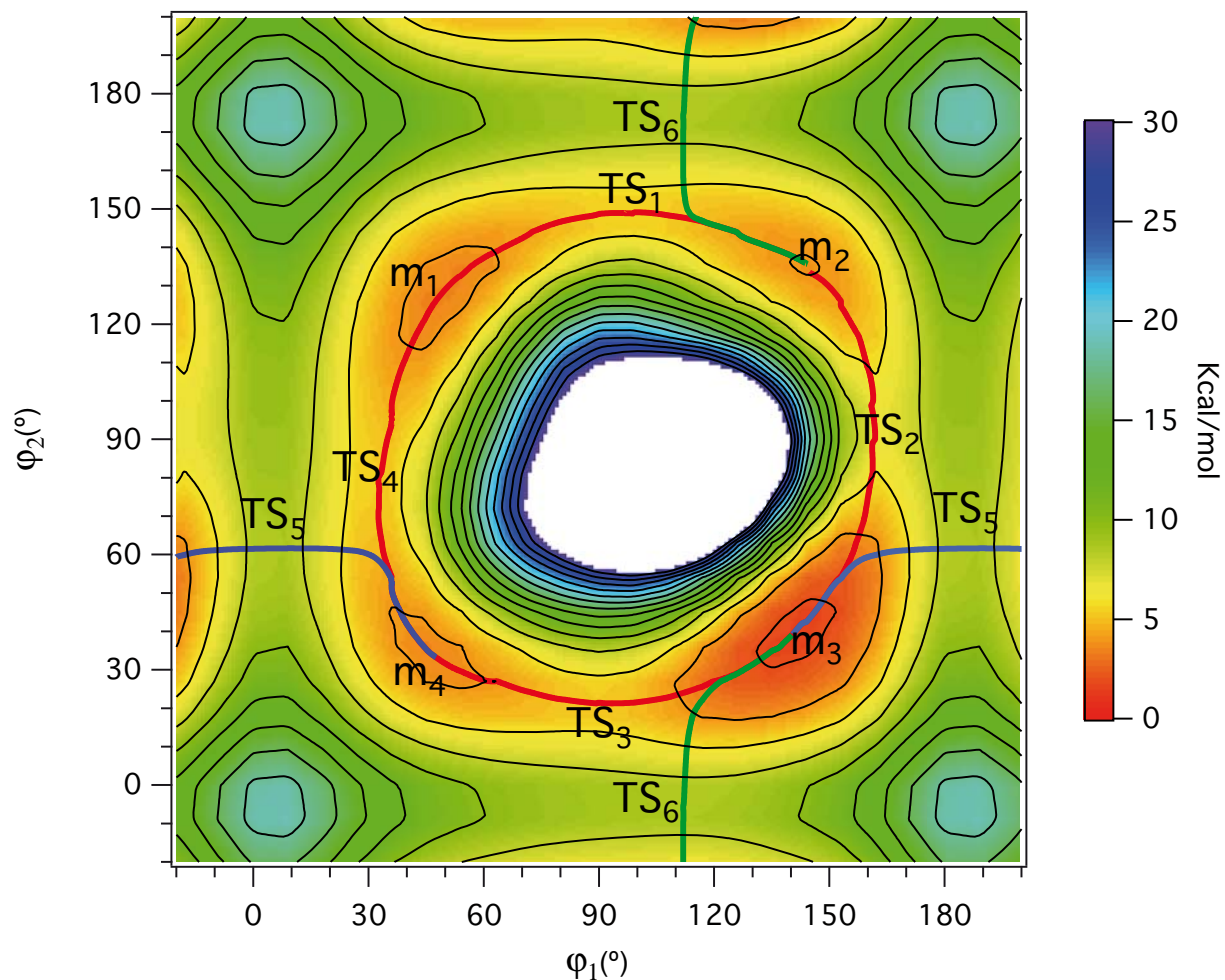


Figura 4.67. Superfície d'energia potencial de la interacció entre dos fenilens veïns dins els canals de mestranol calculada a nivell MP2/6-31G(d,p). S'hi indiquen els mínims (m_i) i els estats de transició (TS_i).

Com ja s'ha esmentat anteriorment, aquesta superfície d'energia potencial presenta quatre mínims diferenciats per la disposició relativa entre cada parell de fenilens (m_i). Tenint en compte la periodicitat de la superfície es pot veure que aquests quatre mínims estan connectats entre si per sis camins de mínima energia que contenen sis estats de transició diferents (TS_i), tal com es mostra en la figura 4.67. Analitzant aquests camins es pot observar que, degut a la periodicitat del sistema, el mínim m_3 queda connectat amb el mínim m_4 a través de dos camins, que transcorren a través de dos estats de transició diferents (TS_3 i TS_5). El mateix succeeix en el cas del mínim m_2 , el qual està connectat amb el mínim m_3 mitjançant dos camins que passen per TS_2 i TS_6 . Per la seva banda el mínim m_1 està connectat a dos mínims diferents, el m_4 i el m_2 seguint els camins que passen per TS_4 i TS_1 , respectivament

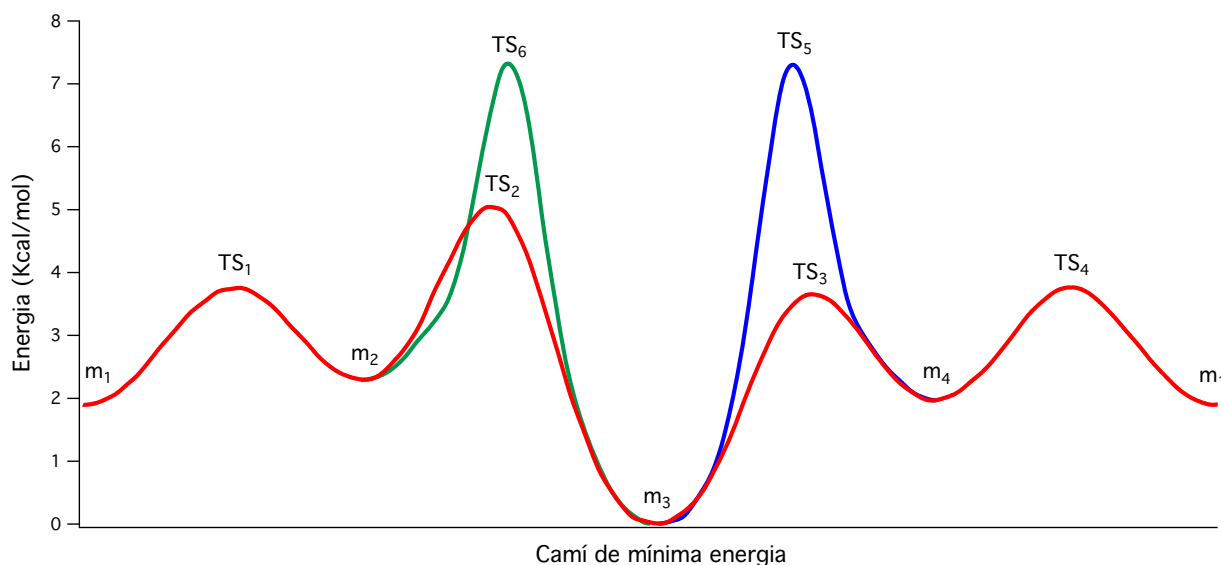


Figura 4.68. Perfil energètic dels camins de mínima energia en la superfície de potencial de la figura 26.

En la figura 4.68, es mostra un perfil dels camins de mínima energia que connecten els diferents mínims de la superfície. Veient aquest perfil d'energia i tenint la figura 4.67 en ment, es pot veure que un fragment fenilè per tal d'executar un gir de 90° (per exemple per passar del mínim m_3 al m_4), pot passar per una barrera relativament baixa de 3-4 kcal/mol (passant per l'estat de transició TS_3) o bé, a través d'una de més alta de 7-8 kcal/mol (passant per l'estat de transició TS_5), per la qual cosa es pot distingir entre girs de 90° fàcils i difícils. En canvi, per tal d'efectuar un gir de 180° (per exemple per anar del mínim m_3 a el seu equivalent per la periodicitat de la superfície), és necessari passar almenys un cop per cadascuna de les dues barreres de potencial, l'alta i la baixa. Això implica que, mentre que hi ha una relativa facilitat per part dels fragments fenilè d'oscil·lar al voltant de les posicions d'equilibri i, fins i tot, d'intercanviar la de 45° per la de 135° amb una rotació de 90° , per efectuar una rotació de 180° caldrà superar forçosament una de les dues barreres altes. Aquesta primera anàlisi de la superfície de potencial ja mostra que el model constraintuïtiu que ajusta les dades experimentals obtingudes per ressonància magnètica nuclear, on es prediuen girs ràpids de 180° i girs lents de 90° , no té massa sentit físic encara que sigui capaç d'ajustar correctament la informació experimental.

La dinàmica molecular per a aquest sistema s'ha dut a terme mitjançant el programa ACODIM, utilitzant el model periòdic de 1000 fenilens interaccionant entre ells i amb el

mestranol a nivell MP2, mantenint la temperatura constant mitjançant un termòstat tipus Nosé-Hoover.¹¹⁷

Freqüència d'intercanvi

En les simulacions mitjançant el mètode de Monte Carlo s'ha obtingut una imatge estàtica de la distribució de les orientacions dels fenilens al llarg de la columna. En aquesta distribució s'ha observat que hi ha dues conformacions preferents a $\varphi=45^\circ$ i $\varphi=135^\circ$, distribuïdes uniformement al llarg de la cadena. Aquestes dues conformacions són conseqüència directa de la topologia de la superfície d'energia potencial per a un dímer de fenilens (figura 4.64) en què els quatre mínims que apareixen corresponen a orientacions amb els dos rotors a $\varphi=45^\circ$ o $\varphi=135^\circ$.

Les simulacions de dinàmica molecular ens permeten obtenir una imatge més detallada del comportament dels rotors en les columnes de mestranol, avaluant la probabilitat d'intercanvi entre les dues posicions afavorides per als fragments fenilè. Per fer-ho, s'ha definit una zona de $\pm 2.5^\circ$ al voltant de cadascun dels pics de màxima distribució obtinguts de les simulacions de Monte Carlo (figura 4.66) i s'ha dut a terme una anàlisi estadística de les trajectòries que condueixen d'un mínim a un altre, per tal de calcular quina és la freqüència d'intercanvi entre les dues posicions durant la simulació per dinàmica molecular, mitjançant un programa propi d'anàlisi de trajectòries.

