



UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

**FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA**

**"Influencia de los efectos cooperativos
sobre las propiedades electrostáticas
de nitroanilinas"**

Lic. Javier Alcides Ellena

Director: Prof. Graciela Punte

**Jurados: Prof. Jose Luis Alessandrini
Prof. Eduardo E. Castellano
Prof. Ruben Contreras**

Trabajo de Tesis para optar al grado de Doctor en Física

RESUMEN

Las necesidades de la industria de las telecomunicaciones y el avance de los sistemas de computación han impulsado la investigación de la aplicación de los materiales orgánicos en la obtención de respuestas ópticas no lineales (ONL). Estas investigaciones han mostrado que materiales orgánicos con estados electrónicos π correlacionados y altamente delocalizados, especialmente los que conectan grupos donores y aceptores de electrones, presentan eficiencias mayores en su comportamiento ONL, respuesta más rápida y mayor estabilidad al ser iluminados por haces intensos que los inorgánicos tradicionales, tales como KDP y NbLiO₃. La explicación aceptada para describir el comportamiento ONL de este tipo de moléculas orgánicas supone un modelo de dos estados en el que la respuesta ONL proviene de una distorsión anarmónica de la distribución de densidad electrónica al aplicarse un campo eléctrico pulsado intenso. Paralelamente se acepta que la relación entre las propiedades macroscópica y microscópica en cristales moleculares orgánicos está bien determinada por el formalismo de "gas orientado" que postula la aditividad de las contribuciones moleculares si éstas son corregidas por la orientación relativa de las moléculas en el empaquetamiento cristalino. En base a estos modelos existiría una ventaja adicional en la utilización de cristales moleculares orgánicos pues la propiedades ONL moleculares, como por ej. la hiperpolarizabilidad, podrían calcularse utilizando métodos de orbitales moleculares hecho que permitiría descartar compuestos sin pasar por el laborioso y costoso proceso de síntesis química y cristalización. La generalización de esta aproximación debe manejarse con cuidado al tratar de predecir el comportamiento ONL en el sólido en el cual las propiedades ópticas dependen tanto de los campos locales en el cristal como de la estructura cristalina. Por ej., en el caso particular de materiales con respuesta ONL de segundo orden (materiales GSA) se requiere que la estructura cristalina sea no-centrosimétrica para que la suma sobre las posiciones equivalentes de las hiperpolarizabilidades moleculares de primer orden, promediada orientacionalmente, no se anule.

Un avance importante para la obtención de materiales no-centrosimétricos útiles en GSA se consiguió a partir del reconocimiento del papel fundamental que pueden tener las interacciones débiles tipo puente de hidrógeno (PH) en la obtención de estructuras no-centrosimétricas. El camino sería, entonces, el uso de moléculas con hiperpolarizabilidades moleculares grandes que tengan grupos funcionales capaces de formar una red no centrosimétrica de PH que gobierne el proceso de cristalización. Dentro de esta aproximación al problema ha tenido éxito el uso de nitroanilinas, nitroanilinas sustituidas o compuestos

análogos a las mismas después que se reconoció la capacidad de este tipo de moléculas para asociarse formando cadenas polares, aparentemente ya en solución, a través del establecimiento de puentes de hidrógenos N-H...O bifurcados y cuyas longitudes de enlace exceden la suma de los radios de van der Waals de los átomos comprendidos.

Estos compuestos han sido ampliamente estudiados en la literatura. Sin embargo, algunos resultados provenientes de las nuevas técnicas, tanto experimentales como teóricas, disponibles en la actualidad han renovado el interés por ellos al mostrar la necesidad de una revisión tanto de los conocimientos existentes sobre los mismos como del modelo de gas molecular orientado que se había utilizado para analizarlos.

Dentro de este contexto se realiza el presente trabajo cuya primera parte consiste en el estudio de las estructuras cristalinas de una serie de anilinas y nitrobenzenos con sustituyentes que presentan distinto grado de conjugación y capacidad para establecer puentes de hidrógeno. El análisis cuidadoso de las geometrías y de los patrones de empaquetamiento moleculares encontrados, unidos a algunos resultados de cálculos teóricos existentes en la literatura pusieron en evidencia la falta de datos experimentales confiables que permitieran establecer: a) el grado de planaridad del grupo amino en nitroanilinas primarias y su relación con la existencia de efectos cooperativos, b) la real importancia en el patrón de PH de la interacción C-H...O, que comprende a un hidrógeno bencénico en posición *orto* al amino y un O del grupo nitro, c) la validez del modelo de formación de cadenas polares a partir de puentes de hidrógeno bifurcados y d) la relación de la asimetría molecular, el grado de conjugación intramolecular y la capacidad molecular para establecer puentes de hidrógeno con la obtención de cristales no-centrosimétricos.

A fin de aportar al esclarecimiento de los puntos mencionados en la segunda parte se profundiza el estudio de la 2-metil-5-nitroanilina (2M5NA), compuesto que a pesar de cristalizar en un grupo centrosimétrico, presenta un esquema de PH similar a su isómero la 2-metil-4-nitroanilina (MNA). Esta última ha sido ampliamente estudiada por presentar coeficientes electro-óptico y de GSA excepcionalmente grandes. Con tal objetivo se determinó la estructura molecular de 2M5NA a partir de datos de difracción de neutrones a baja temperatura, 100K, utilizando una muestra monocristalina especialmente crecida para tal fin, y la distribución de carga electrónica, $\rho(\mathbf{r})$, determinada a partir de datos de difracción de Rayos-X de alta resolución (AR) y baja temperatura, 100K, obtenidos de un monocristal de muy buena calidad. La utilización combinada de los resultados de difracción de neutrones y de Rayos-x AR dentro del modelo multipolar de pseudoátomos rígidos permitió realizar el análisis de la

topología de la densidad de carga, de su campo Laplaciano asociado, $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$, de la densidad de distribución de energía, $H(\mathbf{r})$, y del potencial electrostático. En este último caso tanto de la molécula como de agregados moleculares. La determinación del momento dipolar eléctrico molecular en el cristal mostró que éste es mayor que el de la molécula en solución. A partir de las características locales de $\rho(\mathbf{r})$, $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ y $H(\mathbf{r})$ y de las posiciones de los mínimos del potencial electrostático se pudo establecer la no planaridad del grupo amino, verificar que la interacción que relaciona las moléculas de la cadena es un puente N-H...O de dos centros, descartándose el puente bifurcado. Además, se determinó que moléculas relacionadas por un centro de inversión, pertenecientes a cadenas adyacentes, están ligadas por dos puentes N-H...O y dos puentes Car-H...O formando cintas no polares. Estas a su vez interaccionan con cintas paralelas a través de puentes Car-H...nube π de los anillos vecinos.

En paralelo con el estudio de la densidad experimental de carga de la 2M5NA: 1) se revisaron los resultados de un estudio similar realizado sobre la MNA para poder establecer las comparaciones sobre la base de análisis equivalentes, 2) se realizaron cálculos *ab-initio*, a distintos niveles de teoría de la molécula libre y 3) se realizaron cálculos supramoleculares, aplicando la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), en dímeros constituidos por dos moléculas consecutivas de la cadena y por moléculas relacionadas por un centro de inversión. Estos cálculos, efectuados para racionalizar los resultados encontrados experimentalmente, estuvieron orientados a establecer si las interacciones intermoleculares tienen efectos cooperativos y la posible influencia de los mismos en la formación de las cadenas polares observadas.

Los resultados obtenidos en esta tercera parte del trabajo y su comparación con los resultados experimentales mostraron una importante redistribución de la densidad de carga en los grupos donores y aceptores comprendidos en los puentes de hidrógeno, siendo este efecto más pronunciado en la MNA. Se observó, además que el módulo del momento dipolar calculado para las moléculas libres de la 2M5NA y de la MNA, tanto en las geometrías experimentales como en las optimizadas, tiene un valor similar al determinado en solución. En ambos compuestos este valor es mucho menor que el obtenido a partir del estudio de la densidad de carga en estado cristalino, siendo el efecto más notable en la MNA. Los cálculos supramoleculares indicaron que en el dímero centrosimétrico optimizado se pierde el centro de inversión, se fortalecen los enlaces N-H...O y se debilitan los C-H...O. En el caso del dímero de la cadena se determinó, a partir del cálculo supramolecular, que la formación del mismo induce planarización en el grupo amino, inclusive el no comprendido en la interacción PH, que el módulo del momento dipolar del dímero es mayor que la suma de los módulos de los

momentos dipolares de los monómeros y que el PH en el dímero optimizado mantiene su carácter de interacción de dos centros. Los resultados mostraron también que el dímero centrosimétrico es energéticamente más estable que el que da lugar a la cadena.

El presente permitió poner en evidencia que: 1) las interacciones que dan lugar a la formación de las cadenas polares en las nitroanilinas son de dos centros contrariamente a lo postulado en la literatura, 2) que las interacciones intermoleculares inducen planarización del grupo amino pero que, sin embargo, aún en los casos de transferencia de carga importante el grupo mantiene su carácter piramidal y 3) que el empaquetamiento cristalino de las nitroanilinas involucra la presencia de un PH Car-H...O, el cual debe su aparición a una redistribución de la densidad de carga molecular en el cristal.

A partir de la redistribución de la densidad de carga molecular, la planarización del grupo amino no involucrado en el PH del dímero que da lugar a la cadena y del incremento del momento dipolar al pasar de la molécula libre al estado sólido se puede inferir la existencia de efectos cooperativos a lo largo de las cadenas tanto de la 2M5NA como de la MNA, siendo este efecto menor en la primera debido al empaquetamiento centrosimétrico que presenta, y por lo tanto concluirse que el modelo de "gas orientado" no es adecuado para describir el comportamiento ONL de las nitroanilinas.

INDICE

INTRODUCCION	1
Referencias	5

CAPITULO I

MATERIALES ORGANICOS CON RESPUESTA OPTICA NO-LINEAL

Introducción	5
I.1 PROCESOS OPTICOS NO LINEALES	5
I.1.1 Polarizabilidades de Segundo Orden	6
Hiperpolarizabilidades Moleculares	6
I.1.2 Susceptibilidades de Segundo Orden	7
I.1.3 Relación entre Coeficientes Macroscópicos y Microscópicos	8
I.1.4 Unidades Moleculares Básicas	9
Unidades Moleculares Básicas para Efectos de Segundo Orden	10
I.1.5 Efecto de los Sustituyentes Moleculares Sobre β	12
Efecto de la Planaridad de las Moléculas sobre β	13
I.1.6 Influencia de la Centrosimetría Sobre los Procesos No Lineales de Segundo Orden	13
I.2 NITROANILINAS	14
I.2.1 Análisis de los Patrones de Puentes de Hidrógeno	15
I.2.2 Efecto de los Puentes Hidrógenos Sobre los β	18
I.2.3 Puentes Hidrógeno C-H...O	19
Referencias	21

CAPITULO II

ESTUDIO DE DENSIDADES DE CARGA MOLECULARES

Introducción	23
II.1 ANALISIS DE LA DISTRIBUCION DE CARGA ELECTRONICA	24
II.1.1 Propiedades Topológicas de la Densidad de Carga	25
Puntos Críticos de $\rho(r)$	25
Subespacio Atómico	27
Enlaces Químicos	28
II.1.2 Propiedades del Laplaciano de la Densidad de Carga	30
Clasificación de los Diferentes Tipos de Interacciones	31

II.2 CALCULOS TEORICOS DE PROPIEDADES MOLECULARES	32
II.2.1 Métodos <i>Ab Initio</i>	33
Teoría de Hartee-Fock	34
Conjunto de Funciones Bases	36
II.2.2 Teoría del Funcional de la Densidad	37
II.2.3 Estudio de Compuestos con Cálculos Teóricos	39
Referencias	40

CAPITULO III

METODOS EXPERIMENTALES PARA LA DETERMINACION DE $\rho(r)$

Introducción	42
III.1 MODELOS DE LA DENSIDAD DE CARGA	43
III.1.1 Modelo de Átomos Esféricos	43
III.1.2 Mapas de Deformación X-X y X-N	45
III.1.3 Modelos de Pseudoátomo Rígido	46
III.2 ANALISIS MULTIPOLAR: PROPIEDADES DERIVADAS	48
III.2.1 Distribuciones de Densidad Dinámicas	48
III.2.2 Propiedades Electroestáticas	49
III.3 ASPECTOS EXPERIMENTALES DE LA DENSIDAD DE CARGA	52
III.4 DIFRACCION DE NEUTRONES	54
III.4.1 Producción de Haces de Neutrones	54
III.4.2 Difracción de Neutrones en Fuentes Pulsadas.	55
Referencias	58

CAPITULO IV

ANALISIS DE GEOMETRIAS MOLECULARES Y EMPAQUETAMIENTOS CRISTALINOS DE NITROANILINAS Y NITROBENCENOS SUSTITUIDOS

Introducción	61
IV.1 DATOS EXPERIMENTALES	63
IV.2 ANALISIS DE LA GEOMETRIA MOLECULAR	63
IV.2.1 Conformaciones de los Anillos Aromáticos	65

IV.2.2	Ángulos Dihedros entre Planos Medios	65
IV.2.3	Análisis de las Distancias y Ángulos de Enlace	67
IV.3	ANÁLISIS DE LOS EMPAQUETAMIENTOS CRISTALINOS	71
IV.3.1	Empaquetamientos de los Compuestos I y II	71
IV.3.2	Empaquetamientos de los Compuestos III, IV y V	73
IV.3.3	Empaquetamientos de los Compuestos VI y VII.	75
IV.4	ANÁLISIS DE LOS ESPECTROS UV	78
IV.4.1	Espectro UV de los Compuestos I y II	78
IV.4.1	Espectro UV de los Compuestos III, IV y V	79
	Referencias	81

CAPITULO V

ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LA DENSIDAD DE CARGA ELECTRONICA DEL COMPUESTO 2-METIL-5-NITROANILINA

	Introducción	83
V.1	COLECCION DE DATOS	84
V.1.1	Datos de Difracción de Neutrones	84
V.1.2	Datos de Difracción de Rayos-X	86
V.2	REFINAMIENTOS ESFERICOS DE RAYOS-X Y NEUTRONES	88
V.2.1	Refinamiento de Neutrones	88
V.2.2	Refinamientos Esféricos de Rayos-x	88
V.2.3	Comparación de los resultados de los Refinamientos con datos de Rayos-x y Neutrones	89
V.3	REFINAMIENTOS MULTIPOLAR Y KAPPA	94
V.4	RESULTADOS Y DISCUSION	96
V.4.1	Análisis de la Estructura Cristalina.	96
V.4.2	Análisis de la Densidad de Carga.	97
V.4.3	Interacciones Intermoleculares.	102
	Referencias	105

CAPITULO VI

CALCULOS *AB INITIO* DE LAS PROPIEDADES ELECTROSTATICAS

	Introducción	108
--	---------------------	------------

VI.1 INFLUENCIAS SOBRE LA MOLECULA LIBRE DE ANILINA	110
VI.1.1 Optimizaciones de la Geometría	110
VI.1.2 Influencia del Nivel de Teoría sobre la Geometría Molecular	110
VI.1.3 Análisis de la geometría molecular	112
VI.2 DENSIDAD ELECTRONICA DE LAS NITROANILINAS	114
VI.2.1 Optimizaciones de la Geometría Molecular	114
VI.2.2 Análisis de la Distribución de Carga Atómica	119
VI.2.3 Análisis Topológico de la Densidad de Carga	122
VI.3 INTERACCIONES INTERMOLECULARES EN I	126
VI.3.1 Energías de Interacción en Estado Sólido	127
VI.3.2 Optimización de las Geometrías de los Dímeros	129
VI.3.3 Análisis de las Geometrías Optimizadas	130
VI.3.4 Estudio de las Interacciones Intermoleculares	133
Referencias	136
CONCLUSIONES	138

INTRODUCCION

El número de investigaciones sobre la síntesis y el estudio sistemático de materiales orgánicos con propiedades ópticas no lineales ha tenido un incremento exponencial en los últimos años. Esto se ha originado en: 1) la necesidad de la industria de las telecomunicaciones por conseguir interruptores de gran ancho de banda y dispositivos de procesamiento necesarios para obtener información y transmitir datos con la calidad requerida en nuestra era de la comunicación; 2) la aplicabilidad de estos materiales en las sofisticadas herramientas láser (Fkyerat, Guelzim, Baert, Paulus, Heger, Zyss y Périgaud, 1995). La ingeniería molecular ha llevado al desarrollo de cristales orgánicos que muestran propiedades ópticas no-lineales (ONL) comparables o aún mayores que los materiales inorgánicos tradicionales, en particular en lo que se refiere a generación de segundos armónicos (GSA). Las moléculas de los materiales orgánicos que muestran respuestas ópticas no lineales particularmente grandes, poseen estados electrónicos π correlacionados y altamente deslocalizados, y además grupos donores y aceptores en lados opuestos de la molécula. El origen de las propiedades ONL de estos sistemas puede atribuirse a una distorsión anarmónica de la distribución de densidades electrónicas dentro de las moléculas producida por el campo eléctrico intenso del pulso óptico aplicado (Fkyerat, Guelzim, Baert, Paulus, Heger, Zyss y Périgaud, 1995).

Para diseñar materiales orgánicos óptimos para GSA, se debe entender mejor tanto la naturaleza de los procesos de transferencia de carga molecular como las interacciones intermoleculares en el cristal. El control de los parámetros que definen estas últimas es fundamental pues la nueva aproximación al diseño de mejores materiales ONL consiste en la construcción de compuestos a través del reconocimiento molecular caracterizado por las interacciones intermoleculares (Lehn, 1990; Etter, Frankenbach y Adsmund, 1990). Entre los diferentes tipos de interacciones intermoleculares, se ha comprobado que los puentes de hidrógeno (PH) pueden ser la clave para la generación de estructuras no-centrosimétricas (Etter, 1990) requisito indispensable para la obtención de un cristal efectivo para la GSA.

De acuerdo con los modelos aceptados hasta el presente para la descripción de los cristales moleculares la característica fundamental de los mismos sería que pueden ser considerados como constituidos por moléculas discretas con interacciones intramoleculares muy fuertes e interacciones intermoleculares relativamente débiles y de corto alcance. Debido a ello, una interpretación simplificada de la respuesta ONL macroscópica de estos materiales supone que ésta puede obtenerse como suma de las respuestas individuales utilizándose el modelo de "*gas molecular orientado*" para el cálculo (para una revisión del tema puede consultarse: Zyss y Tsoucaris, 1990).

Son numerosos los estudios que se han realizado tratando de entender la influencia de las interacciones intermoleculares en particular de los PH en la distribución y transferencia de carga electrónica y por consiguiente en las propiedades ópticas no-lineales de los compuestos orgánicos (Sarma, Laxmikanth Rao y Bhanupraskash, 1995; Turi y Dannenberg, 1996 y referencias a partir de éstas). sin embargo hasta la fecha los resultados son contradictorios.

Zyss y Berthier en 1982 analizaron, a partir de cálculos semiempíricos y *ab-initio*, la influencia de las interacciones intra e intermoleculares en la respuesta ONL de la urea y concluyeron que el momento dipolar molecular y las hiperpolarizabilidades de orden más bajo son afectados por el entorno de PH y que, por consiguiente, debía revisarse la validez del modelo aditivo para medios fuertemente asociados. Posteriormente, Perez y Dupuis (1991) a partir de cálculos *ab-initio* de monómeros y agregados de urea en los que incluyeron funciones difusas relativizaron los resultados anteriores atribuyéndolos a las bases utilizadas y retomaron el modelo aditivo.

La investigación de la distribución de densidad de carga electrónica $\rho(\mathbf{r})$ (Coppens y Hall, 1972; Blessing, 1990 y Jeffrey y Piniella, 1991), su campo laplaciano asociado, $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$, y la densidad de distribución de energía, $H(\mathbf{r})$, lleva a una definición y descripción autoconsistente de los átomos en moléculas, de las ligaduras químicas, de la estructura molecular y de los cambios estructurales asociados a transformaciones de fase (Bader, 1990). Por lo tanto a partir de las características locales de $\rho(\mathbf{r})$, $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ y $H(\mathbf{r})$ se puede adquirir información fundamental concerniente a los mecanismos que ligan los átomos y los llevan a formar moléculas. En particular permite visualizar las distorsiones de la capa de valencia de un átomo luego de la formación de una ligadura. También se puede obtener información sobre el orden, el carácter π y la polaridad de una ligadura, el grado de deslocalización electrónica en un sistema π conjugado, los sitios que son más proclives de ataque nucleofílico o electrofílico, etc. Por lo tanto y en resumen, este tipo de estudios permitirían un mejor entendimiento de las interacciones que gobiernan o definen muchas de las propiedades moleculares, en particular serían especialmente útiles para el estudio de las propiedades ONL.

La determinación experimental de $\rho(\mathbf{r})$ en el sólido puede realizarse a partir de datos combinados de difracción de Rayos-X y de neutrones, de muy alta resolución y colectados a bajas temperaturas, en monocristales. Este tipo de estudios permite calcular, a partir de los resultados experimentales, propiedades electrostáticas de las moléculas involucradas tales como cargas atómicas, momentos dipolares y cuadrupolares, potencial electrostático, gradiente de campo eléctrico, etc. El estudio combinado de la $\rho(\mathbf{r})$ por difracción de Rayos-X y de neutrones es una técnica única para la determinación de las propiedades eléctricas moleculares en la fase cristalina y de la influencia sobre éstas del entorno altamente anisotrópico presente en estos materiales. Cabe destacar que no existe en estado sólido otro método tan preciso para calcular dichos valores.

La distribución de $\rho(\mathbf{r})$ puede ser estudiada también a partir de cálculos realizados utilizando métodos semi-empíricos, *ab initio* o con la aplicación de la Teoría del Funcional de la Densidad. En aquellos casos en que por alguna razón los resultados experimentales no están disponibles estos métodos son la única forma de obtener información de los sistemas bajo estudio. En relación con los cálculos de las hiperpolarizabilidades debe mencionarse que, hasta hoy, el acuerdo entre los valores de las hiperpolarizabilidades calculadas teóricamente y los valores experimentales reportados en la literatura es pobre (Sin, Chin, Dupuis y Rice, 1993) llevando a la necesidad de estudios más rigurosos de los parámetros que influyen en la respuesta ONL de los cristales moleculares orgánicos.

Así la combinación de cálculos teóricos de densidades electrónicas con medidas experimentales precisas de la densidad de carga en el cristal se presenta como la forma más adecuada de obtener un entendimiento más profundo de los procesos físicos involucrados en la respuesta óptica no lineal y, al mismo tiempo, un mejor comprensión de la relación entre ésta, la estructura electrónica molecular y las interacciones intermoleculares. Una consecuencia posterior de lo anterior será el mejoramiento de los procesos de diseño de materiales ópticos no lineales.

Las anilinas y nitrobenzenos sustituidos son el prototipo de materiales orgánicos con importantes propiedades ONL. Se ha comprobado que, en estado cristalino, las mismas forman cadenas polares vía puentes de hidrógeno débiles (Ellena, Punte, Rivero, Remedi, Vargas Rossi, 1995; Ellena, Punte y Rivero, 1996a y 1996b; Turi y Dannenberg, 1996). Trabajos recientes (Howard et al, 1992; Hamada, 1996) indicarían que el modelo aditivo no es válido en estos compuestos. A partir de los resultados existentes en la literatura no queda clara cuál es la real influencia de las interacciones con el entorno, ya sea debido a interacciones intermoleculares donador-aceptor, o a la amplificación de los procesos no lineales intramoleculares por efectos cooperativos y de transferencia de carga a través de los PH. Bajo estas condiciones el modelo aditivo de las hiperpolarizabilidades moleculares deja de ser válido. Por lo tanto el estudio de este tipo de compuestos se presenta como uno de los caminos más accesibles hacia la comprensión de los procesos ópticos no lineales en compuestos orgánicos.

REFERENCIAS

Bader R.F.W. "Atoms in Molecules. A Quantum Theory." Oxford Science Publications (1990).

Blessing R., Ed., *Studies of Electron Distributions in Molecules and Crystals*, Transactions of the American Crystallographic Association, Vol. 26, (1990).

Coppens P. y Hall M.B., Eds., *Electron Distributions and the Chemical Bond*, Plenum Press,

New York (1982).

Ellena, J., Punte, G., Rivero, B. E., Remedi, M. V., de Vargas E. B. y de Rossi, R. H. (1995). *J. Chem. Crystallogr.* 12, 801.

Ellena, J., Punte, G. y Rivero, B. E. (1996a). *J. Chem. Crystallogr.* 5, 319.

Ellena, J., Punte, G. y Rivero, B. E. (1996b). *Acta Cryst. C*, C52, 2074.

Ellena, J., Punte, G., Rivero, B. E. y Nudelman, N. S. (1996). *Acta Cryst. C*, En prensa.

Etter, M.C., Frankenbach, G.M. y Adsmund, D.A. (1990). *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 187, 25.

Fkyerat, A., Guelzim, A., Baert, F., Paulus, W. , Heger, G., Zyss, J. y Périgaud, A. (1995). *Acta Cryst.*, B51, 197.

Hamada, T. (1996). *J. Phys. Chem.*, 100, 8777.

Jeffrey G.A. y Piniella J.F., Eds., *Application of Charge Density Research to Chemistry and Drug Design*, NATO ASI Series, Vol. 250, Plenum Press, New York (1991).

Lehn, J. M. (1990). *Angew Chem., Int. Ed. Engl.*, 29, 1304.

Perez, J. y Dupuis, M. (1991). *J. Phys. Chem.* 95, 6525.

Sarma, J.A.R.P., Laxmikanth Rao, J. y Bhanupraskash, K. (1995). *Chem. Mater.*, 7, 1843; y referencias hay incluidas.

Sin, F. Chin, S., Dupuis, M. y Rice, J. E.. *J. Phys. Chem.* 1993, 97, 1158-1163.

Turi, L. y Dannenberg J. J. (1996). *J. Phys. Chem.*, 100, 9638.

Zyss, J. y Tsoucaris, G. (1990) in *Structure and Properties of Molecular Crystals*. Ed. M. Pierrot, Elsevier, Amsterdam.

Zyss, J. y Berthier, G. (1982). *J. Chem. Phys.* 77, 3635.

CAPITULO I MATERIALES ORGÁNICOS CON RESPUESTA ÓPTICA NO-LINEAL

Introducción

El diseño de un cristal con propiedades específicas, por ejemplo, con respuesta óptica no lineal (ONL) implica entender el origen de la respuesta no lineal al campo óptico. Esto requiere el conocimiento detallado de cómo está constituido el cristal, incluyendo las propiedades de enlace de los átomos en las moléculas y de las moléculas en el cristal. Hasta hace unos años se suponía que las moléculas funcionaban en el cristal independientemente unas de otras y que lo único que importaba era la orientación relativa de las mismas en el empaquetamiento cristalino. Esta suposición parecía razonable dada la importante diferencia de energía de los distintos enlaces. No obstante estudios detallados de series de compuestos y cálculos teóricos llevaron a los investigadores en el área de cristales moleculares a reconocer la importancia de diferentes efectos intermoleculares, tales como los efectos cooperativos y de transferencia de carga, los cuales pueden ser determinantes en los procesos ONL macroscópicos, Desiraju (1989) y Bürgi y Dunitz (1994) presentan una buena revisión sobre la existencia de interacciones no convencionales y su influencia en distintas propiedades cristalinas.

En la primer parte de este capítulo se presentarán algunos resultados de la ONL y del cálculo de las hiperpolarizabilidades de segundo orden en un modelo básico y su relación con los parámetros macroscópicos en el modelo de "*gas orientado*". Además, se analizarán las características básicas de los compuestos que deben ser tenidas en cuenta a la hora del diseño de materiales útiles en ONL. La segunda parte de este capítulo estará dedicado al estudio de una de las familias de compuestos más estudiadas dentro del campo de la ONL, las nitroanilinas. Al mismo tiempo se analizarán los resultados más destacados obtenidos, hasta el momento, del estudio de esta familia de compuestos.

I.1 PROCESOS OPTICOS NO LINEALES

Los efectos ONL pueden ser usados para la generación de frecuencias ópticas nuevas no disponibles con los laseres existentes. Uno de los efectos más importantes es el doblado de frecuencias ópticas (generación de segundos armónicos), un caso especial de la generación de frecuencia suma. La conversión de dos fotones simples de frecuencia ω en uno de 2ω en general

no es muy eficiente, pero en el caso especial donde el segundo armónico y la onda fundamental viajan en fase a través del material óptico no lineal (igualación de fases, **IF**), se puede obtener eficiencias de conversión del 10%. Por esta razón todas las sustancias nuevas se juzgan en función de si presentan o no **IF**.

En los llamados materiales electro-ópticos se pueden cambiar las propiedades ópticas aplicando un campo eléctrico, lo que los hace de gran importancia para la fabricación de distintos dispositivos. A diferencia de los materiales puramente electrónicos o fotónicos en donde las unidades portadoras de información son los electrones o los fotones respectivamente, en los optoelectrónicos tanto los electrones como los fotones son portadores de información y pueden interactuar entre ellos aumentando su versatilidad.

I.1.1 Polarizabilidades de Segundo Orden

El origen de los efectos ópticos no lineales está en la respuesta no lineal de un material a un campo eléctrico aplicado. La polarización de una molécula inducida por un campo eléctrico externo puede ser descripta, suponiendo que la sumatoria se efectúa sobre los índices comunes (convención de sumatoria de Einstein), como:

$$P_i = \mu_{g,i} + \epsilon_0 (\alpha_{ij}^{(1)} E_j + \beta_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \gamma_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l + \dots) \quad i, j, k, l = x, y, z \quad (I.1)$$

(x, y, z) = sistema de coordenadas del cristal

donde $\mu_{g,i}$ es el momento dipolar del estado fundamental, α_{ij} es el tensor polarizabilidad, β_{ijk} es la polarizabilidad de segundo orden o tensor hiperpolarizabilidad de primer orden, γ_{ijkl} es el tensor hiperpolarizabilidad de segundo orden y E es la magnitud del campo eléctrico en el sitio de la molécula. Para moléculas en estado sólido o en solución el campo eléctrico se calcula a partir del campo eléctrico externo aplicado pero teniendo en cuenta las correcciones apropiadas por campo local. La aproximación de Lorentz es la más usada de estas correcciones por campo local.

Hiperpolarizabilidades Moleculares

Se puede calcular fácilmente la hiperpolarizabilidad microscópica de primer orden, β , suponiendo un modelo de dos niveles (Oudar et al., 1977), donde sólo se tengan en cuenta aquellos términos que involucren al estado fundamental y al primer estado excitado. Este modelo es válido para muchos compuestos orgánicos ya que la diferencia de energía entre el estado fundamental y los estados excitados superiores es usualmente mucho mayor que la energía del fotón incidente, mientras que esta energía es comparable a la requerida para alcanzar el primer estado excitado.

Para moléculas con fuertes no linealidades a lo largo de un solo eje de transferencia de carga (grupos donores y aceptores en los extremos de un sistema electrónico π) se puede suponer que la componente del tensor hiperpolarizabilidad a lo largo de este eje, β_{zzz} , es suficiente para describir en primera aproximación la no-linealidad. Aplicando el modelo de dos niveles a la hiperpolarizabilidad molecular con un estado fundamental g y un estado excitado e , β_{zzz} para el caso de generación de frecuencia suma se puede escribir (Teng *et al.*, 1983):

$$\beta_{zzz}(-\omega_3, \omega_1, \omega_2) = \frac{1}{2\varepsilon_0 \hbar^2} \cdot \frac{\omega_{eg}^2 (3\omega_{eg}^2 + \omega_1\omega_2 - \omega_3^2)}{(\omega_{eg}^2 - \omega_1^2)(\omega_{eg}^2 - \omega_2^2)(\omega_{eg}^2 - \omega_3^2)} \cdot \Delta\mu \cdot \mu_{eg}^2 \quad (I.2)$$

donde ω_{eg} es la frecuencia de resonancia de la transición y donde ω_1 , ω_2 y ω_3 son las frecuencias de las tres ondas interactuantes. $\Delta\mu = \mu_e - \mu_g$ es la diferencia de los momentos dipolares de los estados fundamental y excitados, y μ_{eg} es el momento dipolar de transición entre el estado fundamental y el excitado, a partir. De esta relación se puede obtener la hiperpolarizabilidad para el efecto electro-óptico poniendo $\omega_3 = \omega$, $\omega_1 = \omega$, y $\omega_2 = 0$.

Introduciendo la hiperpolarizabilidad libre de dispersión β_0 extrapolada a longitudes de ondas infinitamente apartadas de la resonancia electrónica como:

$$\beta_0 = \frac{3}{3\varepsilon_0 \hbar^2} \frac{\Delta\mu \cdot \mu_{eg}^2}{\omega_{eg}^2} \quad (I.3)$$

podemos obtener para el caso de generación de segundo armónico:

$$\beta(-2\omega, \omega, \omega) = \frac{\omega_{eg}^4}{(\omega_{eg}^2 - 4\omega^2)(\omega_{eg}^2 - \omega^2)} \beta_0 \quad (I.4)$$

y para el efecto electro-óptico lineal:

$$\beta(-\omega, \omega, 0) = \frac{\omega_{eg}^2 (3\omega_{eg}^2 - \omega^2)}{3(\omega_{eg}^2 - \omega^2)^2} \beta_0 \quad (I.5)$$

I.1.2 Susceptibilidades de Segundo Orden

La polarización macroscópica de un medio no lineal bajo la influencia de un campo externo viene descrita por la siguiente ecuación:

$$P_I = P_{0I} + \varepsilon_0 (\chi_{IJ}^{(1)} E_J + \chi_{IJK}^{(2)} E_J E_K + \chi_{IJKL}^{(3)} E_J E_K E_L + \dots) \quad I, J, K, L=1, 2, 3 \quad (I.6)$$

donde P_{0I} es la polarización espontánea y $\chi^{(n)}$ describe la susceptibilidad óptica no lineal de n -ésimo orden. Si tenemos dos campos, con frecuencias ω_1 y ω_2 respectivamente, interactuando en un medio no lineal, la componente de la polarización para la frecuencia suma $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$

estará dada por:

$$P_I^{\omega_3}(\vec{r}) = \epsilon_0 \frac{1}{2} [\chi_{IJK}(-\omega_3, \omega_1, \omega_2) E_J^{\omega_1}(\vec{r}) E_K^{\omega_2}(\vec{r}) + \chi_{IJK}(-\omega_3, \omega_2, \omega_1) E_J^{\omega_2}(\vec{r}) E_K^{\omega_1}(\vec{r})] \quad (I.7)$$

donde

$$E_I(\vec{r}, t) = Re [E_I^\omega(\vec{r}) e^{-i\omega t}], \quad P_I(\vec{r}, t) = Re [P_I^\omega(\vec{r}) e^{-i\omega t}] \quad (I.8)$$

el signo negativo de ω_3 indica un fotón saliente. En el caso especial de duplicado de frecuencia se tiene (Boyd y Kleinman, 1968):

$$P_I^{2\omega} = \epsilon_0 \frac{1}{2} \chi_{IJK}(-2\omega, \omega, \omega) E_J^\omega E_K^\omega \quad (I.9)$$

o introduciendo el coeficiente óptico no lineal:

$$P_I^{2\omega} = \epsilon_0 d_{IJK}(-2\omega, \omega, \omega) E_J^\omega E_K^\omega \quad (I.10)$$

El coeficiente óptico no lineal d_{IJK} es simétrico en J y K por lo que generalmente se lo escribe en una notación contraída:

$$d_{IJK} = d_{IKJ} = d_{IM} \quad \text{donde } M = \begin{cases} J, & \text{si } J=K \\ 9 - (J+K), & \text{en otro caso} \end{cases} \quad (I.11)$$

En el caso de un material no absorbente y no dispersivo valen las relaciones de Kleinman (Kleinman, 1962):

$$d_{IJK} = d_{IKJ} = d_{JKI} = d_{KIJ} = \dots \quad (I.12)$$

I.1.3 Relación entre Coeficientes Macroscópicos y Microscópicos

Bergman y Crane (Bergman y Crane, 1974) propusieron un modelo para relacionar las propiedades ópticas no lineales microscópicas con las macroscópicas de cristales inorgánicos. Esta teoría fue más tarde aplicada a cristales orgánicos por Zyss y Oudar (Zyss y Oudar, 1982b). En su modelo, excepto por las correcciones de campo local, se desprecian todas las contribuciones a las no linealidades ópticas por parte de las interacciones intermoleculares y sólo se tienen en cuenta las contribuciones intramoleculares. Así las susceptibilidades se obtienen de los correspondientes coeficientes microscópicos usando una suma, promediada orientacionalmente, sobre las posiciones equivalentes en la celda unidad con las apropiadas correcciones de campo local las cuales relacionan el campo aplicado con el campo local en el sitio molecular. Bajo esta aproximación tenemos que:

$$d_{IJK} = N \frac{1}{n(\hat{g})} f_I^{2\omega} f_J^\omega f_K^\omega \sum_s^{n(\hat{g})} \sum_{ijk}^3 \cos(\theta_{ij}^s) \cos(\theta_{jj}^s) \cos(\theta_{kk}^s) \beta_{ijk}(-2\omega, \omega, \omega) \quad (I.13)$$

son los ángulos entre los ejes dieléctricos y moleculares I e i en la celda unidad. En el caso de moléculas con no linealidades grandes a lo largo de un solo eje de transferencia de carga, donde se supone una hiperpolarizabilidad unidimensional, será el ángulo entre el eje molecular de transferencia de carga y el eje polar cristalino. N es el número de moléculas por unidad de volumen, $n(g)$ es el número de posiciones equivalentes en la celda unidad, f_{ω} son las correcciones del campo local y β es la polarizabilidad molecular de segundo orden. Los factores de corrección de campo local se calculan generalmente dentro del modelo de Lorentz (Boettcher, 1952):

$$f_{\omega,2\omega} = \frac{(n^{\omega,2\omega})^2 + 2}{3} \quad (I.14)$$

que es la aproximación más simple. En la ecuación anterior es el índice de refracción lineal del medio a la frecuencia ω ó 2ω . A pesar de ser un modelo tan simple, el modelo de Lorentz llega a mejores resultados que los obtenidos a través de modelos mucho más elaborados.

A partir de la relación entre los coeficientes macroscópicos y microscópicos se puede ver que, aún para sistemas moleculares con hiperpolarizabilidades de primer orden no nulas ($\beta \neq 0$), la susceptibilidad no lineal de segundo orden $\chi^{(2)}$ será nula si la estructura cristalina es centrosimétrica debido a que la suma sobre las posiciones equivalentes, promediada orientacionalmente, se hace cero. Entonces, para que un sistema molecular posea propiedades macroscópicas no lineales de segundo orden deben cumplirse dos condiciones: 1) que $\beta \neq 0$ y 2) que la estructura cristalina sea no centrosimétrica.

I.1.4 Unidades Moleculares Básicas

La definición exacta de la polarizabilidades moleculares viene dada por la mecánica cuántica a través de la teoría de perturbaciones dependiente del tiempo. Así, las polarizabilidades se expresan en término de sumas de elementos de matrices de transición sobre diferencias de energías que comprenden toda la estructura electrónica de la molécula. Esta expresión no provee la información necesaria para entender qué parámetros de la estructura cristalina se deben optimizar con el fin de maximizar la respuesta óptica no-lineal macroscópica. Se pudo avanzar en la optimización de la polarizabilidad de segundo orden, β , cuando se entendió que β está determinado principalmente por una excitación electrónica fuerte, de baja energía y que incluye transferencia de carga (TC). Cuando este estado con TC domina la expresión perturbativa de β , se llega a una aproximación de dos niveles entre el estado de mayor energía ocupado (HOMO) y el estado de menor energía desocupado (LUMO) (Oudar, 1977a, Oudar et. al, 1982). El β_{ct} resultante es una función de la diferencia de energías entre los dos estados, la fuerza del oscilador de la transición de TC, el momento dipolar asociado con esta transición y la energía del fotón incidente. La diferencia de energías entre los dos estados se

puede observar en los espectros de absorción molecular en UV-VIS, y la fuerza del oscilador esta relacionada con el coeficiente de extinción de la absorción (Atkins, 1983). Este modelo junto con otros aún más simplificados proveen los fundamentos de una estrategia racional para el diseño de compuestos orgánicos con respuestas ópticas no-lineales grandes.

Un cromóforo óptico no-lineal consistirá, entonces, en un sistema conjugado extenso, que presente una transición de baja energía con un coeficiente de extinción alto y una diferencia grande entre los momentos dipolares del estado fundamental y el excitado (asimetría de carga). Esta asimetría de la distribución de carga entre el estado fundamental y excitado se obtiene cuando diferentes grupos funcionales son sustituidos en una molécula. Como se entiende el POM en este esquema?

Unidades Moleculares Básicas para Efectos de Segundo Orden

El entendimiento de las respuestas no lineales de los compuestos orgánicos cristalinos requiere el conocimiento de las propiedades de enlace de los átomos en las moléculas y de las interacciones entre las moléculas que constituyen el cristal. Como se mencionara anteriormente, generalmente se supone que en cristales orgánicos las interacciones intermoleculares son débiles de manera tal que las moléculas funcionan independientemente una de otras, y que sólo importa su orientación dentro de la red cristalina para el cálculo de las contribuciones a las propiedades ópticas macroscópicas. Esta aproximación se conoce como "*modelo del gas orientado*".

Los enlaces que forman los átomos de carbono son principalmente de dos tipos, los cuales difieren considerablemente en la localización de la densidad de carga electrónica:

1) enlaces covalentes σ $C_{sp^3} - C_{sp^3}$, estos están especialmente confinado a lo largo del eje internuclear del enlace carbono - carbono.

2) enlaces π , estos tienen regiones de distribuciones de carga electrónica deslocalizadas por encima y por debajo del eje interatómico.

Debido a esta deslocalización, la densidad electrónica de un enlace π es mucho más móvil que la de un enlace σ . La respuesta de esta distribución de carga a un campo eléctrico externo aplicado es medida por la (hiper)polarizabilidad. Los efectos no-lineales cuadráticos se obtiene cuando la perturbación a la distribución electrónica molecular, causada por un campo óptico externo intenso, es asimétrica (Chemla et al., 1981). Casi todas las moléculas orgánicas que presentan efectos ópticos no lineales poseen enlaces π .

La nolinealidad óptica de moléculas orgánicas se pueden incrementar ya sea adicionando enlaces conjugados (aumento en la longitud, L , de la separación de carga) o por inclusión de

grupos donores y aceptores convenientemente situados (Fig. 1.1). La inclusión de grupos funcionales apropiados en los extremos de un sistema electrónico π permite amplificar la asimetría de la distribución electrónica tanto en la configuración del estado fundamental como del excitado. Los grupos funcionales se dividen en dos categorías de acuerdo a su capacidad para aceptar o donar electrones a un sistema electrónico π . Un grupo donador común, como por ejemplo el amino (NH_2), es predominantemente de carácter p, frecuentemente con un par electrónico en un orbital p, mientras que los grupos aceptores usualmente tiene más carácter s, como por ejemplo los grupos nitro (NO_2).

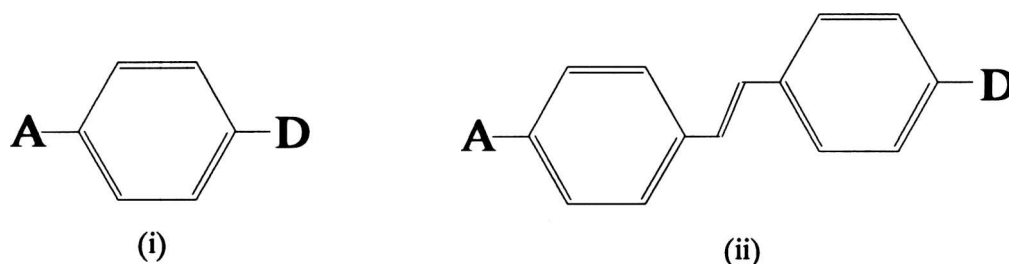
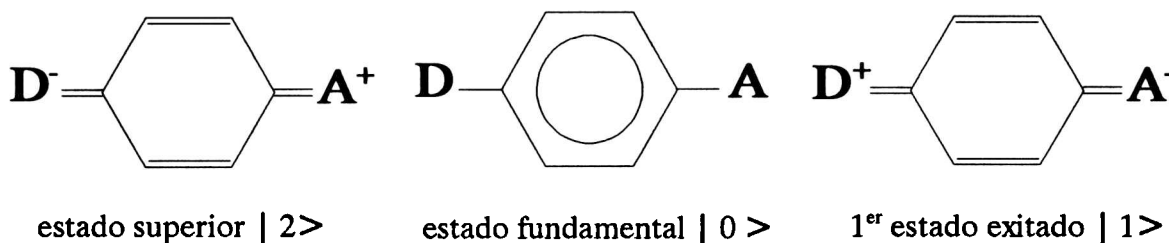


Figura 1.1 Materiales orgánicos típicos para efectos ópticos no-lineales de segundo orden. (i) sistemas de un anillo (análogos al benceno), (ii) sistemas de dos anillo (análogos al estilbena).

Las moléculas más largas, con dos o más anillos, generalmente presentan hiperpolarizabilidades de primer orden mayores. Sin embargo en estos casos los coeficientes no lineales macroscópicos pueden llegar a verse reducidos debido a que la molécula necesita más espacio siendo entonces menor la no linealidad por unidad de volumen.

Se puede obtener una descripción física simple de los efectos que llevan a un sistema electrónico π para disustituido a ser un sistema molecular altamente polarizable y con transferencia de carga a partir de las estructuras de resonancia de Mulliken de los estados fundamental y excitado, ver Fig. 1.2 (Zyss *et al.*, 1987). Cuando se aplica un campo eléctrico oscilante a los electrones π de un sistema conjugado con sustituyentes donores y aceptores, el flujo de carga en la dirección del aceptor se ve favorecido, mientras que el movimiento en la dirección del donador es altamente desfavorable: las moléculas con transferencia de carga tienen una respuesta muy asimétrica a un campo eléctrico aplicado. Denotemos con $|0\rangle$ al estado neutro, $|1\rangle$ al estado en que un electrón es transferido desde el donador al aceptor (o sea donde se tiene el estado de máxima transferencia de carga) y $|2\rangle$ la situación en la que un electrón es transferido desde el aceptor al donador (muy improbable).



Vemos así en la Fig 1.2 que, al aplicar un campo óptico a una molécula con grupos donores y aceptores se obtiene una respuesta electrónica asimétrica de la polarización, al contrario de lo que sucede con la respuesta electrónica simétrica de moléculas centrosimétricas. Este efecto es el que da lugar a las respuestas ópticas no lineales en compuestos orgánicos.

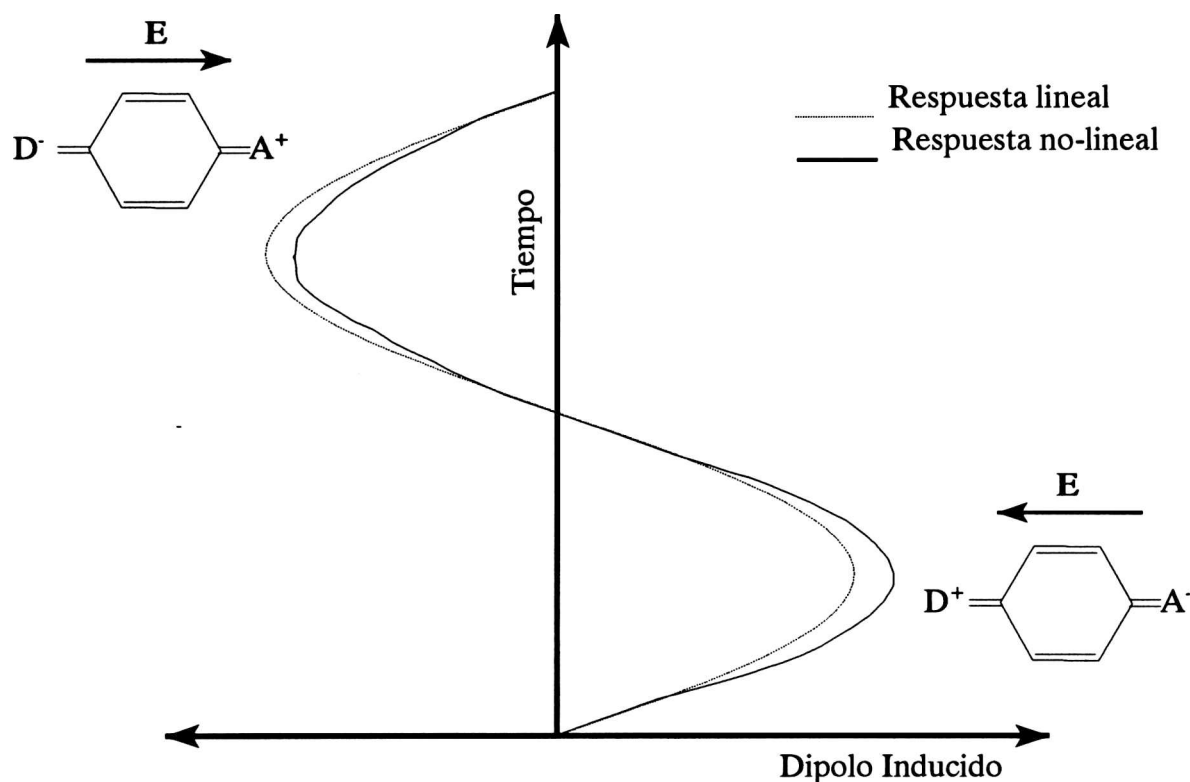


Figura 1.2 Respuesta no-lineal de la polarización a la aplicación de un campo óptico.

I.1.5 Efecto de los Sustituyentes Moleculares sobre β

La sustitución de hidrógenos por grupos donores y/o aceptores fuertes puede aumentar las no linealidades ópticas notablemente. Así, se encuentra que en bencenos *para*-disustituidos las no linealidades se incrementan al incrementarse la "fuerza" de los grupos donores y aceptores. Los grupos donores y aceptores más comunes se pueden ordenar en según su "fuerza" de la siguiente forma:

Donor $N(CH_3)_2 > NH_2 > OCH_3 > OH$

Aceptores $NO > NO_2 > CHO > CN$

Si bien la sustitución de grupos donores y aceptores en *para* es la más efectiva, sustituciones en posiciones *orto* y *meta* pueden llevar a una amplificación importante de los procesos no lineales en moléculas conjugadas. Las especies con sustituciones en *orto* o *meta* pueden llegar a ser de gran importancia cuando las especies sustituidas en *para* cristalizan en grupos espaciales centrosimétricos.

La sustitución de un átomo de hidrógeno en compuestos saturados lleva al llamado efecto mesomérico. Este se observa particularmente en sistemas aromáticos. Debido a la deslocalización de las cargas y a la movilidad de los electrones π hay un flujo neto de densidad de carga electrónica hacia, o desde, el átomo sustituido. El momento dipolar mesomérico asociado, $\Delta\mu_m$, es la diferencia entre los momentos dipolares de la molécula conjugada y de una molécula saturada con el mismo sustituyente. El signo de $\Delta\mu_m$ da un método para clasificar los grupos en donores (D(+)) o aceptores (A(-)) dependiendo de si la carga entra o sale del sistema conjugado. Para sistemas conjugados grandes el desplazamiento de carga se puede llegar a extender a través de todo el sistema electrónico π , encontrándose que $\Delta\mu_m$ es aproximadamente proporcional al tamaño de la molécula conjugada (Zyss et al, 1987).

Efecto de la Planaridad de las Moléculas sobre β

Además del efecto de los sustituyentes y de la longitud del sistema conjugado la planaridad de las moléculas es un aspecto importante a ser considerado especialmente en sistemas con dos o más anillos. La extensión de la planaridad también tiene influencia sobre el tamaño del sistema electrónico π y la movilidad de los electrones. El efecto de los ángulos de torsión entre los anillo (por ej. en bifenilos) puede reducir considerablemente la contribución de la transferencia de carga. La incorporación de grupos OH que fuercen a las moléculas a adoptar conformaciones planas parece ser un método a tener en cuenta para incrementar los valores de β en sistemas de varios anillo.

I.1.6 Influencia de la Centrosimetría sobre los Procesos No Lineales de Segundo Orden

Otro aspecto muy importante a tener en cuenta para el diseño de compuestos orgánicos con hiperpolarizabilidad de segundo orden grandes es el entendimiento de los patrones de empaquetamientos. Esto se debe a que todos los materiales centrosimétricos no tienen hiperpolarizabilidades de orden par debido a un cancelamiento producido por la simetría cristalina (Zys, J. y Oudar J. L., 1982). Un buen aprovechamiento de las propiedades no lineales de los compuestos orgánicos implica el manejo de los parámetros que controlan los empaquetamiento cristalinos. Estos dependen, a su vez, de las interacciones intermoleculares, las cuales, aunque son débiles, pueden tener, en muchos casos, un papel fundamental en la

obtención de compuestos no centrosimétricos. Las interacciones intermoleculares direccionales y débiles, tipo puente de hidrógeno juegan un papel preponderante en los empaquetamientos cristalinos de compuestos orgánicos. En el diseño de moléculas con propiedades ópticas no lineales de segundo orden se han tenido buenos resultados buscando compuestos que formen patrones de puentes hidrógeno específicos que lleven a estructuras nocentrosimétricas.(Etter, 1990).

Curtin y Paul (Curtin, D. Y. y Paul, I. C., 1981) han demostrado que las estructuras cristalinas de compuestos *meta*-sustituídos tienen más posibilidades de ser nocentrosimétricas que otros compuestos orgánicos. Una explicación racional para este fenómeno está en que moléculas nocentrosimétricas pueden inducir más fácilmente la nocentrosimetría en los sitios de nucleación del cristal en desarrollo. Así si las moléculas se organizan en conjuntos acéntricos y estos originan sitios de nucleación acéntricos durante el proceso de crecimiento del cristal, es probable que se induzca la nocentrosimetría en el cristal como un todo.

De lo antedicho puede verse que la influencia de los sustituyentes, la longitud de conjugación, la planaridad molecular y principalmente los patrones de interacciones intermoleculares se presentan como los aspectos más importantes a tener en cuenta cuando se intenta diseñar estructuras optimizadas para la obtención de efectos ópticos no lineales.

I.2 NITROANILINAS

Poder controlar las propiedades de simetría de una molécula significa encontrar formas de ensamblar los enlaces covalentes de manera tal que el conjunto de átomos resultante tenga la simetría deseada. Poder controlar las propiedades de simetría de agregados significa ensamblar enlaces no covalentes de manera tal que el conjunto resultante de moléculas tenga la simetría deseada. Aun resolviendo el primero de los problemas, la resolución del segundo no parece ser tan obvia. Resolver el problema general de correlacionar las propiedades macroscópicas de los compuestos orgánicos con los patrones de empaquetamientos moleculares requiere conocer cómo utilizar en la forma más conveniente los mecanismos moleculares de auto ensamblaje. Desde este punto de vista, el diseño de materiales con efectos ópticos no lineales de segundo orden requiere del aprendizaje de como usar este auto ensamblaje molecular con el fin de obtener cristales no centrosimétricos. Esto significa profundizar en el entendimiento de la naturaleza de las interacciones que dan lugar a dicho autoensamble.

Este problema se ha tratado de resolver de varias maneras. Por ejemplo utilizando compuestos quirales, matrices orientadas o especies cargadas. Otra aproximación al problema

de obtener materiales no centrosimétricos útiles en GSA es el uso de moléculas con hiperpolarizabilidades moleculares grandes que tengan grupos funcionales capaces de formar puentes de hidrógenos entre ellos de manera de que formen una red no centrosimétrica de puentes hidrógeno (PH). Esta red constituirá un subconjunto de la estructura cristalina final. Dentro de esta aproximación al problema ha tenido mucho éxito el uso de nitroanilinas, nitroanilinas sustituidas o compuestos análogos a las mismas. El éxito se debe a que estos compuestos están constituidos por grandes sistemas π conjugados de gran movilidad de carga y sendos grupos nitros y aminos en los extremos, los cuales además se asocian entre ellos formando patrones de PH que siguen ciertas reglas empíricas. La formación de cadenas nocentrosimétricas en los patrones de empaquetamiento de las nitroanilinas es el factor más común en sus estructuras cristalinas, aun cuando la estructura resultante sea centrosimétrica. Este comportamiento es el que ha hecho del estudio de las nitroanilinas una necesidad no sólo para la óptica no lineal sino también para el entendimiento de los procesos de formación de los empaquetamientos cristalinos. Si bien este tipo de compuestos ha sido objeto de estudio varios años atrás, las nuevas técnicas, tanto experimentales como teóricas, disponibles hoy en día, como así también el número de estructuras cristalinas disponibles en las bases de datos han llevado a que revivir el interés por estos compuestos y han mostrado la necesidad de una revisión de los conocimientos existentes sobre los mismos. A través del análisis de las estructuras de series de nitroanilinas sustituidas y compuestos relacionados y del estudio de deformación de la densidad de carga electrónica experimental y calculada por métodos *ab initio*, tanto moleculares como supramoleculares, se podrá obtener información acerca de: 1) los patrones preferidos de PH y cuáles son sus consecuencias sobre la simetría del cristal, 2) cómo se pueden usar los resultados de 1) para llevar a cabo la formación de agregados moleculares e incluir en ellos la simetría esperada durante el proceso de formación.

I.2.1 Análisis de los Patrones de Puentes de Hidrógeno

Uno de los primeros estudio generales sobre las estructuras cristalinas de las nitroanilinas y sus patrones de empaquetamiento fue el realizado por Etter y colaboradores (Panunto, Urbánczyk-Lipkowska, Johnson, Etter, 1987). En él se analizó la presencia de motivos de PH recurrentes y fácilmente reconocibles. Ellos encontraron que, a pesar de la considerable dispersión en las longitudes de los contactos entre el protón amínico y el oxígeno del nitro, varios patrones eran tan comunes que ahora se usan como herramientas de diseño para diseñar arreglos de nitroanilinas y de compuestos análogos. En los patrones descritos por Etter y colaboradores uno de los hidrógenos amínicos se sitúa cerca de al menos un oxígeno del grupo nitro. El grupo nitro atrapa al protón amínico en una interacción de tres centros la cual puede poseer geometrías muy variables. El pozo de potencial para este PH es poco profundo de manera que la posición final del protón depende fuertemente de las otras fuerzas de empaquetamiento. No obstante estas fuerzas no son, usualmente, lo suficientemente fuertes

como para apartarlo de la región cercana al nitro aun cuando la distancia O...H-N exceda la suma de radios de van der Waals. De esta forma dos moléculas que contengan un grupo nitro y un grupo amino cada una, se asociarán entre sí para formar un dímero nocentrosimétrico. Las demás moléculas que se ligen a este dímero a través de **PH** usaran sus grupos nitros y aminos de la misma forma, llevando así a la formación de cadenas nocentrosimétricas. La existencia de un donador adicional en estas moléculas servirá para ligar estas cadenas acéntricas entre sí en patrones centro o no centro. Esto último dependerá de la competencia entre los **PH** y otro tipo de interacciones que puedan tener lugar entre las cadenas, tales como por ejemplo las interacciones dipolo-dipolo.

