

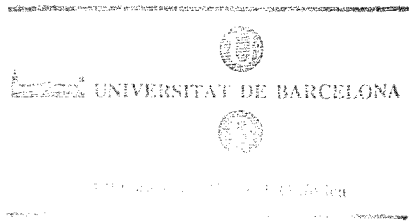
L'efecte dioxà sobre el moment bipolar de l'àcid malònic

Eudald Vilaseca i Font

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

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

WARNING. On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX (www.tesisenxarxa.net) service has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized neither its spreading and availability from a site foreign to the TDX service. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service is not authorized (framing). This rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.



DEPOSIT T8 VIL
R.29479

U N I V E R S I T A T D E B A R C E L O N A

DEPARTAMENT DE QUÍMICA-FÍSICA

"L'EFECTE DIOXA SOBRE EL MOMENT

DIPOLAR DE L'ACID MALÒNIC."

RECEBUT
1985

Memoria presentada per a
optar al grau de Doctor en
Química pel Llicenciat n'
Eudald VILASECA i FONT.



Barcelona, desembre del 1985.

Fernando MATA PEREZ, Catedràtic i Director del Departament de Química-Física de la Universitat de Barcelona,

FA CONSTAR: Que el present treball, titulat "L'EFECTE DIOXA SOBRE EL MOMENT DIPOLAR DE L'ACID MALÒNIC", ha estat realitzat en aquest Departament sota la seva Direcció i la del Professor Dr. Ernesto PEREZ GONZALEZ, pel Llicenciat en Ciències Químiques n'Eudald VILA SECA i FONT i constitueix la seva memòria de Tesi Doctoral, la presentació de la qual s'autoritza.



Fernando Mata Perez
CATEDRÁTICO

Barcelona, desembre del 1985.

AGRAIMENTS.

A l'hora de redactar la present memoria en fer un resum del treball científic realitzat és inevitable que apa reixin a la ment del que la redacta totes les persones que d'una manera o altra han tingut alguna relació amb el mateix. Voldria fer palès des d'aquí el meu agraïment a totes elles, per haver constituït, durant tot el temps que ha durat el treball, el rerafons humà que l'ha fet més assequible.

Seria molt llarg detallar aquí un per un tots els agraïments, però d'entre ells m'agradaria ressaltar els següents:

Als meus pares, qui amb el seu esforç han facilitat que arribés fins aquí en la meva formació científica.

A en Juan Carlos Paniagua, en Cesc Mas, en Jaume Puy i en José Salvador, companys de despatx, amb qui he conviscut la major part de les hores dedicades a aquest treball, i també les dedicades a d'altres activitats.

A en Fernando Mota, José M^a Lucas i demès companys del Departament de Química-Física, amb els qui tenim tants problemes en comú.

A la Queta, ànima vivificadora de l'ala esquerra del Departament, capaç d'infundir optimisme al més desanimat.

Al Dr. Ernesto Pérez, pels seus consells i orientacions, els quals han resultat molt valuosos per a portar a bon terme el treball que es presenta.

Al Centre d'Informàtica de la Universitat de Barcelona i al Centre de Càlcul de la Universitat Politècnica de Catalunya, per la facilitació dels seus recursos informàtics, amb els quals s'han realitzat tots els càlculs i la major part de les figures d'aquest treball.

Al Dr. Santiago Olivella, per haver posat a punt una sèrie de programes de gran utilitat per a molts investigadors i que també s'han utilitzat aquí.

Vull agrair també a na Marianna, en Carles, na Grisel, així com a la meva germana, la quotidianitat que hem compartit tant de temps. I a en Jaume i na Cèlia, entre moltes altres coses, les estones que hem passat junts i que han fet més suportable la tasca de redactar la present memoria.

Finalment, voldria fer palès dos agraïments especials. L'un a n'Enriqueta per haver estat al meu costat tot aquest temps i haver compartit les penes i alegries inherents a la realització d'aquest treball. L'altra a na Rosa, qui ha donat amb la seva presència un altra tò a aquesta història.

Barcelona, desembre del 1985.

0.- INDEX.

1.- Introducció	1
1.1.- Efecte del dissolvent	2
1.2.- Mesura de moments dipolars en dissolució.	5
1.2.1.- L'efecte dioxà	7
1.3.- El moment dipolar dels àcids α,ω -dicarboxílics.	10
1.3.1.- La interacció àcid malònic-dioxà	12
1.3.1.1.- Pont d'hidrogen	12
1.3.1.2.- Alteració de l'equilibri conformacio- nal	13
1.4.- Estudi de l'efecte del medi sobre l'equilibri conformacional.	15
1.5.- Esquema del treball	18
2.- Càlcul del moment dipolar dels àcids α,ω -dicarboxílics	21
2.1.- Molècules no rígides i propietats moleculars.	22
2.1.1.- Dinàmica intramolecular.	22
2.1.1.1.- Tipus de moviments intramoleculars.	27
2.1.1.1.1.- Rotacions.	27
2.1.1.1.2.- Inversions	28
2.1.1.1.3.- Dinàmica de molècules cícliques.	31
2.1.2.- Propietats moleculars.	32
2.1.2.1.- Estructura molecular.	33
2.1.2.1.1.- Mètodes teòrics.	33
2.1.2.1.2.- Mètodes experimentals.	35

2.2.- Dinàmica intramolecular dels àcids α,ω -dicarboxílics.	38
2.2.1.- Configuració molecular	38
2.2.2.- Estudis estructurals	39
2.2.2.1.- Determinacions espectroscòpiques.	39
2.2.2.2.- Càlculs conformacionals	39
2.2.2.3.- Estat sòlid	40
2.2.3.- Moment dipolar	40
2.3.- Càlcul de propietats en molècules no rígides.	41
2.3.1.- Planteig general	41
2.3.2.- Mètodes de quadratura.	42
2.3.3.- Mètodes de mínims conformacionals.	45
2.3.3.1.- Aproximació de l'estat isomèric rotacional.	46
2.3.3.1.1.- Pesos estadístics rotacionals i funció de partició	46
2.3.3.1.2.- Cadenes polimetilèniques	49
2.3.3.1.3.- Càlcul del valor mig de propietats moleculars.	51
2.3.3.1.3.1.- $\langle \mu^2 \rangle$ dels α,ω -dihaloalcans.	54
2.3.3.1.4.- Avantatges i limitacions de l'A.E.I.R.	56
2.3.3.2.- Procediments alternatius a l'A.E.I.R.	60
2.3.3.2.1.- Molècules petites i mitjanes	61
2.3.3.2.2.- Macromolècules	64
2.3.3.3.- Limitacions dels mètodes de mínims conformacionals.	66
2.3.4.- Mètodes de Monte Carlo	70
2.3.4.1.- Procediment general	71

2.3.4.1.1.- Monte Carlo simple	74
2.3.4.1.2.- Mètodes d'importància.	75
2.3.4.1.2.1.- Mètode de Metropolis.	76
2.3.4.2.- Avantatges i limitacions.	78
2.4.- Càlcul del moment dipolar mig de l'àcid malònic	80
2.4.1.- Anàlisi conformacional	80
2.4.2.- Superfície del moment dipolar.	92
2.4.3.- Moment dipolar segons els mètodes de quadra tura	96
2.4.4.- Moment dipolar segons els mètodes de mínims conformacionals.	98
2.4.4.1.- Model amb mínims reals.	99
2.4.4.2.- Model amb 3*3 rotòmers.	100
2.4.4.3.- Model amb 6*6 rotòmers.	102
2.4.5.- Moment dipolar segons el mètode de Monte Carlo.	106
2.4.5.1.- Funció energia potencial.	106
2.4.5.2.- Funció moment dipolar	109
2.4.5.3.- Càlcul i resultats.	110
2.5.- Moment dipolar mig d'altres àcids α,ω -dicar- boxílics.	117
2.5.1.- Àcid succínic.	117
2.5.1.1.- Mètodes de quadratura i de Monte Carlo	117
2.5.1.2.- Mètodes de mínims conformacionals .	118
2.5.2.- Àcid glutàric.	128
2.5.2.1.- Mètodes de quadratura i de Monte Carlo	128
2.5.2.2.- Mètodes de mínims conformacionals .	123

2.5.3.- Acid adípic.	136
2.5.3.1.- Mètodes de quadratura i de Monte Carlo	136
2.5.3.2.- Mètodes de mínims conformationals .	136
3.- Estudi Monte Carlo del líquid dioxà	142
3.1.- Experiments amb ordinador	145
3.2.- Simulació de líquids moleculars	147
3.3.- Models de potencial intermolecular.	151
3.3.1.- Additivitat de les interaccions entre parells de molècules	152
3.3.2.- Naturalesa de les forces intermoleculars	153
3.3.2.1.- Forces de curt abast.	153
3.3.2.2.- Forces de llarg abast	154
3.3.3.- Tipus de potencial més usats	157
3.3.3.1.- Potencials d'Stockmayer generalitzats.	157
3.3.3.2.- Potencials de centres d'interacció.	160
3.3.4.- Classificació de simulacions de líquids moleculars segons el potencial emprat. .	163
3.3.4.1.- Potencials d'Stockmayer generalitzats.	163
3.3.4.2.- Potencials de centres d'interacció.	165
3.4.- Simulació Monte Carlo del líquid dioxà.	169
3.4.1.- Potencial d'interacció dioxà-dioxà	169
3.4.1.1.- Característiques de la molècula d'1,4-dioxà	169
3.4.1.1.1.- Estructura	169
3.4.1.1.2.- Moment quadrupolar	172

3.4.1.2.-	Funció de potencial pel dioxà . . .	173
3.4.1.3.-	Paràmetres del potencial dioxà-dioxà	177
3.4.1.3.1.-	Transferibilitat dels paràmetres	180
3.4.1.3.2.-	Optimització dels paràmetres .	184
3.4.1.4.-	Anàlisi del potencial dioxà-dioxà .	187
3.4.2.-	Característiques de la simulació	211
3.4.2.1.-	Nombre de molècules i condicions de contorn	211
3.4.2.2.-	Abast del potencial	212
3.4.2.3.-	Configuració inicial.	213
3.4.2.4.-	Coordenades moleculars i dels centres d'interacció	216
3.4.2.5.-	Càlcul de l'energia i generació de configuracions.	221
3.4.2.6.-	Retenció d'informació i longitud de la simulació.	223
3.4.2.7.-	Esquema del programa de simulació .	225
3.4.2.8.-	Taula resum de les característiques de la simulació	227
3.4.3.-	Resultats.	231
3.4.3.1.-	Propietats estructurals	231
3.4.3.1.1.-	Funcions de correlació	231
3.4.3.1.1.1.-	Funció de distribució radial centre de masses-centre de masses	233
3.4.3.1.1.2.-	Funcions de distribució radial àtom-àtom.	234
3.4.3.1.1.2.1.-	G(r) oxigen-oxigen .	234
3.4.3.1.1.2.2.-	G(r) oxigen-carboni i G(r) carboni-carboni	235

3.4.3.1.1.3.- Funcions de distribució radial centre de masses-àtom	237
3.4.3.1.1.3.1.- G(r) centre de masses -oxigen.	237
3.4.3.1.1.3.2.- G(r) centre de masses -carboni	239
3.4.3.1.1.4.- Relació entre les funcions de distribució radial i el potencial intermolecular.	248
3.4.3.2.- Propietats termodinàmiques.	254
3.4.3.2.1.- Energia potencial interna.	254
3.4.3.2.2.- Entalpia de vaporització	257
3.4.3.2.3.- Anàlisi dels resultats termodinàmics	260
3.4.3.3.- Funcions de distribució energètica.	262
3.4.3.3.1.- Distribució de l'energia d'interacció entre parells de molècules.	262
3.4.3.3.2.- Distribució d'energies d'interacció	263
4.- Estudi Monte Carlo de la dissolució diluïda d'àcid malònic en dioxà.	266
4.1.- Simulació Monte Carlo de dissolucions diluïdes	267
4.1.1.- Efectes de contorn	268
4.1.2.- Selecció preferent del dissolvent prop del solut.	270
4.1.2.1.- Mètode de l'esfera.	271
4.1.2.2.- Mètode de la funció $1/r^n$	271

4.1.3.- Moviment intramolecular del solut. . . .	272
4.2.- Simulació Monte Carlo de la dissolució diluïda d'àcid malònic en dioxà	274
4.2.1.- Potencials d'interacció.	274
4.2.1.1.- Potencial àcid malònic-dioxà. . . .	275
4.2.1.1.1.- Forma de la funció	275
4.2.1.1.2.- Paràmetres	278
4.2.1.1.3.- Optimització dels paràmetres dels grups CH ₂	280
4.2.1.1.4.- Pont d'hidrogen àcid malònic- dioxà.	282
4.2.1.2.- Potencial dioxà-dioxà	289
4.2.1.3.- Energia de rotació intramolecular .	289
4.2.2.- Característiques de la simulació	290
4.2.2.1.- Nombre de molècules	290
4.2.2.2.- Condicions de contorn	291
4.2.2.3.- Abast dels potencials	292
4.2.2.4.- Configuració inicial.	292
4.2.2.5.- Coordenades moleculars i coordena- des dels centres d'interacció	295
4.2.2.5.1.- Dioxà.	295
4.2.2.5.2.- Àcid malònic	298
4.2.2.6.- Generació de configuracions	300
4.2.2.6.1.- Selecció de la molècula a moure	300
4.2.2.6.2.- Desplaçaments màxims	301
4.2.2.6.3.- Variació de l'energia.	302
4.2.2.7.- Retenció d'informació	304
4.2.2.8.- Esquema del programa.	304
4.2.2.9.- Taula resum de les característiques de la simulació	307