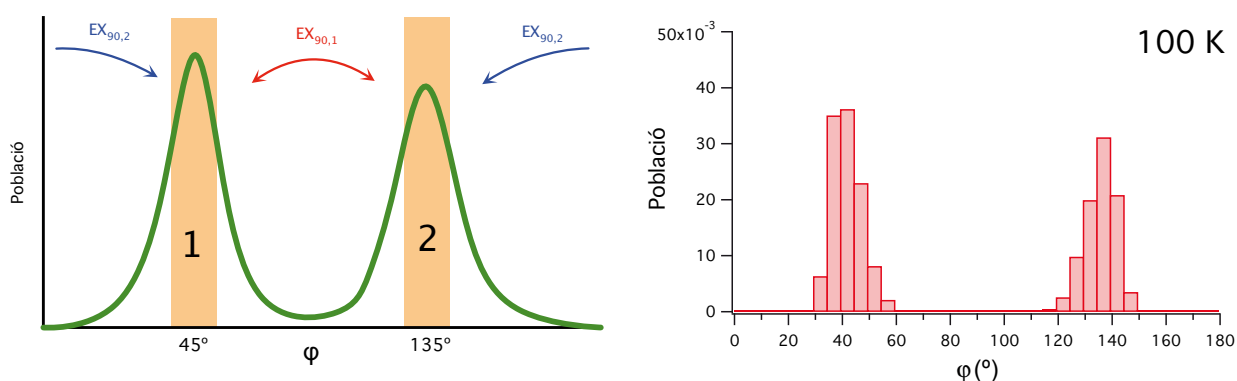


Figura 4.69. A l'esquerra es mostra un esquema dels intercanvis possibles entre les dues posicions preferents observades en les distribucions de l'angle φ de les simulacions de Monte Carlo. A la dreta s'observa un exemple d'una de les distribucions de l'angle φ absolut obtinguda en la simulació de montecarlo a 100 K amb el mètode MP2

En aquesta anàlisi, s'han tingut en compte quatre tipus d'intercanvis diferents per a les posicions dels fenilens dividits en dues categories: intercanvis de 90° i intercanvis de

180°. Si s'observen detingudament les distribucions de l'angle φ , es pot veure com existeixen dos posicions clares de màxima població (al voltant de $\varphi=45^\circ$ i $\varphi=135^\circ$) separades per zones on la població és quasi nul·la (al voltant de $\varphi=90^\circ$ i $\varphi=0^\circ$). Aquestes zones buides impliquen el fet que existeix una barrera de potencial entre les zones més poblades, tal com ja s'ha descrit anteriorment. Atès que aquestes zones poblades no són simètriques, les barreres entre elles són diferents i, per tant, tenen una probabilitat de ser travessades diferent. Per aquest motiu cal comptabilitzar per separat les trajectòries que intercanvien les posicions de màxima població segons si travessen les zones de 0° o 90° .

Així doncs, s'ha escollit la notació mostrada en la figura 4.69 on les zones de màxima població s'han etiquetat com a zona 1 (al voltant de $\varphi=45^\circ$) i zona 2 (al voltant de $\varphi=135^\circ$), i els intercanvis com a $EX_{90,1}$ (passant per la zona $\varphi=90^\circ$) i $EX_{90,2}$ (passant per la zona $\theta=0^\circ$):

- **$EX_{90,1}$** : Trajectòries que parteixen de la zona 1 i van a parar a la zona 2 (o viceversa) passant per la posició de $\varphi=90^\circ$.
- **$EX_{90,2}$** : Trajectòries que parteixen de la zona 2 i van a parar a la zona 1 (o viceversa) passant pel la posició de $\varphi=0^\circ$.

Aquests intercanvis impliquen un gir de 90° dels fenilens, intercanviant la posició de cada fenilè entre diferents posicions de mínima energia veïnes, però es pot donar, també, que el fenilè tingui prou energia per sobrepassar dues barreres de potencial de cop, donant un gir de 180° i quedant, degut a la simetria C_2 del fenilè, en una posició idèntica a la de partida. Aquests intercanvis s'han comptabilitzat també etiquetats segons la posició d'origen amb el nom de $EX_{180,1}$ i $EX_{180,2}$:

- **$EX_{180,1}$** : Trajectòries que parteixen i van a parar a la zona 1.
- **$EX_{180,2}$** : Trajectòries que parteixen i van a parar a la zona 2.

En aquests dos tipus d'intercanvis, malgrat partir de zones diferents, les trajectòries que els produeixen passen tant per les posicions de $\varphi=0^\circ$ com de $\varphi=90^\circ$ en cada intercanvi i, per tant, és d'esperar que mostrin valors similars de probabilitat d'intercanvi.

Per tal de distingir entre un intercanvi de 90° i 180° , s'ha establert un criteri segons el qual es defineix una trajectòria d'intercanvi com aquella que s'inicia en una de les zones i

la seva velocitat no canvia de signe fins arribar a la zona de destí. Així doncs, si, per exemple, durant un intercanvi $EX_{180,1}$ de 180° la trajectòria al passar per la zona 2 fa un petit retrocés (figura 4.67) es consideraran dos intercanvis de 90° ($EX_{90,2}$ i $EX_{90,1}$) i no un de 180° .

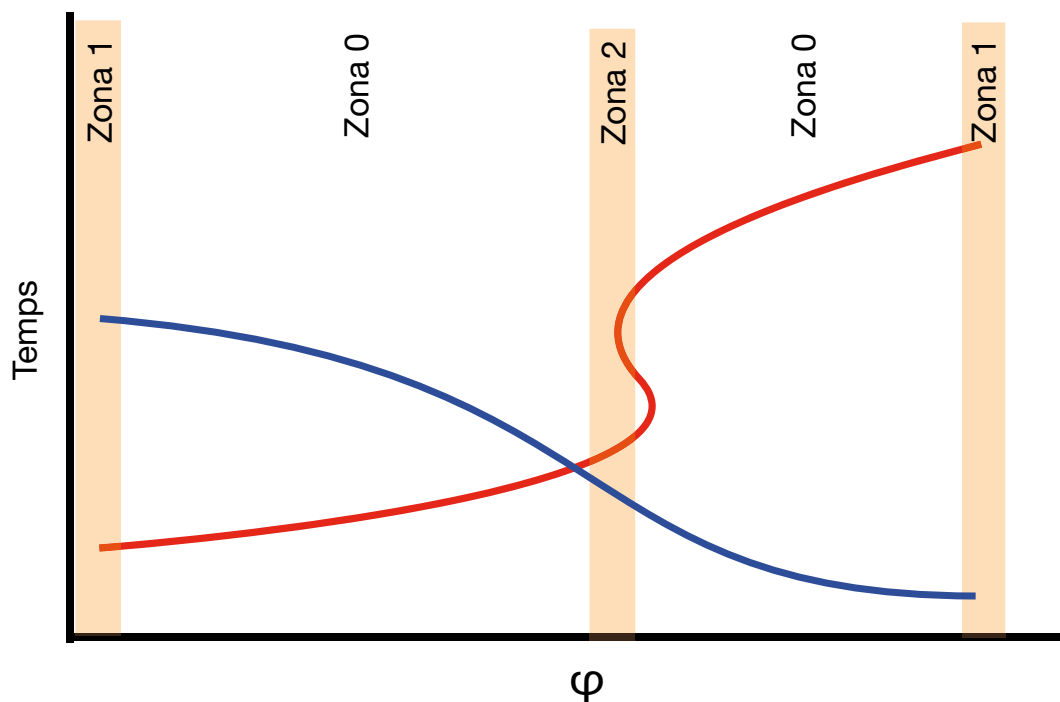


Figura 4.70. Exemple esquemàtic de dues trajectòries que intercanvien dues posicions. En vermell es mostra una trajectòria que produeix dos intercanvis de 90° , mentre que en blau es mostra una trajectòria que intercanvia les dues posicions directament amb un intercanvi de 180° . En taronja es representa les zones corresponents als mínims de potencial (posicions de màxima població).

Per calcular els intercanvis de 90° i 180° entre les dues posicions s'ha utilitzat un programa propi d'anàlisi que fa un seguiment de la zona en què es troba cadascun dels fenilens al llarg de la trajectòria obtinguda mitjançant el programa de dinàmica ACODIM i en comprova la seva evolució. Si una trajectòria parteix de la zona 1 abandonant-la per la dreta, travessa la zona 0, la zona 2 i un altre cop la zona 0 per acabar entrant a la zona 1 per l'esquerra, es considera una trajectòria de 180° (en blau a la figura 4.70). Si, en canvi, travessa la frontera entre les zones 0 i 2 dos cops seguits en direccions oposades [zona: 1-0-2-0-2-0-1], tal com succeeix en la trajectòria vermella en la figura 4.70, llavors es considera que hi ha hagut dos intercanvis de 90° . En la figura 4.71 es pot observar un exemple d'un fragment d'una trajectòria de la simulació en què es distingeixen clarament un intercanvi de 90° i un de 180° per a un dels fenilens de la cadena.

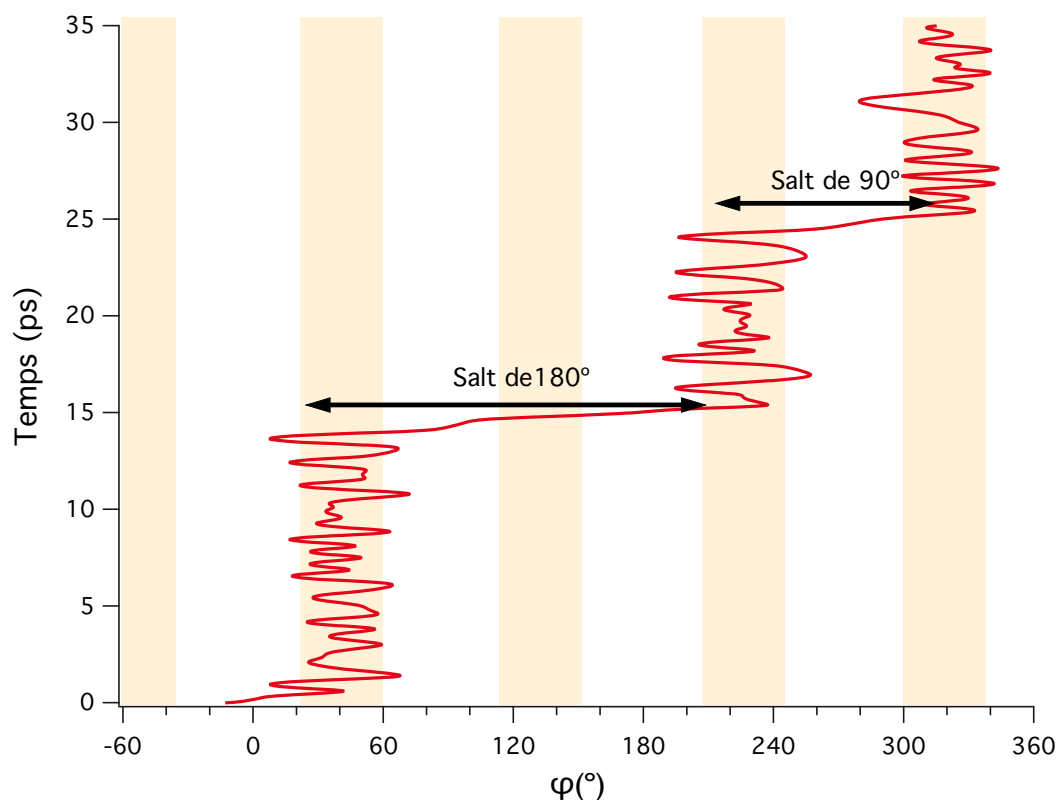


Figura 4.71. Fragment de la trajectòria d'un fragment en què es mostren un intercanvi de 180° i un de 90° . En taronja es mostren les zones al voltant dels mínims.

En la taula 4.7 es mostren els resultats de les freqüències d'intercanvi obtingudes d'una simulació d'una cadena de 1000 fragments a una temperatura de 300 K. Com es pot observar, a aquesta temperatura pràcticament només hi ha intercanvis per a la freqüència $EX_{90,1}$ corresponent a l'intercanvi de 90° entre les dues posicions passant per la zona de $\theta=90^\circ$ (barrera baixa).

Analitzant les trajectòries s'observa que, de mitjana, els fenilens es troben oscil·lant en els mínims aproximadament uns 100-200 picosegons abans de saltar a un altre mínim. El temps que triga durant el salt entre mínims és d'uns 5 picosegons, aproximadament, per la qual cosa és pot dir que a aquesta temperatura, els fenilens es troben la major part del temps oscil·lant en els mínims.