Del análisis de las estructuras cristalinas de nitroanilinas se derivó un conjunto de reglas empíricas de los **PH** (Etter, 1990), las cuales se detallan en la Tabla 1. Estas reglas se basan tanto en los patrones de conectividad como en las observaciones acerca de las relaciones de simetría y los efectos estereoelectrónicos en las estructuras cristalinas de las nitroanilinas. Si bien estas reglas no tratan de resolver el problema de cómo las cadenas polares se ordenan entre sí para dar lugar al empaquetamiento cristalino final, sí dan los lineamientos generales que seguirán los distintos subconjuntos de **PH** en el cristal. Estas reglas pretenden ser una guía para predecir qué patrones de **PH** tendrán lugar entre nitroanilinas en estructuras cristalinas, en solución o en superficies.

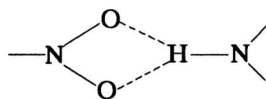
Tabla 1. Reglas de los Puentes de Hidrógenos para Compuestos Orgánicos.

Reglas Generales:

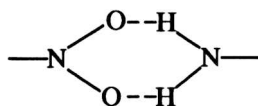
- 1.- Todos los grupos donores y aceptores fuertes serán usados en los puentes de hidrógenos.
- 2.- La formación de puentes hidrógenos intramoleculares formando anillos de seis miembros serán preferibles a la formación de puentes hidrógenos intermoleculares.
- 3.- Los mejores donores y aceptores que queden libres después de la formación de los **PH** intramoleculares formarán **PH** intermoleculares.

Reglas adicionales para las Nitroanilinas:

- 4.- Los protones amínicos formarán **PH** con los grupos nitro.
- 5.- Se formarán uno o más puentes hidrógenos amino-nitro.
- 6.- Los patrones de los agregados formados a partir de **PH** intermoleculares entre sustituyentes en posiciones *meta* y *para* tendrán más posibilidades de ser nocentro que centrosimétricos.
- 7.- Las interacciones amino-nitro serán usualmente **PH** de tres centros (gráfico $R_1^2(4)$)



8.- Anilinas primarias *orto* sustituidas usualmente formaran **PH** intermoleculares de dos centros en lugar de tres centros (gráfico R^2_2 (4)).



El rol especial que las nitroanilinas han jugado en el campo de la óptica no lineal puede ser atribuido no sólo a que ellas normalmente presentan grandes hiperpolarizabilidades sino también al hecho de que esta clase de moléculas posee una inusualmente alta tendencia a formar cristales no centrosimétricos. En un trabajo, derivado de una extensa búsqueda en la CSD (Etter & Huang, 1992), se encontró una predisposición significativa de las nitroanilinas de todo tipo con cadenas polares unidas por **PH** en su patrón de empaquetamiento, a poseer estructuras nocentrosimétricas (46%) comparado con la frecuencia con la que las moléculas aquirales forman estructuras cristalinas nocentro (11%). Más aun, se encontró que todas las anilinas primarias, con sólo un grupo nitro y un grupo amino, formaban cadenas polares unidas a través de **PH** y que el 56% de ellas se empaquetaban en grupos espaciales nocentro, mientras que este porcentaje se reducía al 20% en las anilinas terciarias donde los **PH** son energéticamente mucho más débiles. A partir de estos datos y las reglas anteriores se puede pensar que el proceso de crecimiento de cristales involucra pasos de pre-ensamble en los cuales se forman agregados de moléculas en solución, unidas por patrones específicos de puentes de hidrógeno. Estos agregados se nuclean para dar lugar al crecimiento del cristal pero manteniendo su patrón de conectividad de **PH**. Así la existencia recurrente de cadenas polares en nitroanilinas es consistente con la idea de que son las cadenas, y no las moléculas, las que actúan como sitios de prenucleación para el crecimiento del cristal. A partir de estos, Etter y Huang (1992) interpretaron que la alta incidencia de estructuras nocentrosimétricas en esta clase de compuestos era una indicación de que los agregados nocentrosimétricos unidos por **PH** inducían la nocentrosimetría durante la nucleación del cristal. Esto implica que la elección de moléculas con grupos que las lleven a agregarse en cadenas ligadas por **PH** constituye una herramienta útil para mejorar las probabilidades de obtener estructuras cristalinas nocentrosimétricas, aun en el caso de moléculas aquirales.

Hasta aquí se consideró a los **PH** como la única interacción intermolecular relevante que aparecía en la estructura cristalina de los compuestos orgánicos. En realidad esto no se cumple ya que existen otras interacciones fuertes que pueden influenciar el patrón de empaquetamientos de las nitroanilinas. En especial las interacciones de transferencia de carga y las interacciones dipolo-dipolo. De las primeras no se ha informado, hasta este momento, ningún análisis estructural sistemático de su influencia sobre el empaquetamiento. Sin embargo varios grupos han estudiado el rol que las interacciones dipolo-dipolo juegan en el empaquetamiento de moléculas polares en cristales orgánicos (Gavezzotti, 1990; Whitesell, Davis, Saunders, Wilson, Feagins, 1991). Es interesante notar que el hecho de que 20% de las anilinas ternarias, donde no se establecen **PH** (o son mucho más débiles) para competir con las interacciones dipolo-dipolo, cristalizan en grupos nocentro, concuerda con el resultado obtenido por Gavezzotti para su prototipo de molécula dipolar para las cuales cerca del 20% cristalizan en grupos espaciales nocentro.

1.2.2 Efecto de los Puentes Hidrógenos Sobre los β

Otro rol importante que juegan los **PH** en las estructuras cristalinas de las nitroanilinas esta relacionado con el efecto de los mismo sobre las hiperpolarizabilidades moleculares. En un estudio teórico sobre la geometrías de dímeros ligados por **PH** aplicando métodos semiempíricos AM1, Dannenmberg (Dannenmberg, 1991) encontró que al formarse las cadenas polares, descritas en los párrafos anteriores, existe una redistribución de carga interna en la molécula que lleva a una posterior amplificación del valor de β . El propuso que los **PH** entre los grupos NO_2 y NH_2 estabilizan la conformación del dímero y que la redistribución de carga que ocurre durante esta asociación incrementa la polarización del estado fundamental de las moléculas individuales.

Dannenmberg estudió la formación de dímeros de moléculas de los compuestos *meta* y *para*-nitroanilina (*m*-NA y *p*-NA respectivamente) ya que mientras la primera cristaliza en un grupo espacial nocentro la otra lo hace en uno centro. De esta forma dos estructuras isómeras presentan propiedades ópticas no lineales de segundo orden radicalmente opuestas. Sus resultados indican que para la *p*-NA la estructura óptima del dímero (**EO**) presenta dos **PH**, uno entre cada hidrógeno amínico de un monómero y cada O del grupo nitro del otro monómero con distancias de enlace coincidentes, 2,25Å. La estructura relajada (**ER**) presenta una interacción bifurcada entre un H amínico y los dos O del nitro del otro monómero con distancias de enlace 2,29 y 2,31Å respectivamente, además, uno de los O está a una distancia 2,47Å de un H en *orto* del anillo del primer monómero. La tercera estructura (**EC**) la obtuvo fijando las distancias de los puentes bifurcados en los valores experimentales y optimizando el resto. Esta estructura es similar a la anterior excepto en la distancia del O al H en *orto* en el anillo que se

acorta a 2,03Å.

El dímero de *m*-NA difiere del de su estereoisómero *para*. Los grupos sustituyentes no enlazados se sitúan en posición *trans*. La **EO** contiene dos **PH** cuyas distancias de enlace son diferentes, 2,3 y 2,23Å respectivamente. La **ER** es similar, un H amínico presenta un puente bifurcado simétrico a los dos O del nitro del otro monómero, 2,33Å, y un O está a 2,51Å de un H *orto* del anillo. Sin embargo la **EC** es diferente, esta presenta también un enlace H bifurcado, con distancias de enlace 2,30 y 2,55Å, pero no presenta el enlace de un O a un H en *orto* sino que uno de los O está enlazado, 2,38Å, con el otro H del grupo amino del otro monómero.

Dannenberg encontró, además, que el dímero **EO** tenía una energía de formación de -6.9 y -5.0 kcal/mol para los isómeros *para* y *meta* respectivamente. Esta energía en los dímeros **EC** es de -3.7 y -2,5 kcal/mol. Esta pequeña desestabilización energética de la estructura cristalina respecto de la estructura óptima del dímero es compensada en el cristal por otras interacciones tales como atracciones entre planos y **PH** débiles con las cadenas vecinas. Un hecho importante de destacar es que la presencia de interacciones entre el grupo nitro de una de las moléculas y el hidrógeno en *orto* al amino de la otra parece jugar un rol importante en la posición de las nitroanilinas en las cadenas en el cristal. Por otro lado la geometría de los **PH** más estable fue la de los **PH** bifurcados (interacciones de tres centros) la cual deja al segundo protón amínico más disponible para interactuar con la cadena vecina.

I.2.3 Puentes Hidrógeno C-H...O

El estudio supramolecular de los compuestos orgánicos se ha convertido en una de las áreas de mayor investigación en los últimos tiempos. El mismo ha sido acompañado por el correspondiente estudio de las fuerzas intermoleculares que están implicadas en el proceso de auto-ensamblaje de las componentes moleculares en especies supramoleculares con las propiedades físicas y la arquitectura pre-diseñada. Muchos de estos esfuerzos estuvieron dirigidos hacia el estudio de puentes hidrógenos fuertes o convencionales, tales como O-H...O ó N-H...O, los cuales están limitados necesariamente a un pequeño número de moléculas. Los puentes C-H...O constituyen uno de los tipos de **PH** débiles, que sin embargo tienen gran influencia en los estudios supramoleculares debido al número de veces que aparecen en los compuestos orgánicos. La existencia de estos **PH** débiles es de gran importancia aun en la presencia de **PH** fuertes ya que muchas veces ellos son los responsables de patrones de enlaces secundarios y terciarios los cuales son cruciales para la optimización de las propiedades físicas deseadas de los materiales bajo estudio. Esto se debe a que la energía de un enlace C-H...O, 1-2 kcal/mol, esta en el rango en que puede competir con las fuerzas de empaquetamiento en moléculas pequeñas. La coexistencia de **PH** fuertes y débiles ofrece, al mismo tiempo, una

explicación conveniente a las anomalías encontradas en los patrones de enlaces de los **PH** fuertes (Sharma y Desiraju, 1994). Estos enlaces serán determinantes en la formación y/o unión de las cadenas presentes en los patrones de empaquetamientos de las nitroanilinas, especialmente en el caso de las nitroanilinas N-Alquil ó N,N-Dialquil sustituidas, donde parte de los **PH** N-H...O que daban lugar a estos patrones deberán ser reemplazados por enlaces tipo C-H...O. La importancia de las interacciones C-H...O en las nitroanilinas fue resaltada por Dannenberg (Dannenberg, 1991), quien demostró, a través de cálculos semiempíricos de orbitales moleculares (AM1), que la geometría más estable de las interacciones entre los grupos NO₂ y NH₂ que dan lugar a las cadenas es aquella que deja a un oxígeno del nitro en mejor posición para interactuar vía un enlace C-H...O con el hidrógeno aromático en *orto* al NH₂.

En un artículo pionero en el tema, Taylor y Kennard dieron evidencias concluyentes sobre la existencia de los **PH** C-H...O en cristales (Taylor y Kennard, 1982). Ellos mostraron que los contactos C-H...O son de carácter electrostático y que aparecen dentro de ciertos rangos en distancias de contacto (C...O, 3.0-4.0Å) muchas veces mayores que la suma de los valores aceptados para los radios de van der Waals. Este hecho causó que anteriormente no se considerara como interacciones atractivas a este tipo de contactos. Además, la debilidad de estas interacciones, las cuales pueden ser deformadas por otras fuerzas en el cristal, lleva a que estos enlaces tengan en general geometrías muy variables. Debido a su carácter electrostático estos enlaces son efectivos aun a distancias mucho mayores que los enlaces tipo van der Waals ya que, a diferencia de estos, tienen una dependencia con la distancia del tipo de r^{-1} . De esta forma los enlaces C-H...O pueden tener efectos sobre la orientación relativa de las moléculas antes de que estas se vean influenciadas por las fuerzas de van der Waals que finalmente serán las que determinen el patrón del empaquetamiento en el sólido. Así estas interacciones serán determinantes en el proceso de formación de los agregados supramoleculares, ya que si bien sus geometrías deberá satisfacer las restricciones impuestas por los patrones de los **PH** fuertes, ellos podrán discriminar entre patrones alternativos los cuales aunque geoméricamente razonables, serán estructuralmente muy distintos.

Desiraju estudió la importancia de estos enlaces en una serie de compuestos orgánicos demostrando la existencia de los mismo y su influencia en los empaquetamientos a través del uso de búsquedas en bases de datos, de técnicas espectroscópicas y de cálculos ab initio (Desiraju, 1991). Además llegó a la conclusión que la longitud del contacto depende fundamentalmente de la acidez del grupo C-H, siendo ésta más corta cuando más ácido sea el grupo, mientras que el H se acomoda en la dirección de par solitario del oxígeno, lo que permitiría predecir al ángulo C-H...O.

Otra propiedad importante en las interacciones intermoleculares es la presencia de efectos cooperativos. La cooperatividad de las interacciones intermoleculares da lugar a una energía de estabilización adicional de los agregados moleculares para superar las barreras entrópicas. La

energía de cooperatividad es un recurso crucial para el ensamble supramolecular vía interacciones intermoleculares débiles. En un estudio sobre los diferentes patrones de **PH** C-H...O en compuestos orgánicos conteniendo grupos NO₂, se demostró la existencia tanto de efectos cooperativos como de transferencia de carga en estos **PH** débiles (Sharma y Desiraju, 1994). De la misma manera se vio que los grupos NO₂ y NMe₂ tienen funciones complementarias en los **PH** C-H...O.

Lo discutido en los párrafos anteriores demuestran la necesidad de considerar a los enlaces C-H...O como contribuyentes importantes en la formación de los patrones de **PH** en cristales orgánicos. Su presencia o ausencia contribuirán a determinar el patrón final que tendrán los **PH** fuertes.

Referencias

- Atkins P. W. (1983). *Molecular Quantum Mechanics*, 2nd edn., Oxford University Press.
- Bergman, J. G. y Crane, G. R. (1974). *J. Chem. Phys.*, **60** (6), 2470.
- Boettcher, C. J. (1952). *Theory of electric polarization*, Elsevier, Amsterdam.
- Boyd, G. D. y Kleinman D. A. (1968). *J. Appl. Phys.*, **39**, 3597.
- Curtin, D. Y. y Paul, I. C. (1981) *Chem. Rev.* **81**, 525.
- Chemla D. S., Oudar J. L. y Zyss J. (1981). *Echo REch.* **103**, 3.
- Etter, M.C. *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 120.
- Etter, M.C. & Huang, K.S. (1992). *Chem. Mater.* **4**, 824.
- Dannenmberg, J.J. *ACS Symp. Ser.* **1991**, *455*, 457.
- Desiraju, G. R. (1991). *Acc. Chem Res.*, **24**, 290.
- Gavezzotti, A. (1990). *J. Phys. Chem.*, **94**, 4319.
- Kleinman, D. A. (1962). *Phys. Rev.* **126**, 1977.
- Oudar J.L. (1977). *J. Chem. Phys.* **67** (2), 446.
- Oudar J.L. y Chamla D. S. (1977). *Chem Phys.* **66** (6), 2664.
- Oudar J.L. y Zyss J. (1982). *Phys Rev.* **A26**, 2076.

Panunto, T.W., Urbánczyk-Lipkowska, Z., Johnson, R. y Etter, M. C. (1987). *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 7786.

Sharma, C. V. K. y Desiraju, G. R. (1994). *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 2345.

Taylor, R. y Kennard, O. J.. (1982). *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 5063.

Teng, C. C. y Garito A. F. (1983). *Phys. Rev. B*, **28** (12), 6766.

Whitesell, J. K., Davis, R. E., Saunders, L. L., Wilson, R. J., Feagins, J. P. (1991). *J. Am Chem Soc.*, **113**, 3267.

Zys, J. y Oudar J. L. (1982a). *Phys. Rev. A***26**, 2016.

Zys, J. y Oudar J. L. (1982b). *Phys. Rev. A***26**, 2028.

Zyss J. y Chemla D.S., en *Nolinear Optical properties of organic molecules and crystals*, editors D.S. Chemla y J. Zyss, Academic Press Inc., Orlando (1987), PP. 23-191.

CAPITULO III: ESTUDIO DE DENSIDADES DE CARGA MOLECULARES

Introducción

Las propiedades moleculares de interés en el presente estudio, tales como las interacciones intermoleculares tipo puente de hidrógeno (PH), los momentos multipolares e hiperpolarizabilidades, quedan unívocamente determinadas por la función de onda molecular del sistema de interés, $\psi(x,t)$. Esta poseerá toda la información relacionada con ese sistema. No obstante, si bien $\psi(x,t)$ se puede estudiar teóricamente, no se puede medir experimentalmente ya que la función de onda no es un observable físico. Una forma alternativa de estudiar las propiedades moleculares de interés es hacerlo a través del análisis de la topología de la distribución de carga electrónica, $\rho(\mathbf{r})$. Así, el estudio de $\rho(\mathbf{r})$, de su gradiente y de su laplaciano asociados lleva a una definición y descripción autoconsistente de los átomos en moléculas, de las ligaduras químicas, de la estructura molecular y de los cambios estructurales asociados a transformaciones de fase (Bader, 1990). A partir de las características locales de $\rho(\mathbf{r})$, $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ y la densidad de distribución de energía, $H(\mathbf{r})$, podemos adquirir información fundamental concerniente a los mecanismos que ligan los átomos y los llevan a formar moléculas, en particular nos permite visualizar las distorsiones de la capa de valencia de un átomo luego de la formación de una ligadura. También podemos obtener información sobre el orden, el carácter π y la polaridad de una ligadura, el grado de deslocalización electrónica en un sistema π conjugado, los sitios que son más proclives de ataque nucleofílico o electrofílico, etc.

Es importante destacar que el análisis descrito en el párrafo anterior se basa en el estudio de la densidad de carga la cual es una propiedad física real, o mecanocuánticamente hablando un observable. De esta manera, la determinación experimental de $\rho(\mathbf{r})$ puede realizarse a partir de datos combinados de difracción de Rayos-X y de neutrones, de muy alta resolución y colectados a bajas temperaturas, en monocristales (Coppens y Hall, 1982; Jeffrey y Piniella, 1991; Blessing, 1990). Este tipo de estudios permite calcular, a partir de los resultados experimentales, propiedades electrostáticas de las moléculas involucradas tales como cargas atómicas, momentos dipolares y cuadrupolares, potencial electrostático, gradiente de campo eléctrico, etc. Un trabajo reciente (Fkyerat et al., 1995) ha demostrado que la determinación de $\rho(\mathbf{r})$ a partir de un estudio combinado utilizando difracción de Rayos-X y de neutrones es una técnica única para la determinación de todas las componentes de las susceptibilidades no lineales en la fase cristalina y de la influencia sobre éstas del entorno altamente anisotrópico presente en estos materiales. Cabe destacar que no existe otro método tan preciso para calcular dichos

valores en estado sólido.

La distribución de $\rho(\mathbf{r})$ puede ser estudiada también en forma teórica utilizando métodos semi-empíricos, *ab initio* o con la aplicación de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT). Estos métodos teóricos son de particular importancia en la evaluación de las propiedades moleculares y su posterior comparación con los resultados experimentales. En aquellos casos en que por alguna razón los resultados experimentales no están disponibles estos métodos son la única forma de obtener información de los sistemas bajo estudio. Así la combinación de cálculos teóricos de densidades electrónicas con medidas experimentales precisas de la densidad de carga en el cristal se presenta como la forma más adecuada de obtener un entendimiento más profundo de la relación entre la estructura electrónica molecular y las propiedades específicas deseadas, como por ejemplo la respuesta óptica, de forma tal de poder mejorar los procesos de diseño de materiales con propiedades físicas macroscópicas deseadas.

En la primer parte de este capítulo veremos como se pueden definir no sólo los átomos en una molécula sino también los enlaces químicos, la estructura y otras propiedades moleculares utilizando el análisis topológico de la distribución de carga electrónica. En la segunda parte, se verá como se puede obtener $\rho(\mathbf{r})$ y otras propiedades moleculares por medio de estudios teóricos de los sistemas de interés. Mientras que los métodos experimentales utilizados para obtener una descripción analítica de la distribución de carga electrónica los estudiaremos en el próximo capítulo.

II.1 ANALISIS DE LA DISTRIBUCIÓN DE CARGA ELECTRONICA

La distribución de carga electrónica molecular es una consecuencia de las fuerzas intervinientes en la molécula. Debido a esto, la $\rho(\mathbf{r})$ no puede ser arbitraria sino que tiene que reflejar el conjunto de fuerzas que le dio origen. Una de las fuerzas más importantes corresponde a la ejercida por los núcleos, la cual da como resultado que $\rho(\mathbf{r})$ posea máximos locales en las posiciones nucleares. Vemos entonces que la distribución de carga en la molécula estará principalmente dominada por formas atómicas (ver Fig. I.1). Los átomos así definidos por la topología de $\rho(\mathbf{r})$ serán sistemas abiertos con bordes muy bien definidos en el espacio real. A través de los bordes compartidos con otros átomos estos podrán intercambiar, por ejemplo, carga electrónica. Las superficies limitantes (bordes) de estos átomos deberán satisfacer la definición cuántica de un sistema abierto (Bader, 1990, y referencias a partir de estas). De la misma manera que con los átomos, la topología de la densidad de carga nos llevará también a una definición unívoca de otras propiedades moleculares de interés como por ejemplo los enlaces y los momentos multipolares.

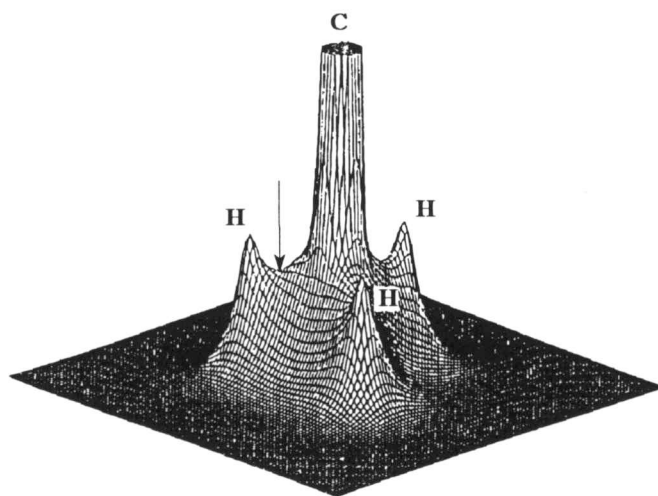


Fig. II.1

II.1.1 Propiedades Topológicas de la Densidad de Carga

A partir de la Fig. II.1 se puede ver que la densidad de carga entre átomos ligados tiende a acumularse a lo largo de líneas que los conectan o *camino de enlace*. Como $\rho(\mathbf{r})$ presenta un mínimo a lo largo de estas líneas, mientras que en las direcciones perpendiculares presenta máximos, posee un punto de ensilladura en esta unión. Así en la distribución de la densidad de carga $\rho(\mathbf{r})$ entre dos átomos enlazados siempre existe un punto de ensilladura. De la misma manera, siempre es posible relacionar los máximos, mínimos y puntos de ensilladura de $\rho(\mathbf{r})$ con las diferentes partes de una molécula.

Puntos Críticos de $\rho(\mathbf{r})$

Cada uno de las propiedades topológicas de $\rho(\mathbf{r})$ mencionadas en el párrafo anterior están definidas por un punto en el espacio llamado punto crítico (\mathbf{r}_C) en donde el gradiente de la densidad de carga se anula, $\nabla\rho(\mathbf{r}_C) = 0$. Si $\rho(\mathbf{r})$, es un máximo o un mínimo viene determinado por la curvatura de la función en ese punto, o sea por las derivadas segundas.

Para un sistema de referencia arbitrario, $\rho(\mathbf{r})$ tendrá nueve derivadas segundas del tipo $(\partial^2\rho(\mathbf{r})/\partial x_i\partial x_j)$ las cuales pueden ser arreglada en una matriz de 3x3 llamada *matriz Hessiana*, esta matriz es real y simétrica por lo cual siempre es posible diagonalizarla. Al sistema de referencia en la cual esta matriz es diagonal se lo llama *sistema de ejes principales* y a los elementos de su diagonal corresponden a la curvatura de $\rho(\mathbf{r})$ (autovalores de la matriz Hessiana) a lo largo de estos tres ejes. La traza de esta matriz es invariante frente a un cambio del sistema de referencia y corresponde al Laplaciano de $\rho(\mathbf{r})$, $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$. Así, en el punto señalado en la Fig.

II.1 es claro que los dos primeros autovalores del laplaciano serán positivos pues dan la curvatura a lo largo de dos ejes mutuamente perpendiculares a la dirección de enlace (λ_1 y λ_2) y el tercero será negativo y da la curvatura de $\rho(\mathbf{r})$ a lo largo del enlace (λ_3)

El hecho de que los autovalores de la matriz Hessiana (λ_i , $i=1,2,3$) sean reales no impide que ellos puedan llegar a ser cero por lo que se define el rango (ω) de un punto crítico como el número de autovalores de la matriz Hessiana distintos de cero y el signo (σ) viene dado por $\sigma = \sum \lambda_i / |\lambda_i|$. De esta manera cada punto crítico puede quedar definido por estos dos parámetros expresados como (ω , σ). Los diferentes tipos de puntos críticos se indican en la siguiente tabla:

Punto crítico	Núcleo	Enlace	Anillo	Jaula
Autovalores del Hessiano	$\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3 < 0$	$\lambda_1, \lambda_2 < 0$ $\lambda_3 > 0$	$\lambda_1 < 0$ $\lambda_2, \lambda_3 > 0$	$\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3 > 0$
Rango y signo	(3, -3)	(3, -1)	(3, +1)	(3, +3)
Descripción matemática	Máximo	Punto de ensilladura	Punto de ensilladura	Mínimo
Descripción topológica	Atractor 3-dimensional	Atractor 2-dimensional	Atractor 1-dimensional	Repulsor
Relevancia	Núcleo	Camino de enlace	Estructura de anillo	Estructura de jaula

El potencial coulombiano es infinitamente negativo en las posiciones nucleares, por esto, la función de estado para un átomo o molécula deberá mostrar picos en las posiciones de los núcleos. Así, las posiciones nucleares se comportarán topológicamente como puntos críticos (3, -3) de la distribución de carga.

En la Fig. II.1 se puede observar que la distribución de carga entre el átomo de carbono y el de Hidrógeno tiene una curvatura positiva en la dirección del enlace y dos negativas en las direcciones perpendiculares, presentándose como un punto de ensilladura. Entonces el punto crítico entre los núcleos de carbono y de hidrógeno es un punto crítico (3, -1). Este tipo de punto crítico se encuentra entre todo par de núcleos ligados por un enlace químico, ya sea covalente, iónico o tipo PH. Los puntos críticos (3, +1) y (3, +3) están asociados con la presencia de anillos y jaulas en la estructura. Solo los puntos críticos (3, -1) están asociados con la presencia de enlaces entre los máximos locales (3, -3) en las posiciones nucleares, por lo que estos dos últimos tipos de puntos críticos serán los únicos que estudiaremos en el resto del capítulo.

Esta asociación cualitativa de las figuras topológicas de $\rho(\mathbf{r})$ con elementos de la estructura molecular puede ser reemplazada por una teoría completa que muestre todos los elementos de la estructura de una manera que dependa solamente de la densidad de carga y sea totalmente independiente de cualquier otra información adicional.

Subespacio atómico

Se puede obtener una definición unívoca del subespacio atómico a través del $\nabla\rho(\mathbf{r})$. El vector de campo gradiente de la densidad de carga se puede representar a través de las líneas de gradiente (Fig. II.2). Puesto que toda trayectoria debe originarse o terminar en un punto donde $\nabla\rho(\mathbf{r})=0$ el estudio del $\nabla\rho(\mathbf{r})$ en los entornos de los puntos críticos, \mathbf{r}_c , es de vital importancia para entender la topología de $\rho(\mathbf{r})$.

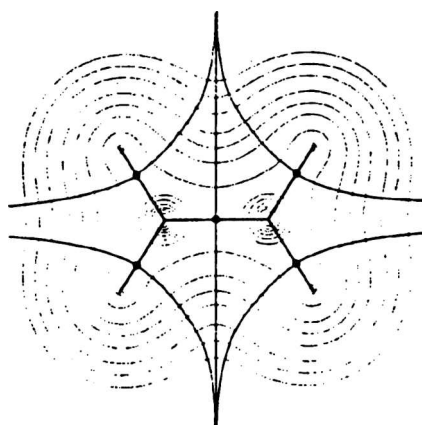


Fig. II.2

Debido a que ρ es un máximo en las posiciones nucleares, cada uno de los núcleos actúa como punto final de todas las líneas de gradientes del entorno, comportándose así como un atractor 3-dimensional del vector de campo gradiente de la densidad de carga. A cada atractor se le puede asociar en forma unívoca una región espacial, *subespacio atómico*, que corresponde al espacio atravesado por todas las líneas de gradiente que terminan en el atractor. El resultado es que el espacio de la distribución de carga molecular, se divide en regiones disjuntas, *subespacios atómicos*, cada uno de los cuales contiene un punto atractor o núcleo. Así un átomo, ya sea libre o ligado, se define como la unión de un atractor y su subespacio asociado.

Una forma alternativa de definir un átomo es a través de sus bordes. Un subespacio atómico está separado del de sus átomos vecinos por una superficie interatómica. La existencia de una superficie interatómica S_{AB} implica la existencia de un punto crítico (3,-1) entre los núcleos vecinos A y B. Como vimos anteriormente, la densidad de carga es un máximo en la superficie definida por los autovectores asociados con los dos autovectores negativos del Hessiano de ρ en el punto crítico (3,-1). De esta manera un punto crítico (3,-1) actuará como punto final de todas las líneas de gradientes que estén sobre esta superficie, actuando como un

atractor 2-dimensional. Una superficie atómica S_A estará formada por la unión de un número de superficies interatómicas que separan subespacios atómicos vecinos y algunas porciones ubicadas en el infinito.

Se puede obtener una definición mecanocuántica de los subespacios atómicos equivalente a la anterior a través de la generalización del principio de mínima acción. La generalización del principio de mínima acción a un subsistema de algún sistema total es única y se aplica solamente a regiones que satisfacen cierta restricción sobre la variación de su integral de acción (Bader y Nguyen Dang, 1981; Bader, 1989). Esta restricción requiere que el subsistema esté limitado por una superficie de flujo cero del gradiente de la densidad de carga, o sea:

$$\nabla\rho(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}) = 0 \quad (\text{II.1})$$

Para que la ecuación anterior se cumpla es necesario que la superficie atómica no sea cruzada por ninguna línea de gradiente por lo que se la llama *superficie de flujo cero*. Así, la imposición de las condiciones de borde cuánticas de las superficies de flujo cero lleva a una definición topológica del átomo. Esto se debe a que las superficies interatómicas junto con las superficies que se encuentran en el infinito son las únicas superficies cerradas en \mathbb{R}^3 que satisfacen la condición de la superficie de flujo cero de la ecuación II.1.

Enlaces Químicos

En la Fig. II.2 se puede observar que en cada uno de los puntos críticos (3,-1) se origina un par de líneas de gradientes que terminan en los núcleos vecinos. Estas líneas están definidas por el autovector asociado con el autovalor positivo de Hessiano en el punto crítico. Esta línea de gradiente define la trayectoria en la distribución de carga que une dos núcleos vecinos a lo largo de la cual $\rho(\mathbf{r})$ es un máximo respecto de las líneas vecinas. Este tipo de línea se puede encontrar entre todo par de núcleos cuyos subespacios atómicos comparten una superficie interatómica común y se las llama líneas de interacción atómica. En el punto donde esta línea de interacción intercepta a la superficie interatómica se observa una concentración de carga electrónica. Esta acumulación de carga es una condición necesaria y suficiente para considerar a un par de núcleos como ligados. En este caso la línea de densidad de carga máxima se llama *camino de enlace*, el punto crítico es llamado *punto crítico de enlace*.

De lo anterior se deduce que las propiedades de enlace de una dada estructura se pueden obtener de las propiedades de la densidad de carga en los puntos críticos de enlace. Así, a partir del valor de la densidad de carga en el punto crítico, $\rho(\mathbf{r}_c)$, podemos determinar el orden del enlace, su posición puede servir como una medida de la polaridad del enlace, su anisotropía puede ser relacionada al carácter π de la unión y en caso de moléculas sujetas a esfuerzos, la curvatura del camino de enlace actuará como una medida de ellos.

El valor de $\rho(\mathbf{r})$ en \mathbf{r}_b puede ser usado para definir el orden del enlace. En el caso de enlaces entre carbonos se tiene que:

$$n = e^{[A(\rho(r_b)-B)]} \quad (\text{II.2})$$

donde las ctes. A y B se determinan asignando los órdenes 1, 2 y 3 al etano, etileno y acetileno respectivamente. Existen relaciones similares para pares de átomos que no sean C-C. Se ve que la fuerza de un enlace crece con la cantidad de carga existente en la superficie interatómica, controlada por su valor máximo $\rho(\mathbf{r}_b)$. En caso de un enlace hetero polar el tamaño del átomo más electropositivo es más pequeño que aquel de su compañero debido a que a perdido parte de su carga. Como consecuencia el punto crítico \mathbf{r}_b se encuentra desplazado hacia el átomo más electropositivo. De aquí puede verse que la posición relativa de \mathbf{r}_b es una medida de la polaridad del enlace.

La distribución de densidad electrónica $\rho(\mathbf{r}_b)$ en el plano perpendicular al enlace puede ser isotrópica o anisotrópica. La relación entre las curvaturas dirigidas a lo largo de los ejes perpendiculares al enlace, λ_1 y λ_2 , es una medida de esa anisotropía. En el caso de un enlace simple como en el etano, la distribución es isotrópica y $\lambda_1 = \lambda_2$. Pero podría ser que la carga estuviera preferencialmente acumulada en una dada dirección en el plano perpendicular al enlace, como por ejemplo en el caso de un enlace tipo π . En el caso del etileno la carga se extiende por arriba y debajo del plano molecular. Así se puede definir la elipticidad de un enlace como:

$$\varepsilon = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} - 1 \quad (\text{II.3})$$

en donde λ_2 es la curvatura de menor magnitud. La elipticidad de una enlace provee una medida de cuan preferencialmente la carga se encuentra acumulada en un dado plano. Las elipticidades en el etano y el etileno son 0.0 y 0.45 respectivamente, por lo que, de lo dicho anteriormente sobre el orden de un enlace C-C, podemos identificar a un enlace simple con $\varepsilon=0$ y a uno doble con $\varepsilon=0.45$. Enlaces con órdenes intermedios como los del benceno tendrán valores intermedios de la elipticidad.

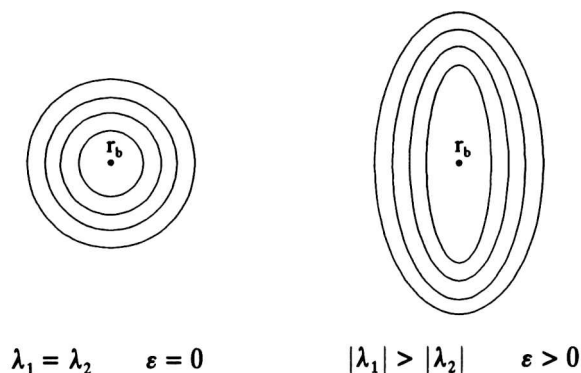


Fig. II.3

II.1.2 Propiedades del Laplaciano de la Densidad de Carga

A partir del estudio del laplaciano de la densidad de carga electrónica se puede obtener información, entre otras cosas, sobre la estructura en capas de un átomo que permitirá la clasificación de los electrones en electrones de la capa interna, electrones de enlace y electrones de pares solitarios.

El teorema del virial local permite relacionar las propiedades de la densidad de carga electrónica con las componentes de la densidad de energía total local,

$$E_e(\mathbf{r}) = G(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}) \quad (\text{II.4})$$

donde $G(\mathbf{r})$ corresponde a la densidad local de energía cinética electrónica y es siempre positiva, mientras que $V(\mathbf{r})$ corresponde al potencial electrostático experimentado por un electrón en un campo medio y es siempre negativo. La densidad lagrangiana local del sistema puede ser definida como (Bader, 1990):

$$L(\mathbf{r}) = -\left(\frac{\hbar^2}{4m}\right) \nabla^2 \rho(\mathbf{r}) \quad (\text{II.5})$$

a partir de la cual es posible dar la expresión local del teorema del virial,

$$-L(\mathbf{r}) = 2G(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}) \quad (\text{II.6})$$

Como $G(\mathbf{r})$ es siempre positivo y $V(\mathbf{r})$ es siempre negativo (Bader, 1990), el signo del laplaciano de $\rho(\mathbf{r})$ determina la magnitud relativa de los valores locales de las densidades de energía cinética y potencial. En las regiones donde $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}) < 0$ la densidad de energía potencial es dominante y esto conlleva una concentración de carga negativa. Por el contrario si $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}) > 0$ la densidad de energía cinética es predominante, lo que causa una reducción de carga negativa.

Dado que la carga negativa se concentra en las regiones donde $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}) < 0$, llamaremos *concentración laplaciana* a $-\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$, la que exhibe máximos paralelos a los máximos de $\rho(\mathbf{r})$. Así podemos definir una *concentración local de carga* como aquella asociada con máximos en la función $-\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$. Debido a que la integral del Lagrangiano sobre todo el espacio, de un sistema cuántico aislado (por ejemplo: una molécula o un átomo) debe anularse, la integral sobre el volumen atómico de $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$ se anula. Esto significa que todas las fluctuaciones en $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$ se dan de manera que las concentraciones o desconcentraciones locales de carga se cancelan unas a otras para una molécula o átomo. En el caso de un átomo, se encuentra que el laplaciano de $\rho(\mathbf{r})$ presenta una estructura de capas de concentración y reducción de carga electrónica, capas que pueden ser asociadas con las capas que conocemos de la mecánica cuántica como K, L, M, etc. y reflejan el hecho de que los electrones pasan más tiempo en las capas de concentración

de carga (Bader, 1990). Esto nos permite estudiar la capa más externa a la que se denomina *concentración de carga de la capa de valencia* (VSCC) y es esta la que se ve deformada cuando se pasa de la imagen de un átomo aislado a la de un átomo formando parte de una molécula y por lo tanto formando enlaces químicos.

Clasificación de los diferentes tipos de interacciones

El estudio de $\rho(\mathbf{r})$, $\nabla\rho(\mathbf{r})$ y $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ nos permite establecer un criterio para determinar qué tipo de interacción existe entre dos átomos. A partir del estudio de la topología de $\rho(\mathbf{r})$, vimos que la misma presenta un máximo en el punto crítico de enlace, $\rho(\mathbf{r}_C)$, respecto de los otros puntos de la superficie interatómica (o sea en las direcciones perpendiculares al camino de enlace). Al mismo tiempo vimos que $\rho(\mathbf{r}_C)$ es un mínimo a lo largo del camino de enlace. Entonces la formación de un enlace es el resultado de una competencia entre la contracción perpendicular de $\rho(\mathbf{r})$ hacia el camino de enlace, que lleva a una concentración de carga en esta línea, y una expansión de $\rho(\mathbf{r})$ alejándose de la superficie interatómica que lleva a separar las concentraciones hacia cada uno de los subespacios atómicos. El signo del laplaciano en el punto crítico determina cual de los dos efectos competitivos es el dominante.

Cuando $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_C) < 0$ y grande en magnitud, la carga electrónica se concentra en el punto crítico. El resultado es que ambos núcleos compartirán la carga electrónica. A este tipo de interacción se la llama *interacción compartida* y se presenta principalmente en enlaces covalentes. En las interacciones compartidas, la región del espacio sobre la cual el Laplaciano es negativo y que contiene los puntos críticos interatómicos, es una región continua sobre las regiones de valencia de ambos átomos de manera que la VSCC de los dos átomos enlazados forman una región continua de concentración de carga. La concentración de carga en la superficie interatómica llevará a que $\rho(\mathbf{r}_C)$ sea relativamente grande (Bader y Essen, 1984).

Un segundo tipo de interacción es la que se tiene en sistemas de capas cerradas, tales como enlaces iónicos, puentes de hidrógeno e interacciones tipo van der Waals. Tales interacciones estarán dominadas por el principio de exclusión de Pauli. Entonces, para *interacciones de capas cerradas*, tendremos un valor pequeño de $\rho(\mathbf{r}_C)$ y además $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_C)$ será positivo (Bader y Essen, 1984). Estas interacciones están caracterizadas por concentraciones de carga que se alejan de la superficie interatómica hacia los núcleos. Más allá de un pequeño efecto de polarización, las regiones donde el Laplaciano es negativo son idénticas en sus formas a la de los átomos libres o iones.

En base a lo anterior, una interacción iónica puede definirse como una interacción de capa cerrada en la cual existe una transferencia electrónica, entre los átomos. La transferencia electrónica puede visualizarse en el mapa del Laplaciano por la ausencia de la capa nodal mas externa del catión. Mientras que una interacción de capa cerrada entre dos sistemas, en la que

no exista transferencia electrónica, puede clasificarse como una interacción de van der Waals.

Por otro lado, una interacción puente de hidrógeno también resulta de la interacción de dos sistemas de capa cerrada, con $\rho(\mathbf{r}_c)$ pequeño y $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c) > 0$. Por lo que una interacción puente de hidrógeno puede definirse como una interacción en la que el enlace A-H...B-X presenta las mismas propiedades topológicas que la interacción de capa cerrada mientras que en el enlace A-H las mismas propiedades que una interacción compartida, siendo A un átomo ácido y B el átomo base unido al resto de la molécula X. Además, en el puente de hidrógeno hay una interpenetración de las superficies de van der Waals de los átomos de H y de la base (B), donde los radios de enlace de H y B son las respectivas distancias de dichos átomos al punto crítico entre ellos y las superficies de van der Waals quedan definidas por los contornos no enlazantes de H y B de 0,001 au. La fortaleza del enlace está directamente relacionada al grado de interpenetración (Carroll y Bader, 1988).

II.2 CALCULOS TEORICOS DE PROPIEDADES MOLECULARES

Las nuevas aproximaciones teóricas utilizadas en los cálculos de propiedades moleculares en estructuras orgánicas junto con los impresionantes avances en hardware y software visto en los últimos años, abren la posibilidad para el diseño de materiales a partir de primeros principios. De esta forma, el número de investigaciones utilizando simulaciones computacionales en el área del diseño de sustancias que poseen propiedades de utilidad práctica es cada vez más grande, siendo muy usado en áreas tan importantes como el diseño de fármacos, la ingeniería de proteínas, etc. Esto se debe a que los cálculos teóricos son una herramienta muy poderosa para obtener estimaciones de un gran número de propiedades en una gama muy grande de compuestos que no pueden ser estudiados experimentalmente por alguna razón en especial. Pero, para que este camino sea confiable se lo deberá primero corroborar por comparación directa de las propiedades simuladas con las obtenidas experimentalmente. Son varios los métodos utilizados en el modelado teórico de sistemas moleculares. Entre los más importantes están los métodos *ab initio* y los de teoría del funcional de la densidad (DFT). Ambos métodos tiene en común que predicen cuantitativamente en forma directa las propiedades físicas del sistema molecular a partir de primeros principios, o sea utilizando solamente un número pequeño de constantes físicas (constante de Planck, velocidad de la luz, y masas y cargas de los electrones y núcleos). No obstante mientras los *ab initio* involucran diferentes aproximaciones para obtener la función de onda molecular $\psi(\mathbf{r})$, los métodos DFT llevan a la obtención de la densidad electrónica. En el resto de este capítulo daremos una breve introducción a los métodos de modelado molecular por cálculos *ab initio* y DFT utilizados en el estudios de los compuestos de interés en esta tesis.

II.2.1 Metodos *Ab Initio*

Para un molécula o conjunto de átomos, la forma independiente del tiempo de la ecuación de Schrödinger es:

$$\hat{H} \psi (\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N; \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = E \psi (\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N; \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad (\text{II.7})$$

en donde H es el operador Hamiltoniano, Ψ la función de onda total del sistema y E la energía de éste. \mathbf{R}_i representa las coordenadas nucleares y \mathbf{r}_i la de los electrones. El Hamiltoniano \hat{H} consistirá en contribuciones a la energía cinética por parte de los núcleos y de los electrones más contribuciones a la energía potencial provenientes de las interacciones coulombianas núcleo-núcleo, núcleo-electrón y electrón-electrón. Se deberán agregar otros términos si el sistema está inmerso en campos eléctricos o magnéticos. Las propiedades físicas del sistema pueden obtenerse del valor esperado del operador correspondiente:

$$\langle \hat{O} \rangle = \frac{\langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (\text{II.8})$$

Pero, debido a que excepto para unos pocos sistemas, la ecuación de Schrödinger usando el Hamiltoniano completo es muy complicada para ser resuelta exactamente, deben usarse ciertas aproximaciones. La primera de ellas, llamada de Born-Oppenheimer (Born y Oppenheimer, 1927), consiste en la separación de los movimientos de los núcleos y los electrones. Esto permite descomponer el Hamiltoniano en una parte que describe el movimiento nuclear y otra que describe el movimiento electrónico.

$$\hat{H}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \hat{H}_n(\mathbf{R}) + \hat{H}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (\text{II.9})$$

Esta aproximación se justifica en el hecho de que la masa de un núcleo es miles de veces mayor que la masa de un electrón. Por lo tanto, los núcleos se mueven muy lentamente respecto de los electrones y los electrones reaccionan esencialmente de manera instantánea a los cambios de las posiciones nucleares. Así, podemos suponer que el movimiento electrónico puede ser descrito como ocurriendo en un campo de núcleos fijos. De esta manera la función de onda total se expresará como el producto de una función de onda nuclear y una función de onda electrónica para posiciones fijas de los núcleos:

$$\psi = \psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \psi_n(\mathbf{R}) \quad (\text{II.10})$$

La parte electrónica de este Hamiltoniano será:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_k \nabla_k^2 - \sum_i^{elec.} \sum_k^{núcleos} \frac{Z_k e^2}{\Delta r_{ik}} + \sum_{i,j < i}^{elec.} \frac{e^2}{\Delta r_{ij}} + \sum_{i,j < i}^{núcleos} \frac{Z_i Z_j e^2}{\Delta R_{ij}} \quad (\text{II.11})$$

en donde el primer término es la contribución de los electrones a la energía cinética, el segundo término representa la atracción de los electrones y la carga nuclear, el tercero representa la repulsión electrostática y el cuarto la repulsión núcleo-núcleo. Este último término es una constante para una disposición nuclear dada y no dependerá de las posiciones electrónicas. El

término de repulsión electrónica, corresponde a un operador de dos partículas y hace imposible la separación de las variables electrónicas.

Teoría de Hartree-Fock

Debido a que ψ^2 es la densidad de probabilidad del electrón, ésta deberá estar normalizada. Además, ya que los electrones son fermiones la función de onda multielectrónica debe ser antisimétrica, es decir que debe cambiar de signo cuando se intercambien dos partículas idénticas. La función de onda ψ se puede descomponer en una combinación de orbitales moleculares. Así, si $\phi_i(\mathbf{r}_i)$ representa un conjunto ortonormal de orbitales moleculares, la forma más simple para poner a ψ como una combinación de ellos es formando el producto de Hartree:

$$\Psi(\mathbf{r}) = \phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2)\dots\phi_n(\mathbf{r}_n) \quad (\text{II.12})$$

Sin embargo esta función es inadecuada porque no cumple con la condición de antisimetría. La forma antisimétrica más simple, que es función de los orbitales moleculares, es un determinante. Este se forma con las funciones de spin, las cuales son el producto de los orbitales moleculares y de la función de spin. Así la función de onda aproximada se puede escribir como un determinante de Slater (Slater, 1929;1930):

$$\Psi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{r}_1)\alpha(1) & \phi_1(\vec{r}_1)\beta(1) & \phi_2(\vec{r}_1)\alpha(1) & \phi_2(\vec{r}_1)\beta(1) & \dots & \phi_{\frac{n}{2}}(\vec{r}_1)\alpha(1) & \phi_{\frac{n}{2}}(\vec{r}_1)\beta(1) \\ \phi_1(\vec{r}_2)\alpha(2) & \phi_1(\vec{r}_2)\beta(2) & \phi_2(\vec{r}_2)\alpha(2) & \phi_2(\vec{r}_2)\beta(2) & \dots & \phi_{\frac{n}{2}}(\vec{r}_2)\alpha(2) & \phi_{\frac{n}{2}}(\vec{r}_2)\beta(2) \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \dots & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \dots & \cdot & \cdot \\ \phi_1(\vec{r}_n)\alpha(n) & \phi_1(\vec{r}_n)\beta(n) & \phi_2(\vec{r}_n)\alpha(n) & \phi_2(\vec{r}_n)\beta(n) & \dots & \phi_{\frac{n}{2}}(\vec{r}_n)\alpha(n) & \phi_{\frac{n}{2}}(\vec{r}_n)\beta(n) \end{vmatrix} \quad (\text{II.13})$$

La siguiente aproximación consiste en expresar los orbitales moleculares como un combinación lineal de un conjunto predefinido de funciones unielectrónicas normalizadas conocidas como funciones bases, χ_μ . Cada uno de los orbitales moleculares estará definido como:

$$\phi_i = \sum_{\mu=1}^N C_{\mu i} \chi_\mu \quad (\text{II.15})$$

Ahora el problema se ha transformado en como encontrar los coeficientes de expansión de los orbitales moleculares $C_{\mu i}$. La ecuación de Schrödinger electrónica, sin embargo, es todavía muy complicada para ser resuelta de forma exacta para la mayoría de los sistemas. Para

hallar soluciones aproximadas se usa frecuentemente el principio variacional. Este dice que, para cualquier función de onda Ξ (función de las coordenadas electrónicas, antisimétrica y normalizada), el valor esperado de la energía siempre será mayor que la energía correspondiente a la función de onda exacta que se hallaría de poder resolver la ecuación de Schrödinger. O sea:

$$E(\Xi) > E(\Psi) \quad \Xi \neq \Psi \quad (\text{II.14})$$

En otras palabras la energía de la función de onda exacta sirve como límite inferior a las energías calculadas con cualquier otra función de onda, y la menor energía hallada será la mejor energía disponible.

El principio variacional lleva a las siguientes ecuaciones que describen los coeficientes de expansión $C_{\mu i}$, derivadas por primera vez por Roothaan y por Hall (Roothaan, 1951; Hall, 1951):

$$\sum_{v=1}^N (F_{\mu v} - \varepsilon_i S_{\mu v}) c_{v i} = 0 \quad \mu = 1, 2, \dots, N \quad (\text{II.15})$$

donde los ε_i son los elementos matriz de una matriz diagonal y representan las energías de los orbitales χ_i . $F_{\mu\nu}$ son los elementos de la *matriz de Fock*, y representan el efecto promedio del campo de todos los electrones sobre cada orbital. Sus elementos vienen dados por:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{core} + \sum_{\lambda=1}^N \sum_{\sigma=1}^N P_{\lambda\sigma} \left[(\mu\nu | \lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\lambda | \nu\sigma) \right] \quad (\text{II.16})$$

donde $H_{\mu\nu}^{core}$ es otra matriz que representa la energía de un electrón en el campo formado por el conjunto de núcleos, y $P_{\lambda\sigma}$ es la *matriz densidad*, definida como:

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_{i=1}^{ocup.} C_{\lambda i}^* C_{\sigma i} \quad (\text{II.17})$$

La suma va sobre todos los orbitales ocupados, y el factor dos proviene de que cada orbital contiene dos electrones.

Finalmente, volviendo a la ecuación II.15, $S_{\mu\nu}$ son los elementos de matriz de la *matriz de overlap*, la cual muestra el solapamiento entre los orbitales. Esta ecuación, cuyas incógnitas son los coeficientes de expansión $C_{\mu i}$, es no lineal y por lo tanto deberá ser resuelta en forma iterativa. A este procedimiento se lo llama *método de campo autoconsistente* (SCF).

El término $(\mu\nu | \lambda\sigma)$ en la ecuación II.16 es una integral de repulsión de dos electrones. En el tratamiento de Hartree-Fock cada electrón ve a los demás como una distribución promedio.

Así, en esta teoría no se incluye una interacción electrón-electrón instantánea por lo que tratan en forma inadecuada las correlaciones entre los movimientos de los electrones dentro del sistema molecular. Hay diferentes aproximaciones para tratar de resolver este problema. Una de ellas es usar en la descripción de la función de onda una combinación lineal de determinantes de Slater, cada uno de las cuales representará una configuración electrónica particular. A los diferentes métodos que usan esta aproximación se los llama de Interacción de Configuración (CI), entre los que están CI, FCI, y los de interacción de configuración cuadrática como los QCISD, QCISD(T), QCISD(TQ), etc. (Hehre, Radom, Schleyer y Pople, 1986). Otra aproximación a la correlación electrónica es la teoría de Møller-Plesset. Esta es corrección de orden superior a la teoría de Hartree-Fock como una corrección no iterativa usando teoría de perturbaciones de muchos cuerpos y de diferentes órdenes dando lugar así a los métodos: MP2, MP3, MP4, etc. (Møller y Plesset, 1934).

Conjunto de Funciones Bases

Un conjunto de funciones base es una descripción de los orbitales dentro de un sistema usado para realizar los cálculos teóricos. Cuanto mayor sea el conjunto base, mejor será la aproximación del orbital, imponiéndole menos restricciones a la localización espacial de los electrones. Ya que los electrones tiene una probabilidad finita de existir en cualquier punto del espacio una descripción exacta del orbital involucraría un conjunto base infinito. Así habrá una relación de compromiso entre un mejor descripción y el costo computacional que ella implica.

En general los programas de uso común para realizar cálculos *ab-initio* usan funciones bases del tipo Gaussiano (Hehre, Radom, Schleyer y Pople, 1986), que tienen la forma:

$$g(\alpha, \vec{r}) = c x^n y^m z^l e^{-\alpha r^2} \quad (\text{II.18})$$

y se denominan Gaussianas Primitivas. Combinaciones lineales de funciones Gaussianas Primitivas se usan para formar las bases y se denominan funciones Gaussianas Contraídas:

$$\chi_\mu = \sum_p d_{\mu p} g_p \quad (\text{II.19})$$

donde los coeficientes $d_{\mu p}$ son constantes fijas para un dado conjunto base. Existen varios tipos de conjuntos bases (Andzelm, Klobukowski, Radzio-Andzelm, Sasaki, y Tatewaki, 1984). Entre los conjuntos bases más simples están los conjuntos base mínimos en los cuales se tiene una sola función base por cada tipo de orbital atómico ocupado. Podemos incrementar una base mínima incrementando el número de funciones bases por átomo. Las bases conocidas como *Split Valence* o de valencia desdoblada tienen dos o más tamaños de funciones bases por cada orbital de valencia. El primer caso sería el de una *base doble Z* en la que existen dos funciones bases independientes y de distinto tamaño por cada orbital atómico (Ej.: dos funciones *s* para el H). Un ejemplo de dicha base sería el conjunto 6-31G. Similarmente, *bases triple Z*, como la 6-311G, usan 3 tamaños de funciones para cada orbital (Krishnan, Binkley, Seeger y Pople,

1980).

Los conjuntos de bases polarizados permiten que los orbitales cambien de forma al añadir orbitales de momento angular mayor que el necesario para representar los estados fundamentales de los átomos individuales. (Ej.: funciones p para el H). Se llaman de esa manera debido a que representan la polarización (o distorsión de la nube electrónica) de los átomos. Las funciones de polarización producen desplazamientos de la carga fuera del centro del átomo, o sea que reproducen mejor la carga existente en las ligaduras interatómicas. Un ejemplo es la base 6-31G* que suma funciones d a los átomos pesados.

Cuando los electrones se encuentran relativamente lejos del núcleo como en el caso de moléculas con pares solitarios, aniones u otros sistemas con una significativa carga negativa, es importante añadir a la base *funciones difusas*. Estas son versiones de mayor tamaño de las funciones tipo s ó p . Permiten que los orbitales ocupen una región mayor del espacio. Un ejemplo es la base 6-31+G*.

II.2.2 Teoría del Funcional de la Densidad

Los métodos basados en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) se derivan de las investigaciones llevadas a cabo en el campo de la mecánica cuántica a partir de 1920, especialmente en el modelo de Thomas-Fermi-Dirac, y del trabajo fundamental de Slater en Química Cuántica en los '50. La aproximación DFT se basa en modelar la correlación electrónica por medio de funcionales generales de la densidad electrónica. Estos métodos deben su origen al teorema de Hohenberg-Kohn (Hohenberg y Kohn, 1964), en el cual se demuestra la existencia de un funcional único el cual determina la energía del estado fundamental y la densidad en forma exacta. Sin embargo, el teorema no da la forma de este funcional.

Siguiendo el trabajo de Kohn y Shan (Kohn y Shan, 1965) los funcionales aproximados utilizados por los métodos actuales de DFT particionan la energía electrónica en varios términos:

$$E = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (\text{II.20})$$

donde E^T es el término de la energía cinética (que aparece por el movimiento de los electrones), E^V incluye términos que describen la energía potencial de la atracción electrón-núcleo y de la repulsión entre pares de núcleos, E^J es el término de repulsión electrón-electrón (también descrito como la auto-interacción coulombiana de la densidad electrónica), y E^{XC} es el término de intercambio-correlación e incluye la parte remanente de las interacciones electrón-electrón.

