

CIUDAD AUTONOMA METROPOLITANA

Iztapalapa

062371

UNIVERSIDAD

AUTONOMA

IZTAPALAPA

CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA



Casa abierta al tiempo

**ESTUDIO CONFORMACIONAL Y CALCULO DE LA
ESTRUCTURA ELECTRONICA DE LAS MOLECULAS
DE CARBONATO DE DIFENILO Y SUCCINATO DE
DIMETILO**

U. A. M. IZTAPALAPA BIBLIOTECA

T E S I S
QUE EN CUMPLIMIENTO PARCIAL DE LOS
REQUISITOS PARA OBTENER EL GRADO
DE MAESTRO EN CIENCIAS
P R E S E N T A:

MARCO ANTONIO MORA Delgado

MEXICO, D. F.

1982

02 11-9-85
" ESTUDIO CONFORMACIONAL Y CALCULO DE LA ESTRUCTURA
ELECTRONICA DE LAS MOLECULAS DE CARBONATO DE DIFE
NILO Y SUCCINATO DE DIMETILO "

POR

062371

MARCO ANTONIO MORA DELGADO, INGENIERO QUIMICO

T E S I S

SOMETIDA A LA DIVISION DE C.B.I. DE LA U.A.M. IZTA-
PALAPA EN CUMPLIMIENTO PARCIAL DE LOS REQUISITOS PA
RA OBTENER EL GRADO DE:

M A E S T R O E N C I E N C I A S

AREA QUIMICA CUANTICA
DEPARTAMENTO DE QUIMICA
UNIVERSIDAD AUTONOMA
METROPOLITANA-IZTAPALAPA
D.F.

ASESOR:


DR. CARLOS CRUZ RAMOS

ASESOR:


DR. MANUEL RUBIO ARROYO

A LA MEMORIA DE MIS PADRES

AGRADECIMIENTOS

DESEO EXPRESAR MI AGRADECIMIENTO A LOS DOCTORES MANUEL RUBIO ARROLLO, CARLOS CRUZ RAMOS, ANTONIO CAMPERO CELIS POR SU APOYO, SUGERENCIAS Y DIRECCIÓN BRINDADOS -- CONSTANTEMENTE DURANTE EL DESARROLLO DE ESTE TRABAJO, EN FORMA ESPECIAL AL DR. PANCRACIO PALTING S. POR SU PACIENCIA Y DESINTERESADA AYUDA.

MIS MÁS SINCERAS GRACIAS PARA MIS FAMILIARES POR - SU CONSTANTE IMPULSO, PARA MI HIJO Y ESPOSA QUIENES REPRESENTAN UN INCENTIVO PARA MI SUPERACIÓN.

M.A.M.D.

ENERO, 1982.

INDICE

	Pág.
I.- INTRODUCCION - - - - -	1
II. ANTECEDENTES - - - - -	3
III. METODO DE CALCULO	
PCILØ - - - - -	8
CNDMEX - - - - -	23
IV. RESULTADOS Y DISCUSION - - - - -	32
V. CONCLUSIONES - - - - -	39
VI. BIBLIOGRAFIA - - - - -	41
VII. FIGURAS	
FIG. 1 Conformación inicial CDF - - - - -	33
FIG. 2 Conformación de menor energía CDF - - -	35
FIG. 3 Conformación inicial SDM - - - - -	36
FIG. 4 Conformación de menor energía SDM - - -	38
FIG. 5 Población electrónica sobre los átomos de la molécula CDF - - - - -	40
FIG. 6 Población electrónica sobre los átomos de la molécula SDM - - - - -	41
FIG. 7 Modelo de interacción CDF-SDM número 1 -	43
FIG. 8 Trazo distancia ante energía total a <u>ter</u> cer orden de perturbación para el modelo uno. - - - - -	44
FIG. 9 Trayectoria perpendicular rectilínea de uno de los oxígenos éster del SDM acer- cándose a un anillo aromático del CDF. -	45
FIG.10 Trazo distancia ante energía total a <u>ter</u> cer orden de perturbación para el modelo de interacción número dos. - - - - -	46
FIG.11 Modelo de interacción CDF-SDM número dos	50
FIG.12 Barrera rotacional de uno de los fenilos de la molécula CDF manteniendo constante la posición del otro fenilo. - - - - -	51

INTRODUCCION

[Los polímeros sintéticos cada día están más asociados con innumerables aspectos de la vida moderna. Este hecho es resultado de las propiedades excepcionales que exhiben y de su costo de producción relativamente bajo, que se refleja en los numerosos casos en los que los polímeros sustituyen ventajosamente a los materiales tradicionales.

Una característica peculiar de los polímeros es que sus propiedades pueden ser diseñadas a nivel molecular de acuerdo con los requerimientos exigidos. Aparentemente no existe límite en cuanto a la variedad de monómeros que pueden ser polimerizados y, por otra parte, la posibilidad de combinar diferentes monómeros no sólo en diversas proporciones, sino también en distintos tipos de organización molecular generando los denominados copolímeros, ha incrementado ostensiblemente la gama de propiedades que pueden ser obtenidas de ellos.

Así, las técnicas actuales de copolimerización consisten en la mezcla de dos o más polímeros diferentes, las proporciones de cada uno es función de las propiedades que se deseen. Este tipo de proceso sólo involucra operaciones físicas, en contraste con el procedimiento químico de elevado costo. De aquí, el interés creciente en el estudio de los sistemas de polímeros miscibles y en el análisis de las interacciones específicas entre las unidades estructurales.

El objetivo de este trabajo es el de efectuar el es-

tudio conformacional y cálculo de la estructura electrónica de moléculas representativas de unidades de polímeros miscibles, con el fin de determinar las interacciones específicas intermoleculares que de una forma u otra afectan la energía de tales sistemas. Con base en los resultados se pretende elucidar los factores que influyen en la mezcla de dos polímeros y por ende en las propiedades que manifiestan.

Para tal efecto elegimos el carbonato de difenilo - (CDF) y el succinato de dimetilo (SDM) como compuestos modelo del policarbonato y del polietilensuccinato respectivamente, ya que la mezcla de estos polímeros produce materiales de gran importancia industrial, por su excelente transparencia y solidez, no obstante que se desconoce qué propiedad física o química les confiere características tan singulares.

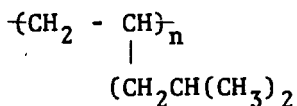
ANTECEDENTES

Un polímero puede ser parcialmente cristalino, tal como el polietileno y el polietilentereftalato, o no cristalino como el polimetilmetacrilato y el poliestireno. Los polímeros parcialmente cristalinos están constituidos por regiones cristalinas y amorfas; en las primeras, las cadenas moleculares están empaçadas regularmente y en las últimas lo están al azar.

El campo de la ciencia de los polímeros incluye el estudio de la síntesis, estructura, propiedades y procesamiento. Algunos ejemplos de estudios estructurales importantes son mencionados a continuación.

1.- Descubrimiento de polímeros estereoregulares.

Schildknecht y Colaboradores⁽¹⁾ fueron los primeros en preparar un polímero estereoregular, en 1948 obtuvieron el isobutil polivinilo



usando como catalizador $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)$. El patrón de rayos X que presentó este polímero indicó que la cristalinidad que exhibe se debe a su estructura intrínseca. Posteriormente demostró que el polímero precitado tiene una estructura semejante a la hélice triple del polipropileno isotáctico.⁽²⁾

En 1955 Natta y colaboradores⁽³⁾ polimerizaron α -olefinas; el análisis de rayos X del polímero resultante mostró que tiene una estructura estereoregular, que fué denominada "isotáctica". A partir de este descubrimiento el campo de los polímeros estereoregulares inició su gran avance.

2.- Estructura y Propiedades Físicas.

Las estructuras cristalinas de varios polímeros han sido determinadas principalmente por análisis de rayos X, sus propiedades físicas han sido investigadas con base en sus estructuras cristalinas. El ejemplo más ampliamente estudiado es el del polietileno, cuya estructura cristalina fué determinada por Bunn⁽⁴⁾ en 1939.

Las moléculas de polietileno son ramificadas, la magnitud de la ramificación depende de las condiciones de preparación y está estrechamente relacionada con las propiedades del polímero.

Las moléculas de cadena polimérica tienen sus conformaciones (arreglo estérico relativo que puede ser alterado por rotaciones) más estables generalmente en la región cristalina, dependiendo de la estructura química y configuración de las moléculas. Pueden existir dos o más tipos de conformaciones entre los polímeros, dependiendo de las condiciones de cristalización, las cuales pueden dar como resultado varias modificaciones en el cristal.

Las conformaciones están determinadas por interacciones intramoleculares e intermoleculares en la región cristalina, las interacciones intramoleculares incluyen:

- a) Energía potencial que dificulta la rotación interna alrededor de un enlace sencillo.
- b) Fuerzas de repulsión y de atracción van der Waals entre átomos no unidos o grupos de átomos.
- c) Interacciones electrostáticas
- d) Puentes de hidrógeno.- El enlace en el cual el átomo de hidrógeno está asociado con otros dos átomos es particularmente importante en muchos polímeros. Debido a que según el concepto clásico de enlace químico el hidrógeno solamente debería formar un enlace covalente, el puente de hidrógeno puede ser considerado de carácter iónico o electrostático, los puentes de hidrógeno pueden ocurrir entre los grupos funcionales de la misma o diferente molécula ^(5,6) dando lugar a la asociación de moléculas polares, formación de dímeros y efectos estructurales importantes en polímeros polares tales como el nylon.

Las interacciones intermoleculares también incluyen b, c, y d así como empaquetamiento eficiente de la red cristalina.

Los métodos más comunmente usados para estudios estructurales son la difracción de rayos X, métodos espectroscópicos Raman e infrarrojo y cálculos de energía; aunque también se usa resonancia magnética nuclear, microscopía electrónica y óptica, difracción electrónica, análisis térmico diferencial y calorimetría diferencial de barrido entre otras.

Es preciso mencionar que el análisis de la estructura cristalina se realiza aún hoy esencialmente por un método de prueba y error y que no es posible proceder directa--

mente de los datos experimentales a la estructura final.

En el campo de los polímeros hay dos propiedades que son de singular importancia, estas son:

- a) La temperatura de transición vítrea (T_g), - aquella temperatura alcanzada al bajar la temperatura de un polímero fundido en donde las propiedades de éste sufren un cambio súbito, asociado con el cese virtual del movimiento molecular.
- b) Punto de fusión cristalino (T_m), temperatura a la cual desaparece la fase cristalina de un polímero y está acompañada por cambios en las propiedades físicas de éste, con pocas excepciones, la estructura de un polímero afecta en forma semejante a T_g y T_m las cuales están relacionadas en forma simple: dependiendo de la simetría, T_g es aproximadamente entre un medio y dos tercios del valor de T_m ⁽⁷⁾, existen excepciones a esta regla general; las que están asociadas con la existencia de puentes de hidrógeno⁽⁸⁾ en la región amorfa, como ejemplo de estas excepciones podemos citar un número considerable de bis(fenol-carbonatos) sintetizados⁽⁹⁾ que tienen valores anormalmente altos para la relación T_g/T_m , y las razones de ello aún no son comprendidas.

Al igual que el polietileno y el nylon el policarbonato es un polímero termoplástico parcialmente cristalino con excelentes propiedades mecánicas consecuencia en parte de un alto grado de ordenamiento en la región cristalina; tiene buena resistencia al calor (útil a 140°C) y a la oxidación y excelente estabilidad térmica. El policarbonato

está caracterizado por el grupo $-OCOO-$, y puede ser obtenido a partir de fósgeno y bisfenol A(4,4' dihidroxi-difenil-2-2-propano) o por intercambio de éster entre el bisfenol A y el difenil carbonato.

Los antecedentes directos al estudio teórico de las estructuras de nuestros compuestos modelos los encontramos en el estudio de A.D.Williams y P.J. Flory⁽¹⁰⁾ para el policarbonato así como el estudio de A.S. Ueda y colaboradores⁽¹¹⁾ para el polietilensuccinato. El primero un análisis de configuración al azar aplicado a un carbonato y el segundo un análisis de rayos X efectuado sobre muestras de polietilensuccinato.

PCILO (PERTURBATIVE CONFIGURATION INTERACTION USING LOCALIZED ORBITALS).