En aquesta taula també es pot observar que, a aquesta temperatura, no només no es produeixen intercanvis de 180° , sinó que la barrera de potencial a $\theta=0^\circ$ és massa alta i no pot ser superada, tal com indica la pràctica absència d'intercanvis $EX_{90,2}$. Veient aquests resultats, es pot deduir, doncs, que els fenilens no poden donar una volta completa, ja que no poden sobrepassar la posició de $\theta=0^\circ$ i, per tant, el seu

comportament és essencialment una oscil·lació entre les posicions contingudes entre 0° i 180° .

Freqüència d'intercanvi (MHz)	
$EX_{90,1}$	14350
$EX_{90,2}$	37.5
$EX_{180,1}$	12.5
$EX_{180,2}$	10.1

Taula 4.7. Freqüències d'intercanvi dels fenilens en la simulació de 1000 fragments a 300 K mitjançant el programa ACODIM.

Per tal de veure l'efecte de la temperatura, s'han efectuat un seguit de simulacions de dinàmica molecular de 10 nanosegons a diferents temperatures (des de 100 a 500 K) utilitzant el model de la cadena periòdica de 1000 rotors amb la superfície de potencial calculada a nivell MP2/6-31G(d,p). En la gràfica 4.72 es mostra l'evolució de les freqüències de cadascun dels intercanvis esmentats anteriorment.

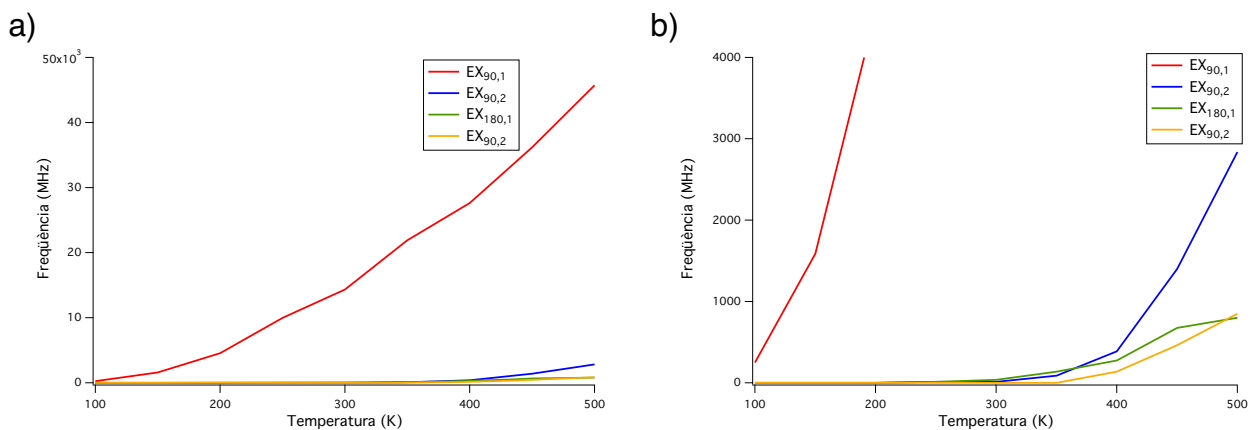


Figura 4.72. Freqüència d'intercanvi entre les posicions dels fenilens (a la dreta es mostra una ampliació de la zona de 0-3000 MHz)

En aquesta mateixa gràfica, s'observa com la freqüència $EX_{90,2}$, corresponent a intercanvis de 90° passant per la posició $\theta = 90^\circ$ (sense interacció significativa amb el mestranol), resulta molt més important que la freqüència d'intercanvi $EX_{90,1}$, que correspon a aquest mateix intercanvi però passant per la posició $\theta = 0^\circ$ (on hi ha la màxima interacció amb el mestranol). Aquesta observació concorda amb el fet que, tal com mostra la superfície d'energia potencial de la figura 4.67, la barrera de potencial a

$\theta = 0^\circ$ és molt més alta (de l'ordre de 6 kcal/mol) que la que es troba per a $\theta = 90^\circ$ (de l'ordre de 2 kcal/mol). Pel que fa als intercanvis de 180° , s'observa que són fins i tot menys freqüents que aquests darrers ja que per a realitzar un intercanvi de 180° cal passar forçosament per les dues barreres de potencial que intercanvien $EX_{90,1}$ i $EX_{90,2}$ i només comptaran com a intercanvis de 180° aquells que no es quedin atrapats en la posició intermèdia.

A més, observant l'evolució de les freqüències d'intercanvi amb la temperatura, es pot concloure que la simulació de dinàmica molecular indica que per a temperatures per sota dels 300-400 K, hi ha només un moviment libracional dels fragments en què l'orientació va oscil·lant entre les dues posicions preferents, sense que la trajectòria surti de la zona limitada per les barreres que es troben a 0° i 180° (figura 4.73a).

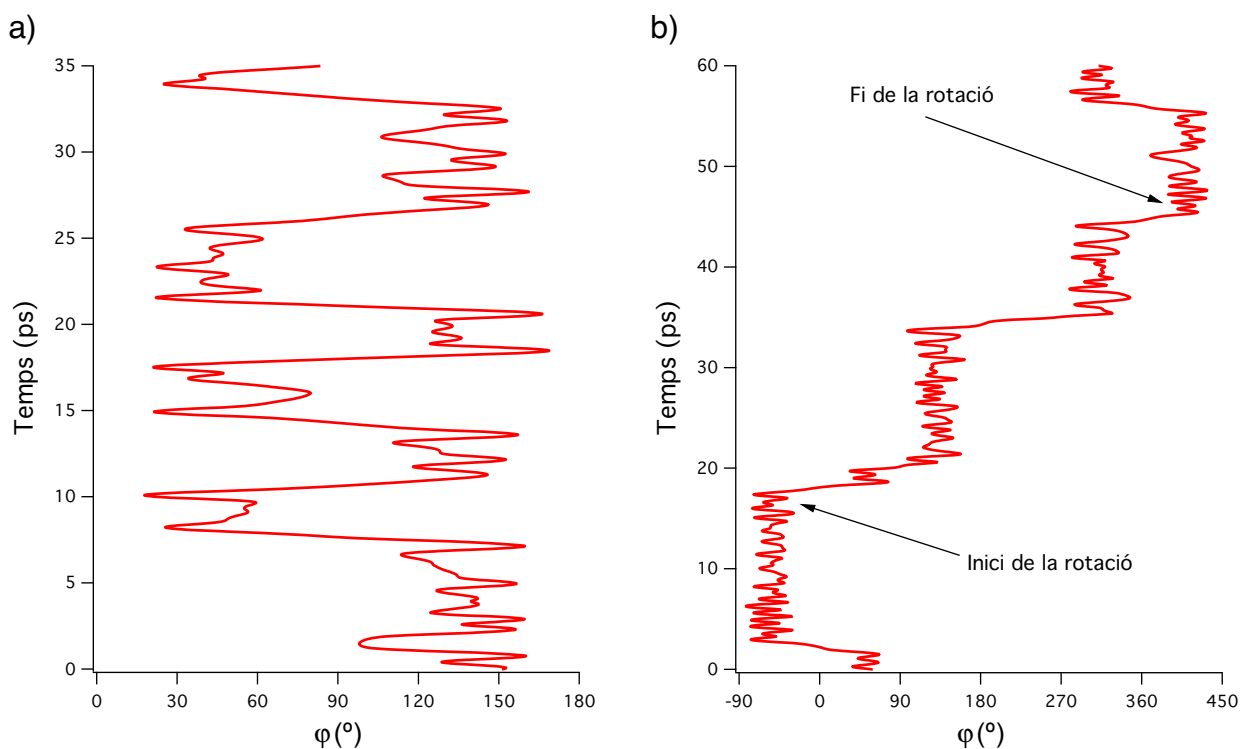


Figura 4.73. Dues trajectòries d'un fragment en què es mostra un moviment de libració, oscil·lant entre 0° i 180° (a), i una rotació completa del fragment (b).

És només a partir de 400 K que comença a aparèixer una certa probabilitat significativa de rotació, que implica el creuament de manera consecutiva de les barreres a $\theta = 90^\circ$ i $\theta = 0^\circ$ en la mateixa direcció, ja que si no es així no es pot considerar rotació. Un moviment oscil·lant de 180° , per exemple, malgrat travessar les dues barreres d'energia

és un moviment libracional. Per obtenir una veritable rotació cal, doncs, una combinació de salts que acumulin 360° en una sola direcció tal com es mostra en la figura 4.73b.

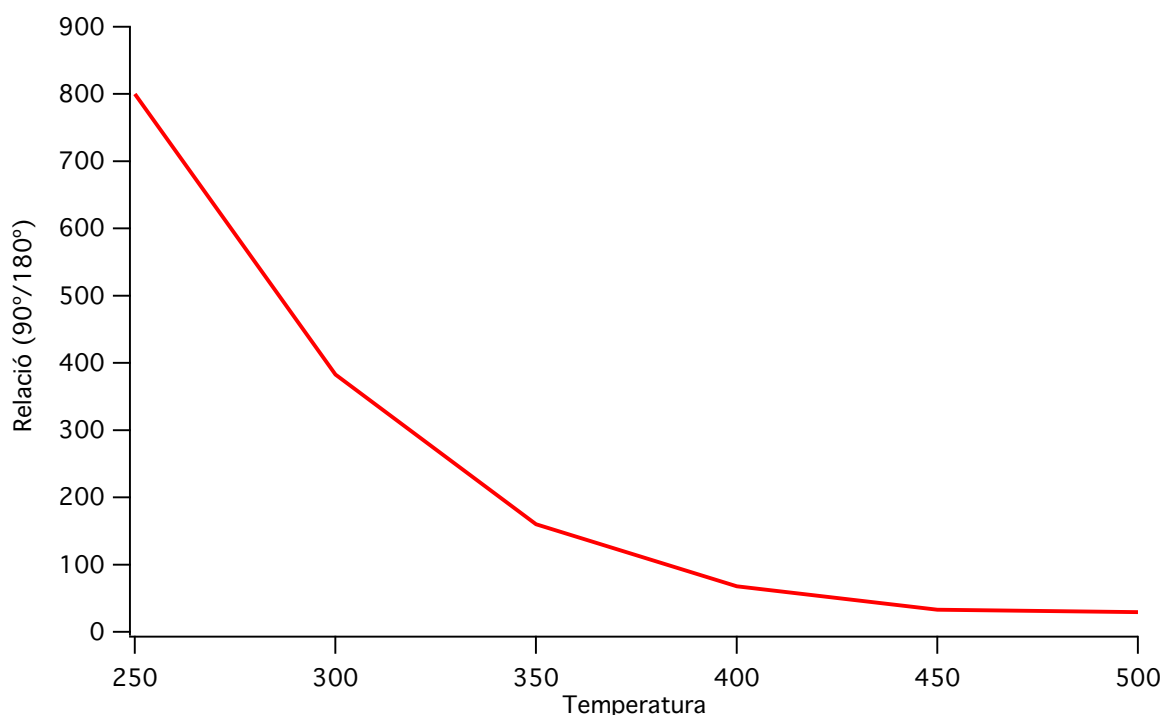


Figura 4.74. Relació entre els intercanvis de 90° i 180° . S'observa com a mesura que s'augmenta la temperatura els intercanvis de 180° són cada cop més freqüents i la relació disminueix.