Todos los términos excepto la repulsión núcleo-núcleo son funciones de la densidad electrónica, ρ . El término E^J viene dado por la siguiente expresión:

$$E^J = \frac{1}{2} \int \int \rho(\vec{r}_1) (\Delta r_{12})^{-1} \rho(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (\text{II.21})$$

$E^T + E^V + E^J$ corresponde a la energía clásica de la distribución de carga ρ . El término E^{XC} en la ecuación II.20 tiene en cuenta los términos remanentes en la energía:

- 1) La energía de intercambio que aparece de la antisimetría de la función de onda mecanicocuántica.
- 2) Correlación dinámica que aparece del movimiento de los electrones individuales.

Hohenberg-Kohn demostraron que el término E^{XC} queda unívocamente determinado por la densidad electrónica, o sea, es un funcional de ρ . En la práctica, se lo aproxima como una integral que involucra solamente la densidad de spin y posiblemente sus gradientes:

$$E^{XC}(\rho) = \int f(\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r}), \nabla\rho_\alpha(\vec{r}), \nabla\rho_\beta(\vec{r})) d^3\vec{r} \quad (\text{II.22})$$

Donde ρ_α se refiere a la densidad de spin α , ρ_β a la densidad de spin β y ρ denota la densidad electrónica total ($\rho_\alpha + \rho_\beta$).

El término E^{XC} se divide generalmente en dos partes llamadas de *intercambio* y *correlación*, pero en realidad corresponden a las interacciones entre spines iguales y spines mezclados respectivamente:

$$E^{XC}(\rho) = E^X(\rho) + E^C(\rho) \quad (\text{II.23})$$

Todos los términos de esta ecuación son funcionales de ρ . Los funcionales que definen las dos términos del lado derecho de la ecuación II.23 son llamados "*funcionales de intercambio*" y "*funcionales de correlación*". Ambas componentes pueden ser de dos tipos distintos:

- a) Funcionales "*locales*", los cuales dependen solamente de la densidad electrónica ρ .
- b) Funcionales "*corregidos por gradiente*" los cuales depende tanto de ρ como de su gradiente, $\nabla\rho$.

El funcional de intercambio local se define generalmente como:

$$E^X_{LDA} = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \int \rho^{4/3} d^3\vec{r} \quad (\text{II.24})$$

Este funcional fue desarrollado para reproducir la energía de intercambio de un gas electrónico uniforme. Por si solo no describe muy bien a los sistemas moleculares.

Becke formuló el siguiente funcional de intercambio corregido por gradiente basándose en el funcional de intercambio LDA (Becke, 1988), el cual es ampliamente usado actualmente:

$$E^X_{Becke88} = E^X_{LDA} - \gamma \int \frac{\rho^{4/3} x^2}{(1 + 6\gamma \sinh^{-1} x)} d^3\vec{r} \quad (\text{II.25})$$

donde:

$$x = \rho^{-4/3} |\nabla\rho|$$

γ es un parámetro que se elige para ajustar las energías de intercambio conocidas de gases inertes, Como se puede observar en la ec. II.25, el funcional de Becke se define como una corrección al funcional de intercambio local LDA, remediando exitosamente muchas de las deficiencias del mismo.

De la misma forma hay funcionales de correlación locales y de intercambio. Por ejemplo, Perdew y Wang (Perdew y Wang, 1992) propusieron para la parte local del funcional de correlación la forma:

$$E^C = \int \rho \epsilon_C(r_s(\rho(\vec{r})), \zeta) d^3\vec{r} \quad (\text{II.26})$$

donde:

$$r_s = \left[\frac{3}{4\pi\rho} \right]^{1/3}$$

$$\zeta = \frac{\rho_\alpha - \rho_\beta}{\rho_\alpha + \rho_\beta}$$

donde ϵ_C , la densidad de energía de correlación, viene dada en función del parámetro densidad, r_s , y la polarización relativa de spin, ζ . De forma análoga a los funcionales de intercambio, un funcional de correlación local se puede mejorar sumándole una corrección por gradiente. De esta forma, los métodos DFT se definen combinando un funcional de intercambio con un funcional de correlación.

II.2.3 Estudio de Compuestos con Cálculos Teóricos

A partir de los cálculos teóricos se puede obtener una representación de la hipersuperficie de energía potencial. La misma da una descripción cuantitativa de la estructura del compuesto y los procesos de reacción. Así un cálculo de *energía de punto simple* implica la predicción de

la energía y de las propiedades relacionadas de la molécula con una estructura geométrica específica. El nombre *punto simple* implica que el cálculo se realiza en un punto fijo de la hipersuperficie de energía potencial de la molécula. Esta hipersuperficie tendrá en general un cierto número de mínimos, los cuales corresponderán a las diferentes estructuras de equilibrio. Si hay varios mínimos distintos, entonces la molécula tiene un número de formas isoméricas y la teoría se puede usar para explorar tanto sus estructuras como energías relativas.

Una optimización de la geometría usualmente intenta localizar un mínimo de la energía potencial, para predecir las estructuras de equilibrio del sistema molecular. Una optimización también puede localizar un punto de ensilladura, o sea un punto en el cual la energía es un máximo en una o más direcciones perpendiculares y un mínimo en las restantes. Tanto en los mínimos como en los puntos de ensilladura el gradiente se anulará, y como las fuerzas son el negativo del gradiente, las fuerzas también serán cero en estos puntos. Entonces, en una optimización se calcula la energía y su gradiente en un dado punto determinado por la geometría de comienzo. Con estos datos se determinará en qué dirección se dará el próximo paso y cuánto se deberán desplazar los parámetros que determinan la estructura molecular. Esencialmente tendremos una convergencia en nuestra optimización, es decir habremos hallado el punto estacionario buscado, cuando las fuerzas y los desplazamientos, junto con sus desviaciones cuadráticas medias, estén por debajo de ciertas cotas prefijadas.

Una vez hallado el punto crítico se puede obtener una serie de propiedades del sistema tales como la distribución de carga electrónica, los potenciales electrostáticos, los modos vibracionales de la estructura, la distribución de carga, los momentos multipolares, las hiperpolarizabilidades en el límite de frecuencia cero, etc. (Hehre, Radom, Schleyer y Pople, 1986).

Referencias

Andzelm, J., Klobukowski, M., Radzio-Andzelm, E., Sasaki, Y. y Tatewaki, H. (1984). *Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations*, (S. Huzinaga, Editor), Elsevier, Amsterdam.

Bader, R. F. W. y Nguyen Dang T. T. (1981). *Ad. Quantum Chem.* **14**, 63.

Bader, R. F. W. y Essen H. (1984). *J. Chem. Phys.* **80**, 1943.

Bader, R. F. W. (1989). *J. Chem. Phys.* **91**, 6989.

Bader, R.F.W. (1990). *"Atoms in Molecules. A Quantum Theory"*. Oxford Science Publications, Oxford.

Becke, A. D., (1988). *Phys Rev. A.*, **38**, 3098.

- Blessing, R. Ed. (1990). *Studies of Electron Distributions in Molecules and Crystals*, Transactions of the American Crystallographic Association, Vol. 26.
- Born, M. y Oppenheimer, J. R. (1927). *Ann. Physik*, **84**, 457.
- Carroll, M. T. y Bader, R. F. W. (1988). *Mol. Phys.* **63**, 387.
- Coppens P. y Hall M. B., Eds. (1982). *Electron Distributions and the Chemical Bond*, Plenum Press, New York.
- Fkyerat, A., Guelzim, A., Baert, F., Paulus, W., Heger, G., Zyss, J. y Périgaud, A. (1995). *Acta Cryst.*, **B51**, 197.
- Hehre, W. J., Radom, L., Schleyer, P. V. R. y Pople, J. A. (1986). *Ab-Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley & Sons, New York.
- Hohenberg, P. y Kohn, W. (1964). *Phys. Rev. B*, **136**, 864.
- Jeffrey, G. A. y Piniella, J. F. Eds. (1991). *Application of Charge Density Research to Chemistry and Drug Design*, NATO ASI Series, Vol. 250, Plenum Press, New York.
- Kemble, E. C. (1965). *Fundamental Principles of Quantum Mechanics*, McGraw-Hill, New York.
- Kohn, W. y Shan, L. J. (1965). *Phys. Rev. A*, **140**, 1133.
- Krishnan, R., Binkley, J. S., Seeger, R. y Pople, J. A. (1980). *J. Chem. Phys.*, **72**, 650.
- Møller, C. y Plesset, M.S. (1934). *Phys. Rev.*, **46**, 618.
- Perdew, J. P. y Wang, Y. (1992). *Phys. Rev. B*, **45**, 13244.
- Schrödinger, E. (1926). *Ann. Physik*, **79**, 361.
- Slater, J. C. (1929). *Phys. Rev.*, **34**, 1293.
- Slater, J. C. (1930). *Phys. Rev.*, **35**, 509.
- Roothaan, C. C. J. (1951). *Rev. Mod. Phys.*, **23**, 69.
- Hall, G.G. (1951). *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A205**, 541.

CAPITULO III METODOS EXPERIMENTALES PARA LA DETERMINACION DE $\rho(\mathbf{r})$

Introducción

Debido a que los Rayos-x son dispersados por los electrones en el cristal, se puede obtener la distribución de densidad electrónica a partir de medidas de gran exactitud y alta resolución de las intensidades de Rayos-x. De la misma forma que las funciones de onda calculadas teóricamente, la distribución electrónica experimental provee información tridimensional detallada de los enlaces moleculares. Además, a partir de la distribución electrónica experimental, se pueden obtener otras propiedades moleculares tales como la carga atómica neta, los momentos dipolares, el gradiente de campo eléctrico y los potenciales electrostáticos.

En los últimos 25 años las técnicas experimentales para la determinación de la densidad de carga en estado cristalino han sido mejorados en forma substancial (Coppens y Stevens, 1977; Coppens y Hall, 1982; Angermund, Claus, Goddard y Krüger, 1985; Liebman y Greenberg, 1988; Jeffrey y Piniella, 1991; Blessing, 1990). En la actualidad se pueden obtener muy buenos acuerdos cuando se realizan cuidadosas comparaciones entre distribuciones electrónicas experimentales y cálculos *ab initio* realizados utilizando conjuntos bases grandes (Stevens, Rys y Coppens, 1977, 1978; Stevens, 1980). No obstante, ya que la dificultad de los estudios experimentales de las distribuciones de carga sólo crece en forma moderada con el tamaño molecular comparado con el crecimiento exponencial de los cálculos teóricos, los estudios experimentales ofrecen una ventaja significativa para moléculas de tamaño medio o grande.

En este capítulo describiremos los métodos utilizados en los estudios experimentales de las distribuciones de densidad de carga. Empezaremos por ver los distintos modelos utilizados para la descripción de la densidad electrónica experimental, empezando por el modelo de átomo independiente utilizado en la determinación convencional de estructuras cristalinas por difracción de Rayos-x. Tomando este modelo como base analizaremos como se lo puede modificar para describir las deformaciones de la densidad de carga. Luego detallaremos los requerimientos experimentales necesarios para un estudio de densidades de carga por difracción de Rayos-x y por último la utilización en los mismos de datos obtenidos a partir de difracción de neutrones.

III.1 MODELOS DE LA DENSIDAD DE CARGA

III.1.1 Modelo de Átomos Esféricos

Debido a la naturaleza periódica de la distribución atómica en un material en estado cristalino y a que la radiación x interactúa con los electrones, es posible obtener la distribución de densidad electrónica en un cristal. Su determinación experimental se basa en la medida de los fotones de Rayos-x dispersados elásticamente por el cristal en las direcciones discretas $\mathbf{H} \equiv [h,k,l]$ (Coppens y Hall, 1982). El poder dispersor de un átomo dependerá de la cantidad de electrones que posea y del ángulo de dispersión (Giacovazzo, 1992), y vendrá caracterizado por el *factor de forma atómico*, $f(hkl)$. De esta manera la contribución de cada uno de los n átomos de la celda unidad al *factor de estructura* en la dirección de dispersión \mathbf{H} , $F_{\mathbf{H}}$, definido como la dispersión originada por el contenido de la celda unidad en la dirección \mathbf{H} sobre la dispersión originada por un electrón libre en el origen de coordenadas, será de la forma:

$$F_{hkl} = F(\mathbf{H}) = \sum_n^{c.u.} f_n(hkl) e^{2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)} \times e^{-\sum_{ij} h_i h_j \beta_n^{ij}} \quad (\text{III.1})$$

donde (x_n, y_n, z_n) son las coordenadas fraccionarias del átomo n -ésimo. Estas contribuciones son producto de dos términos. El primero, $f_n(hkl)$, representa la dispersión del átomo en reposo y se obtiene a partir de cálculos autoconsistentes de Hartree-Fock en átomos esféricos y aislados (International Tables of Crystallography, 1974). Estos factores de forma atómicos no permiten ninguna interacción entre átomos. Por lo tanto, en caso de existir un solapamiento entre átomos vecinos, este solapamiento no sería debido a los efectos de los enlaces químicos. Es evidente que con este modelo no podemos representar las perturbaciones mutuas entre los átomos que originan dichos enlaces. El segundo término proviene de las vibraciones térmicas armónicas anisotrópicas experimentadas por el átomo (Giacovazzo, 1992). Esta parte del modelo también es una aproximación ya que las vibraciones experimentales no reproducen las contracciones térmicas de la estructura cristalina observadas experimentalmente cuando decrece la temperatura. Sin embargo la aproximación armónica es cada vez más confiable al decrecer la temperatura.

La intensidad observada de una reflexión en una dirección dada $[hkl]$ I_{hkl} es, en la aproximación cinemática (aproximación probadamente válida para la mayoría de los cristales)(Giacovazzo, 1992), proporcional al cuadrado del factor de estructura F_{hkl} . Pero como puede observarse de la ecuación III.1, el factor de estructura F_{hkl} es en general una cantidad compleja, por lo que para obtener la expresión de la función densidad de carga:

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{H}} F(\mathbf{H}) e^{-2\pi \mathbf{H} \cdot \vec{r}} \quad (\text{III.2})$$

deberemos primero determinar las fases de los factores de estructura, las cuales no pueden obtenerse del experimento. Este problema es bien conocido en Cristalografía y se lo llama el "problema de las fases". No obstante, las fases de un conjunto de factores de estructura se pueden obtener a partir del conocimiento de las intensidades (Giacovazzo, 1992). Así una vez que se mida un conjunto completo de reflexiones se podrá calcular la función densidad electrónica ρ en cualquier posición de la celda unidad usando la relación III.2. O sea que la función densidad electrónica es la transformada de Fourier del patrón de difracción de Rayos-x.

Si estamos interesados en estudiar cómo la densidad de carga se aparta del modelo esférico, para describir por ejemplo los enlaces químicos, los pares solitarios o las interacciones intermoleculares deberíamos obtener un mapa de *deformación de la densidad* (Coppens, 1984). Este se define como la diferencia entre la densidad electrónica total observada y la superposición de átomos esféricos localizados en las posiciones nucleares. La densidad residual en tal mapa debería mostrar los efectos de los enlaces. Para realizar este tipo de estudios es necesario primero disminuir los efectos de otros factores dependientes del modelo que tienden a oscurecer las características de interés. Una de estos factores proviene del refinamiento por cuadrados mínimos de la estructura en el cual los factores de estructura calculados presentarían limitaciones debido al modelo supuesto. En el proceso de cuadrados mínimos, las posiciones atómicas y los parámetros térmicos tomarían los valores que mejor compensen las características de la distribución de cargas no tenidas en cuenta por el modelo. Por ejemplo, la densidad electrónica de un átomo de hidrógeno ligado en realidad no estará centrada en el protón ya que la densidad electrónica será arrastrada hacia el enlace covalente. De esta manera, si suponemos un modelo de átomo esférico, el mejor acuerdo se obtendrá con el modelo de átomo corrido de la posición del protón. Parte de la densidad electrónica del enlace será así incorporada en el modelo y no aparecerá en el mapa de deformación de la densidad. De la misma forma, las densidades de pares solitarios que podría aparecer en un átomo de oxígeno se verán seriamente disminuidas en el mapa de deformación si dicho átomo se modela con un desplazamiento térmico anisotrópico.

Otro factor que tiende a disminuir las características de los mapas de deformación de densidad son las vibraciones térmicas. Estas afectan el patrón de difracción produciendo un promediado de la densidad electrónica en un volumen atómico mayor y aumentando la intensidad del fondo a expensas de la intensidad en los picos de Bragg, lo que se reflejará también en la densidad diferencia. Por lo tanto las alturas y las formas de la densidad de electrones de enlace dependerá de la temperatura a la que fueron colectados los datos. Debido a esto, en general, los estudios de distribuciones de la densidad de carga hacen uso de datos de difracción a bajas temperaturas para reducir las amplitudes cuadráticas medias de las vibraciones térmicas atómicas. De esta manera los efectos térmicos se podrán distinguir más fácilmente de aquellos causados por los enlaces químicos. Al enfriar el cristal también se incrementan las intensidades de los haces difractados a ángulos mayores. Esto incrementa el número de reflexiones observadas arriba del fondo, y aumenta la resolución de la determinación estructural.

III.1.2 Mapas de Deformación X-X y X-N

Hay dos métodos para evitar los problemas con los que nos encontramos al generar el mapa de deformación de la densidad mencionados en los párrafos anteriores. El primero de ellos hace uso de que, por ejemplo, el factor de forma atómico de un átomo de nitrógeno neutro y esférico tiene una dependencia con $\sin \theta/\lambda$ como la mostrada en la figura III.1 (International Tables of Crystallography, 1974). La capa K contribuye con dos electrones y la capa L con cinco electrones. Se puede ver, entonces, que para valores grandes de $\sin \theta/\lambda$, donde el factor de forma atómico cae muy gradualmente, la contribución principal al mismo proviene de la densidad electrónica de la capa interna K. La contribución de la capa de valencia es importante solo para valores pequeños de $\sin \theta/\lambda$. Por lo que si en el experimento usamos, por ejemplo, la radiación K_α del Mo, las reflexiones que se midan con $\sin \theta/\lambda > 0.8 \text{ \AA}^{-1}$ se verán muy poco afectadas por la densidad de carga de la capa de valencia y por lo tanto deberán ser casi independientes de las perturbaciones causadas por los enlaces entre los átomos. Entonces los datos de difracción de rayos-X de alta resolución nos permitirán obtener estimaciones de las posiciones nucleares y de los parámetros térmicos mucho más reales y menos dependientes de las características de la densidad de carga.

En el método X-X (Coppens y Hall, 1982) se usan las reflexiones de alta resolución ($\sin \theta/\lambda > 0.8 \text{ \AA}^{-1}$) en el refinamiento por cuadrados mínimos para determinar las posiciones atómicas y los parámetros térmicos. Luego se calculan los factores de estructura para todas las reflexiones usando el modelo de átomo esférico convencional. Se obtiene, entonces, el mapa de deformación de la densidad a partir de la síntesis de mapa de Fourier diferencia en el cual a la densidad observada se le resta la densidad obtenida a partir del modelo de átomo independiente.

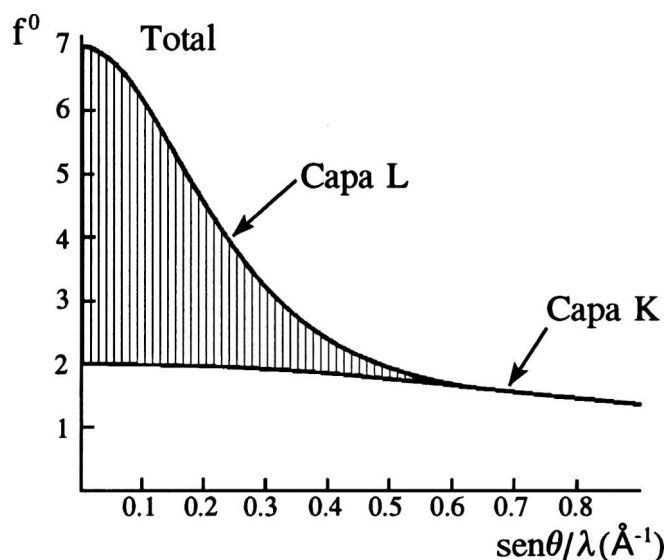


Figura III.1

Si se dispone de datos de difracción de neutrones, podremos sintetizar un mapa equivalente llamado Mapa X-N (Coppens y Hall, 1982). Este tiene la ventaja adicional de que, debido a que los neutrones son dispersados coherentemente por el núcleo, los datos de difracción de neutrones darán posiciones y parámetros térmicos que no estarán influenciados por la distribución de la densidad de carga. El uso de difracción de neutrones es indispensable en el estudio de densidades electrónicas de estructuras que contengan átomos de hidrógenos.

III.1.3 Modelos de Pseudoátomo Rígido

Tanto los mapas X-X como los X-N no permiten un análisis cuantitativo de la densidad electrónica. Por ello, los modelos estructurales utilizados actualmente en los estudios de densidad de carga introducen nuevos parámetros atómicos de manera de describir explícitamente los efectos de los enlaces químicos. Tales estudios se basan en diferentes clases de modelos de *pseudoátomo rígido* (Hansen y Coppens, 1978; Hirshfeld, 1977; Stewart, 1969). Estos modelos se basan en dos suposiciones principales. La primera es que la densidad electrónica total en el cristal puede ser dividida en pseudoátomos, cada uno de los cuales está centrado en las posiciones de los núcleos atómicos. La segunda es que los pseudoátomos son rígidos en el sentido de que ellos siguen las vibraciones térmicas de los núcleos.

Existen tres modelos diferentes de pseudoátomo rígido. Dos de ellos se basan en el uso de armónicos esféricos para describir la función angular de la deformación de carga tal como fue propuesto por Stewart (1969), pero utilizan diferentes funciones radiales y diferentes definiciones del sistema de coordenadas local. Estos modelos fueron propuestos por Hansen y Coppens (1978) y por Craven y Weber (1987). El tercero se basa en un conjunto de funciones coseno y fue desarrollado por Hirshfeld (1971, 1977). En este capítulo explicaremos el modelo propuesto por Hansen y Coppens (1978) ya que será el que usaremos para analizar los datos experimentales.

Los modelos de pseudoátomo rígido consideran que los pseudoátomos tienen tres componentes. Un núcleo (que no dispersa rayos-X), una densidad electrónica esférica invariante de las capas internas del átomo o carozo (ej.: capa K para los átomos con más de dos electrones), y una densidad electrónica de valencia que es la que se deforma cuando el átomo se introduce en un entorno cristalino o molecular. Este último término incorpora al modelo la transferencia de carga entre las capas de valencia de los átomos en la celda unidad. Por lo tanto, se puede expresar el factor de dispersión atómico del pseudoátomo como:

$$f_{at}(H) = P_c f_{core}(H) + P_{val} f_{val}(H/\kappa) + \sum_l \sum_{m=-l}^l P_{lm} f_{lm}(H) \quad (III.3)$$

Realizando la transformada de Fourier, se obtiene la expresión para la densidad electrónica

atómica:

$$\rho_{at}(\vec{r}) = P_c \rho_{core}(r) + P_{val} \kappa^{1/3} \rho_{val}(\kappa' r) + \sum_l \sum_{m=-l}^l P_{lm} \kappa^{l/3} Y_{lm}(\theta, \phi) R_l(\kappa'' r) \quad (III.4)$$

En estas expresiones de la densidad de carga se han introducido los parámetros κ' y κ'' los cuales multiplican a la coordenada radial de la densidad atómica de valencia. Estos parámetros permiten la contracción o expansión de la capa de valencia con la variación de la carga atómica. De esta forma los parámetros kapa estarán relacionados con los parámetros de población de la capa de valencia P_{val} y P_{lm} . Cuando decimos que la densidad de las capas internas o de carozo es invariante, estamos suponiendo que no se altera su distribución al formar uno o varios enlaces con otros átomos, por lo que su aporte a la distribución de carga es coincidente con el del modelo del átomo independiente. Cada uno de los términos de deformación se expresa en coordenadas polares con el origen en el núcleo atómico (ver Fig III.2). Cada término consiste de productos de una función radial $R_l(\kappa'' r)$, usualmente del tipo de Slater (Jeffrey y Piniella, 1991):

$$R_l(r) = N r^{a_l} \exp(-\zeta_l r) \quad (III.5)$$

y una función angular, la cual se modela con armónicos esféricos reales ortogonales, tales que:

$$\int_{\phi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\pi} Y_{lm}(\theta, \phi) Y_{l'm'}(\theta, \phi) d\Omega = 0 \quad (III.6)$$

si $m \neq m'$ y $l \neq l'$ y donde $d\Omega = \sin\theta d\theta d\phi$ es el elemento de ángulo sólido.

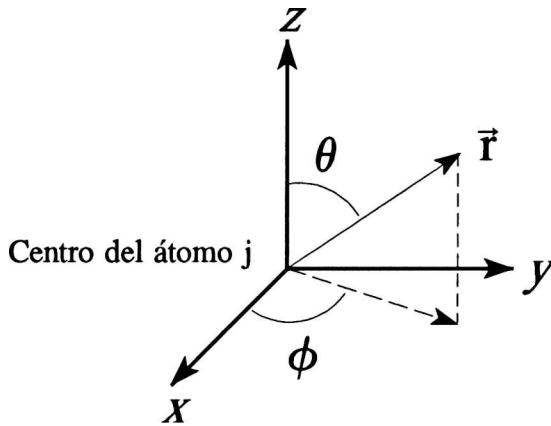


Figura III.2

Ellos se pueden subdividir en funciones pares (+) o impares (-):

$$\begin{aligned} Y_{lm+} &= N_{lm} P_{lm}(\cos\theta) \cos m\phi \\ Y_{lm-} &= N_{lm} P_{lm}(\cos\theta) \sin m\phi \end{aligned} \quad (III.7)$$

donde $0 \leq m \leq l$, siendo l y m enteros, mientras que P_{lm} es un polinomio asociado de Legendre:

$$P_{lm}(z) = \frac{(1-z^2)^{m/2}}{2^l l!} \frac{d^{m+1}}{dz^{m+1}} (z^2-1)^l \quad (\text{III.8})$$

N_{lm} es un factor de normalización que se elige de manera tal que:

$$\iint |Y_{lm}| d\Omega = \begin{cases} 2, & \text{si } l \neq 0 \\ 1, & \text{si } l = 0 \end{cases} \quad (\text{III.9})$$

este factor de normalización equivale a la transferencia de un electrón desde el lóbulo negativo al positivo de la función angular (comparado con un átomo esférico) cuando el coeficiente de población es +1. Tanto los parámetros poblacionales P_c , P_{val} y P_{lm} como los coeficientes de contracción-expansión κ' y κ'' son los parámetros a refinar junto con las coordenadas y los parámetros térmicos. Estos términos de deformación tiene la misma forma que los usados para describir los orbitales atómicos pero tienen un significado físico diferente ya que representan la deformación de la densidad de carga electrónica. Cada término es real y debe ser sumando con el signo apropiado a la densidad electrónica esférica del carozo. La deformación monopolar posee simetría esférica y representa la carga neta del pseudoátomo. Así, tendremos un aumento en la carga electrónica si el parámetro poblacional es positivo o un decrecimiento si es negativo. Los términos multipolares superiores (dipolar, cuadrupolar octupolar, etc.) llevan a una deformación no esférica de la densidad de carga del pseudoátomo pero no afectan la carga neta del mismo.

III.2 ANALISIS MULTIPOLAR: PROPIEDADES DERIVADAS

III.2.1 Distribuciones de Densidad Dinámicas

El modelo de átomo no esférico usado en el refinamiento multipolar debería dar fases de los factores de estructura mucho más cercanas a las fases "verdaderas" para cristales no centrosimétricos que las obtenibles a partir del modelo de átomo esférico. Esto permite "mapear" la densidad a partir de la síntesis de Fourier. A los mapas así obtenidos se los llama *dinámicos* ya que los factores de estructuras experimentales incluyen los efectos de las vibraciones térmicas y la densidad está promediada térmicamente. El *mapa de deformación experimental* se obtiene usando las fases multipolares calculadas junto con los factores de estructura observados:

$$\delta\rho^{\text{exp}}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{H}} \left[K^{-1} |F_0(\mathbf{H})| e^{i\phi_{mul}} - |F_{\text{esf}}(\mathbf{H})| e^{i\phi_{\text{esf}}} \right] e^{-2\pi i\mathbf{H}\cdot\vec{r}} \quad (\text{III.10})$$

donde $F_{\text{esf}}(\mathbf{H})$ se calcula usando el modelo de átomo esférico y con las posiciones y parámetros térmicos obtenidos a partir del refinamiento multipolar, y K es un factor de escala que se aplica a los datos experimentales. El mapa de *deformación del modelo dinámico* se obtiene usando los factores de estructuras calculados en el refinamiento multipolar:

$$\delta\rho^{din}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{H}} \left[|F_{mul}(\mathbf{H})| e^{i\phi_{mul}} - |F_{est}(\mathbf{H})| e^{i\phi_{est}} \right] e^{-2\pi i\mathbf{H}\vec{r}} \quad (\text{III.11})$$

donde los factores térmicos están incluidos en F_{mul} y F_{est} . El mapa de *deformación del modelo estático*, el cual no incluye los efectos del promediado térmico, se defina como:

$$\delta\rho^{est}(\vec{r}) = \sum_{j=1}^{Na} \delta\rho^{at}(\vec{r}) \quad (\text{III.12})$$

donde Na es el número de átomos de la molécula y $\delta\rho^{at}(\vec{r})$ viene dado por el tercer término de la ecuación III.4. Estos mapas están libres de ruido experimental. Sin embargo los mapas de deformación pueden llegar a depender del modelo de pseudoátomo utilizado en el refinamiento de la estructura por lo que es fundamental verificar cuán bien se ajusta este modelo a la densidad experimental calculando a cada paso del refinamiento un *mapa de densidad residual* para asegurarse que todas las características de los datos experimentales estén incluidas en el modelo. Este se define:

$$\delta\rho^{res}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{H}} \left[K^{-1} |F_0(\mathbf{H})| - |F_{mul}(\mathbf{H})| \right] e^{i\phi_{mul}} e^{-2\pi i\mathbf{H}\vec{r}} \quad (\text{III.13})$$

para un buen conjunto de datos deberá obtenerse un mapa chato y sin picos prominentes.

III.2.2 Propiedades Electroestáticas

Las propiedades de los pseudoátomos, tales como la carga neta, son dependientes del modelo. Aún así, la obtención de distribuciones de carga experimentales contribuye significativamente al estudio de las interacciones moleculares. La densidad electrónica es generalmente mucho menor entre moléculas que entre átomos de una misma molécula. Por lo tanto cuando la distribución de carga es particionada en componentes moleculares, las propiedades de allí estimadas deberán ser correspondientemente menos dependientes del modelo. Así un momento dipolar molecular debería ser comparable con valores obtenidos a partir de estimaciones mecanocuánticas o a partir de otros experimentos. Es importante señalar que el modelo de pseudoátomos tendrá en cuenta, en los valores de sus parámetros, los efectos de las interacciones intermoleculares incluyendo puentes de hidrógeno. Si obtenemos la distribución de cargas en el cristal usando los datos de difracción, a partir de esta se podrán derivar otras propiedades físicas de interés tales como el Laplaciano de la densidad de carga ($\nabla^2\rho(\mathbf{r})$), los momentos dipolares, cuadrupolares y superiores, el potencial electrostático y sus derivadas, el campo eléctrico y el gradiente de campo eléctrico.

Para el cálculo del momento dipolar se supone que la densidad de una molécula se obtiene a partir de los n pseudoátomos que describen la molécula libre. Esto ignora cualquier solapamiento entre las funciones multipolares entre moléculas vecinas. Entonces el momento

dipolar está dado por:

$$p = \sum_{j=1}^n P_j \quad (\text{III.14})$$

donde

$$p_j = Z_j R_j - \int \rho_j(r_j) r dr \quad (\text{III.15})$$

La forma que toma el momento dipolar en un refinamiento multipolar ha sido derivada por varios autores para diferentes tipos de átomos no esféricos (Stewart, 1972; Coppens y Hansen, 1977). En este tipo de refinamientos, donde $\rho_j(r_j)$ se expande en una base de armónicos esféricos y productos de funciones radiales, solamente contribuirán a p_j los monopolos y los dipolos ya que el resto se cancelará por la simetría de los Y_{lm} y del operador dipolo. Los términos que quedan se pueden integrar analíticamente, obteniéndose:

$$p_j = q_j R_j - \frac{4P'_j (n_l + 3)!}{3\kappa''_j \zeta_j (n_l + 2)!} \quad (\text{III.16})$$

donde P'_j es el vector cuyos componentes son las poblaciones dipolares para el átomo j . Si, como en el programa XD, cada uno de los átomos tiene su propio sistema de coordenadas local, esto incluirá el efecto de una rotación A a un sistema cartesiano común: $P'_j = A_j P_j$.

El potencial electrostático en un punto del espacio se define como la energía requerida para acercar una unidad positiva de carga desde infinito hasta dicho punto. Dado que las fuerzas electrostáticas son de largo alcance, éstas determinan el camino de aproximación de un agente hacia la molécula sobre la cual va a actuar. Un agente nucleofílico, por ejemplo, se acercará primero a las regiones donde el potencial sea positivo y uno electrofílico a las regiones donde el potencial sea negativo. El potencial electrostático ha recibido una considerable atención debido a su utilidad para predecir posibles interacciones intermoleculares y para estudiar las existentes (ver por ej.: Politzer y Truhlar, 1981).

Para una distribución de carga $\rho_{total}(\vec{r})$, el potencial en un punto definido por el vector \vec{r}' viene dado por (Jackson, 1975):

$$\Phi(\vec{r}') = \int \frac{\rho_{total}(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} \quad (\text{III.17})$$

Para un conjunto de núcleos positivos y una distribución de carga electrónica continua, se obtiene:

$$\Phi(\vec{r}') = \sum_M \frac{Z_M}{|\vec{R}_M - \vec{r}'|} - \int \frac{\rho_e(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} \quad (\text{III.18})$$

donde Z_M es la carga del núcleo M localizado en la posición \vec{R}_M . Dado que la primera contribución es positiva mientras que la segunda es negativa, el signo del potencial en un punto dependerá del predominio de los núcleos, o de los electrones, en ese punto particular.

Empleando datos de difracción de Rayos-x, existen dos métodos para el cálculo del potencial electrostático basados en la distribución de carga: directamente de los factores de estructura o indirectamente a partir de la densidad de carga experimental descrita por el formalismo multipolar. El primer método nos dará una descripción de la propiedad en el cristal como un todo, mientras que el segundo describirá una molécula separada o aislada del cristal.

Veamos cómo obtener el potencial electrostático a partir de la suma de Fourier de los factores de estructura. La cantidad $\frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|}$ es la transformada de Fourier de $\frac{1}{K^2}$ donde $K = 2\pi S$:

$$\frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|} = \frac{1}{2\pi^2} \int \frac{1}{K^2} e^{-i\vec{K}(\vec{r}-\vec{r}')} d\vec{K} \quad (\text{III.19})$$

sustituyendo esta expresión en la ecuación III.14 resulta que cuando se reemplazan las integrales por sumas sobre los puntos de la red recíproca \underline{H} se convierte en:

$$\Phi(\vec{r}) = -\frac{1}{\pi V} \sum_{\underline{H}} \frac{F(\underline{H})}{H^2} e^{-2\pi i \underline{H} \cdot \vec{r}} \quad (\text{III.20})$$

Como los coeficientes de Fourier de la serie III.17 contienen el factor $1/H^2$, la importancia de los factores de estructura de alto orden decrece con \underline{H} . El término para el cual $\underline{H}=0$ representa el potencial medio en la celda unidad y, dado que es un término singular, existen extensas discusiones en la literatura sobre los distintos métodos utilizados para su evaluación (Su, 1992).

Las propiedades electrostáticas de un grupo de átomos pueden ser derivadas directamente de los coeficientes de población multipolar aplicando el método desarrollado por Su y Coppens (Su y Coppens, 1992). Este método permite separar la molécula del cristal, y por lo tanto examinar las propiedades electrostáticas en el entorno de ella, o sea en la región de interés para las interacciones intermoleculares, evitando, además, el término singular en el origen que se presenta con el método anteriormente descrito. Basándose en la ecuación III.4, que da la densidad atómica multipolar, y reescribiendo la expresión III.18 como una función de las contribuciones atómicas:

$$\Phi(\vec{R}_p) = \sum_{M \neq p} \frac{Z_M}{|R_{MP}|} - \sum_M \int \frac{\rho_{e,M}(\vec{r}_M)}{|\vec{r}_p|} d\vec{r}_M \quad (\text{III.21})$$

se llega a una expresión del potencial electrostático en función de los parámetros de población multipolar (Su y Coppens, 1992). La exclusión de $M=P$ en el primer término de la ec. III.21 se aplica solamente cuando el punto P coincide con un núcleo. El subíndice M en la parte electrónica de la expresión III.21 se refiere a las funciones densidad centradas en el átomo M .

Siguiendo los mismo lineamientos anteriores podemos llegar a expresiones similares para el campo eléctrico (gradiente del potencial electrostático) y para el gradiente del campo eléctrico. Así se llega a que el campo eléctrico puede expresarse por:

$$E(\vec{R}_P) = \sum_{M \neq P} \frac{R_{MP} Z_M}{|R_{MP}|^3} - \sum_M \int \frac{\vec{r}_P \rho_{e,M}(\vec{r}_M)}{|\vec{r}_P|^3} d\vec{r}_M \quad (\text{III.22})$$

mientras que el gradiente de campo eléctrico es un tensor cuyos elementos se obtienen diferenciando cada componente del campo eléctrico E_α , dado por la ecuación III.22, respecto de las tres direcciones β . De esta forma resulta un tensor de traza cero:

$$\begin{aligned} \nabla E_{\alpha\beta}(\vec{R}_P) &= \frac{\partial E_\alpha}{\partial(r_\beta)} = \\ &= \sum_{M \neq P} \frac{Z_M(3R_\alpha R_\beta - \delta_{\alpha\beta} |R_{MP}|^2)}{|R_{MP}|^5} + \sum_M \int \frac{\rho_{e,M}(\vec{r}_M)(3r_\alpha r_\beta - \delta_{\alpha\beta} |\vec{r}_P|^2)}{|\vec{r}_P|^5} d\vec{r}_M \end{aligned} \quad (\text{III.23})$$

III.3 ASPECTOS EXPERIMENTALES DE LA DENSIDAD DE CARGA

La determinación exacta de la densidad de carga experimental por métodos difractométricos requiere tener en cuenta una serie de factores experimentales. En primer lugar es imprescindible realizar la experiencia de difracción a bajas temperaturas. Para una estructura bien ordenada, al bajar la temperatura de la colección de datos de ambiente a 100 K, se reducen los parámetros térmicos atómicos en un factor tres. Como consecuencia directa de esto, se reduce el promediado térmico de la densidad de carga electrónica, incrementándose los detalles visibles en los mapas de deformación de la densidad. Al mismo tiempo esta disminución de la temperatura de colección de datos lleva a un incremento drástico de las intensidades de Bragg a alto ángulo, aumentándose, consiguientemente, la exactitud de los parámetros térmicos y posicionales. Además, este incremento en la intensidad lleva a un número mucho mayor de intensidades observadas, requisito muy importantes si se quiere hacer un refinamiento multipolar. Esto se debe a que este tipo de refinamiento aumenta de 9 a cerca de 30 el número de parámetros a refinar por cada átomo pesado, lo que requiere un incremento del número de observaciones para poder mantener el número de observaciones por parámetro a refinar en un

valor no menor a 7.

Por otro lado si el compuesto a estudiar contiene hidrógenos o, más aún, si las interacciones tipo puente de hidrógeno son importantes en el estudio a realizar, entonces es indispensable contar con datos de difracción de neutrones. Los neutrones son dispersados por el núcleo atómico y no por la distribución de carga electrónica. Esto hace que las medidas de rayos-X y de neutrones, realizadas a la misma temperatura, sean medidas complementarias. Así como los rayos-X proveen información de la distribución de carga, los neutrones lo hacen de las posiciones nucleares medias y los desplazamientos térmicos medios. No obstante, si no se cuenta con datos de difracción de neutrones, las posiciones y los parámetros térmicos anisotrópicos de los hidrógenos pueden ser estimados a partir de los datos de rayos-x de alto ángulo, aunque los parámetros así obtenidos no serán tan exactos.

Otro punto importante a tener en cuenta son las diferentes correcciones que se deberán aplicar a los intensidades medidas en un experimento de difracción de rayos-X de manera de poder obtener un buen conjunto de datos. Entre las correcciones más importantes están (Jeffrey y Piniella, 1991):

- Corrección por absorción
- Corrección por extinción
- Corrección de la dispersión térmica difusa (dispersión de rayos-X incoherentes)
- Corrección por dispersión múltiple
- Corrección por dispersión anómala

Una importante estrategia experimental es la colección de múltiples medidas de cada reflexión. Debido a que la exactitud esta principalmente limitada por el conteo estadístico, uno debe usar una suficiente cantidad de tiempo para la colección de los datos. Dentro de este tiempo uno puede elegir medir un único conjunto de datos muy lentamente, o medirlo más rápidamente y hacer medidas de reflexiones relacionadas por simetría. El último de los métodos parece ser el más adecuado ya que al promediar uno tenderá a eliminar algunos errores estadísticos. Además, el promediado llevará a una medida experimental de las desviaciones standard la cual será frecuentemente más realista que un valor estimado a partir del conteo estadístico. Así, en un experimento típico se emplearán uno o tal vez dos meses en coleccionar entre 20.000 y 30.000 reflexiones, las cuales una vez promediadas pueden llevar a entre 5.000 y 10.000 reflexiones únicas.

III.4 DIFRACCION DE NEUTRONES

III.4.1 Producción de Haces de Neutrones

Hay dos formas de producir un flujo de neutrones. Una, la tradicional, es por procesos de fisión en un reactor nuclear optimizado para obtener un flujo de neutrones de gran brillo. Los neutrones obtenidos en estas fuentes de estado estacionario se producen en forma continua y, luego de ser termalizados en los moderadores, el haz se emite con una amplia banda de longitudes de onda. La selección de la longitud de onda deseada se lleva a cabo por el uso de un cristal monocromador. De esta forma se dispone de un haz de neutrones de gran calidad y alto flujo para ser utilizado en los experimentos de difracción.

Sin embargo, en estos reactores de fisión de estado estacionario, la disipación de calor del interior del reactor se aproxima a los límites impuestos por la tecnología de materiales actual. Esto indica que no es de esperar que se produzca en los próximos años un aumento en el flujo disponible de los haces de neutrones originados de esta manera.

La otra forma de producir neutrones es a través de las fuentes de neutrones pulsados (ver por ej.: Jorgensen y Schultz, 1993). En éstas los neutrones se producen en las reacciones nucleares que ocurren cuando haces acelerados inciden sobre un blanco de material adecuado. Las fuentes de neutrones pulsados actuales están basadas en el llamado "spallation process" (Carpenter, 1977). Este se origina cuando las partículas aceleradas tienen una masa comparable a la de las partículas nucleares y una energía suficientemente alta. Actualmente se usan para este propósito haces de protones relativistas. Los neutrones producidos en el proceso de "spallation" tienen altas energías, las cuales se extienden hasta la energía de los protones incidentes, y no son útiles para los experimentos de difracción por lo que su energía debe ser reducida. Esto se hace poniendo moderadores alrededor del blanco, en los cuales la energía de los neutrones es disminuida por repetidas colisiones inelásticas. La temperatura del moderador controlará la distribución de energía del haz de neutrones moderado. En las fuentes de neutrones pulsados es posible producir picos de flujos de neutrones iguales o mayores que los flujos disponibles en los reactores más poderosos, con la generación de sólo una pequeña fracción del total del calor producido en una fuente de neutrones convencional (Lander y Emery, 1985). Así con una adecuada elección y diseño del acelerador, el blanco y el moderador, el pico de flujo disponible en las fuentes pulsadas puede sobrepasar los límites prácticos que pueden ser alcanzados en un reactor.

Los flujos efectivos provenientes de las dos clases de fuentes son en la actualidad nominalmente equivalentes para la mayoría de los experimentos de difracción. Cada tipo de fuente ofrece ventajas para ciertos experimentos. Por ejemplo, los neutrones pulsados son mejores para difracción de muestras en entornos especiales debido a su geometría de difracción

fija, mientras que las fuentes de reactores son mejores cuando se está buscando medir una reflexión débil y no interesa obtener todo el patrón de difracción. Las dos facilidades más grandes en el mundo hoy en día para difracción de neutrones son el reactor de alto flujo en el Institut Laue Langevin (ILL) en Grenoble, Francia y la fuente de neutrones pulsados de ISIS en el Rutherford Appleton Laboratory en Inglaterra. En los estudios realizados en esta tesis se utilizaron datos de difracción de neutrones obtenidos en la fuente de neutrones pulsados de ISIS, en el difractómetro de monocristal de Laue de tiempo de vuelo SXD. Cabe destacar que ésta es la fuente de neutrones producidos por "spallation" más potente del mundo con una corriente de 200 μA y 800 MeV.

En lo que resta del capítulo se dará una pequeña introducción a los métodos de colección de datos y los procedimientos de reducción de los mismos.

III.4.2 Difracción de Neutrones en Fuentes Pulsadas.

Para los experimentos de difracción de neutrones de monocristal en fuentes pulsadas se emplea la *técnica de Laue de tiempo de vuelo* (TOF). Esta técnica combina el uso de grandes detectores de área, sensibles a la posición (PSD), con la disponibilidad de un rango de longitudes de onda del haz de neutrones provenientes de las fuentes de neutrones pulsados (Windsor, 1981; Wilson, 1990). La capacidad de estos instrumentos para obtener datos de un volumen del espacio recíproco resulta de la combinación de la disponibilidad de un conjunto de longitudes de onda ordenadas temporalmente, generando dos esferas de Ewald límite de radios: $1/\lambda_{\text{max}}$ y $1/\lambda_{\text{min}}$, y del gran ángulo sustentado por el detector. Así, con una geometría estacionaria de la muestra y el detector, se puede realizar un relevamiento tridimensional del espacio recíproco, midiendo cientos de reflexiones de Bragg. Además, simultáneamente, se mide, también, todo el espacio recíproco entre los picos. Este hecho hace a esta técnica muy ventajosa para el estudio de transiciones de fase dependientes de la presión y la temperatura. El espacio recíproco se barre contrayendo la esfera de Ewald a medida que la longitud de onda se incrementa durante el período de tiempo de vuelo de cada uno de los pulsos. De esta forma se va pasando a través de todos los puntos de la red recíproca. La estadística de los datos se puede incrementar repitiendo estas pasadas durante pulsos sucesivos.

La técnica de TOF explota el hecho de que los neutrones se producen en una fuente pulsada y que por lo tanto son creados en un instante de tiempo conocido, t_0 , el instante en que el haz de partículas de alta energía choca contra el blanco para producir los neutrones. Estos se ordenarán entre sí de acuerdo a su velocidad, la cual está relacionada con su longitud de onda λ por la ecuación de Broglie:

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \left(\frac{h}{m}\right)\left(\frac{t}{L}\right) \quad (\text{III.24})$$

donde h es la constante de Planck, m la masa del neutrón y t es el tiempo de vuelo para la

longitud de camino L . Grabando el tiempo de llegada del neutrón al detector, t' , y como L es conocida, se puede calcular su tiempo de vuelo, $t = t' - t_0$, Con los detectores de área PSD el patrón de difracción es medido como una función del tiempo, por lo que cada evento registrado por el detector es rotulado con las coordenadas (x, z, tof) las cuales están relacionadas con (hkl) . Así el detector mide para cada posición del cristal un continuo dentro del volumen sólido del espacio recíproco. Cada uno de estos conjuntos, ordenados en tiempo y en espacio, se llaman "frames". La colección de un conjunto completo de factores de estructura en esta geometría consiste de la suma de varios "frames", cada uno obtenido a partir de un arreglo estacionario del cristal y el detector.

En un experimento típico de difracción de Laue de TOF, el crystal se coloca en un orientador de dos círculos (χ, ϕ) dentro de un refrigerador de ciclo cerrado de Helio (CCR) (Wilson, 1990). La temperatura se controla por computadora y se mide por medio de una termocupla de Rh-Fe situada a aproximadamente 10 mm de la muestra en la cabeza del CCR. Los detectores para este tipo de experimento tienen una área activa grande para reducir el tiempo total medida y deben ser capaces de medir rápidamente para evitar la saturación. Es decir se requiere que los PSD tengan gran resolución, una velocidad de conteo alta, una respuesta lineal y que sean estables. Los detectores usados actualmente en ISIS consisten en un arreglo de 4096 "pixels" de $3 \times 3 \text{ mm}^2$ que tiene un área activa de $192 \times 192 \text{ mm}^2$. En general se utilizan actualmente dos detectores PSD los cuales están montados sobre brazos que le permiten una rotación limitada (el ángulo 2θ para el centro del detector varia entre 50° y 90° para el brazo de bajo ángulo y entre 90° y 130° para el brazo de alto ángulo) y un ajuste manual de la distancia entre la muestra y el detector, L . Esta última varía en el rango $70 < L < 500 \text{ mm}$ dependiendo de los dispositivos adicionales, de la muestra y del detector.

Los datos son colectados en una serie de "frames" (normalmente entre 15 y 46) de cada detector, a una serie de ángulos (χ, ϕ) para obtener una buena cobertura del espacio recíproco. El rango típico de longitudes de onda utilizado es 0.5-5 Å. La naturaleza de la colección de datos lleva a que el detector alcance diferentes valores de $\sin \theta / \lambda$ en diferentes partes de su área. El tiempo de exposición usual de cada "frame" es de entre 1-6 horas, dependiendo de la celda unidad y el tamaño del cristal, lo cual permite obtener cientos de reflexiones observadas en cada detector. Este método de colección de datos y el alto grado de solapamiento entre los "frames" colectados a tiempos diferentes, lleva a una gran sobredeterminación de las reflexiones equivalentes en el conjunto de datos. Los procedimientos de normalización y promediado de datos equivalente se pueden utilizar para comprobar si hay algún cambio medible en el poder difractor del cristal durante la medida.

Dentro de cada "frame" se puede determinar y refinar una matriz de orientación debido a la gran cantidad de reflexiones determinadas en cada uno. La matriz de orientación es la matriz que relaciona los ejes de la red recíproca, a^* , b^* y c^* con el sistema de ejes

coordinados fijos al equipo utilizado en la medida. Por lo tanto esta matriz es el centro de todo el proceso de colección de datos, ya que una vez determinada ella permite darle los índices correctos a cada reflexión. Así en cada frame se buscan e indexan los picos usando dicha matriz de orientación local. Las dimensiones de la celda se determinan usando un refinamiento de la matriz de orientación respecto a un conjunto de reflexiones tomadas de un amplio rango de datos de diferentes "frames", para asegurar un buen promedio. Por otro lado, para la integración de los picos, se usa la matriz de orientación refinada para el frame particular en que la reflexión fue medida. Después del refinamiento de la matriz de orientación local, la integración de los picos puede ser realizada de dos formas: usando la posición de los picos predicha por la matriz o la encontrada en la búsqueda de picos. Actualmente se usa la última aproximación. Los picos son integrados usando una aproximación para la forma de pico basada en la forma analítica conocida de las reflexiones en la dirección de tiempo de vuelo que se obtiene a partir de las características de la fuente y el moderador. La función usada en este método es una Gaussiana convolucionada con una función exponencial decreciente. Los parámetros variables en este ajuste son la altura y el ancho de la Gaussiana junto con la constante de tiempo de la exponencial, variando todo estos parámetros con el tiempo de vuelo. Se encontró que este método es sensible y confiable en la integración tanto de picos fuertes como débiles. Las reflexiones para las cuales este procedimiento de ajuste de forma de pico falla después de cuatro intentos en ventanas de integración diferentes son excluidas del conjunto de datos, esto llevará a que en el conjunto final de datos habrá muy pocas reflexiones débiles o "no observadas". Es importante notar que la naturaleza de la colección de datos permite que ocasionalmente se observen algunas reflexiones de muy alto $\sin \theta/\lambda$ aun cuando no se haga ningún intento para medir datos en esa región. Por esta razón, el límite del conjunto de datos en $\sin \theta/\lambda$ es muy difícil de estimar.

Las intensidades de las reflexiones, I_{hkl} , que se obtienen utilizando este procedimiento standard son reducidas a amplitudes de los factores de estructura, $|F_{hkl}|$ mediante la fórmula de Laue (Buras, Mikke, Lebech y Leciejewicz, 1965; Schultz y Leung, 1986):

$$I_{hkl} = k\tau(\lambda)\phi(\lambda)\epsilon(\lambda, r)A(\lambda)\gamma(\lambda) |F_{hkl}|^2 \lambda^4 / \sin^2 \theta \quad (\text{III.25})$$

donde k es el factor de escala, y $\tau(\lambda)$ es el llamado tiempo-muerto perdido. El espectro del flujo incidente $\phi(\lambda)$ se obtiene midiendo la dispersión de una muestra policristalina de Vanadio. La eficiencia del detector $\epsilon(\lambda, r)$ se calcula como una función de la longitud de onda y la posición r en el detector para cada reflexión de Bragg. La absorción de la muestra, $A(\lambda)$, se corrige en forma semi-empírica usando la dispersión de la muestra y del Vanadio.

Debido a la gran dependencia de la extinción con la longitud de onda, el coeficiente de extinción $\gamma(\lambda)$ se calcula en el procedimiento de refinamiento por cuadrados mínimos, para después recién promediar los datos equivalentes. Así el conjunto de reflexiones obtenidos de los detectores de bajo y alto ángulo son usados en programa de refinamiento por cuadrados

mínimos CCSL (Brown y Matthewman, 1993), donde se le aplica una corrección por absorción basada en el formalismo de Becker-Coppens (Becker y Coppens, 1974a,b), usando normalmente un modelo gaussiano con un sola variable, la mosaicidad de la muestra.

Una vez obtenidos los factores de estructura corregidos, se los promedia utilizando el programa GSAS (Larsen y von Dreele, 1986). De esta forma se llega a un conjunto de factores de estructura corregidos y promediados que puede ser luego usado en un refinamiento standard. Es importante notar que la gran sobredeterminación del conjunto de datos, el uso de los PSD para coleccionar los datos y las complejas correcciones dependientes de la longitud de onda que se deben aplicar, tienden a llevar a factores R de mergeado un poco alto y por lo tanto a factores de acuerdos finales mayores que los que se encuentran normalmente con datos a longitud de onda constante. Sin embargo, los factores de acuerdo cristalográficos, $R(F)$, que se obtienen normalmente son de alrededor de 6-8%, lo cual es perfectamente estable.

REFERENCIAS

- Angermund, K., Claus, H. K., Goddard, R. y Krüger, C. (1985). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **24**, 237.
- Becker, P. J. y Coppens, P. (1974). *Acta Cryst.* **A30**, 129.
- Becker, P. J. y Coppens, P. (1974). *Acta Cryst.* **A30**, 148.
- Blessing, R. Ed. (1990). *Studies of electron Distributions in molecules and Crystals*, Trans. of the Amer. Cryst. Assoc., Vol. 26.
- Buras, B., Mikke, K., Lebech, B. y Leciejewicz, J. (1965). *Phys. Stat. Sol.*, **11**, 567.
- Brown, P. J. y Matthewman, J. C. (1993). *Rutherford Appleton Laboratory Report*, RAL-93-009.
- Carpenter, J. M. (1977). *Nuclear Instrumen. & Methods*, **145**, 91.
- Coppens, P. y Stevens, E. D. (1977). *Advances Quantum Chem.* **10**, 1.
- Coppens, P. y Hansen, N. K. (1977). *Israel J. Chem.* **16**, 163.
- Coppens, P. y Hall, M. B. Eds. (1982). *Electron Distributions and Chemical Bond*. Plenum Press, New York.
- Coppens, P. (1984). *J. of Chem. Education.* **61**, 9.
- Craven, B. M., Weber, H. P. y Xe, X. M. (1987). *The POP Refinement Procedure*, Technical

Report Department of Crystallography, University of Pittsburgh.

Giacovazzo, C. Ed. (1992). *Fundamentals of Crystallography*, Oxford University Press.

Hansen, N. K. y Coppens, P. (1978). *Acta Cryst.* **A34**, 909.

Hirshfeld, F. L. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 769-781.

Hirshfeld, F. L. (1977). *Isr. J. of Chem.*, **16**, 226.

International Tables of Crystallography, Vol IV, 1974

Jackson, J. D. (1975). *Classical Electrodynamics*, Wiley & Sons, New York.

Jeffrey, G. A. y Piniella, J. F. Eds. (1991). *The Application of Charge Density Research to Chemistry and Drug Design*, Plenum Press, New York.

Jorgensen, J. D. y Schultz, A. J. Eds. (1993). *Time-of-Flight Diffraction at Pulsed Neutron Sources*. Trans. of the Amer. Cryst. Assoc., Vol. 29.

Lander, G. H. y Emery, V. J. (1985). *Nuclear Instrum. & Methods in Physical Research*, **B12**, 525.

Larsen, A. C. y von Dreele, R. B. (1986). GSAS. Los Alamos National Laboratory Report, LAUR 86-748.

Liebman, J. F. y Greenberg, A. Eds. (1988). *Structure and Reactivity*, VCH Publishers, New York, PP. 25-64.

Politzer, P. y Truhlar, D. G., Ed. (1981). *Chemical Applications of Atomic And Molecular Electrostatic Potentials* New York, London: Plenum Press.

Schultz, A. J. y Leung, P. C. W. (1986). *J. de Physique Colloque C5* **47**, 137.

Stevens, E. D., Rys, J. y Coppens, P. (1977). *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 265.

Stevens, E. D., Rys, J. y Coppens, P. (1978). *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 2324.

Stevens, E. D. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 1876.

Stewart, R.F. (1969). *J. Chem. Phys.* **51**, 4569.

Stewart, R.F. (1972). *J. Chem. Phys.* **57**, 1664.

Su, Z. (1992). PhD Thesis, State University of New York at Buffalo.

Su, Z. y Coppens, P. (1992). *Acta Cryst.*, **A48**, 188.

Wilson, C. C., The Data analysis of reciprocal space volumes, en Johnson, M. W. Ed. (1990). *Neutron Scattering Data Analysis 1990*. IoP Conference Series Vol. 107, Adam Hilger, Bristol, Inglaterra, p. 145-163.