Esencialmente el PCILO⁽¹²⁻¹⁵⁾ es un método que considera la molécula como un conjunto de enlaces químicos - cuyas interacciones se tratan por la teoría de perturbación con funciones de base antisimetrizada.

1.- Construye un conjunto de orbitales ortogonales - de unión que comprende tanto orbitales de enlace como de antienlace.

Los orbitales de unión son resultado de la combinación lineal de dos orbitales híbridos, uno de cada centro atómico. Dichos híbridos se obtienen por el procedimiento de DEL RE⁽¹⁶⁾ que hace posible determinar las bases híbridas para cualquier sistema atómico, en completa concordancia con el principio de máxima superposición.

Este procedimiento supone que:

- a) Las bases χ consisten de subconjuntos χ_a , cuyos elementos son los orbitales atómicos puros -- $\chi_{\mu a}$ todos pertenecientes al átomo a y referidos a un sistema simple de coordenadas cartesianas.
- b) La matriz de superposición de un subconjunto χ_a consigo mismo se supone igual a la matriz identidad; que con cualquier otro subconjunto χ_b se obtiene por una transformación unitaria. S_{ab} es la matriz de superposición en el sistema atómico.

$$S_{aa} = (x_a^+, x_a) = 1$$

(1)

$$S_{ab} = (x_a^+, x_b) = T_{ab}^+ S_{ab}^0 T_{ab}$$

- c) En general las bases X pueden ser substituídas por otras obtenidas de las primeras por medio de una transformación unitaria que preserva la norma de las bases elementales y que no combina elementos pertenecientes a diferentes subconjuntos.

Una transformación de este tipo dá lo que se denomina una base híbrida que es una transformación diagonal de bloques. En cada bloque U_a es unitaria.

$$X' = (X, U, \dots, X_n U_n)$$

(2)

$$S'_{ab} = U_a^+ S_{ab} U_b$$

- d) Con el propósito de introducir hibridación y ya que hay un número infinito de U 's, la transformación se selecciona con el requerimiento de que U transforme a S tal que S' sea una matriz diagonal de bloques, con bloques 2×2 cada uno involucrando dos centros diferentes. Esta condición tiene significado físico si la matriz H de la ecuación (3) tiene la estructura de S .

$$HC = SCE$$

(3)

Donde H es la representación del hamiltoniano monoelectrónico efectivo de la base X , E es su forma -- diagonal y C es la transformación que convierte a H en E sujeta a la condición $C^*SC = I$

Esta condición significa que podemos tratar un sistema como un conjunto de sistemas independientes de dos orbitales y de dos centros.

Por ejemplo una molécula diatómica, cada átomo con cuatro orbitales atómicos, tal que la base de orbitales - puros es:

$$X \equiv (2S_a \ 2P_{\sigma a} \ 2P_{\pi a} \ 2P'_{\pi a} \ 2S_b \ 2P_{\sigma b} \ 2P_{\pi b} \ 2P'_{\pi b}) \quad (4)$$

Los dos orbitales π y π' dan bloques separados, por lo tanto se obtiene la ecuación:

$$X = (2S_a \ 2P_{\sigma a} \ 2S_b \ 2P_{\sigma b}) \quad (5)$$

La matriz de superposición es:

$$S = \left(\begin{array}{c|c} 1 & S_{ab} \\ \hline S_{ab}^* & 1 \end{array} \right) \quad (6)$$

$$S_{ab} = \left(\begin{array}{c|c} S(2S_a, 2S_b) & S(2S_a, 2P_{\sigma b}) \\ \hline S(2P_{\sigma a}, 2S_b) & S(2P_{\sigma a}, 2P_{\sigma b}) \end{array} \right) \quad (7)$$

y aplicando la transformación se obtiene:

$$S' = \left(\begin{array}{c|c} I & U_a^* S_{ab} U_b \\ \hline U_b^* S_{ab} U_a & I \end{array} \right) \quad (8)$$

En este caso U_a y U_b son transformaciones unitarias de segundo orden definidas por los ángulos Φ_a y Φ_b .

$$U = \left(\begin{array}{c|c} U_a & 0 \\ \hline 0 & U_b \end{array} \right) \quad (9)$$

Si U transforma las bases X en las bases.

$$X' \equiv (h_{1a} h_{2a} h_{1b} h_{2b}) \quad (10)$$

y se puede imponer que

$$S(h_{1a}, h_{2b}) = S(h_{2a}, h_{1b}) = 0 \quad (11)$$

en consecuencia S' es una matriz diagonal de bloques, - (Φ_a y Φ_b pueden obtenerse por la ecuación condición - 11).

La matriz H no puede ser diagonalizada en bloques como S' con la condición (11), al menos que los elementos de fuera de la diagonal de la matriz H sean proporcionales a través de la misma constante k a los correspondientes elementos de S y que los elementos de la diagonal que corresponden a los orbitales de un átomo sean todos iguales.

Esto es:

$$H' = (X'^* H X') = U^* H U \quad (12)$$

$$\alpha_{\mu a} = \int X_{\mu a}^* H_{ef} X_{\mu a} d\tau = \alpha_a \quad (13)$$

$$\beta_{\mu a, \nu b} = \int X_{\mu a}^* H_{ef} X_{\nu b} d\tau \quad (14)$$

$$\beta_{\mu a, \nu b} = K_{ab} S_{\mu a, \nu b} \quad (15)$$

Para el caso de una molécula poliatómica; la base es tá constituida de los subconjuntos, X_a , X_b , X_c , ..., en donde a , b , c , ..., denota átomos. S y H tienen la siguiente forma.

$$S = \begin{pmatrix} 1 & S_{ab} & S_{ac} \\ S_{ab} & 1 & S_{bc} \\ S_{ac} & S_{bc} & 1 \end{pmatrix} \quad (16)$$

$$H = \begin{pmatrix} \alpha_a & K_{ab} S_{ab} & K_{ac} S_{ac} \\ K_{ab} S_{ab} & \alpha_b & K_{bc} S_{bc} \\ K_{ac} S_{ac} & K_{bc} S_{bc} & \alpha_c \end{pmatrix} \quad (17)$$

Los bloques de S' son bloques fijos 4×4 (X_a contienen sólo cuatro orbitales), se quiere que las hileras de S' contengan solamente un elemento de la diagonal diferente de cero, $S'_{ac} = U_a^* S_{ac} U_c$ tendrá su segundo elemento

de la diagonal diferente de cero, etc.

$$S' = U^+ S U = \begin{pmatrix} I & U_a S_{ab} U_b & U_a^+ S_{ac} U_c \\ U_b^+ S_{ab} U_a & I & U_b^+ S_{bc} U_c \\ U_c^+ S_{ab} U_a & U_c^+ S_{bc} U_b & I \end{pmatrix} \quad (18)$$

Esto no puede ser satisfecho pero se puede imponer que en la submatriz.

$$\tilde{S}_{ab} = \begin{pmatrix} I & S'_{ab} \\ S_{ab}^+ & I \end{pmatrix} \quad (19)$$

la primera y la quinta hileras contengan solamente un elemento fuera de la diagonal. Esto corresponde a formar un enlace localizado entre a y b , o sea que $\tilde{S}_{ab}$ es simétrica, esto equivale a:

$$\tilde{S}_{ab} = \left| \begin{array}{cccc|cccc} 1 & 0 & 0 & 0 & \lambda_{ab} & 0 & 0 & 0 \\ \hline & & & & & & & \\ \hline \lambda_{ab} & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ \hline & & & & & & & \end{array} \right| \quad (20)$$

y también a:

$$S'_{ab} = \left| \begin{array}{c|ccc} \lambda_{ab} & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & & & \\ 0 & & & \\ 0 & & & \end{array} \right| \quad (21)$$

Esto corresponde al requerimiento.

$$\begin{aligned} (U_a^+ S_{ab} U_b)_{11} &= \lambda_{ab} S_{11} \\ (U_b^+ S_{ab} U_a)_{11} &= \lambda_{ab} S_{11} \end{aligned} \quad (22)$$

$$\begin{aligned} U_{a1}^+ S_{ab} U_b &= \lambda_{ab} (1 \ 0 \ 0 \ 0) \\ U_{b1}^+ S_{ab}^+ U_a &= \lambda_{ab} (1 \ 0 \ 0 \ 0) \end{aligned} \quad (23)$$

donde U_{a1}^+ es la transpuesta de la primera columna de U_a , los valores λ^2 restantes pueden suponerse que son igual a cero.

$$\begin{aligned} S_{ab} S_{ab}^+ U_{a1} &= \lambda_{ab}^2 U_{a1} \\ S_{ab}^+ S_{ab} U_{b1} &= \lambda_{ab}^2 U_{b1} \end{aligned} \quad (24)$$

Los híbridos correspondientes a los pares electrónicos, cuatro condiciones por átomo (se originan directamente de las condiciones de ortogonalidad impuestas anteriormente).

Sin embargo el resultado será en general un conjunto de ecuaciones no compatibles con la condición que U_a , U_b , ..., deben ser unitarias. En general las matrices $S_{ab}, S_{ac}, \dots$, no conmutan y de aquí que $\bar{U}_{a1}, \bar{U}_{a2}, \bar{U}_{a3}, \bar{U}_{a4}$, pueden ser las columnas de una matriz unitaria. En consecuencia se debe encontrar otra transformación U_a la cual difiera tan poco como sea posible de $\bar{U}_a$ pero que sea unitaria. Esto se obtiene introduciendo los multiplicadores indeterminados de LAGRANGE con las condiciones de que los ángulos que definen las transformaciones sean muy semejantes y que éstas transformaciones sean tan similares como sus correspondientes valores propios a $\bar{U}_{ai}$; efectuando la variación con respecto a una U_{ak} todos los demás son constantes y se obtiene.

$$\delta \left\{ \sum_i \lambda_{ai}^2 (\bar{U}_{ai}^+ U_{ai} + U_{ai}^+ \bar{U}_{ai}) - \sum_{ij} M_{ij} U_{ai}^+ U_{aj} \right\} = 0 \quad (25)$$

en notación matricial se tiene:

$$\overline{U}_a \Lambda_a^2 = M_a U_a \quad (26)$$

esta ecuación se puede resolver haciendo U_a igual al -- producto de dos matrices unitarias, donde V_a es la matriz que diagonaliza la matriz de los multiplicadores indeterminados de LAGRANGE.

$$U_a = V_a W_a^+ \quad (27)$$

Ahora substituyendo (27) y

$$M_a = V_a m_a V_a^+ \quad (28)$$

en (26), después de una serie de substituciones se obtienen las siguientes ecuaciones

$$\begin{aligned} \overline{U}_a \Lambda_a^2 W_a &= V_a m_a \\ \Lambda_a^2 \overline{U}_a^+ V_a &= W_a m_a \end{aligned} \quad (29)$$

$$\Lambda_a^2 \overline{U}_a^+ \overline{U}_a \Lambda_a^2 W_a = W_a m_a^2 \quad (30)$$

$$\overline{U}_a \Lambda_a^2 \overline{U}_a^+ V_a = V_a m_a^2$$

se conoce Λ y $\overline{U}$ de lo cual se pueden conocer V_a y W_a^+ y por lo tanto $U_a = V_a W_a^+$, la cual se denomina matriz de hibridación (se obtiene el bloque diagonal de la matriz unitaria U).