4.2.3.- Càlculs i resultats.	309
4.2.3.1.- Longitud de la simulació.	309
4.2.3.2.- Energia potencial interna	309
4.2.3.2.1.- Energia d'interacció dissol- vent-dissolvent.	311
4.2.3.2.2.- Energia d'interacció solut-di ssolvent	312
4.2.3.2.3.- Energia conformacional mitja .	312
4.2.3.3.- Funcions de distribució energètica. .	313
4.2.3.3.1.- Distribució de l'energia d'in- teracció entre dues molècules de dioxà	313
4.2.3.3.2.- Distribució d'energies d'inter acció del dissolvent	314
4.2.3.3.3.- Distribució de les energies d' interacció solut-dissolvent. .	314
4.2.3.4.- Propietats estructurals	320
4.2.3.4.1.- Funcions de distribució radial dissolvent-dissolvent.	320
4.2.3.4.1.1.- G(r) centre de masses-cen tre de masses	320
4.2.3.4.1.2.- G(r) oxigen-oxigen.	321
4.2.3.4.1.3.- G(r) centre de masses-oxi gen	322
4.2.3.4.2.- Funcions de distribució radial solut-dissolvent	327
4.2.3.4.2.1.- G(r) centre de masses del solut-centre de masses del dissolvent.	327
4.2.3.4.2.2.- G(r) hidrogen àcid-oxigen dioxànic.	330

4.2.3.4.3.- Equilibri conformational del solut.	335
4.2.3.5.- Moment dipolar mig de l'àcid malònic	341
5.- Conclusions	343
5.1.- Conclusions al capítol 2.	344
5.2.- Conclusions al capítol 3.	347
5.3.- Conclusions al capítol 4.	349
6.- Bibliografia.	352

1.- INTRODUCCIÓ.

1.1.- L'EFECTE DEL DISSOLVENT.

Des de fa anys està ben assumit que el dissolvent no és purament un medi neutre que omple l'espai entre les molècules dissoltes en ell. El seu paper és més actiu, intervenint en major o menor grau en els processos que tenen lloc en el seu si i alterant molt o poc les propietats de les molècules que dissol. De fet, per definició, el dissolvent exerceix sobre el solut unes forces que són les que fan possible la dissolució, depenent de les característiques d'aquestes que l'activitat del dissolvent es posi més o menys de manifest.

Són molts els exemples que es poden citar per a il·lustrar el paper actiu jugat pel dissolvent. Reaccions iòniques que en fase gasosa necessiten d'una energia de 100-200 Kcal/mol per a tenir lloc, mentre que en dissolució n'hi ha prou amb 10-30 Kcal/mol. La diferent velocitat de determinades reaccions segons el dissolvent on s'esdevenen (1-4). El desplaçament d'equilibris tautomèrics (5). El canvi de propietats espectroscòpiques (6,7), així com les alteracions conformacionals del solut (8-12).

El problema rau en que si bé aquestes reaccions i propietats poden ser estudiades amb certa facilitat quan les molècules més directament implicades estan en un espai

buit, no passa el mateix quan hom vol considerar els efectes de la solvatació. Per això, disposar de models adequats que descriguin la participació del dissolvent en els processos que tenen lloc en el seu si és de gran importància, ja que és en l'estat líquid on s'esdevenen la major part dels fenòmens fisico-químics.

La situació de l'estudi de l'efecte del dissolvent es veu agreujada pel fet de que la física de l'estat líquid, que hauria de facilitar la construcció de models de dissolvent, està poc desenvolupada. Això fa que no hi hagi una única manera d'aproximar-se a la descripció teòrica d'aquest fenomen.

La diversitat de mètodes és gran, però, en certa manera és possible una classificació dels mateixos a partir dels diferents aspectes que els caracteritzen. Si hom s'até a l'estructura del dissolvent, hom parla de models continus i models discrets, així com també de models continu-discrets. Segons la manera de tractar les interaccions dissolvent-solut es pot parlar de models clàssics o models quàntics. Com diuen Simkin i Sheikhet (13), la situació en la teoria de la solvatació és semblant a la dels mètodes químic-quàntics semiempírics, entre les diferents aproximacions no es pot dir que n'hi hagi cap de bona o de dolenta, només es pot parlar de conformitat o disconformitat entre el mètode i el problema concret estudiat.

D'una manera força esquemàtica, i amb el risc de cometre alguna omissió, els estudis teòrics sobre els efectes de la solvatació es poden agrupar en els següents apartats:

a) Models continus.

Tracten el dissolvent com si fos un medi dielèctric continu, situant al solut en cavitats obertes en el mateix. S'han efectuat tractaments de tipus clàssic (14-20), i també s'han modelat hamiltonians (21-26) per a descriure la interacció medi-solut.

b) Models discrets.

Donen una visió microscòpica del dissolvent, consideren la posició i la geometria de les seves molècules. Un d'ells és el mètode del Potencial Electrostatic Molecular (27,28), que es basa en una descripció totalment electrostàtica de les interaccions intermoleculares. Cal mencionar també l'Aproximació de la Supermolècula, que considera el solut i les molècules de dissolvent més properes com un sol sistema molecular, el comportament del qual sol ésser estudiat quànticament (29-33).

c) Mètodes de simulació (34-41).

Embolcallen el solut amb una gran quantitat de molècules de dissolvent, de les que es coneix bé la seva geometria i posició. Encara que això obliga a treballar amb potencials analítics, se sol obtenir una bona descripció mitja de l'esfera de solvatació així com de l'equilibri conformational del solut.

d) Models compostos.

Intenten aprofitar els avantatges dels models anteriors bo i combinant-els, procurant compensar els seus

defectes. Els models continu-discrets (42-47) col·loquen una supermolècula de solut-dissolvent en una cavitat al bell mig d'un medi dielèctric continu. Un altre model (13) consisteix en utilitzar d'una manera combinada les tècniques de simulació i l'aproximació de la Supermolècula.

1.2.- MESURA DE MOMENTS DIPOLARS EN DISSOLUCIÓ.

El moment dipolar d'una molècula, si no és estructuralment gaire complicada, pot ser determinat amb molta precisió mitjançant mètodes espectroscòpics en fase vapor. Existeixen, emperò, altres mètodes, menys precisos, als que cal recórrer quan no és possible de determinar d'altra manera el moment dipolar d'una substància o quan el tipus d'investigació ho aconsella.


Un dels més habituals es basa en mesurar la constant dielèctrica d'una sèrie de dissolucions molt diluïdes del compost estudiat en un dissolvent apolar (48-53). La idea és de reconstruir en fase líquida un sistema ben similar al gasós: les molècules problema es mouen lliurement en un medi inert ben separades les unes de les altres. Però, la limitació d'aquest mètode rau en que si bé el buit de la fase gasosa sí que és un medi inert, el dissolvent apolar no ho és pas. L'absència d'un moment dipolar net en les molècules de dissolvent no garanteix pas la no existència de forces entre el solut i el medi que el conté. I no s'ha d'oblidar que són aquestes forces les que fan possible la dissolució.

El fet de que hi hagi substàncies per a les que s'obté en dissolució un valor del moment dipolar diferent del que presenten en fase vapor és una prova palpable del paper actiu jugat pel dissolvent. Com també ho és la diversitat de valors que s'observa per a un mateix solut en dissoldre'l en diferents dissolvents. Les diferències obtingudes són prou importants com per a suposar que no són degudes a la imprecisió del mètode experimental. A tall d'exemple s'exposen a la taula 1.1 alguns casos significatius.

Molècula	vapor	CCl ₄	benzè	dioxà	CS ₂
^a H ₂ CN	2.98	-	2.59	-	-
^a HBr	0.82	-	1.01	2.85	-
^a HCl	1.08	-	1.26	2.12	-
^b CHCl ₃	1.01	1.15	1.22	1.34	-
^b CHI ₃	-	0.67	0.86	1.06	-
^b difenilamina	-	0.96	1.19	1.39	-
^c nitrobenzè	4.20	3.92	3.97	3.91	3.66
^c acetonitril	3.97	3.43	3.47	3.56	3.21
^d acetona	2.96	-	-	-	3.23

TAULA 1.1 - Moments dipolars, expressats en Debyes, de diversos compostos mesurats en diferents dissolvents i en fase vapor. a) Referència (54). b) Ref. (55). c) Ref. (48). d) Ref. (56), havent sigut el valor en dissolució calculat teòricament.

1.2.1.- L'EFECTE DIOXA.

L'1,4-dioxà () , també anomenat simplement dioxà, és un dissolvent usat freqüentment en la mesura de moments dipolars en dissolució, el qual, com els altres dissolvents, malgrat la seva apolaritat, juga un paper actiu en la determinació d'aquesta propietat.

La no existència d'un moment dipolar global en la molècula d'1,4-dioxà és conseqüència de la mutua anul.lació de dos dipols parcials idèntics i oposats (fig. 1.1).

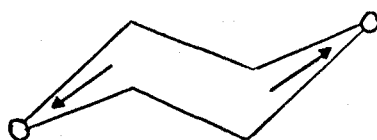


FIGURA 1.1 - A temperatura ambient la conformació de cadira és pràcticament la única que presenta el dioxà.

Per tant, el desplaçament de càrrega que signifiquen aquests dipols parcials provoca l'aparició d'uns centres d'interacció als que el solut no es pot mostrar insensible. Per la seva constitució i estructura ja es pot deduir, doncs, que la molècula de dioxà és susceptible d'experimentar forces intermoleculares de certa intensitat, en contraposició a d'altres dissolvents, com els hidrocarburs, als que podríem qualificar de seus.

Si ens atenim a la màxima empírica segons la qual els dissolvents apolars dissolen millor a les molècules apolars i els dissolvents polars a les polars, es pot concloure que el dioxà és un dissolvent polar malgrat ser zero el seu

dipol. L'experiència mostra que alcohols, àcids orgànics i altres compostos polars difícilment poden ésser dissolts en un dissolvent no polar que no sigui l'1,4-dioxà (57). Això significa que aquest líquid és capaç d'exercir sobre aquelles substàncies la força suficient per a trencar les seves estructures basades en ponts d'hidrogen, és a dir, les forces solut-dioxà són del mateix ordre que les solut-solut. En aquest mateix sentit, Veleckis i Hacker (58) en estudiar la solubilitat del monòxid de carboni en 1,4-dioxà obtenen uns resultats que els porten a afirmar que almenys en aquest cas el dioxà es classifica millor entre els dissolvents polars que no pas entre els apolars. Igualment, Bates i Hobbs (59) han vist que els clusters de molècules autoassociades d'amides en benzè es dissocien quan hom dilueix la dissolució, mentre que no observen gens d'autoassociació en les dissolucions dioxàniques.

Diversos autors han estudiat l'efecte del dioxà sobre el moment dipolar de substàncies dissoltes en aquest líquid. J. Hurwic (60) raona que en el cas de dissolucions dioxàniques de compostos tipus H-A amb un àtom d'hidrogen àcid en les seves molècules, el valor anormalment elevat que es troba pel seu moment dipolar es pot justificar amb la formació d'un complex solut-dioxà, fortament polar, mitjançant un pont d'hidrogen.

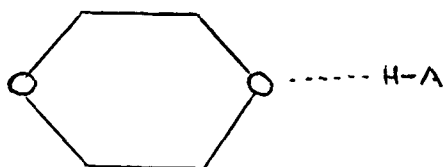


FIGURA 1.2

L. R. Caswell i col. (61) mesuren el moment dipolar d'una sèrie d'imides cícliques dissoltes en dioxà i comproven que els valors obtinguts no es poden interpretar a partir dels moments d'enllaç de la molècula de solut aïllada, a no ser que es tingui en compte la interacció imida-dioxà.

Z. Malarski i L. Sobczyk (55) han efectuat també la mesura de moments dipolars en dioxà i en d'altres dissolvents. Prenent com a referència els valors obtinguts en CCl_4 , al que consideren un dissolvent inert, observen pel cas de les dissolucions dioxàniques uns resultats apreciablement diferents (taula 1.2).

	CCl_4	dioxà	$\Delta\mu$
Cloroform	1.15	1.34	0.19
Bromoform	0.94	1.15	0.21
Iodoform	0.67	1.06	0.39
Fenilacetilè	0.71	0.68	-0.03
Difenilamina	0.96	1.39	0.48
Trifenilcarbinol	1.33	1.76	0.49

TAULA 1.2 - Dipols, en Debyes, mesurats per Malarski i Sobczyk (55).