Per tal de veure com varia la relació d'intercanvis de 90° i 180° amb la temperatura, s'ha calculat aquest valor mostrat en la figura 4.74, on s'observa que a mesura que augmenta la temperatura, com era d'esperar, aquesta relació va disminuint ràpidament. Així doncs, mentre a baixa temperatura els intercanvis de 90° són molt més importants que els de 180° , a altes temperatures aquesta relació decau ràpidament suggerint que les freqüències dels dos tipus d'intercanvis són cada cop més properes, fent que sigui possible passar d'un règim dominat per la libració (bescanvis de 90° entre les dues posicions preferents) a un en que també és produeixen rotacions (bescanvis de 180° freqüents).

Energies d'activació

Com s'ha observat anteriorment, és possible associar les freqüències d'intercanvi de les posicions dels fenilens obtingudes mitjançant la simulació de dinàmica molecular a les alçades de les diferents barreres existents en la superfície d'energia potencial d'interacció.

Per comprovar aquest fet, s'han ajustat les freqüències d'intercanvi obtingudes a l'equació d'Arrhenius (equació 4.13) i, en cas d'obtenir un bon ajust, poder estimar l'energia d'activació per als diferents processos associats a cadascuna de les freqüències d'intercanvi.

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (4.13)$$

En aquesta equació, k representa la constant de velocitat (equivalent a la freqüència d'intercanvi), E_a l'energia d'activació associada al procés (relacionada amb les barreres de potencial que cal creuar en cadascun dels diferents processos), R la constant universal dels gasos, T la temperatura, i, finalment, A un factor pre-exponencial. D'aquesta equació es desprèn que representant el logaritme de la freqüència d'intercanvi respecte de l'inversa de la temperatura s'obté el valor de l'energia d'activació a partir del pendent de la funció.

En la figura 4.75 es mostra l'ajust lineal del logaritme de la freqüència en front de l'invers de la temperatura realitzat per a les freqüències d'intercanvi de 90° ($EX_{90,1}$ i $EX_{90,2}$). Aquestes freqüències denoten processos elementals que transcorren a través d'una única barrera de potencial, per tant, és d'esperar que el seu comportament s'ajusti al model d'Arrhenius. Per a les freqüències de 180° ($EX_{180,1}$ i $EX_{180,2}$), que succeïxen a través de dues barreres, no té sentit aproximar el procés a una única energia d'activació, ja que és d'esperar que no ajustin al model. A més, aquestes mateixes barreres ja queden descrites per les freqüències d'intercanvi de 90° .

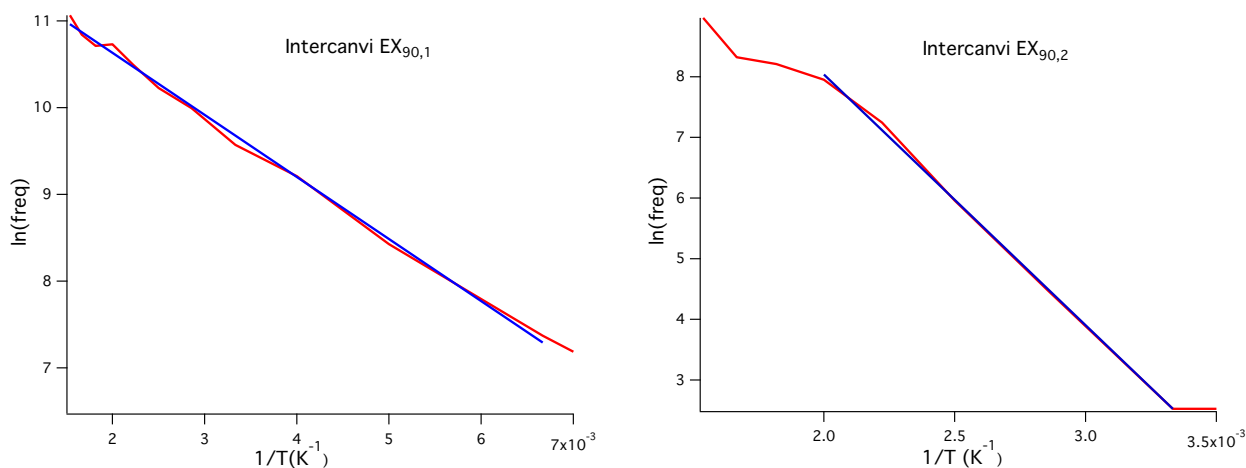


Figura 4.75. Ajust lineal del logaritme de la freqüència d'intercanvi respecte l'invers de la temperatura, per EX_{90,1} (a l'esquerra) i EX_{90,2} (a la dreta).

A la taula 4.8, es mostra l'energia d'activació (E_a), el factor preexponencial A i el coeficient de correlació (R^2), obtinguts mitjançant aquest ajust.

Intercanvi	A (MHz)	E_a (kcal/mol)	Correlació (R^2)
EX _{90,1}	$7.4533 \cdot 10^4$	1.4	0.99756
EX _{90,2}	$1.2067 \cdot 10^7$	8.2	0.99874

Taula 4.8. Energia d'activació per a les freqüències d'intercanvi de 90°.

Els valors obtinguts per a l'energia d'activació es poden associar fàcilment amb les barreres de potencial representades en el perfil d'energies de la figura 4.68. S'observa que per a la freqüència d'intercanvi de EX_{90,1} apareix un valor relativament baix (1.4 kcal/mol) corresponent a la mitjana de les barreres que connecten els mínims passant pels estats de transició TS₁, TS₂, TS₃ i TS₄ (representats en vermell en la figura 4.67 i 4.68), mentre que per a l'intercanvi EX_{90,2} s'obté una energia d'activació més elevada (8.2 kcal/mol) corresponent a les barreres associades als estats de transició TS₅ i TS₆ (representats en blau i verd). Així doncs, es pot veure altre cop que, a diferència del que s'havia especulat, el factor clau que determina el comportament dinàmic del sistema és la interacció amb el mestranol que es produeix a $\varphi=90^\circ$ i $\varphi=180^\circ$, on apareix la barrera de potencial més elevada, i impedeix, a baixes temperatures, la rotació completa dels fragments fenilè.

Temps de residència

Una altra manera de veure l'efecte de la temperatura en la rotació dels fenilens és analitzant el temps mitjà de residència en els mínims, és a dir, el temps mitjà que passa un fragment oscil·lant al voltant d'un mínim abans de saltar a un altre. Aquest temps mitjà es pot calcular utilitzant l'equació 4.14.

$$t_{res} = \frac{(1 - (Ex \cdot t_{ex}))}{Ex} \quad (4.14)$$

on t_{res} és el temps mitjà de residència, Ex és la freqüència d'intercanvi i t_{ex} és el temps mitjà que triga una fragment a passar d'un mínim a l'altre.

Cal tenir en compte, però, que t_{ex} és inversament proporcional a la velocitat mitjana dels fenilens i, per tant, variarà amb la temperatura. Sabent que la temperatura és proporcional a l'energia cinètica, la qual depèn del quadrat de la velocitat mitjana dels fragments, es pot aproximar el valor de t_{ex} com:

$$t_{ex} = \frac{C}{\sqrt{T}} \quad (4.15)$$

on C és una constant de proporcionalitat que dependrà de la massa dels fragments i la forma del potencial al qual estan sotmesos. Per a un sistema concret és pot calcular, aproximadament, a partir del temps mitjà d'intercanvi a una temperatura donada:

$$C = t_{ex}^{300K} \sqrt{300} \quad (4.16)$$

Es d'esperar, doncs, que el seu valor sigui molt elevat a baixes temperatures, on pràcticament no es produeixen intercanvis entre les posicions dels fenilens, i que disminueixi ràpidament amb la temperatura, a mesura que la probabilitat de produir-se un intercanvi augmenta.

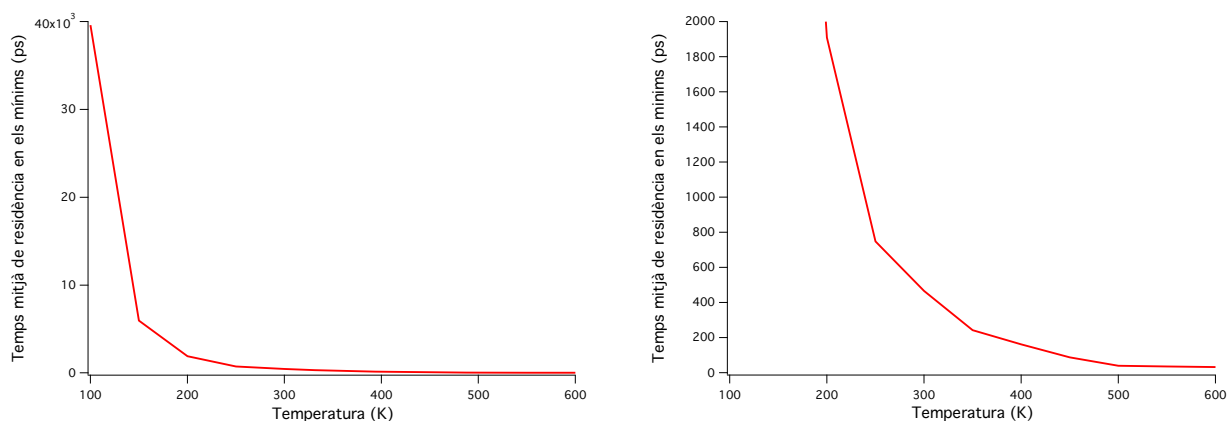


Figura 4.76. Temps mitjà de permanència dels fragments al voltant de les posicions d'equilibri abans de realitzar un intercanvi en funció de la temperatura (dreta). A l'esquerra es mostra una ampliació en la zona entre 0 i 2000 picosegons.

En la figura 4.76 es mostra una representació del temps mitjà de residència en funció de la temperatura. En aquesta figura s'observa una caiguda molt pronunciada entre 100K-150K, i a partir d'aquesta temperatura segueix una tendència més o menys exponencial. En aquesta gràfica es pot veure com a 300 K, els fenilens encara presenten uns valors de residència relativament elevats (400 ps), indicant que la rotació és encara molt poc habitual, essent necessari augmentar fins aproximadament 500 K per obtenir uns temps de residència suficientment petits per a poder tenir una probabilitat raonable de produir-se diversos salts en la mateixa direcció per tal de donar-se la rotació completa.

Anàlisi de la correlació

Per tal d'analitzar el comportament dinàmic del sistema durant la simulació, s'han emprat les funcions de correlació espacial i temporal. Com ja s'havia vist en el primer capítol, en què s'analitzaven les cadenes de poli(p-fenilens), aquestes funcions es poden utilitzar per discernir l'ordenament dels fragments fenil al llarg del temps. En aquest cas, però, degut a que el potencial depèn de les posicions absolutes de cada fragment, s'analitzarà la correlació en funció dels angles absoluts φ_n tal com es mostra en l'equacions 4.17 i 4.18 per l'autocorrelació temporal i espacial respectivament.

$$C_{auto}(\tau) = \frac{1}{N_f \cdot (t_f - t_0)} \sum_{t=t_0}^{t_f} \sum_{i=1}^{N_f} \text{Cos}(\varphi_i(t) - \varphi_i(t + \tau)) \quad (4.17)$$

$$C_{auto}(k) = \frac{1}{N_f \cdot (t_f - t_0)} \sum_{t=t_0}^{t_f} \sum_{i=1}^{N_f} \text{Cos}(\varphi_i(t) - \varphi_{i+k}(t)) \quad (4.18)$$

De la mateixa manera que s'observava en les cadenes de poli(p-fenilens), per la funció d'autocorrelació temporal és d'esperar que valors alts de correlació per a temperatures baixes, on els fenilens estan oscil·lant al voltant de les seves posicions d'equilibri, mentre que a mesura que augmenti la temperatura la correlació disminueixi.