2.- Por combinación lineal de distintos híbridos -- así obtenidos se construyen los orbitales de unión, cada orbital de enlace i está asociado a un orbital ortogonal de antienlace i^* , los coeficientes α , β , β' y α' satisfacen las condiciones de ortogonalidad. Los pares electrónicos se consideran como un orbital híbrido i_1 y uno ficticio i_2 a una distancia infinita.

$$\begin{aligned} i &= \alpha_{i1} + \beta_{i2} \\ i^* &= \beta'_{i1} - \alpha'_{i2} \end{aligned} \quad (31)$$

3.- Con los n orbitales de enlace se construye el determinante de SLATER el cual es la función de onda para el estado fundamental del sistema o función de orden cero para la molécula. La energía del sistema se obtiene como el valor medio del HAMILTONIANO.

$$\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{2n!}} |1 \bar{1} \dots i \bar{i} \dots n \bar{n}| \quad (32)$$

4.- Con los orbitales de antienlace se generan configuraciones excitadas "promoviendo un electrón" del orbital de enlace i al orbital de antienlace j^* o configuraciones diexcitadas de orbitales i y k a los orbitales de antienlace j^* y l^* , de este modo se pueden construir estados ortogonales tri y tetraexcitados. Pero debido a que el HAMILTONIANO es bielectrónico, únicamente estados mono y diexcitados interactúan con Φ_0 .

$$\Phi \left(\frac{j^*}{i} \right) = \frac{1}{\sqrt{2n!}} |1 \bar{1} \dots i \bar{j}^* \dots n \bar{n}| \quad (33)$$

$$\Phi\left(\frac{\bar{j}^* \bar{i}^*}{\bar{i} \bar{k}}\right) = \frac{1}{\sqrt{2n!}} |1 \bar{i} \dots i \bar{j}^* \dots k \bar{i}^* \dots m \bar{n}| \quad (34)$$

5.- Con base en todos estos determinantes el HAMILTONIANO molecular se representa por una matriz de interacción de configuraciones. De esta matriz se obtiene la función de onda y la energía del estado fundamental del sistema por el desarrollo por perturbaciones de RAYLEIGH -- SCHRODINGER. Este desarrollo se interrumpe después del tercer término.

$$\Psi_0 \cong \Phi_0 + \sum_{i,j^*} \frac{\langle \Phi_0 | H | \Phi\left(\frac{j^*}{i}\right) \rangle}{E_0 - E\left(\frac{j^*}{i}\right)} \Phi\left(\frac{j^*}{i}\right) + \quad (35)$$

$$+ \sum_{i,k,j^*,i^*} \frac{\langle \Phi_0 | H | \Phi\left(\frac{j^* i^*}{i k}\right) \rangle}{E_0 - E\left(\frac{j^* i^*}{i k}\right)} \Phi\left(\frac{j^* i^*}{i k}\right)$$

$$E \cong \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle + \sum_{i,j^*} \frac{\langle \Phi_0 | H | \Phi\left(\frac{j^*}{i}\right) \rangle^2}{E_0 - E\left(\frac{j^*}{i}\right)} + \quad (36)$$

$$+ \sum_{i,k,j^*,i^*} \frac{\langle \Phi_0 | H | \Phi\left(\frac{j^* i^*}{i k}\right) \rangle^2}{E_0 - E\left(\frac{j^* i^*}{i k}\right)}$$

6.- Para la forma del HAMILTONIANO se tiene: en muchos problemas que se tratan por teoría de perturbaciones se utiliza la separación del HAMILTONIANO exacto propuesto por MOLER y PLESSET, que considera el HAMILTONIANO de HARTREE FOCK como el HAMILTONIANO no perturbado. Las diferencias de energía en los denominadores de la serie de perturbación son diferencias de energías monoelectrónicas.

$$\mathcal{K} = H_{SCF} + V \quad (37)$$

Esto implica que habrá un gran número de elementos diagonales en la matriz de perturbación lo cual hace que la convergencia sea lenta.

Otro tipo de separación es la propuesta por EPSTEIN y NESBET⁽¹⁷⁾ en la cual ϕ_i son las configuraciones de las bases. En este caso, las diferencias de energía en los denominadores son entre valores medios del HAMILTONIANO exacto.

$$H'_0 = H_{SCF} + \sum_i \langle \phi_i | V | \phi_i \rangle | \phi_i \rangle \langle \phi_i | \quad (38)$$

$$V' = V - \sum_i \langle \phi_i | V | \phi_i \rangle | \phi_i \rangle \langle \phi_i | \quad (39)$$

$$\langle \phi_i | H'_0 | \phi_i \rangle = \langle \phi_i | H | \phi_i \rangle \quad (40)$$

$$\langle \phi_i | V' | \phi_i \rangle = 0$$

En el caso del PCILO como aproximación se define el HAMILTONIANO como la suma de HAMILTONIANOS monoelectrónicos donde los orbitales de unión completamente localizados son funciones propias del HAMILTONIANO, con valores propios e_i o e_i^*

$$e_i = \langle i | h | i \rangle + \sum_j^{\infty} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (41)$$

Este HAMILTONIANO de orden cero es del tipo propuesto por MOLIER y PLESSET.

Los autores del método sugieren que esta aproximación es menos artificial si el HAMILTONIANO molecular total se divide por un procedimiento similar el propuesto por EPSTEIN-NESBET, lo que equivale a tomar la parte diagonal de la matriz de interacción de configuraciones como representación del HAMILTONIANO no perturbado y la parte no diagonal como perturbación, esta separación no requiere una forma explícita del HAMILTONIANO total. La ausencia de los términos de la diagonal en la perturbación asegura una rápida convergencia de las series. De esta definición del HAMILTONIANO la corrección de primer orden a la energía es cero.

$$\langle \phi_i | H_0'' | \phi_i \rangle = \langle \phi_i | H | \phi_i \rangle \quad \text{Para toda } i \quad (42)$$

$$\langle \phi_i | H'' | \phi_j \rangle = 0 \quad \text{Para toda } i \neq j \quad (43)$$

7.- En consecuencia la función de onda y la energía total del sistema son en las que Φ_0 es la función de orden cero y las integrales $\langle \Phi_0 | H | \Phi(i,j) \rangle$ son los elementos de la matriz de interacción de configuraciones.

8.- Como simplificación técnica se introducen las aproximaciones utilizadas en el método CNDO/2, en particular la hipótesis, la diferencial de superposición cero (ZDO). Así como la parametrización general de este procedimiento.

Como consecuencia de esta aproximación las integrales de repulsión bielectrónica y las de repulsión nuclear son independientes de la hibridación, no así las integrales monoeléctricas.

El introducir en el método PCILO la aproximación ZDO trae consigo como consecuencia fundamental que:

a) Las integrales bi-eletrónicas $\langle ij | V | kl \rangle$ solamente serán diferentes de cero si las distribuciones ik y jl están definidas cada una sobre un enlace. Por ejemplo: la excitación involucra solamente un enlace, el elemento de la matriz es $|i\rangle |j\rangle, |i\rangle |i^*\rangle, |i^*\rangle |i^*\rangle$ que son las únicas distribuciones que incluyen $|i\rangle$ o $|i^*\rangle$ y las integrales bielectrónicas son diferentes de cero.

b) El cálculo de las integrales moleculares $\langle ij | V | kl \rangle$ se efectúa por la suma de los términos que involucran los orbitales atómicos híbridos que definen las distribuciones de enlace permitidos en la que representa integrales atómicas monocéntricas y bicéntricas.

$$\langle ij | V | kl \rangle = C_{i1} C_{i2} C_{j1} C_{j2} [\langle 11 | 11 \rangle + \langle 22 | 22 \rangle - \langle 12 | 12 \rangle - \langle 21 | 21 \rangle] \quad (44)$$

9.- La energía de segundo orden tiene contribuciones de cuatro tipos fundamentales de configuraciones que tienen significado físico.

- a) Configuraciones monoexcitadas en un enlace. La interacción con $\Phi(i)$ introduce un cambio en la polaridad de enlace, da origen a la energía de polarización para cada orbital de unión en el campo de los demás.
- b) Configuraciones monoexcitadas con transferencia electrónica $i \rightarrow j^*$, esta interacción deslocaliza los electrones del enlace i a la región del enlace j , a la energía obtenida se le denomina energía de deslocalización.
- c) Configuraciones diexcitadas en un enlace: $\begin{matrix} \bar{i} & \rightarrow & \bar{j}^* \\ i & \rightarrow & j \end{matrix}$ su energía se denomina energía de correlación en la unión.
- d) Configuraciones monoexcitadas en dos uniones y da lo que se llama energía de correlación entre uniones (energía de dispersión entre uniones, integrales dipolo-dipolo).

10.- La energía de tercer orden tiene ocho contribuciones, que no tienen interpretación física.

- a) $|i\rangle y |j\rangle$ son configuraciones monoexcitadas in cluye polarización, deslocalización y polariza ción-deslocalización.

- b) $|i\rangle$ es una configuración monoexcitada y $|j\rangle$ es una configuración diexcitada; involucra polarización, deslocalización y diexcitación en dos uniones.
- c) $|i\rangle$ y $|j\rangle$ con configuraciones, diexcitadas, incluye diexcitaciones, en dos uniones y diexcitaciones en una unión y en dos uniones.

El programa calcula la matriz de densidad con base en los orbitales atómicos, orbitales híbridos y los orbitales moleculares obtenidos hasta el segundo orden de perturbación y los correspondientes momentos dipolares.

El programa incluye una optimización iterativa de las polaridades de las uniones, minimizando la energía -- del determinante completamente localizado mezclando cada orbital molecular de enlace $|i\rangle$ con el correspondiente orbital molecular de antienlace $|i^*\rangle$ en la misma unión.

CNDMEX (COMPLETE NEGLECT OF DIFFERENTIAL OVERLAP MEX).

El programa de cálculo CNDMEX⁽¹⁸⁾ es una versión modificada de los programas CNDO/1 y CNDO/2 de Pople y colaboradores, ^(19,20) dicho programa incluye parámetros para los átomos de la primera, segunda y tercera hileras de la tabla periódica.

Los cambios fundamentales efectuados a los programas originales son:

a) En el método CNDO/2 el promedio del potencial de ionización y la afinidad electrónica de un orbital atómico se usa para estimar los elementos de la diagonal de la matriz del core (términos de un centro). Sin embargo, debido a la dificultad para obtener las afinidades electrónicas de los elementos desde el K al Br, en este programa se introduce una de las aproximaciones del CNDO/1 - que consiste en utilizar solamente los potenciales de ionización para representar los elementos monocéntricos.

b) En lugar de usar exponentes de Slater⁽²¹⁾ como en las versiones CNDO/1 y CNDO/2, el CNDMEX utiliza los exponentes de Clementi y Raimondi⁽²²⁾ para todos los elementos. Esto trae consigo la modificación de las fórmulas para representar la parte radial de las funciones atómicas s , p y d .

c) Los cambios antes mencionados hacen necesaria la re-optimización de los parámetros de unión β .

Las aproximaciones introducidas en este programa son similares a las del CNDO. Los orbitales moleculares se representan como la combinación lineal de los orbitales atómicos sobre los diferentes centros atómicos en la molécula. Estos orbitales son del tipo de Slater:

$$\psi_i = \sum_{\mu} C_{\mu i} \Phi^{\mu} \quad (45)$$

El índice superior r se refiere al tipo de orbital atómico (s, p ó d), μ al μ -ésimo orbital atómico e i al i -ésimo orbital molecular.

Para simplificar las ecuaciones de Roothaan⁽¹³⁾ emplea la aproximación ZDO (ZERO DIFFERENTIAL OVERLAP)⁽¹⁴⁾ -- Por lo que los elementos de la matriz de Fock en el caso de capa cerrada se reducen a la siguiente expresión:

$$F_{\mu\mu} = \mathcal{H}_{\mu\mu} + \sum_{\lambda} P_{\lambda\lambda} \gamma_{\mu\lambda} - \frac{1}{2} P_{\mu\mu} \gamma_{\mu\mu} \quad (46)$$

$$F_{\mu\nu} = \mathcal{H}_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} \gamma_{\mu\nu} \quad \mu \neq \nu \quad (47)$$

La matriz de densidad se define como:

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_i^{OC} C_{\mu i} C_{\nu i} \quad (48)$$

Los elementos de la matriz hamiltoniana de core y de repulsión coulombica son los siguientes:

$$\mathcal{H}_{\mu\nu} = \int \Phi_{\mu}^r \left(-\frac{1}{2} \Delta - \sum_a \mathbf{V}_a \right) \Phi_{\nu}^r dV = (\mu^r | -\frac{1}{2} \Delta - \sum_a \mathbf{V}_a | \nu^t) \quad (49)$$

$$\gamma_{\mu\nu} = \int \Phi_{\mu}^r(1) \Phi_{\mu}^r(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_{\nu}^t(2) \phi_{\nu}^t(2) dV = \gamma_{\mu\nu}^{rt} \quad (50)$$

Aquí, $-\mathbf{V}_a$ es el operador de energía potencial para el electrón 1 en el campo de los núcleos y las capas internas de electrones en el centro atómico A. En el CND O la forma de los elementos de matriz están determinados a partir de sus propiedades de transformación.