Windsor, C. G., (1981). *Pulsed Neutron Scattering*. Taylor and Francis, London, Inglaterra, pp. 253-258.

XD: Computer Program package for Multipole Refinement and Analysis of Electron Density from Diffraction Data (Release May 1997), Free University of Berlin, Germany, Koritsanszky, T., Howard, S. T., Su, Z., Mallinson, P. R., Richter, T. and Hansen, N. K.

CAPITULO IV ANALISIS DE GEOMETRIAS MOLECULARES Y EMPAQUETAMIENTOS CRISTALINOS DE NITROANILINAS Y NITROBENCENOS SUSTITUIDOS

Introducción

En este capítulo se presentan resultados de estudios experimentales de compuestos de la familia de las nitroanilinas y los nitrobenzenos en estado cristalino y en solución. El objetivo de los mismos es aportar al entendimiento de la influencia de los distintos tipos de interacciones intra e intermoleculares en la asociación de las moléculas en ordenamientos determinados. Estos ordenamientos se inducen por la presencia de distintos sustituyentes y pueden ser previos al empaquetamiento cristalino tridimensional. Por otro lado, de ser posible la determinación de los parámetros que gobiernan la organización molecular se podrían establecer los requerimientos para el diseño de cristales no-centrosimétricos y por lo tanto capaces de producir efectos ópticos no-lineales de segundo orden.

Una de las técnicas experimentales más útiles en este tipo de estudios en estado sólido es la difracción de Rayos-x de monocristal. Esta técnica, aplicada a los compuestos orgánicos de nuestro interés, puede proveer información de las longitudes de enlace con un error menor a los 0.001Å, mientras que en los ángulos de enlaces este error es menor a los 0.5° y menor a los 5° en los ángulos de torsión. Al mismo tiempo, permite obtener valiosa información acerca de las interacciones intermoleculares que son las responsables de los empaquetamientos cristalinos. El análisis de las bandas de transferencia de carga interna dentro de las moléculas en solución se realizara por medio del examen de los espectros de UV de los compuestos de interés.

Como parte de la investigación realizada para entender los parámetros que gobiernan los empaquetamientos cristalinos se estudiaron un conjunto de compuestos consistente en cinco nitroanilinas y dos nitrobenzenos. En la Tabla IV.1 se detallan las estructuras estudiadas, junto con su formula química y la nomenclatura utilizada en este capítulo y en el resto de esta tesis.

La conjugación entre grupos donores y aceptores dentro de la molécula, cuya magnitud depende de la posición relativa de dichos grupos, juega un papel preponderante en los procesos ópticos no lineales en moléculas orgánicas. Por lo tanto, tomando como referencia la MNA, compuesto con importantes propiedades ópticas no lineales de segundo orden (Lipscomb, Garito

y Narang, 1981), se estudiaron dos isómeros del mismo, los compuestos **I** (Ellena, Punte y Rivero, 1996a) y **II** (Ellena, Punte y Rivero, 1996b), con el objeto de investigar el efecto del cambio de la posición relativa de los sustituyentes sobre estos procesos no lineales, y sobre el empaquetamiento molecular.

Tabla IV.1 Compuestos estudiados en la presente tesis.

N°	NOMBRE DEL COMPUESTO	FORMULA QUÍMICA
I	2-Metil-5-nitroanilina	$C_7N_2O_2H_8$
II	4-Metil-2-nitroanilina	$C_7N_2O_2H_8$
III	2,4-Dinitro-N,N-metil-fenil-anilina	$C_{13}N_3O_4H_{11}$
IV	1-Piperidina-2,4-dinitrobenceno	$C_{11}N_3O_4H_{13}$
V	2,4-Dinitro-N,N-dietil-anilina	$C_{10}N_3O_4H_{13}$
VI	2,6-Dinitro-N,N-dietil-anilina	$C_{10}N_3O_4H_{13}$
VII	2,4-dinitrofenil-fenil-sulfona	$C_{12}N_2O_6SH_8$

De lo visto en los capítulos anteriores se sigue que, partiendo de los compuestos anteriormente mencionados, la forma más directa para incrementar sus propiedades ópticas no lineales es introducir dos grupos nitros, en lugar de uno. Uno en posición *orto* y otro en *para* al sustituyente amino. El siguiente paso es entonces sustituir los hidrógenos del amino por otros grupos de manera tal de aumentar aún más la conjugación. Con esta idea en mente fue que se procedió al estudio de las estructuras **III** (Ellena, Punte y Nudelman, 1997a), **IV** (Ellena et. al, 1995) y **V** (Ellena, Punte y Nudelman, 1997b). Mientras que el compuesto **VI** (Ellena, Punte y Nudelman, 1997b) se incluyó para estudiar las diferencias en geometría y empaquetamiento entre las 2,4 y 2,6 dinitroanilinas, o sea se trataba de ver la influencia de dos sustituyentes orto en el grado de conjugación y en los patrones de interacciones intermoleculares.

Por otra parte el estudio del compuesto **VII** (Ellena, Punte y Nudelman, 1996c) se incluyó para investigar, a través de la sustitución del grupo NH_2 por el SO_2 , qué características de la estructura molecular y del empaquetamiento cristalino están relacionados con el grupo NH_2 y cuáles con el o los grupos NO_2 .

IV.1 DATOS EXPERIMENTALES

Todos los compuestos detallados anteriormente tuvieron que ser sintetizados, salvo I y II que fueron obtenidos a partir de fuentes comerciales. Obtenidos los compuestos se procedió a la cristalización de los mismos a los efectos de conseguir monocristales de tamaño y calidad adecuada para ser utilizados en un estudio de difracción de Rayos-x. Cabe destacar en este punto que resulta difícil obtener cristales convenientes para estudios difractométricos en esta familia de compuestos.

Los datos de las intensidades de difracción de Rayos-x fueron obtenidos en un difractómetro CAD-4 (Enraf-Nonius, 1993), excepto en los compuestos V y VI que fueron medidos en un difractómetro Rigaku (Siemens XSCANS, Version 2.10a). Las estructuras se resolvieron por medio de métodos directos con el programa *SHELXS86* (Sheldrick, 1985). En general los mapas de Fourier así obtenidos mostraron todos los átomos no hidrógenos de las estructuras estudiadas. Mientras que las posiciones de los átomos de hidrógeno fueron determinadas a partir de sucesivos mapas de Fourier diferencia. Estos modelos, incluyendo los átomos de hidrógeno, fueron refinados mediante un procedimiento de cuadrados mínimos de matriz completa en F^2 por medio del programa *SHELXL93* (Sheldrick, 1992). Para los refinamiento finales se utilizaron parámetros térmicos anisotrópicos, excepto para los hidrógenos que fueron refinados isotrópicamente. Para el análisis posterior de las estructuras se utilizaron los programas *PARST* (Nardelli, 1983), para cálculos de distancias y ángulos en general, y los programas gráficos *PLUTON* (Speck, 1990), *ORTEP-II* (Johnson, 1976) y *ZORTEP* (Zsolnai y Pritzkow, 1996).

Los datos cristalográficos de estos compuestos se detallan en la Tabla IV.2, mientras que parámetros de las colecciones de datos y posteriores resoluciones y refinamientos se presentan en el Apéndice.

IV.2 ANÁLISIS DE LA GEOMETRÍA MOLECULAR

La estructura cristalina de los compuestos bajo estudio, junto con la nomenclatura de los átomos utilizada en la presente discusión se pueden observar en las Figuras IV.1 a IV.7.

Tabla IV.2 Datos cristalográficos obtenidos por difracción de Rayos-x de los compuestos estudiados en esta tesis.

	I	II	III	IV	V	VI	VII
Sistema Cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	Ortorrómico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo Espacial	P2 ₁ /n	C2/c	P2 ₁ /a	P2 ₁ /n	Pbca	P2 ₁ /c	P2 ₁
Mr	152.15	152.15	273.25	251.24	239.23	239.23	308.26
a (Å)	9.552(2)	13.401(4)	7.027(4)	9.968(2)	14.304(3)	8.195(2)	10.661(2)
b (Å)	5.677(2)	9.103(2)	12.436(3)	9.156(2)	6.7241(13)	11.203(2)	5.478(2)
c (Å)	13.586(3)	12.375(8)	14.390(4)	13.249(2)	23.381(5)	13.011(0)	11.383(3)
β (°)	92.68(2)	103.84(3)	93.95(4)	102.05(2)	----	105.05	104.57(2)
V (Å ³)	735.7(11)	1465.7(11)	1254.6(9)	1182.6(6)	2248.8(8)	1153.5(4)	643.4(1)
Z	4	8	4	4	8	4	2
D _x (g.cm ⁻³)	1.374	1.379	1.447	1.563	1.413	1.378	1.591
C.de abs. (mm ⁻¹)	0.104	0.104	0.110	0.109	0.940	0.916	0.283
Punto de Fusión (°C)	132(1)	106(1)	170(1)	-----	80(1)	47.5(5)	157(1)

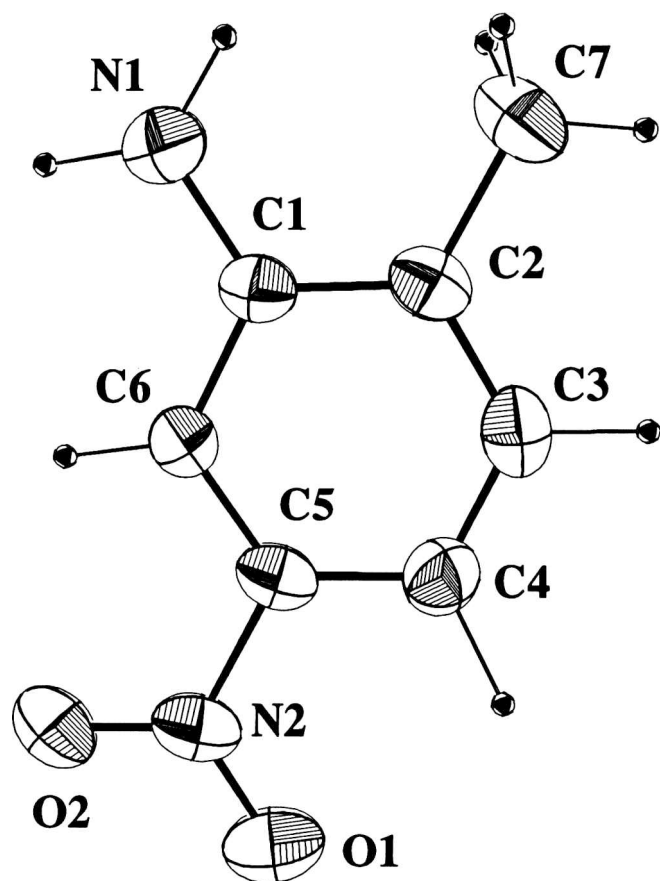


Figura VI.1 Dibujo *ORTEP-II* del compuesto I

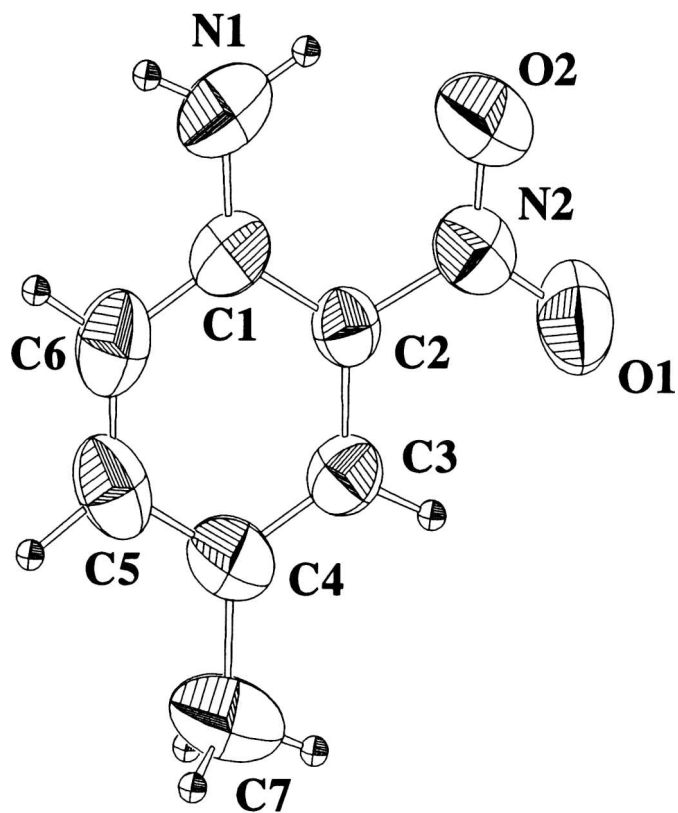


Figura IV.2 Dibujo *ORTEP-II* del compuesto II

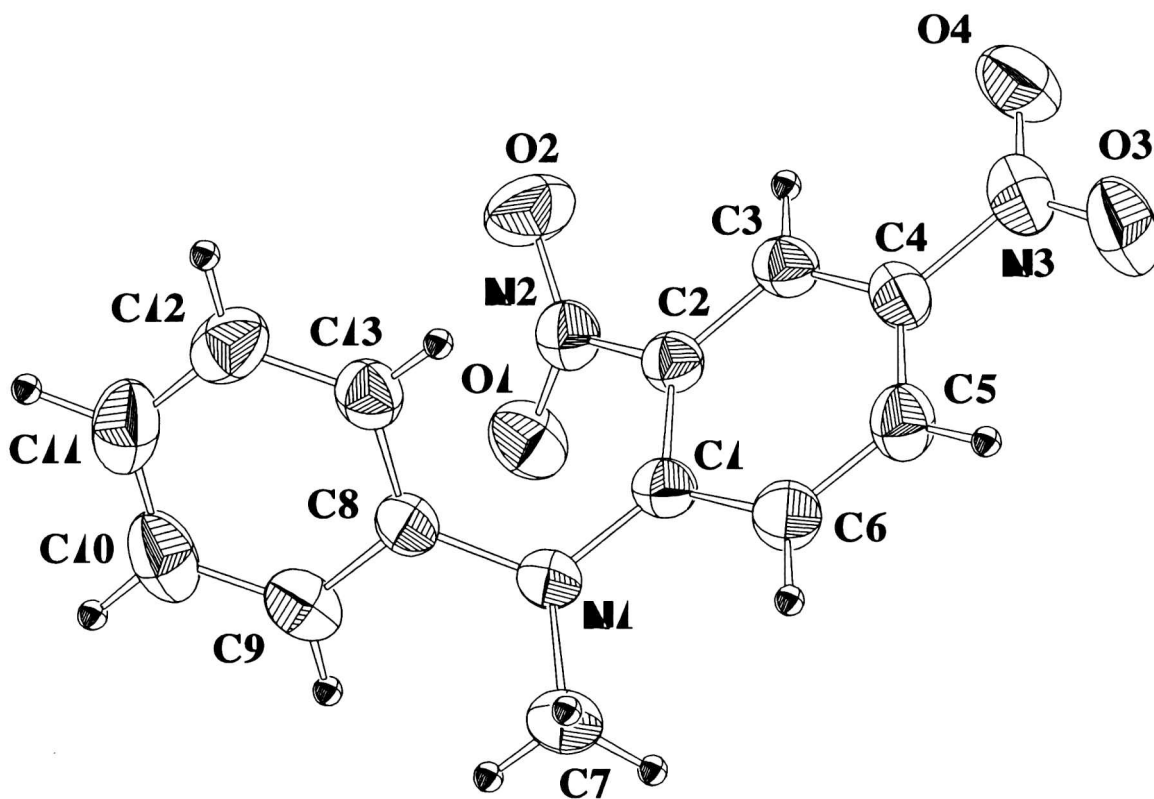


Figura IV.3 Dibujo *ORTEP-II* del compuesto III

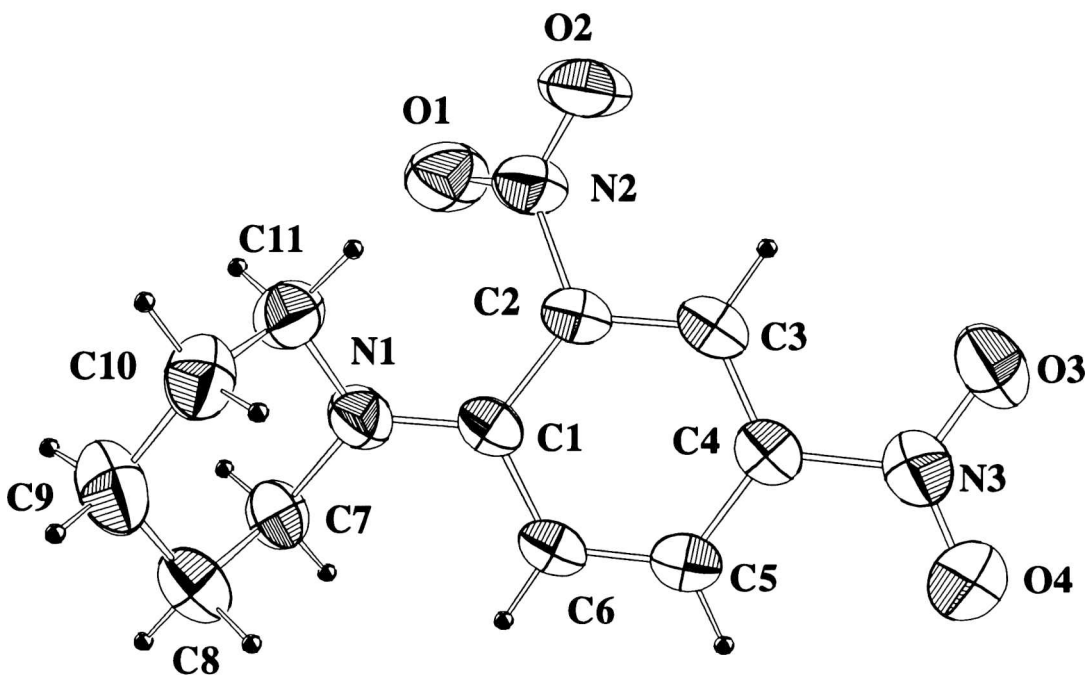


Figura IV.4 Dibujo *ORTEP-II* del compuesto IV

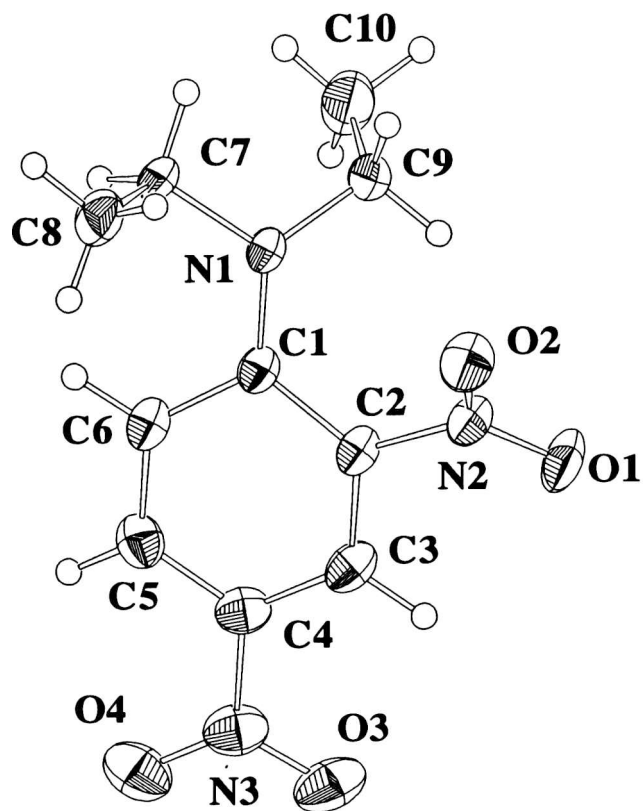


Figura IV.5 Dibujo ORTEP-II del compuesto V

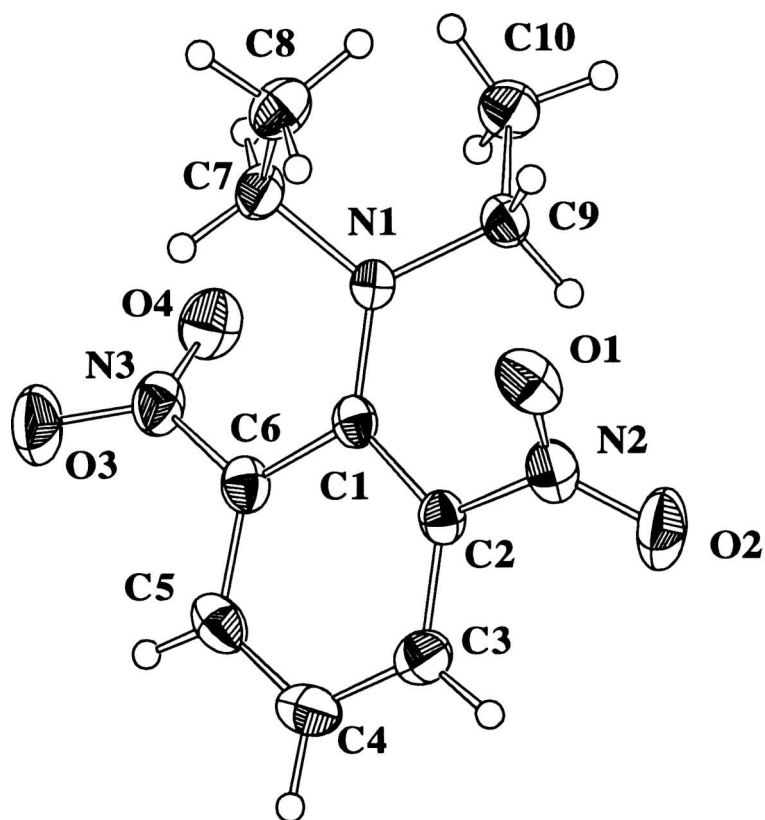


Figura IV.6 Dibujo ORTEP-II del compuesto VI

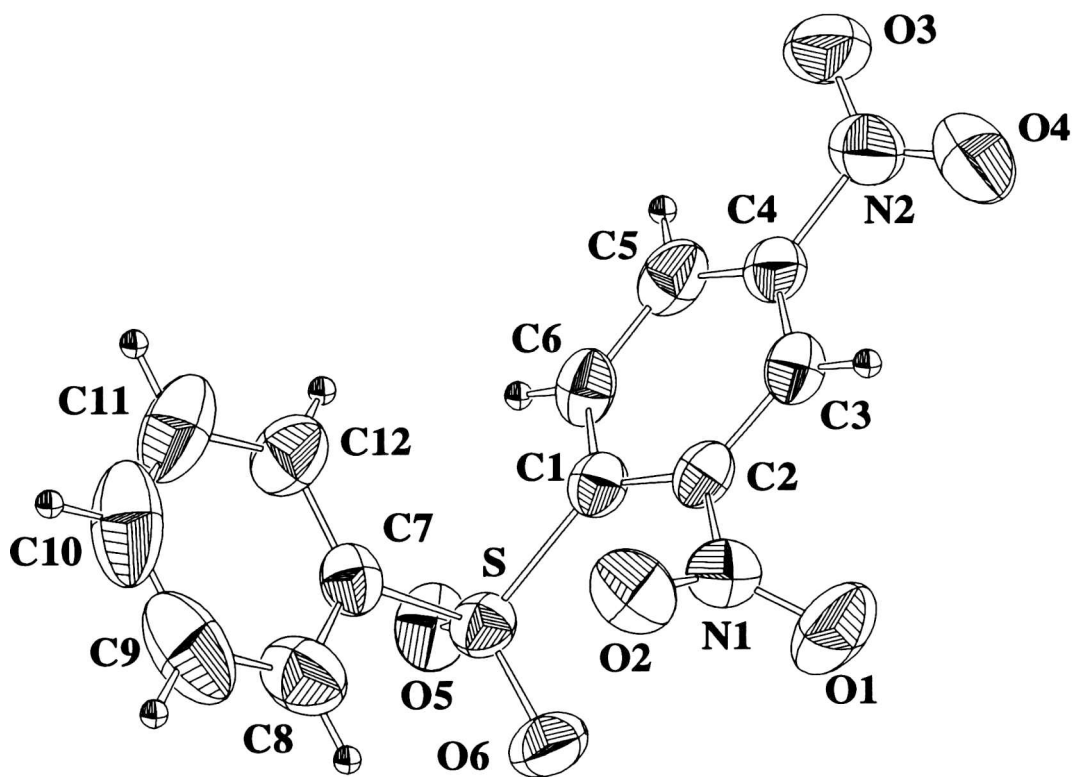


Figura IV.7 Dibujo ORTEP-II del compuesto VII

IV.2.1 Conformaciones de los Anillos Aromáticos

Los anillos aromáticos de todos los compuestos presentan una geometría esencialmente planar. Esta geometría se ve levemente distorsionada en los compuestos dinitro sustituidos debido a la influencia de los sustituyentes y de las fuerzas de empaquetamiento. En los compuestos **III** y **V** la deformación del anillo es del tipo silla con los átomos C1 y C5 desplazados del plano medio del anillo (0.065(3) y -0.040(3) en **III** y 0.095(2) y 0.042(2) en **V**); mientras que esta deformación es del tipo bote para los compuestos **IV**, **VI** y **VII**. Este deformación es máxima en el compuesto **IV** donde los átomos C1 y C4 están desplazados 0.085(1)Å y 0.039(1)Å respectivamente del plano medio del anillo aromático. En la Tabla IV.4 se dan los datos conformacionales de los anillos aromáticos de los compuestos estudiados. En la misma se muestran cuales átomos del anillo se apartan del plano medio y los valores de los desplazamientos.

Tabla IV.3 Conformación de los anillos aromáticos.

Compuesto	Anillo	Conformación	Desplazamientos (Å)	Q _T ^(a)
I	Sustituido	Planar		0.014(4)
II	Sustituido	Planar		0.008(3)
III	Sustituido	Silla	C1 0.065(3) C5 -0.040(3)	0.053(3)
	No Sust.	Bote	C9 -0.015(3) C12 -0.020(3)	0.020(3)
IV	Sustituido	Bote	C1 -0.085(2) C4 -0.039(2)	0.074(2)
V	Sustituido	Silla	C1 -0.095(2) C5 0.042(2)	0.072(2)
VI	Sustituido	Bote	C3 0.038(1) C6 0.049(1)	0.051(1)
VII	Sustituido	Silla	C4 -0.025(4) C6 0.030(4)	0.028(4)
	No Sust.	Planar		0.013(6)

^(a) Amplitud Total de Deformación (Cremer y Pople, 1975).

IV.2.2 Ángulos dihedros entre planos medios

La Tabla IV.4 muestra los ángulos dihedros formados por los planos medios del anillo

aromático y los planos medios de los sustituyentes.

Puede verse que en la estructura **I** los grupos amino y nitro son casi coplanares con el anillo bencénico mientras que en la estructura **II** el grupo amino esta rotado $18.0(3.6)^\circ$ debido a la existencia en este compuesto de una fuerte interacción intramolecular, como se verá más adelante. En los compuestos **III**, **IV** y **V** los grupos nitros en posición *para* son casi coplanares con los anillos mientras que los grupos nitro en posición *orto* están fuertemente rotados debido no sólo a los problemas estéricos con los sustituyentes del grupo amino sino también a que ellos están involucrados en interacciones intermoleculares que estabilizan la estructura tridimensional. En general el plano medio del grupo amino está rotado fuera del plano del anillo aromático. Esto es consistente con el grado de piramidalización que presentan los grupos aminos en estos compuestos. En el caso de la estructura **VI** puede verse que ambos grupos nitro y el grupo amino sufren una fuerte rotación fuera del plano del anillo. Esta observación es consistente con la presencia de dos grupos NO_2 en posición *orto* a un grupo amino fuertemente sustituido.

Tabla IV.4 Angulos dihedros ($^\circ$) entre los planos medios del anillo aromático y el de los sustituyentes.

Sust.	NH_2	<i>o</i> - NO_2	<i>p</i> - NO_2	<i>m</i> - NO_2
I	3,7(2)	----	-----	3,2(2)
II	18,0(1)	3,3(2)	-----	-----
III	33,3(1)	42,4(2)	1,6(2)	-----
IV	31,54(8)	39,0(2)	4,4(1)	-----
V	35,7(1)	23,4(1)	7,5(2)	-----
VI	39,36(8)	49,10(8)	-----	-----
		46,63(8)		
VII	-----	56,5(2)	18,5(3)	-----
MNA	21,0(1)	-----	1,0(2)	-----
m-NA	32,0(1)	-----	-----	1,04(1)

El caso del compuesto **VII** es especial debido a que el grupo amino esta sustituidos por un grupo sulfona. En este compuesto no sólo el grupo *o*- NO_2 presenta un fuerte rotación, la mayor entre los compuestos estudiados en esta tesis, sino que además el grupo *p*- NO_2 presenta una rotación de $18,5(3)^\circ$. Estos valores de los ángulos dihedros son considerablemente mayores que el ángulo medio obtenido a partir de 1762 fragmentos de nitrobenenos encontrados en la Cambridge Structural Database, *CSD* System version 5.12, Octubre de 1996 (Allen, Kennard, 1993). Esta búsqueda se restringió a nitrobenenos con grupos nitro sin sustituyentes en posición

orto. Aquí se encontró que en el caso de grupos nitro sin sustituyentes en *orto* el valor medio del ángulo de rotación del grupo nitro fuera del plano medio del anillo es de sólo $10,6(3)^\circ$. El análisis de las conformaciones de los compuestos cuyos grupos nitro presentan un apartamiento apreciable del valor medio se puede deducir que los efectos estéricos, los puentes hidrógenos intermoleculares y otras fuerzas generadas por el empaquetamiento cristalino pueden llegar a rotar el grupo nitro entre 0° y 28° . Este resultado indicaría que o bien en el compuesto VII el grupo *p*-NO₂ está fuertemente afectado por las interacciones intermoleculares, o que en este compuesto no hay efectos conjugativos que lo mantengan en el plano del anillo.

IV.2.3 Análisis de las Distancias y Ángulos de Enlace

Uno de los principales parámetros que muestra el grado de conjugación existente en la molécula, son las distancias y ángulos de enlaces y ángulos dihedros que presentan los grupos donores y aceptores respecto del anillo bencénico. En el caso específico de los compuestos bajos estudio en el presente trabajo, las distancias de enlace relevantes son las C_{ar}-NH₂ y C_{ar}-NO₂ las cuales mostrarán un grado mayor o menor de enlace doble de acuerdo al grado (mayor o menor) de conjugación existente en la molécula. El acortamiento de las longitudes de enlace de los sustituyentes con el anillo aromático estará íntimamente relacionado con una transferencia de carga desde o hacia el sustituyente, dependiendo esto de su carácter donador o aceptor, lo cual se traducirá en un incremento del momento dipolar, además de variar otras propiedades moleculares. En el caso específico del grupo amino, un acortamiento de las distancias de enlace con el anillo estará, en general, acompañado de una rehibridización parcial del nitrógeno de un sp³ a un sp². Hecho que podría inducir una mayor planaridad, aunque no total, del grupo.

La Tabla IV.5 muestra las distancias de enlace de los sustituyentes al anillo aromático en los compuestos bajo estudio y en un par de compuestos de referencia. A partir del análisis de esta tabla puede observarse que en el compuesto I la distancia de enlace del amino con el anillo, C1-N1=1,369(2)Å, si bien es más corta que la presentada por la *m*-NA, 1,391(3)Å, es considerablemente más larga que la presentada por la MNA (Lipscomb, Garito & Narang, 1981), 1,353(3)Å, y por otras 4-nitroanilinas tales como la *p*-nitroanilina, 1,356(3)Å (Caloprieto, Domenicano, Marciante y Portalone, 1981) y la N,N-Dimetil-*p*-nitroanilina, 1,35(8)Å (Mak & Trotter, 1965). Al mismo tiempo la distancia de enlace del grupo nitro al anillo, C5-N2=1,468(5)Å, es similar a la de la *m*-NA, 1,467(4)Å y al valor medio para longitudes de enlace C-N, 1,471(2)Å, publicado por Domenicano *et al.* (1989) a partir de una búsqueda en la CSD en la cual los derivados de nitrobenzenos que se incluyeron fueron seleccionados de manera tal de evitar la existencia de conjugación. No obstante este valor es mucho mayor que la de la MNA, 1,422(3)Å. Estos datos indican que no puede despreciarse la existencia de conjugación entre los grupos amino y nitro pero que el grado de la misma es menor que el presentado por las 4-nitroanilinas anteriormente mencionadas. Esta menor grado de conjugación era esperable debido a la posición relativa del nitro, *meta*, respecto al sustituyente amino.

En el compuesto **II** la longitud de enlace C1-N1 es similar, dentro del error experimental, a la presentada por la MNA y la 2,4-dinitroanilina, 1,352(5)Å (Prasad, Gabe & Le Page, 1981) y menor que la presentada por **I**. La distancia C_{ar}-NO₂ es similar a la encontrada en el la 2,4-Dinitroanilina, 1,442(5)Å, pero algo menor que la distancia C4-N2 en la MNA. No obstante es más grande que el valor medio encontrado por Domenicano mencionado en el párrafo anterior. De lo anterior se deduce que el grado de conjugación presente en el compuesto **II** es similar al de la 2,4-dinitroanilina y en un valor intermedio entre el de la MNA y el compuesto **I**. Todo esto refuerza la idea de que la posición del sustituyente NO₂ en las nitroanilinas es un parámetro de suma importancia en el control de la conjugación de los mismos, siendo ésta máxima para la posición *para*, mínima para la *meta* y media para la *orto*. Esta afirmación se ve reflejada claramente en las longitudes de enlace C_{ar}-NH₂ y C_{ar}-NO₂ de los compuestos MNA, **II** y **I** en los cuales se ha cambiado la posición del grupo nitro de *para* a *orto* y a *meta* sucesivamente. El hecho de que en el compuesto **II** el grupo metil esté en la posición *para* y no *orto* al grupo amino como en los otros dos compuestos carece de importancias debido a que la contribución del metil a la conjugación molecular es despreciable. El único objeto de su inclusión fue eliminar simetrías en la MNA e impedir el acoplamiento antiparalelo de las moléculas.

Tabla IV.5 Distancias de enlace (Å) de los sustituyentes con los anillos, e.s.d. entre paréntesis.

	C1-N	C _{ar1} -N'	C _{ar2} -N''
I	1,369(2)	1,468(5)	-----
II	1,354(4)	1,434(3)	-----
III	1,359(3)	1,464(3)	1,443(4)
IV	1,354(2)	1,465(2)	1,453(2)
V	1,355(3)	1,462(3)	1,451(3)
VI	1,368(3)	1,464(2)	1,470(2)
VII	-----	1,459(5)	1,481(6)
MNA	1,353(3)	1,422(3)	-----
m-NA	1,391(3)	1,467(4)	-----

N' y N'' son N2 y N3 en todos los compuestos excepto en **VII** que son N1 y N2 respectivamente. Car1 es C5 en **I** y en la m-NA, C4 en la MNA y C2 en el resto de los compuestos. Car2 es C4 excepto en **VI** que es C6.

Del análisis de la Tabla IV.5 surge que las longitudes de enlace que están involucradas en la transferencia de carga intramolecular en las moléculas de los compuestos **III**, **IV** y **V** son iguales entre sí, dentro del error experimental. Más aún, vemos que si bien en el compuesto **III**

es levemente más larga, las distancias de enlace entre los anillos aromáticos conjugados y los grupos aminos sustituidos de estos tres compuestos son iguales a la presentada por la MNA y la 2,4-dinitroanilina. Del estudio de los grupos nitro se obtiene que, las distancias presentadas por los *p*-NO₂ son considerablemente más cortas que el valor medio encontrado en una búsqueda en la CSD para la distancia C-N en nitrobenzenos de grupos nitros sin sustituyentes en *orto*, 1,470(1)Å. Al mismo tiempo las distancias de enlace C2-N2 son similares al valor medio, 1,459(2)Å encontrado para esta distancia en nitrobenzenos con un grupo NR₂ en posición *orto* a un nitro. Estos valores de las distancias muestran la existencia de transferencia de carga en los tres compuestos. Sin embargo todo parece indicar que esta transferencia es considerablemente mayor para el *p*-NO₂ que para el grupo *o*-NO₂. Ahora bien si comparamos estas distancias con las encontradas en **II** y en la MNA vemos que la conjugación en estos dos compuestos parece ser mayor o al menos comparable a la obtenida en los compuestos **III**, **IV** y **V**. Esto mostraría que, al menos en lo que comprende a estos tres casos, la conjugación esperable en una anilina 2,4 dinitro-disustituida no es la suma de las conjugaciones de las nitroanilinas precursoras sustituidas en *orto* y en *para*. Es decir la transferencias de carga interna total que podemos obtener en una 2,4 dinitro-disustitución no tiene por que ser la suma de las transferencias de carga interna de los compuestos precursores. En este sentido es que decimos que estos procesos no son aditivos. Es importante destacar que el mismo patrón de distancias de enlace de los nitros en *orto* y en *para* encontrado en los compuestos **III**, **IV** y **V** es seguido por otras 2,4-dinitroanilinas tal como la N,N-Diisopropyl-2,4-dinitrobenzeno (Punte, Rivero, Socolovsky y Nudelman, 1989) donde las longitudes de enlace son 1,466 Å y 1,450 Å respectivamente.

La distancias entre los sustituyentes y el anillo bencénico en el compuesto **VI**, en el que a diferencia de **V** ambos grupos nitro están en *orto* al amino sustituido, muestra que la conjugación en este compuesto no es tan importante como en los anteriores siendo similar a la presentada por el compuesto **I**. Esto se debe a que por problemas estéricos, los planos medios de ambos grupos están fuertemente rotados respecto de plano medio del anillo aromático lo cual disminuye considerablemente la posibilidad de que exista conjugación entre estos y el amino sustituido. Este resultado era esperable dado el tamaño de los sustituyentes amínicos y su proximidad con los nitro.

En el compuesto **VII** la distancia de enlace C1-S, 1,788(4)Å es considerablemente mayor que el valor medio encontrado para enlaces C(aromático)-SO₂-C, 1,763(9)Å (Allen *et al.*, 1987). La distancia de enlace C4-N2, 1,481(6)Å, es mayor que el valor medio encontrado en una búsqueda en la CSD para la distancia C-N en nitrobenzenos de grupos nitros sin sustituyentes en *orto*, 1,470(1)Å. Estos resultados concuerdan con la rotación de este grupo fuera del plano del anillo bencénico sustituido. Por otro lado, la distancia de enlace del *o*-NO₂ y el anillo sustituido, 1,459(5)Å, esta de acuerdo con el valor medio, 1,465(1)Å encontrado para esta distancias en nitrobenzenos con distintos sustituyentes en posición *orto* al NO₂.

Tabla IV.6 Distancia (Å) y ángulos (°) de enlace en los grupos nitros, e.s.d entre paréntesis.

	<i>o</i> -NO ₂			<i>m</i> - ó <i>p</i> -NO ₂ (*)		
	N-O1	N-O2	O-N-O	N-O1	N-O2	O-N-O
I	-----	-----	-----	1,210(5)	1,222(5)	121,9(3)
II	1,232(3)	1,235(3)	121,1(3)	-----	-----	-----
III	1,217(3)	1,218(3)	123,9(2)	1,229(3)	1,224(3)	122,9(3)
IV	1,224(2)	1,222(2)	123,7(2)	1,227(2)	1,216(2)	122,9(2)
V	1,236(2)	1,223(2)	123,7(2)	1,238(3)	1,228(3)	123,8(2)
VI	1,229(2)	1,230(2)	124,2(1)	1,233(2)	1,225(2)	124,0(1)
VII	1,216(4)	1,206(4)	125,9(4)	1,221(5)	1,211(5)	125,2(5)

(*) Esta columna muestra los datos del *m*-NO₂ en el caso de la estructura I y de los *p*-NO₂ en el resto.

Las distancias N-O en los grupos nitro de los compuestos estudiados (ver Tabla IV.6) en general acuerdan muy bien con el valor medio obtenido para 1762 nitrobenzenos en una búsqueda en la Cambridge Structural Database, CSD System version 5.12, Octubre de 1996 (Allen, Kennard, 1993), 1.217(1)Å. Los apartamientos de estos valores medios en casos puntuales, tales como el del grupo nitro del compuesto II, probablemente se deba a la influencia ejercida sobre estos grupos por puentes de hidrógenos intra e intermoleculares. Por otro lado, el análisis de los ángulos de enlace O-N-O en los sustituyentes NO₂ de los compuestos aquí estudiados, muestra la existencia de una correlación evidente con la longitud de enlace del grupo con el anillo aromático (ver Tablas IV.5 y IV.6). Así se observa que, en líneas generales, existe un aumento de este ángulo a medida de que la distancia C_{ar}-N se incrementa. Si bien esta correlación es mayor en el caso de los *o*-NO₂ se encuentra en todos los NO₂. Para hacer un estudio más detallado de la correlación entre el ángulo O-N-O y la distancia de enlace del NO₂ al anillo bencénico se realizó un análisis de correlación estadístico entre los valores encontrados para estos parámetros en las búsquedas en la CSD detalladas anteriormente. Este análisis verificó la existencia de esta correlación encontrándose un coeficiente de correlación de 0.669 cuando el NO₂ se encontraba en una posición general. Al igual que lo encontrado para nuestros compuestos, este coeficiente se incrementó a 0.721 para los 481 casos en los que el grupo nitro se encontraba en posición *orto* a un grupo amino disustituido, NR₂. El valor medio para el ángulo O-N-O obtenido en este análisis fue de 123.55(4)°.

IV.3 ANALISIS DE LOS EMPAQUETAMIENTOS CRISTALINOS

IV.3.1 Empaquetamientos de los compuestos I y II

Las moléculas de los compuestos I y II, a diferencia de la MNA, presentan un arreglo centrosimétrico. Las Figuras IV.8 (a), (b) y (c) muestra los esquemas de los puentes de hidrógeno intermoleculares que dan lugar a la estabilización de la estructura tridimensional en estos tres compuestos. Como puede observarse a partir de estas figuras, en los tres compuestos un protón amínico se sitúa entre ambos oxígenos del grupo nitro. Esto da lugar a la formación de interacciones de tres centros, puentes de hidrógeno bifurcados, que llevan a la formación de cadenas infinitas. Como se viera en el Capítulo I, esta característica de los puentes hidrógeno entre nitroanilinas fue previamente puntualizada por Panunto *et al.* (1987).

En el Compuesto I, el protón amínico que no interviene en esta interacción, está comprendido en una interacción intermolecular de dos centros con una molécula de una cadena vecina. Esta interacción es con una molécula relacionada por un centro de inversión. Por lo tanto las moléculas se conectan a través de dos enlaces de dos centros N-H...O. Esta interacción, que induce la formación de dímeros centrosimétricos, es la responsable de las uniones entre cadenas. Debido al centro de inversión, las interacciones entre cadenas son en este caso más fuerte (de corto alcance) que las que originan la cadena (de largo alcance).

Es importante mencionar que los parámetros que caracterizan a los puentes de hidrógenos en la *m*-NA (Ploug-Sorensen & Andersen, 1986), compuesto con el cual podría ser de interés comparar al empaquetamiento presentado por el compuesto I por la posición relativa de los grupos donador y aceptor, no serán incluidos en esta discusión. Esto se debe a que nuestro análisis de las interacciones intermoleculares de este compuesto, hecho a partir de las posiciones atómicas obtenidas de la CSD (Allen & Kennard, 1993), indica que el esquema de puentes hidrógeno es diferente del descrito por Panunto *et al.*, en el cual se basa nuestro presente desarrollo. En efecto, las cadenas polares en la *m*-NA se originan a partir de puentes hidrógenos intermoleculares de dos centros. Además las cadenas interactúan entre sí vía contactos cortos del tipo N-H...N.

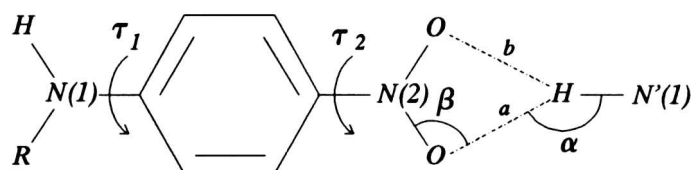
En la MNA, la cual muestra también un patrón de puentes de hidrógenos que sigue los lineamientos de Panunto *et al.* (1987), el enlace entre las cadenas paralelas es también a través de un puente de dos centros N-H...O. Sin embargo en este caso las cadenas están unidas por un solo puente de hidrógeno. En el empaquetamiento cristalino de la MNA se observa la formación de cadenas infinitas las cuales se forman a partir de PH bifurcados entre un hidrógeno del anillo que se ubica entre los dos oxígenos del grupo nitro. Sin en este compuesto las uniones que dan lugar a la formación de las cadenas son más fuertes que las uniones entre las mismas. No obstante tanto en I como en la MNA las cadenas no están unidas de a pares sino que forman un arreglo planar de cadenas todas unidas entre sí, pero sin interacción aparente de

este plano con los planos superiores o inferiores. Es probable que esta red bidimensional de enlaces sea lo que estabiliza energéticamente el arreglo de cadenas paralelas. Estas afirmaciones se pueden corroborar a partir del examen de la Tabla IV.7 en la que se muestran los parámetros que gobiernan los esquemas de puentes de hidrógeno de **I**, **II** y **MNA**. En esta tabla se puede corroborar que, como se dijo anteriormente, en la **MNA** el **PH** que da lugar a la interacción entre las cadenas es más débil que las interacciones que inducen la formación de las mismas. Mientras que en **I**, en el cual las cadenas se arreglan en forma antiparalela, los dos **PH** que producen los dímeros centrosimétricos tienen una mayor direccionalidad que el puente bifurcado que estabiliza la misma.

Tabla IV.7. Geometría de los contactos intermoleculares de los compuestos **I**, **II** y **MNA**

Comp.	Grupo espacial	R (%)	Operación de simet.	N(H)..O (Å)	Longitud (Å)		ángulo (°)	
					a	b	N-H..O	N-O..H
I	$P2_1/n$	4.3	Plano	3.151	2.34	2.79	147	154
			c/deslizam.	Inversión	3.239	2.43	4.02	153
II	$C2/c$	5.3	Plano c/deslizam.	3.034	2.28	2.80	150	200
MNA ^a	Ia	4.0	Plano	3.117	2.07	2.73	167	117
			c/deslizam.	Plano	3.234	2.23	4.22	152
			c/deslizam.					

^a Howard et al., 1992.



El análisis del empaquetamiento cristalino de **II** muestra, también, la existencia de cadenas. Al igual que en **I** y en la **MNA**, las moléculas que forman una cadena dada están unidas por un **PH** bifurcado entre un hidrógeno amínico y los O del NO_2 . No obstante, a diferencia de los compuestos anteriores, en el compuestos **II** el protón amínico que no está involucrado en la formación de las cadenas forma parte de un enlace intramolecular. Así los enlaces entre

cadena son débiles e involucran a un hidrógeno metálico, C7-H73...O1. A pesar de que esta interacción es débil las cadenas se arreglan en forma antiparalela como vimos anteriormente. Cabe mencionar que aunque el empaquetamiento cristalino en **II** es similar al observado en la *o*-nitroanilina no se incluyen los datos de esta última para su comparación debido a la pobre calidad de los datos existentes en la literatura sobre la misma (Dhaneshwar, Tavale & Pant, 1978).

IV.3.2 Empaquetamientos de los compuestos **III**, **IV** y **V**

Los compuestos **III** y **IV** presentan empaquetamientos cristalinos muy similares entre sí, aunque diferentes del de **V**. Los tres compuestos cristalizan en grupos espaciales centrosimétricos, siendo los dos primeros monoclinicos y el tercero ortorrómbico. Al mismo tiempo, al estar el grupo amino sustituido en los tres compuestos, los puentes hidrógenos que controlan el empaquetamiento cristalino son más débiles que los presentados por las estructuras **I**, **II** y **MNA**. Esto se debe principalmente a que ahora las interacciones intermoleculares serán del tipo C-H...O y no del tipo N-H...O, estas últimas presentadas en la literatura como interacciones energeticamente importantes mas importantes que las primeras (como viéramos en el Capítulo I). No obstante esto los tres compuestos siguen en líneas generales los patrones de ordenamientos descritos anteriormente para los compuestos **I** y **II**. Así, en los tres compuestos las moléculas se ligan entre sí formando cadenas infinitas, originadas por ejes tornillos. A su vez, estas cadenas están unidas por interacciones intermoleculares a cadenas vecinas relacionadas por un centro de inversión. Esto lleva a un arreglo de cadenas antiparalelas. De esta forma, cada molécula esta interactuando, a través de un **PH**, con la molécula anterior y la posterior en una dada cadena, y a su vez, a través de dos **PH**, con una molécula de una cadena adyacente. La Figura IV.9 muestra la formación de cadenas en el compuesto **III**, mientras que la Figura IV.10 representa el empaquetamiento cristalino y celda unidad del compuesto **IV**. La Figura IV.11 muestra el empaquetamiento cristalino del compuesto **V**.

Las Tablas IV.8, IV.9 y IV.10 presenta la geometría de las interacciones intermoleculares que estabilizan las estructuras tridimensionales de los compuestos **III**, **IV** y **V** respectivamente. Un inspección de estas tablas permite ver que los empaquetamientos de los tres compuestos tienen algunas características similares. Por ejemplo, las cadenas se forman a través de una interacción tipo **PH** entre un oxígeno del nitro en *para* y el hidrógeno ligado al carbono C6, H6. Este hidrógeno es el hidrógeno más ácido del anillo aromático sustituido. Las cadenas están en la dirección [0,1,0] en el compuesto **III**, en la [1,0,1] en el **IV**, y en la [1,0,0] en el **V**. No obstante, aparecen diferencias en la forma en que se agregan las cadenas polares. En los compuestos **III** y **IV**, las uniones entre cadenas vienen dadas por interacciones entre un oxígeno del nitro en *orto* y un hidrógeno de los grupos sustituyentes en el amino. Mientras que en el caso del compuesto **V** las cadenas están unidas entre sí por medio de interacciones entre el oxígeno del *p*-NO₂ que no esta en la interacción que forma la cadena y un hidrógeno de un

carbono terminal del sustituyente etílico. Cabe recordar que todas estas interacciones entre cadenas son a través de dos PH relacionados por un centro de inversión. El empaquetamiento cristalino descrito en el párrafo anterior, lleva a la formación de planos de cadenas unidas entre sí. Esto lleva en los compuestos III y IV a una red de enlaces bidimensional, dado que en ellos no se encontraron interacciones entre planos.

Tabla IV.8. Geometría de las interacciones intermoleculares del compuesto III (Å, °).

Interacciones que forman las Cadenas, dirección de las mismas [0,1,0]:

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
C6 - H6...O3 ⁽ⁱ⁾	0.93(4)	2.456(4)	3.379(4)	171.7(3)
C6 ⁽ⁱⁱ⁾ -H6 ⁽ⁱⁱ⁾ ...O3	0.93(4)	2.456(4)	3.379(4)	171.7(3)

Interacciones que unen las Cadenas:

C11 - H11...O1 ⁽ⁱ⁾	0.97(4)	2.64(4)	3.567(3)	158.3(3)
C11 ⁽ⁱⁱ⁾ -H11 ⁽ⁱⁱ⁾ ...O1	0.97(4)	2.64(4)	3.567(3)	158.3(3)

Operaciones de Simetría: (i) $-x-1/2, y+1/2, -z+1$, (ii) $-x-1/2, y-1/2, -z+1$,
(ii) $-x+1, -y+1, -z+2$

Tabla IV.9. Geometría de las interacciones intermoleculares del compuesto IV (Å, °).

Interacciones que forman las Cadenas, dirección de las mismas [1,0,1]:

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
C6 - H6...O3 ⁽ⁱ⁾	0.91(1)	2.42(2)	3.308(2)	163.5(1.5)
C6 ⁽ⁱⁱ⁾ -H6 ⁽ⁱⁱ⁾ ...O3	0.91(1)	2.42(2)	3.308(2)	163.5(1.5)

Interacciones que unen las Cadenas:

C11 - H111...O1 ⁽ⁱⁱⁱ⁾	1.02(2)	2.50(2)	3.342(2)	139.0(1.5)
C11 ⁽ⁱⁱⁱ⁾ -H111 ⁽ⁱⁱⁱ⁾ ...O1	1.02(2)	2.50(2)	3.342(2)	139.0(1.5)

Operaciones de Simetría: (i) $x+1/2, -y+1/2, z+1/2$, (ii) $x-1/2, -y+1/2, z-1/2$,
(iii) $-x+1, -y, -z+1$,

El empaquetamiento cristalino descrito en el párrafo anterior, lleva a la formación de planos de cadenas unidas entre sí. Esto lleva en los compuestos III y IV a una red de enlaces bidimensional, dado que en ellos no se encontraron interacciones entre planos. El empaquetamiento cristalino del compuesto V es en este aspecto muy diferentes a los de los compuestos discutidos anteriormente como puede observarse en la Tabla V.10. Este cambio está ligado al cambio en el grupo espacial, el cual pasa de ser monoclinico a ortorrómbico. En el

compuesto V las cadenas, que se forman en la dirección del eje cristalino *a*, están ligadas a cadenas antiparalelas vecinas. Así las moléculas de ambas cadenas estarán relacionadas por un centro de inversión. Las uniones entre cadenas vienen dadas por PH entre el H91 de uno de los sustituyente etílicos y el O1 del *o*-NO₂. Esta interacción ligan cada molécula con su relacionada por el centro de inversión vía la molécula anterior de la cadena. Esto significa que a diferencia de los compuestos anteriores, la interacción entre moléculas relacionada por el centro de inversión no es directa sino que se forman a través de otro miembro de la cadena. Las interacciones a lo largo de la cadena y entre ellas lleva a la formación de una red de PH bidimensional en el plano formado por los ejes *a* y *c*. A diferencia de lo que ocurre en III y IV estos planos interaccionan con los planos superiores e inferiores a través de un PH de tres centros entre el oxígeno O2 del *o*-NO₂ y los hidrógenos H92 y H72 de los sustituyentes etílicos. Esta interacción a lo largo del eje *c* da como resultado una red de enlaces tridimensional que estabiliza la estructura cristalina del compuesto V.

Tabla IV.10. Geometría de las interacciones intermoleculares del compuesto V (Å, °).

Interacciones que forman las Cadenas, dirección de las mismas [1,0,0]:

<i>D-H...A</i>	<i>D-H</i>	<i>H...A</i>	<i>D...A</i>	<i>D-H...A</i>
C6 - H6...O3 ⁽ⁱ⁾	0.94(2)	2.38(2)	3.328(3)	161.5(1.8)
C6 ⁽ⁱⁱ⁾ -H6 ⁽ⁱⁱ⁾ ...O3	0.94(2)	2.38(2)	3.328(3)	161.5(1.8)

Interacciones que unen las Cadenas:

C9 - H91...O1 ⁽ⁱⁱⁱ⁾	1.01(3)	2.56(3)	3.293(3)	129.6(1.8)
C9 ^(iv) -H91 ^(iv) ...O1	1.01(3)	2.56(3)	3.293(3)	129.6(1.8)

Interacciones entre Planos, dirección [0,1,0]:

C9 - H92...O2 ^(v)	0.96(2)	2.56(2)	3.303(3)	134.8(1.8)
C9 - H72...O2 ^(v)	1.02(2)	2.60(3)	3.567(2)	159.4(1.8)
C9 ^(vi) -H92 ^(vi) ...O2	0.96(2)	2.56(2)	3.303(3)	134.8(1.8)
C9 ^(vi) -H72 ^(vi) ...O2	1.02(2)	2.60(3)	3.567(2)	159.4(1.8)

Operaciones de Simetría:	(i) $x-1/2, -y+1/2, -z+1,$	(ii) $x+1/2, -y+1/2, -z+1$
	(iii) $-x+3/2, y-1/2, z,$	(iv) $-x+3/2, y+1/2, z$
	(v) $-x+1, y-1/2, -z+1/2,$	(vi) $-x+1, y+1/2, -z+1/2$

IV.3.3 Empaquetamientos de los compuestos VI y VII.

La Tabla IV.11 presenta la geometría de las interacciones intermoleculares en el compuesto VI, una representación de las cuales se puede observar en la Figura IV.12. El empaquetamiento cristalino presentado por el compuesto VI es diferente de el mostrado por el

compuesto V, a pesar de ser isómeros. Esto se debe principalmente a que el hidrógeno ligado al C6, el cual estaba involucrado en las interacciones que generaban las cadenas, fue sustituido por el grupo NO₂ que estaba en posición *para* en el V. Como era de esperar esta sustitución genera cambios importantes tanto en la geometría como en la intensidad de las interacciones intermoleculares. Así las cadenas en el compuesto VI están a lo largo de la dirección [1,0,0] y vienen dadas por una interacción intermolecular tipo PH entre el H5 y un oxígeno del NO₂ ligado al C2. Esto lleva a que las cadenas estén orientadas a lo largo de la dirección intramolecular N2...H5, con la que forman un ángulo de 11,8(1,0)°. Las cadenas están ligadas vía interacciones débiles con otras cadenas relacionadas por centros de inversión en (1/2, 1, 0) y (1, 1/2, 0) dando lugar a planos de cadenas enlazadas. Como puede a partir de las distancias y ángulos de la Tabla IV.11, las interacciones entre cadenas son relativamente débiles.

Tabla IV.11. Geometría de las interacciones intermoleculares del compuesto VI (Å, °).