El comportament de la funció d'autocorrelació espacial, és més difícil de predir. En el cas que els fenilens mostrin un ordenament en que tots ells estan col·locats en la mateixa ordenació, formant dominis de llarg abast, s'hauria d'esperar una alta correlació espacial, però en el cas que els fragments presentin unes conformacions més desordenades la correlació hauria de ser més petita.

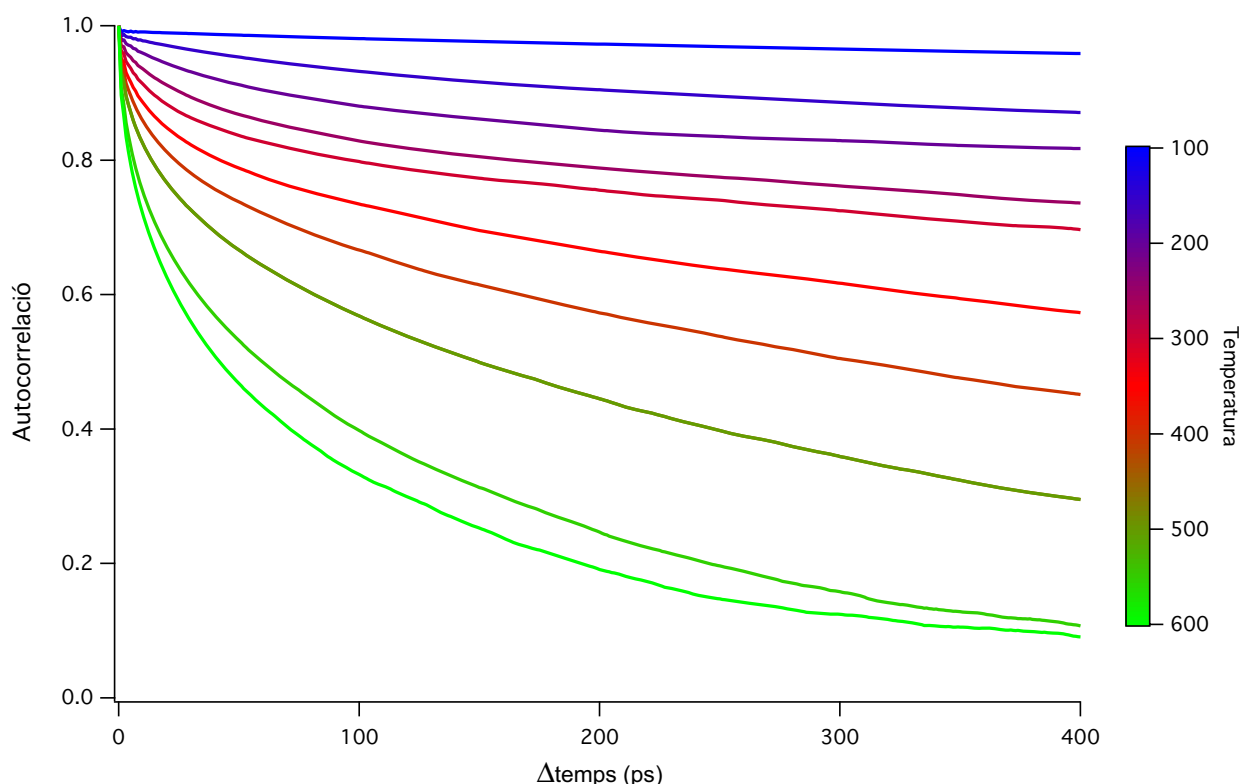


Figura 4.77. Funcions d'autocorrelació temporal de l'orientació dels fragments obtingudes a partir de l'anàlisi de les trajectòries de les simulacions de dinàmica molecular a diferents temperatures

En la figura 4.77 es mostra el valor de les funcions d'autocorrelació calculades a partir de les trajectòries obtingudes en les simulacions de dinàmica molecular. Cadascuna

de les funcions mostrades en la figura correspon a simulacions a una temperatura diferent entre 100 i 600 K. El primer que podem observar en aquestes funcions, és que a temps curts totes les funcions mostren una alta correlació, degut a que encara no hi ha hagut prou temps perquè les orientacions dels fragments hagin pogut canviar significativament. A mesura que s'analitza a temps més llargs la funció d'autocorrelació per a l'orientació dels fragments va disminuint fins que s'estabilitza el seu valor per a les simulacions a baixa temperatura.

A alta temperatura, les funcions no s'estabilitzen tan ràpidament i tendeixen a valors més petits de correlació, degut a que els fragments deixen de oscil·lar al voltant d'un mateix mínim i comencen a intercanviar les seves posicions. A mesura que aquest comportament és cada cop més important, la correlació disminueix. Aquest fet és pot relacionar amb la gràfica de la figura 4.76 que representa el temps mitjà de residència. En aquesta figura s'observa una caiguda important del temps de residència entre 300 K i 400 K, indicant que, a aquesta temperatura, els fragments ja es passen una bona part del temps en trajectòries d'intercanvi. Aquest interval de temperatures coincideix també en un petit canvi de tendència en les funcions de correlació on apareix una regió limit en que les trajectòries deixen d'estabilitzar-se al voltant de 1 per tendir a valors més petits.

La tendència d'aquestes funcions amb la temperatura indica, doncs, que, com en cas de les cadenes de poli(p-fenilens), els fragments a baixes temperatures oscil·len al voltant dels mínims, i a mesura que augmenta la temperatura cada cop tenen més mobilitat i la funció disminueix. Tot i així, aquesta funció no permet determinar l'ordenament dinàmic del sistema, és a dir, si els fragments en moviment indueixen el moviment dels fragments veïns, i per tan mostren unes trajectòries correlacionades al llarg del temps. Per tal de analitzar aquest comportament, s'ha calculat la funció d'autocorrelació espacial, mostrada en la figura 4.78.

Observant la funció d'autocorrelació espacial, com en el cas de de la funció d'autocorrelació temporal, s'observa que a baixes temperatures la correlació és més elevada que a baixes temperatures, però en aquest cas, la correlació no està pròxima a 1 sinó que es manté constant al voltant de 0.4 fins aproximadament els 300 K. Això indica que els fragments no estan perfectament alineats en les mateixes orientacions, sinó que estan distribuïts uniformement al llarg de la cadena sense formar dominis, tal com s'observava en les simulacions de Monte Carlo (figura 4.66).

A partir dels 300K, l'autocorrelació espacial disminueix ràpidament a mesura que augmenta la temperatura indicant que, a partir d'aquesta temperatura, els fragments tenen suficient energia per saltar entre els diferents pous de potencial i per tant alterar la seva orientació regular per mostrar un ordenament més aleatori. Aquest fet indica que no existeix un moviment ordenat i, per tant, que la influència de la posició de cada fenilè en la posició dels fenilens veïns és molt petita.

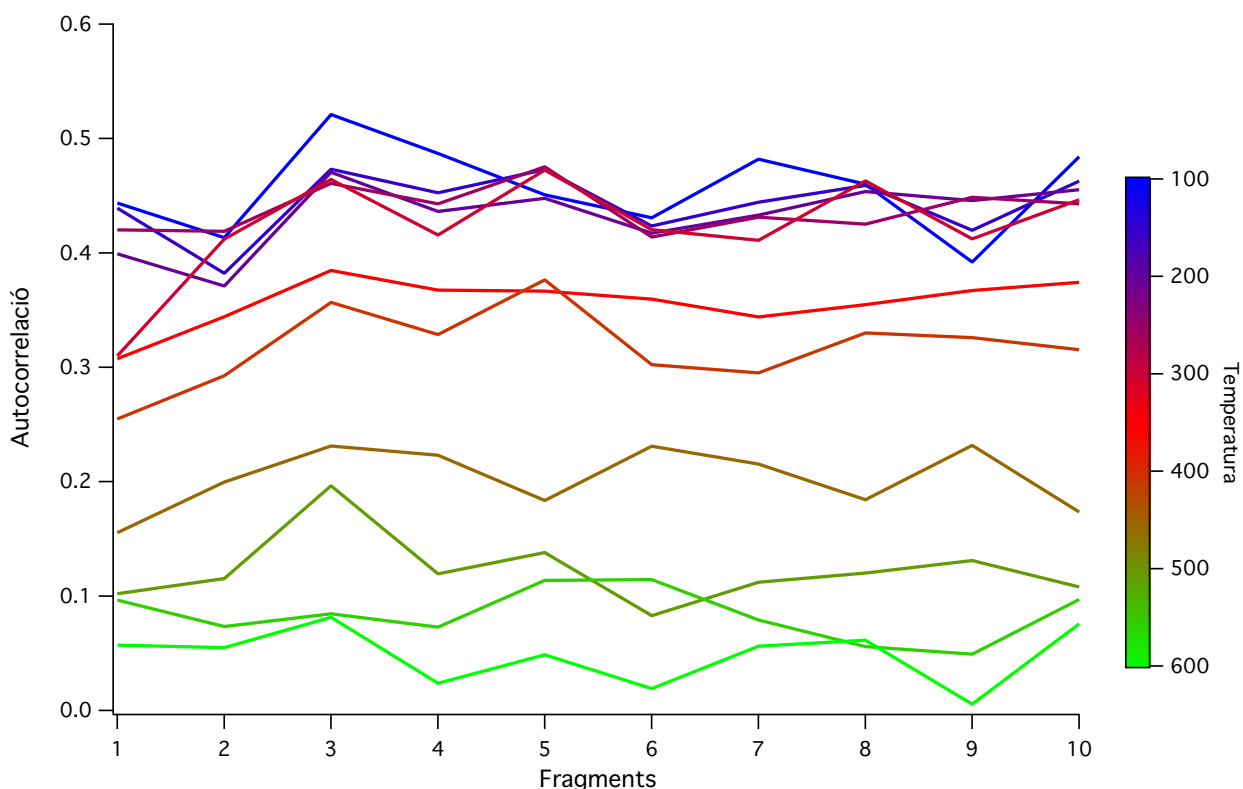


Figura 4.78. Funcions d'autocorrelació espacial obtingudes a partir de l'anàlisi de les trajectòries de les simulacions de dinàmica molecular a diferents temperatures

Combinant la informació de les dues funcions de correlació podem concloure que sembla que a baixes temperatures els fragments es mantenen en posicions estables, oscil·lant al voltant dels mínims però, tal com s'observava en les simulacions de Monte Carlo, no presenten un ordre significatiu i, més aviat, els fragments es troben repartits aleatòriament al llarg de la cadena. A altes temperatures l'autocorrelació temporal disminueix, així com l'autocorrelació espacial, indicant que els fragments gradualment adquireixen prou energia per superar les barreres de potencial i intercanviar la seva posició, però sense mostrar un comportament correlacionat.

4. DISCUSSIÓ DE RESULTATS

Basant-se en les dades obtingudes a partir de les simulacions de dinàmica molecular i de Monte Carlo, es pot proposar un model dinàmic (figura 4.79) que s'ajusta als resultats experimentals, és a dir amb dues conformacions preferents per a la posició dels fenilens en l'estructura, tal com s'observa per difracció de raigs X, i dues freqüències diferents d'intercanvi entre aquestes dues posicions, tal com semblen indicar els resultats obtinguts per ^2H -RMN.