Por las características del método se requiere que las ecuaciones sean invariantes a transformaciones ortogonales, que mezclen solamente funciones atómicas sobre el mismo átomo y con los mismos números cuánticos principal y azimutal¹⁵. Esto hace que las integrales coulombicas deban tener la siguiente forma:

$$\gamma_{\mu\nu}^{rt} = \gamma_{ab}^{rt} \quad \mu \in a \quad ; \quad \nu \in b \quad (51)$$

y en consecuencia, las integrales son calculadas con funciones s, pero con la dependencia radial correcta de ϕ_{μ}^r y ϕ_{ν}^t .

En el método CNDO se requiere que las integrales -- sean invariantes bajo transformaciones con hibridación atómica, esto es:

$$\gamma_{\mu\nu}^{rt} = \gamma_{ab} \quad \text{para toda} \quad r, t \quad (52)$$

El cálculo de los elementos de la matriz hamiltoniana del core $\mathcal{H}_{\mu\nu}$ presenta tres casos diferentes:

1.- $\mu=\nu$ y ϕ_{μ}^r se localiza sobre el átomo A .

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_{\mu\mu} &= (\mu^r | -\frac{1}{2}\Delta - V_a) - \sum_{b \neq a} (\mu^r | V_b | \mu^r) = \\ U_{\mu\mu}^r - \sum_{b \neq a} (\mu^r | V_b | \mu^r) &= U_a^r - \sum_{b \neq a} (\mu^r | V_b | \mu^r)\end{aligned}\quad (53)$$

El último paso es consecuencia de la degeneración de las funciones base con los mismos números cuánticos -- principal y azimutal. $U_{\mu\mu}^r$ puede ser relacionada a la energía de un electrón en el campo ϕ_{μ}^r del core del átomo A. Esta energía puede ser estimada de los espectros atómicos de la siguiente manera: La energía de los electrones de valencia en el átomo A con la configuración $s^m p^n d^q$ y la función de onda dada por el determinante de Slater expresado en términos de spin-orbitales ortonormales es:

$$E = \sum_{\mu} E_{\mu} + \sum_{\mu < \nu} J_{\mu\nu} - \sum_{\mu < \nu} K_{\mu\nu} \quad (54)$$

El último término agrupa los spin-orbitales μ y ν que contienen electrones de spines paralelos. Con la aproximación todas las integrales de intercambio se hacen iguales a cero, por lo que la energía se reduce a:

$$E(s^m p^n d^q) = \sum_{\mu} E_{\mu} + \sum_{\mu < \nu} J_{\mu\nu} = \sum_{\mu} (\mu^r | -\frac{1}{2}\Delta - V_a | \mu^r) + \sum_{\mu < \nu} \gamma_{\mu\nu}^{rt}$$

$$= \sum_{\mu} u_a^r + \sum_{\mu < \nu} \gamma_{aa}^{rt} \quad (55)$$

La expresión final de la ec. 55 se origina de la - integración sobre la función de spin. Entonces, la misma función espacial del orbital puede presentarse para dos - valores de μ . La fórmula para la energía se puede escribir así:

$$E(A; s^m p^n d^q) = m U_a^s + n U_a^p + q U_a^d + \frac{1}{2} m(m-1) \gamma_{aa}^{ss} + \frac{1}{2} n(n-1) \gamma_{aa}^{pp} + \\ + \frac{1}{2} q(q-1) \gamma_{aa}^{dd} + mn \gamma_{aa}^{sp} + nq \gamma_{aa}^{pd} + qm \gamma_{aa}^{ds} \quad (56)$$

El potencial de ionización promedio puede ser calculado de la siguiente manera:

$$I_a^s = E(A^+; S^{m-1} p^n d^q) - E(A; s^m p^n d^q) = \\ = -U_a^s - \sum (n_a^r - \delta_{sr}) \gamma_{aa}^{sr} \quad (57)$$

$$n_a^r = m, n, q$$

Las expresiones para I_a^p y I_a^d son análogas.

2.- $\mu \neq \nu$ y μ, ν ambos sobre el átomo A

$$\mathcal{K}_{\mu\nu} = (\mu^r | -\frac{1}{2} \Delta - V_a | \nu^t) - \sum_{b \neq a} (\mu^r | V_b | \nu^t) \quad (58)$$

con orbitales s, p y d como funciones base, la primera integral es cero por simetría.

$$3.- \quad \mu \in A \quad \nu \in B \quad A \neq B$$

$$\mathcal{H}_{\mu\nu} = (\mu^r | -\frac{1}{2} \Delta - v_a - v_b | \nu^t) - \sum_{c \neq a, b} (\mu^r | v_c | \nu^t) \quad (59)$$

La primera integral, la cual involucra la diferencial de superposición no se desprecia. Es llamada integral de resonancia o de enlace $\beta_{\mu\nu}$ la cual es responsable de la disminución de la energía debida a la interacción de dos centros y se determina semi-empíricamente. Debe tener una forma tal que cumpla con los requisitos de invariancia. Para éste caso debería ser de la forma:

$$\beta_{\mu\nu} = \beta_{ab}^{rt} S_{\mu\nu} \quad (60)$$

en la que $S_{\mu\nu}$ es la integral de superposición que cumple con las propiedades de transformación. El parámetro β_{ab}^{rt} debe contener una dependencia de la distancia en forma explícita, pero eso ya está incluido en $S_{\mu\nu}$. En este método se emplea la siguiente aproximación para $\beta_{\mu\nu}$:

$$\beta_{\mu\nu} = \frac{1}{2} S_{\mu\nu} (\beta_a + \beta_b) \quad (61)$$

la cual facilita el manejo de las integrales de atracción entre cores. El desprecio de la integral de superposición y las condiciones de transformación da:

$$(\mu_a^r | v_c | v_b^t) = v_{ac}^r \delta_{\mu\nu} \quad a \neq c. \quad (62)$$

Considerando las fórmulas anteriores, los elementos de la matriz de Fock son: $(\phi_\mu^r \in A)$

$$F_{\mu\mu} = -I_a^r - \sum_t n_a^t \gamma_{aa}^{rt} + (1 - \frac{1}{2} P_{\mu\mu}) \gamma_{aa}^{rr} + \sum_{\lambda \in A} P_{\lambda\lambda} + \sum_{\lambda \in A} P_{\lambda\lambda} \gamma_{ab}^{rt} - \sum_{b \neq a} \left(\sum_t n_b^t \gamma_{ab}^{rt} \right) + \sum_{b \neq a} \left(\sum_t n_b^t \gamma_{ab}^{rt} - v_{ab}^r \right) \quad (63)$$

$$F_{\mu\nu} = \frac{1}{2} S_{\mu\nu} (\beta_a + \beta_b) - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} \gamma_{ab}^{rt} \quad \begin{matrix} \mu \neq \nu \\ \mu \in A \\ \nu \in B \end{matrix} \quad (64)$$

El quinto y sexto término de la ec. 63 representan la energía electrostática neta para un electrón en un orbital ϕ_a^r sobre el átomo A en el campo de la carga total sobre el átomo B. El último término de la ec. 63 es el término de penetración. En el CNDO/1 se encuentra calculado teóricamente V_{ab}^r , pero debido a que esto produce una sobreestimación de la energía y distancias de enlace más cortas que las experimentales, este método considera la aproximación CNDO/2 en la que el término de penetración se toma como cero de aquí que V_{ab}^r sea solamente:

$$v_{ab}^r = \sum_t n_b^t \gamma_{ab}^{rt} \quad (65)$$

Los casos de capa abierta son calculados con el método de Hartree-Fock no restringido. Las matrices de densidad se definen de la siguiente forma:

$$P_{\mu\mu}^{\alpha} = \sum C_{\mu i}^{\alpha*} C_{v i}^{\alpha} \quad (66)$$

$$P_{\mu v} = P_{\mu v}^{\alpha} + P_{\mu v}^{\beta} \quad (67)$$

y los elementos de la matriz de Fock quedan como sigue:

$$F_{\mu\mu}^{\alpha} = -I_a^r \cdot \sum_b \left(\sum_t n_b^t \gamma_{ab}^{rt} \right) + (1 - P_{\mu\mu}^{\alpha}) \gamma_{aa}^{rr} + \sum_{\lambda} P_{\lambda\lambda} \gamma_{ab}^{rt} \quad (68)$$

$$F_{\mu v}^{\alpha} = \frac{1}{2} S_{\mu v} (\beta_a + \beta_b) - P_{\mu v}^{\alpha} \gamma_{ab}^{rt} \quad \mu \neq v \quad (69)$$

En este método la energía de repulsión entre cores se calcula con el modelo de cargas puntuales.

En el caso de capa cerrada, la expresión para el momento dipolar (ec. 70) se simplifica al despreciar la superposición de dos centros y sólo considerar la monocéntrica.

$$\bar{\mu} = \sum_k^{nuc} Z_k^c R_k - 2 \sum_i \sum_{\mu, v} C_{i v}^* C_{i r} \int \Phi_{\mu}^* r \Phi_v dv \quad (70)$$

La expresión final es:

$$\bar{\mu} = \sum_k^{nuc} \left\{ \left(Z_k^c - \sum_{\mu \in k} P_{\mu\mu} \right) R_k - 2 \sum_{\substack{\mu < v \\ \mu \in k}} P_{\mu v} \int \Phi_{\mu}^* r \Phi_v dv \right\} \quad (71)$$

Para capa abierta se obtiene la misma expresión -
con

$$P_{\mu\nu} = P_{\mu\nu}^{\alpha} + P_{\mu\nu}^{\beta} \quad .$$

062371

RESULTADOS Y DISCUSION

Las moléculas estudiadas en este trabajo fueron las del carbonato de difenilo y succinato de dimetilo, como primer paso se efectuó el análisis conformacional de las moléculas precitadas, utilizando para tal efecto el método PCILO descrito en el capítulo anterior. Posteriormente, con base en los resultados obtenidos y los provenientes del método CNDMEX, se postuló diversos sistemas de interacción carbonato de difenilo-succinato de dimetilo.

Los parámetros geométricos iniciales para la molécula de carbonato de difenilo (CDF) fueron tomados de estudios cristalográficos de moléculas similares^(10,26). La conformación inicial fué la que se presenta en la fig. 1, en la que todos los átomos están en el mismo plano, en el que se definen los ángulos de rotación alrededor de las uniones O2-C3(τ_1) y O10-C11(τ_2) y los ángulos de valencia α , β y β' formados por los enlaces O2-C1-O10, C1-O2-C3 y C1-O10-C11 respectivamente.

En la estructura inicial (fig. 1) se observa interacciones intramoleculares que le confieren estabilidad a la molécula, como lo son:

a) Interacción de los hidrógenos H17 y H26 con los pares electrónicos del O10 y O2 respectivamente, sin embargo, debido a que la distancia entre éstos es grande, podemos considerar que este tipo de interacción es sumamente débil y que su contribución a la energía total es despreciable.

062371

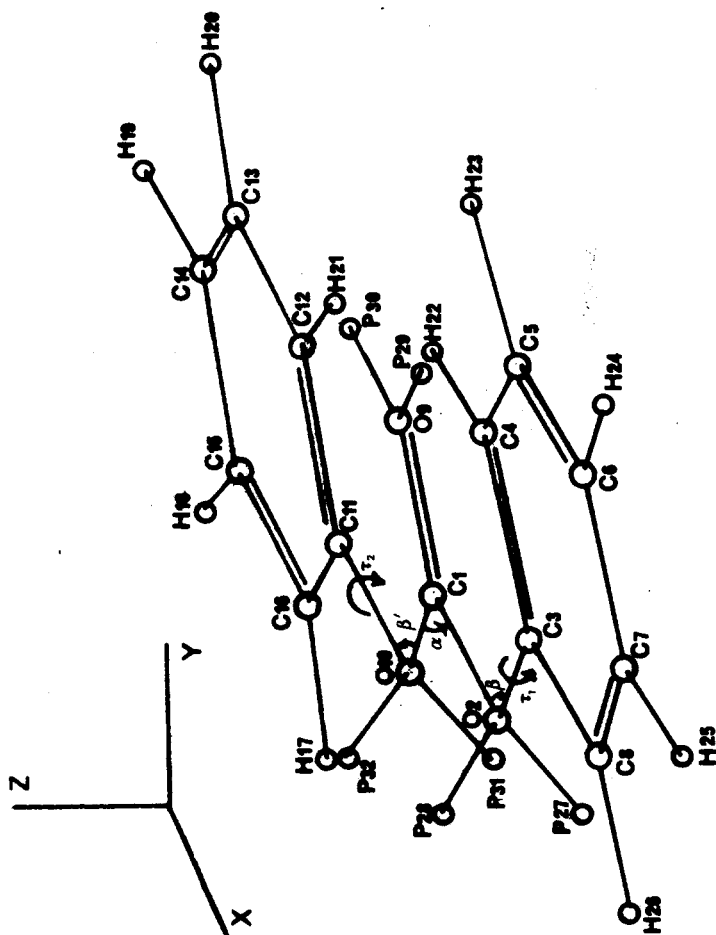


FIG. 1 CONFORMACION INICIAL CDF.

b) Interacción de los átomos H21 y H22 con el oxígeno central O9. La distancia O9...H21(22) de 2.57Å, es menor que la suma de los radios de van der Waals de los átomos (2.6Å), lo que nos induce a pensar en la posible existencia de dos puentes de hidrógeno intramoleculares débiles no colineales.