L. Kulski i col. (62,63) comparen, també, els valors obtinguts per al moment dipolar de diversos compostos orgànics en dioxà, en CCl_4 i en benzè. En general observen que en dioxà els dipols solen ser més grans que en altres dissolvents. Uns resultats similars són obtinguts per Tan i col. (64).

La conclusió a la que s'arriba amb tot això és que existeix un efecte del dioxà sobre el moment dipolar de les molècules dissolttes en el seu si, el qual pot ser interpretat, segons la naturalesa del solut, en termes d'un pont d'hidrogen entre el solut i un dels oxigens dioxànics i/o en termes d'una feble interacció n- π entre un orbital no enllaçant d'un oxigen del dioxà i el sistema π del solut(61).

1.3.- EL MOMENT DIPOLAR DELS ÀCIDS α,ω -DICARBOXÍLICS.

Les molècules dels àcids α,ω -dicarboxílics, de fórmula general $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ amb $n=0,1,2,\dots$, tenen un moment dipolar fruit, pràcticament, de la composició dels dipols dels dos grups àcid, el valor del qual ha estat determinat experimentalment en dissolucions dioxàniques (65-67).

Emperò, hom es pot preguntar fins a quin punt són fiables els resultats obtinguts (taula 1.3) tenint present que de segur hi ha un efecte del dissolvent sobre aquesta propietat.

	<u>a. malònic</u>	<u>a. succínic</u>	<u>a. glutàric</u>	<u>a. adípic</u>
Ref. (67)	2.56	2.08	2.47	2.30
Ref. (66)	2.54	2.14	2.37	2.30
Ref. (66)	2.62	2.11	2.50	2.36
Ref. (65)	2.57	2.20	2.64	2.60

TAULA 1.3 - Moment dipolar en dissolució dioxànica de quatre membres de la sèrie d'àcids α,ω -dicarboxílics. Unitats en Debyes.

L'avaluació de l' $\Delta\mu$ produït pel dioxà és difícil en aquestes substàncies degut a la pràctica impossibilitat d'efectuar mesures del seu moment dipolar en fase vapor (es descomposen a unes temperatures massa baixes) i, per tant, de tenir un valor de referència fiable.

D'aquí surgeix un dels primers objectius del present treball: calcular la variació que el dioxà provoca en el moment dipolar dels àcids α,ω -dicarboxílics, i, per tant, averiguar el seu moment dipolar real.

Hom ha escollit la via del càlcul teòric per a conèixer el valor del dipol d'aquestes molècules quan estan aïllades. És, en un principi, la més factible. Emperò, conté una dificultat addicional, els diàcids orgànics són molècules que experimenten rotacions internes, són molècules no rígides. I si hom vol que els càlculs siguin correctes ha de tenir en compte aquesta dinàmica intramolecular. Aquest fet ha comportat, doncs, la realització d'una anàlisi dels diversos mètodes que hi ha per a calcular el valor mig de propietats de molècules no rígides i la proposició d'un mètode més eficaç pel cas de molècules no gaire grosses, com ho són els primers elements de la sèrie dels diàcids.

La labor implícita en tot aquest procés ha fet que hom s'hagi restringit solsament a estudiar l'àcid malònic, el qual en ser un dels més petits ha permès provar els diferents mètodes de càlcul de dipols de molècules no rígides, cosa quasi impossible de fer amb els demés diàcids. Malgrat tot, sí que s'ha realitzat un estudi introductorí sobre el moment dipolar i les conformacions rotacionals dels àcids succínic, glutàric i adípic, deixant un camí obert a seguir

d'una manera similar a com s'ha fet amb l'àcid malònic.

L'interés en saber el valor mig del dipol dels diàcids orgànics lliures no resideix només en que permet considerar l'efecte del dissolvent, sino també en que és una font d'informació sobre l'estructura interna dels mateixos. La dificultat que representa en les molècules no rígides el conèixer la seva dinàmica interna fa que sempre sigui ben acollit el càlcul de propietats que depenen fortament de l'estructura i que després poden ser comparades amb l'experiència, com és el cas del moment dipolar.

1.3.1.- LA INTERACCIÓ ÀCID MALÒNIC-DIOXÀ.

Una vegada coneguda la importància de l'efecte del dioxà sobre el moment dipolar de l'àcid malònic es planteja una qüestió típica en aquests casos: de quina manera actua el dissolvent per a modificar aquesta propietat?. Respondre això significa conèixer les característiques de la interacció malònic-dioxà.

1.3.1.1.- PONT D'HIDROGEN.

Per una banda està clar que apareixerà una interacció específica tipus pont d'hidrogen (figura 1.3) que comportarà una redistribució de càrrega en el diàcid i, per tant, un canvi en la seva polaritat.

Emperò, aquest no és l'únic fenomen a considerar.

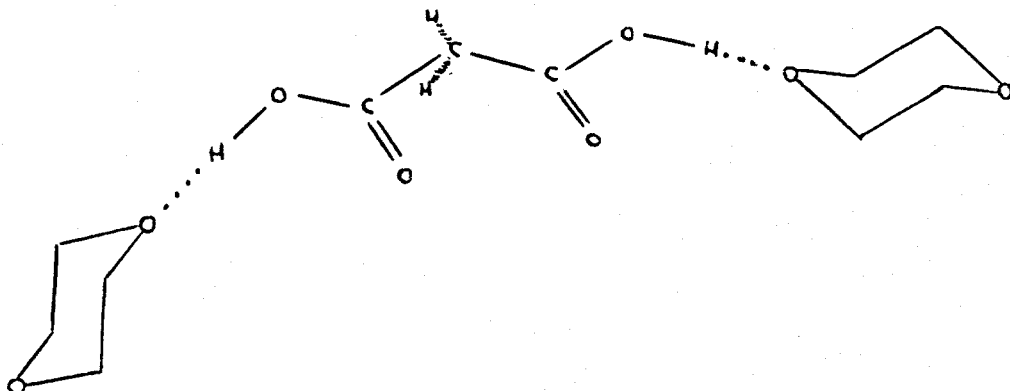


FIGURA 1.3 - Cada grup àcid terminal estarà enllaçat a través d'un pont d'hidrogen a una molècula de dioxà.

Si fos així, amb un simple estudi del complex format n'hi hauria prou. Però, aquí de nou apareix el fet de la no rigidesa del diàcid. Cal doncs analitzar l'efecte del pont d'hidrogen en cada una de les conformacions de l'àcid malònic, o el que és el mateix, considerar la dinàmica intramolecular del complex de la figura 1.3.

1.3.1.2.- ALTERACIÓ DE L'EQUILIBRI CONFORMACIONAL.

Per altra banda, hom es pot preguntar quin és el paper jugat per les interaccions no específiques, és a dir, com poden afectar al valor del moment dipolar del diàcid la resta de molècules de dioxà. Si el malònic fos una molècula rígida la influència d'aquestes molècules seria poc important respecte de les que estan enllaçades al diàcid mitjançant el pont d'hidrogen. Però, degut a la dinàmica intramolecular de l'àcid malònic cobren importància, ja que poden ser capa

ces de modificar el seu equilibri conformational i, per tant, el valor final del moment dipolar mig d'aquesta substància.

Es lògic de pensar que la llibertat de moviment que té una molècula no rígida quan està aïllada pugui veure's alterada en ser submergida en un líquid. Encara que això, depèn de les característiques de les interaccions solut-dissolvent i dissolvent-dissolvent. Aquestes últimes poden donar al líquid una certa rigidesa estructural que dificulti la mobilitat del solut, fins i tot en el cas en que les interaccions solut-dissolvent són febles. La influència pot ser major si entre els dos tipus de molècules s'estableixen uns lligams més intensos. Es parla, en general, d'una pressió del dissolvent que obliga al solut a ocupar els espais que aquell deixa buits. Emperò, no es pot pas oblidar que el solut ofereix també una certa resistència a ésser dominat, tendint a actuar com si estigués lliure i provocant, per tant, una certa perturbació estructural en la zona de líquid que el rodeja. Depèn, doncs, d'aquesta competició el que es modifiqui substancialment l'equilibri conformational del solut.

De tot això en surt el segon gran objectiu d'aquest treball: averiguar fins a quin punt el dioxà altera la dinàmica intramolecular de l'àcid malònic i, per tant, la importància d'aquest fenomen en la variació del moment dipolar d'aquest diàcid en dissolució dioxànica.

El següent pas seria estudiar els ponts d'hidrogen malònic-dioxà, els quals juguen indubtablement un paper important en l'efecte dioxà sobre el dipol mig d'aquest diàcid. Però, aquest pas serà efectuat en un treball posterior, ja

que els objectius secundaris que es desprenen de l'objectiu general formulat comporten una dedicació que satisfà ampliament les propostes de treball inicials.

L'interés d'aquest segon gran objectiu radica no només en saber si el dioxà altera l'equilibri conformacional de l'àcid malònic, sino també en com ho fa o com deixa de fer ho.

Per això, cal construir un model teòric que permeti estudiar la dinàmica de la dissolució malònic-dioxà. Si aquest model porta a uns resultats correctes, es a dir, explica la contribució de la variació de l'equilibri conformacional en l' $\Delta\mu$ del diàcid i a la vegada dóna per a una sèrie de propietats de la dissolució uns valors concordants amb els experimentals, es pot dir que hom té una certa idea del comportament del sistema malònic-dioxà.

De fet, aquest segon objectiu general es pot reformular d'aquesta altra manera: ja que està comprovat que hi ha molècules amb rotació interna que canvien el seu equilibri conformacional en entrar en fase líquida, veure què passa en el cas de l'àcid malònic dissolt en dioxà bo i tenint com a punt de referència la variació que experimenta el moment dipolar d'aquest diàcid.

1.4.- ESTUDI DE L'EFECTE DEL MEDI SOBRE L'EQUILIBRI CONFORMACIONAL.

Un dels tractaments teòrics més utilitzats darre-rament en aquest tipus de problemes es basa en la simulació

amb ordinador del sistema a estudiar mitjançant les tècniques mecano-estadístiques del Mètode Monte Carlo i la Dinàmica Molecular. W. L. Jorgensen, en un interessant treball (36), fa un recull dels estudis que, utilitzant tècniques de simulació, s'han realitzat fins l'any 1983 sobre la influència del medi en l'equilibri conformacional de les molècules que conté. Les referències (13,41,56,68-70) corresponen a treballs posteriors.

El primer que hom constata en analitzar aquests treballs són les dificultats de tipus tècnic per a portar-els a cap. Sembla ser que l'espectacular avenç dels darrers anys en el món dels computadors no és encara prou satisfactori. Això fa que la major part d'aquests estudis es centrin en líquids purs, on hi ha l'avantatge de que totes les molècules són idèntiques entre si i per tant susceptibles d'experimentar rotacions intramoleculares, facilitant una més ràpida convergència del procés i una reducció del temps de càlcul. Els estudis per simulació de líquids amb rotació intramolecular s'han centrat bàsicament en alcohols (71-74), haloalcans (75-77), hidrocarburs (68,70,75,78-82) i èters (83).

L'estudi de les dissolucions diluïdes presenta, entre d'altres, el problema de que el sistema, construït normalment amb una molècula de solut i n de dissolvent, ha de tenir un tamany raonablement gran com per a permetre una simulació realista, significat un important augment del temps de càlcul. També, el fet de només existir una molècula, la de solut, que experimenta una dinàmica intramolecular fa que

calgui allargar més el temps d'ordinador, ja que sino l'anàlisi d'aquest moviment resta pobre. Això, doncs, ha limitat, en certa manera, la proliferació de treballs sobre dissolucions diluïdes de soluts amb rotació interna bo i utilitzant el Mètode de Monte Carlo o la Dinàmica Molecular. Els estudis més representatius publicats fins ara (36) són: n-butà en tetraclorur de carboni (84-87), n-butà en aigua (37,38), metanol en aigua (39,40), i età en aigua (41). Les desavinències entre alguns treballs sobre un mateix sistema solen ser degudes a un diferent us de les tècniques aplicades, donant l'experiència, generalment, la raó a les simulacions més completes i llargues.

L'estudi de la dissolució diluïda d'àcid malònic en dioxà s'emmarca a dins d'aquest tipus de simulacions. S'usen les mateixes tècniques, però adaptades a aquest cas concret. Emperò, el tamany considerable de les molècules a estudiar representa una dificultat suplementària. Malgrat tot, el repte no està en aconseguir el temps i la memòria d'ordinador necessaris per a efectuar el corresponent càlcul, sino en trobar la manera de simplificar-lo i realitzar-lo més comodament sense gaire error.

L'interés d'aquest estudi radica, a més a més, en el tipus de substàncies que hi intervenen. Per una banda, un dissolvent de molècules cícliques amb heteroàtoms, i per l'altra, un solut en el que el moment dipolar canvia considerablement a conseqüència de la rotació d'uns grups funcionals voluminosos. Significant, per tant, una aportació que creiem útil a la investigació dels fenòmens de l'estat líquid.