Interacciones que forman las Cadenas, dirección de las mismas [1,0,0]:

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
C5 - H5...O1 ⁽ⁱ⁾	0.89(2)	2.50(2)	3.362(2)	163.2(1.4)
C5 ⁽ⁱⁱ⁾ -H5 ⁽ⁱⁱ⁾ ...O1	0.89(2)	2.50(2)	3.362(2)	163.2(1.4)

Interacciones que unen las Cadenas:

C8 - H83...O4 ⁽ⁱⁱⁱ⁾	0.97(2)	2.71(2)	3.445(2)	132.7(1.3)
C8 ⁽ⁱⁱⁱ⁾ -H83 ⁽ⁱⁱⁱ⁾ ...O4	0.97(2)	2.71(2)	3.445(2)	132.7(1.3)
C9 - H91...O2 ^(iv)	0.98(2)	2.64(2)	3.099(2)	108.6(1.0)(*)
C9 ^(iv) -H91 ^(iv) ...O2	0.98(2)	2.64(2)	3.099(2)	108.6(1.0)

Operaciones de Simetría: (i) $x-1, y, z$, (ii) $x+1, y, z$
 (iii) $-x+1, -y+2, -z$, (iv) $-x+2, -y+1, -z$

La discusión del empaquetamiento cristalino del compuesto VII merece un párrafo aparte. Una de las razones más importantes para esto es que este es el único de los siete compuestos estudiados en esta tesis que cristaliza en un grupo espacial no-centrosimétrico. Es decir este es el único compuesto del que se puede esperar algún tipo de respuesta óptica no lineal de segundo orden en su estado cristalino natural. Otra de las razones por lo cual este compuesto debe ser estudiado por separado es que en el compuesto VII se ha reemplazado el grupo NR₂ que caracterizaba a los otros seis grupos por un grupo Ph-SO₂- que también presenta cierto carácter aceptor. Así se puede observar que la diferencia en los sustituyentes lleva en VII a poder lograr la obtención de un compuesto no-centro. Lo que es remarcable es el hecho de que a pesar de tener un sustituyente diferente las características generales del empaquetamiento cristalinos de este compuestos son las mismas que la de los compuestos anteriormente estudiados.

En la Tabla IV.12 se puede ver que las moléculas de este compuesto se ordena en cadenas paralelas, en la dirección [0,1,0]. Un dibujo de las interacciones intermoleculares del compuesto VII se puede observar en la Figura IV.13. Aquí se puede ver que, en las interacciones intermoleculares que dan lugar a las cadenas interviene un oxígeno, O1, del SO₂ el cual esta ligado, nuevamente, al H6. De esta forma todo parece indicar de que a pesar del cambio del sustituyente NR₂, el H6 continua siendo el hidrógeno más ácido del anillo aromático sustituido y por lo tanto principal generador del ordenamiento en cadenas en estos compuestos. De lo anterior se puede deducir que el carácter ácido del H6 esta generado por la sustitución de los H en las posiciones 2 y 4 del benceno por grupos NO₂, o sea que la intervención del H6 en interacciones intermoleculares que dan lugar a la formación de cadenas es una característica general que parece estar presente en todos los 2,4-dinitrobencenos. La geometría e intensidad de estos puentes de hidrógenos dependerán de la voluminosidad y de la electronegatividad del sustituyente en posición *ipso*. Otro punto importante es que en la interacción que forma la cadena, el O1 esta interaccionando debilmente con el H12, H en *orto* del anillo aromático no sustituido, lo cual además estabiliza la conformación molecular del bifenilo puenteado.

Tabla IV.12. Geometría de las interacciones intermoleculares del compuesto VII (Å, °).

Interacciones que forman las Cadenas, dirección de las mismas [0,1,0]:

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
C6 - H6...O1 ⁽ⁱ⁾	0.929(5)	2.477(4)	3.252(2)	140.9(5)
C12- H12...O1 ⁽ⁱ⁾	0.929(8)	2.620(6)	3.401(9)	142.0(5)
C6 ⁽ⁱⁱ⁾ -H6 ⁽ⁱⁱ⁾ ...O1	0.929(5)	2.477(4)	3.252(2)	140.9(5)
C12 ⁽ⁱⁱ⁾ -H12 ⁽ⁱⁱ⁾ ...O1	0.929(8)	2.620(6)	3.401(9)	142.0(5)

Interacciones que unen las Cadenas:

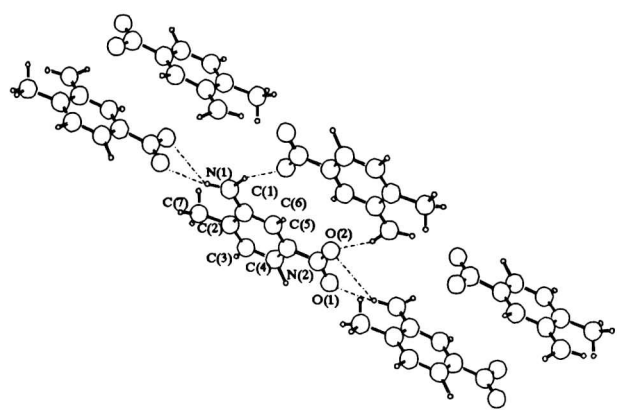
C9 - H9...O22 ⁽ⁱⁱⁱ⁾	0.93(1)	2.617(9)	3.465(9)	152.0(7)
C9 ^(iv) -H9 ^(iv) ...O22	0.93(1)	2.617(9)	3.465(9)	152.0(7)

Interacciones entre Planos, dirección [1,0,0]:

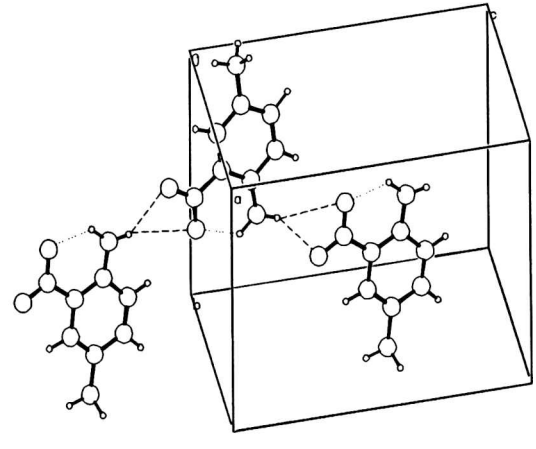
C11- H11...O12 ^(v)	0.93(1)	2.616(8)	3.423(8)	145.2(6)
C11 ^(vi) -H11 ^(vi) ...O12	0.93(1)	2.616(8)	3.423(8)	145.2(6)

Operaciones de Simetría:	(i) -x, y+1/2, -z+1,	(ii) -x, y-1/2, -z+1
	(iii)-x, y-1/2, -z+2,	(iv) -x, y+1/2,-z+2
	(v) x-1, y, z,	(vi) x+1, y, z

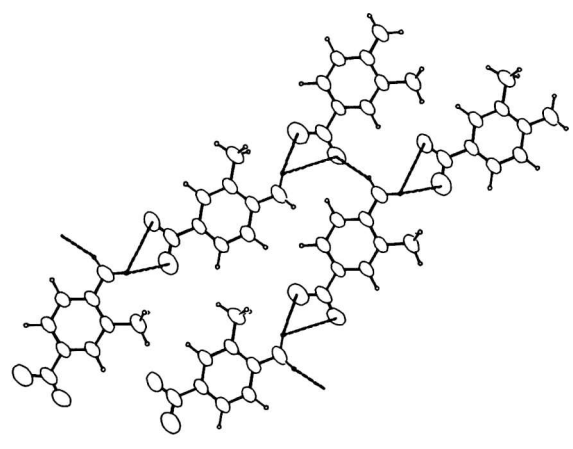
Las cadenas paralelas, mencionadas en el párrafo anterior, están unidas entre sí por PH que unen uno de los elementos de una cadena con dos de la cadenas próxima, por medio de interacciones a lo largo de la dirección [0,0,1]. Estas interacciones dan lugar a la formación de



(a) Compuesto I



(b) Compuesto II



(c) MNA

Figura IV.8 Empaquetamientos cristalinos de los compuestos I, II y MNA

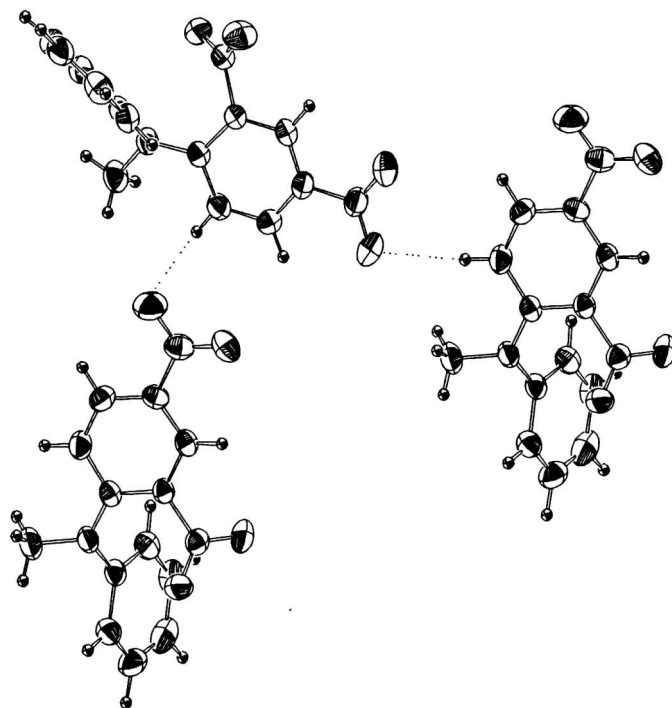


Figura IV.9 Formación de cadenas del compuesto III.

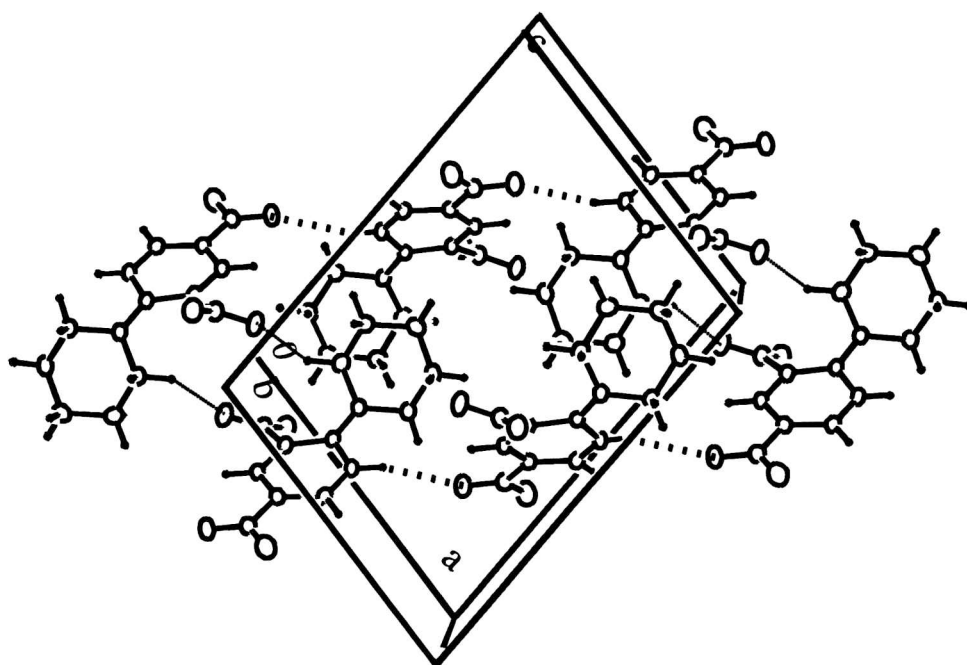
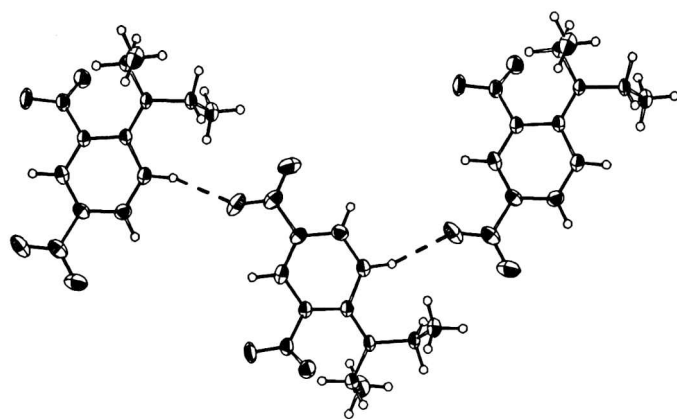
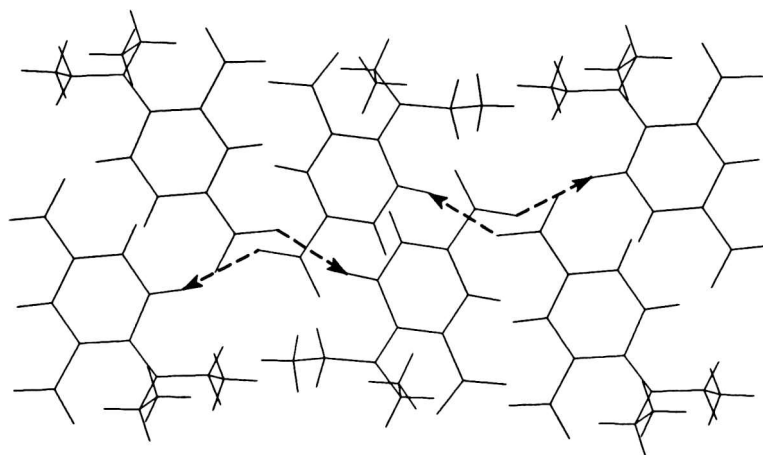


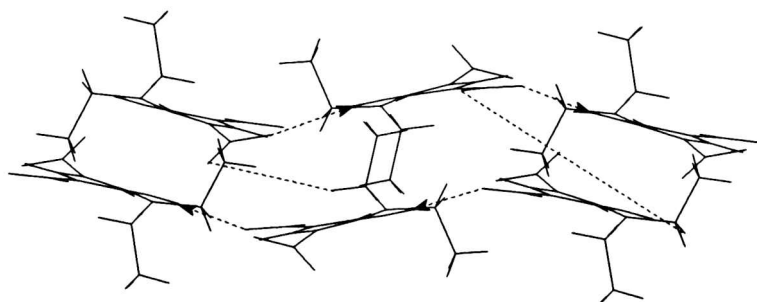
Figura IV.10 Empaquetamiento cristalino y celda unidad del compuesto IV.



(a)



(b)



(c)

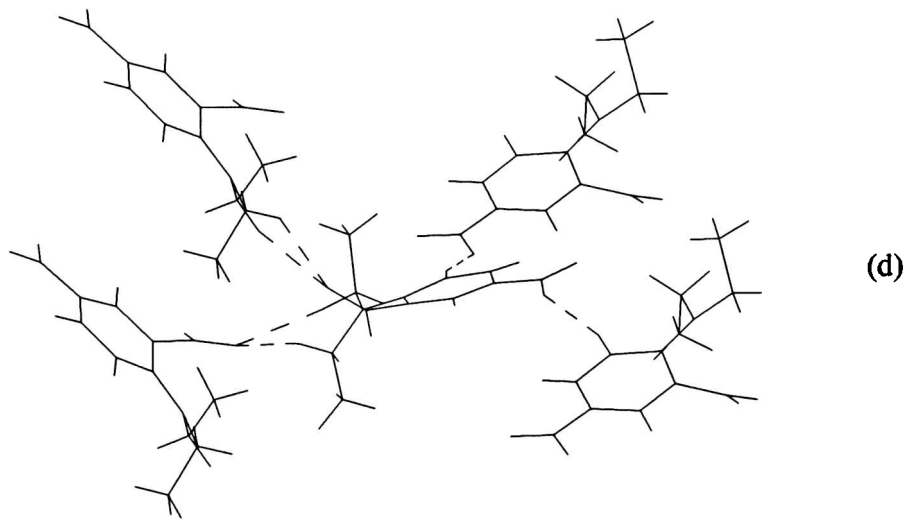


Figura IV.11 Empaquetamiento cristalino del compuesto V. (a) Interacciones en las cadenas. (b) Ordenamiento antiparalelo de las cadenas. (c) Interacciones en la cadena y entre las mismas. (d) Interacciones que unen los planos.

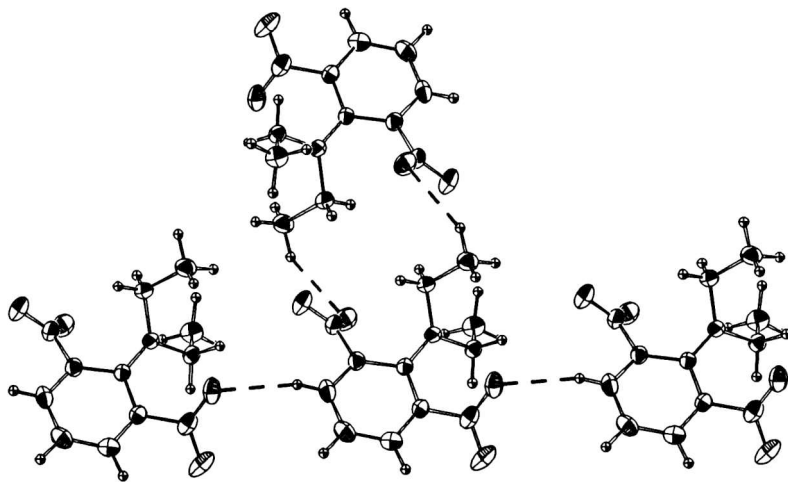


Figura IV.12 empaquetamiento cristalino del compuesto VI.

planos de cadenas, los cuales son perpendiculares al eje cristalino a (dirección de los planos: [1,0,0]). Estos planos, los cuales se apilan a lo largo del eje a , están unidos muy débilmente entre sí por interacciones tipo puentes de hidrógeno entre un molécula de un plano con una del plano superior y una del plano inferior. Así se puede observar que las interacciones que forman las cadenas son más fuertes que las que unen a las cadenas entre sí, lo cual es muy diferente de lo que pasaba en los otros compuestos. En muchos de ellos, estas interacciones eran más fuerte que las que daban lugar a las cadenas. De todas formas, en el compuesto **VII**, las interacciones más débiles son las interacciones entre planos.

IV.4 ANÁLISIS DE LOS ESPECTROS UV

IV.4.1 Espectro UV de los compuestos I y II

Los espectros UV en solución de los compuestos **I**, **II** y **MNA** fueron obtenidos en un espectrofotómetro Shimadzu UV-240 con un ancho de banda de 2nm. Los resultados de estas medidas se detallan en la Tabla IV.13.

Las anilinas altamente conjugadas presentan una banda muy intensa alrededor de los 375 nm. Esta banda puede ser interpretada como una banda de transferencia de carga intramolecular debido a una transición acompañada con una transferencia electrónica parcial desde el grupo donador amino al grupo aceptor nitro a través del sistema electrónico π del anillo bencénico (Suzuki, 1967). La intensidad y λ de esta banda depende de la posición relativa de los sustituyentes amino y nitro. Así, la **MNA** presenta una fuerte banda en lo 374 nm, mientras que la intensidad de esta banda, posicionada en los 370nm en **I** y en los 420 en **II**, cae abruptamente en ambos compuestos. Estas intensidades relativas concuerdan con lo esperado a partir de la posición relativa de los sustituyentes amino y nitro en los tres compuestos. Así la intensidad de esta banda, la cual esta relacionada con el grado de conjugación en la molécula, disminuye según la ley: *para* > *orto* > *meta*.

La banda que aparece en los 202 nm en compuesto **I**, la cual esta corrida a los 204 nm en el espectro de la **MNA** y en el del compuesto **II**, corresponden a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ del anillo bencénico. El espectro de los tres compuestos compuesto presenta además, una banda muy intensa entre los 224 y los 230 nm que puede ser interpretada como debido a una transición acompañada por una transferencia electrónica desde el grupo amino al anillo bencénico. Esta banda es, sin embargo, apreciablemente más débil en la **MNA**. La banda que aparece en 251 nm en **I** y en los 242 nm en la **MNA** corresponde a transiciones $n \rightarrow \pi^*$ modificadas por el grupo nitro. La aparición de transferencias parcial de carga desde y hacia el anillo bencénico era esperable debido a la coplanaridad de los grupos amino y nitro con el anillo aromático en estos compuestos.

Tabla IV.13. Espectros UV de I, II, MNA y *m*-NA

Comp.	1 ^{ra} banda		2 ^{da} banda		3 ^{ra} banda		4 ^{ta} banda		5 ^{ta} banda	
	λ_{\max} *	ϵ_{\max}	λ_{\max}	ϵ_{\max}	λ_{\max}	ϵ_{\max}	λ_{\max}	ϵ_{\max}	λ_{\max}	ϵ_{\max}
I	370	1.775	286	4.151	251	11.147	229	11.372	202	7.685
II	420	4.840	282	4.830	---	-----	230	17.400	204	6.920
MNA	374	11.108	260	2.337	242	3.565	224	4.821	204	9.508
<i>m</i> -NA ^b	370	1.349	275	3.981	235	17.378	---	-----	---	-----

* λ_{\max} en nm; ^b Passeron *et al.*, 1963.

El hombro en 260 nm presente en el espectro de la MNA se debe a un efecto batocrómico de sustituyente alcalino sobre el espectro del benceno (Suzuki, 1967). Tanto el espectro del compuesto I como el del II muestran una banda débil, en los 286 nm y 282 nm respectivamente, la cual muy probablemente provenga de una transición electrónica que involucre a los sustituyentes metil y nitro. La comparación de estos resultados del espectro UV con los encontrados en la literatura para la *m*-NA confirma nuestras suposiciones previas acerca de la magnitudes de los efectos conjugativos en estos compuestos

IV.4.1 Espectro UV de los compuestos III, IV y V

La Tabla IV.13 presenta los datos de los espectros UV de los compuestos III, IV, V y además de los compuestos 2,4-dinitroanilina, N,N-Dietil-4-nitroanilina y N-Metil-2,4-dinitroanilina, los cuales se incluyeron en la tabla para ayudar al análisis de los espectros de los compuestos bajo estudio. Las 2,4-dinitroanilinas en metanol (Miliaresi & Izmail'skii, 1962) muestran dos bandas de transferencias de carga en el UV, las cuales corresponden a transición electrónicas desde el grupo amino al los grupos *p* (banda 1) y *o*-nitro (banda 2). La energía de transición electrónica de estas bandas son una medida de la interacción por resonancia entre el grupo amino sustituido y los grupos nitros. Por otro lado la N,N-dialquilación de las 2,4-dinitroanilinas induce en su espectro un desplazamiento batocrómico y una amplificación estérica de la resonancia de la banda 1, mientras se observa una inhibición de la banda 2 (Punte, Rivero, Socolovsky, Nudelman, 1989). Esta inhibición de la banda 2 se debe a que el apantallamiento electrónico que se obtiene en un dado grupo cuando este es rotado fuera del plano del anillo un ángulo θ , disminuye la intensidad de la banda de transferencia de carga que involucre a este grupo según la ley $\epsilon_{\max} \propto \cos^2 \theta$. Así, si el *o*-NO₂ es coplanar producirá una atracción electrónica tanto inductiva como mesomérica de los electrones del R₁R₂N y provocará la disminución de la interacción por resonancia entre el amino y el *p*-NO₂, pero si es nocoplanar este grupo ejercerá solamente su efecto inductivo con la consecuente disminución de la interacción aunque en menor grado. Por lo tanto en las N,N-dialquil-2,4-dinitroanilinas es tiene que cuando

mayores sean los requerimientos estéricos del grupo amino sustituido, mayor será la rotación del *o*-NO₂ y mayor la interacción por resonancia entre el amino sustituido y el *p*-NO₂. Esta disminución estérica de la supresión electrónica de la interacción por resonancia en las 2,4-dinitroanilinas sustituidas fue puesta en evidencia por Kamlet, Adolph y Hoffsommer ya en 1964. El aumento estérico de la resonancia en un eje de la molécula está siempre acompañado de la inhibición estérica de la resonancia en otro eje de la molécula. Estos resultados indican que la desaparición de la banda 2 en las 2,4-dinitroanilinas se debe a que el sustituyente en *orto* esta fuertemente rotado fuera del anillo aromático en solución. Además si el grupo amino estuviera también rotado fuera del plano medio del anillo la intensidad de la banda 1 se reduciría.

Tabla IV.13. Espectros UV de III, IV, V y compuestos relacionados.

COMPUESTO	⁺ R ₁ R ₂ N → <i>p</i> -NO ₂ ⁻		⁺ R ₁ R ₂ N → <i>o</i> -NO ₂ ⁻	
	λ _{max}	ε	λ _{max}	ε
III ^(a)	380 nm	11.000	no observ.	
IV ^(b)	374 nm	11.500	no observ.	
V ^(c)	375 nm	16.600	no observ.	
2,4-dinitroanilina ^(d)	336 nm	14.450	390 nm	6.400
N,N-Dietil-4-nitroanilina ^(d)	395 nm	21.800	-----	-----
N-Metil-2,4-dinitroanilina ^(b)	348 nm	16.200	410 nm	6.300

(a) Eggiman, Schmid y Zollinger, 1975., (b) este trabajo, (C) Punte et al, 1989. (d) Miliaresi y Izmail'skii, 1962.

Como se puede observar en la Tabla IV.13 los espectro UV de los compuestos III, IV y V muestran un desplazamiento batocrómico de la banda 1 y una desaparición completa de la banda 2 indicando que la compresión estérica que aparece de la sustitución en *orto* es solucionada con una fuerte rotación del grupo *o*-nitro fuera del plano medio del anillo aromático. Al mismo tiempo la caída en la intensidad en la banda 1 de los compuestos III y IV indica en solución el grupo amino esta rotado fuera del plano medio del anillo aromático. En el compuesto V es más intensa que en los dos compuestos anteriores y al mismo tiempo que la banda observada en la 2,4-Dinitroanilina, no obstante como se puede observar esta banda es menos intensa que la correspondiente a la N,N-Dietil-4-dinitroanilina de manera que el compuesto V también presenta una disminución de la intensidad esperada de la banda 1 y por consiguiente una rotación del grupo amino, aunque no tan pronunciada como en los compuestos III y IV. De estos se deduce que en las N,N-dialquil-2,4-dinitroanilinas los grupos amino y *o*-

NO₂ comparten la necesaria rotación para lograr la distensión de la compresión estérica. Así la conformación en solución es diferente de la observada en estado sólido ya que, como vimos anteriormente, la rotación del grupo amino en estado sólido en estos compuestos es despreciable. Hay dos caminos posibles que pueden llevar, en estado sólido, a la coplanaridad de este grupo. Uno es que el grupo amino sustituido este formando un puente de hidrógeno que estabilice la conformación molecular tal como la vemos en estado sólido. El otro es que el ordenamiento en cadenas que se observa en el empaquetamiento cristalino de estos compuestos genere efectos cooperativos de largo alcance a lo largo de la cadena aumentando la conjugación dentro de cada una de las moléculas individuales lo cual obviamente forzaría al grupo amino a la coplanaridad. Hasta aquí no tenemos herramientas para poder decidir cual de los dos caminos es el correcto o si lo que ocurre es una combinación de los dos.

Los espectros UV del compuesto IV y de la N-Metil-2,4-dinitroanilina se obtuvieron desde metanol en un espectrofotómetro Shimadzu UV 260.

Referencias

Allen, F. H., Kennard, O., Watson, D. G., Brammer, L., Orpen, A. G. y Taylor, R. (1987). *Chem. Des. Autom. News*, **8**, 131.

Allen, F. H. y Kennard, O. (1993). *Chem. Des. Autom. News*, **8**, 131.

Caloprieto, M., Domenicano, A., Marciante, C. y Portalone, G. (1981). *International Union of Crystallography. Supp. Acta Cryst.* **A37**, C-199.

CAD-4-PC. Version 1.2 Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands.

Cremer, D. y Pople, J. A. (1975). *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 1354.

Dhaneshwar, N. N., Tavale, S. S. y Pant, L. M. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 2507.

Domenicano, A., Schultz, G., Hargittai, I., Caloprieto, M., Portalone, G. George, P. y Bock, C. W. (1989). *Struct. Chem.*, **1**, 107.

Ellena, J., Punte, G., Rivero, B. E., Remedi, M. V., de Vargas, E. B. y de Rossi, R. (1995). *J. Chem. Cryst.*, Vol. **25**, N° 12, 801.

Ellena, J., Punte, G. y Rivero, B. E. (1996a). *J. Chem. Cryst.*, Vol. **26**, N° 5, 319.

Ellena, J., Punte, G. y Rivero, B. E. (1996b). *Acta Cryst. C.*, **C52**, 2074.

Ellena, J., Punte, G. y Nudelman, N. S. (1996c). *Acta Cryst. C.*, **C52**, 2929.

Ellena, J., Punte, G. y Nudelman, N. S. (1997a). *Acta Cryst. C*, Vol. **C53**, 1930.

- Ellena, J., Punte, G. y Nudelman, N. S. (1997b). En redacción para ser enviado a *Acta Cryst. B*.
- Fair, C. K. (1990). *MoLEN*. Sistem Inteligente interactivo para el análisis de estructuras Cristalinas. Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands.
- Howard, S. T., Hursthouse, M. B., Lehmann, C. W., Mallinson, P. R. y Frampton, C. S. (1992). *J. Chem. Phys.* **97**, 5616.
- Johnson, C. K. (1976). *ORTEP-II*. Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
- Lipscomb, G. F., Garito, A. F. y Narang, R. S. (1981). *J. Chem. Phys.*, **75**(3), 1509.
- Mak T. C. W. y Trotter, J. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 68.
- Nardelli, M. (1983). *PARST*. Nardelli, M. *Computer & Chemistry*. **7**, 95.
- Panunto, T. W., Urbánczyk-Lipkowska, Z. Jhonson, R. y Etter, M. C. (1987). *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 7786.
- Passeron, S. y Brioux, G. A. (1963). *Bull. Soc. Chim. France*. **S5**, 35.
- Ploug-Sorensen, G. y Andresen, E. K. (1987). *Acta Cryst. C*, **C42**, 1813.
- Prasad, L., Gabe, E. J. y Le Page, Y. (1981). *Acta Cryst.* **B38**, 674.
- Punte, G., Rivero, B. E., Socolovsky, S. E. y Nudelman, N. S. (1989). *Acta Cryst.* **C45** 1952.
- Sheldrick, G. M. (1985). *SHELXS86*. Programa para la resolución de estructuras cristalinas. Univ. of Göttingen, Germany.
- Sheldrick, G. M. (1992). *SHELXL93*. Programa para el Refinamiento de Estructuras Cristalinas. Univ. of Göttingen, Germany.
- Spek A. L. (1990). *Acta Cryst.* **A46**, C34.
- Suzuki, H., *Electronic Absorption Spectra and Geometry of Organic Molecules*; Academic Press: New York, 1967; pp. 463-498.
- Zsolnai, L. y Pritzkow, H. (1996). *ZORTEP*. Programa Gráfico para Estructuras Cristalinas para PC. Universidad de Heidelberg, Alemania.

CAPITULO V ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LA DENSIDAD DE CARGA ELECTRONICA DEL COMPUESTO 2-METIL-5-NITROANILINA

Introducción

El examen exhaustivo de las interacciones intermoleculares, realizado a partir del análisis de la topología de la densidad de carga experimental de algún compuesto representativo de los sistemas de interés, permitirá dilucidar la naturaleza de dichas interacciones. Por lo tanto se decidió determinar, experimentalmente, la densidad de carga electrónica del compuesto 2-metil-5-nitroanilina (**I**). La elección de este compuesto se basó en que es un isómero de la 2-metil-4-nitroanilina (**MNA**) y que presenta un patrón de puentes hidrógenos (**PH**) similar a ésta (Ellena, Punte y Rivero, 1996). Debe recordarse que la **MNA** muestra un efecto electroóptico lineal (Lipscomb *et al.*, 1981) y un coeficiente de generación de segundos armónicos excepcionalmente grandes (Levine *et al.*, 1979). Lo expuesto anteriormente indica que el estudio de **I** permitirá conocer en profundidad interacciones cuya comprensión facilitará el avance en el entendimiento de las relaciones entre las propiedades moleculares y macroscópicas en los compuestos de interés. Otro factor determinante en la elección de **I** fue la posibilidad de obtener monocristales de tamaño considerable, requisito indispensable para la realización de un estudio por difracción de neutrones que permitiera la localización de los átomos de hidrógeno. Esto agrega un interés extra al presente estudio pues la ubicación de los hidrógenos posibilita la determinación del grado de carácter piramidal del grupo amino en las anilinas. Es importante remarcar que en la mayoría de los cálculos teóricos realizados en sistemas que contienen al grupo amino no se ha tenido en cuenta el carácter piramidal del mismo. De acuerdo con Bludsky *et al.* (1996) esto es debido a la falta de resultados experimentales confiables. Cálculos semi-empíricos de agregados de la *p*- y *m*- nitroanilina en los que se tuvo en cuenta la no planaridad del grupo concluyeron que la agregación molecular conduce a la planarización del mismo (Sarma, Laxmikanth Rao, J. y Bhanupraskash, 1995, y referencias a partir de ésta), por otra parte estudios experimentales de deformación de densidad realizados con cristales de calidad pobre indicarían la no planaridad del grupo amino (Howard *et al.*, 1992). Queda evidenciada en lo dicho anteriormente la necesidad de realizar una investigación sobre el tema. Por lo tanto, como parte de este trabajo se determinó la densidad de carga de **I** a partir de datos de difracción de Rayos-x de alta resolución y de difracción de neutrones, ambos a 100(1) K. En este capítulo se describen los pasos seguidos para su determinación y los resultados obtenidos de su análisis.

V.1 COLECCION DE DATOS

V.1.1 Datos de Difracción de Neutrones

El compuesto **I**, obtenido de una fuente comercial (Janssen), fue purificado por recristalización por enfriamiento de una solución saturada en caliente. Este proceso se realizó dos veces, primero usando como solvente benceno y posteriormente metanol. A partir de lo anterior se obtuvo un material policristalino anaranjado el cual fue utilizado como materia prima para la cristalización. El monocristal de tamaño adecuado utilizado en el estudio de difracción de neutrones creció por evaporación muy lenta a temperatura ambiente usando metanol como solvente. Los datos de neutrones se colectaron en la fuente de neutrones pulsados de ISIS (Rutherford Appleton Laboratories, Inglaterra) usando el difractómetro de Laue de monocristal de tiempo de vuelo, SXD. Como se vio en el capítulo III la técnica de difracción de Laue de Tiempo de Vuelo (tofLD) permite medir un volumen tridimensional, totalmente resoluble, del espacio recíproco en una sola medida, o "frame". Esto se realiza combinando la técnica de tiempo de vuelo disponible en las fuentes de neutrones pulsadas, por la cual el tiempo de llegada de cada neutrón al detector nos da una medida de su longitud de onda, con el uso de grandes detectores de área sensibles a la posición (PSDs) (ver Figura V.1). La colección de un conjunto completo de factores de estructura en esta geometría de difracción consiste en la acumulación de una serie de tales "frames", cada uno de los cuales se colecta con un arreglo estacionario del detector y del cristal.

El cristal, de $6 \times 3 \times 2 \text{ mm}^3$, se colocó sobre una fibra de aluminio sosteniéndolo con dos tiras adhesivas también de aluminio (ver Fig V.2). El sujetar el cristal con dos tiras adhesivas de aluminio no solo sirve para fijarlo, sino también para lograr una mejor conducción térmica entre la fibra de aluminio y el cristal, al aumentar la superficie de contacto térmico. Esto asegura que la temperatura indicada por la termocupla sea también la temperatura del cristal. Dado que las tiras adhesivas son muy delgadas y que el aluminio es muy transparente a los neutrones, la absorción de neutrones por las misma es despreciable. La situación con la fibra es diferente, ya que si bien es de aluminio los microcristales que lo componen pueden tener una orientación preferencial dando entonces picos de difracción no deseados. Así que, para disminuir el ruido de fondo producido por la fibra de aluminio, a ésta se la recubrió con un placa de cadmio, ya que el cadmio es un buen absorbente de los neutrones térmicos utilizados en el experimento de difracción. El cristal así montado se colocó en un goniómetro de dos círculos (ϕ , χ) dentro de un crióstato de helio de circulo cerrado (CCR) en el instrumento SXD en la fuente de neutrones pulsados de ISIS (Wilson, 1990, 1995) (ver Figura V.3). Los datos se colectaron a $100 \pm 1 \text{ K}$, donde la temperatura, controlada por una computadora, se midió por medio de una termocupla de Rh-Fe situada a 10 mm de la muestra, en la cabeza del CCR.

En este experimento se utilizaron dos PSDs, cada uno de $192 \times 192 \text{ mm}^2$ de área activa

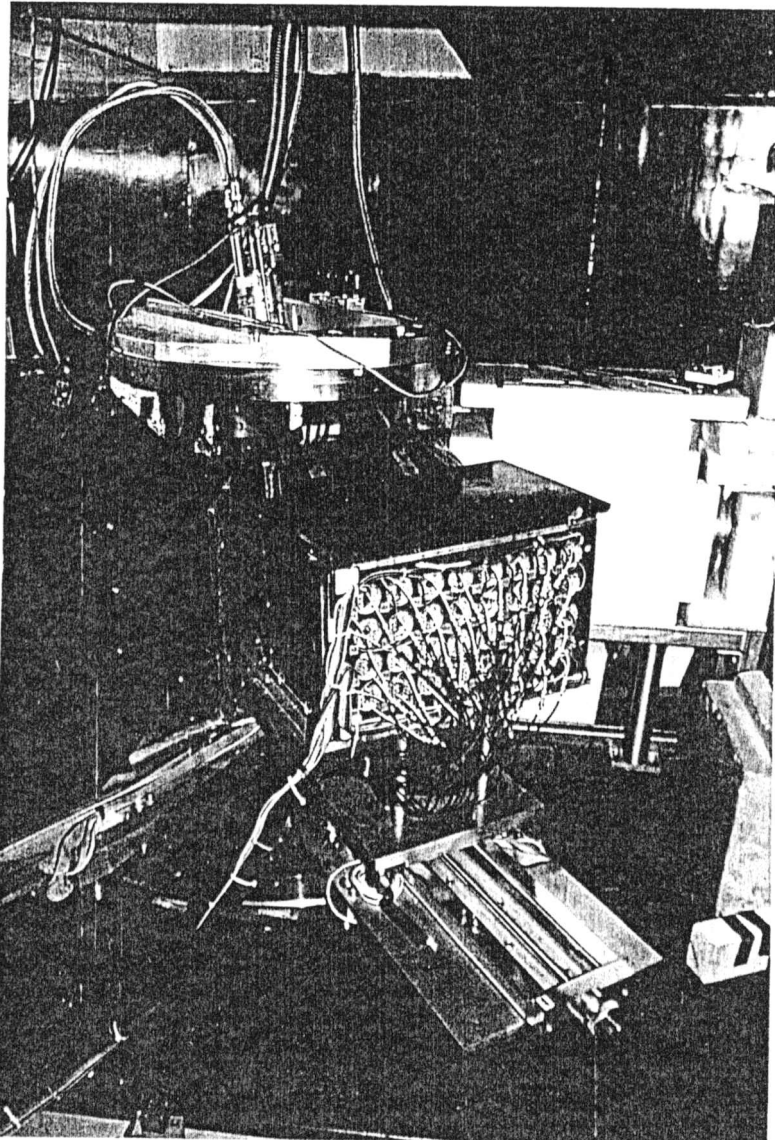
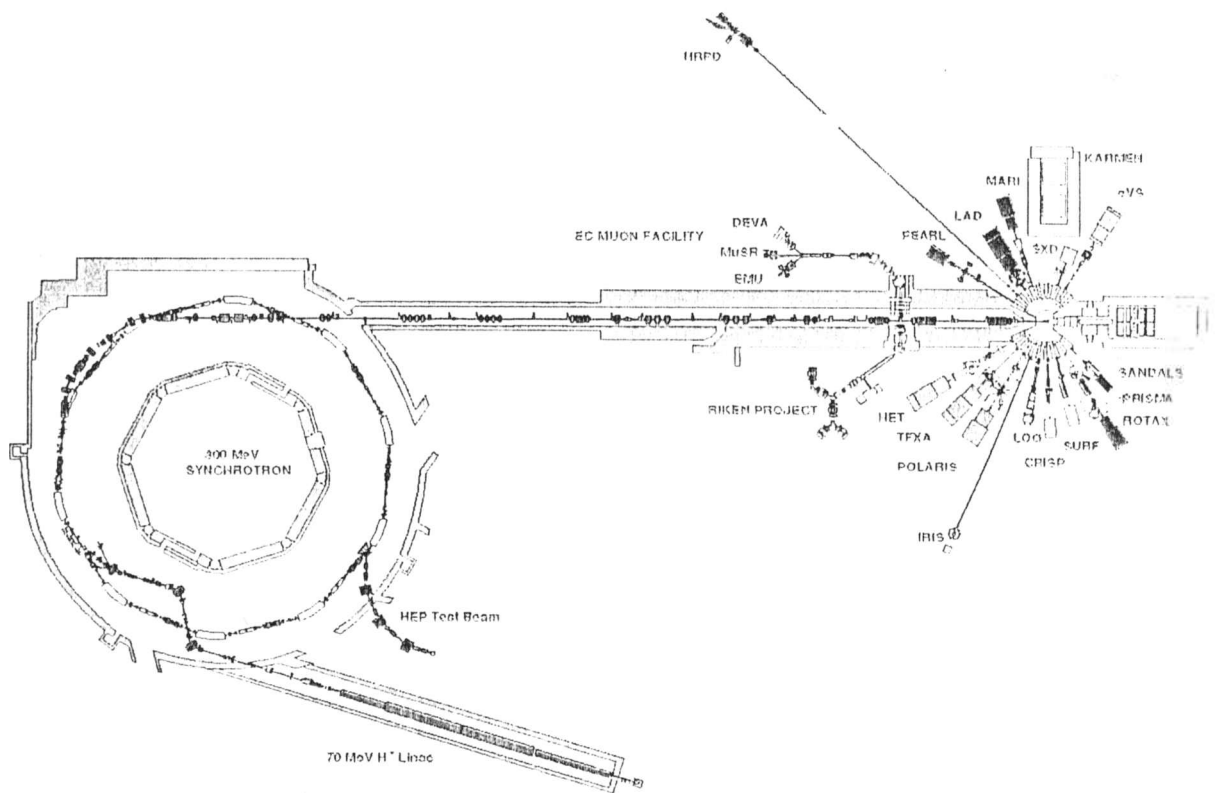


Figura V.1 Detectores de área sensibles a la posición (PSDs) del difractómetro de Laue de monocristal de tiempo de vuelo, SXD en ISIS, Inglaterra.

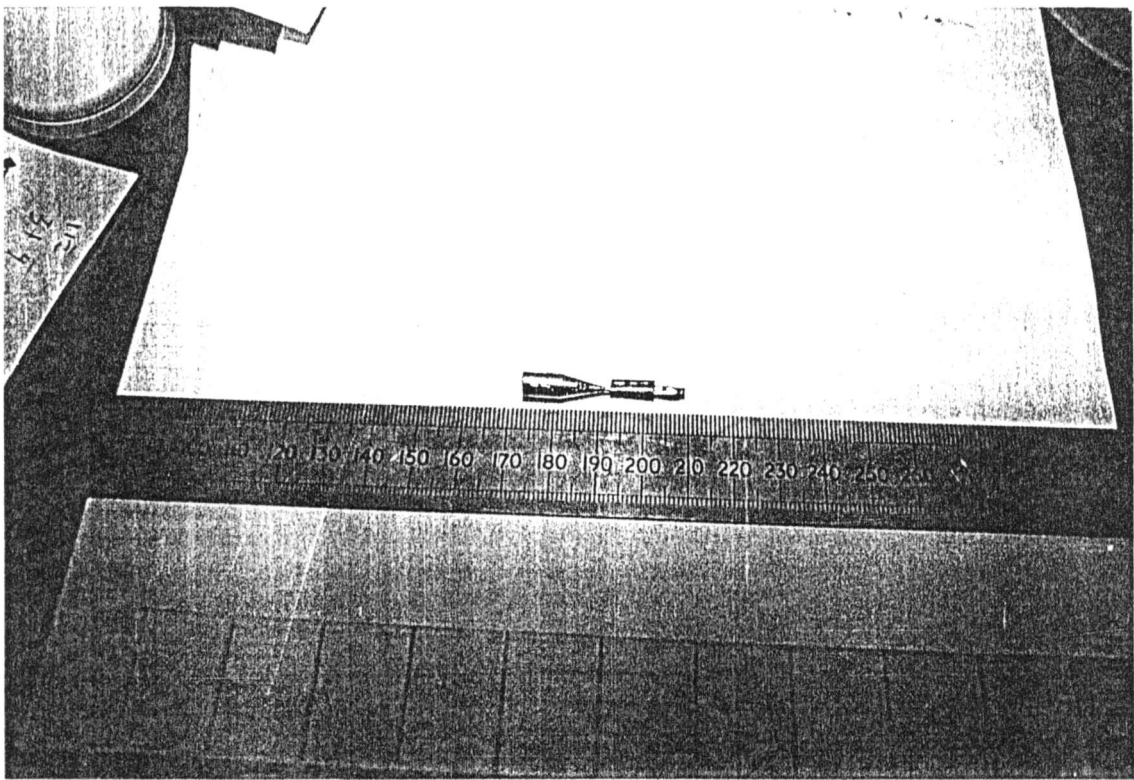


Figura V.2 Fibra de aluminio sobre la que se sostiene el cristal por medio de dos tiras adhesivas también de aluminio.

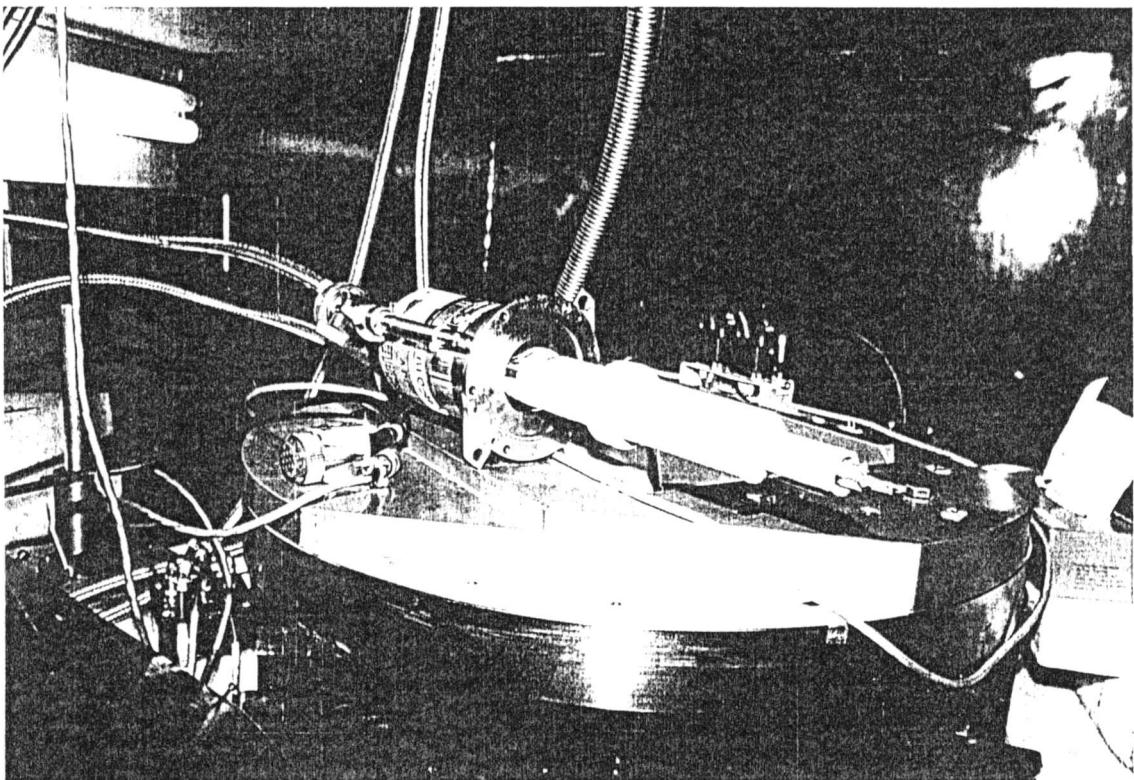


Figura V.3 Fibra de aluminio montada sobre el crióstato de helio de circulo cerrado (CCR) en el instrumento SXD en la fuente de neutrones pulsados de ISIS.

con "pixels" de 3 mm x 3 mm. Estos detectores se centraron en: a) $2\theta=52,46^\circ$ y a aproximadamente 203,14 mm de la muestra (detector de bajo ángulo), y b) $2\theta= 123^\circ$ y a aproximadamente 145 mm de la muestra (detector de alto ángulo).

Los datos se colectaron en 42 "frames" por cada detector, variando los ángulos θ y χ (ver Tabla V.1) de modo de obtener una buena cobertura del espacio recíproco. El rango de longitudes de ondas utilizado en la medida fue 0.5-5 Å. El tiempo de exposición de los "frames" fue de alrededor de 3hs, lo que llevó a la observación de varios cientos de reflexiones por cada "frame". El tiempo de exposición de cada "frame" fue diferente debido a variaciones en el flujo de los neutrones provenientes de la fuente pulsada (flujo normal: 180 μ Amperes/hora), ya que los frames fueron colectados a 550 μ Amperes cada uno, para asegurar que todos los "frames" recibieran la misma exposición. Este método de colección de datos, y el alto grado de solapamiento entre los "frames" colectados en diferentes momentos, lleva a que el conjunto de datos contenga una gran sobredeterminación de reflexiones equivalentes. A partir de los procedimientos de normalización y de promediado de las reflexiones equivalentes no se pudo observar ningún cambio medible en el poder difractor del cristal durante la colección de datos.

Tabla V.1 Angulos ϕ y χ a los que se midieron los "Frames".

$\phi = -2.5$	$\chi = 0, 30, 60, 90, 120, 150$
$\phi = -14$	$\chi = 15, 45, 75, 105, 135, 165$
$\phi = -27$	$\chi = 180, 150, 120, 90, 60, 30$
$\phi = -41$	$\chi = 165, 135, 105, 75, 45, 15$
$\phi = -54$	$\chi = 0, 30, 60, 90, 120, 150$
$\phi = -62$	$\chi = 15, 45, 75, 105, 135, 165$
$\phi = -80$	$\chi = 180, 150, 120, 90, 60, 30$

El refinamiento de los parámetros de celda y la matriz de orientación, así como la integración de los picos, se realizaron siguiendo los lineamientos detallados en el capítulo III. Las intensidades de las reflexiones se normalizaron a la forma del haz incidente usando la dispersión incoherente proveniente de una muestra de vanadio. En este punto se aplicaron correcciones por absorción semiempíricas usando la dispersión del vanadio y del cristal. Las intensidades resultantes fueron reducidas a factores de estructura, dando un conjunto de 17.278 datos. Estos datos fueron utilizados en el programa de refinamiento por cuadrados mínimos CCSL (Brown y Matthewman, 1993), donde se le aplicó una corrección por extinción basada en el formalismo de Becker-Coppens (Becker y Coppens, 1974a,b), usando un modelo gaussiano

con la mosaicidad de la muestra como única variable.

Los factores de estructura resultantes fueron promediados mediante la utilización del programa de refinamiento estructural GSAS (Larsen y von Dreele, 1986) tomado como estructura inicial la obtenida en la medida de difracción de Rayos-x a temperatura ambiente (Ellena, Punte y Rivero, 1996). Los 17.278 datos observados llevaron a 3386 reflexiones no equivalentes promediadas (factor de acuerdo del promediado: $R_{\text{prom.}}=0,06$) las cuales se utilizaron en el refinamiento final. Es importante enfatizar, en este punto, la gran sobredeterminación en el conjunto de datos colectados en esta medida. Los datos cristalográficos se detallan en la Tabla V.2.

V.1.2 Datos de Difracción de Rayos-X

Suelen utilizarse distintas estrategias para realizar colecciones de datos de difracción de Rayos-X, a fin de llevar a cabo un análisis de la densidad de carga. La mas usuales implican la colección de datos de toda la esfera recíproca hasta al menos 1.0 \AA^{-1} en resolución, o la colección de toda la esfera hasta una baja resolución (por ej. 0.7 \AA^{-1}) y a mayor resolución la colección de reflexiones con $I > 2,3$ o más $\sigma(I)$. En el estudio a describir en los próximos párrafos la colección de datos se realizó en un difractómetro de 3 círculos Siemens SMART equipado con un detector de área CCD (Charge Coupled Device) y un crióstato de flujo abierto de N_2 Oxford Cryosystems (Cosier & Glazer, 1986). La utilización de un detector de área hace que la elección de la estrategia para la colección de datos no sea trivial. Al usar específicamente el SMART, la tarea se ve facilitada por el programa ASTRO (Siemens, 1995). Durante el experimento, una superficie constante de la esfera de Ewald se proyecta sobre el detector, de esta forma, durante el barrido del detector se miden todas las reflexiones que pasan a través de esta área. A bajo ángulo (2θ) esto incluye casi todos los vectores de dispersión hasta un K_{max} . A alto ángulo solo los vectores de dispersión cercanos al plano ecuatorial pasan a través de esta área y se requieren más posiciones azimutales para cubrir toda la esfera del espacio recíproco.

Un cristal de color anaranjado de dimensiones $0.2 \times 0.34 \times 0.44 \text{ mm}$ se usó para colectar datos a $100(1) \text{ K}$ durante aproximadamente diez días. El cristal se obtuvo seccionando un cristal de mayor tamaño, el cual posteriormente se utilizó en el experimento de difracción de neutrones detallado anteriormente. El cristal estaba limitado por las siguientes caras: 111, $-1-1-1$, 101, $-10-1$, 21-3, $-2-13$. Las reflexiones se midieron utilizando radiación $K\alpha$ de Mo con un generador de Rayos-x operado a 35kV y 55mA . Estos valores están dentro de los límites de trabajo especificados por los fabricantes del tubo de Rayos-x. Una esfera de datos fue colectada dos veces, una a continuación de la otra, con el detector centrado en $2\theta=29^\circ$ y a una distancia de 4.5 cm del cristal. El máximo valor de 2θ de los datos colectados en esta posición fue de 60.65° . Se colectaron "frames" de 20 segundos de exposición con pasos en ω de 0.2° y ϕ

posicionado en 0, 88, 180, 270, 45, 135, 225 y 315°. De esta manera se colectaron un total de 6660 "frames". A continuación y de igual manera se colectaron otros 6653 "frames" con 40 segundos de exposición cada uno, con el detector centrado en $2\theta=68^\circ$. A valores altos de 2θ el tiempo de exposición fue incrementado para compensar por el decrecimiento en las intensidades. Esto permitió obtener datos de difracción hasta $2\theta_{\max} = 95.32^\circ$ (1.044 \AA^{-1} usando radiación $K\alpha$ de Mo, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$).

Dado que la información sobre la distribución de los electrones de valencia está contenida en las reflexiones de bajo ángulo, se consideró importante, en vista al estudio a realizarse, utilizar la mayor cantidad de tiempo posible en las reflexiones de bajo ángulo. Por lo tanto se colectaron otros 7470 "frames" con el detector nuevamente posicionado en $2\theta=29^\circ$ pero esta vez con $\phi = 22.5, 112.5, 202.5, 292.5, 67.5, 157.5, 247.5, 337.5, 10$ y 100° . De esta manera la esfera del espacio recíproco hasta $2\theta=60.73^\circ$ fue colectada algo más de 4 veces en total, en diferentes posiciones azimutales, dando una mayor redundancia en valores de ψ para reflexiones equivalentes. Esto permite realizar una mejor corrección por absorción.

Este procedimiento fue seguido para incrementar la exactitud de las intensidades medidas a fin de obtener buenos resultados en el estudio de análisis de la densidad de carga. El razonamiento detrás del mismo es que si las intensidades no pueden ser determinadas con exactitud suficiente con un detector de área CCD, esta exactitud puede incrementarse repitiendo la medida tantas veces como sea posible y luego promediándolas.

Tabla V.2 Datos cristalográficos para la 2-metil-5-nitroanilina.

<i>Parámetro</i>	<i>Rayos-x</i>	<i>Neutrones</i>
Grupo Espacial	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n
Temperatura (K)	100(1)	100(1)
$\lambda(\text{\AA})$	0.71073	0.5-5
a(\AA)	9.3769(19)	9.3690(19)
b(\AA)	5.5642(11)	5.5630(11)
c(\AA)	13.6500(27)	13.626(3)
$\beta(^\circ)$	92.54(3)	92.36(3)
V(\AA^3)	711.5(3)	709.6(3)
Reflecciones Medidas	71734	17278
Reflecciones únicas	6787	3386
R _{int}	0.0244	0.06
Corrección por absorción	Si	Si
Corrección por extinción	No	Si

Tanto la colección como el procesamiento de los datos de difracción de Rayos-x se

realizó utilizando los programas provistos con el difractor SMART (Siemens, 1995). En la Tabla V.2 se detallan los datos cristalográficos de las medidas de Rayos-x y neutrones..

V.2 REFINAMIENTOS ESFERICOS DE RAYOS-X Y NEUTRONES

V.2.1 Refinamiento de Neutrones

El refinamiento de los datos de neutrones utilizando el modelo de átomo esférico se realizó tomando como punto de partida las posiciones y parámetros térmicos obtenidos en el estudio de Rayos-x a temperatura ambiente (Ellena, Punte y Rivero, 1996). La estructura se refinó por un procedimiento de cuadrados mínimos de matriz completa en F por medio del programa *SHELX-76* (Sheldrick, 1976). A cada reflexión se le asignó un peso w , inversamente proporcional a la desviación standard estimada de la observación $w = A / \{ \sigma_c^2(F_o) + (kF_o^2) \}$, donde $\sigma_c(F_o)$ esta basado en el conteo estadístico, A es un parámetro refinable cuyo valor final fue: $A=0.5578$, y a k se le dio el valor 0.001 basándose en la inestabilidad del instrumento. Las longitudes de dispersión de neutrones (en fm) utilizadas en el refinamiento fueron $b_c = 6.65$, $b_N = 9.30$, $b_o = 5.81$, $b_H = -3.74$.

Se refinaron 57 parámetros posicionales, 114 parámetros térmicos anisotrópicos, y el factor de escala, dando un total de 172 parámetros refinados utilizando 3386 reflexiones con $I > 2\sigma(I)$. Los factores de acuerdo del refinamiento final se detallan en la Tabla V.3, mientras que los parámetros atómicos, térmicos y posicionales, resultantes se detallan en las Tablas V.4 y V.5.

V.2.2 Refinamientos Esféricos de Rayos-x

Se realizaron dos refinamientos, utilizando el modelo de átomo esférico, de los datos de Rayos-x. Uno utilizando todas las reflexiones colectadas, refinamiento TD. El otro utilizando solamente los datos de alto orden, o sea reflexiones con $\sin(\theta) / \lambda > 0.08 \text{ \AA}^{-1}$, refinamiento AO. Como se explicara en los capítulos anteriores, las reflexiones de alto ángulo son las que contiene la información proveniente del carozo de la nube electrónica. Por lo tanto, es de esperar que las posiciones atómicas halladas en un refinamiento con reflexiones de alto ángulo no estén influenciadas por las deformaciones de la capa de valencia, de manera que sean muy similares a las encontradas por medio de un refinamiento utilizando datos de neutrones.