Por otra parte, en este sistema también se presentan interacciones intramoleculares de repulsión evidentes. Una de ellas es la originada por el enfrentamiento de los pares electrónicos de los oxígenos O2 y O10 y otras, aparentemente de mayor magnitud, son las repulsiones nucleares y electrónicas de los átomos de los enlaces paralelos C3-C4, C1-O9 y C11-C12 y de los electrones π contenidos en tales uniones.

Las variaciones sucesivas de los ángulos τ_1 y τ_2 con incrementos angulares de 30° en el sentido que se indica en la fig. 1 (6x6 variaciones), condujo a una conformación de mínima energía en la que $\tau_1 = \tau_2 = 120^\circ$. Con base en ésta y siguiendo el criterio de mínima energía, se optimizó los ángulos de enlace α , β y β' ; incrementando sucesivamente sus valores iniciales respectivos en $\pm 0.5^\circ$. De esta manera se encontró un valor de 111° para α y de 105° para los ángulos β y β' .

En la fig. 2 se muestra la conformación de mínima energía del carbonato de difenilo la diferencia de energía entre ésta y la inicial es de 25 kcal/mol.

Es muy probable que esta disminución se debe a que las variaciones de τ_2 y τ_1 alivian las repulsiones nucleares y electrónicas existentes en la conformación inicial, fundamentalmente las que se manifiestan entre los -

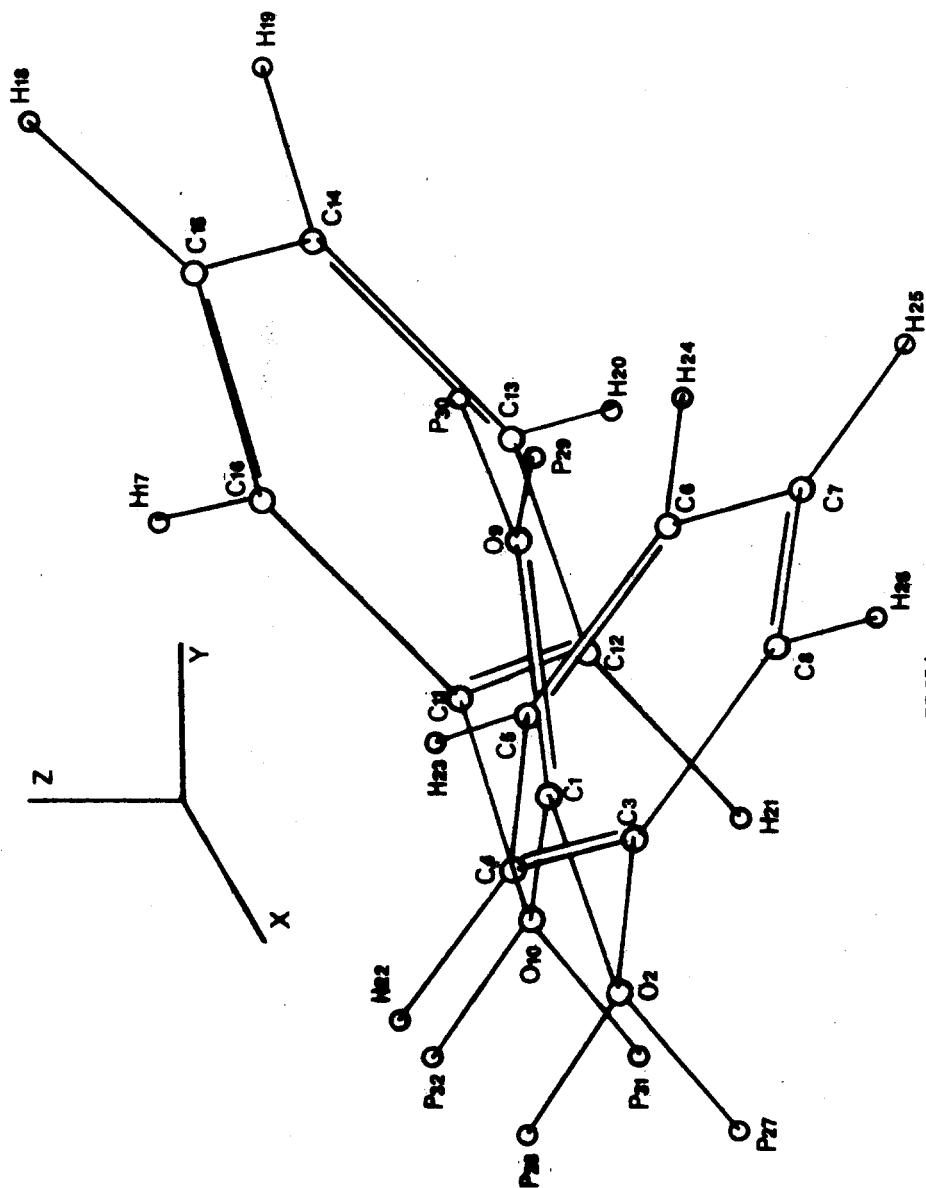


FIG. 2 CONFORMACION DE MINIMA ENERGIA PARA EL CDF.

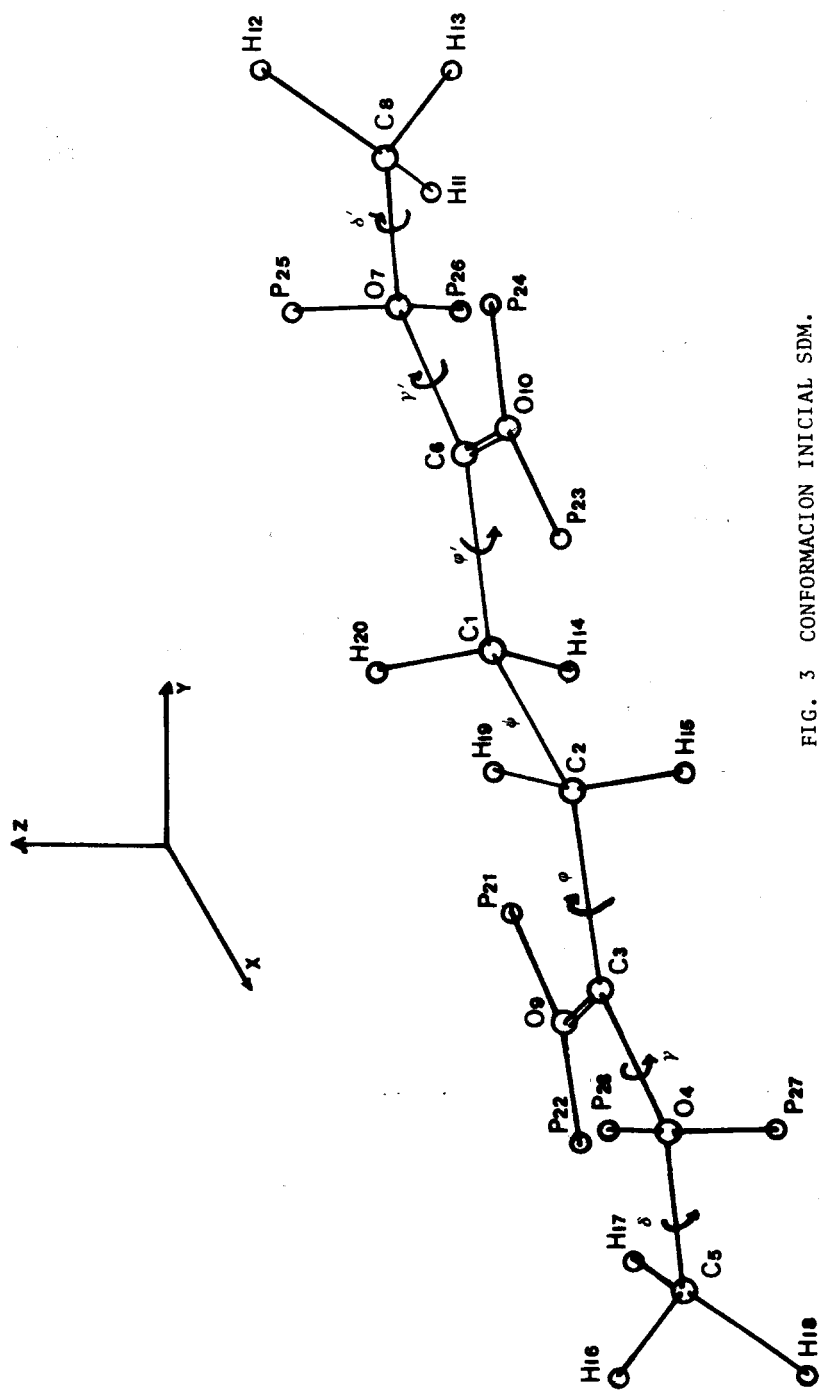


FIG. 3 CONFORMACION INICIAL SDM.

anillos aromáticos y el grupo carbonilo.

En el caso del succinato de dimetilo (SDM), el cálculo se inició con la estructura que se muestra en la fig. 3 en la que todos los átomos pesados se encuentran en el plano X-Y y los grupos éster en una conformación trans. - Debido a que no se encontró información experimental de su geometría, las distancias y ángulos de enlace fueron tomados de compuestos análogos⁽²⁶⁾.

Con el fin de realizar el análisis conformacional del SDM, fueron definidos los ángulos de rotación ϕ , ϕ' , γ , γ' , δ y δ' , tomando como eje de giro los enlaces C1-C2, C2-C3, C1-C6, C3-C4, C6-O7, O4-C5 y O7-C8 respectivamente. El sentido de rotación de cada uno de ellos se indica en la fig. 3.

Al variar el ángulo ϕ , conservando constantes el resto, se encontró que la conformación trans, es de menor energía que las correspondientes gauche y cis, en ese orden.

Partiendo de la forma trans, se efectuó modificaciones sucesivas de los ángulos ϕ y ϕ' ; posteriormente se varió los ángulos γ y γ' y finalmente los δ y δ' , todos ellos con aumentos angulares de 60° . Así se encontró que la estructura de mínima energía es aquella en la que $\phi = \phi' = 240^\circ$, $\gamma = \gamma' = 300^\circ$ y $\delta = \delta' = 60^\circ$ (fig. 4).