En aquest model, els fragments fenilè estan orientats la major part del temps en les posicions de mínima energia ($\varphi=45^\circ$, $\varphi=135^\circ$, $\varphi=225^\circ$ i $\varphi=315^\circ$). A baixes temperatures, l'intercanvi entre $\varphi=45^\circ$ i $\varphi=135^\circ$ (així com l'equivalent entre $\varphi=225^\circ$ i $\varphi=315^\circ$ es produeix fàcilment donant una freqüència d'intercanvi elevada. En canvi, degut a la interacció amb el mestranol, l'intercanvi entre les posicions $\varphi=315^\circ$ i $\varphi=45^\circ$ (i l'equivalent $\varphi=135^\circ$ i $\varphi=225^\circ$) es produeix de manera lenta. Tot així, degut a la simetria C_2 dels fenilens, les posicions de $\varphi=45^\circ$ i $\varphi=225^\circ$ (en lila a la figura) són equivalents i, per tant, tenen la mateixa ocupació. El mateix succeeix amb les posicions $\varphi=135^\circ$ i $\varphi=315^\circ$ (en vermell a la figura). Pel que fa a l'energia dels mínims, tant el mínim a $\varphi=45^\circ$ com el de $\varphi=135^\circ$ tenen una energia similar, encara que, degut a l'angle d'inclinació que formen els fragments dins de la columna, una de les dues posicions ($\varphi=45^\circ$) està lleugerament per sota en energia donant una certa asimetria en l'ocupació d'aquestes dues posicions, tal com s'ha vist en les simulacions de Monte Carlo, i com s'observa experimentalment en les dades d'espectroscòpia de raigs X.

El model proposat inicialment pel grup del Dr Garcia-Garibay, basat únicament en els resultats experimentals, presentava un comportament similar de dues freqüències d'intercanvi diferents (una ràpida i una lenta), però que no tenia en compte la interacció amb el mestranol ni la asimetria entre els diferents mínims que això suposa. Això feia que el model només pogués ajustar els resultats experimentals mitjançant la suposició que la freqüència més alta correspongués a un intercanvi ràpid de 180° ($>10^8 \text{ s}^{-1}$), mentre que la freqüència d'intercanvi de 90° fos molt més baixa (10^3 - 10^6). Per tal d'explicar això, calia recórrer a un raonament complex basat en un potencial dinàmic a tres cosos que varia amb el temps explicat en l'article original on es detalla la síntesi i caracterització del rotor de mestranol per primera vegada.²⁵

Aquest fet denota un comportament molt inusual per aquest tipus de rotors, i es per això que calia realitzar un estudi teòric per tal d'obtenir més informació del sistema i entendre (o millorar) aquest primer model.

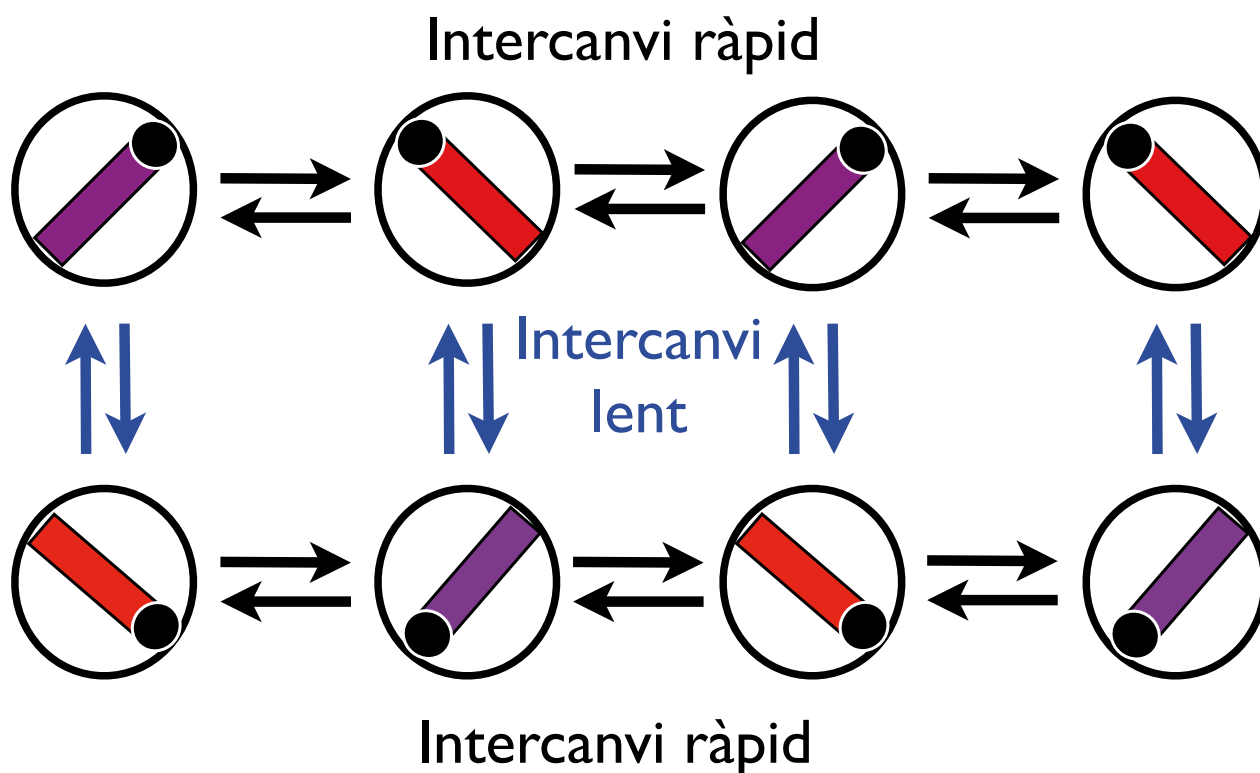


Figura 4.79. Model dinàmic proposat pel rotor de mestranol. En lila i vermell s'indiquen les posicions dels fenilens en la orientació dels mínims de $\varphi=45^\circ$ i $\varphi=135^\circ$ respectivament. Per tal de distingir entre les posicions equivalents per simetria ($\varphi=45^\circ, 225^\circ$ i $\varphi=135^\circ, 315^\circ$) s'ha afegit un punt negre a l'extrem dels fragments.

En el model proposat en el present estudi, al tenir en compte la interacció fenilè-mestranol, es descriu un comportament dinàmic inesperat, però que, a la vegada, ha permès explicar els resultats obtinguts experimentalment utilitzant un raonament senzill. Degut a la seva diferent naturalesa, resulta complicat comparar les freqüències obtingudes en ambdós models. Això es posa de manifest a l'observar les energies d'activació obtingudes mitjançant el model anterior²⁵ (2.2 kcal/mol), que presenten un valor intermedi a les energies d'activació obtingudes en les simulacions del present treball (1.4 kcal/mol - 8.3 kcal/mol). Cal dir, a més, que observant la representació del logaritme de la constant de velocitat respecte l'inversa de la temperatura publicada en l'article original (figura 4.80), s'observa que l'ajust presenta una certa desviació del model lineal, indicant que aquesta energia d'activació pot no ser deguda a un únic procés.

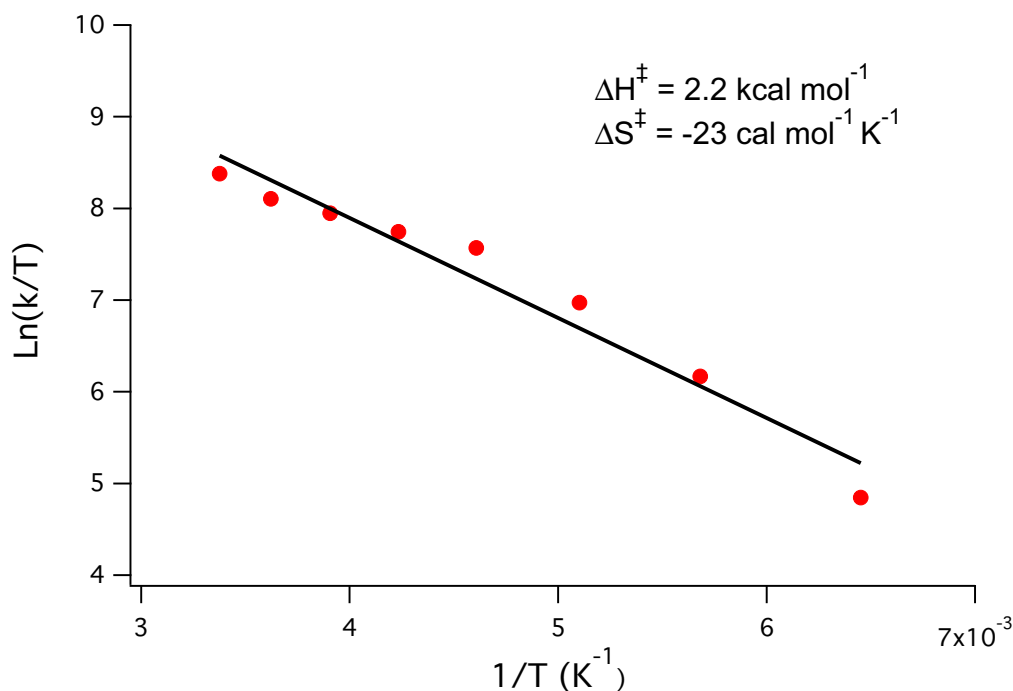


Figura 4.80. Representació del logaritme de la constant de velocitat respecte l'invers de la temperatura, obtinguda a partir dels experiments de RMN en fase sòlida del rotor de mestranol.

Tot i així, comparant la relació entre les dues freqüències s'observen algunes similituds. Tal com es veia en la figura 4.74, en el nou model proposat, a 300K la relació entre dues freqüències obtingudes és d'aproximadament 400, valor similar al que mostren les freqüències proposades en el model anterior (entre 100 i 1000).

5. CONCLUSIONS

L'estudi teòric del rotor de mestranol ha estat un bon exemple de les dificultats que comporta el disseny de sòlids anfidinàmics, on la capacitat de poder generar espais buits a l'interior de sòlids per donar prou espai a les parts mòbil per girar és difícil. En aquest treball s'ha vist com a mitjançant les dades experimentals obtingudes del compost (raig-X i RMN) és possible generar un model teòric simple que reproduïx el comportament general del cristall.

Aquest model, construït a partir de l'interacció a parells entre fragments fenilè, ha mostrat que, tal com passa en les barreres de rotació del bifenil, a vegades, les interaccions electròniques són tan o més importants que les interaccions estèriques i això

fa que les molècules que poden actuar com a rotors, mostrin comportaments inesperats. En el cas de rotor de mestranol, s'ha observat com la posició preferent dels fenilens, no és en posició paral·lela (mínima repulsió estèrica) sinó una posició en que el fenilens es troben quasi perpendiculars entre ells. A més, mitjançant aquest model, s'ha pogut observar que la interacció entre fenilens i el mestranol és clau per tal de poder entendre tant el seu comportament dinàmic com estàtic. Aquesta interacció s'ha quantificat mitjançant dos mètodes MP2 i MM3. Malgrat MP2 dona un valors més precisos, s'ha vist que, a grans trets, la forma de la superfície de potencial d'interacció a parells és similar en ambdós mètodes.

Això demostra que per a sistemes molt grans, els mètodes de mecànica molecular poden resultar molt útils per observar comportaments a gran escala o a escales llargues de temps. Tot i així, per tal d'obtenir resultats precisos sobre les alçades de les barreres de potencial i velocitats d'intercanvi es necessari recórrer a mètodes més acurats.