1.5.- ESQUEMA DEL TREBALL.

La present exposició dels estudis realitzats segueix el següent esquema:

En el primer capítol es calcula el moment dipolar de la molècula d'àcid malònic lliure i amb ell el valor de l'efecte dioxà en la mesura experimental d'aquesta propietat. Per a portar a cap aquest càlcul hom ha estudiat les possibilitats que ofereixen els diversos mètodes d'estudi de propietats de molècules no rígides, per a acabar proposant-ne un de més adequat al tipus de molècules que ens ocupen. S'efectua, també, el càlcul del moment dipolar dels àcids succínic, glutàric i adípic mitjançant un dels mètodes que podríem anomenar pobres. I, prèviament a tot càlcul, s'analitza el concepte de molècula no rígida i es justifica la necessitat de conèixer propietats com el valor mig del moment dipolar per a obtenir informació estructural de la mateixa molècula.

En el segon capítol es planteja l'estudi del líquid dioxà pur mitjançant simulació Monte Carlo. Des de l'anàlisi del potencial d'interacció més adequat fins a la definició del sistema simulador passant per la descripció de les tècniques a tenir en compte en la construcció del programa d'ordinador. Aquests càlculs són un pas previ a la simulació de la dissolució malònic-dioxà, i els resultats que s'hi obtenen són una referència per a saber si el model que es construeix està ben encaminat o no, a la vegada que tenen interès en si mateixos com a font d'informació sobre el comportament del líquid dioxà.

Finalment, en el tercer capítol, s'empren la simulació de la dissolució diluïda d'àcid malònic en dioxà, per a averiguar si aquest canvia l'equilibri conformational del diàcid. Es planteja la problemàtica característica d'aquest tipus de simulació, la seva resolució, el nou potencial malònic-dioxà a incorporar en el procés de càlcul, i s'efectua l'estudi per a dos sistemes simuladors diferents. Els resultats, allà mateix analitzats, són significatius.

En aquest procés, repartit en tres capítols, hom pot observar la repetició d'un mateix esquema teòric: l'estudi de la dinàmica d'un sistema de partícules en interacció.

La dinàmica intramolecular dels diàcids pot ser vista com la d'un sistema de partícules (àtoms) que es mouen sota unes forces de tipus enllaçant i no enllaçant.

En la simulació del líquid dioxà les partícules del sistema són les molècules, les quals interaccionen entre si d'acord a unes forces intermoleculars.

En analitzar la influència del líquid dioxà sobre l'equilibri conformational de l'àcid malònic es produeix un contacte entre els dos sistemes descrits anteriorment. Depèn de la importància de les forces que s'estableixin entre les partícules-molècules del sistema-dissolució per a que les partícules-àtoms del sistema-molècula vegin afectada la seua dinàmica.

En conjunt, tres estudis que poden ser vistos independentment però que estan intimament relacionats, no només pel fet de basar-se sobre un esquema teòric similar sino també per formar part d'un treball global que intenta submi

nistrar noves dades sobre el comportament de la matèria a nivell molecular, tant en estat gasós com en l'encara poc conegut estat líquid.

2.- CALCUL DEL MOMENT DIPOLAR DELS

ACIDS α,ω -DICARBOXÍLICS.

2.1.- MOLECULES NO RÍGIDES I PROPIETATS MOLECULARS.

2.1.1.- DINÀMICA INTRAMOLECULAR.

Hom pot veure una molècula com un sistema de partícules interaccionants. Aquestes serien els nuclis i els electrons, els quals poden ser considerats com masses puntuals amb càrrega elèctrica que es mouen amb una certa velocitat. Una molècula és, doncs, un sistema dinàmic i no una estructura rígida i immutable. Aquesta dinàmica depèn de les característiques de les partícules i de les forces que exerceixen entre si, i és la que li dóna l'aparença externa de rigidesa o flexibilitat. L'estudi d'una molècula des d'aquest punt de vista porta a unes conclusions lògiques que expliquen que es parli de molècules no rígides.

La primera dificultat que hom troba en estudiar aquesta dinàmica molecular és l'anomenat problema dels N cossos, que és l'inexistència d'un mètode general per a resoldre amb exactitud les equacions del moviment d'un sistema de partícules amb interacció.

El que sí es pot fer és desdoblar el problema en dos. Per una banda estudiar el moviment del centre de masses i per l'altra el moviment intern del sistema. Aquest desdoblament només és vàlid quan la força externa que actua sobre

el sistema és nul·la o petita davant de les forces internes. És el cas d'una molècula lliure.

Malgrat aquest desdoblament, el problema continua existint a l'hora d'estudiar la dinàmica interna del sistema. És en aquest punt quan cal recórrer a les aproximacions, unes de tipus general i les altres provinents de les característiques particulars de cada molècula, per a arribar a una solució satisfactòria.

Mantenint la hipòtesi de que els nuclis i electrons són masses puntuals i amb càrrega elèctrica, i deixant de banda interaccions de tipus relativista, l'energia d'una molècula es pot escriure com:

$$E_{TOTAL} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} m_{\alpha} v_{\alpha}^2 + \frac{1}{2} \sum_i m_i v_i^2 + \sum_{\alpha} \sum_{\beta \neq \alpha} \frac{z_{\alpha} z_{\beta} e^2}{r_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (2.1)$$

on els índex α i β es refereixen a nuclis i els índex i i j a electrons. Els dos primer termes donen l'energia cinètica interna del sistema. L'energia potencial està representada pels altres tres termes com la suma dels parells d'interaccions entre totes les partícules (aproximació no correcte en segons quins altres sistemes -secció 3.3.1.-).

Una aproximació important, característica dels sistemes moleculars, és la de Born-Oppenheimer (88). En ser la massa dels nuclis molt més gran que la dels electrons, aquells es mouen més lentament. Tant, que en el curt espai de temps en que els electrons es mouen ampliament, el desplaçament dels nuclis és negligible. Això permet separar el moviment electrònic del nuclear, estudiar el sistema mantenint fixes

els nuclis i deixant moure només els electrons. A part, després, es pot estudiar el moviment nuclear.

L'estudi mecano-quàntic de les molècules té sempre en compte aquesta aproximació. Fixada la posició de tots els nuclis calcula la funció d'ona i l'energia electròniques. El resultat serà diferent si la configuració nuclear és una altra, ja que malgrat la separació dels estudis hi ha una interdependència entre les dues dinàmiques.

Emperò, quan hom s'enfronta al problema del moviment nuclear descobreix que els nuclis no només es mouen més lentament que els electrons, siro que el seu moviment està, en general, molt restringit. En moltes molècules aquest es limita a lleugeres oscil·lacions entorn a una posició d'equilibri. Es pot dir que el potencial d'interacció és de tal manera que els nuclis queden atrapats en uns pous de la hiper-superfície configuracional força pronunciats.

Malgrat tot, el desenvolupament de diferents mètodes físics d'estudi de l'estructura molecular ha permès de posar de manifest que aquesta restricció del moviment nuclear no és tan gran com en principi semblava.

Per una banda, resulta que hi ha sistemes moleculars que malgrat ser idèntics entre si en quan a la seva composició, tenen una disposició espacial dels nuclis diferent. Algunes d'aquestes diferents distribucions nuclears tenen una característica comú, malgrat posseir els nuclis unes coordenades internes diferents, hi ha una relació de veïnatge entre ells que es manté constant en totes elles. Es diu que tenen la mateixa configuració.

Per altra banda, s'observa que és possible de modificar les posicions nuclears per a passar d'una distribució espacial a una altra amb idèntica configuració i sense trencar la cohesió molecular. En canvi l'obtenció d'una nova configuració demana un desmembrament previ del sistema.

Des d'un punt de vista químic es considera que els sistemes moleculars idèntics en quan a composició són dues molècules diferents si tenen diferent configuració nuclear. A les diferents disposicions espacials interconvertibles que pot presentar una molècula se les anomena conformacions. I a la molècula en una conformació determinada se li diu conformer o isomer conformacional.

Malgrat aquesta possibilitat d'una molècula de presentar-se en diferents conformers, la simplificació que significava l'estaticitat nuclear encara és vàlida si els mínims de potencial on es troben són ben profunds i el seu nombre no gaire elevat. En lloc de tenir una molècula amb una estructura rígida, n'hi ha tantes com conformacions diferents pot presentar, estudiant-se cada cas de la mateixa manera.

En canvi, si aquestes conformacions estan separades per unes barreres de potencial poc elevades o els pous de potencial en els que estan són poc profunds, els nuclis presentaran una gran mobilitat, interconvertint fàcilment les diferents estructures moleculars permeses. És a aquest tipus de molècules a les que hom qualifica de no rígides.

En el seu moviment intern les molècules no rígides mantenen la seva configuració nuclear, el qual significa que els nuclis es mouen d'una manera coordinada. Es pot parlar de que cada nucli està immers en un pou de potencial degut

a la interacció amb els nuclis i electrons veïns. És el que en termes químics s'anomena enllaç. Però, un grup de nuclis (o un nucli sol) pot presentar una certa independència respecte a la resta de la molècula i desenvolupar un moviment autònom sense que es trenqui cap dels enllaços moleculars.

Si bé el model, més realista, que considera una molècula com un sistema de partícules (nuclis i electrons) en interacció és el més adequat per a comprendre que el concepte de no rigidesa molecular no és cap particularització, no és pas el més útil per a visualitzar d'una manera senzilla la dinàmica intramolecular. Un model més químic, considera una molècula formada per l'agrupament d'una colla d'àtoms enllaçats entre si d'una manera lògica i ordenada. Imaginant aquests enllaços com barres rígides i cada àtom com una esfera d'un volum determinat, s'obté una estructura mecànica que pot ser totalment rígida o que pot permetre una certa mobilitat. Un model així fa més entenedora la idea d'estructura molecular. Definida anteriorment com la conformació que pren una configuració determinada dels nuclis, no dóna explícitament, encara que es pot deduir, informació sobre els electrons. L'experiència i els càlculs demostren que encara que el moviment electrònic s'extén a tot l'espai internuclear, és prop dels nuclis on es detecta major densitat d'electrons. Es a dir, els àtoms no perden totalment la seva identitat, i es pot descriure l'estructura d'una molècula per la disposició en l'espai dels àtoms que la integren.

Ambdós models són coincidents, i d'ara endavant hom es referirà a les molècules indistintament amb cada un d'ells, emprant cada vegada el més escaient.

2.1.1.1.- TIPUS DE MOVIMENTS INTRAMOLECULARS.

2.1.1.1.1.- ROTACIONS.

El moviment intramolecular més comú en les molècules no rígides és la rotació interna, que consisteix en el gir d'una part de la molècula respecte a l'altra entorn a un eix que coincideix amb un enllaç de la mateixa. En principi, totes les molècules no cícliques poden presentar rotacions entorn als seus enllaços. Depèn de les interaccions entre els àtoms no contigus que aquestes rotacions estiguin més o menys impedides. Les molècules acícliques són, doncs, un subgrup important de les molècules no rígides.

La primera rotació intramolecular estudiada fou la de l'età, l'any 1936 per Kemp i Pitzer (89). Era també la primera evidència de que les molècules no tenien totes una estructura rígida. En calcular funcions termodinàmiques, Pitzer es va adonar que el valor teòric de l'entropia era diferent de l'experimental. Aquest fet el va conduir a fer la hipòtesi de l'existència d'un grau de llibertat suplementari a l'està: lliure rotació interna al voltant de l'enllaç C-C. Emperò, aquesta hipòtesi no va posar encara d'acord la teoria i l'experiment. Calia considerar que la rotació no era totalment lliure, que estava en certa manera impedida, havent de remuntar una barrera d'activació. Càlculs posteriors, com els de Pitzer i Lipscomb (90) a l'any 1963, demostren que aquesta és d'uns 13.8 KJ/mol (3.3 Kcal/mol) i que l'energia de la molècula canvia segons la disposició recíproca dels hidrogens metilènics, tal com es mostra a la figura 2.1.

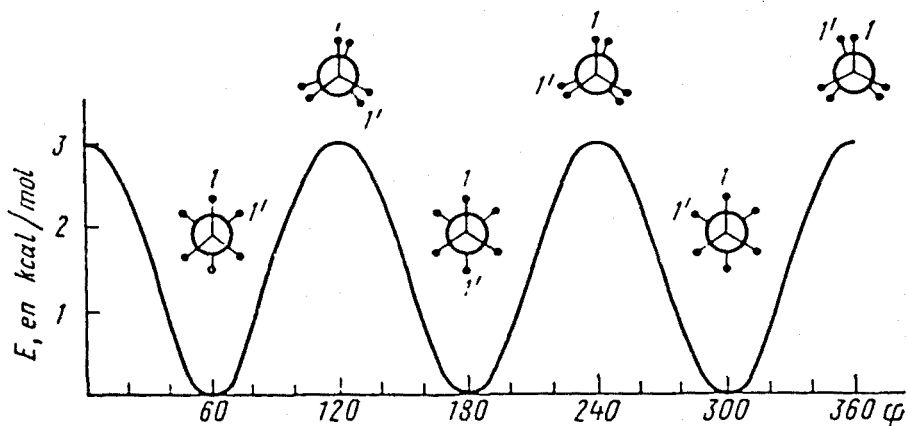


FIGURA 2.1 - Funció de potencial de rotació interna en la molècula d'età.