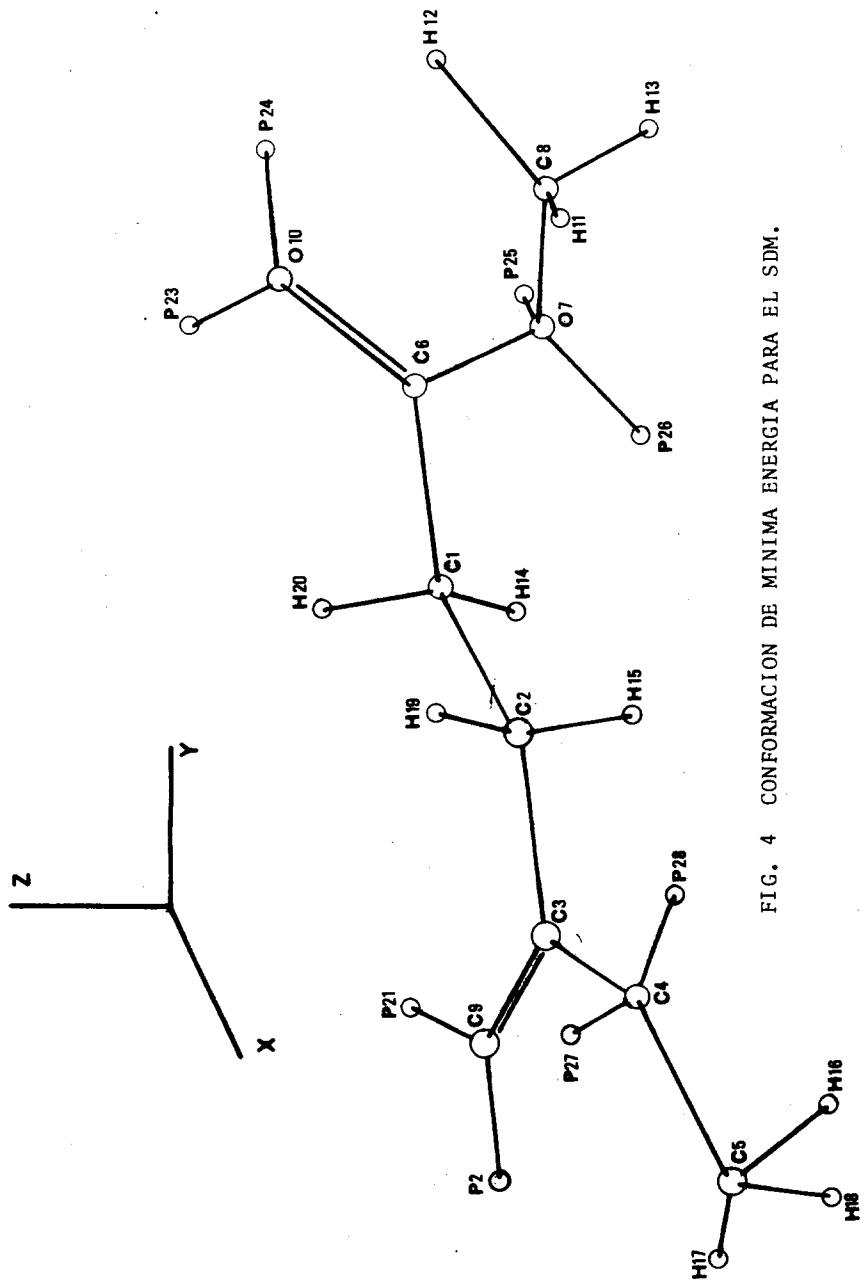


FIG. 4 CONFORMACION DE MINIMA ENERGIA PARA EL SDM.

SISTEMA CARBONATO DE DIFENILO-SUCCINATO DE DIMETILO

Para construir los modelos de interacción, puede seguirse dos criterios, uno netamente experimental⁽²⁷⁾, fundamentado en que la energía de interacción entre las unidades de polímeros es proporcional al número de carbonos alifáticos que existen en relación al número de grupos éster en el mismo polímero, es decir los resultados experimentales hacen suponer la interacción específica entre los grupos éster en los poliésteres y los anillos aromáticos del policarbonato. Otro, consiste en el cálculo de las estructuras electrónicas del carbonato de difenilo y del succinato de dimetilo y con base en ellas postular los diferentes modelos de interacción, que posiblemente incluyan el primer criterio. En consecuencia este tipo de cálculo nos proporcionará una mayor información de sitios favorables de interacción.

De esta manera se efectuó el cálculo de la estructura electrónica de dichas moléculas con el programa CNDO (Complete Neglect of Differential Overlap) versión CNDMEX⁽¹⁸⁾. En las figs. 5 y 6 se muestra la población electrónica sobre los átomos en las moléculas de carbonato de difenilo (CDF) y succinato de dimetilo (SDM) respectivamente.

En el caso del CDF (fig. 5) es ostensible la deficiencia electrónica en C1 y el exceso en todos los átomos de oxígeno, además es importante hacer notar la deficiencia en C3, C11 y en las posiciones meta de los anillos aromáticos. Por otra parte, todos los átomos de hidrógeno son prácticamente neutros, excepto los H17 y H26 que son electrodeficientes.

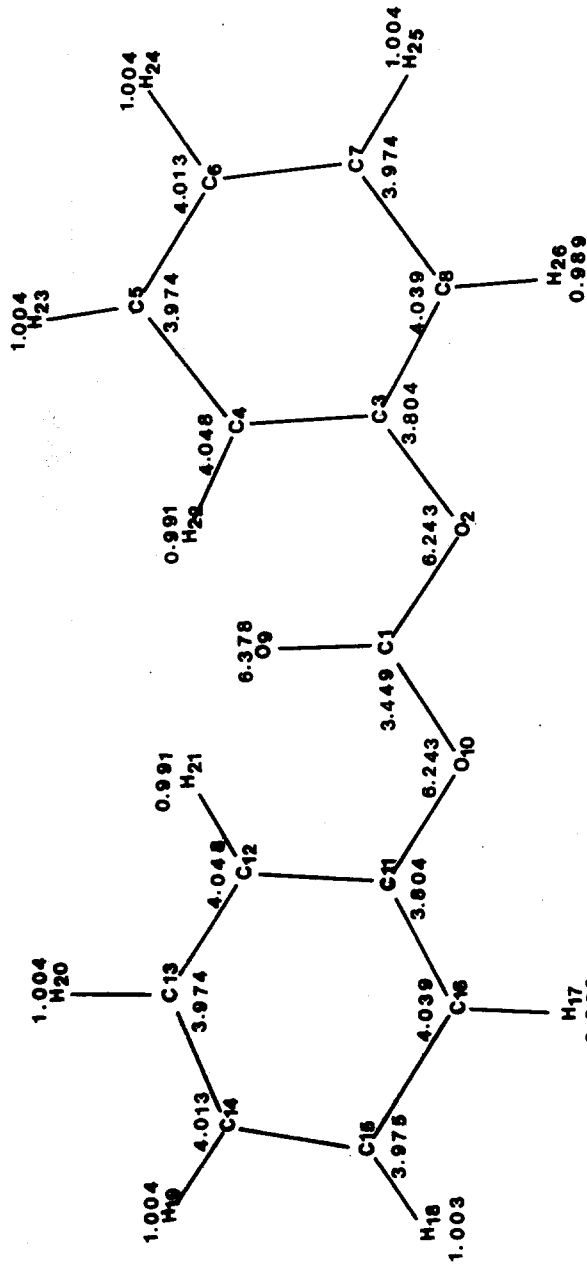


FIG. 5 POBLACION ELECTRONICA SOBRE LOS ATOMOS DE LA MOLECULA DE CDF.

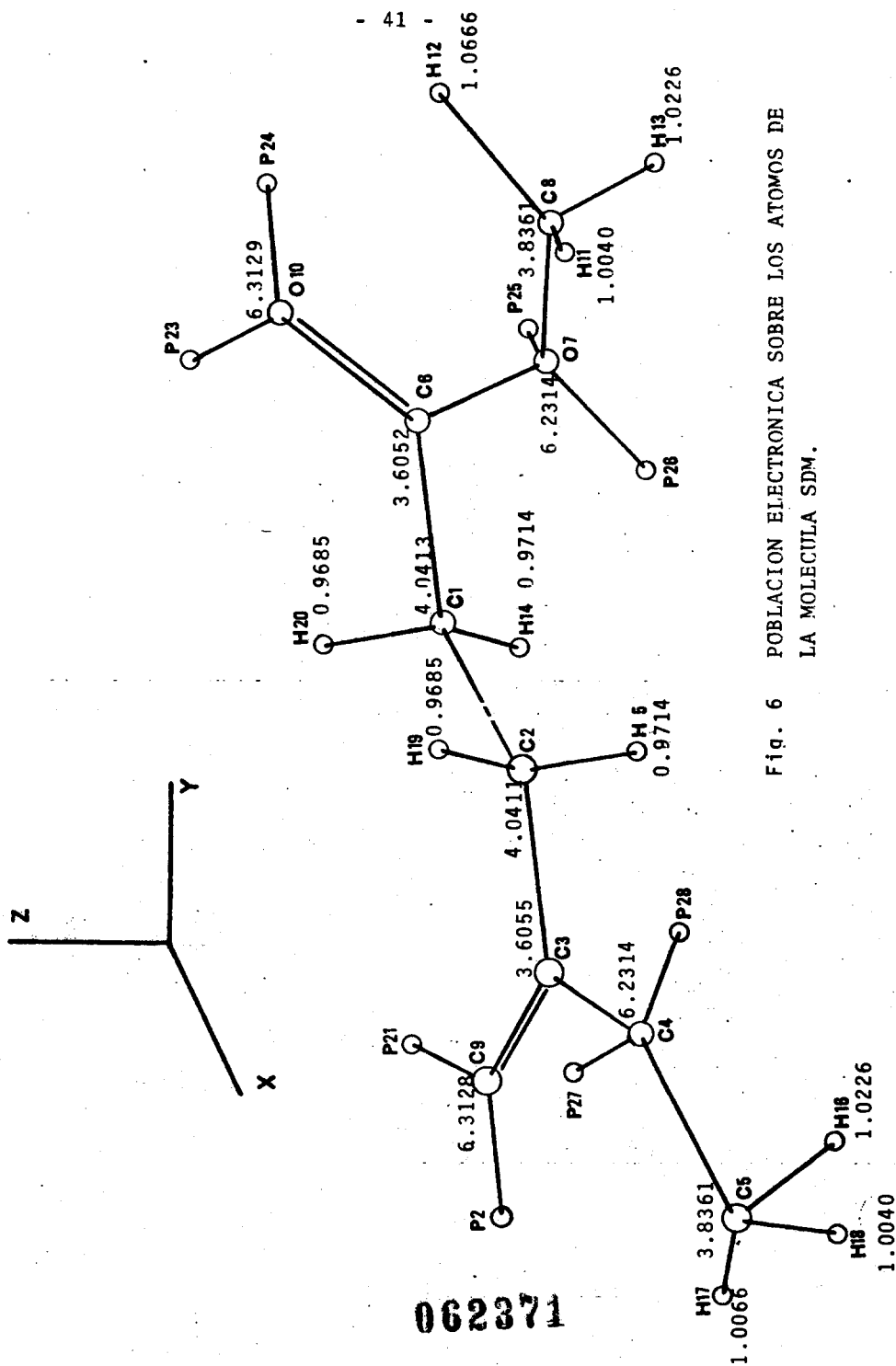


Fig. 6 POBLACION ELECTRONICA SOBRE LOS ATOMOS DE LA MOLECULA SDM.

062371

En la molécula del SDM todos los átomos de oxígeno presentan un exceso de electrones, en contraste con los átomos de carbono directamente unidos a ellos que muestran una marcada deficiencia, particularmente C3 y C6. Es interesante señalar la deficiencia electrónica que exhiben los átomos de hidrógeno H14, H15, H19 y H20, insertados en los átomos de carbono centrales, ya que algunos autores⁽²⁸⁾ postulan una estrecha relación entre el número de estos átomos de carbono, considerando implícitamente los hidrógenos unidos a ellos, con la energía de interacción entre las unidades de los polímeros.

Por las características electrónicas de los dos compuestos es posible postular dos tipos de interacciones:

1) Formación de dos puentes de hidrógeno en los que participan los átomos O2 y O10 de la molécula de CDF y los H19 y H20 de la molécula de SDM. De esta manera se construyó el modelo de interacción que se muestra en la fig.7, en la que se observa la incipiente interacción de los pares electrónicos 28 y 31 del CDF con los hidrógenos H19 y H20 del SDM.

La interacción de las moléculas fué simulada variando la distancia r , definida como la distancia que existe entre el punto medio de la línea imaginaria trazada del -- átomo O2 al O1 en CDF y el punto medio de la unión C1-C2 en el SDM.