Los refinamientos esféricos utilizando los datos de Rayos-x se realizaron por cuadrados

mínimos en F utilizando el paquete de programas para refinamiento y análisis de la densidad de carga XD (Koritsanszky et al., 1997). Como estructura inicial se utilizó, en ambos casos, la obtenida en el refinamiento de neutrones fijando tanto las posiciones como los parámetros térmicos de los átomos de hidrógenos a las allí encontradas. Esto dio un total de 100 parámetros refinados. Los factores de dispersión de Rayos-X se tomaron de las *International Tables for X-ray Crystallography* (1974, Vol. IV). En ambos refinamientos se utilizaron solamente las reflexiones con $I > 3\sigma(I)$, y se usó el esquema de pesadas: $w = 1/\sigma_c^2(F_o)$.

Los factores de acuerdo obtenidos en el último ciclo de refinamiento, utilizando los datos de alto orden (AO) y todos los datos (TD), se detallan en la Tabla V.3. Los parámetros atómicos resultantes del refinamiento de AO se detallan en las Tablas V.4 y V.5.

El mapa fourier diferencia en el plano de la molécula, obtenido a partir del refinamiento AO, se muestra en la Fig. V.4. Allí se puede observar la existencia de densidad de carga electrónica residual no descrita por el modelo esférico. Cabe destacar aquí que este mapa es de fundamental importancia para el análisis de los datos que se hará en lo que sigue en este capítulo. Su importancia radica en que prueba claramente que los datos de difracción de Rayos-x de alta resolución colectados en este trabajo dan cuenta no solamente de la parte esférica de los átomos, como lo harían los datos de difracción de Rayos-x obtenidos para un análisis convencional, sino también de la deformación de la densidad de carga que da lugar a la formación de los enlaces químicos. El mapa Fourier diferencia parece indicar distinta disponibilidad para los enlaces en los oxígenos del grupo nitro y en los hidrógenos del amino. Además, hay indicios de interacciones intermoleculares atractivas, así como de cierta disminución de la carga asignada por el modelo esférico al N2 y al O1.

V.2.3 Comparación de los resultados de los Refinamientos con datos de Rayos-x y Neutrones

Las posiciones atómicas obtenidas a partir de los datos de difracción de Rayos-x de alto ángulo (AO), de todos los datos (TD) y los de neutrones son muy similares entre sí. Sin embargo los valores obtenidos a partir de los datos de AO son más próximos a los de neutrones que los obtenidos utilizando todos los datos, como era de esperar. En el refinamiento TD de Rayos-x aparecen correlaciones altas entre los parámetros posicionales y las densidades de carga en los enlaces. La Fig. V.5 muestra un diagrama *ZORTEP* (Zsolnai y Pritzkow, 1996) de la molécula 2-metil-5-nitroanilina obtenido a partir de las posiciones y parámetros térmicos de neutrones.

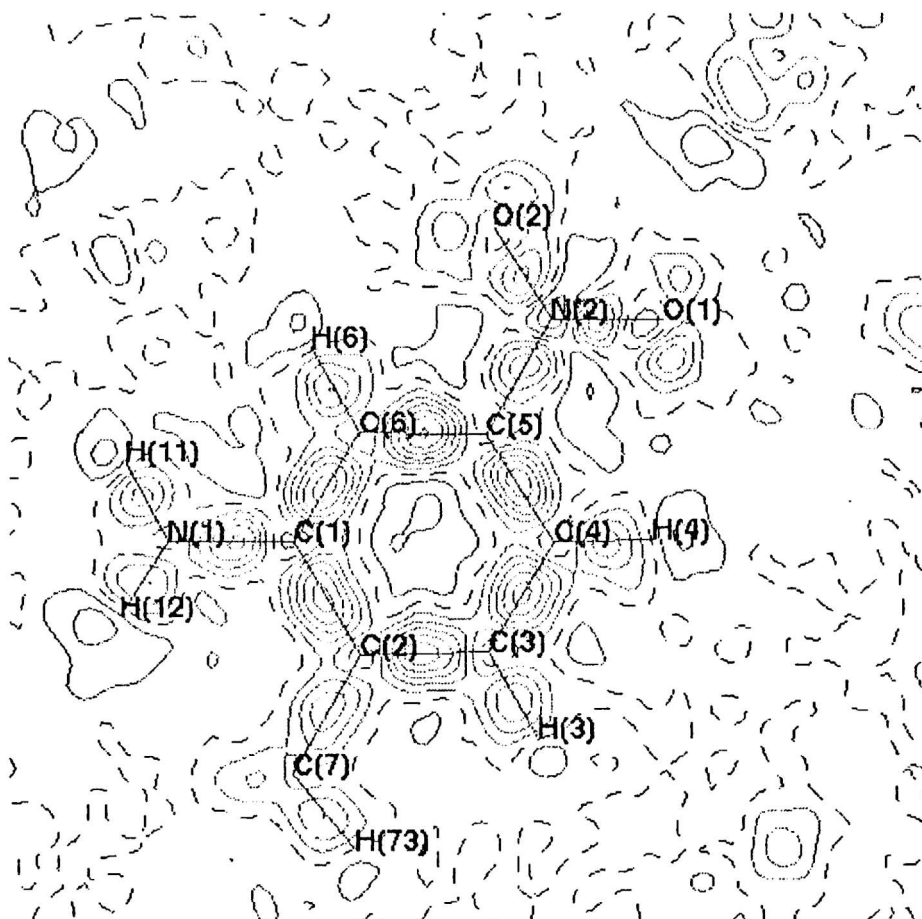


Figura V.4 Mapa fourier diferencia calculado a partir del modelo esférico.

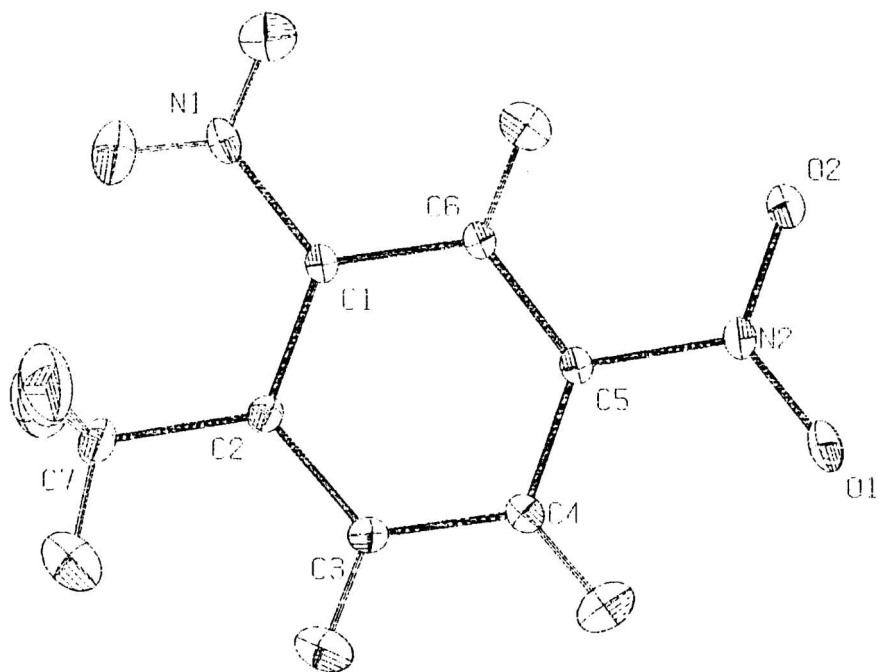


Figura V.5 Diagrama ZORTEP del la molécula mostrando los elipsoides térmicos y la nomenclatura de los átomos.

Tabla V.3 Factores de acuerdo de los refinamientos esféricos y multipolares.

	Esféricos			Multipolares	
	Neutrones	AO	TD	Neutrones	Combinado
Rango en sen (θ) / λ	-----	0.8 -1.04	0.05 - 1.04	0.05 - 1.04	0.05 - 1.04
No. de Observaciones	3386	1314	3906	4361	4361
No. de parámetros	172	100	100	298	297
R(F)	0.0677	0.0297	0.0335	0.0410	0.0166
R _{Todos} (F)	0.0677	0.0625	0.0628	0.0410	0.0166
wR(F)	0.0571	0.0261	0.0449	0.0404	0.0182
wR(F ²)	----	0.0489	0.0898	0.0795	0.0348
wS	----	0.9035	2.0607	1.7901	1.1091

Los parámetros térmicos derivados del refinamiento AO de Rayos-x en este experimento son más grandes que los obtenidos a partir de difracción de neutrones. Generalmente estas divergencias se atribuyen, entre otras causas, a diferencias en las temperaturas de las mediciones. Otra factor que contribuye a estas diferencias es el modelo de átomo independiente utilizado en el refinamiento. Al refinar datos de Rayos-x, los parámetros térmicos pueden estar sobreestimados porque, usualmente, absorben cualquier deficiencia del modelo, como por ejemplo el no estar teniendo en cuenta la densidad en las ligaduras. O sea los parámetros térmicos de un átomo dado se agrandará en las direcciones en las cuales está ligado a otros átomos, para compensar la deformación de la densidad electrónica debida a la ligadura. Un análisis detallado de los parámetros vibracionales se muestra en la Tabla V.6. En esta tabla se calcularon los promedios de los parámetros térmicos U_{ii} y el cociente $r_{ii} = [\sum \bar{U}_{ii}(N)] / [\sum \bar{U}_{ii}(AO)]$ para los valores de U_{ii} obtenidos de los refinamientos de Rayos-x de alto ángulo y de neutrones para todos los átomos y para fragmentos moleculares que pueden considerarse como grupos rígidos.

Los resultados muestran una diferencia de temperatura aparente muy importante entre los dos experimentos, dando un $\bar{r} \sim 0.88$. Los valores de los coeficientes r_{ii} en el NO₂, el cual contiene pares solitarios, es bastante diferente de los otros dos. Si esta discrepancia se debiera exclusivamente a una diferencia de temperatura entre los dos experimentos está debería ser de aproximadamente 15 K, lo cual parece poco razonable en vista a todas las precauciones que se tomaron para controlar la temperatura en ambos casos. Varios factores parecen indicar que, además de las deficiencias del modelo, esta diferencia podrían estar relacionadas con el hecho de que los datos de neutrones

proviene de una fuente pulsada y no de un reactor (Jorgensen y Schultz, 1993).

Tabla V.4 Posiciones atómicas obtenidas en los refinamientos esféricos de Neutrones (I) y AO (II).

		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
O1	I	0.69945(15)	0.00233(26)	0.54420(11)
	II	0.69887(10)	0.00199(16)	0.54416(6)
O2	I	0.83762(14)	0.30937(24)	0.56023(11)
	II	0.83862(8)	0.30837(14)	0.56072(5)
N1	I	1.10808(8)	0.34287(14)	0.25498(6)
	II	1.10901(8)	0.34339(12)	0.25511(4)
N2	I	0.79435(7)	0.13196(12)	0.51503(5)
	II	0.79426(6)	0.13132(10)	0.51503(3)
C1	I	1.00917(8)	0.18904(15)	0.29211(7)
	II	1.00945(6)	0.18947(10)	0.29193(4)
C2	I	0.96435(9)	-0.01942(16)	0.23937(7)
	II	0.96461(6)	-0.01958(10)	0.23925(4)
C3	I	0.86970(9)	-0.17831(15)	0.28165(8)
	II	0.86971(6)	-0.17852(10)	0.28161(4)
C4	I	0.81372(9)	-0.13548(16)	0.37342(7)
	II	0.81380(6)	-0.13645(10)	0.37312(4)
C5	I	0.85644(8)	0.07417(15)	0.42127(7)
	II	0.85628(6)	0.07377(9)	0.42123(3)
C6	I	0.95269(8)	0.23557(15)	0.38384(7)
	II	0.95286(6)	0.23564(9)	0.38366(4)
C7	I	1.01860(10)	-0.06740(20)	0.13944(8)
	II	1.01879(8)	-0.06671(15)	0.13902(5)
H3	I	0.83793(28)	-0.33974(44)	0.24184(21)
H4	I	0.74024(26)	-0.25957(47)	0.40664(22)
H6	I	0.98281(27)	0.39568(43)	0.42450(20)
H11	I	1.12468(30)	0.50089(46)	0.28920(23)
H12	I	1.13195(28)	0.33716(51)	0.18409(21)
H71	I	1.13396(27)	-0.09110(63)	0.14159(25)
H72	I	0.97146(34)	-0.22786(58)	0.10671(26)
H73	I	0.99556(38)	0.08428(61)	0.08943(24)

Tabla V.5 Parámetros térmicos obtenidas en los refinamientos esféricos de Neutrones (I) y AO (II).

Átomo		U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
O1	I	283(6)	265(6)	174(8)	-25(5)	132(5)	-105(5)
	II	280(3)	257(2)	201(2)	-108(2)	135(2)	-30(2)
O2	I	251(5)	235(6)	142(7)	-73(4)	85(4)	-68(4)
	II	252(2)	227(2)	159(2)	-67(2)	79(2)	-81(1)
N1	I	200(3)	177(3)	131(4)	-11(2)	72(2)	-63(2)
	II	215(2)	176(2)	141(2)	-61(1)	72(1)	-12(1)
N2	I	129(2)	147(3)	81(3)	-3(2)	36(2)	-12(2)
	II	151(2)	149(2)	105(1)	-15(1)	38(1)	-4(1)
C1	I	104(3)	105(3)	75(4)	-3(3)	23(2)	-11(2)
	II	130(2)	124(2)	096(1)	-10(1)	24(1)	-5(1)
C2	I	104(3)	118(3)	72(4)	-19(3)	9(2)	7(2)
	II	128(2)	132(2)	104(1)	7(1)	12(1)	-20(1)
C3	I	123(3)	109(3)	117(5)	-32(3)	9(3)	-12(2)
	II	146(2)	124(2)	134(2)	-10(1)	9(1)	-29(1)
C4	I	121(3)	106(3)	111(4)	-7(3)	19(3)	-22(2)
	II	145(2)	121(2)	130(2)	-22(1)	18(1)	-7(1)
C5	I	101(3)	97(3)	67(4)	0(2)	19(2)	-9(2)
	II	127(2)	118(2)	94(1)	-10(1)	19(1)	-2(1)
C6	I	117(3)	99(3)	72(4)	-12(2)	22(2)	-22(2)
	II	144(2)	119(2)	98(1)	-19(1)	27(1)	-11(1)
C7	I	166(4)	218(4)	110(5)	-52(3)	36(3)	10(3)
	II	181(2)	220(2)	127(2)	11(2)	36(1)	-52(1)
H3	I	350(11)	240(10)	302(15)	-116(9)	45(9)	-82(8)
H4	I	313(10)	296(11)	335(16)	-5(10)	98(9)	-134(9)
H6	I	358(11)	255(10)	231(13)	-85(8)	59(9)	-88(8)
H11	I	407(13)	253(10)	336(16)	-59(9)	114(10)	-119(9)
H12	I	374(12)	396(14)	207(14)	-11(10)	122(10)	-81(10)
H71	I	233(10)	583(18)	399(18)	-106(14)	88(10)	30(10)
H72	I	489(15)	416(15)	322(18)	-167(12)	89(12)	-114(12)
H73	I	600(18)	465(16)	210(16)	53(12)	88(13)	73(14)

De acuerdo a Hirshfeld (1976), las amplitudes de los desplazamientos cuadráticos medios (ADCM) para dos átomos ligados no hidrógenos en una molécula orgánica típica, deben ser casi idénticas a lo largo de la dirección del enlace, aunque pueden ser muy diferentes en otras direcciones.

Para estructuras bien refinadas, basadas en buenos conjuntos de datos, las diferencias en las ADCM La Tabla V.7 muestra las diferencias en los valores de las ADCM [$10^4 \times \Delta(\text{ADCM}) \text{ \AA}^2$] obtenidas para la 2-metil-5-nitroanilina a partir del refinamiento de alto ángulo (AO). El promedio de los ADCM para pares de átomos ligados es $1.44 \times 10^{-4} \text{ \AA}^2$, por lo que los para enlaces rígidos son usualmente menores que $10 \times 10^{-4} \text{ \AA}^2$. parámetros de desplazamiento corresponden a valores típicos para enlaces rígidos. Los valores más grandes de estos desplazamientos se pueden observar en las filas 1 y 2 las cuales corresponden a los oxígenos del grupo nitro. Esto indicaría un movimiento del grupo nitro respecto del resto de la molécula. Este tipo de libración interna del grupo NO_2 ha sido descrita en la literatura. Es más, en algunos casos de medidas a temperatura ambiente el ángulo máximo de libración es tan grande que se ha refinado la estructura utilizando el modelo de desorden estático u ocupacional (Gopal, Chandler y Robertson, 1980).

Tabla V.6 \bar{U}_{ii} ($\text{\AA}^2 \times 10^4$) para fragmentos moleculares que pueden considerarse como grupos rígidos para valores de U_{ii} obtenidos de los refinamientos de AO y Neutrones.

$$r_{ii} = [\sum \bar{U}_{ii}(N)] / [\sum \bar{U}_{ii}(AO)] \quad \bar{r} = \frac{1}{3} \sum r_{ii}$$

Grupo	$\bar{U}_{11}(HO)$	$\bar{U}_{22}(HO)$	$\bar{U}_{33}(HO)$	$\bar{U}_{11}(N)$	$\bar{U}_{22}(N)$	$\bar{U}_{33}(N)$	r_{11}	r_{22}	r_{33}	\bar{r}
Pesados	173	161	126	154	152	105	0.89	0.94	0.83	0.88
Anillo	137	123	109	112	106	86	0.82	0.86	0.79	0.82
NO_2	228	211	155	221	216	132	0.96	1.02	0.85	0.94

Tabla V.7 Diferencias en los valores de las ADCM [$10^4 \times \Delta(\text{ADCM}) \text{ \AA}^2$], obtenidos a partir del refinamiento de AO para pares de átomos en la molécula de 2-Metil-5-nitroanilina.

	C7	C6	C5	C4	C3	C2	C1	N2	N1	O2
O1	-4	6	-1	-11	-9	-4	-1	<u>1</u>	5	-2
O2	-7	-19	-3	7	2	-7	-19	<u>2</u>	-22	
N1	7	-1	-1	4	3	-1	<u>-2</u>	-5		
N2	6	3	<u>-1</u>	6	6	4	0			
C1	5	<u>0</u>	1	6	3	<u>0</u>				
C2	<u>2</u>	0	-6	1	<u>3</u>					
C3	4	3	-4	-2						
C4	4	1	<u>-1</u>							
C5	8	<u>1</u>								
C6	4									

Nota: Los valores subrayados corresponden a pares de átomos enlazados.

V.3 REFINAMIENTOS MULTIPOLAR Y KAPPA

Para dar cuenta de la densidad residual encontrada, ver Fig. V.4 se realizó un refinamiento multipolar. En este se utilizó el modelo de pseudoátomo rígido de Hansen y Coppens (1978) incorporado en el programa XD. Como se vio en el Capítulo III este modelo describe a la densidad electrónica del cristal como la suma de pseudoátomos rígidos no esféricos. En el modelo utilizado la densidad de carga toma la forma de la ec. III.4:

$$\rho_{at}(\vec{r}) = P_c \rho_{core}(r) + P_{val} \kappa'^3 \rho_{val}(\kappa' r) + \sum_l \sum_{m=-l}^l P_{lm} \kappa''^3 Y_{lm}(\theta, \phi) R_l(\kappa'' r) \quad (III.4)$$

donde ρ_{core} y ρ_{val} son las densidades del carozo y de valencia de estos átomos, κ' y κ'' son los parámetros de contracción y expansión los cuales fueron refinados junto con los parámetros poblacionales P_{val} y P_{lm} . Estos últimos parámetros se refinaron con la restricción de que la molécula sea neutra. Los parámetros poblacionales del carozo P_c se fijaron a dos para los átomos de la primera fila. Se utilizaron funciones radiales del tipo de Slater: $R_l(r) = N r^{n_l} \exp(-\zeta_l r)$. Los coeficientes n_l y ζ_l fueron obtenidos de Clementi y Roetti (1974). Los Y_{lm} son armónicos esféricos normalizados a funciones bases de la densidad electrónica (ver sección III.1.3).

En el refinamiento las expansiones multipolares fueron truncadas al nivel de hexadecapolos ($l_{max} = 4$) para los átomos de la primera fila y al nivel de dipolos para los átomos de hidrógeno. En ningún caso se impusieron restricciones basadas en consideraciones químicas o de simetría a los átomos debido a que, a pesar del alto número de parámetros refinados, la razón de observaciones a parámetros refinados siempre se mantuvo muy por encima del valor recomendado de 10. Las funciones de deformación con $l \geq 1$ se definieron con respecto a ejes cartesianos locales, mostrados en la Fig V.6, para cada pseudoátomo. En los refinamientos Kappa los parámetros κ' y κ'' de los hidrógenos se fijaron a 1.16. Este valor da un factor de dispersión para los hidrógenos que ajusta exactamente el factor de forma atómico de Stewart-Davidson-Simpson (Coppens, Guru Row, Leung, Stevens, Becker y Yang, 1979; Stewart, Davidson y Simpson, 1965). Los parámetros de contracción-expansión de la capa de deformación de valencia, κ_l'' , de los átomos de la primera fila para $1 \leq l \leq 4$ se mantuvieron iguales entre sí.

Se realizaron dos refinamientos multipolares, uno utilizando los parámetros térmicos y posicionales obtenidos a partir de los datos de neutrones (Neutrones) y el otro partiendo de esta estructura y refinando las posiciones y parámetros térmicos de los átomos de la primera fila (Combinado). Ambos se realizaron por cuadrados mínimos en F utilizando los datos obtenidos a partir de Rayos-x y minimizando la cantidad $\sum w (|F_o| - k |F_c|)^2$. En el refinamiento realizado a partir de las posiciones de neutrones se utilizó, $w = 1/\sigma^2(F)$, y en el

Combinado: $w = \text{Exp}\{1.5(\text{sen}\theta/\lambda)^2\}/\sigma^2(F)$, siendo en ambos casos $\sigma(F)$ la desviación standard estimada de la observación. Los factores de dispersión de los átomos neutros fueron sacados de las *International Tables for X-ray Crystallography* (1974, Vol. IV). En ambos refinamientos se utilizaron sólo las 4361 observaciones que cumplen con $I > 2\sigma(I)$, refinándose 291 parámetros multipolares y 6 parámetros de contracción-expansión dando un total de 297 parámetros refinados y un cociente de observaciones sobre parámetros de 14.7. Los resultados de estos refinamientos se detallan en la Tabla V.3.

Tabla V.9 Cargas de los pseudoátomos y contribuciones de los mismos al momento dipolar molecular calculadas en el sistema de coordenadas del centro de masa [Debye].

Atomo	q	q _x	q _y	q _z	p _x	p _y	p _z
O1	-0.2102	2.0243	0.4758	-2.4297	0.2071	0.2719	-0.0813
O2	-0.2435	0.8241	-1.4427	-3.0787	0.1772	-0.3569	0.0592
N1	-0.3804	-3.6830	-2.6098	2.8048	0.0906	-0.1070	0.4197
N2	-0.1418	0.7444	-0.1691	-1.3686	0.1346	0.0590	0.3094
C1	-0.0017	-0.0087	-0.0047	0.0084	0.2967	0.4200	-0.1804
C2	0.0562	0.1812	-0.1596	-0.4728	-0.1150	-0.0313	-0.2053
C3	-0.1310	0.1537	0.9285	0.7386	-0.3535	0.0883	0.1857
C4	-0.0335	0.1326	0.1998	-0.0119	-0.1484	0.1704	0.2049
C5	0.1138	-0.2485	-0.0393	0.3991	-0.5809	0.2853	1.0886
C6	-0.0799	-0.1818	-0.3181	-0.0836	-0.0839	-0.2516	-0.0396
C7	-0.3079	-1.8338	1.2623	4.6117	-0.2735	0.1634	0.1291
H3	0.1202	-0.2990	-1.3699	-0.9937	-0.1914	-0.6275	-0.3829
H4	0.1375	-1.0130	-1.2725	0.3508	-0.7959	-0.7679	0.5124
H6	0.1907	0.6686	1.5748	0.7097	0.1985	0.6902	0.4316
H11	0.2235	2.2995	2.4741	-1.1490	0.1248	0.8659	0.4593
H12	0.2945	3.2164	1.9714	-3.5415	0.2570	-0.0345	-0.9643
H71	0.1457	1.6225	-0.6923	-2.1577	0.7538	-0.0949	0.0245
H72	0.1191	0.6019	-0.0077	-2.1707	-0.1275	0.5704	-0.4591
H73	0.1285	0.5035	-1.0803	-2.1966	-0.3047	-0.6439	-0.3164
Total:	-0.0002	5.7048	-0.2790	-10.0312	-0.7342	0.6694	1.1950
p _x = 5.0(5) p _y = 0.4(6) p _z = -8.8(7) p = 10.1(7) Debye							

Comparando los parámetros de los refinamientos detallados en la Tabla V.3 se puede

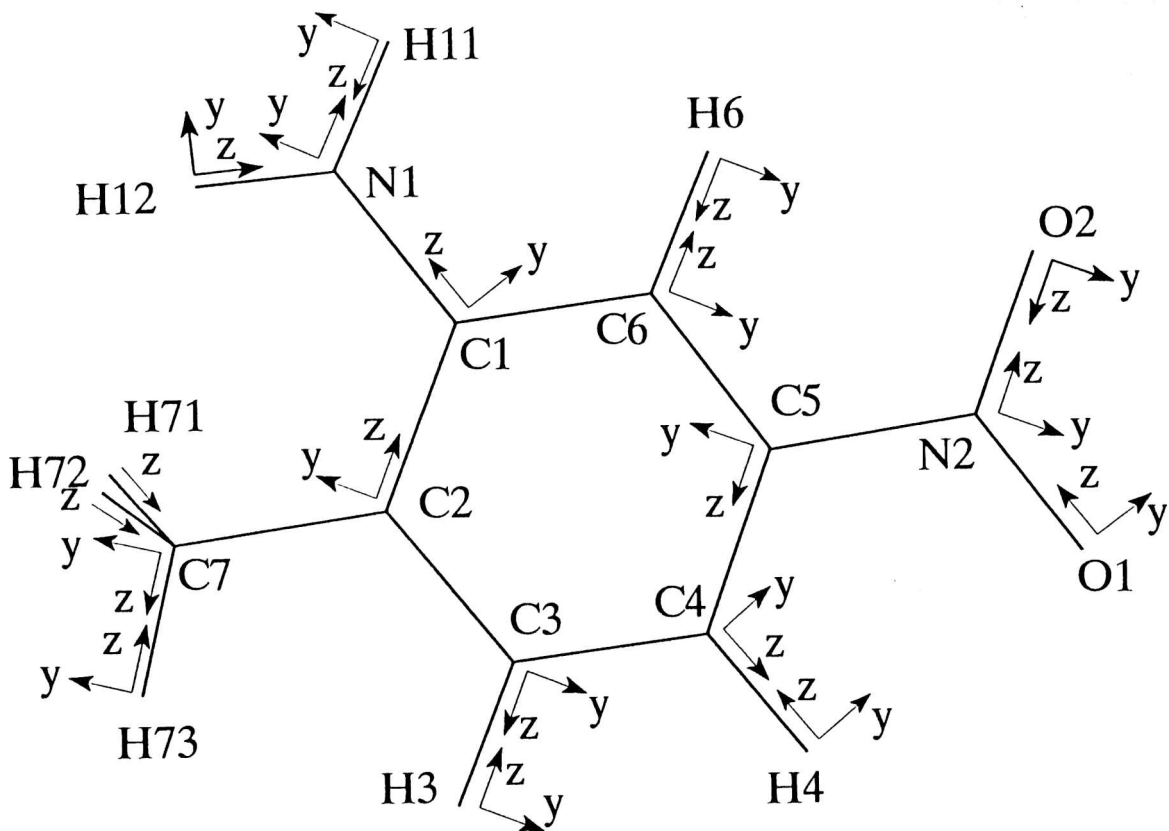


Figura V.6 Sistemas de coordenadas locales de los Pseudoátomos.

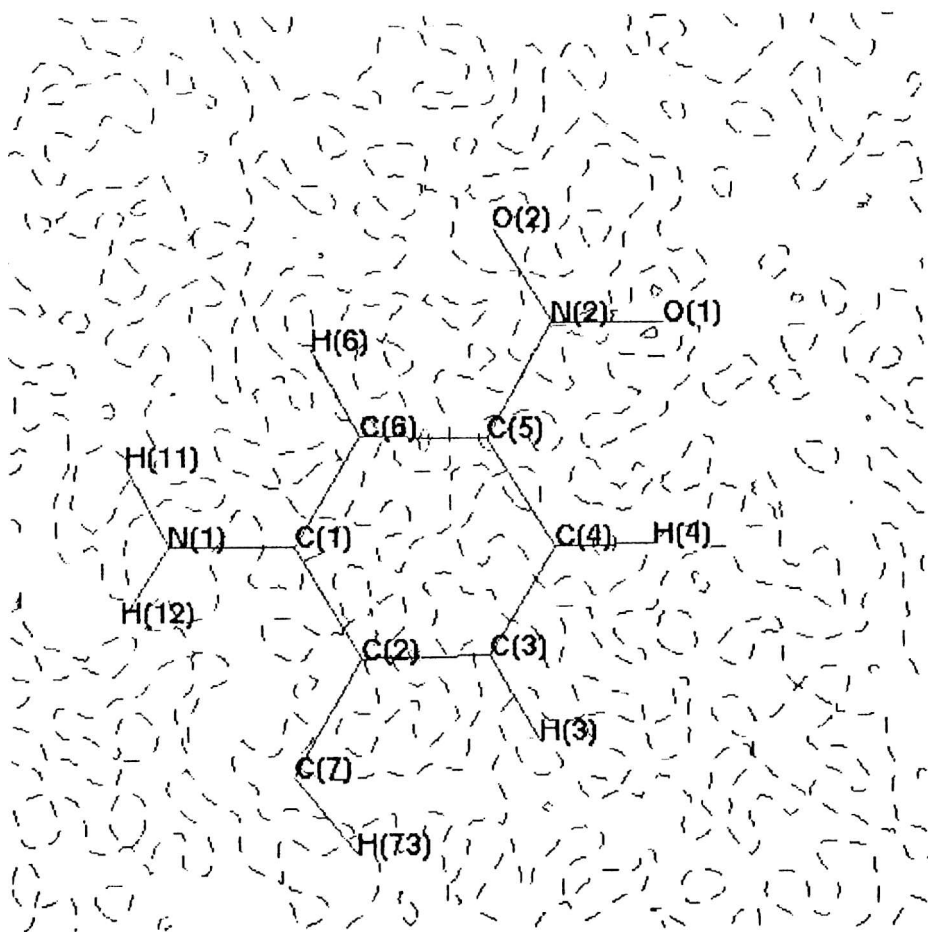


Figura V.7 Mapa fourier diferencia calculado a partir del modelo multipolar.

observar una gran disminución de los factores de acuerdo R entre los refinamiento esféricos y el refinamiento multipolar. Los factores de acuerdo R que se obtuvieron en los refinamientos por cuadrados mínimos (esférico de AO y multipolar) fueron mayores cuando se usaron los factores de Debye-Waller de Neutrones que cuando se usaron los deducidos de los refinamientos de Rayos-x. Por otro lado, los refinamientos Kappa realizados utilizando los factores térmicos de Neutrones llevan a valores sin sentido físico de los parámetros de contracción-expansión k' y k'' . Se intentó resolver este problema reescalando los parámetros térmicos derivados de neutrones usando el parámetro \bar{r} dado en la Tabla V.6, sin embargo esto no fue suficiente para reproducir la calidad de los resultados obtenidos a partir de los parámetros calculados de los datos de Rayos-x solamente, aún cuando se intentó refinar este factor de multiplicación. No obstante, las posiciones atómicas deducidas a partir de las medidas de neutrones y de Rayos-x pueden ser intercambiadas sin cambios importantes en los resultados. Los factores de acuerdo de este último refinamiento se detallan también en la Tabla V.3 (Neutrones) sólo para comparación. Ante esto, el refinamiento se realizó utilizando las posiciones atómicas y parámetros térmicos anisotrópicos de los átomos no hidrógenos obtenidos del refinamiento de AO mientras que para los hidrógenos se utilizaron las obtenidas a partir de los datos de difracción de neutrones. El mapa residual obtenido en este refinamiento final (ver Fig. V.7) no presenta picos significativos demostrando que el modelo multipolar describe en forma adecuada a la molécula de 2-metil-5-nitroanilina. Las cargas electrónicas experimentales de los pseudoátomos obtenidas en el refinamiento multipolar se detallan en la Tabla V.9. Tal como se viera en el Capítulo III, a partir de esta distribución de carga se puede calcular el momento dipolar molecular el cual se muestra, también, en la Tabla V.9.

V.4 RESULTADOS Y DISCUSION

V.4.1 Análisis de la Estructura Cristalina.

El análisis de la estructura cristalina obtenido en este experimento concuerda en líneas generales con los resultados obtenidos anteriormente a temperatura ambiente (Ellena, Punte y Rivero, 1996). Las posiciones atómicas, los parámetros térmicos, y las distancias y ángulos de enlace relevantes se detallan en el Apéndice. Las distancias y ángulos de enlace entre átomos de la primera fila no muestra cambios significativos respecto de la estructura estudiada por difracción convencional de rayos-X a temperatura ambiente (t.a.).

El anillo aromático es planar con un deformación leve del mismo que lo lleva a una conformación tipo bote con los átomos C1 y C6 apartados del plano medio del anillo en $-0.0442(9)$ y $-0.0320(9)$ Å respectivamente. La Amplitud Total de Deformación del Anillo

(Cremer y Pople, 1975), Q_T , es de 0.0233(7) indicando una mayor deformación del mismo respecto de la estructura a t.a..

Se han encontrado diferencias entre los ángulos dihedros formados por los planos medios del anillo aromático y los planos medios de los sustituyentes en las dos estructuras. El grupo nitro está $7.47(6)^\circ$ rotado fuera del plano del anillo. Por otro lado el grupo amino muestra un rotación fuera del anillo de $19.4(2)^\circ$. Estas rotaciones son mucho mayores que las observadas en la estructura a t.a., $3,2(2)$ y $3,7(2)^\circ$ para el nitro y el amino respectivamente. Es muy probable que esta gran diferencia entre los ángulos de los grupos amino se deba a las diferencias en la localización de los hidrógenos entre los dos experimentos. Siguiendo a Ferretti, Bertolasi, Gilli y Gilli (1993) este apartamiento del amino del plano medio del anillo puede analizarse como proveniente de dos contribuciones, originadas por dos movimientos intramoleculares, uno de rotación alrededor del enlace C1-N1 ($0 \leq \tau \leq 90^\circ$) y otro que se origina en la piramidalización del nitrógeno al pasar de una geometría planar sp^2 a una piramidal sp^3 ($0 \leq \chi_N \leq 60^\circ$). Los valores de los parámetros que los describen se pueden obtener de los ángulos de torsión de los hidrógenos del amino respecto de C2 y C6:

$$\omega_1: \text{H12-N1-C1-C2} = 16.61^\circ$$

$$\omega_2: \text{H11-N1-C1-C6} = -11.34^\circ$$

$$\omega_3: \text{H12-N1-C1-C6} = -164.65^\circ$$

$$\omega_4: \text{H11-N1-C1-C2} = 169.92^\circ$$

Respecto de estos ángulos de torsión los parámetros se definen como $\tau = (\omega_1 + \omega_2)/2$ y $\chi_N = \omega_2 - \omega_3 + \pi(\text{mod. } 2\pi)$. A partir de este análisis se puede observar que la rotación del grupo amino alrededor del enlace C1-N1 es de sólo $2,63^\circ$, mientras que muestra una fuerte piramidalización del nitrógeno siendo $\chi_N = -26.69^\circ$. Este carácter piramidal del nitrógeno se puede ver también en el apartamiento de N1 del plano medio formado por H11, H12 y C1, el cual es de $-0.148(1)\text{Å}$. Esta gran piramidalidad es consistente con el grado de conjugación esperado entre los grupos nitro y amino debido a la posición *meta* de los sustituyentes donores y aceptores.

V.4.2 Análisis de la Densidad de Carga.

A partir del desarrollo multipolar se calcularon una serie de propiedades electrostáticas que servirán para analizar las interacciones intra, enlazantes y no enlazantes, e intermoleculares en las que están comprendidos los átomos de la molécula. Estos cálculos se realizaron con el programa XDPROP implementado dentro del paquete de programas XD. Así se calculó la densidad de carga electrónica total de la molécula. La misma puede verse en la Fig. V.8 en la que se muestra una isosuperficie de densidad de carga constante, con un nivel $1.5 \text{ e}/\text{Å}^3$. En esta figura se puede apreciar la concentración de carga que se produce en los oxígenos.

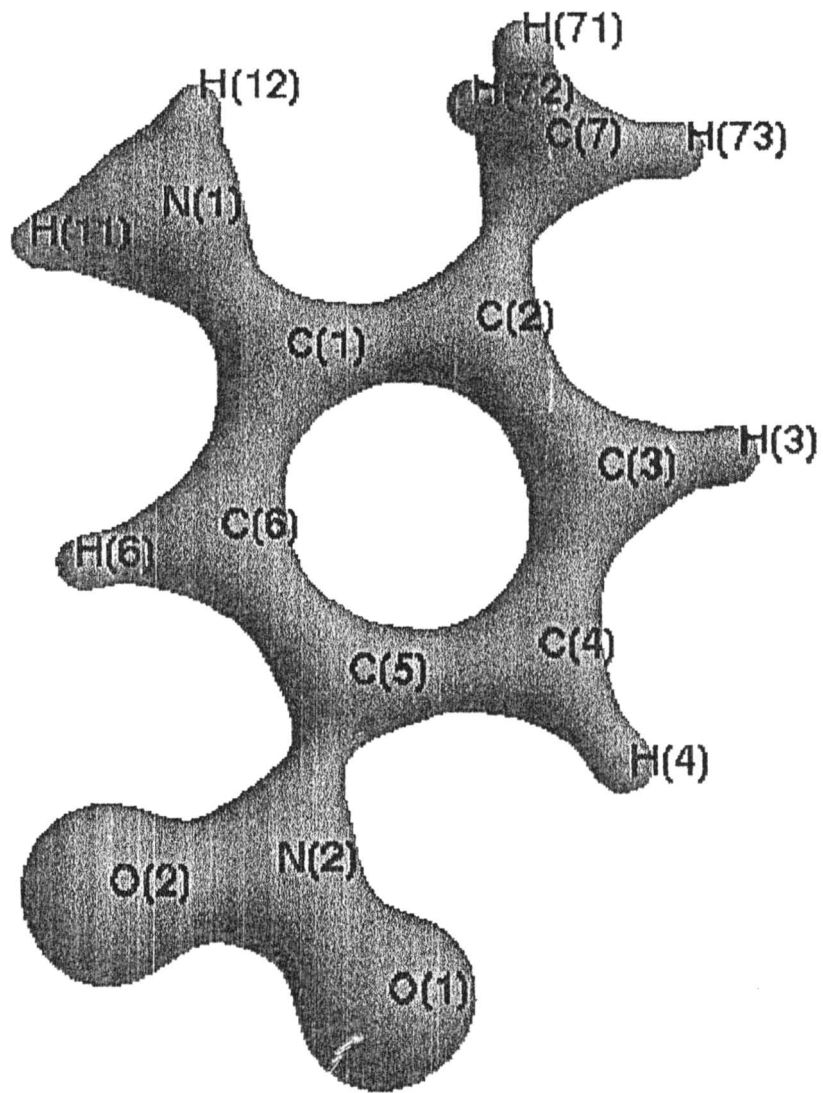


Figura V.8 Densidad electrónica total. Nivel de la isosuperficie: $1.5 \text{ e}/\text{Å}^3$.

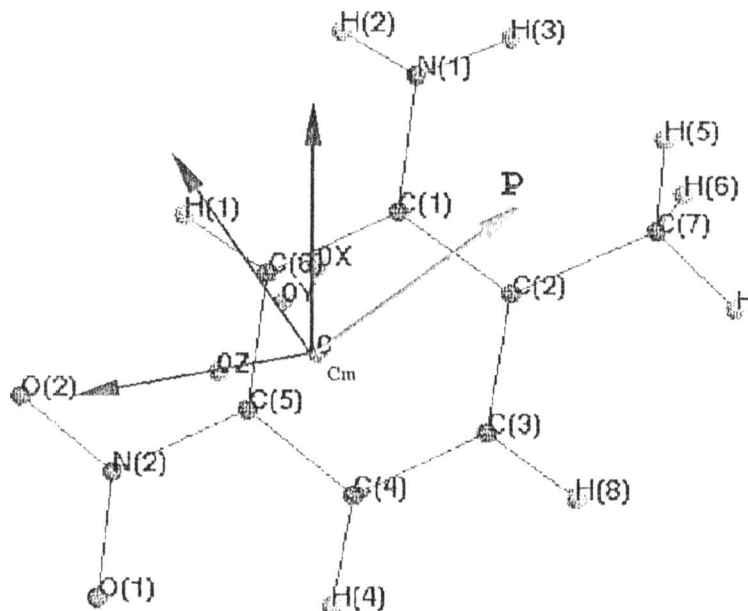


Figura V.9 Momento dipolar molecular (Rojo) y sistema cartesiano (Azul) centrado en el centro de masas (Cm) en el que se lo cálculo.

El momento dipolar, calculado con la cargas monopolares de cada átomo, (ver Tabla V.9) se corresponde con la dirección esperada: desde el grupo NO₂ cargado negativamente al punto medio entre los grupos NH₂ y CH₃. El momento dipolar es coplanar con el anillo aromático. La Figura V.9 muestra una representación del momento dipolar y del sistema cartesiano centrado en el centro de masa de la molécula. A efectos de tener un punto de referencia, se midió en el Laboratorio de Propiedades dieléctricas (FCEN-UBA) el momento dipolar en solución a 298 K usando el método de Baron y Sanchez (1988). A partir de esta medida se obtuvo un valor de 6.12 Debye para el momento dipolar de la molécula en solución. Se puede observar, entonces, que el momento dipolar en estado sólido es mayor que el obtenido en solución.

Como se viera en el Capítulo IV, las características de la densidad de carga, $\rho(r)$, tales como enlaces y estructura de capas electrónicas en los átomos, se pueden distinguir más fácilmente a través del Laplaciano de la densidad de carga, $-\nabla^2\rho(r)$. La Figura V.10 a) y b) muestran mapas de $-\nabla^2\rho(r)$ en el plano del anillo para el modelo de átomo aislado y para el modelo multipolar. En ambos mapas se puede apreciar las estructuras de capas de los átomos de C, N y O y una sola capa para los átomos de H. El modelo de átomo aislado muestra una estructura en capas perfectamente circulares incrementándose los máximos locales (que corresponden a concentraciones locales de la densidad de carga) a medida que el número atómico se incrementa desde el C al O. Esto se corresponde con el modelo de átomo esférico utilizado para su cálculo y esta concentración correspondería a la capa L. Sin embargo en el $-\nabla^2\rho(r)$ obtenido a partir del modelo multipolar se puede apreciar que esta capa L se deforma para dar lugar a los enlaces covalentes entre los átomos. Se puede ver, por ejemplo, que en el caso específico de las uniones carbono-carbono las capas L tienen máximos de concentraciones de carga en las direcciones de los enlaces y estos máximos están unidos entre sí por caminos de enlace a lo largo de los cuales la densidad de carga es un máximo en dos direcciones y un mínimo en otra, pasando a través de un punto crítico (3,-1). En la Fig. V.10 (b) se puede observar también que la capa L de los oxígenos presenta una estructura de máximos que muestran la localización de los pares solitarios. En este punto es importante notar la asimetría entre los pares solitarios de ambos oxígenos provocado por las diferencias entre las interacciones intermoleculares de uno y otro oxígeno. Los hidrógenos por su parte tienen solo una capa, por lo que no hay grandes diferencias entre ambas figuras.

La Figura V.11 muestra el mapa "estático" de deformación de la densidad:

$$\Delta\rho(r) = \sum_j \rho_j(r_j) - \rho_{Esf_j}(r_j)$$

donde $\rho_{Esf_j}(r_j)$ representa la densidad del átomo libre, esféricamente promediado tal como se explicara en el capítulo III. Este mapa se generó en el espacio directo a partir de la población multipolar de una sola molécula. La altura de los picos de deformación de la densidad de carga en los enlaces y en los pares solitarios de los oxígenos están dadas en la Tabla V.10. La

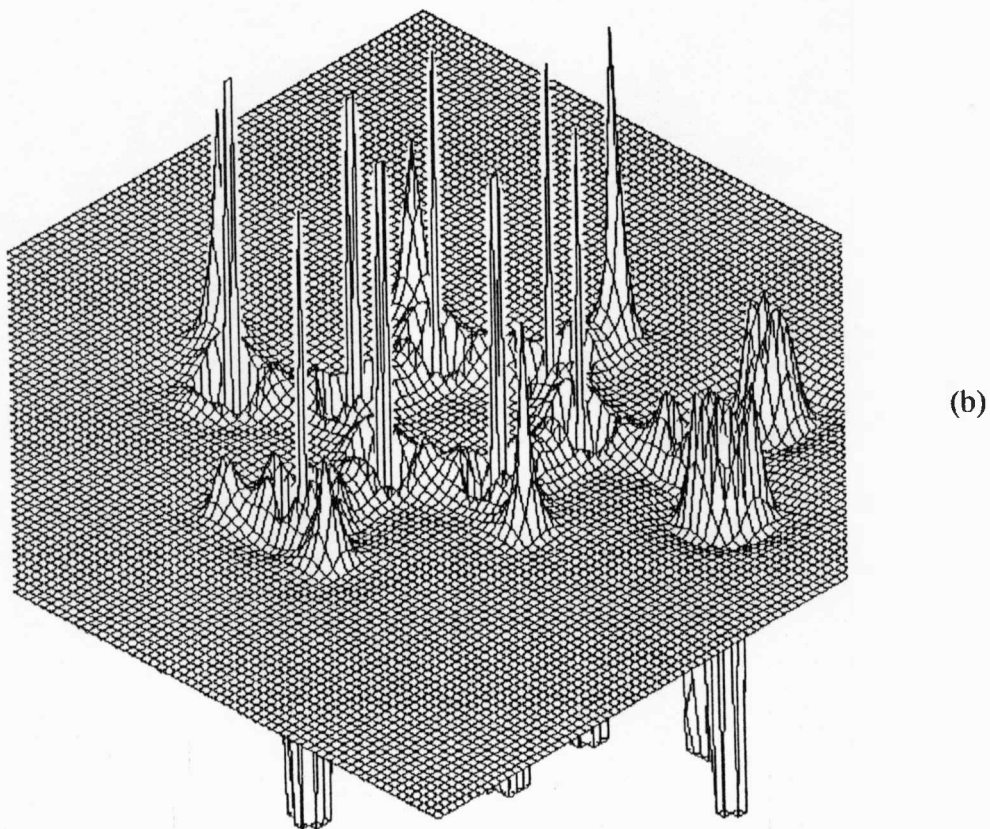
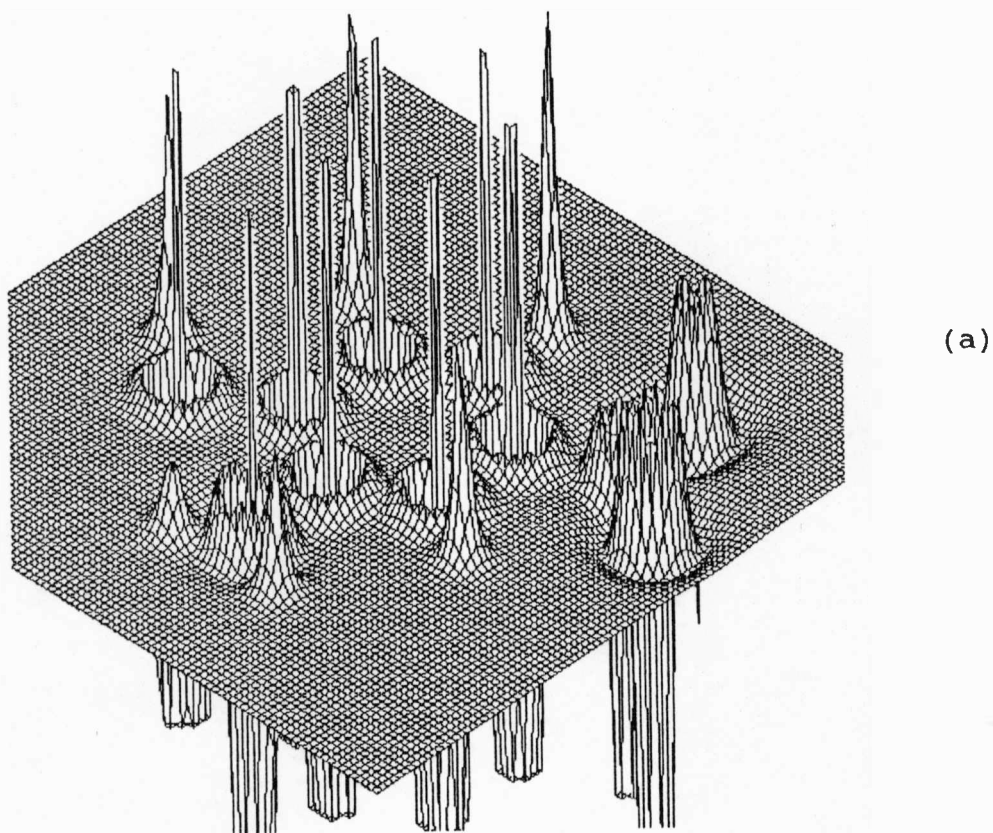


Figura V.10 $-\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$ para el modelo de átomo independiente (a) y el modelo multipolar (b). Las secciones son de $12 \text{ \AA} \times 12 \text{ \AA}$. Los máximos fueron truncados a 200 e/\AA^3 .

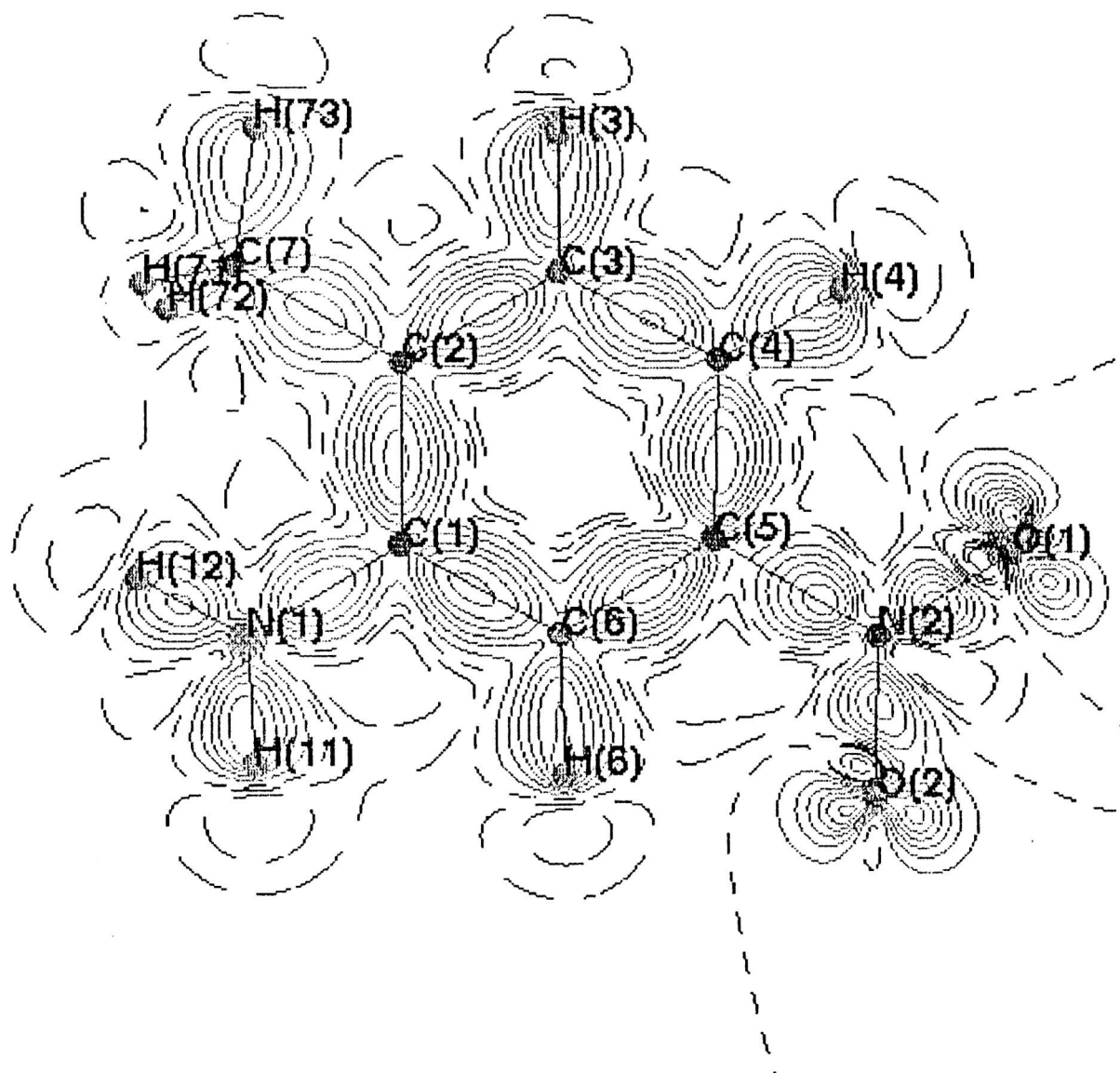


Figura V.11 Mapa de deformación de la densidad de carga en el plano molecular. Positivo: contornos continuo de $0.1 \text{ e}/\text{\AA}^3$ de 0.1 a 1.5 . Negativo: líneas cortadas largas de $0.05 \text{ e}/\text{\AA}^3$ desde 0.05 a 0.2 . Cero: líneas cortadas cortas.

deformación de la densidad en el anillo aromático muestra una importante asimetría como era de esperarse a partir de la asimetría de los sustituyentes. Es importante notar la asimetría entre los enlaces de los hidrógenos del amino y también de los oxígenos del nitro. En el caso de los hidrógenos del amino esta asimetría se debe parcialmente al apartamiento de ambos hidrógenos del plano del dibujo. Aquí también se puede observar las diferencias entre los pares solitarios de ambos oxígenos. En el caso del O1 los pares solitarios muestran una gran diferencia en altura, probablemente debido a que uno de esos pares solitarios está involucrado en un puente de hidrógeno intermolecular y el otro no. También es diferente la distancia entre al pico de deformación de la densidad del par solitarios y el átomo, siendo esta diferencia de 0.037 Å. En el mapa de deformación de la densidad aparecen mínimos cerca de todos los átomos de hidrógeno, cuyas alturas varían entre -0.15 y -0.25 e/Å³, en dirección opuesta al máximo del enlace C-H o N-H.

Tabla V.10 Altura de los picos de deformación de la densidad (e/Å³).

Enlace	Pico	Enlace	Pico
O1 - N2	0.572	C1 - C2	0.640
O2 - N2	0.554	C1 - C6	0.638
N1 - C1	0.497	C2 - C3	0.658
N1 - H12	0.615	C3 - C4	0.618
N2 - C5	0.575	C4 - C5	0.683
C2 - C7	0.478	C5 - C6	0.660
C6 - H6	0.606		

Pares Solitarios

Atomo	Pico	Distancia (Å)	N2-O-Pico (°)
O1	0.677	0.296	109.52
O1	0.825	0.313	93.13
O2	0.684	0.301	108.41
O2	1.045	0.264	105.46

El potencial electrostático describe el efecto en un punto dado producido por la molécula como un todo. Esto proviene de que el potencial electrostático resulta de integrar todas las contribuciones, tanto de los electrones como de los núcleos, en un punto. El signo del potencial electrostático en una región determinada del entorno molecular dependerá, por consiguiente, de si son dominantes las contribuciones nucleares o las electrónicas en dicha región. En particular, un agente electrofílico se acercará primero a las regiones donde el potencial posea un mínimo. La relación no es tan directa en el caso de un nucleofílico, debido a la alta concentración de

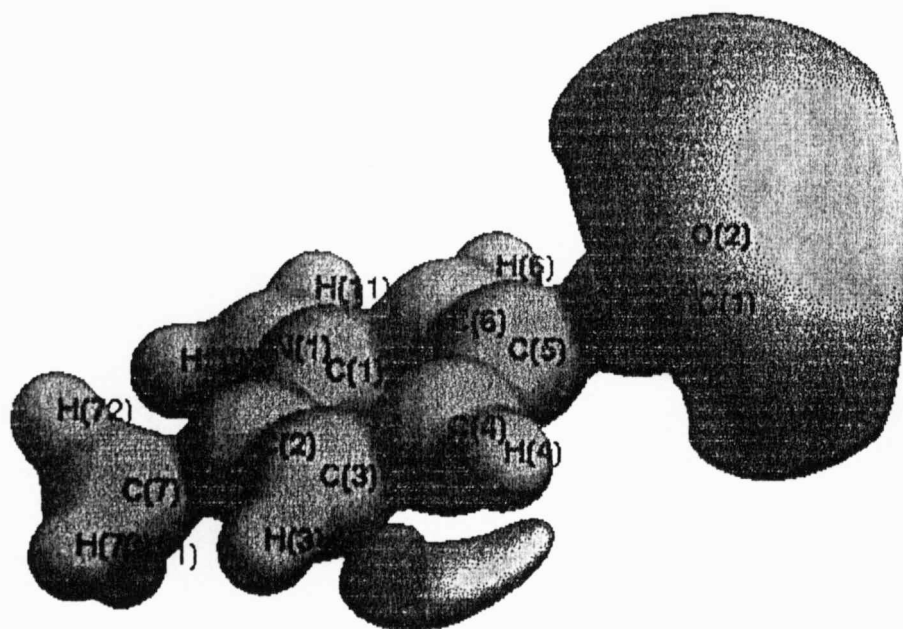


Figura V.12 a) Potencial electrostático. Isosuperficie azul: $0.7 \text{ e}/\text{\AA}$.
Isosuperficie roja: $-0.1 \text{ e}/\text{\AA}$.