És per això que per a l'estudi de sistemes de rotors com el presentat en aquest treball s'ha elaborat un model simplificat, però utilitzant un mètode acurat com és MP2 per descriure les interaccions, per tal de poder accedir a temps de simulació elevats utilitzant una descripció de les interaccions adequada.

Utilitzant aquest model ha estat possible elaborar un model dinàmic del comportament del compost que s'ajusta als resultats experimentals. Amb aquest model, és possible utilitzar el coneixement obtingut per a dissenyar nous compostos que mostrin el comportament desitjat.

Aquest treball, posa de manifest la necessitat de la química teòrica i la química experimental de treballar en col·laboració per tal d'obtenir resultats que, d'altra manera, resultaria molt difícil d'aconseguir. Especialment en el cas dels sòlids amfidinàmics, la limitació de les tècniques experimentals per analitzar el moviment acurat dels rotors dins del cristall fa necessari l'ús de simulacions computacionals que es nodreixin dels resultats experimentals i ofereixin noves dades que poden ser utilitzades per dissenyar nous experiments en un cicle que es retroalimenta per, finalment, poder entendre el comportament dinàmic d'aquest tipus de materials.

DETALLS COMPUTACIONALS

Les superfícies d'energia potencial mostrades en aquest treball s'han calculat mitjançant el programa GAUSSIAN09 per als càlculs MP2, i TINKER per als càlculs de mecànica molecular amb el camp de força MM3. Per tal de poder realitzar l'escombratge de tots els angles de la superfície, s'ha utilitzat una combinació de llenguatge *scripting* amb programes propis escrits en FORTRAN per obtenir les geometries dels dímers en cada punt, executar els programes de càlcul (GAUSSIAN i TINKER) i tractar els fitxers de sortida per tal d'organitzar les dades i construir una malla de punts (20 x 20) entre $\Phi=0^\circ$ i $\Phi=180^\circ$ per ambdues coordenades. Aquesta malla de punts ha estat interpolada mitjançant el programa INTHIS, per tal de construir la funció de potencial que utilitzen el programa de simulació de Monte Carlo ASMOCA i el de dinàmica molecular ACODIM.

Les simulacions de Monte Carlo han estat efectuades mitjançant el programa ASMOCA a temperatura, volum i nombre de partícules constant (NVT), partint d'una cadena periòdica de 1000 fragments orientats aleatòriament. Per tal de convergir les simulacions s'han realitzat $5 \cdot 10^9$ passos de simulació amb un mostreig cada 10^4 passos. Per convergir correctament les simulacions s'ha utilitzat un factor d'alteració de 0.2, definint com a relació d'acceptació objectiu a 0.5.

Per realitzar les estadístiques de distribució s'han descartat els $1 \cdot 10^9$ passos inicials per assegurar que la simulació estava totalment convergida. La comprovació de la convergència s'ha efectuat analitzant la mitjana de l'energia, el factor d'alteració i la relació d'acceptació obtinguda dels últims 10^4 passos, observant que es mantenia constant durant tot el fragment utilitzat per a realitzar les mesures estadístiques.

Els càlculs de dinàmica molecular s'han fet a partir de les mateixes superfícies interpolades amb el programa INTHIS i utilitzant el mateix mapa d'interaccions per definir la cadena periòdica de 1000 fragments utilitzada en el programa ASMOCA.

Cada simulació té un temps total d'1 ns i parteix d'una geometria inicial formada per 1000 fragments de $88.4 \text{ UMA} \cdot \text{Å}^2$ en orientacions i velocitats inicials aleatòries. El pas d'integració és de 10^{-4} ps amb un mostreig cada 10^{-2} ps, mantenint la temperatura constant mitjançant un termòstat de Nose-Hoover amb una massa efectiva de $0.5 \text{ UMA} \cdot \text{Å}^2$.

Les mesures de les freqüències d'intercanvi s'han obtingut a partir de les trajectòries de cada fragment en els últims 500 ps, per tal que la temperatura estigués ben convergida. Per a analitzar-les, s'ha utilitzat un programa propi en FORTRAN dissenyat especialment per a aquest propòsit que comptabilitza els salts que es produeixen entre els diferents mínims.

Conclusions

- Les rotacions internes dels rotors o engranatges moleculars, generalment, es corresponen a un dels modes normals de vibració de més baixa energia que es troba al realitzar un càlcul de freqüències per a la geometria de mínima energia.
- Una bona manera d'estudiar els rotors moleculars és mitjançant el càlcul de corbes o superfícies d'energia potencial en funció de la rotació o rotacions internes de la molècula al voltant d'enllaços senzills.
- Per tal d'estudiar teòricament el comportament dinàmic d'engranatges moleculars és necessari un temps de simulació llarg per tal de poder observar la correlació que es produeix entre les diverses molècules.
- Delimitant correctament les interaccions i construint un model adequat, és possible simular cadenes de rotors correlacionats utilitzant l'aproximació d'interacció a parells, en que cada rotor només interacciona amb els rotors veïns. D'aquesta manera és possible simular cadenes llargues amb un cost computacional relativament petit.
- Els rotors i engranatges moleculars sovint presenten una estructura flexible dels seus fragments que en molts casos pot influir d'una manera important en la seva rotació interna. Es per això que cal desenvolupar metodologies adients per tractar-les correctament.
- Quant la flexibilitat de la molècula juga un paper important en el procés que és vol estudiar, l'elecció de les coordenades resulta clau alhora d'obtenir una descripció completa del mecanisme a través del qual succeïx.
- En el càlcul de les corbes o superfícies d'energia potencial obtingudes mitjançant escombratges relaxats en funció de coordenades restringides cal anar amb molta cura. Degut a la flexibilitat de les molècules és possible que apareguin punts no únics o fortes discontinuïtats que invaliden l'ús del potencial en simulacions.

- La família del tripticil[n]helicè presenta un comportament totalment diferent en funció del nombre d'anells de l'helicè, passant d'un comportament en què l'enantiomerització de l'helicè es predominant (tripticil[2]helicè i tripticil[3]helicè) a un altre en què pot donar-se més fàcilment la rotació directa sense enantiomerització.
- Els sòlids anfidinàmics són uns materials molt prometedors en el disseny d'engranatges i rotors moleculars, ja que permeten fixar els rotors a una estructura rígida i aïllar-los de les interferències externes, que podrien alterar el seu moviment.
- A diferència del que es pensava inicialment, la dinàmica del rotor de mestranol està regida, principalment, per la interacció entre els fenilens i el mestranol que provoca un augment de l'energia en la posició perpendicular a la direcció dels canals. Així doncs, el rotor de mestranol presenta un comportament de rotor impedit, en què els fenilens poden adoptar 4 posicions preferents que s'intercanvien mitjançant el pas per sobre de dues barreres de potencial de diferent alçada.
- A diferència del què s'esperaria per un rotor tan simètric, el IDipp-C₆₀ presenta un nombre elevat de mínim locals al voltant de la seva rotació interna mostrant un perfil energètic amb una estructura complexa. Aquest perfil és degut principalment a la suma de petites interaccions de llarg abast entre els dos components de l'aducte.
- Degut a la seva peculiar estructura, l'estudi experimental dels sòlids anfidinàmics resulta molt complex i és necessari desenvolupar models teòrics per tal d'interpretar els seus resultats. És per això que la col·laboració entre la teoria i l'experiment resulta crucial per tal d'entendre el seu comportament.
- Malgrat el desenvolupament dels ordinadors i els grans centres de càlcul, el tractament de sistemes dinàmics amb molts graus de llibertat mitjançant mètodes acurats a vegades resulta impracticable. Analitzant correctament el problema i tenint en compte els efectes que es volen estudiar, és possible utilitzar mètodes menys acurats però computacionalment menys costos, per a estudiar el seu comportament amb resultats molt satisfactoris, com ara els mètodes semiempírics i de mecànica molecular.
- Tot i la gran varietat de programes de modelatge disponibles per a estudiar els sistemes químics, el desenvolupament de nous codis informàtics resulta necessari per tal d'abordar problemes concrets aplicant nous models teòrics, la qual cosa requereix la

inversió d'una gran quantitat de temps i esforç que pot suposar anys de treball. En aquest sentit, la col·laboració entre diferents científics resulta crucial per aconseguir finalment un programa complet que pugui resultar útil.

Referències

- (1) Kottas, G. S.; Clarke, L. I.; Horinek, D.; Michl, J. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1281.
- (2) Kuimova, M. K. In *Molecules at Work*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2012, p 243.
- (3) Michl, J.; Sykes, E. C. H. *ACS nano* **2009**, *3*, 1042.
- (4) Balzani, V.; Credi, A.; Raymo, F. M.; Stoddart, J. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3348.
- (5) Rodriguez-Molina, B.; Ochoa, M. E.; Farfán, N.; Santillan, R.; García-Garibay, M. A. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 8554.
- (6) Geertsema, E. M.; van der Molen, S. J.; Martens, M.; Feringa, B. L. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2009**, *106*, 16919.
- (7) Johnson, C. A.; Guenzi, A.; Nachbar Jr, R. B.; Blount, J. F.; Wennerstroem, O.; Mislow, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5163.
- (8) Stevens, A. M.; Richards, C. J. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 7805.
- (9) Harrington, L. E.; Cahill, L. S.; McGlinchey, M. J. *Organometallics* **2004**, *23*, 2884.
- (10) Vögtle, F.; Dünnwald, T.; Schmidt, T. *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 451.
- (11) Ardebili, M. H. P.; Dougherty, D. A.; Mislow, K.; Schwartz, L. H.; White, J. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 7994.
- (12) Bedard, T. C.; Moore, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10662.

-
- (13) James, S. L. *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 276.
- (14) Furukawa, H.; Ko, N.; Go, Y. B.; Aratani, N.; Choi, S. B.; Choi, E.; Yazaydin, A. Ö.; Snurr, R. Q.; O'Keeffe, M.; Kim, J.; Yaghi, O. M. *Science* **2010**, *329*, 424.
- (15) Llunell, M.; Alemany, P.; Bofill, J. M. *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *121*, 279.
- (16) Llunell, M.; Alemany, P.; Bofill, J. M. *ChemPhysChem* **2008**, *9*, 1117.
- (17) Kelly, T. R.; De Silva, H.; Silva, R. A. *Nature* **1999**, *401*, 150.
- (18) Kelly, T. R.; Sestelo, J. P.; Tellitu, I. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 3655.
- (19) Kelly, T. R.; Tellitu, I.; Sestelo, J. P. *Angew. Chem. Int. Edit.* **1997**, *36*, 1866.
- (20) Karlen, S. D.; Garcia-Garibay, M. A. In *Molecular Machines*; Springer: 2005, p 179.
- (21) Karlen, S. D.; Reyes, H.; Taylor, R. E.; Khan, S. I.; Hawthorne, M. F.; Garcia-Garibay, M. A. *P. Natl. Acad. Sci. USA* **2010**, *107*, 14973.
- (22) Khuong, T.-A. V.; Nuñez, J. E.; Godinez, C. E.; Garcia-Garibay, M. A. *Accounts Chem. Res.* **2006**, *39*, 413.
- (23) Metropolis, N.; Ulam, S. *J. Am. Statist. Assoc.* **1949**, *44*, 335.
- (24) Frenkel, D.; Smit, B.; Ratner, M. A. *Understanding molecular simulation: from algorithms to applications*; 2nd ed.; Elsevier: London, 1997.
- (25) Rodríguez-Molina, B.; Farfán, N.; Romero, M.; Méndez-Stivalet, J. M.; Santillan, R.; Garcia-Garibay, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 7280.
- (26) Li, H.; Risko, C.; Seo, J. H.; Campbell, C.; Wu, G.; Brédas, J.-L.; Bazan, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12410.
- (27) Alder, B. J.; Wainwright, T. *J. Chem. Phys.* **1959**, *31*, 459.
- (28) Hazewinkel, M. In *Encyclopedia of mathematics*; Springer: 2001.