En la fig. 8 se muestra el trazo de la distancia r ante la energía total del sistema hasta tercer orden de perturbación, E_3 . En esta fig. se observa un mínimo de -

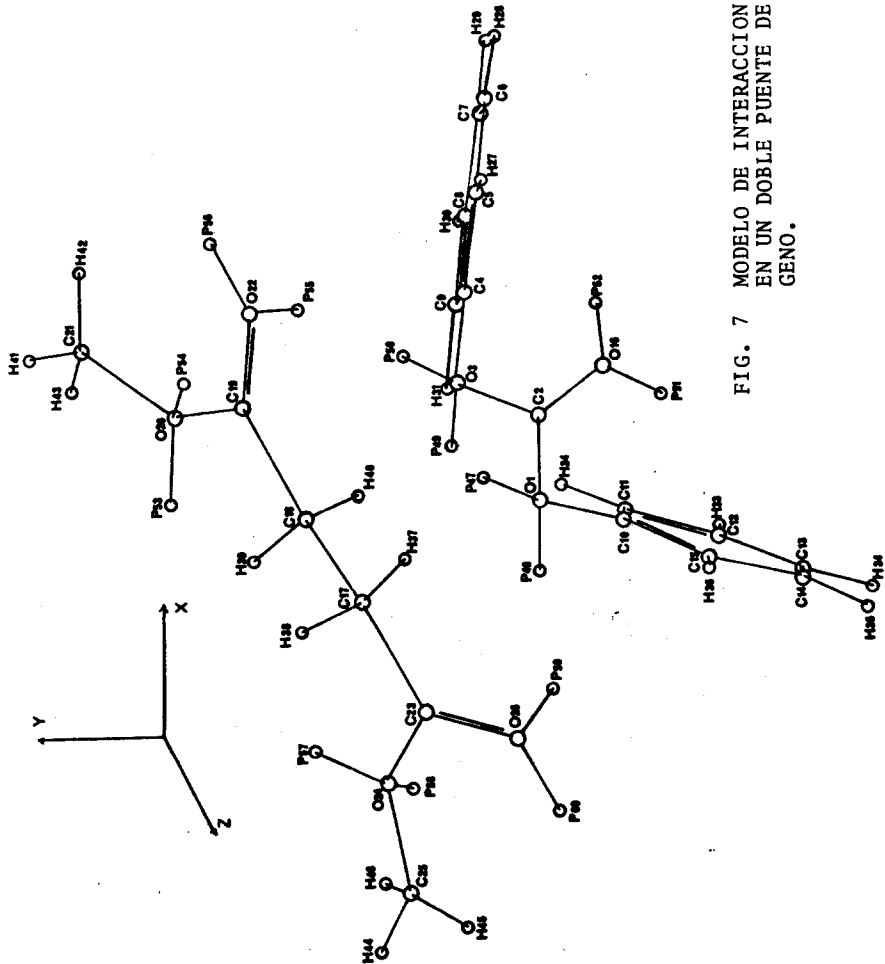


FIG. 7 MODELO DE INTERACCION BASADA
EN UN DOBLE PUENTE DE HIDRO-
GENO.

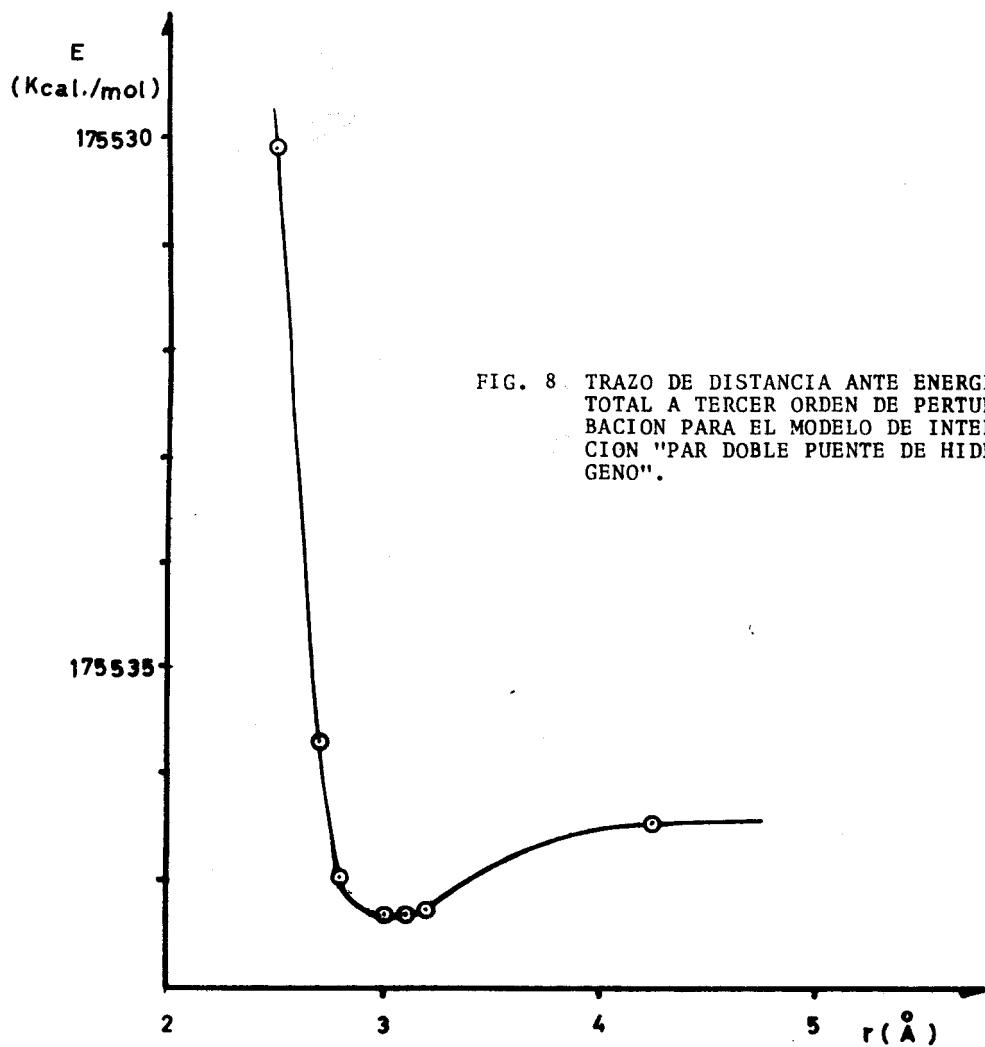


FIG. 8. TRAZO DE DISTANCIA ANTE ENERGIA TOTAL A TERCER ORDEN DE PERTURBACION PARA EL MODELO DE INTERACCION "PAR DOBLE PUENTE DE HIDROGENO".

de energía para $r=3.1\text{\AA}$, que corresponde a una distancia O2...H19 igual a la de O10..., H20 de $2.7\text{\AA}$, valor muy -- apropiado para la formación de enlaces de hidrógeno^(29,31).

Por otra parte, la diferencia de energía entre la suma de las energías de las moléculas de CDF y SDM separadas a una distancia infinita y E_3 del sistema cuando $r=3.1\text{\AA}$, es de 0.97 kcal/mol a favor de las moléculas interactuando. Si postulamos la formación de dos puentes de hidrógeno no colineales, aparentemente la formación de cada uno aminora la energía total del sistema por 0.485 kcal/mol .

2) Acercamiento de uno de los grupos éster del SDM a uno de los anillos aromáticos del CDF, siguiendo una -- trayectoria rectilínea y perpendicular al centro del plano del grupo fenilo (r), como se muestra en la figs. 9 y 11

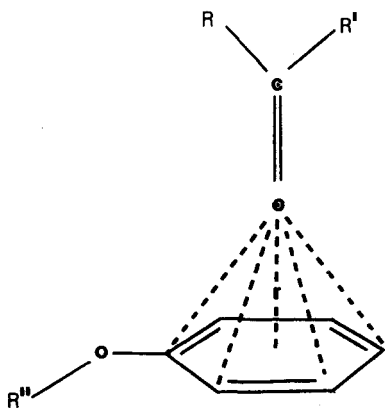
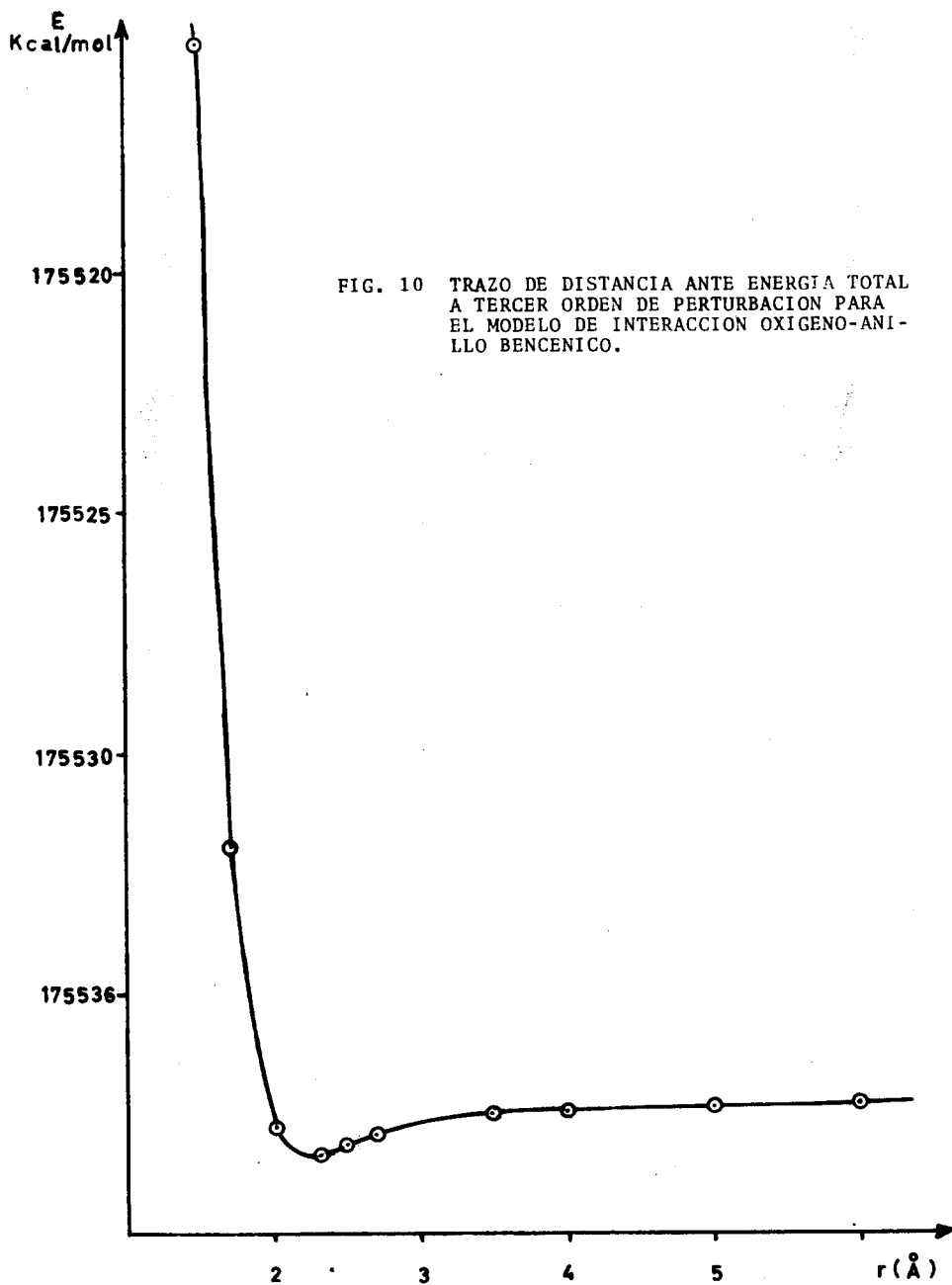


FIG.9 TRAYECTORIA PERPENDICULAR RECTILÍNEA DE UNO DE LOS OXÍGENOS ÉSTER DEL SDM ACERCÁNDOSE A UN ANILLO AROMÁTICO.



En la fig. 10 se presenta la variación de la energía E_3 ante la distancia r . El menor valor de E_3 se alcanza cuando $r = 2.3 \text{ \AA}$, que equivale a una distancia de $2.69 \text{ \AA}$ medida desde el oxígeno carbonílico a cualquiera de los átomos de carbono del anillo.

De forma similar al caso anterior, la diferencia de energía entre los sistemas separados e interactuando, favorece a este último por 1.093 kcal/mol . Lo interesante es que este sistema es de menor energía que el propuesto en 1 ($\Delta E_3 = 0.12 \text{ kcal/mol}$), además existe la posibilidad de que otra molécula de SDM interactúe con el sistema antes descrito a través del grupo fenilo libre y por ende disminuiría aún más la energía total.

CONCLUSIONES

1.- La conformación de mínima energía del carbonato de difenilo es aquella en la que el oxígeno carbonílico del grupo carbonato interactúa con los átomos de carbono - meta de los anillos aromáticos. La barrera de rotación al rededor de los enlaces O2-C3 y O10-C11 cuando se mantiene uno de los ángulos de giro (τ_1 o τ_2) constante e igual a 120° es de 25 kcal/mol (Fig. 12). Valor superior a la barrera de rotación del enlace C-C en el bifenilo⁽³⁰⁾ (20 kcal/mol); debido probablemente a que en el carbonato de difenilo predominan factores de tipo estérico.