La dinàmica intramolecular de les cadenes hidrocarbonades amb substituents o sense ha estat la més estudiada. En ser possible, en principi, una rotació semblant a la de l'età entorn a cada enllaç C-C, aquestes molècules presenten una diversitat conformacional molt gran que augmenta amb la seva llargada.

Els polímers, a dins dels quals es poden incloure les cadenes hidrocarbonades, constitueixen un important grup de molècules en les que les rotacions internes són un fenomen habitual. Això acompanyat amb el seu gran tamany dificulta enormement l'estudi estructural de les mateixes.

2.1.1.1.2.- INVERSIONS.

Una inversió es pot entendre com la infiltració dels enllaços de la molècula (de tots o només d'una part) a

través d'un plà especular que la talla. Els isomers confor-
macionals així obtinguts, anomenats també invertòmers, són
imatges especulars de la molècula inicial que poden, segons
l'estructura, ser enantiòmers o diastereòmers.

Es coneixen diversos tipus d'inversió:

Inversió piramidal. El cas més important i més es-
tudiat és la inversió de la molècula d'amoníac (91). Tots

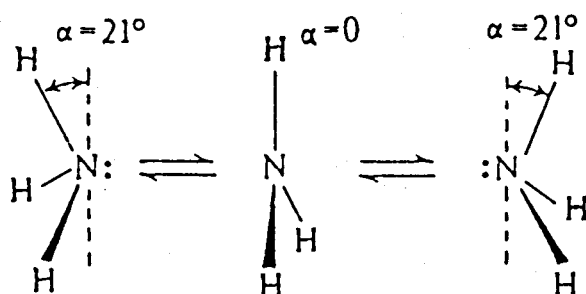


FIGURA 2.2 - Inversió de l'amoníac.

els tres enllaços N-H s'infiltra per aquest procés a través
del pla perpendicular al paper i que passa per l'àtom de ni-
trogen. El càlcul mostra que el procés és simultani per a
tots els enllaços i l'estat intermig d'aquest moviment intra-
molecular està representat per una estructura plana.

Inversió plana. Té lloc en molècules planes, com
és el cas de la formaldimina (figura 2.3). Els càlculs i les
dades experimentals mostren que la interconversió entre els
isomers es fa a través d'una inversió i no d'una rotació.

Inversió de cicle. El cas més representatiu d'aquest
tipus d'inversió és el del ciclobutà. Tal com es mostra a la
figura 2.4 el ciclobutà posseeix una estructura no plana, pe

rò, per a passar de la forma A a la B li cal travessar la conformació plana C.

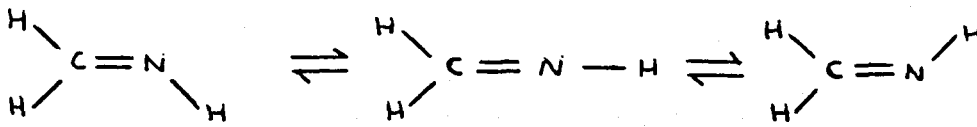


FIGURA 2.3 - Inversió plana de la formaldimina.

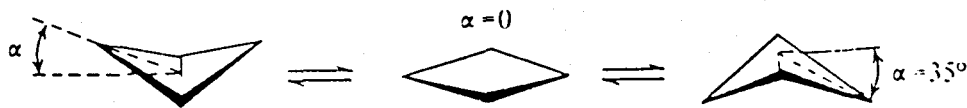


FIGURA 2.4 - Inversió del ciclobutà.

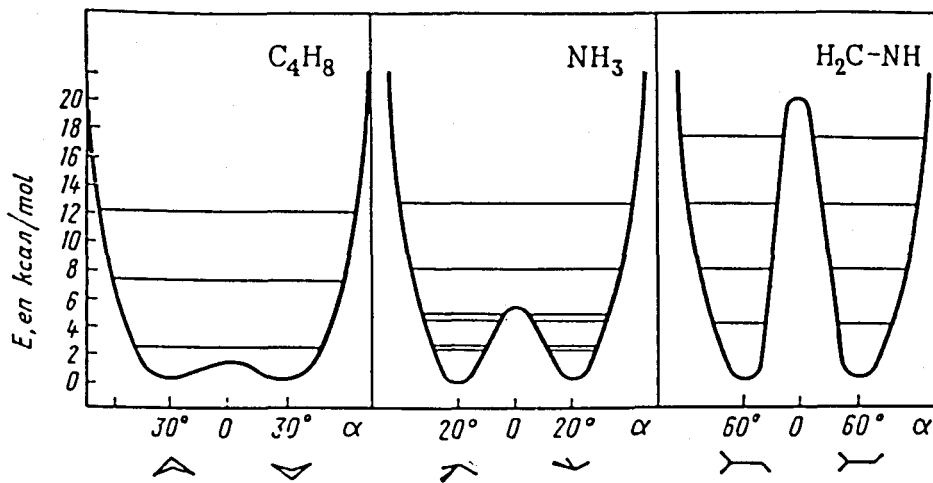


FIGURA 2.5 - Funcions potencials d'inversió i esquema dels nivells vibracionals inferiors de les molècules de ciclobutà, amoníac i formaldimina. α és l'angle d'inversió (92°).

En la figura 2.5 hom pot veure la importància de la barrera de potencial a cada una de les tres inversions comentades, podent-se valorar la flexibilitat molecular en cada cas.

2.1.1.1.3.- DINÀMICA DE MOLECULES CÍCLIQUES.

Els anells moleculars tenen una diversitat conformacional deguda als canvis que poden experimentar els seus angles d'enllaç. Els casos més estudiats són la molècula de ciclopentà (93-96) i la de ciclohexà (96) que solen prendre les conformacions de la figura 2.6 i 2.7 respectivament.

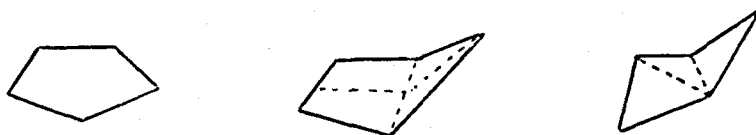


FIGURA 2.6 - Conformacions del ciclopentà: a, plana; b, sobre; c, mitja cadira.

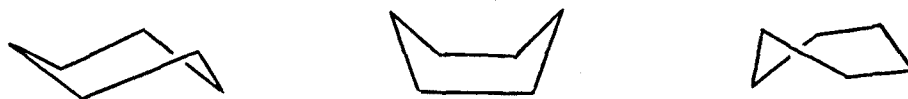


FIGURA 2.7 - Conformacions del ciclohexà: a, cadira; b, bot; c, cadira torçada.

Kitaigorodsky (97) fa un extens recull sobre estudis conformationals en una gran quantitat de molècules cíli-

ques i policíclicues.

2.1.2.- PROPIETATS MOLECULARS.

Si hom pogués resoldre totalment les equacions del moviment dels sistemes moleculars, aquests serien coneguts perfectament. Se sabrien amb tota precisió les seves propietats i es podria en qualsevol moment predir el seu comportament. Però això no és possible pel que s'ha vist en la secció 2.1.1., i significa per a la Química un greu desavantatge a l'hora d'explicar els fenòmens en els que intervenen les molècules.

L'interés pel coneixement de les propietats moleculars resideix en dos aspectes diferents. Per una banda són importants per a conèixer a la molècula en si. Les seves propietats constitueixen una col·lecció d'elements identificadors i diferenciadors, que permeten de detectar-la, reconèixer-la i classificar-la. Són de destacar en aquest sentit les propietats espectroscòpiques, veritables petxades dactilars de les molècules. També, en determinats casos són de gran importància les propietats òptiques i magnètiques. I donat que les molècules són sistemes de partícules amb càrrega elèctrica presentaran propietats característiques dels mateixos, com polarització, moment dipolar, etc.

En un segon nivell les propietats moleculars determinen el comportament d'una molècula en contacte amb d'altres. Entre les molècules apareixen unes forces d'interacció la forma de les quals depèn de les característiques d'

aquelles. Les forces intermoleculares fan que entre unes molècules determinades tinguin lloc o no processos reactius qua acaben amb la creació de nous sistemes moleculars. Les propietats macroscòpiques dels sòlids, líquids i gasos moleculars s'expliquen en funció del tipus de forces que s'estableixen entre les seves unitats estructurals. Les propietats més importants en aquest segon nivell són les de tipus elèctric i magnètic.

2.1.2.1.- ESTRUCTURA MOLECULAR.

El què més interessa saber d'una molècula és la seva estructura, ja que en última instància totes les propietats moleculars depenen de com estan distribuïdes en l'espai les partícules que la formen. Per això, s'han abocat molts esforços, tan a nivell teòric com experimental, per a poder deduir d'una manera directa la geometria de les molècules. Emperò, el resultat no és del tot satisfactori. Deixant de banda les molècules més senzilles, per a les molècules de tamany mig i gran la informació sobre la seva estructura és aproximada o pobre.

Fent una ràpida anàlisi dels diferents mètodes de determinació directa de l'estructura molecular es pot dir el següent:

2.1.2.1.1.- MÈTODES TEÒRICS.

És possible en teoria de calcular la geometria exacte i l'energia de qualsevol molècula. Aquests càlculs s'haurien de basar en la mecànica quàntica i s'aconseguirien després de resoldre l'equació d'Schrödinger corresponent al sistema molecular estudiat. Emperò, aquesta resolució comporta tantes dificultats i complexitats, inclús en molècules senzilles, que hom busca aproximacions alternatives.

Un primer tipus d'aproximacions són les que s'obtenen en fer simplificacions del tractament mecano-quàntic, així: els mètodes Extended Hückel (98), diversos mètodes SCF (99,100), i els mètodes semiempírics (101-106). Malgrat tot, l'ús d'aquests mètodes simplificats esdevé engorros quan la molècula estudiada comença a ser una mica gran.

Un segon tipus d'aproximació són els càlculs basats en un model mecano-clàssic de la molècula. Consisteix en utilitzar unes funcions analítiques que permeten de calcular l'energia potencial molecular a partir de les coordenades dels nuclis. El problema, però, està en trobar les funcions més adequades per a descriure l'estructura molecular. La condició essencial per a aquest tipus de funcions de potencial es que continguin el menor nombre possible de paràmetres ajustables, altrament el mètode perdria la seva capacitat predictiva.

En general l'energia potencial intramolecular ve expressada com:

$$E = E_r(r) + E_\theta(\theta) + E_\varphi(\varphi) + E_{nb}(d) \quad (2.2)$$

On $E_r(r)$ i $E_\theta(\theta)$, respectivament les energies totals de les deformacions de les longituds i angles d'enllaç, poden ésser calculades per la llei de Hooke; $E_\varphi(\varphi)$, l'energia torsional deguda a la rotació entorn a un enllaç, per una funció de cosinus; i l'energia d'interacció no enllaçant $E_{nb}(d)$ ve donada per qualsevol tipus de funció d'interacció àtom-àtom.

Aquest segon model no permet de calcular energies absolutes, però permet de predir la relativa importància de les diferents conformacions moleculars. La clau del seu ampli ús està en la simplicitat i universalitat de les funcions emprades.

D'entre la gran quantitat d'estudis d'estructura molecular amb funcions analítiques de potencial es poden destacar les contribucions de Westheimer (107,108), Hendrickson (109,110), Allinger (111-113), i Hill (114,115).

2.1.2.1.2.- MÈTODES EXPERIMENTALS.

L'estructura d'una molècula lliure es pot determinar en estat gasós mitjançant mètodes de difracció d'electrons i espectroscòpia de rotació. Però, tot i ésser uns procediments molt precisos, el poc nombre de paràmetres estructurals independents que permeten de deduir fa que només siguin útils en molècules amb pocs àtoms o en aquelles de les que solament interessa de conèixer certs detalls estructurals.

Els principal mètodes a través dels que s'obté la major part de l'informació sobre geometria molecular són els de difracció en cristalls moleculars (97). Els estudis de

difracció de raigs X són els més emprats, davant de la difracció de neutrons i la d'electrons. També s'usen les tècniques d'RMN (Ressonància Magnètica Nuclear) i RQN (Ressonància de Quadrupol Nuclear). Emperò, el que tenen de qüestionable les dades estructurals obtingudes en estat sòlid és la seva validesa en estat líquid i en estat gasós, on tenen lloc la major part dels processos reactius i on les molècules disfruten d'una major mobilitat.

La mesura de propietats termodinàmiques de les substàncies (sobretot la calor de combustió) permet de calcular fàcilment l'energia de formació de molècules a partir dels seus àtoms, la qual forneix informació força útil sobre les propietats i estructura de les mateixes. Encara que els resultats solen ser molt acurats, aquests mètodes comporten moltes dificultats i les dades de que hom disposa són limitades.