-
- (29) Peña, M. D. *Termodinámica estadística*; Editorial Alhambra, 1979.
- (30) Nosé, S. *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 511.
- (31) Nosé, S. *Mol. Phys.* **1984**, *52*, 255.
- (32) Hünenberger, P. H. In *Advanced Computer Simulation*; Springer: 2005, p 105.
- (33) Tipler, P. A.; Mosca, G. *Física para la ciencia y la tecnología*; Editorial Reverté, 2005.
- (34) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. Wallingford CT, 2009.
- (35) Akiyama, M.; Watanabe, T.; Kakihana, M. *The Journal of Physical Chemistry* **1986**, *90*, 1752.
- (36) Häfelinger, G.; Regelman, C. *J. Comput. Chem.* **1987**, *8*, 1057.
- (37) Krebs, K.; Sandroni, S.; Zerbi, G. *The Journal of Chemical Physics* **1964**, *40*, 3502.
- (38) Drexler, K. E. *Nanosystems: molecular machinery, manufacturing, and computation*; John Wiley & Sons, Inc., 1992.

-
- (39) Drexler, K. E.; Minsky, M. *Engines of creation*; Fourth Estate, 1990.
- (40) Vale, R. D.; Reese, T. S.; Sheetz, M. P. *Cell* **1985**, *42*, 39.
- (41) Kitagawa, N.; Mazon, H.; Heck, A. J.; Wilkens, S. *J. Biol. Chem.* **2008**, *283*, 3329.
- (42) Dobbie, I.; Linari, M.; Piazzesi, G.; Reconditi, M.; Koubassova, N.; Ferenczi, M. A.; Lombardi, V.; Irving, M. *Nature* **1998**, *396*, 383.
- (43) Forrey, C.; Douglas, J. F.; Gilson, M. K. *Soft matter* **2012**, *8*, 6385.
- (44) Lorient Escallada, F. In *Enciclopedia Salvat de la ciencia y de la tecnología* 1964.
- (45) Paul, B.; Huston, R. L. *J. Appl. Mech.* **1980**, *47*, 459.
- (46) Karplus, M.; Kushick, J. N. *Macromolecules* **1981**, *14*, 325.
- (47) Coulter, P.; Windle, A. H. *Macromolecules* **1989**, *22*, 1129.
- (48) Pearlman, D. A.; Case, D. A.; Caldwell, J. W.; Ross, W. S.; Cheatham lii, T. E.; DeBolt, S.; Ferguson, D.; Seibel, G.; Kollman, P. *Comput. Phys. Commun.* **1995**, *91*, 1.
- (49) Suárez, E.; Díaz, N.; Suárez, D. *J Chem. Theory. Comput.* **2011**, *7*, 2638.
- (50) Horansky, R. D.; Clarke, L. I.; Winston, E. B.; Price, J. C.; Karlen, S. D.; Jarowski, P. D.; Santillan, R.; Garcia-Garibay, M. A. *Phys. Rev. B* **2006**, *74*, 054306.
- (51) Underwood, J. G.; Sussman, B. J.; Stolow, A. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*, 143002.
- (52) Brandhorst, K.; Grunenber, J. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 184101.
- (53) Dewar, M. J.; Klopman, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 3089.
- (54) Stille, J. K.; Gilliams, Y. *Macromolecules* **1971**, *4*, 515.

-
- (55) Kovacic, P.; Jones, M. B. *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 357.
- (56) Gardiner, C. W. *Handbook of stochastic methods*; Springer Berlin, 1985; Vol. 3.
- (57) Okada, O.; Furuya, H.; Kanaya, T. *Polymer* **2002**, *43*, 977.
- (58) Ballardini, R.; Balzani, V.; Credi, A.; Gandolfi, M. T.; Venturi, M. *Accounts of Chemical Research* **2001**, *34*, 445.
- (59) Davis, A. P. *Angewandte Chemie International Edition* **1998**, *37*, 909.
- (60) Frantz, D. K.; Linden, A.; Baldrige, K. K.; Siegel, J. S. *J. Am. Chem. Soc* **2012**, *134*, 1528.
- (61) Toyota, S.; Yamamori, T.; Asakura, M.; Oki, M. *B. Chem. Soc. Jpn.* **2000**, *73*, 205.
- (62) Iwamura, H.; Ito, T.; Ito, H.; Toriumi, K.; Kawada, Y.; Osawa, E.; Fujiyoshi, T.; Jaime, C. *J. Am. Chem. Soc* **1984**, *106*, 4712.
- (63) Botek, E.; Champagne, B.; Turki, M.; André, J.-M. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 2042.
- (64) Martin, R. H. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1974**, *13*, 649.
- (65) Salem, L. *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 322.
- (66) Quapp, W. *J. Mol. Struct.* **2004**, *695*, 95.
- (67) Quapp, W.; Bofill, J. *J. Math. Chem.* **2012**, *50*, 2061.
- (68) Quapp, W.; Bofill, J.; Aguilar-Mogas, A. *Theor. Chem. Acc.* **2011**, *129*, 803.
- (69) Collins, P.; Carpenter, B. K.; Ezra, G. S.; Wiggins, S. *The Journal of Chemical Physics* **2013**, *139*.

-
- (70) Ferenczy, G. G.; Reynolds, C. A.; Richards, W. G. *Journal of Computational Chemistry* **1990**, *11*, 159.
- (71) Dávila, L. Y. A.; Caldas, M. J. *J. Comput. Chem.* **2002**, *23*, 1135.
- (72) Goodstein, D. L. *States of matter*, DoverPublications. com, 2002.
- (73) Kitaigorodskii, A. I. *Molecular Crystals and Molecules*, 1973.
- (74) Neff, V. D.; Gray, G. W.; Winsor, P. A. *Ellis Horwood: Chichester* **1974**, *2*, 231.
- (75) Parsonage, N. G.; Staveley, L. A. K.; Oxford University Press, Oxford: 1978.
- (76) Collings, P. J.; Hird, M. *Introduction to liquid crystals: chemistry and physics*; CRC Press, 1997.
- (77) Godinez, C. E.; Zepeda, G.; Garcia-Garibay, M. A. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 4701.
- (78) Garcia-Garibay, M. A. *P. Natl. Acad. Sci. USA* **2005**, *102*, 10771.
- (79) Pines, A.; Gibby, M. G.; Waugh, J. S. *J. Chem. Phys.* **1973**, *59*, 569.
- (80) Alemany, L. B.; Grant, D. M.; Alger, T. D.; Pugmire, R. J. *J. Am. Chem. Soc* **1983**, *105*, 6697.
- (81) Lindon, J. *NMR Biomed.* **1999**, *12*, 168.
- (82) Friebolin, H.; Beconsall, J. K. *Basic one-and two-dimensional NMR spectroscopy*; VCH Weinheim, 1993.
- (83) Hoatson, G. L.; Vold, R. L. In *Solid-State NMR III Organic Matter*; Springer: 1994, p 1.
- (84) Mantsch, H. H.; Saitô, H.; Smith, I. C. P. *Prog. Nucl. Mag. Res. Sp.* **1977**, *11*, 211.
- (85) Oas, T. G.; Griffin, R. G.; Levitt, M. H. *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 692.

-
- (86) Macho, V.; Brombacher, L.; Spiess, H. W. *Appl. Magn. Reson.* **2001**, *20*, 405.
- (87) Greenfield, M. S.; Ronemus, A. D.; Vold, R. L.; Vold, R. R.; Ellis, P. D.; Raidy, T. E. *J. Magn. Reson.* **1987**, *72*, 89.
- (88) Trueblood, K. N.; Burgi, H. B.; Burzlaff, H.; Dunitz, J. D.; Gramaccioli, C. M.; Schulz, H. H.; Shmueli, U.; Abrahams, S. C. *Acta Cryst. A* **1996**, *52*, 770.
- (89) Dunitz, J. D.; Schomaker, V.; Trueblood, K. N. *J. Chem. Phys.* **1988**, *92*, 856.
- (90) Farrugia, L. J. *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 837.
- (91) Bastow, T. J.; Mair, S. L.; Wilkins, S. W. *Journal of Applied Physics* **1977**, *48*, 494.
- (92) Dewar, M. J. S.; Zoebisch, E. G.; Healy, E. F.; Stewart, J. J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3902.
- (93) Stewart, J. J. P. *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 209.
- (94) Stewart, J. J. *J. Mol. Model.* **2009**, *15*, 765.
- (95) Amić, D.; Lučić, B. *Biorg. Med. Chem.* **2010**, *18*, 28.
- (96) Fanfrlík, J. i.; Bronowska, A. K.; Řezáč, J.; Přenosil, O. e.; Konvalinka, J.; Hobza, P. *The Journal of Physical Chemistry B* **2010**, *114*, 12666.
- (97) Hu, Y. H. *J. Mol. Struc.-theochem* **2008**, *865*, 94.
- (98) Anafcheh, M.; Hadipour, N. L. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **2011**, *44*, 400.
- (99) Grimme, S. *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1787.
- (100) Marom, N.; Tkatchenko, A.; Rossi, M.; Gobre, V. V.; Hod, O.; Scheffler, M.; Kronik, L. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2011**, *7*, 3944.
- (101) Sato, T.; Tsuneda, T.; Hirao, K. *The Journal of Chemical Physics* **2007**, *126*.

- (102) Wodrich, M. D.; Corminboeuf, C.; Schleyer, P. v. R. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 3631.
- (103) Peverati, R.; Baldrige, K. K. *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4*, 2030.
- (104) Tzeli, D.; Petsalakis, I. D.; Theodorakopoulos, G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 11965.
- (105) Yang, K.; Zheng, J.; Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 164117.
- (106) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215.
- (107) Riley, K. E.; Pitoňák, M.; Černý, J. i.; Hobza, P. *J. Chem. Theory. Comput.* **2009**, *6*, 66.
- (108) Josa, D.; Otero, J. R.; Lago, E. M. C. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 21139.
- (109) David, W. I. F.; Ibberson, R. M.; Matthewman, J. C.; Prassides, K.; Dennis, T. J. S.; Hare, J. P.; Kroto, H. W.; Taylor, R.; Walton, D. R. M. *Nature* **1991**, *353*, 147.
- (110) Dunitz, J. D.; Schomaker, V.; Trueblood, K. N. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 856.
- (111) Kim, K.; Jordan, K. *J. Phys. Chem.-US* **1994**, *98*, 10089.
- (112) Allinger, N. L.; Yuh, Y. H.; Lii, J. H. *J. Am. Chem. Soc* **1989**, *111*, 8551.
- (113) Møller, C.; Plesset, M. S. *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618.
- (114) Hunter, C. A.; Sanders, J. K. M. *J. Am. Chem. Soc* **1990**, *112*, 5525.
- (115) Binkley, J.; Pople, J. *Int J. Quantum Chem.* **1975**, *9*, 229.
- (116) Vijay, D.; Sakurai, H.; Sastry, G. N. *Int J. Quantum Chem.* **2011**, *111*, 1893.
- (117) Evans, D. J.; Holian, B. L. *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 4069.