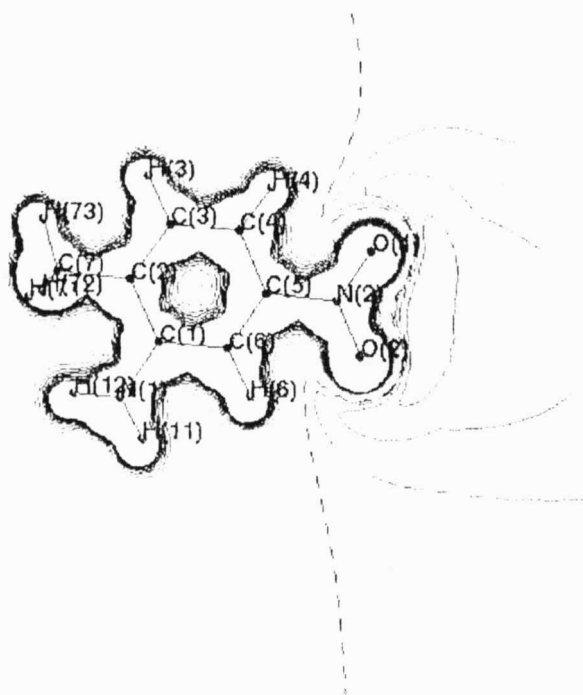


Figura V.12 b) Mapa de contorno del potencial electrostático. Contorno azul:
desde 0.1 a $1 \text{ e}/\text{\AA}$ con pasos de $0.1 \text{ e}/\text{\AA}$. Contorno rojo: desde $-$
 0.05 a $-0.25 \text{ e}/\text{\AA}$ con pasos de $0.05 \text{ e}/\text{\AA}$.

carga positiva en los núcleos, que determina que las regiones alrededor de un átomo libre neutro sean siempre positivas, en contraste con la carga difusa de los electrones. Las regiones de potencial negativo surgen cuando los átomos interactúan para formar moléculas. Las regiones de potencial negativo, generalmente relacionadas con pares de electrones solitarios y electrones π de moléculas aromáticas, son las preferidas a la hora de producirse las interacciones intermoleculares.

El potencial electrostático de la molécula bajo estudio (I) se calculó utilizando el método de Su y Coppens (1992) descrito en el capítulo III. En la evaluación del potencial no se calcularon aquellos puntos ubicados a un radio menor a 0.1 Å, mientras que sí se tuvieron en cuenta todos los átomos de la molécula ubicados hasta un radio de 350 Å del punto de interés. Las contribuciones de aquellos átomos cuyos núcleos se ubicaban entre 0.1 y 40 Å del punto de interés se evaluaron en forma exacta para todos los multipolos (hasta $L_{\text{Max}} = 4$), mientras que para aquellos átomos cuyos núcleos se encontraban entre 40 y 350 Å se evaluaron utilizando la fórmula exacta para las densidades dipolares y multipolares superiores, y cargas puntuales para las densidades monopulares. Si bien estos límites parece ser innecesariamente grandes para calcular el potencial generado por una sola molécula, ellos fueron pensados para que no se generaran problemas a la hora de calcular el potencial generado por varias moléculas. En la Figura V.12 se representan gráficamente las isosuperficies positivas y negativas del potencial electrostático molecular obtenido del cálculo detallado anteriormente. En él se puede ver que la isosuperficie de potencial positivo cubre toda la molécula. Al mismo tiempo se observa una región de potencial negativo concentrada principalmente alrededor del grupo nitro. Esta zona electronegativa, que se extiende 3 a 4 Å más allá del sustituyente, será la primera en interactuar con zonas electropositivas de otras moléculas llevando luego a la formación de las interacciones intermoleculares. El mínimo del potencial electrostático molecular es de $-0.20 \text{ e}/\text{Å}$ y se encuentra ubicado cerca del O(2), por sobre el plano molecular. Por otro lado se puede observar otra región de potencial negativo debajo del anillo aromático indicando probablemente, cierta predisposición del anillo a participar en interacciones intermoleculares.

Para poder hacer un análisis cuantitativo de los enlaces químicos en la molécula se calcularon los puntos críticos de enlaces (3,-1). Como ya vimos, la posición relativa del punto crítico respecto de las posiciones nucleares da una medida de la polaridad del enlace, mientras que la elipticidad del mismo, ϵ , da una idea del orden del enlace. En los puntos críticos de enlace se calcularon la densidad de carga, $-\nabla^2\rho(r)$ y la elipticidad. Los datos se detallan en la Tabla V.11. La elipticidad y las densidades de carga en los puntos críticos del anillo aromático son iguales para todos los enlaces y coinciden dentro del error experimental con los valores encontrados para dichos enlaces en la molécula de benceno (Goeta, 1995). Los valores obtenidos en los enlaces de los átomos de hidrógeno muestran el carácter simple de los mismos. Los valores en los enlaces N1-C1 y N2-C5 muestran un carácter parcialmente doble el cual es mucho más pronunciado en el enlace del amino con el anillo. Las densidades de carga en los enlaces

de los oxígenos en el grupo nitro no son iguales entre sí, mostrando el enlace O1-N2 un carácter más polar. Así mismo se puede observar de la Tabla V.11 que el enlace O1-N2 posee cierto carácter π mientras que el enlace O2-N2 más carácter σ .

Tabla V.11 Puntos críticos (3,-1). D_1 y D_2 son las distancias del punto crítico a los átomos enlazados.

Enlace	$\rho(r)$ ($e/\text{Å}^3$)	$-\nabla^2\rho(r)$ ($e/\text{Å}^5$)	ϵ	D_1 (Å)	D_2 (Å)
O1 - N2	3.42(4)	15.1(2)	0.21	0.637	0.591
O2 - N2	3.44(3)	14.3(1)	0.09	0.652	0.577
N1 - C1	2.17(2)	19.70(8)	0.18	0.797	0.581
N1 - H11	2.22(4)	30.7(2)	0.06	0.752	0.248
N1 - H12	2.17(3)	33.8(2)	0.05	0.771	0.232
N2 - C5	1.77(2)	14.65(8)	0.11	0.896	0.569
C1 - C2	2.06(2)	16.95(5)	0.19	0.719	0.702
C1 - C6	2.09(2)	18.48(5)	0.19	0.714	0.691
C2 - C3	2.12(2)	19.16(5)	0.24	0.678	0.720
C3 - C4	2.09(2)	18.13(5)	0.16	0.679	0.717
C4 - C5	2.16(2)	19.63(6)	0.20	0.673	0.719
C5 - C6	2.14(2)	20.19(6)	0.21	0.715	0.676
C3 - H3	1.85(3)	17.53(9)	0.04	0.726	0.360
C4 - H4	1.88(3)	20.35(9)	0.03	0.701	0.386
C6 - H6	1.85(3)	19.2(1)	0.06	0.735	0.346
C2 - C7	1.72(1)	12.54(5)	0.03	0.748	0.756
C7 - H71	1.87(3)	18.8(1)	0.04	0.733	0.355
C7 - H72	1.78(3)	16.8(1)	0.05	0.721	0.374
C7 - H73	1.84(3)	18.1(1)	0.01	0.720	0.366

V.4.3 Interacciones Intermoleculares.

El análisis de las interacciones intermoleculares muestra un empaquetamiento similar al encontrado en la estructura a t.a. (Ellena, Punte y Rivero, 1996), detectándose interacciones no reconocidas en la estructura a t.a. por carencia de posiciones confiables de los átomos de hidrógeno y de datos suficientes para confirmar la existencia de la interacción.

Tabla V.12. Geometría de los contactos intermoleculares I (Å, °).

A lo largo de la cadena:

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
N1 - H12...O1 ⁽ⁱ⁾	1.003(3)	2.225(3)	3.155(1)	153.8(2)
N1 - H12...O2 ⁽ⁱ⁾	1.003(3)	2.745(3)	3.591(1)	142.2(2)
N1 ⁽ⁱⁱ⁾ - H12 ⁽ⁱⁱ⁾ ...O1	1.003(3)	2.225(3)	3.155(1)	153.8(2)
N1 ⁽ⁱⁱ⁾ - H12 ⁽ⁱⁱ⁾ ...O2	1.003(3)	2.745(3)	3.591(1)	142.2(2)

Nota:

N2-O1-H12 108.2(2)

N2-O2-H12 80.9(2)

Entre cadenas:

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
N1 - H11 ...O2 ⁽ⁱⁱⁱ⁾	1.002(3)	2.319(3)	3.195(1)	145.4(2)
C6 - H6 ...O2 ⁽ⁱⁱⁱ⁾	1.082(3)	2.351(3)	3.272(1)	142.0(2)
N1 ⁽ⁱⁱⁱ⁾ - H11 ⁽ⁱⁱⁱ⁾ ...O2	1.002(3)	2.319(3)	3.195(1)	145.4(2)
C6 ⁽ⁱⁱⁱ⁾ - H6 ⁽ⁱⁱⁱ⁾ ...O2	1.082(3)	2.351(3)	3.272(1)	142.0(2)

Operaciones de Simetría: (i) $x+1/2, -y+1/2, z-1/2$

(ii) $x-1/2, -y+1/2, z+1/2$

(iii) $-x+2, -y+1, -z+1$

A partir de los presentes resultados pudo establecerse que las moléculas se ordenan en cadenas infinitas en la dirección $[-1,0,1]$. Estas cadenas están constituídas por moléculas que interactúan mediante PH relativamente fuertes N-H12...O1, ver Tabla V.12, y cuyos planos medios presentan una rotación de 60° . Las distancias y la geometría del contacto N1-H11...O2 no están fuera de los valores tomados como límites para un puente bifurcado, por lo tanto a partir del análisis de las posiciones parecería confirmarse el esquema de interacciones tipo PH propuesto por Etter y colaboradores (Panunto et al. 1987). Moléculas alternadas de cadenas adyacentes interactúan formando dímeros centrosimétricos. Se puede ver en la Tabla V.12, que

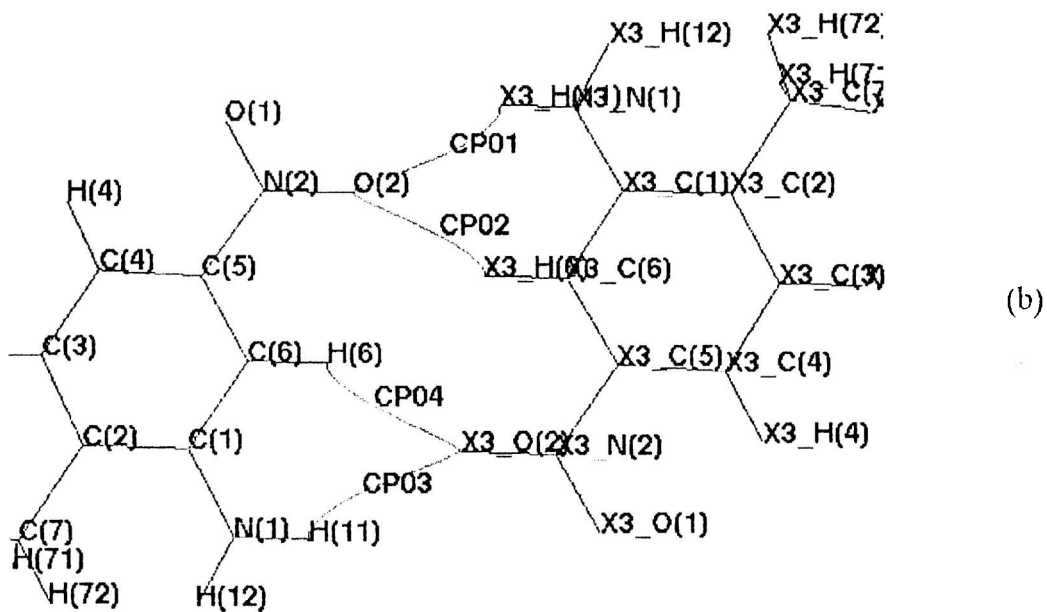
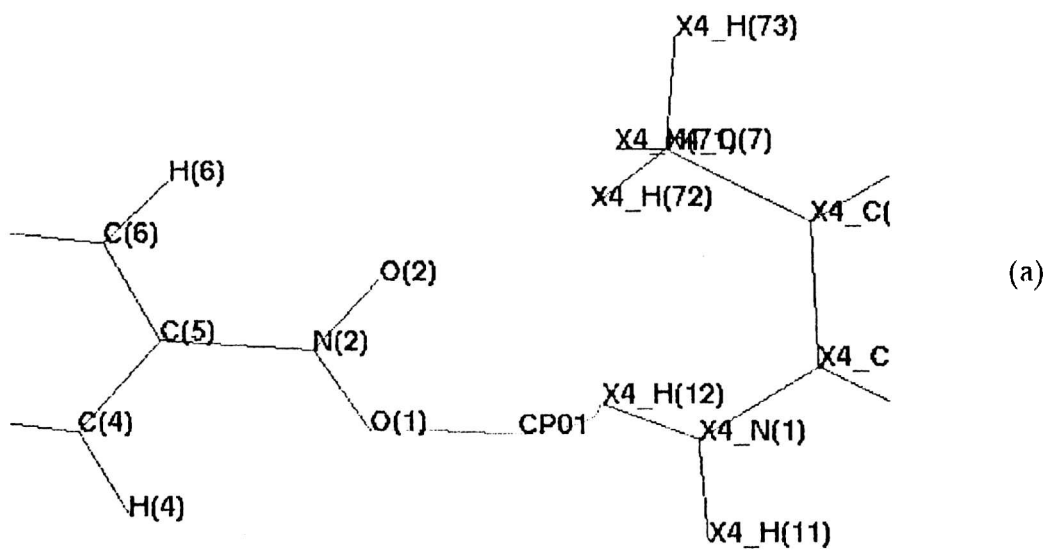


Figura V.13 Caminos de enlace y posición de los puntos críticos (3,-1) (CP) de los PH en el dímero que forma la cadena (a), y en el que une las cadenas (b).

estos dímeros, cuyas moléculas están relacionadas por un centro de inversión, están unidos por puentes de hidrógenos entre el O2 de una molécula y los hidrógenos H11 y H6. Esto lleva a que el dímero esté fuertemente unido por cuatro interacciones intermoleculares tipo puente de hidrógeno. La principal diferencia con el empaquetamiento analizado anteriormente es la presencia de la interacción entre el O2 y hidrógeno H6 del anillo aromático. Si bien uno puede presuponer, teniendo en cuenta la literatura sobre el tema, que este puente será muy débil o inexistente, un análisis detallado muestra que el mismo tiene características muy similares al PH entre el NH₂ y el NO₂. La consecuencia directa de lo detallado hasta aquí es que es de esperar que los dímeros que unen las cadenas tendrán una energía de interacción mucho más alta que los dímeros que forman la cadena. Un análisis detallado de los posibles contactos intermoleculares indica la posibilidad de una interacción entre uno de los H del anillo aromático H3 y la nube π de un anillo relacionado por la operación de simetría

Tabla V.13. Puntos críticos (3,-1) en los enlaces intermoleculares. D₁ y D₂ son las distancias del punto crítico a los átomos enlazados.

Interacción	$\rho(r)$ (e/Å ³)	$-\nabla^2\rho(r)$ (e/Å ⁵)	ϵ	D ₁ (Å)	D ₂ (Å)
<i>A lo largo de la cadena:</i>					
N1 - H12...O1 ⁽ⁱ⁾	0.057(7)	-1.340(1)	0.34	1.402	0.857
N1 ⁽ⁱⁱⁱ⁾ - H12 ⁽ⁱⁱⁱ⁾ ...O1	0.057(7)	-1.340(1)	0.34	1.402	0.857
<i>Entre cadenas:</i>					
N1 - H11 ...O2 ⁽ⁱⁱⁱ⁾	0.050(5)	-1.050(1)	0.29	1.416	0.944
C6 - H6 ...O2 ⁽ⁱⁱⁱ⁾	0.059(4)	-1.043(1)	0.14	1.408	0.967
N1 ⁽ⁱⁱⁱ⁾ - H11 ⁽ⁱⁱⁱ⁾ ...O2	0.050(5)	-1.050(1)	0.29	1.416	0.944
C6 ⁽ⁱⁱⁱ⁾ - H6 ⁽ⁱⁱⁱ⁾ ...O2	0.059(4)	-1.043(1)	0.14	1.408	0.967

Operaciones de Simetría: (i) $x+1/2, -y+1/2, z-1/2$
(ii) $x-1/2, -y+1/2, z+1/2$
(iii) $-x+2, -y+1, -z+1$

Para poder hacer un análisis cuantitativo de las interacciones intermoleculares tipo puente de hidrógenos en los contactos intermoleculares mencionados en el párrafo anterior, se hizo un búsqueda de puntos críticos (3,-1) en estos contactos. Como vimos anteriormente, en una interacción puente de hidrógeno, la cual resulta de la interacción de dos sistemas de capa cerrada, habrá un punto crítico (3,-1) en el camino de enlace que une los átomos en cuestión en el cual $\rho(r_c)$ será pequeño y $\nabla^2\rho(r_c) > 0$. El resultado de esa búsqueda demostró la existencia

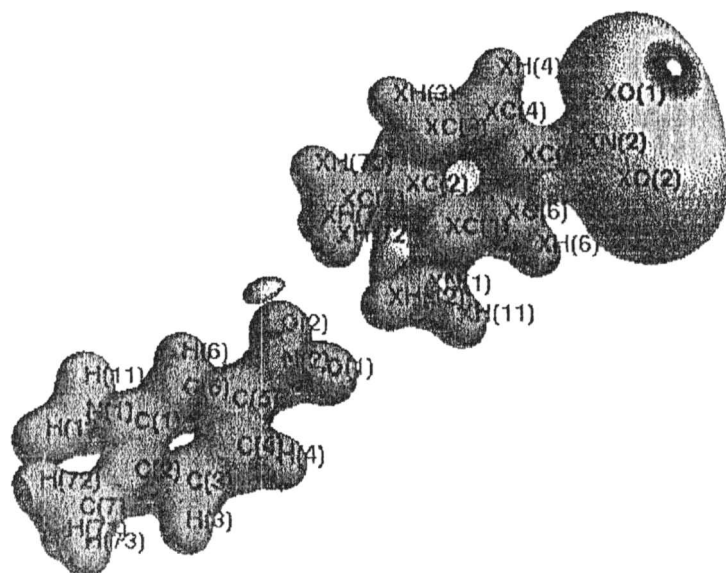


Figura V.14 Potencial electrostático generado por el dímoro de la cadena

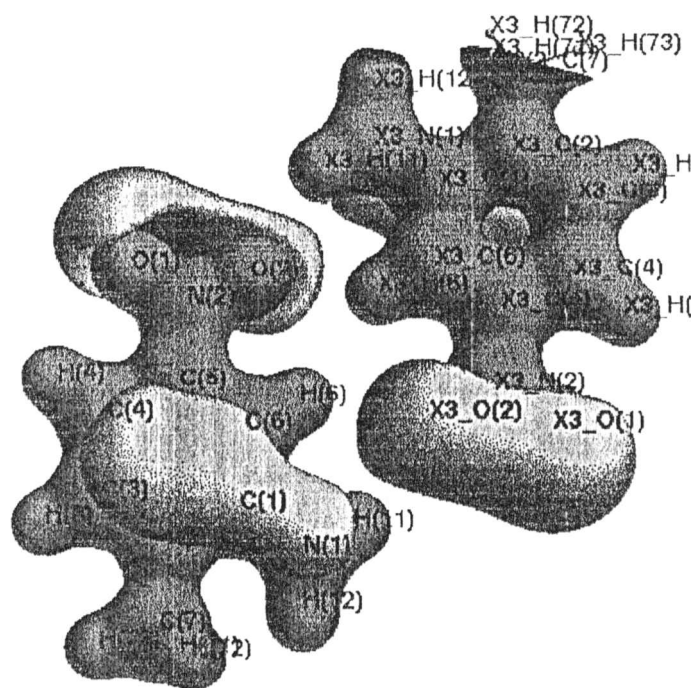


Figura V.15 Potencial electrostático generado por las moléculas relacionadas por el centro de inversión.

de los puntos críticos en las interacciones entre cadenas. Sin embargo en la interacción a lo largo de la cadena solo se encontró el punto crítico del enlace N1-H12...O1. Esto indica que el enlace N1-H12...O2 es muy débil o bien no existe. Ante esto no podemos hablar de la existencia de un PH bifurcado a lo largo de la cadena sino solamente de una interacción de dos centros. La Tabla V.13 detalla las características de los puntos críticos encontrados en las interacciones intermoleculares. Las Figuras V.13 a) y b) muestran los caminos de enlaces de las interacciones que unen los dímeros que forman las cadenas y que las unen respectivamente.

Para observar los cambios del potencial electrostático molecular alrededor del grupo aceptor NO₂, se procedió a estudiar un pequeño "cluster" de I. Para todo "cluster" que sea suficientemente grande el potencial en el interior será siempre electropositivo en todos lados ya que las fuentes de carga positiva (núcleos) están mucho más localizadas que los electrones (Stewart, 1991). Las Figuras V.14 y V.15 muestran el potencial generado por el dímero que une la cadenas y el que las genera respectivamente. Así, las Fig. V.14 y V.15 a) son una representación de las isosuperficie 0,4 y -0,1 e/Å mientras que las b) son mapas de contorno en el plano de los átomos involucrados en la interacción. Si comparamos la Figura V.14 a) con la V.12 podremos observar que la superficie electronegativa que cubre al O2 interacciona con la electropositiva del H11 y H6 para dar una zona de potencial casi nulo como puede apreciarse en la Figura V.14 b). Por otro lado la superficie electronegativa que cubre a O1 y la que está sobre el anillo tiene un cambio muy leve. Por el contrario de las Figuras V.15 a) y V.12 se concluye que el zona electronegativa generada por O1 es la que interacciona con la electropositiva generada por H12 para dar una zona casi neutra en la zona de la interacción mientras que queda una zona electronegativa cerca del O2.

Para ver como cambia el potencial a medida que aumenta el número de moléculas que integran la cadena se calcularon los potenciales generados por cadenas de tres y cuatro moléculas. Las isosuperficies de las mismas se muestran en las Figuras V.16 a) y b) respectivamente. De la misma forma se calculó el potencial generado por tres moléculas de la cadena y una de la cadena vecina, el cual se grafica en la Figura V.16 c). Las isosuperficies graficadas son a niveles de -0.1 y 0.4 e/Å. Este estudio demuestra que el número de moléculas en el "cluster" que se necesita para obtener un potencial electropositivo en toda la molécula es evidentemente mayor que cuatro.

Se puede obtener una visión global de como el modelo multipolar describe las interacciones intermoleculares graficando el negativo del Laplaciano de la densidad de carga, $-\nabla^2\rho(r)$, del subconjunto de átomos involucrados en ellas en el plano que los contiene. Este mapa escalar mostrará las concentraciones locales de carga de $\rho(r)$ las que estarán asociadas a los enlaces, la estructura en capas de los átomos y la estructura de los pares solitarios. En la Figura V.17 a) y b) se ve un dibujo tridimensional de $-\nabla^2\rho(r)$ en el plano que contiene a los oxígenos y al H12 del dímero que da lugar a la cadena, junto con las líneas de contorno de valores

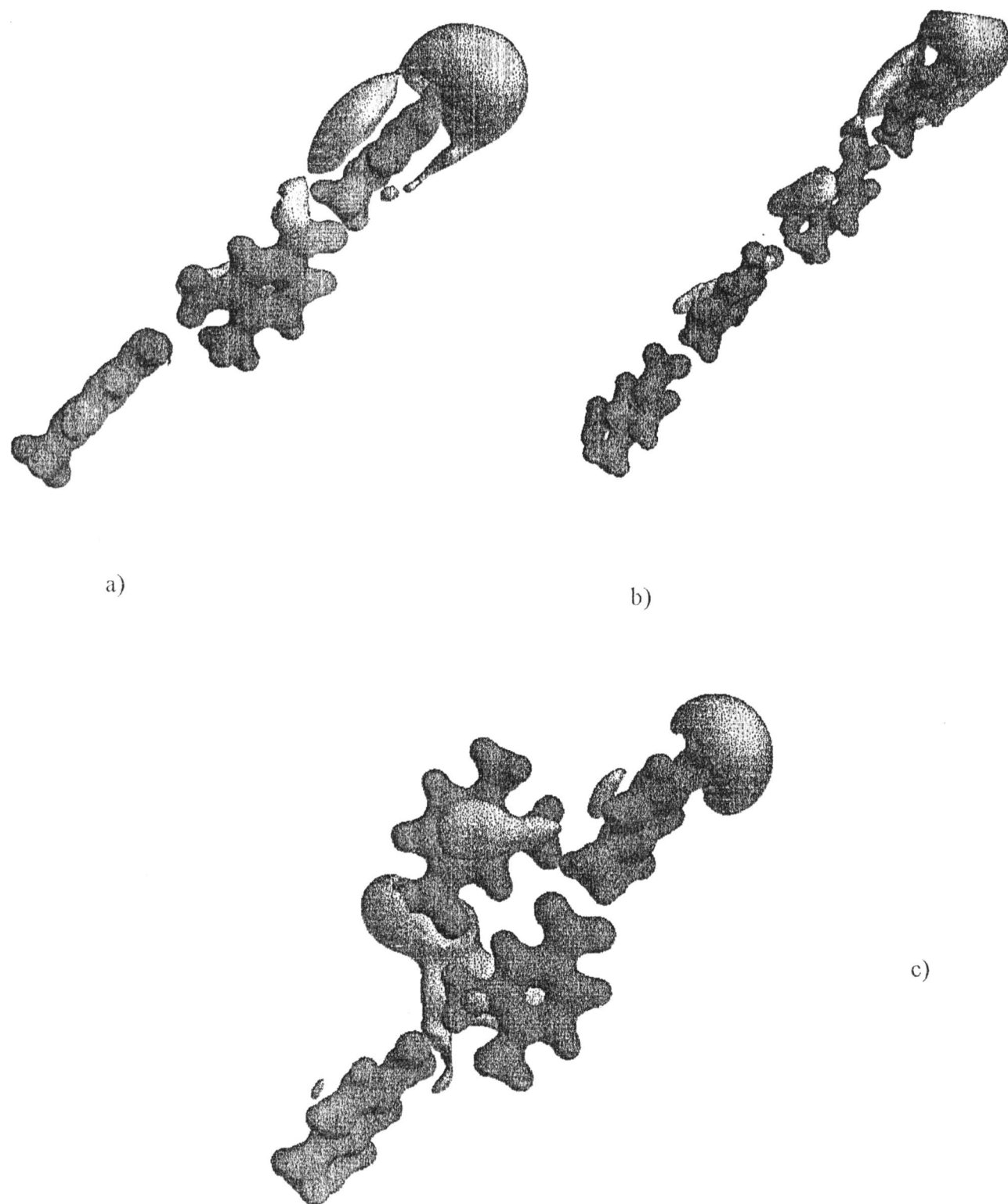
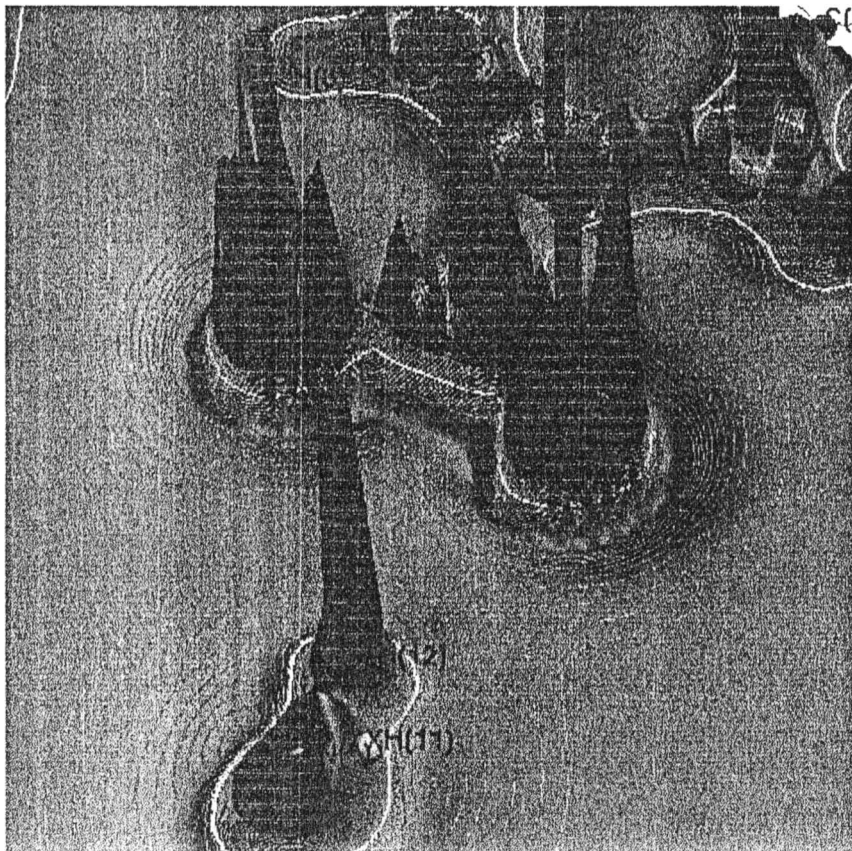
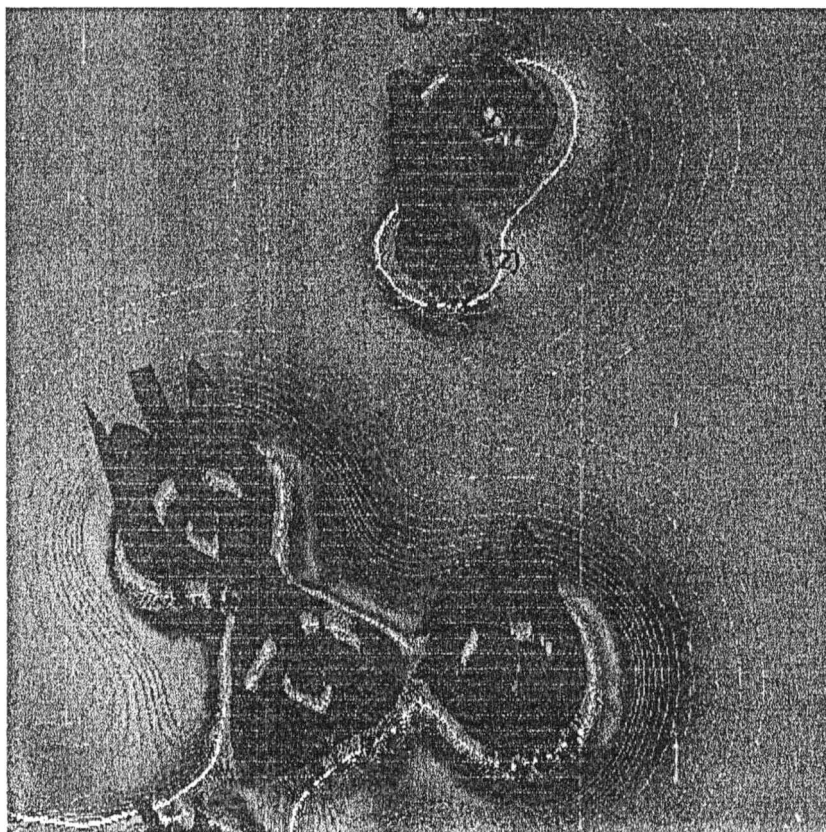


Figura V.16 Potenciales electrostáticos generados por: a) tres moléculas de la cadena b) cuatro moléculas de la cadena y c) tres de la cadena y una de la cadena vecina.

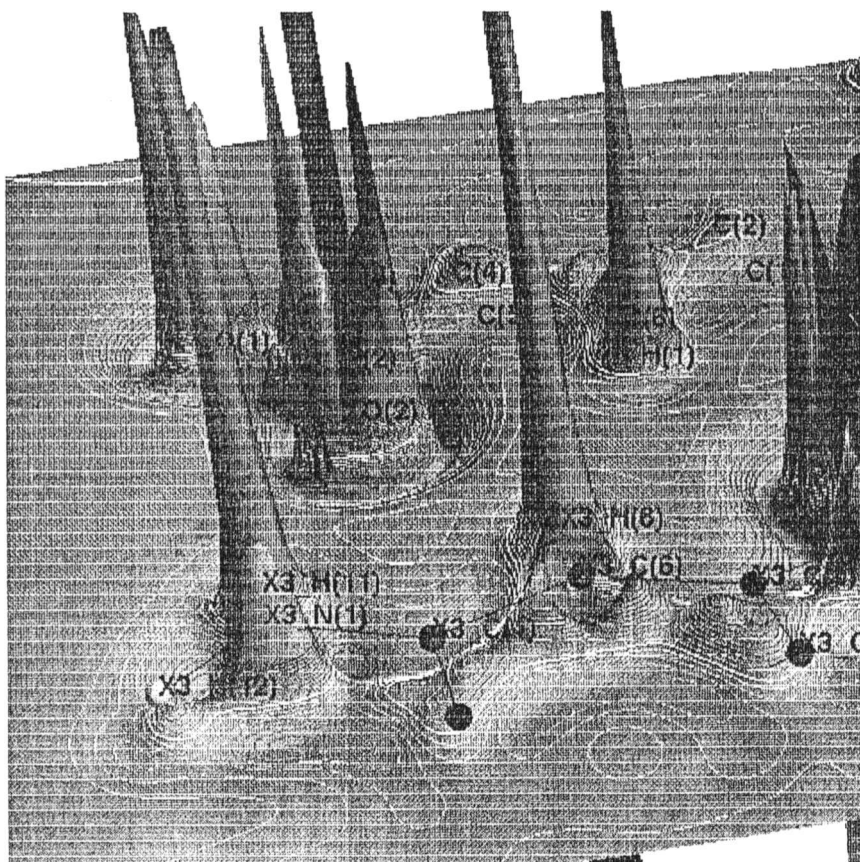


a)

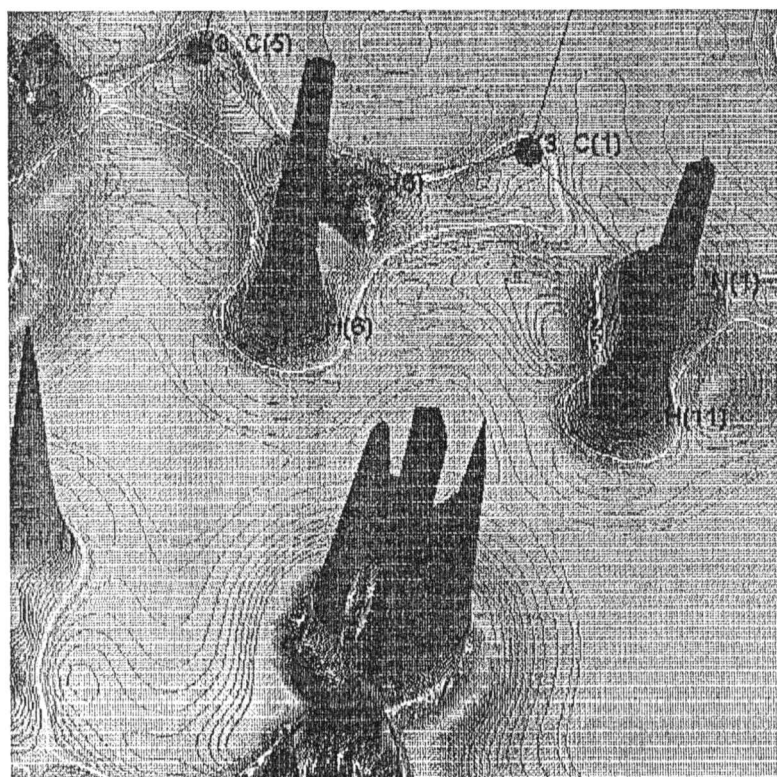


b)

Figura V.17 Negativo del Laplaciano de la densidad de carga en el plano que conierte a O1, O2 y al H12 de la cadena.



a)



b)

Figura V.18 Negativo del Laplaciano de la densidad de carga en el plano de O2, H11 y H6

positivos (Azul) y negativos (Rojo) y cero (Blanco) del Laplaciano. En estas figuras se puede apreciar claramente la existencia de un par solitario del O1 en ese plano, ubicado en la dirección de H12. Este par solitario corresponde a la pico de la deformación de la densidad de carga de $0.825 \text{ e}/\text{Å}^3$ detallado en la Tabla V.10. Por otro lado no se observa lo propio en el O2. Es más, se observa que la concentración de carga en O2, que corresponde al pico de la densidad de carga de $0.677 \text{ e}/\text{Å}^3$, se ubica en una dirección casi opuesta a H12. Entre H12 y O1 se puede observar una zona claramente marcada en la que el Laplaciano es negativo, mientras que este es positivo en la región entre O2 y H12. Todo esto refuerza la idea de que las interacciones a lo largo de la cadena vienen dadas por la interacción N1-H11...O1, siendo este un PH fuertemente atractivo. Por otro lado, no hay indicios de que exista alguna interacción entre O2 y H12, sin embargo tampoco podemos probar fehacientemente lo contrario.

La Figura V.18 a) y b) son una representación tridimensional de $-\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ en el plano del O2 y los hidrógenos H11 y H6 del dímero que une las cadenas, junto con las líneas de contorno del mismo. En ella se puede observar la direccionalidad de los pares solitarios del O2 hacia los hidrógenos H11 y H6. Se puede apreciar también que el par solitario en la dirección de H11 tiene una altura levemente superior al que está en la dirección de H6, lo cual corresponde a los picos de 1.045 y $0.684 \text{ e}/\text{Å}^3$ de la deformación de la densidad de carga respectivamente, detallados en la Tabla V.10. Las líneas de contorno muestran regiones en la que el Laplaciano es negativo ubicadas en las direcciones de los enlaces. Esto concuerda con la existencia de PH, N1-H11...O2 y C6-H6...O2, que dan lugar al dímero y con la idea de que el primero es más fuerte que el segundo.

Referencias

- ASTRO (1995). Siemens Analytical X-ray Instruments, Madison, Wisconsin, USA.
- Bader, R. F. W. (1990). *"Atoms in Molecules. A Quantum Theory"*. Oxford Science Publications, Oxford.
- Baron, M. y Sanchez Arevalo, E. (1988). *J. Chem. Ed.* **65**(7), 644.
- Becker, P. J. y Coppens, P. (1974). *Acta Cryst.* **A30**, 129.
- Becker, P. J. y Coppens, P. (1974). *Acta Cryst.* **A30**, 148.
- Bludsky, O., Sponer J., Leszczynski, J., Špirko, V. y Hobza P. (1996). *J. Chem. Phys.* **105** (24), 22.
- Brown, P. J. y Matthewman, J. C. (1993). *Rutherford Appleton Laboratory Report*, RAL-93-009.

- Clementi, E. y Roetti, C. (1974). *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 14, 177-478.
- Coppens, P., Guru Row, T. N., Leung, P., Stevens, E. D., Becker, P. J. y Yang, Y. W. (1979). *Acta Cryst.* **A35**, 63.
- Cosier, J. y Glazer, A. M. (1986). *J. App. Cryst.* **19**, 105.
- Cremer, D. y Pople, J. A. (1975). *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 1354.
- Ellena, J., Punte, G. y Rivero, B. E. (1996). *J. Chem. Cryst.*, Vol. **26**, N° 5, 319-324.
- Ferretti, V., Bertolasi, P., Gilli, P. y Gilli, G. (1993). *J. Phys. Chem.*, **97**, 13568-13574.
- Goeta, A. E. (1995). Tesis doctoral. Dto. de Física, Fac. de Cs. Exactas. UNLP. Argentina
- Gopal, R., Chandler, W. D. y Robertson, B. E. (1980). *Can. J. Chem.* **58**, 658.
- Hansen, N. K. y Coppens, P. (1978). *Acta Cryst.* **A34**, 909.
- Hirshfeld, F. L. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 239.
- Jorgensen, J. D. y Schultz, A. J. Eds. (1993). *Time-of-Flight Diffraction at Pulsed Neutron Sources*. Trans. of the Amer. Cryst. Assoc., Vol. 29.
- Stewart, R. F. en "*Electrostatic Properties of Molecules from Diffraction Data*". Jeffrey, G. A. y Piniella, J. F. Eds. (1991). *The Application of Charge Density Research to Chemistry and Drug Design*, Plenum Press, New York. P 75.
- Levine, B. F., Bethea, C. G., Thurmond, C. D., Lynch, R. T. y Bernstein, J. L. (1979). *J. Appl. Phys.*, **50**, 2523.
- Lipscomb, G. F., Garito, A. F. y Narang, R. S. (1981). *J. Chem Phys.* **58**, 1509.
- Gopal, R., Chandler, W. D. y Robertson, B. E. (1980). *Can. J. Chem.*, **58**, 658.
- Sarma, J.A.R.P., Laxmikanth Rao, J. y Bhanuprakash, K. (1995). *Chem. Mater.*, **7**, 1843.
- Sheldrick, G. M. (1976) *SHELX76*. Program for Crystal Structure Determination, Univ.of Cambridge, Inglaterra.
- Stewart, R. F., Davidson, E. R. y Simpson, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175.
- Su, Z. y Coppens, P. (1992). *Acta Cryst.*, **A48**, 188.
- Wilson, C. C., *The Data analysis of reciprocal space volumes*, en Johnson, M. W. Ed. (1990). *Neutron Scattering Data Analysis 1990*. IoP Conference Series Vol. 107, Adam Hilger, Bristol, Inglaterra, p. 145-163.

Wilson, C. C. (1995). *Neutron News*, **6**, 27.

Koritsanszky, T., Howard, S. T., Su, Z., Mallinson, P. R., Richter, T. and Hansen, N. K. (1997). *XD*. Computer Program package for Multipole Refinement and Analysis of Electron Density from Diffraction Data (Release May 1997), Free University of Berlin, Germany.

Zsolnai, L. y Pritzkow, H. (1996). *ZORTEP*. Programa Gráfico para Estructuras Cristalinas para PC. Universidad de Heidelberg, Alemania.

CAPITULO VI CALCULOS *AB INITIO* DE LAS PROPIEDADES ELECTROSTATICAS

Introducción

La redistribución neta de la densidad de carga molecular debida a la presencia de puentes de hidrógenos, y la posible existencia de efectos cooperativos, no puede ser deducida solamente de datos experimentales, ya que la distribución de carga de la molécula libre no puede ser medida por difracción de Rayos-x (Coppens, 1997). Por lo tanto un estudio de la redistribución de la densidad de carga molecular involucra necesariamente una comparación sistemática de datos experimentales con datos obtenidos a través de cálculos teóricos. De esta forma y con el fin de aportar al entendimiento de las relaciones entre la estructura molecular y las propiedades electrostáticas microscópicas se utilizaron cálculos teóricos aplicando métodos *ab-initio* y de Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) para estudiar el compuesto 2-Metil-5-nitroanilina. Los estudios se realizaron utilizando el programa GAUSSIAN 94 (1995) en una computadora Silicon Graphics, Indigo 2, Power XZ. Las optimizaciones se realizaron utilizando el método de gradientes analíticos (Schlegel, 1982) tomando como conformación inicial la encontrada en estado cristalino.

Para asegurar la confiabilidad de los resultados de dichos cálculos se investigó la influencia de diferentes factores sobre los mismos. En primer lugar, se estudio el rol de los conjuntos base utilizados para describir los orbitales atómicos (OA). Esto se debe a que la experiencia demuestra que los cálculos con conjuntos base mínimos dan muy poca densidad de carga en los enlaces y sobreestiman la densidad no ligante o de pares solitarios. Por otro lado si bien la inclusión de funciones de polarización es necesaria dado que reflejan la polarización de un átomo en un entorno molecular, hay una relación de compromiso entre el tamaño de los conjuntos base a usar y el costo computacional que los mismo requieren. Así, la primera parte de este estudio estuvo enfocado a determinar el conjunto base que permitiera realizar los cálculos en un tiempo razonable y simultáneamente describiera en forma adecuada el estado fundamental de la molécula. En segundo lugar se investigó el rol de la energía de correlación sobre la estructura molecular. Como vimos anteriormente los efectos conjugativos son muy importantes a la hora de explicar las propiedades de las nitroanilinas. Como en el tratamiento de Hartee-Fock (HF) cada electrón "ve" a los demás como una distribución de carga promedio, esta teoría no incluye una interacción electrón-electrón instantánea por lo que trata en forma inadecuada las correlaciones entre los movimientos de los electrones dentro del sistema molecular. Una de las formas más aplicadas para describir en forma satisfactoria estos efectos consiste en el uso de la teoría de perturbaciones de segundo orden de Møller-Plesset (MP2). No

obstante, este nivel de teoría puede llegar a ser inadecuado si ordenes superiores de la energía de correlación llegaran a ser importantes. Para estudiar el efecto de los diferentes niveles de teoría y del uso de diferentes conjuntos base sobre la conformación molecular se analizó la molécula de Anilina (AN).

La elección de AN se basa en :1) es el fragmento constitutivo básico de los compuestos estudiados en esta tesis, a excepción del VII; 2) el número de átomos permite estudiarla en forma exhaustiva con recursos computacionales limitados; 3) estudios *ab initio* recientes (Bludsky, Sponer, Leszczynski, Špirko y Hobza, 1996, y referencias a partir de ésta) sugieren que el grupo amino es intrínsecamente no planar y flexible. Si esto es válido, tendría consecuencias importantes en el estudio de las interacciones intermoleculares y por lo tanto en la forma en que las anilinas forman los agregados que darán luego lugar a los cristales moleculares. Es fundamental conocer la conformación del grupo amino en las anilinas, dado que en el presente estudio es necesario poder separar el rol de las deformaciones conformacionales intrínsecas de este grupo de los efectos de empaquetamiento, tales como el campo cristalino y las puentes de hidrógeno. A pesar de la importancia de la conformación del amino en este y otros temas, no existe un criterio universalmente aceptado sobre la conformación del grupo amino. En relación a este punto debe mencionarse que la mayoría de los cálculos realizados en sistemas que contienen a este grupo, aún aquellos relacionados con grupos amino en ácidos nucleicos, no se ha tenido en cuenta el carácter piramidal del mismo. De acuerdo con Bludsky et al. (1996) esto es debido a la falta de resultados experimentales confiables. Además, cálculos semi-empíricos de agregados de la *p*- y *m*- nitroanilina en los que se tuvo en cuenta la no planaridad del grupo concluyeron que la agregación molecular conduce a la planarización del mismo (Turi y Dannenberg ; 1996). Por otra parte estudios experimentales de deformación de la densidad de carga realizados con cristales de calidad pobre indicarían la no planaridad del grupo amino (Howard, Hursthouse, Lehmann, Mallinson, Frampton, 1992). Estos resultados previos junto con los obtenidos en el capítulo anterior muestran la necesidad de estudios más rigurosos sobre la no planaridad del amino.

La combinación de cálculos *ab-initio* de densidades electrónicas con determinaciones experimentales de la densidad de carga en el cristal se presenta como la forma más adecuada de obtener un entendimiento más profundo de la relación entre la estructura electrónica molecular y la respuesta óptica (Fkyerat *et. al*, 1995). Es por eso que se realizó un análisis de la conformación molecular y de las propiedades electrostáticas de la molécula libre del compuesto 2-Metil-5-nitroanilina (I), en vistas a su combinación con los resultados obtenidos en el capítulo anterior. Para completar este análisis se optimizaron y estudiaron los compuestos 2-Metil-4-nitroanilina (MNA) y 4-Metil-2-nitroanilina (II).

Posteriormente, y para poder entender mejor las clases y magnitudes de las interacciones intermoleculares que llevan al crecimiento de agregados moleculares y eventualmente de

cristales, se estudiaron dos dímeros de la molécula de I. Esto se realizó por el método supramolecular usando diferentes niveles de teoría. Así, se trata de comprender la importancia de las interacciones intermoleculares y de los efectos cooperativos en el reconocimiento molecular.

VI.I INFLUENCIAS SOBRE LA MOLÉCULA LIBRE DE ANILINA

VI.I.1 Optimizaciones de la Geometría

Las estructuras de la molécula de Anilina fueron optimizadas usando el procedimiento del gradiente analítico al nivel de Hartree-Fock (RHF) y con la teoría perturbacional de segundo orden de Møller-Plesset (MP2). Es ampliamente aceptado que este último método tiene en cuenta de una parte substancial de la energía de correlación. Una porción aun mayor de esta energía de correlación es cubierta por otros métodos de niveles superiores tales como los de "coupled-cluster". No obstante, métodos como estos son muy costos computacionalmente lo que los hace, para nosotros, prohibitivos para este tipo de moléculas. El uso de MP2 nos da la oportunidad de ver cual es el efecto sobre la estructura molecular de las correlaciones electrónicas. Las estructuras se refinaron utilizando una serie de conjuntos bases de tamaños chicos (4-31G), medianos (6-31G*) y grandes (6-31++G(d,p) y 6-311++G(d,p)) para observar la influencia de los mismos sobre la geometría molecular, y especialmente sobre la conformación del grupo amino. Todas las optimizaciones se volvieron a repetir fijando una geometría plana para el grupo NH₂ con el objeto de poder estimar la energía de piramidalización del grupo NH₂ a los distintos niveles y con los distintos conjuntos bases. Para asegurarnos de que la hipersuperficie de energía potencial no tuviera más de un mínimo, se optimizó la geometría a los niveles de RHF/6-31++G(d,p) y MP2/6-31++G(d,p) partiendo de tres geometrías diferentes. Las geometrías utilizadas para este fin fueron la hallada en estado sólido, la hallada en estado sólido pero con el NH₂ planar y la estimada por medio de métodos semiempíricos. Las tres optimizaciones al nivel de RHF y las de MP2 convergieron, respectivamente, al mismo mínimo.

VI.I.2 Influencia del nivel de teoría sobre la geometría molecular

En la Tabla VI.1 se resumen las distancias y ángulos de enlaces obtenidos en las diferentes optimizaciones de la anilina. Mientras que en la Tabla VI.2 se dan los datos conformacionales del grupo NH₂ tales como el grado de rotación del grupo alrededor del enlace C1-N1, τ , y el de piramidalización del N1, χ_N , también se da la estimación de la energía de piramidalización del grupo a los diferentes niveles. A partir de los cálculos realizados se pudo ver que los conjuntos bases chicos tales como 4-31G, o menores, son inadecuados para estudiar

este tipo de moléculas ya que llevan, contrariamente al resultado experimental, a geometrías planas para el amino (ver Tabla VI.1). Esta deficiencia se va corrigiendo a medida que se aumenta el tamaño de las funciones bases. Otro punto importante para destacar es que la conformación del anillo bencénico varía muy poco con el cambio de bases. Esta variación es del orden de 0.002Å y 0.1° para las distancias y los ángulos de enlace respectivamente. No obstante la inclusión de las correlaciones electrónicas (es decir al pasar de HF a MP2) incrementa las distancias de enlace C-C en 0.01Å cambiando los ángulos internos en solo 0.1°. De la misma forma la conformación del anillo permanece invariante al optimizar al grupo amino planar o no planar.

Tabla VI.1 Geometría obtenida para la anilina en las diferentes optimizaciones.

C. Base	C1-N1	N-H	C1-C	H-N-H	C-C1-C	C1-N-H
RHF						
4-31G ^(a)	1.3778	0.9884	1.3930	117.86	118.54	121.07
6-31G(d)	1.3973	0.9974	1.3926	110.61	118.73	114.27
6-31++G(d,p)	1.3957	0.9960	1.3939	111.48	118.77	114.95
6-311++G(d,p)	1.3958	0.9955	1.3923	111.40	118.75	114.76
MP2						
6-31G(d)	1.4067	1.0152	1.4023	109.69	118.83	113.07
6-31++G(d,p)	1.4072	1.0111	1.4033	110.43	118.81	113.82
6-311++G(d,p)	1.4068	1.0120	1.4047	110.25	118.73	113.51

(a) La optimización de todos los grados de libertad a este nivel da como resultado una geometría plana (grupo puntual: Cs).

La conformación del grupo amino cambia sólo levemente con el incremento del tamaño del conjunto base. Al pasar de la 6-31G(d) a la 6-311++G(d,p) las distancias de enlace disminuyen sólo 0.003Å mientras que los ángulos de enlace se incrementan en menos de 0.8° y el grado de piramidalización del nitrógeno amínico (χ_N) disminuye sólo en 1.5°. Esto indica que no es mucha la mejora que se obtiene en la descripción del amino dado el gran costo computacional que implica utilizar la base 6-311++G(d,p) en lugar de la 6-31G(d) en las moléculas que estamos estudiando. Cambios mayores a estos se obtiene al cambiar de nivel de teoría. Así, las distancias de enlace en el grupo NH₂ aumentan entre 0.01 y 0.02 Å mientras

que el ángulo H-N-H disminuye en 1.15° y el grado de piramidalización del N, χ_N , aumenta en más de 4°. Dado entonces el cambio observado en la conformación del grupo amino de la anilina en las geometrías calculadas a nivel de HF y MP2 y teniendo en cuenta lo observado con los cambio de funciones bases podemos concluir que se obtienen resultados satisfactorios tanto en la geometría como en la conformación molecular de las anilinas si las optimizaciones se realizan al nivel de MP2/6-31G(d). Es por ello que en lo que resta del presenta capítulo las optimizaciones de geometría de la moléculas libres de anilinas se realizaran al mencionado nivel de teoría.

Tabla VI.2 Datos conformacionales, momentos dipolares para la geometrías totalmente (μ) y parcialmente (μ^*) optimizadas, y barrera de piramidalización del NH₂ en la anilina (Kcal/mol).

C. Base	τ (°)	χ_N (°)	μ (D)	μ^* (D)	ΔE
RHF					
4-31G	0	0	----	-----	0
6-31G(d)	-0.07	51.17	1.5385	1.5707	-1.73
6-31++G(d,p)	-0.025	48.55	1.4388	1.5606	-1.23
6-311++G(d,P)	-0.015	49.06	1.5370	1.5378	-1.34
MP2					
6-31G(d)	-0.024	54.59	1.5723	1.5768	-2.18
6-31++G(d,p)	-0.015	52.27	1.5000	1.5585	-2.06
6-311++G(d,p)	-0.006	53.07	1.4766		

VI.I.3 Análisis de la geometría molecular

El análisis de las geometrías de la molécula libre de la anilina obtenidas a los diferentes niveles de teoría muestra varios puntos interesantes. En primer lugar es importante mencionar que la molécula es, como se esperaba, simétrica respecto a un plano perpendicular al plano molecular y que pase por N1, C1 y C4. Es decir las distancias N-H son idénticas al igual que las C1-C2 y C1-C6, etc. Debido a esto las optimizaciones no mostraban una rotación real de grupo amino alrededor del enlace C1-N1. Aunque si se vio una fuerte piramidalización del grupo amino, la cual se acrecienta con la inclusión de las correlaciones electrónicas, a través del nivel de teoría MP2, en las optimizaciones. La barrera de piramidalización del amino

calculada a MP2/6-311++G** es de -1,55 Kcal/mol. El momento dipolar de la molécula libre calculado a ese mismo nivel es de 1.4766 Debye el cual concuerda muy bien con el valor de 1.5 Debye hallado experimentalmente en solución (Matsuzawa y Dixon, 1992).

En la Tabla VI.3 se resumen las geometrías encontradas para la anilina en las optimizaciones realizadas con la restricción de que el grupo amino se mantenga en el plano. Estas optimizaciones se realizaron fijando tanto los ángulos de torsión C-C1-N1-H como los ángulos de enlace H11-N1-H12 y C1-N1-H. Tal como mencionaremos anteriormente el anillo bencénico prácticamente no cambia la optimizar el grupo libre o planar. Sin embargo si cambian las distancias de enlace del NH₂. De esta forma, las distancias N1-H disminuyen del orden de 0.01Å mientras que las distancias C1-N1 disminuyen más de 0.02Å. Podemos ver entonces que la distancia de enlace C1-NH₂ es una muy buena medida de el grado de piramidalización del grupo amino, el cual proviene principalmente del balance entre las hibridaciones sp² - sp³ del nitrógeno amínico. Un detalle importante de mencionar es que a pesar de las diferencias esperables en las hibridaciones del grupo NH₂, no se observan cambios importantes en los momentos dipolares calculados con las geometrías total y parcialmente optimizadas, μ y μ^* respectivamente.

Tabla VI.3 Geometría obtenida para la anilina en las diferentes optimizaciones en el grupo puntual Cs.

C. Base	C1-N1	N-H	C1-C	H-N-H	C-C1-C	C1-N-H
RHF						
6-31G(d)	1.3756	0.991	1.3956	120	118.54	120
6-31++G**	1.3768	0.9898	1.3966	120	118.58	120
6-311++G**	1.3774	0.9891	1.3949	120	118.60	120
MP2						
6-31G(d)	1.3823	1.0062	1.4050	120	118.63	120
6-31++G**	1.3857	1.0029	1.4056	120	118.63	120
6-311++G**				120		120

VI.II DENSIDAD ELECTRONICA DE LAS NITROANILINAS

VI.II.1 Optimizaciones de la Geometría Molecular

Para realizar los cálculos del compuesto I se utilizaron los resultados descritos en el párrafo anterior. A partir de ellos se realizaron dos optimizaciones de la geometría molecular, una al nivel de RHF y otra usando teoría de perturbaciones de Møller-Plesset de segundo orden (nivel de MP2), para incluir las correlaciones electrónicas. Si bien los resultados obtenidos usando RHF son aceptables, la importancia de la inclusión de los efectos de correlación en la determinación de la estructura de equilibrio y las propiedades ópticas no lineales de las nitroanilinas fue puntualizado por Sim y coautores (1993). Ellos encontraron que con el método MP2 se obtenía una mejor descripción de la densidad electrónica de la función de onda del estado fundamental de las moléculas de Nitroanilinas. De este modo el nivel de teoría MP2 daba resultados que concordaban con los obtenidos a partir de niveles más altos y en razonable acuerdo con las medidas experimentales en fase gaseosa. En ambas optimizaciones se usaron como base las 6-31G* (Hehre, Radom, Schleyer y Pople, 1986, y referencias a partir de ésta), las cuales, como vimos anteriormente, describen en forma aceptable las geometrías de los compuestos bajo estudio a los niveles de teoría empleados. Las conformación inicial a partir de la cual se realizaron las optimizaciones fueron las obtenidas a partir de neutrones.