Com es veu, dificultats de tot tipus fan complicat de conèixer directament, tant per càlcul com experimentalment, l'estructura de les molècules. Això fa que cobri importància la mesura de qualsevol propietat molecular, ja que la informació obtinguda pot contribuir a la construcció d'un model que expliqui i predigui el comportament de la molècula.

Per a les molècules no rígides la situació és més complexa. Les determinacions estructurals són més difícils i imprecises. En estat sòlid solen presentar una rigidesa que no té res a veure amb la dinàmica intramolecular que mostren en l'estat líquid i el gasós. El càlcul mecano-quàntic degut al seu cost s'ha de restringir a només algunes conformacions. En canvi, les funcions de potencial de l'anàlisi

conformacional teòric donen una idea de la dinàmica d'aquestes molècules que, encara que aproximada, pot ser millorada a partir de la mesura de determinades propietats.

D'aquí ve l'interés en mesurar propietats que com el moment dipolar són altament sensibles a la geometria molecular. Per una banda permet de saber el valor que té la propietat en si, i per l'altra permet de fer deduccions estructurals que són a la vegada font principal d'informació sobre el comportament i característiques de la molècula.

2.2.- DINÀMICA INTRAMOLECULAR DELS ÀCIDS α,ω -DICARBOXÍLICS.

Els àcids α,ω -dicarboxílics, de fórmula general $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ amb $n=0,1,2,\dots$, presenten un tipus de molècules que s'inscriu perfectament a dins del grup de les molècules no rígides. Són diversos els fets que evidencien la diversitat conformacional d'aquests compostos. Entre ells es poden mencionar els següents:

2.2.1.- CONFIGURACIÓ MOLECULAR.

Són molècules lineals constituïdes per una cadena polimetilènica amb un grup carboxílic a cada extrem. Estant ampliament confirmada tan experimentalment com teòrica la mobilitat rotacional dels hidrocarburs, és de suposar que aquests diàcids orgànics presentaran un comportament similar, encara que modificat per la presència dels dos grups àcids terminals.

Malgrat no ser aquesta una evidència experimental de la dinàmica intramolecular dels àcids dicarboxílics, sí que representa una hipòtesi ben fonamentada que obliga a fer interpretacions i anàlisis experimentals en aquest sentit.

2.2.2.- ESTUDIS ESTRUCTURALS.

2.2.2.1.- DETERMINACIONS ESPECTROSCÒPIQUES.

Els estudis espectroscòpics, sobretot de RMN i Raman, indiquen que aquests compostos presenten en dissolució més d'una conformació. Així, per l'àcid succínic, $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$, es parla de l'existència d'un conformer trans (I) i dos conformers gauche (II i III) com els que indica la figura 2.7, mostrant l'experiència una major estabilitat de (I) davant de (II) i (III), (116-118).

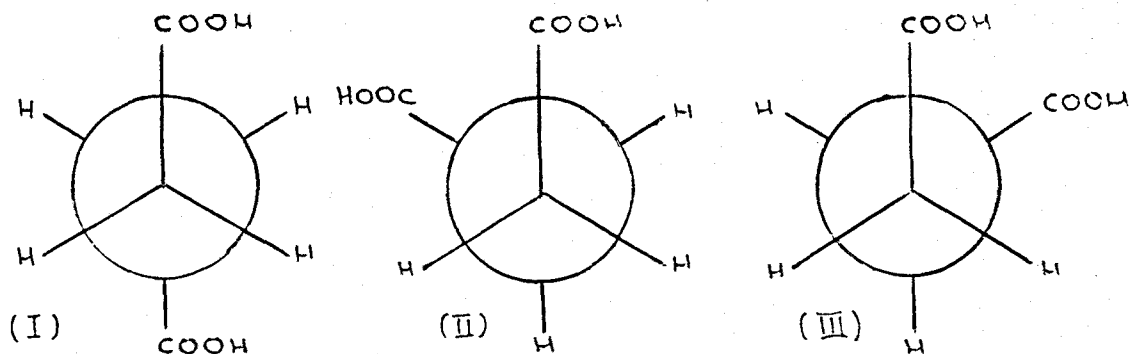


FIGURA 2.7 - Tres conformacions de l'àcid succínic.

2.2.2.2.- CÀLCULS CONFORMACIONALS.

Els càlculs teòrics tan mitjançant funcions analítiques de potencial com mitjançant mètodes quàntics han permès de pronosticar pels diàcids orgànics la presència de diferents isòmers rotacionals estables.

Es de destacar l'anàlisi conformacional de l'àcid malònic d'Ajó i col. (119,120), així com l'estudi d'Allinger i col. (112) sobre les conformacions de l'àcid succínic.

2.2.2.3.- ESTAT SÒLID.

Les intenses forces d'empaquetament dels cristalls fan que aquestes substàncies hagin d'adoptar en estat sòlid unes conformacions determinades que no sempre coincideixen amb les que presenten en altres medis. El fet d'apareixer unes noves conformacions és indicatiu de la diversitat conformacional d'aquests compostos, com també ho és l'existència de cristalls amb diferents conformacions moleculars (121-128). Aquest darrer fet és l'anomenat polimorfisme conformacional (129), típic en molècules amb dinàmica interna, segons el qual cada conformació molecular té una forma d'empaquetament idònia.

2.2.3.- MOMENT DIPOLAR.

Una altra font d'informació sobre la dinàmica intramolecular dels àcids α,ω -dicarboxílics la constitueix la mesura del seu moment dipolar. Els valors obtinguts per a un mateix diàcid canvien amb la temperatura a la que s'efectua la medició (66). El canvi és prou apreciable com per a que només pugui ésser explicat mitjançant l'existència d'un equilibri conformacional en la molècula (48,129). La variació de la temperatura fa canviar la població en els diversos pous de la hipersuperfície de potencial intramolecular, modificant-se el resultat final de la suma de les contribucions de tots els conformers al moment dipolar.

2.3.- CÀLCUL DE PROPIETATS EN MOLECULES NO RÍGIDES.

2.3.1.- PLANTEIG GENERAL.

Quan en una molècula no rígida hom vol avaluar tèòricament qualsevol propietat que depèn de la geometria d'aquesta, es troba amb el fet d'haver de considerar la diferent contribució de cada una de les estructures que la molècula pot adoptar.

D'acord amb la mecànica estadística el valor mig d'una propietat g ve donat per:

$$\langle g \rangle = \frac{\int g(\vec{r}) f(\vec{r}) d\vec{r}}{\int f(\vec{r}) d\vec{r}} \quad (2.3)$$

El vector \vec{r} indica una conformació molecular determinada. En principi és un vector d'un espai de dimensió $3N-6$, si la molècula no és lineal, essent N el nombre de nuclis que conté. Les $3N-6$ components poden ésser les coordenades cartesianes nuclears o una col·lecció de coordenades internes definides a partir dels enllaços de la molècula. Com que la major part d'aquests graus de llibertat corresponen a vibracions, que no afecten per res a la geometria molecular, les components de r es redueixen a aquelles coor-

denades internes que en prendre un ampli ventall de valors donen a la molècula aquella flexibilitat que la permet de qualificar-la de no rígida. \vec{r} és, doncs, un vector d'un subespai de l'espai de configuracions moleculars anomenat espai conformacional.

$g(\vec{r})$ és una funció continua que indica com varia la propietat g amb la geometria molecular. Les integrals s'extenen a tots els punts de l'espai conformacional, els quals en considerar la molècula un sistema tancat formen part d'un col·lectiu canònic (130). En conseqüència, $f(\vec{r})$, la funció densitat de probabilitat, és proporcional al factor de Boltzmann $\exp(-U(\vec{r})/kT)$ on $U(\vec{r})$ és l'energia del sistema en funció de les coordenades conformacionals. La integral del denominador és l'anomenada integral de configuració, que normalitza a $f(\vec{r})$.

La solució analítica de 2.3 és pràcticament impossible, ja que difícilment es disposa per a cada propietat i per a l'energia d'unes expressions fàcils de manipular. Cal recórrer a mètodes numèrics, que amb l'ús de diverses aproximacions permeten de resoldre les integrals anteriors amb més o menys encert. Entre ells es poden citar els següents:

2.3.2.- MÈTODES DE QUADRATURA.

Es basen en la utilització dels diferents mètodes de quadratura que existeixen a l'hora de resoldre les integrals de l'expressió 2.3.

Si les integrals són unidimensionals, com és en

el cas de molècules amb només un grau de llibertat conformacional, aquestes s'aproximen amb una combinació lineal de valors de la funció.

$$I = \sum_{i=1}^n w_i F(x_i) \quad (2.4)$$

$F(x_i)$ representa el producte $g(\vec{r}_i)f(\vec{r}_i)$ o $f(\vec{r}_i)$ de l'expressió 2.3. La manera d'escollir els pesos w_i i els punts x_i caracteritzen els diferents procediments. Els més usats són la regla del Trapezi, el mètode Simpson i el de Gauss (131), que donen una incertesa en el resultat de la integral proporcional, respectivament, a n^{-2} , n^{-4} i n^{-2m+1} quan n és gran.

Per a les integrals multidimensionals els mètodes de quadratura són menys pràctics. Els tractaments basats en estendre les regles unidimensionals perden precisió i requereixen augmentar exponencialment el nombre de punts calculats per a obtenir uns resultats de la mateixa qualitat. La incertesa d'aquests és, per a l'extensió dels tres mètodes unidimensionals mencionats, $n^{-2/d}$, $n^{-4/d}$ i $n^{-(2m-1)/d}$, on d és la dimensió.

Hi ha altres regles de quadratura numèrica pròpiament multidimensionals que donen resultats molt millors. Malauradament no estan encara ben desenvolupades i la seva aplicabilitat és limitada (131).

La dificultat que presenten tots aquests mètodes és el nombre elevat de vegades que s'han de calcular els valors de la propietat i de l'energia. És prohibitiu obtenir-els per procediments mecano-quàntics, a no ser que la molècula sigui petita i amb només un o dos graus de llibertat

conformacionals. Les funcions analítiques són practiques en casos de poques dimensions, però, esdevenen molt engorroses quan el tamany de la molècula creix gaire. A tall d'exemple a la taula 2.1 es mostra el nombre de punts que caldria calcular usant la regla de Trapezi en el cas d'una molècula amb d rotacions internes i uns salts angulars de 15 graus.

<u>d</u>	<u>nombre de conformacions</u>
1	24
2	$24^2 = 576$
3	$24^3 = 13,820$
4	$24^4 = 315,776$
5	$24^5 = 7,578,624$
.	...

TAULA 2.1 - Nombre de conformacions a considerar en una molècula amb d enllaços rotacionals a increments de 15 graus.

Una altra raó important que desaconsella l'ús dels mètodes de quadratura en el càlcul de les integrals conformacionals de l'equació 2.3, sobretot en els casos multidimensionals, és la forma de la funció $f(\vec{r})$. La seva dependència exponencial de l'energia de la molècula fa que molts punts del sumatori de 2.4 tinguin un valor despreciable respecte dels altres. Només aporten una contribució important al valor mig de la propietat aquelles conformacions (\vec{r}) que tenen un valor baix de $U(\vec{r})$. Per tant, aquests mètodes perden molt de temps en el càlcul de valors pràcticament negligibles.

2.3.3.- MÈTODES DE MÍNIMS CONFORMACIONALS.

Amb aquest nom s'agrupen aquells tractaments que representen una manera dràstica d'obviar les dificultats que presenten els mètodes de quadratura en resoldre les integrals conformacionals de l'equació 2.3. La seva estratègia es basa en escollir del sumatori 2.4 els termes que tenen més pes (que equivalen a les conformacions de major densitat de probabilitat $f(\vec{r})$) i en negligir els demès.

Com a criteri de selecció no s'imposa un valor mínim per a que un terme sigui prè en consideració, sino que s'agafen només aquelles conformacions que corresponen als mínims locals de la hipersuperfície de potencial $U(\vec{r})$. Se suposa que les conformacions properes a aquests mínims encara que tinguin una importància energètica similar contenen un valor de la propietat $g(\vec{r})$ poc diferent, i per tant, la seva aportació seria poc significativa. D'aquesta manera es redueix enormement el nombre de punts pels que s'ha de calcular l'energia i el valor de la propietat. L'expressió 2.3 es converteix, doncs, en:

$$\langle g \rangle = \frac{\sum_{i=1}^n g(\vec{r}_i) f(\vec{r}_i)}{\sum_{i=1}^n f(\vec{r}_i)} \quad (2.5)$$

On n és el nombre de mínims conformacionals, i \vec{r}_i representa les coordenades corresponents a cada un d'aquests mínims.

Aquest planteig general del mètode permet fer diferents tractaments segons com s'escolleixin els mínims que

han d'intervenir en els sumatoris, i segons com se'ls doni el seu corresponent pes estadístic.

2.3.3.1.- APROXIMACIÓ DE L'ESTAT ISOMÈRIC ROTACIONAL.