La estructura más estable es la que se muestra en la fig. 2, en la que la unión C3-O2 es trans con respecto al enlace C1-O10, $\tau_1 = \tau_2 = 120^\circ$, $\alpha = 111^\circ$ y $\beta = \beta' = 105^\circ$.

Estos valores no están de acuerdo con lo reportado por Williams y Flory, las diferencias se pueden apreciar en la Tabla I.

TABLA I

Flory	114	113°	90°
Este trabajo	111°	105°	120°

2.- En la fig. 4 se muestra la conformación de menor energía del succinato de dimetilo, se observa que corresponde a una conformación gtg.

3.- El modelo de interacción 2 resultó favorecido -- energéticamente (fig. 11). En el modelo 1 se observa mayor impedimento estérico por lo que se requiere una mejor organización de las moléculas para que su orientación sea la -- adecuada, lo que evidentemente se verá reflejado en el incremento de la energía del sistema.

Por otra parte el modelo 2 encuentra apoyo en el hecho experimental, de que la interacción específica se efectúa muy probablemente a través de los grupos éster del polietilensuccinato y los anillos aromáticos del policarbonato (27,28).

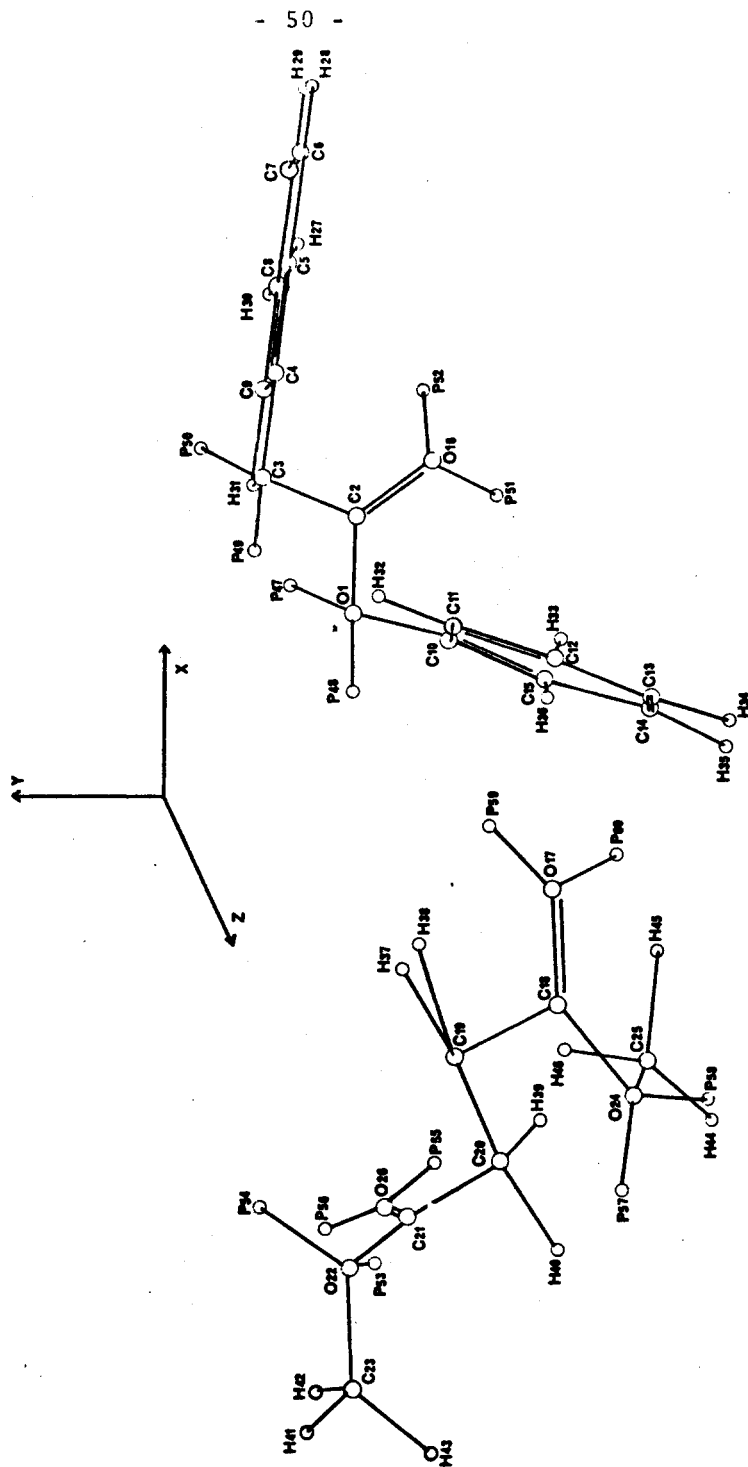
Además, el valor más negativo del calor de mezclado se obtiene cuando la fracción molar del carbonato de difenilo es 0.44 (Tabla II). Esto implica la combinación de cuatro unidades de CDF con cinco de SDM, lo que trae como consecuencia que cada fenilo del CDF interactúa con un oxígeno del SDM, es decir la mejor relación de miscibilidad debe ser aquella en la que m moléculas de CDF se combinen con m+1 moléculas de SDM.

TABLA II

FRACCION MOL ^(a)	RELACION CDF/SDM	H _{MEZ} (cal/cm ³ de Mez) ^(a)
0.1940	1/4	-0.633
0.4423	4/5	-0.646
0.6956	16/7	-0.582

a) Datos tomados de Ref. 27.

FI.11 MODELO DE INTERACCION BASADA
EN UNA INTERACCION TIPO .



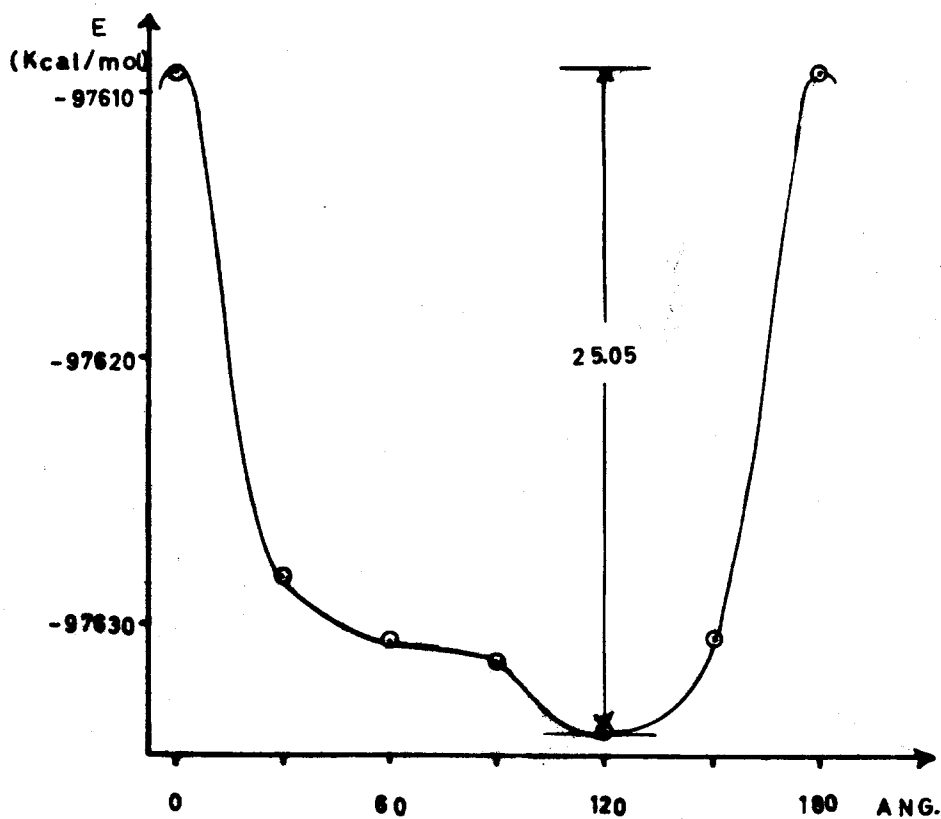


FIG. 12' BARRERA ROTACIONAL DE UNO DE LOS FENILOS DE LA MOLECULA DE CDF MANTENIENDO CONSTANTE LA POSICION DEL OTRO FENILO.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- G. Natta, P. Pino, P. Corrandini, F. Danusso, E. Montica, G. Mazzanti y G. Moraglio, J. Am. Chem. Soc., 77, 1708 (1955).
- 2.- C. E. Schildknecht, S.T. Gross, H.R. Davidson, J.M. Lambert y A. O. Zoss, Ind. Eng. Chem., 40, 2104 (1948).
- 3.- G. Natta, I. Bassi, y P. Corrandini, Makromol. Chem. 18/19, 455 (1956).
- 4.- C. W. Bunn, Trans. Faraday. Soc., 35, 482 (1939).
- 5.- R. Cetina, M. Rubio, M.A. Mora, Rev. Latinoamer. Quím., 8, 26 (1977).
- 6.- R. Cetina, M. Rubio, M.A. Mora, Rev. Latinoamer. Quím., 10, 50 (1979).
- 7.- Fred W. Billmeyer, "Textbook of Polymer Science", Ed., Wiley-Interscience, New York, 1971.
- 8.- Eli M. Pearce, "Polymer Synthesis; Philosophy and Approaches", Trans. N. Y. Acad. Sci., 31, 629 (1969).
- 9.- Harry W. Gibson, F.C. Bayley, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 17, 2499 (1979).
- 10.- A. D. Williams y P. J. Flory, J. Polym. Sci., A-2, 6, 1945 (1968).

- 11.- A. S. Ueda, Y. Chatani y H. Tadokoro, Polym. J., 2, 287 (1971).
- 12.- S.Diner, J.P. Malrien y P. Claverie., Theor. Chim. Acta (Berl), 13, 1(1969).
- 13.- J. P. Malrieu, P. Claverie y S. Diner, Ibid, 13, 18, (1969).
- 14.- S. Diner, J. P. Malrieu, F. Jordan y M. Gilbert, Ibid, 15, 100 (1969).
- 15.- F. Jordan, M. Gilbert, J.P. Malrieu y U. Pincelli, Ibid, 15, 211 (1969).
- 16.- Del Re, G., J. Chem. Soc. (London), 4031 (1958).
- 17.- Epstein, P.S., Physic Rev. 28, 695 (1926); Nesbet, R.k., Proc. Roy. Soc. (London), A230, 312 (1955).
- 18.- Germud Hojer y Sara Mesa, Acta Chemica Scandinavica, 26, 3723 (1972).
- 19.- Pople, J.A., Santry, D.P. y Segal, G.A., S.Chem. Phys., 43, 129 (1965).
- 20.- Pople, J.A. y Beveridge, D.L., Aproximate Molecular Orbital Theory, Mc.Graw Hill, New York, 1970.
- 21.- Condon, E.U. y Shortley, G.H., The Theory of Atomic Spectra, Cambridge University Press, 1953.
- 22.- Clementi, E. y Raimondi, D.L., J. Chem. Phys., 38, 2696 (1936).

- 23.- Roothan, C.S., J.Rev. Mod. Phys., 23, 69 (1952).
- 24.- Fisher y Hjalmar, I., Advances Quant. Chem.
- 25.- Ruttink, P.J.A., Theor. Chim. Acta (Berl), 6, 83 (1966).
- 26.- H.J. Bowen y L.E.Sutton, Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions, The Chem. Soc., London, 1958 Supplement, 1945.
- 27.- G. Cruz, Ph.D.Tesis, A Study of Miscibility in blends of polycarbonate with polyesters, the University of Texas at Austin, Dic., 1978.
- 28.- J.P.G. Grolier, D.Ballet, y A.Viallard, J. Chem. Thermodynamics, 6, 895 (1974).
- 29.- G.C. Pimentel y A.L. Mc. Clellan, "The Hydrogen Bond", W.H. Freeman, San Francisco Calif., 1960.
- 30.- J. Almlof, Chem. Phys., 6, 135 (1974).
- 31.- Melvin D. Joesten y L.J. Schaad, "Hydrogen Bonding", Marcel Dekker, inc., N.Y., (1974).