Los datos geométricos y conformacionales de interés de ambas optimizaciones, junto con los obtenidos en forma experimental a bajas temperaturas se detallan en las Tablas VI.4 y VI.5. Las conformaciones finales obtenidas tanto a nivel de RHF como de MP2 no difieren en forma apreciable de la hallada experimentalmente, ver capítulo anterior. La diferencia de energías entre la geometría optimizada al nivel de HF/6-31G* y la calculada al mismo nivel de teoría pero con la geometría experimental, $\Delta E(\text{HF}) = E(\text{HF})_{\text{OPT}} - E(\text{HF})_{\text{CD}}$, es de sólo $\Delta E(\text{HF}) = 4.8195$ Kcal/Mol. Por otro lado, la diferencia entre las energías calculadas con la geometría optimizada al nivel de MP2/6-31G* y la calculada al mismo nivel con la geometría experimental, $\Delta E(\text{MP2}) = E(\text{MP2})_{\text{OPT}} - E(\text{MP2})_{\text{CD}} = 2.0194$ Kcal/Mol, es menor que la calculada al nivel de HF. Ambas optimizaciones predicen, para este compuesto, distancias de enlace similares a las encontradas en estado cristalino, siendo la diferencia menor a 0.04Å. No obstante este acuerdo con los datos experimentales es mayor en el caso del sustituyente NO₂ que en el NH₂. Los valores encontrados para los ángulos de enlace y los ángulos de torsión en las geometrías de la molécula libre a ambos niveles de teoría difieren en forma apreciable con los del cristal. Esto se debe principalmente a que la energía necesaria para cambiar uno de estos ángulos es mucho menor que la que se necesita para cambiar una distancia de enlace. Los ángulos de enlace y fundamentalmente los de torsión pueden ser alterados más fácilmente por las interacciones intermoleculares en el cristal. El ángulo de enlace H11-N1-H12 predicho por los cálculos *ab initio* es 5° menor que el experimental, siendo este el ángulo de enlace más

afectado por el entorno cristalino.

Tabla VI.4 Geometría de las conformaciones de mínima energía de I (Å, °).

	RHF/6-31G*	MP2/6-31G*	Experim. (error)
Distancias			
N1 - C1	1.396815	1.397807	1.3781(7)
N1 - H11	0.997458	1.014916	1.0000(6)
N1 - H12	0.997118	1.014216	1.0029(5)
N2 - O1	1.193636	1.243392	1.2278(9)
N2 - O2	1.194601	1.243998	1.2286(9)
N2 - C5	1.459160	1.467365	1.4651(6)
C6 - H6	1.071753	1.085813	1.0811(5)
Angulos			
H11 - N1 - H12	110.5172	110.6429	116.5(1)
C1 - N1 - H11	114.0441	113.6785	117.6(1)
C1 - N1 - H12	115.0045	114.5793	120.6(1)
C2 - C1 - C6	119.6001	119.9718	119.0(1)
O1 - N1 - O2	124.4782	124.4144	122.7(1)
C6 - C5 - C4	122.4407	122.8255	123.2(1)
Angulos de Torsión			
C2-C1-N1-H11	167.5	164.82	170.0(1)
C2-C1-N1-H12	38.33	36.22	16.6(1)
C6-C1-N1-H11	-15.52	-20.37	-11.3(1)
C6-C1-N1-H12	-144.69	-148.97	-164.7(1)
C4-C5-N2-O1	0.57	0.85	-5.6(1)
C4-C5-N2-O2	-179.38	-179.06	175.2(1)
C6-C5-N2-O1	-179.83	-179.09	173.0(1)
C6-C5-N2-O2	0.22	1.	-6.1(1)

En ambas optimizaciones el anillo bencénico es no planar. La Amplitud Total de Deformación del Anillo (Cremer y Pople, 1975), Q_T , es mayor en la estructura optimizada en MP2 que la obtenida en HF. Ambos niveles de teoría predicen que el sustituyente nitro es casi coplanar con el anillo bencénico estando rotado en ambos casos menos de 1° . Esta rotación es mucho menor que la encontrada en estado cristalino, indicando que las interacciones intermoleculares serían las responsables de este apartamiento.

Los ángulos dihedros entre los planos medios del anillo y del grupo amino calculados en ambos niveles de teoría predicen una rotación de 41.96 y 41.31° para RHF y MP2 respectivamente. Estos valores son mucho mayores que los encontrados experimentalmente. De la misma forma, el grado de piramidalización del nitrógeno del grupo amino, χ_N , obtenido en los cálculos de molécula libre es mucho mayor que el experimental. La existencia de algún grado de conjugación a lo largo de la cadena explicaría tanto el menor grado de piramidalización del N1 como el menor valor para la distancia C1-N1 halladas experimentalmente. Como vimos anteriormente el efecto de la conjugación es acortar la distancia C-NH₂ y llevar al NH₂ a ser coplanar con el anillo aromático.

Tabla VI.5 Parámetros conformacionales de las geometrías de mínima energía de I y MNA.

	Q_T	Φ -NO ₂ ($^\circ$)	Φ -NH ₂ ($^\circ$)	τ ($^\circ$)	χ_N ($^\circ$)	ΔE (Kcal/mol)
I						
RHF/6-31G*	0.006	0.41	41.96	11.4	-50.8	4.8195
MP2/6-31G*	0.0135	0.95	41.31	7.9	-51.4	2.0194
Experim. (error)	0.0233(7)	7.47(6) $^\circ$	19.4(2) $^\circ$	2.6(1) $^\circ$	-26.7(1) $^\circ$	-----
MNA						
RHF/6-31G*	0.004	0.27	34.76	-4.3	-43.4	6.713
MP2/6-31G*	0.02	0.83	40.09	-6.4	-50.7	4.605
Experim. (error)	0.008(1)	0.9(1)	21.5(1)	5.7(2)	-24.2(2)	-----

ω_1 : H12-N1-C1-C2; ω_2 : H11-N1-C1-C6; ω_3 : H12-N1-C1-C6; ω_4 : H11-N1-C1-C2. $\tau = (\omega_1 + \omega_2)/2$ y $\chi_N = \omega_2 - \omega_3 + \pi(\text{mod. } 2\pi)$.

Para profundizar el análisis de las densidades electrónicas en las Nitroanilinas se optimizaron las geometrías moleculares de la 2-Metil-4-nitroanilina (MNA) y la 4-Metil-2-Nitroanilina (II). Para cada uno de estos compuestos se realizaron dos optimizaciones. La

primera al nivel de RHF/6-31G*, y la segunda al de MP2/6-31G*. Como punto de partida para las optimizaciones de la geometría de la MNA se utilizó los parámetros posicionales determinados en estado cristalino a bajas temperaturas y con datos de rayos-X de alta resolución (Howard, Hursthouse, Lehmann, Mallinson y Frampton, 1992). Mientras que, para las optimizaciones de **II** se utilizaron las posiciones atómicas obtenidas a partir de difracción de Rayos-x a temperatura ambiente (Ellena, Punte y Rivero, 1996). Ahora bien, en **II** el grupo metilo tiene solo hidrógenos en posiciones *orto* (ver Figura IV.2), por lo que la barrera rotacional de este grupo alrededor del enlace C4-C7 es muy pequeña. Debido a esto la optimización a nivel de MP2/6-31G* del mismo no convergió, quedando la estructura en un plano de la hipersuperficie de energía potencial en el cual el grupo metilo rotaba alrededor del enlace C4-C7. Ante esto fue necesario fijar el ángulo de torsión de uno de los hidrógenos del metilo con el anillo aromático. Eliminado ese grado de libertad, la optimización al nivel de MP2/6-31G* convergió normalmente. Los parámetros geométricos y conformacionales de interés en la presente discusión, de las geometrías optimizadas y experimentales de los compuestos **II** y MNA se presentan en las Tablas VI.5, VI.6 y VI.7.

Tabla VI.6 Geometría de las conformaciones de mínima energía de **II** (Å, °).

	RHF/6-31G*	MP2/6-31G*	Experim. ^(a) (error)
Distancias ^(b)			
N1 - C1	1.3591	1.3822	1.381(5)
N2 - O1	1.1939	1.2424	1.266(4)
N2 - O2	1.2029	1.2501	1.258(4)
N2 - C2	1.4442	1.4590	1.444(4)
Angulos			
C2 - C1 - C6	115.66	115.54	114.7(3)
O1 - N1 - O2	122.94	123.09	121.1(3)
C1 - C2 - C3	121.61	122.15	122.4(3)

(a) Ellena, Punte y Rivero, 1996. (*) Las distancias Experimentales son las corregidas por movimientos térmicos de los átomos (Riding motion).

Las geometrías optimizadas tanto a HF como a MP2 del compuesto **II** muestra un acuerdo razonable con los datos experimentales existentes. No obstante las distancias de enlace experimentales son reproducidas más fielmente por la geometría MP2. Incluso se reproduce aceptablemente bien la distancias N1-C1 a diferencia de lo que ocurría en el caso de **I** donde

los cálculos sobreestimaban la distancia C1-N1.

Tabla VI.7 Geometría de las conformaciones de mínima energía de MNA (Å, °).

	RHF/6-31G*	MP2/6-31G*	Experim. (error)
Distancias			
N1 - C1	1.3797	1.3970	1.359(3)
N1 - H11	0.9952	1.0141	1.010(2)
N1 - H12	0.9960	1.0148	1.014(1)
N2 - O1	1.1963	1.2439	1.243(3)
N2 - O2	1.1962	1.2438	1.247(3)
N2 - C4	1.4462	1.4623	1.431(2)
Angulos			
H11 - N1 - H12	112.52	110.80	118.5(2)
C1 - N1 - H11	117.05	114.84	120.1(1)
C1 - N1 - H12	115.96	113.95	116.9(2)
C2 - C1 - C6	119.88	119.65	119.7(1)
O1 - N1 - O2	124.19	124.33	121.8(2)
C5 - C4 - C3	121.03	121.84	121.26(9)
Angulos de Torsión			
C2-C1-N1-H11	-27.27	-34.73	-7.0(3)
C2-C1-N1-H12	-163.89	-164.06	-162.8(2)
C6-C1-N1-H11	155.19	151.25	174.2(2)
C6-C1-N1-H12	18.57	21.92	18.4(3)

Al igual que en I, en la MNA la optimización a nivel de MP2/6-31G* es la que mejor reproduce, en líneas generales, los datos experimentales. No obstante ambas optimizaciones dan longitudes de enlace mucho más largas que las observadas experimentalmente para los enlaces C-N. Esta diferencia es particularmente importante en el enlace del grupo amino con el anillo, C1-N1. De la misma forma, los cálculos predicen una piramidalización del nitrógeno amínico

mucho mayor que la observada. Al igual que lo que pasa en I, estos cálculos no parecen describir en forma adecuada la conjugación existente en la molécula. La optimización a nivel de MP2 describe razonablemente bien la conformación del grupo nitro, aunque como se mencionó anteriormente, subestima la longitud del enlace C4-N2 en más de 0.03 Å.

VI.II.2 Análisis de la Distribución de Carga Atómica.

Usando las funciones de onda obtenidas en los cálculos descritos anteriormente se obtuvieron las propiedades electrostáticas de los compuestos bajo estudio. En las Tablas VI.8 se exponen los resultados de los cálculos de las cargas atómicas (en número de electrones) obtenidas para las geometrías optimizadas a nivel de HF/6-31G(d) y MP2/6-31G(d) de la molécula de 2-Metil-5-nitroanilina (I) juntos con las obtenidas experimentalmente a partir del análisis de la densidad de carga y presentadas en el capítulo anterior. Las cargas se calcularon usando los métodos de Mulliken (1955) y Bader (1990) para lo cual se utilizaron los programas GAUSSIAN94 (1995) y PROAIM (Biegler-König, Bader y Tang, 1982) respectivamente. En esta tabla se observa que los resultados obtenidos a partir del método Bader utilizando la función de onda molecular calculada al nivel de MP2/6-31G* sobre la geometría optimizada en el mismo nivel (o sintéticamente MP2/6-31G*/MP2/6-31G*) es la que mejor describe las variaciones de distribución de carga atómica mostradas por los resultados experimentales. No obstante el acuerdo de los resultados obtenidos a partir de los cálculos con los obtenidos experimentalmente es pobre. Sin embargo, se puede observar que la inclusión de las correlaciones electrónicas a través de MP2 mejora en casi todos los casos el acuerdo entre las cargas calculadas y experimentales. De las cuatro formas de calcular las cargas, la más confiable es la que calcula las cargas por el método de Bader utilizando la función de onda obtenida al nivel de MP2/6-31G*. Una de las posibles razones que puede estar dando lugar a las diferencias observadas es el tamaño del conjunto de funciones base. Esto se debe a que bases pequeña o medianas dan lugar a deficiencias en la descripción de la distribución de carga. Para ver si esta era la causa, se volvieron a realizar los cálculos utilizando una base más grande, MP2/6-311++G(d,p)//MP2/6-31G(d). De esta manera se calcularon las cargas de los átomos que presentaban mayor diferencia tales como C1 y N2 hallándose para ello los valores 0.48 y 0.28 e. Se puede observar que sigue habiendo diferencias entre lo calculado y lo experimental por lo que podemos descartar el conjunto de bases utilizado como la razón principal de la diferencia entre las distribuciones de carga teóricas y experimentales. De aquí concluimos que esta diferencias se originan en que los cálculos se realizaron utilizando las funciones de onda de las moléculas libres mientras que la distribución de cargas experimental está fuertemente influenciada por el campo cristalino y las interacciones intermoleculares existentes en el sólido. De esta forma de la comparación entre lo observado y lo calculado podemos obtener información sobre los efectos de esas influencias sobre las distribuciones de cargas moleculares en estado sólido. Siguiendo esta línea podemos ver que en la molécula libre tanto los hidrógenos

amínicos como los oxígenos del NO₂ presentan cargas iguales entre sí. De esto se deduce que la asimetría observada en las distribuciones de carga experimentales se debe exclusivamente a las diferentes interacciones intermoleculares en las que están involucrados estos átomos en el cristal. En este mismo sentido, se puede observar una diferencia e 0.1 e en la carga de los hidrógenos H6 y H3 calculado por Bader y la experimental indicando la posibilidad de que estén involucrados en interacciones intermoleculares. Como vimos en el capítulo anterior ambos átomos están involucrados en interacciones que estabilizan el empaquetamiento cristalino.

Tabla VI.8 Cargas atómicas del compuesto I.

Átomo	HF/6-31G*		MP2/6-31G*		Experimental
	Bader	Mulliken	Bader	Mulliken	
C1	0.5227	0.2598	0.3290	0.2597	-0.0017
H3	0.0266	0.2147	0.0243	0.2162	0.1202
H4	0.0932	0.2648	0.0760	0.2697	0.1375
H6	0.0820	0.2628	0.0714	0.2681	0.1907
N1	-1.3110	-0.8965	-0.9343	-0.8951	-0.3804
H11	0.4092	0.3697	0.3397	0.3703	0.2235
H12	0.4104	0.3697	0.3412	0.3693	0.2945
N2	0.4091	0.5170	0.2888	0.4657	-0.1418
O1	-0.5500	-0.4689	-0.3750	-0.4573	-0.2102
O2	-0.5548	-0.4745	-0.3806	-0.4631	-0.2435

En la Tabla VI.9 se resumen los cálculos de las cargas atómicas en la molécula libre de MNA junto con las obtenidas experimentalmente por Howard y colaboradores (Howard, Hursthouse, Lehmann, Mallinson y Frampton, 1992). Al igual que en I, vemos que la asimetría en las cargas de los H amínicos y los O del NO₂ se debe a diferencias en las interacciones intermoleculares en las que están involucrado estos átomos. Esta diferencia es de 0,1e en los H y de 0,15e en los O. Si tenemos en cuenta que en este compuesto el PH más fuerte es el que da lugar a la cadena: N1-H11....O2, podemos concluir que como resultado de esta interacción hay una disminución de la carga en el O2 y un aumento en el H11. Esto mismo pasa en el caso de I, en el cual el PH más fuerte, N1- H12...O1, involucra precisamente al O con menos carga y al H amínico con mas carga. No obstante, la asimetría de carga en I es menor que la

observada en la MNA, probablemente como resultado de que la interacción en la MNA es mucho más fuerte que la de I. De la misma forma se observa un incremento en la carga del hidrógeno aromático H6 al pasar de la molécula libre al estado sólido, lo cual concuerda con la existencia de un posible puente de hidrógeno en el que estaría involucrado este H en el cristal.

Tabla VI.9 Cargas atómicas del compuesto MNA.

Átomo	HF/6-31G*		MP2/6-31G*		Experimental
	Bader	Mulliken	Bader	Mulliken	
C1	0.5324	0.3121	0.4242	0.2971	-0.2351
H6	0.0202	0.2112	0.0631	0.2118	0.4406
N1	-1.3591	-0.9097	-1.1830	-0.8911	-0.3868
H11	0.4257	0.3825	0.4088	0.3769	0.4507
H12	0.4224	0.3768	0.4068	0.3711	0.3484
N2	0.3989	0.5171	0.3661	0.4689	-0.2375
O1	-0.5623	-0.4836	-0.4624	-0.4712	-0.4409
O2	-0.5615	-0.4820	-0.4616	-0.4700	-0.3094

La Tabla VI.10 muestra los valores obtenidos para los momentos dipolares calculados y experimentales de los compuestos I, II y MNA. En esta tabla se dan los valores de los momentos dipolares calculados a nivel de HF/6-31G(d) y MP2/631G(d) tanto sobre geometrías optimizadas a esos niveles, como sobre las geometrías experimentales. Al mismo tiempo se muestran los valores experimentales de los mismos en estado sólido y en solución. Como se puede ver, existe un acuerdo muy bueno entre los valores obtenidos para las geometrías optimizadas y los experimentales en solución. No obstante estos valores son más chicos que los obtenidos en estado sólido. Esto es particularmente cierto para la MNA. Para ver si esta diferencia en los valores del momento dipolar se debía solamente a diferencias en las geometrías utilizadas en los cálculos se obtuvieron los valores de los momentos para las geometrías experimentales. Como se puede ver, no existe un cambio importante en el módulo del momento dipolar al cambiar de geometría. Podemos concluir entonces que el momento dipolar en solución está muy bien descrito por el momento dipolar de la molécula libre. Sin embargo el momento dipolar en estado sólido parece estar fuertemente influenciado por el campo cristalino, tanto en

I como en la MNA. Esto podría explicarse como consecuencia de la existencia de efectos cooperativos a lo largo de las cadenas infinitas en las que se organizan ambas moléculas, siendo los efectos cooperativos mucho más fuertes en la MNA que en I.

Tabla VI.10 Momentos dipolares (Debye). Base utilizada: 6-31G(d).

	Geom. Optimizadas		Geom. Experimentales		Experimental	
	HF	MP2	HF	MP2	Soluc.	Sólido
I	5.9709	6.3852	6.7353	6.7401	6.12	10.1
MNA	7.0035	7.1242	8.2506	8.2506	7.10	25 ⁺
II	5.1841	5.4736	5.4100	5.4229	5.02	---

⁺ Howard, Hursthouse, Lehmann, Mallinson y Frampton, 1992.

VI.II.3 Análisis topológico de la Densidad de Carga.

Las Tablas VI.11 y VI.12 detallan las características de los puntos críticos (3,-1) de los enlaces de interés en el análisis de las moléculas de I y MNA. En estas tablas se comparan los valores calculados a los niveles de HF/6-31G(d) y de MP2/6-31G(d) sobre las geometrías optimizadas a esos mismos niveles de teoría, con los obtenidos experimentalmente a partir de los análisis topológicos de las respectivas densidades de carga. Los datos experimentales a partir de los cuales se calcularon los PC del compuesto I se detallan en el Capítulo V, mientras que los de la MNA fueron informados por Howard y colaboradores (Howard, Hursthouse, Lehmann, Mallinson y Frampton, 1992). El cálculo de los puntos críticos (PC) y de las propiedades en los mismos a partir de las funciones de onda calculadas se llevaron a cabo utilizando el programa EXTREME (Laidig, 1994), mientras que el cálculo de los PC y propiedades en ellos obtenidos a partir de los datos experimentales se realizó con el paquete de programas para refinamiento y análisis de la densidad de carga XD (Koritsanszky et al., 1997).

Las posiciones y propiedades de los puntos críticos calculados para la molécula libre de I están en un muy buen acuerdo con las obtenidas experimentalmente en estado sólido. Los cálculos al nivel de HF sobreestiman las $\rho(\mathbf{r})$ y el $-\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ en los puntos críticos (3,-1) de los enlaces (PC) dando valores levemente mayores que los experimentales, mientras que la inclusión de correlaciones electrónicas a través de MP2 sobre corrige esta tendencia. De esta manera los valores experimentales de las $\rho(\mathbf{r})$ y el $-\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ en los PC quedan entre los calculados a HF y MP2. Las únicas excepciones a esta regla son el enlace C1-N1 y el C5-N2. En el primero la densidad experimental es mayor que las calculadas mientras que en el segundo el Laplaciano

es el más grande. En este sentido, se puede observar que la elipticidad experimental en ambos enlaces son mayores que las calculadas, indicando un carácter parcialmente doble de los mismos. Se puede observar también que el PC del enlace C1-N1 en el cristal está corrido hacia el N1. Todo esto parece indicar que la transferencia de carga entre el grupo NH₂ y el anillo, y entre el anillo y el NO₂ están fuertemente influenciadas por el campo cristalino en el sólido.

Tabla VI.11 Puntos críticos (3,-1), calculados y experimentales, de los principales enlaces moleculares de I. D₁ y D₂ son las distancias del PC a los átomos enlazados.

Enlace	Geom. y nivel de Teor.	$\rho(\mathbf{r})$ (e/Å ³)	$-\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ (e/Å ⁵)	ϵ	D ₁ (Å)	D ₂ (Å)
O1-N2	HF/6-31G(d)	3.7023	33.666	0.13	0.616	0.577
	MP2/6-31G(d)	2.8651	9.273	0.06	0.641	0.602
	Experim.	3.42(4)	15.1(2)	0.21	0.637	0.591
O2 - N2	HF/6-31G(d)	3.6943	33.545	0.13	0.617	0.578
	MP2/6-31G(d)	2.8605	9.226	0.06	0.642	0.602
	Experim.	3.44(3)	14.3(1)	0.09	0.652	0.577
N1 - C1	HF/6-31G(d)	2.0853	24.364	0.02	0.919	0.478
	MP2/6-31G(d)	1.8754	16.836	0.05	0.829	0.569
	Experim.	2.17(2)	19.70(8)	0.18	0.797	0.581
N1 - H11	HF/6-31G(d)	2.3326	42.679	0.05	0.753	0.216
	MP2/6-31G(d)	2.1182	32.896	0.05	0.736	0.278
	Experim.	2.22(4)	30.7(2)	0.06	0.752	0.248
N1 - H12	HF/6-31G(d)	2.3357	42.823	0.05	0.753	0.216
	MP2/6-31G(d)	2.1168	32.897	0.05	0.737	0.278
	Experim.	2.17(3)	33.8(2)	0.05	0.771	0.232
N2 - C5	HF/6-31G(d)	1.8146	14.030	0.07	0.988	0.471
	MP2/6-31G(d)	1.5994	10.509	0.05	0.879	0.589
	Experim.	1.77(2)	14.65(8)	0.11	0.896	0.569
C6 - H6	HF/6-31G(d)	1.9650	27.040	0.02	0.695	0.355
	MP2/6-31G(d)	1.7522	18.383	0.01	0.691	0.395
	Experim.	1.85(3)	19.2(1)	0.06	0.735	0.346

De la misma forma que ocurría con las cargas, se puede observar en los valores calculados que prácticamente no existe diferencia entre las posiciones relativas y las propiedades en los PC de los O del nitro y los H del amino. De esta manera la asimetría en los enlaces N2-O y N1-H se debe exclusivamente a las interacciones existentes en el estado sólido. Vemos entonces que la interacción que da lugar a la cadena, N1-H12...O1, es la responsable no sólo de que la elipticidad del enlace N2-O1 sea mayor que la del O2-N2 sino también de que el PC del enlace O1-N2 este más cerca del oxígeno de lo que lo está en el enlace O2-N2. Esta interacción intermolecular es al mismo tiempo la responsable de que el PC en el enlace N1-H12 este más cerca del H que lo que lo está en el enlace N1-H11. Por otro lado vemos que el enlace C6 - H6...O2 que contribuye a la unión entre cadenas, es el responsable de que el PC (3,-1) en el enlace C6-H6 este corrido en el cristal hacia el H. Como se puede observar en la Tabla VI.11 las posiciones y propiedades calculadas de los PC de los enlaces C-C del anillo aromático concuerdan en forma aceptable con los obtenidos experimentalmente.

Al igual que ocurre en la molécula de I la posición y propiedades topológicas calculadas de la densidad de carga de la MNA coinciden en general con las obtenidas a partir del análisis de la densidad de carga experimental. Nuevamente se puede observar que los valores experimentales de la densidad de carga en los PC caen entre los valores calculados teniendo a HF y MP2 como cotas superiores e inferiores respectivamente. No obstante, la densidad de carga en los PC de los enlaces N1-H11 y C6-H6 son menores que las calculadas. Sin embargo vimos anteriormente que la carga en el hidrógeno H6 era 0.4e mayor que la calculada, mientras que la carga en H11 era 0.1e mayor que en H12, donde ambos H participaban en interacciones tipo PH. De esta manera parece ser que el efecto de los PH, principalmente sobre H6, es concentrar la carga en el H reduciendo en forma considerable la del enlace y llevar al PC a estar más cerca del H.

El análisis de la topología de los PC de los enlaces en la MNA muestra, al igual que I, una marcada asimetría entre los oxígenos de grupo nitro. De esta manera se encontró que en el enlace del O involucrado en el PH que da lugar a la cadena, O2-N2, la elipticidad es mayor que la calculada, indicando que este enlace posee un carácter π mayor que lo esperado. Al mismo tiempo, el PC en este enlace esta fuertemente corrido hacia el O mostrando así el carácter polar del enlace. Es importante remarcar que los mismos efectos, mayor carácter π y un enlace más polar, se observan sobre el enlace N2-O1 de la molécula de I aunque en menor medida, siendo O1 el oxígeno involucrado en el PH que da lugar a las cadenas en ese compuesto. Otro hecho importante que se observa en la molécula de MNA es la diferencia entre el valor calculado y el experimental de la elipticidad en el enlace C1-N1, indicando que este enlace tiene cierto carácter doble en el estado sólido. Este carácter parcialmente doble de este enlace se observa también en la distancias de enlace, la cual es de más es 0.02Å menor que la calculada (ver Tabla VI.7).

Tabla VI.12 Puntos críticos (3,-1), calculados y experimentales (errores entre paréntesis), de los principales enlaces moleculares de MNA. D_1 y D_2 son las distancias del PC a los átomos enlazados.

Enlace	Geom. y nivel de Teor.	$\rho(\mathbf{r})$ ($e/\text{\AA}^3$)	$-\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ ($e/\text{\AA}^5$)	ϵ	D_1 (Å)	D_2 (Å)
O1-N2	HF/6-31G(d)	3.68	33.2	0.13	0.617	0.580
	MP2/6-31G(d)	3.16	19.9	0.12	0.654	0.590
	Experim.	3.46(8)	8.6(3)	0.05	0.628	0.607
O2 - N2	HF/6-31G(d)	3.68	33.2	0.13	0.617	0.580
	MP2/6-31G(d)	3.16	19.9	0.12	0.654	0.590
	Experim.	3.3(1)	1.5(3)	0.31	0.603	0.635
C1 - N1	HF/6-31G(d)	2.14	22.5	0.03	0.463	0.918
	MP2/6-31G(d)	2.02	23.4	0.07	0.513	0.884
	Experim.	2.04(8)	15.6(4)	0.49	0.498	0.857
N1 - H11	HF/6-31G(d)	2.34	43.0	0.05	0.755	0.241
	MP2/6-31G(d)	2.19	38.3	0.04	0.764	0.224
	Experim.	1.9(2)	22.4(9)	0.17	0.744	0.264
N1 - H12	HF/6-31G(d)	2.33	42.9	0.05	0.755	0.242
	MP2/6-31G(d)	2.19	38.3	0.04	0.764	0.225
	Experim.	2.2(1)	26.4(5)	0.05	0.732	0.280
C4 - N2	HF/6-31G(d)	1.84	11.5	0.18	0.462	0.985
	MP2/6-31G(d)	1.79	18.7	0.12	0.547	0.915
	Experim.	1.84(6)	11.0(2)	0.10	0.587	0.840
C6 - H6	HF/6-31G(d)	1.93	25.5	0.03	0.683	0.392
	MP2/6-31G(d)	1.84	22.9	0.02	0.705	0.366
	Experim.	1.66(9)	11.8(3)	0.05	0.748	0.334

VI.III INTERACCIONES INTERMOLECULARES EN I.

Hasta ahora hemos podido estudiar la influencia del entorno cristalino sobre la molécula de 2-metil-5-nitroanilina (I), sin embargo, no hemos podido identificar cuáles de los efectos se deben a las interacciones con los vecinos más próximos y cuales a las influencias del resto del cristal. Para poder hacerlo se realizó un estudio por el método supramolecular de pares de moléculas de I. Los dímeros estudiados corresponden a dos moléculas contiguas en una misma cadena (dímero 1) y a dos moléculas de cadenas vecinas unidas por un centro de inversión (dímero 2). Las geometrías iniciales utilizadas en esto estudios fueron las obtenidas en estado sólido. En las Figuras VI.1 y VI.2 se muestran las moléculas que forman los dímeros con sus conformaciones en estado sólido junto con la nomenclatura de los átomos no hidrógenos. De esta forma el dímero 1, que esta formado por la molécula original (A) y la relacionada por un plano de deslizamiento (B):

Molécula A, Op. de Sim.: x, y, z

Molécula B, Op. de Sim.: $x+1/2, -y+1/2, z-1/2$

Mientras que el dímero 2, formado por dos moléculas relacionadas por un centro de inversión, contiene las moléculas A y B, dadas por las operaciones:

Molécula A, Op. de Sim.: x, y, z

Molécula B, Op. de Sim.: $-x+2, -y+1, -z+1$

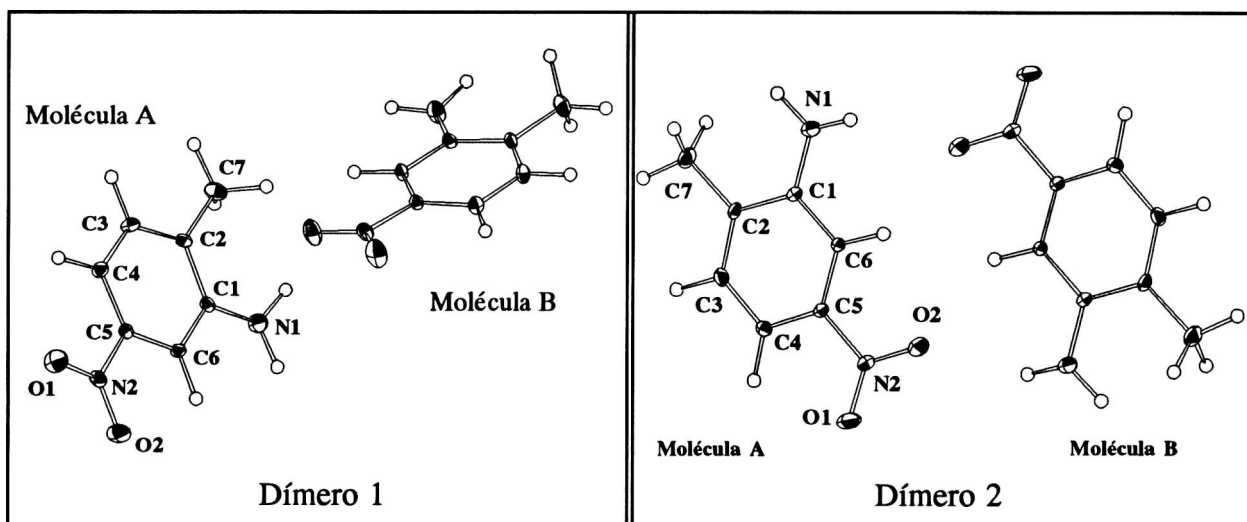


Figura VI.1 Conformación de los Dímeros 1 y 2 en el estado sólido junto con la nomenclatura de los átomos no hidrógenos y la de las moléculas.

En primer lugar se calcularon las energías de interacción de ambos dímeros, a diferentes niveles de teoría, con el objeto de ver cual de los dos es energéticamente más favorable. Luego se realizaron optimizaciones parciales y totales de las geometrías de los dímeros para ver cuáles son las conformaciones óptimas y como se ven influenciadas por el entorno cristalino. Por último se analizaron las propiedades topológicas de las densidades de carga de los dímeros para estudiar las interacciones intermoleculares en los mismos.

VI.III.1 Energías de interacción en estado sólido

El cálculo de las energías de interacción intermolecular de los dímeros detallados anteriormente se realizó a tres niveles de teoría diferentes, se utilizaron métodos *ab initio* HF y MP2 y de Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), BP86. Estos cálculos, para los que se empleó la base 6-311G(d,p), se realizaron utilizando el programa GAUSSIAN 94 (1995). El método BP86 significa que se utilizó el funcional de intercambio corregido por gradiente propuesto por Becke (Becke, 1988) para calcular la densidad de energía de intercambio y el funcional de correlación propuesto por Perdew (Perdew, 1986) para la densidad de energía de correlación. La utilización de estos funcional se debió a que las aproximaciones locales de la densidad tienden a sobreestimar las energías de enlace, situación que es corregida con las llamadas correcciones por gradiente. En especial el cálculo de las energías de disociación molecular y las geometrías moleculares de sistemas débilmente ligados, como es nuestro caso en el que las ligaduras son puentes de hidrógeno, se mejoran significativamente con la inclusión de los funcionales corregidos por gradiente tales como los de Becke y Perdew. Además, los métodos DFT tienen un menor costo computacional si los comparamos con HF o los post-HF tales como el MP2. Esto hizo que, dado el tamaño del sistema que queríamos estudiar y teniendo en cuenta que nuestros estudios implicaban optimizaciones de estructura imposibles de realizar con los métodos *ab initio*, utilizáramos métodos de DFT para los estudios supramoleculares.

La energía de interacción entre monómeros fue calculada, por el método supramolecular, como la diferencia entre la energía del dímero menos la de los monómeros. Cuando se calcula energías de interacción entre dos o más moléculas estas deben ser corregidas por el llamado "Basis Set Superposition Error" (BSSE). Este es un error que surge del hecho de estar usando en los cálculos las bases de funciones atómicas de tamaño finito. Sin embargo, la base que uno usa para el dímero es mucho mas grande que la usada para los monómeros pues contiene las funciones de ambos monómeros. Por lo tanto, hay un desbalance en el cálculo que lleva a energías de interacción demasiado grandes pues la energía de los monómeros es mas alta que lo que correspondería a una base del mismo tamaño que la del dímero. El único método infalible para evitar este error es usar bases muy grandes, pero el costo computacional de este tipo de calculo los hace prácticamente imposible para sistemas del tamaño de los que estamos

trabajando. Un método muy utilizado para corregir el BSSE es el método de "counterpoise". Este consiste en calcular los monómeros en la base del dímero, es decir usando la misma geometría y base del dímero pero removiendo los núcleos del monómero "B" (esa es la energía A+0) primero y repitiendo el cálculo ahora sin los núcleos del monómero "A" (energía 0+B).

Tabla VI.13 Energía de interacción del dímero de moléculas en una misma cadena (Dímero 1).

		HF	MP2	BP86
Monómero (Hartree)		-528.362053012	-530.09952735019	-531.583051705
Dímero (Hartree)		-1056.73213332	-1060.2118632320	-1063.17557228
A+0 (Hartree)		-528.362261328	-530.09996708280	-531.583282086
0+B (Hartree)		-528.364501468	-530.10459711108	-531.586775722
Energía de Interacción	Hartree	-0.008027296	-0.01280853162	-0.009468870
	Kcal/mol	5.04	8.04	5.94
Energía de Int. +BSSE	Hartree	-0.005370524	-0.00729903812	-0.005514472
	Kcal/mol	3.37	4.58	3.46

Tabla VI.14 Energía de interacción del dímero de moléculas relacionadas por un centro de inversión (Dímero 2).

		HF	MP2	BP86
Monómero (Hartree)		-528.362053012	-530.09952735019	-531.583051705
Dímero (Hartree)		-1056.73776541	-1060.2192323335	-1063.18107413
A+0 (Hartree)		-528.363195468	-530.10235863237	-531.584913861
0+B (Hartree)		-528.363218374	-530.10236027300	-531.584920232
Energía de Interacción	Hartree	0.013659386	0.020177633	0.01497072
	Kcal/mol	8.57	12.66	9.39
Energía de Int. +BSSE	Hartree	-0.011351568	-0.01451342813	-0.011240007
	Kcal/mol	7.12	9.11	7.05

En las Tablas VI.13 y VI.14 se detallan las energías calculadas a los tres niveles de teoría (HF/6-311G(d,p), MP2/6-311G(d,p) y BP86/6-311G(d,p)) de los dos dímeros. En esas tablas también se detallan las energías de interacción y la energías de interacción corregidas por BSSE. Aquí se puede ver que la diferencia entre los cálculos de las energías de interacción con y sin corrección son bastante grandes, lo que justifica el costo computacional que implica el hecho de hacer los cálculos correspondientes para poder aplicar la corrección de BSSE. Se puede ver también que las energías del DFT son mas bajas que las de MP2, lo cual se debe a que estos métodos DFT tienen en cuenta una mayor porción de la energía de correlación que el MP2. Sin embargo la energía de interacción al nivel de BP86 es muy parecida a la HF lo cual se debe, muy probablemente a una cancelación de errores al nivel de HF.

Tabla VI.15 Comparación de las energías de interacción (Kcal/mol) de ambos dímeros.

	HF	MP2	BP86
Dímero 1	3.37	4.58	3.46
Dímero 2	7.12	9.11	7.05
ΔE	3.75	4.53	3.59

En la Tabla VI.15 se comparan las energías de interacción corregidas de los dos dímeros calculadas a los tres niveles de teoría. Como se puede ver en la Tabla VI.15 el cálculo de las energías de interacción a los tres niveles predicen que (al menos en la geometría experimental), el dímero 2 es más estable siendo la energía del dímero 1 del orden de la mitad de la del dímero 2.

VI.III.2 Optimización de las geometrías de los dímeros

Optimización Parcial

Partiendo de la geometría experimental encontrada en el sólido se realizaron optimizaciones parciales de ambos dímeros con el objeto de estudiar los cambios conformacionales y energéticos producidos sobre la geometría intermolecular por las interacciones entre dos moléculas. Estas optimizaciones parciales de las geometrías de ambos dímeros se realizaron congelando todos los grados de libertad menos los que permiten el movimiento de los monómeros entre sí. Como dijimos anteriormente, el costo computacional

de estas optimizaciones, utilizando los métodos *ab initio*, es prohibitivo. Por lo cual las mismas se realizaron por medio de métodos de DFT. De esta forma, en los cálculos se utilizó el método BP86 con la base 6-311G(d,p) y se realizaron utilizando el programa GAUSSIAN 94 (1995).

Las conformaciones intermoleculares de los dímeros parcialmente optimizados no presentan grandes diferencias respecto de las experimentales. Las energías de los dímeros son de -1063.17599251 y -1063.18160608 Hartrees para los Dímeros 1 y 2 respectivamente. Esto implica una disminución de solamente 0.264 y 0.334 Kcal/mol al pasar de la geometría experimental a la parcialmente optimizada. La superposición de los dímeros optimizados con las respectivas geometrías experimentales da un parámetro de ajuste (error cuadrático medio del ajuste) de 9.35686 y 6.43755Å para los dímeros 1 y 2 respectivamente.

Optimización Total

Para poder estudiar los cambios en la conformación molecular como resultado de la interacción con la molécula de uno u otro dímero, se procedió a la optimización de todos los grados de libertad de ambos dímeros. Al igual que en el caso anterior, los cálculos se realizaron al nivel de BP86/6-311G(d,p) con el programa GAUSSIAN 94 (1995). La Tabla VI.16 detallada la energías calculadas para las diferentes optimizaciones de los dímeros. Las geometrías totalmente optimizadas tiene una diferencia en energías de 4.53 y 5.79 Kcal/mol para los dímeros 1 y 2 respectivamente. Como se puede ver el cambio en energías en las optimizaciones parciales es mucho mayor que en aquellas en las que sólo se optimizaron los parámetros intermoleculares.

Tabla VI.16 Energía de las geometrías optimizadas (Hartree) y comparaciones con la de la geometría experimental (Kcal/mol) de ambos dímeros.

Geometrías	Experimental (Hartree)	Optimización Parcial		Optimización Total	
		Energía (Hartree)	ΔE	Energía (Hartree)	ΔE
Dímero 1	-1063.17557228	-1063.17599251	0.264	-1063.1827963	4.53
Dímero 2	-1056.73776541	-1063.18160608	0.334	-1063.19030375	5.79

VI.III.3 Análisis de las Geometrías Optimizadas

La geometría molecular obtenidas en las optimizaciones parciales es la misma que la del cristal ya que en estos cálculos solo se optimizaron los los parámetros que gobiernan los

movimientos entre las moléculas pero no los parámetros geométricos. El análisis de la geometría molecular de los dímeros obtenida de las optimizaciones totales muestra una fuerte planarización de los anillos aromáticos. No obstante esta planarización de los anillos es mayor en el dímero 1 que en el dímero 2. Esta deformación se mide con el parámetro introducido por Cremer y Pople llamado Amplitud Total de Deformación, Q_T (Cremer y Pople, 1975).

Tabla VI.17 Parámetros conformaciones de los dímeros totalmente optimizados.

	Monómero	Dímero 1		Dímero 2		Experim ^(a)
		Moléc. A	Moléc. B	Moléc. A	Moléc. B	
Q_T	0.0030	0.0007	0.0034	0.0030	0.0142	0.0233(7)
$\tau_{NO_2}^{(b)}$ (°)	0.23	0.25	0.43	2.85	3.12	7.47(6)
τ (°)	5.01	4.55	-4.65	3.78	-1.93	2.6(1)
χ_N (°)	44.74	-40.06	42.63	-38.82	42.11	-26.7(1)

(a) Datos del Cap. 5. (b) Angulo dihedro entre los planos medios del anillo aromático y del nitro.

La optimización del dímero 2 lleva a un aumento del ángulo dihedro entre el plano del anillo y el del nitro sugiriendo que la interacción con la molécula relacionada por el centro de inversión es lo que saca al NO_2 del plano aromático. Se observa también que la optimización de ambos dímeros da valores del ángulo de rotación del NH_2 respecto del enlace $N1-C1$, τ , más cercanos a los del monómero. De esta forma si bien en la molécula libre el plano del amino esta rotado respecto del anillo, esta rotación se disminuye a medida que interactua con las moléculas vecinas. Por otro lado, en ambos casos se observa un aumento del grado de piramidalización del nitrógeno aromático, χ_N al pasar de la geometría experimental a la de los dímeros. Este es un resultado muy importante ya que si bien era de esperar un cambio en la piramidalización de los grupos NH_2 de las moléculas del dímero 2 y de la molécula A del dímero 1, debido a que esos grupos están directamente involucrados en puentes de hidrógenos intermoleculares, no era de esperar ningún cambio respecto de la geometría del monómero en la molécula B del dímero 1. Si comparamos entonces el parámetro χ_N del monómero con el de la molécula B del dímero 1 vemos que al pasar del monómero al dímero hay una disminución del grado de piramidalización. Como este grupo amínico no esta interactuando se concluye que la única razón para esto es la existencia de efectos cooperativos en el dímero, que es el que da lugar a la cadena. Si extrapolamos esto a una cadena infinita es posible entonces pensar en la existencias de efectos cooperativos a lo largo de las cadenas que se forman en el cristal. Para confirmar esto habría que hacer un optimización de un trímero de moléculas de una misma cadena para

verificar que la piramidalización del nitrógeno amínico del grupo libre disminuye acercándose, de esta manera, aun más a los valores experimentales.

Tabla VI.18 Angulo entre planos medios de los anillos (°).

	Experim.	Optim. Parcial	Optim. Total
Dímero 1	60.17(4)	59.97	68.69
Dímero 2	0.00(4)	6.57	18.13

La Tabla VI.18 resume los valores obtenidos para los ángulos entre los planos medios de los anillos bencénico en ambos dímeros tanto experimentales como optimizados. En ella se puede ver que las diferencias entre los ángulos calculados en la geometría experimental y las optimizadas del dímero 1 no son importantes. Si puede apreciarse una notable diferencia en las del dímero 2 en el que era de esperar que tantos los puentes de hidrógenos como las interacciones dipolo-dipolo llevaran a las dos moléculas a ser coplanares.

La comparación de las distancias de enlace obtenidas de la geometría totalmente optimizada de ambos dímeros con las de la geometría experimental muestra que las distancias de enlace en el anillo aromático y en el sustituyente metílico permanecen prácticamente invariantes. No obstante si hay variaciones en las distancias de los grupos nitro y amino (ver Tabla VI.19). Por ejemplo en la molécula del dímero 1 se observa un alargamiento de la distancia N1-H12 mientras que en la molécula B del mismo un alargamiento de la distancia N2-O2 y un acortamiento de los enlaces C-N. Esto concuerda con la existencias de un puente de hidrógeno N1(A)-H12(A)...O1(B) tal como se observa en el cristal. Mientras que en ambas moléculas del dímero 2 se observa un alargamiento de las distancias N1-H11, C6-H6 y N2-O2, y un acortamiento de los enlaces C-N, lo cual concuerda con la existencia de uniones tipo puente de hidrógeno N1-H11...O2 y C6-H6...O2 entre las dos moléculas, tal como se encontró en el estado sólido. El ángulo de enlace H11-N1-H12 es más grande en las moléculas del dímero 2 que en las del 1, mientras que el ángulo O1-N1-O2 presenta variaciones muy pequeñas, encontrándose el mayor valor en la molécula A del dímero 1 ya que es el único grupo NO₂ que no esta involucrado en PH.

Tabla VI.19 Distancias y ángulos de enlace obtenidos a partir de la optimización total de los dímeros.

	Móonomero	Dímero 1		Dímero 2		Experim.
		Molec. A	Molec. B	Molec. A	Molec. B	
N1 - H11	1.0172	1.0164	1.0170	1.0234	1.0227	1.0000(6)
N1 - H12	1.0174	1.0218	1.0167	1.0157	1.0161	1.0029(5)
C1 - N1	1.3944	1.3853	1.3907	1.3836	1.3848	1.3781(7)
C5 - N2	1.4866	1.4840	1.4771	1.4768	1.4761	1.4651(6)
N2 - O1	1.2380	1.2393	1.2468	1.2346	1.2346	1.2278(9)
N2 - O2	1.2392	1.2403	1.2368	1.2498	1.2510	1.2286(9)
C6 - H6	1.0915	1.0915	1.0913	1.0890	1.0891	1.0811(5)
H11-N1-H12	112.60	113.1	113.1	114.4	113.8	116.5(1)
O1- N2 -O2	124.71	124.4	124.1	123.8	123.7	122.7(1)

VI.III.4 Estudio de las Interacciones Intermoleculares

Los resultados del estudio de las interacciones entre las moléculas de los dímeros en las geometrías obtenidas tanto en la optimización parcial como en la total, junto con los datos experimentales se detallan en la Tabla VI.20. En el caso del dímero 1 se encontró que ambas optimizaciones tienden a fortalecer el enlace, N1-H12...O2. Como se puede observar los parámetros de la optimización parcial son intermedios entre los de la optimización total y la experimental. Por otro lado en ambas optimizaciones la interacción entre las moléculas es a través de un PH simple y no de uno bifurcado como se había supuesto en el análisis cristalográfico a temperatura ambiente (ver Cap. IV).

En el caso del dímero 2 se encuentra que ambas optimizaciones fortalecen las interacciones N1-H11...O2. Es importante destacar que las optimizaciones totales llevan a que la interacciones N1-H11...O2 en el dímero 2 sean incluso más fuertes que la interacción N1-H12...O1 en el dímero 1. Esto parece indicar que, en las geometrías totalmente optimizadas, la interacción entre las moléculas del dímero 2 son más fuertes que las que dan lugar a la cadena. No obstante, ambas optimización del dímero 2 no cambia mucho los parámetros geométricos de la interacción C6-H6...O2.

Tabla VI.20 Geometría calculada de los contactos intermoleculares I (Å, °).

Dímero 1:

D-H...A	Geometría	D-H	H...A	D...A	D-H...A
N1(A) - H12(A)...O1(B)	Opt. Total	1.022	2.149	3.126	159.2
	Opt. Par.	1.003	2.164	3.108	156.7
	Experim.	1.003(3)	2.225(3)	3.155(1)	153.8(2)
N1(A) - H12(A)...O2(B)	Opt. Total	1.022	2.990	3.851	142.5
	Opt. Par.	1.003	2.999	3.871	142.0
	Experim.	1.003(3)	2.745(3)	3.591(1)	142.2(2)

Dímero 2:

D-H...A	Geometría	D-H	H...A	D...A	D-H...A
N1(A) - H11(A)...O2(B)	Opt. Total	1.023	2.081	3.052	157.6
	Opt. Par.	1.002	2.226	3.147	151.8
	Experim.	1.002(3)	2.319(3)	3.195(1)	145.4(2)
N1(B) - H11(B)...O2(A)	Opt. Total	1.023	2.091	3.053	155.8
	Opt. Par.	1.002	2.294	3.169	145.1
	Experim.	1.002(3)	2.319(3)	3.195(1)	145.4(2)
C6(A) - H6(A)...O2(B)	Opt. Total	1.089	2.393	3.272	136.7
	Opt. Par.	1.082	2.281	3.218	143.9
	Experim.	1.082(3)	2.351(3)	3.272(1)	142.0(2)
C6(B) - H6(B)...O2(A)	Opt. Total	1.089	2.411	3.246	132.4
	Opt. Par.	1.082	2.304	3.235	143.2
	Experim.	1.082(3)	2.351(3)	3.272(1)	142.0(2)

Como viéramos en el análisis de la topología de la densidad de carga, $\rho(r)$, determinada experimentalmente, otra manera de estudiar las interacciones intermoleculares es a través del

análisis de las propiedades de los puntos críticos (3,-1). Como se mencionó en el capítulo II la existencia de un punto crítico (3,-1) es suficiente para determinar una interacción. De esta forma se realizó una búsqueda de puntos críticos (3,-1) en ambos dímeros y se calcularon en ellos las propiedades electrostáticas. Estos cálculos se realizaron sobre la geometría de la optimización parcial utilizando el programa EXTREME (Laidig, 1994). El resultado de esta búsqueda se resume en la Tabla VI.21. Como se puede ver las propiedades calculadas están en un muy buen acuerdo con las obtenidas experimentalmente.

Tabla VI.21 Puntos críticos (3,-1) en los enlaces intermoleculares. D_1 y D_2 son las distancias del punto crítico a los átomos enlazados.

Interacción	Geometría	$\rho(r)$ ($e/\text{Å}^3$)	$\nabla^2\rho(r)$ ($e/\text{Å}^5$)	D_1 (Å)	D_2 (Å)
<i>Dímero 1:</i>					
N1(A) - H12(A)...O1(B)	Opt. Total	0.113	1.344	0.795	1.354
	Opt. Par.	0.106	1.297	0.806	1.359
	Experim.	0.057(7)	1.340(1)	0.857	1.402
C7(A) - H71(A)...O2(B)	Opt. Total	0.026	0.317	1.277	1.702
	Opt. Par.	0.025	0.308	1.299	1.692
	Experim.	0.029(6)	0.482(2)	1.207	1.568
<i>Dímero 2:</i>					
N1(A) - H11(A)...O2(B)	Opt. Par.	0.083	1.118	0.851	1.375
	Experim.	0.050(5)	1.050(1)	0.944	1.416
N1(B) - H11(B)...O2(A)	Opt. Par.	0.073	0.963	0.892	1.403
	Experim.	0.050(5)	1.050(1)	0.944	1.416

El análisis topológico de la densidad de carga calculada en las geometrías optimizadas del dímero 1 muestra la existencia de dos puntos críticos. El primero confirma que aun en la geometría optimizada existe el PH que da lugar a la cadena. Por otro lado el segundo PC indica la existencia de un PH débil entre el oxígeno O2 y hidrógeno del metilo H71. El análisis del dímero 2 indica que en la geometría optimizada el PH entre el hidrógeno aromático H6 y el O2 se debilita. Al mismo tiempo confirma la existencia de la interacción N1-H11...O2.

Referencias

- Bader, R. F. W. (1990). *"Atoms in Molecules. A Quantum Theory"*. Oxford Science Publications, Oxford.
- Becke, A. D. (1988). *Phys. Rev. A* **38**, 3098.
- Biegler-König, F. W., Bader, R. F. W. y Tang, T. H. (1982). *J. Comp. Chem.*, **3**, 317.
- Bludsky, O., Sponer, J., Leszczynski, J., Špirko, V. y Hobza, P. (1996). *J. Chem. Phys.* **105** (24), 22.
- Coppens, P. (1997). *X-ray Charge Densities and Chemical Bonding*. International Union of Crystallography. Oxford University Press, Oxford.
- Cremer, D. y Pople, J. A. (1975). *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 1354.
- Ellena, J., Punte, G. y Rivero, B. E. (1996). *Acta Cryst. C.*, **C52**, 2074.
- Fkyerat, A., Guelzim, A., Baert, F., Paulus, W. , Heger, G., Zyss, J. y Périgaud, A. (1995). *Acta Cryst.*, **B51**, 197.
- GAUSSIAN 94 (1995) Revision B.3, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, and J. A. Pople. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA.
- Hehre, W. J., Radom, L., Schleyer, P. V. R. y Pople, J. A. (1986). *Ab-Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley & Sons, New York.
- Howard, S. T., Hursthouse, M. B., Lehmann, C. W., Mallinson, P. R. y Frampton, C. S. (1992). *J. Chem. Phys.*, **97**, 5616.
- Koritsanszky, T., Howard, S. T., Su, Z., Mallinson, P. R., Richter, T. and Hansen, N. K. (1997). *XD*. Computer Program package for Multipole Refinement and Analysis of Electron Density form Diffraction Data (Release May 1997), Free Univerity of Berlin, Germany.
- Laidig, K. E., McMaster niversity, Ontario, Canada (1994). Comunicación personal.
- Matsuzawa, N. y Dixon, D. A. (1992). *J. Phys. Chem.* **96**, 6232.
- Mulliken, R. S. (1955). *J. Chem. Phys.* **23**, 1833, 1841, 2338, 2343.
- Perdew, J. P. (1986). *Phys. Rev. B* **33**, 8822.

Sarma, J.A.R.P., Laxmikanth Rao, J. y Bhanupraskash, K. (1995). *Chem. Mater.*, **7**, 1843.

Schlegel, H. B. (1982). *J. Comp. Chem.* **3(2)**, 214.

Sim, F., Chin S., Dupuis M. y Rice, J. E. (1993). *J. Phys. Chem.*, **97**, 1158.

Turi, L. y Dannenberg, J. J. (1996). *J. Phys. Chem.*, **100**, 9638.

CONCLUSIONES

De la comparación de los estudios teóricos de las distribuciones de carga de la moléculas en estado libre con los resultados experimentales de las distribuciones de carga en estado cristalino, tanto de la 2-Metil-5-nitroanilina (2M5NA) como de la 2-Metil-4-nitroanilina (MNA), se encontró que en el estado sólido existe una importante redistribución de la densidad de carga en los grupos donores y aceptores comprendidos en los puentes de hidrógeno intermoleculares que dan lugar al empaquetamiento cristalino. Esto se deduce de la comparación tanto en las cargas atómicas calculadas y experimentales, como de las posiciones y propiedades topológicas de la distribución de carga en los puntos críticos de enlace (3,-1). Esta misma redistribución de la densidad de carga se pudo observar, en ambos compuestos, en el hidrógeno aromático en posición *orto* al grupo amino, H6, el cual también está involucrado en un PH. Estos efectos son más pronunciados en la MNA.

Los estudios del momento dipolar de la molécula libre en los compuestos 2M5NA y MNA demostraron que el valor de su módulo es prácticamente independiente de la geometría utilizada para calcularlo. Los valores obtenidos para la molécula libre coinciden muy bien con los valores obtenidos experimentalmente en solución. El valor se incrementa fuertemente al pasar al estado sólido. Este aumento es del orden del 60% en la 2M5NA y del orden del 370% en la MNA.

Los cálculos supramoleculares indicaron que en el dímero centrosimétrico optimizado se pierde el centro de inversión, se fortalecen los enlaces N-H...O y se debilitan los C-H...O. En el caso del dímero de la cadena se determinó, a partir del cálculo supramolecular, que la formación del mismo induce planarización en el grupo amino, inclusive el no comprendido en la interacción PH, que el módulo del momento dipolar del dímero es mayor que la suma de los módulos de los momentos dipolares de los monómeros y que el PH en el dímero optimizado mantiene su carácter de interacción de dos centros. Los resultados mostraron también que el dímero centrosimétrico es energéticamente más estable que el que da lugar a la cadena.

A partir del presente estudio se pudo demostrar que las interacciones que dan lugar a la formación de las cadenas polares en las nitroanilinas son de dos centros contrariamente a lo postulado en la literatura. También se puso en evidencia que las interacciones intermoleculares inducen planarización del grupo amino el cual, sin embargo, aún en los casos de transferencia de carga importante mantiene su carácter piramidal. Por otro lado se demostró fehaciente que el empaquetamiento cristalino de las nitroanilinas involucra la presencia de un PH Car-H...O, el cual debe su aparición a una redistribución de la densidad de carga molecular en el cristal.

De la redistribución de la densidad de carga molecular, la planarización del grupo amino no involucrado en el PH del dímero que da lugar a la cadena y del incremento del momento dipolar al pasar de la molécula libre al estado sólido se puede inferir la existencia de efectos cooperativos a lo largo de las cadenas tanto de la 2M5NA como de la MNA, siendo este efecto menor en la primera debido al empaquetamiento centrosimétrico que presenta.

El análisis de todos los resultados obtenidos permite concluir que el modelo de "gas molecular orientado" en controversia en la literatura no es adecuado para analizar y predecir el comportamiento ONL de las nitroanilinas.