Establert per Paul J. Flory i col.laboradors (132-140), cal buscar les seves arrels en el model de la xarxa de diamant (141,142) que alguns autors (143-146) han usat en el càlcul del moment dipolar mig d' n -alcans α,ω -disubstituïts.

Es el mètode més ampliament usat en el càlcul de valors mitjos de propietats de molècules no rígides. S'aplica a molècules només presenten rotacions internes, el moviment intramolecular més comú. Les molècules acícliques llargues i els polímers, que posseeixen un elevat nombre de graus de llibertat conformacional, són les que han merescut més l'atenció d'aquest procediment (132-140,147-158). En si és un mètode altament rendible, ja que l'enorme simplificació que suposa no desmereix la qualitat dels resultats obtinguts. Les aplicacions en molècules petites s'han centrat sobretot en cadenes moleculars curtes (132,135,159-167) com a pas previ a l'estudi de polímers.

2.3.3.1.1.- PESOS ESTADÍSTICS ROTACIONALS I FUNCIO DE PARTICIÓ.

En el model de l'Estat Isomèric Rotacional l'angle de rotació entorn a un enllaç determinat està restrin-

git a prendre una sèrie discreta de valors que coincideixen amb els mínims del potencial rotacional. En moltes cadenes moleculars (les hidrocarbonades, per exemple) són tres, se'ls anomena trans (t), gauche positiu (g^+) i gauche negatiu (g^-), i solen correspondre a uns valors angulars de 0, 120 i -120 graus respectivament (veure figures 2.8 i 2.9).

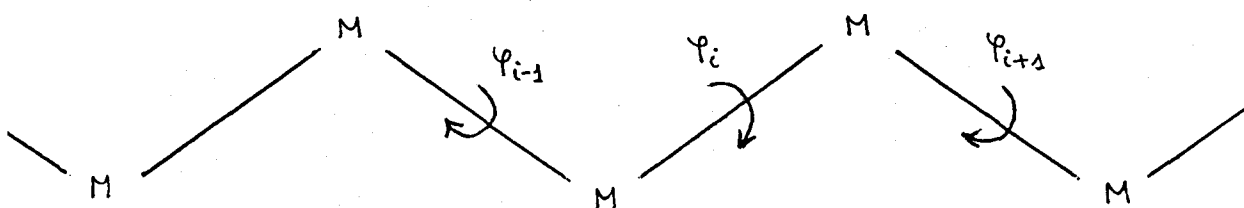


FIGURA 2.8 - Cadena molecular que presenta rotació entorn de cada un dels enllaços del seu esquelet. M representa un àtom o un grup d'àtoms (CH_2 , per exemple).

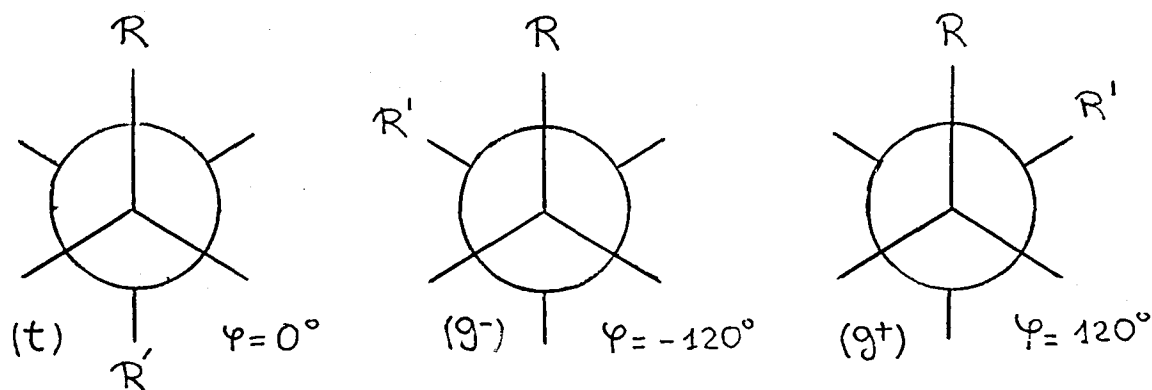


FIGURA 2.9 - Mínims que presenta la rotació entorn a un enllaç C-C d'una cadena hidrocarbonada. R i R' són porcions de la molècula.

Com que la rotació entorn a cada enllaç no és totalment independent, sino que està afectada principalment per les

rotacions sobre els enllaços veïns, aquest model assigna un pes estadístic a cada parell de conformacions entorn a enllaços consecutius (136-138,167a). Cada pes estadístic u_{rs} ve donat per un factor de Boltzmann $\exp(-E_{rs}/RT)$, on E_{rs} és l'energia, expressada en unitats d'energia/mol, associada a la doble conformació corresponent, referida a una altra conformació escollida arbitràriament com d'energia zero. L'índex r indica l'estat rotacional en el que es troba l'enllaç $i-1$ i s el de l'enllaç i (figura 2.8).

Si per a cada enllaç i es tenen en compte totes les parelles de conformacions rs que es poden donar, s'obté una matriu de pesos estadístics $\vec{U}_i = [u_{rs}]_i$. Llavors, d'acord amb la teoria de la xarxa monodimensional (167b,168), la funció de partició conformacional, que és la suma dels pesos estadístics de totes les conformacions de la cadena molecular, ve donada per:

$$Z = \vec{J}^t \left(\prod_{i=1}^n \vec{U}_i \right) \vec{J} \quad (2.6)$$

On \vec{J} és un vector columna unitat amb m components, essent m el nombre d'estats rotacionals de cada enllaç, i \vec{J}^t el transpost de \vec{J} .

El pes estadístic d'una conformació molecular determinada s'obté multiplicant els pesos de tots els parells de rotacions veïnes presents en la mateixa.

L'energia E_{rs} associada a cada parell de rotacions veïnes és deguda al potencial torsional dels dos enllaços i a la interacció no enllaçant entre els àtoms implicats en

les dues rotacions. Així, els cinc grups d'àtoms M de la figura 2.8 són els afectats pel parell de girs $\{\varphi_1, \varphi_2\}$. Les interaccions entre àtoms separats per més de quatre enllaços són ignorades.

Els valors d' E_{rs} es dedueixen generalment a partir de dades espectroscòpiques (169,170), termodinàmiques (171,172), o mitjançant l'ús de funcions semiempíriques de potencial intramolecular (109,132,164,167,173-176). Els resultats obtinguts en diferents molècules curtes es fan extensibles a aquelles cadenes moleculars més llargues que posseeixen el mateix tipus d'esquelet.

2.3.3.1.2.- CADENES POLIMETILÈNIQUES.

Les cadenes polimetilèniques $H-(CH_2)_{n-1}-H$ constitueixen l'esquelet bàsic de molts polímers, és per això que han estat àmpliament estudiades per aquest mètode.

En elles cada rotació interna només pot estar en una de les tres posicions t, g^+ i g^- abans indicades. Això fa que la deducció dels pesos estadístics dels diferents parells de rotació es puguin deduir d'una manera senzilla.

El model considera que el gir entorn a un enllaç és independent de la resta de la molècula sempre que estigui entre dos enllaços en trans. Per tant, els pesos dels parells tt, tg^+ , tg^- , g^+t i g^-t seran els que corresponguin a la segona rotació. La conformació trans és la més estable i se li assigna un pes de 1. El pes de g^+ i g^- és $\sigma = \exp(-E_\sigma/RT)$, on E_σ és la diferència d'energia entre les

conformacions g^+ i t .

Als parells g^+g^+ i g^-g^- se'ls dóna el mateix pes, σ , que als tg^+ . Aquesta igualtat de pesos estadístics en principi no té perquè donar-se, però en el cas dels polimetilens s'esdevé així. Els càlculs conformacionals en l'n-pentà utilitzant funcions semiempíriques donen per a tots ells pràcticament la mateixa energia (132).

Quan hi ha dos enllaços consecutius en posició gauche però de signe oposat (g^+g^- o g^-g^+) els efectes estèrics deguts al gran apropament que es produeix entre grups CH_2 separats per quatre enllaços C-C confereix a la conformació un pes estadístic molt baix. En alguns casos se l'igualava a zero (135,143,177), en d'altres se li dóna el valor que li correspon, el qual se sol expressar com ω , on ω és un factor de correcció.

La matriu de pesos estadístics per a un enllaç i qualsevol del mig d'una cadena polimetilènica és, doncs,:

$$\vec{U}_i = \begin{pmatrix} 1 & \sigma & \sigma \\ 1 & \sigma & \sigma\omega \\ 1 & \sigma\omega & \sigma \end{pmatrix} \quad 2 < i < n \quad (2.7)$$

Els estats de l'enllaç $i-1$ estan indexats en l'ordre t , g^+ i g^- a les files, i els de l'enllaç i ho estan similarment a les columnes.

El segon enllaç de la cadena, com que el primer no experimenta rotació, té una matriu de pesos estadístics dia

gonal:

$$U_2 = D(1, \sigma, \sigma) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \sigma & 0 \\ 0 & 0 & \sigma \end{pmatrix} \quad (2.8)$$

Pels n-alcans, d'acord amb les dades experimentals, l'energia dels mínims gauche és superior en 500 cal/mol a la del trans (132,169-172,177,178). A temperatura ordinària el valor de $\sigma\omega$ per a les conformacions g^+g^- és de 0.015, ja que segons Hoeve (178,179) se les hi pot assignar una energia de 2500 cal/mol.

2.3.3.1.3.- CÀLCUL DEL VALOR MIG DE PROPIETATS MOLECULARS.

Calculada la funció de partició conformacional i conegut el pes estadístic de cada conformació, s'ha de saber per a cada una d'elles quin valor pren la propietat a estudiar per així poder trobar el seu valor mig.

Les propietats que han merescut més l'atenció per part de l'Aproximació de l'Estat Isomèric Rotacional són el valor mig del quadrat de la distància entre els extrems de la cadena $\langle r^2 \rangle$, i el moment dipolar mig $\langle \mu^2 \rangle^{1/2}$. Ambdues són molt sensibles a l'estructura molecular i a la vegada poden ser calculades fàcilment.

L'A.E.I.R. defineix per a cada enllaç de la cadena molecular un vector \vec{v} que pot ser la seva longitud o el seu moment dipolar. La suma vectorial de tots ells,

$$\vec{V} = \sum \vec{v} \quad (2.9)$$

dóna el valor global de la propietat per a una conformació determinada.

Cada vector està referit a un sistema de coordenades propi de l'enllaç. Pel cas de l'enllaç i (figura 2.10) el sistema cartesià té l'origen en l'àtom que conecta dos enllaços consecutius de la cadena, l'eix x_i sobre l'enllaç i , l'eix y_i en el pla dels enllaços i i $i-1$ orientat en la direcció que fa un angle agut amb l'enllaç $i-1$, i l'eix z_i en la direcció adequada per a que el sistema compleixi la regla de la mà dreta.

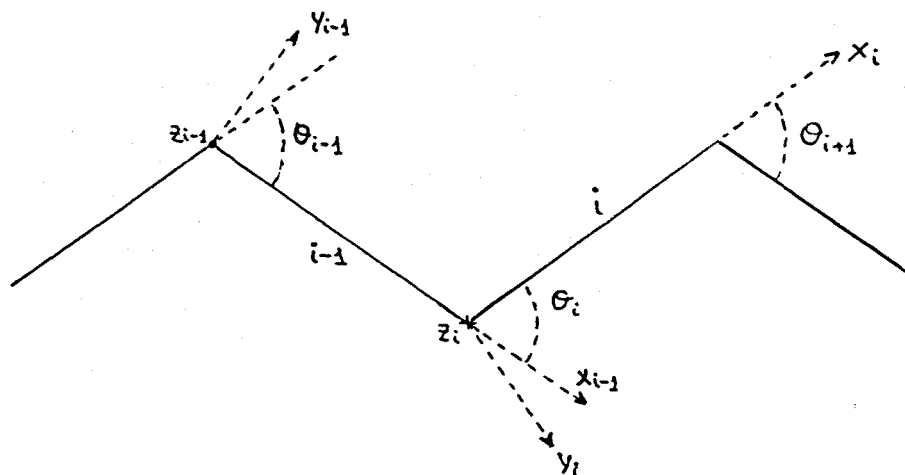


FIGURA 2.10 - Sistema d'eixos cartesianes per a cada enllaç d'una cadena molecular.

La transformació del sistema de coordenades $i+1$ a l' i es fa mitjançant la matriu $\vec{T}_i(\theta_i, \varphi_i)$ (expressió 2.10). En ella θ_i és el suplementari de l'angle entre els enllaços

i i $i-1$ tal com es veu a la figura 2.10, i φ_i l'angle de rotació entorn a l'enllaç i mesurat a partir de la posició trans de l'enllaç $i+1$ respecte de l' $i-1$.

$$\vec{T}_i(\theta_i, \varphi_i) = \begin{bmatrix} \cos \theta_i & \sin \theta_i & 0 \\ \sin \theta_i \cos \varphi_i & -\cos \theta_i \cos \varphi_i & \sin \varphi_i \\ \sin \theta_i \sin \varphi_i & -\cos \theta_i \sin \varphi_i & -\cos \varphi_i \end{bmatrix} \quad (2.10)$$

Si la molècula només experimenta rotació interna els angles θ_i són sempre constants i les matrius de transformació T_i només depenen dels angles de rotació φ_i .

Amb aquestes matrius de transformació de sistemes de coordenades és possible d'efectuar el sumatori dels n vectors situats sobre els n enllaços rotacionals, podent-se així obtenir el valor \vec{V} global de la propietat per a una conformació determinada.

L'A.E.I.R. redueix el fet de multiplicar cada valor \vec{V} pel pes estadístic de la conformació corresponent i efectuar la suma de tots aquests productes a una simple multiplicació de matrius i vectors. És un resultat simple fruit d'una deducció elegant. A manera d'exemple es mostra a continuació com es procedeix en un cas senzill. En les referències (133,134,139,180,181) es troba una definició més general d'aquest tractament.

2.3.3.1.3.1.- $\langle \mu^2 \rangle$ DELS α, ω -DIHALOALCANS.

Si hom anomena $\vec{\mu}_1$ i $\vec{\mu}_n$ als dos dipols corresponents als dos enllaços halogen-C terminals i negligem qualsevol altra contribució (l'error d'obviar els dipols induïts en els enllaços de la cadena és molt petit), el moment dipolar d'una conformació determinada es redueix a la suma,

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_n \quad (2.11)$$

On $\vec{\mu}_1 = \begin{pmatrix} \mu_1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$ i $\vec{\mu}_n = \begin{pmatrix} \mu_n \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$ d'acord a tal com s'han definit els sistemes de coordenades.

Per a efectuar la suma de 2.11 hom ha de recórrer a les matrius de transformació T_i . D'aquesta manera el moment dipolar $\vec{\mu}$ en el sistema de coordenades 1 és:

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_1 + \left(\prod_1^{n-1} T_i \right) \vec{\mu}_n \quad (2.12)$$

o, si considerem que $\vec{\mu}_n = -\vec{\mu}_1$ en ser d'igual magnitud però de direcció oposada,

$$\vec{\mu} = \left(\vec{E} - \prod_{i=1}^{n-1} T_i \right) \vec{\mu}_1 \quad (2.13)$$

on \vec{E} és la matriu unitat d'ordre 3. El moment dipolar al quadrat promitjat sobre totes les configuracions de la cadena s'expressa com:

$$\langle \mu^2 \rangle = 2\mu_1^2 - 2\vec{\mu}_1^t \langle \prod_{i=1}^{n-1} \vec{T}_i \rangle \vec{\mu}_1 \quad (2.14)$$

on $\vec{\mu}_1^t$ és el vector fila corresponent a $\vec{\mu}_1$ i $\langle \rangle$ indica promig estadístic.

El problema de calcular el valor mig $\langle \mu^2 \rangle$ es transforma així en el càlcul del promig $\langle \prod_{i=1}^{n-1} \vec{T}_i \rangle$. Cal, doncs, multiplicar cada producte $\prod_{i=1}^{n-1} \vec{T}_i$, corresponent a una sèrie determinada d'angles de rotació, pel pes estadístic que li pertoca. Això es pot fer seguint el mètode general d'Hoeve (180) si hom construeix les següents matrius:

$$\|T\| = \begin{bmatrix} \vec{T}(t) & & \\ & \vec{T}(g^+) & \\ & & \vec{T}(g^-) \end{bmatrix} \quad (2.15)$$

$\|T\|$ és una matriu de 9×9 amb 3 blocs diagonals de 3×3 . Cada un d'ells és la matriu transformació corresponent a un dels tres mínims rotacionals d'un enllaç tipus $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$. Per a tots els enllaços interns de la cadena, $\|T\|$ és la mateixa. Aquesta matriu es combina (180) amb les matrius pes estadístic \vec{U}_i bo i intercalant-la en el producte de matrius de l'equació 2.6. Per a fer-ho cal reemplaçar \vec{U}_i pel producte directe $\vec{U}_i \otimes \vec{E}$, essent \vec{E} la identitat d'ordre 3, convertint-la així en una matriu de 9×9 .

El resultat final queda de la forma

$$\langle \prod_{i=1}^{n-1} \vec{T}_i \rangle = Z^{-1} (\vec{J} \otimes \vec{E}) \parallel T \parallel (\vec{U}_2 \otimes \vec{E}) \parallel T \parallel \cdot [(\vec{U} \otimes \vec{E}) \parallel T \parallel]^{n-4} (\vec{U}_{n-1} \otimes \vec{E}) \parallel T \parallel (\vec{J} \otimes \vec{E}) \quad (2.16)$$

La matriu \vec{U} , sense subindex correspon als enllaços $3 \leq i \leq n-2$. Les corresponents a les rotacions de 2 i n-1 són diferents.

La substitució de l'equació 2.16 en 2.6, i un modest esforç de computació permeten d'avaluar el valor mig del moment dipolar al quadrat de la molècula estudiada.

En un cas més general en el que cada enllaç tingui un vector moment dipolar o longitud a ser considerat, cal traslladar-els tots mitjaçant les matrius de transformació a un mateix origen, convertint-se igualment el càlcul del valor mig de la propietat en l'avaluació d'una sèrie de promitjos de productes de matrius T (133,134,180,181).

2.3.3.1.4.- AVANTATGES I LIMITACIONS DE L'AEIR.

El seu gran avantatge és la simplificació de càlcul que suposa. Per a una cadena molecular amb n enllaços rotacionals l'anàlisi de l'espai conformacional d'n dimensions es redueix a la consideració de només els s^n mínims conformacionals que pot presentar la molècula. Essent s el nombre d'estats diferents en que es pot trobar cada rotació. Emperò, s^n és encara, sobretot en cadenes llargues, un nombre molt elevat de conformacions. L'èxit de l'AEIR radica en la manera senzilla de tractar-les.

Les limitacions d'aquest mètode venen de les aproximacions bàsiques que el caracteritzen. En primer lloc, com a mètode de mínims conformacionals que és, fa l'aproximació de considerar que el valor mig de qualsevol propietat molecular depenent de la geometria s'obté correctament sumant només la contribució dels diferents mínims conformacionals. La validesa d'aquesta aproximació depèn en cada cas de la molècula estudiada. Les seves conseqüències i limitacions són analitzades més endavant (secció 2.3.3.3.) en parlar en general dels mètodes de mínims conformacionals.

L'aproximació clau de la teoria de l'Estat Isomèric Rotacional és la de negligir les interaccions entre grups d'àtoms separats per més de quatre enllaços de la cadena. Això li permet de construir amb facilitat una matriu de pesos estadístics per a cada enllaç rotacional, ja que, a part del propi estat rotacional de l'enllaç, només s'ha de tenir en compte el de l'enllaç que el precedeix en la cadena molecular. Amb aquesta informació per a cada enllaç rotacional és immediat el càlcul de la funció de partició conformacional i del pes estadístic de qualsevol isomer.

La presència en una cadena molecular de grups d'àtoms que creen forces d'abast mig o llarg de consideració complica la situació. Dipols de l'ordre d'1 o 2 Debyes es deixen sentir apreciablement fins a distàncies superiors a la separació mitja a que poden quedar situats els grups d'àtoms distanciat quatre enllaços. Els càlculs de Leonard i col. (135) amb α, ω -dihaloalcans demostren una clara influència de la interacció entre els dipols extrems sobre l'equilibri conformacional de cadenes de fins a 7 enllaços C-C.

En aquests casos la no consideració d'aquestes forces pot comportar seriosos errors en el càlcul de les conformacions i de les propietats moleculars.

Les interaccions, anomenades de llarg abast, entre àtoms que estan separats per més de vuit enllaços de la cadena molecular i que només tenen importància quan la conformació de la molècula els apropa suficientment, tampoc són tingudes en compte per l'Aproximació de l'Estat Isomèric Rotacional. Això significa que aquest model pot considerar conformacions que degut a aquestes interaccions serien poc probables o prohibides. En construir la cadena no té en compte que els àtoms ja col·locats ocupen un cert volum.

Mattice i Carpenter (182) considerant interaccions de llarg abast en les que els àtoms es comporten com esferes rígides han vist com 15000 conformacions moleculars construïdes segons l'AEIR en cadenes de 200 enllaços quedaven reduïdes a només 2429. Això pot fer que el valor obtingut teòricament, negligint aquest tipus d'interaccions, no sigui comparable al trobat experimentalment.

Aquestes interaccions, tan repulsives com atractives, entre elements de la cadena molecular separats per més de 4 enllaços i l'efecte estèric que suposa el que diferents parts de la molècula ocupin un mateix espai, juntament amb les alteracions conformacionals que pugui provocar el dissolvent en el que s'estudia el polímer, constitueixen el que s'anomena l'efecte del volum excluit.

L'AEIR no considera l'efecte del volum excluit, i hom considera no perturbades les conformacions que construeix.

La negació d'aquest efecte fa difícil la comparació de les propietats calculades amb les mesurades experimentalment. Només la utilització de dissolvents tipus Θ (54,183), els quals tenen unes característiques que compensen l'efecte del volum excluit, permetent d'obtenir unes dades experimentals no perturbades útils per a testar el comportament teòric del polímer. Això és una gran limitació del model, encara que s'hagi comprovat l'existència de propietats que, com el moment dipolar mig, en polímers que compleixen determinades condicions de simetria són insensibles a l'efecte del volum excluit (150,182,184-188).

Corregir el fet de no tenir en compte les interaccions de mig i llarg abast bo i modificant l'energia de les diverses conformacions moleculars, cosa en si costosa, no deixa de ser encara una aproximació que en molts casos no millora gaire els resultats. És molt probable que aquestes interaccions, a part d'alterar l'energia molecular, donguin lloc a conformacions poc o molt diferents de les previstes per la teoria. Un càlcul correcte hauria de comptar amb elles.

Una altra limitació de la teoria de l'Estat Isomèric Rotacional està en la diversitat d'enllaços rotacionals. Si la molècula és de cadena curta no hi ha problema. Però, si és llarga i conté molts tipus diferents de monòmers, poden ser moltes les matrius de pesos estadístics diferents que s'han de calcular, esdevenint el càlcul llarg i tediós. Per sort són molts els polímers amb una única unitat de repetició, havent-se només de calcular un o dos tipus de matrius.

En tot el desenvolupament d'aquest model es té sempre present que la cadena molecular estudiada presenta rotacions internes només al voltant d'enllaços del seu esquelet i no considera rotacions de grups substituents que que puguin penjar d'aquesta.

De tot el què aquí s'ha exposat es dedueix que la utilitat d'aquest model es centra en l'estudi de cadenes moleculars llargues i amb poca diversitat monomèrica. Una ullada a la bibliografia serveix per a corroborar aquesta deducció. Són molts els polímers estudiats amb l'ajut de l'AEIR (150), des dels polimetilens (132,149), fins el clorur de polivinil (157,158,163), passant pels poliòxids (152-155), poliestirens (156), dimetilsiloxans (138,189), etc.

L'aplicació d'aquesta aproximació en cadenes curtes només té sentit quan hom busca models extensibles a cadenes més llargues amb idèntic esquelet (132,135,159,163,164). Altrament són moltes les objeccions que pot merèixer.

2.3.3.2.- PROCEDIMENTS ALTERNATIUS A L'AEIR.

Són procediments d'estudi conformacional més realistes que l'Aproximació de l'Estat Isomèric Rotacional, ja que tenen en compte l'efecte del volum excluit. Però el fet de considerar les interaccions entre àtoms separats per més de quatre enllaços, és a dir, totes les interaccions intramoleculars que puguin tenir lloc, impossibilita una solució analítica al càlcul del valor mig de propietats dependents

de l'estructura molecular. Cal resoldre numèricament els sumatoris de l'expressió 2.5 bo i calculant per a cada mínim conformacional l'energia i el valor de la propietat estudiada. Si la molècula té pocs mínims conformacionals el problema és de fàcil solució. En canvi, per a les cadenes moleculars llargues, l'elevat nombre de termes que apareixen en els sumatoris de 2.5 exigeix recórrer a simplificacions suplementàries per a fer possible l'avaluació del valor mig

2.3.3.2.1.- MOLECULES PETITES I MITJANES.

L'energia de cada mínim conformacional és calculada generalment mitjançant funcions analítiques de potencial (109,97,173-175,190,191) del tipus indicat a la secció 2.1. 2.1.1.. En el cas d'una molècula que només presenta rotacions internes (manté constants tots els angles i longituds d'enllaç), aquesta funció té la forma (132,159,175,192,193):

$$E_j = \sum_i V_i(\varphi_i) + \sum_{k>l} w(r_{kl}) \quad (2.17)$$

On E_j és l'energia del mínim conformacional j-èssim. $V_i(\varphi_i)$ és el potencial torsional intrínsec de cada enllaç susceptible d'experimentar rotació (194). En el cas d'una rotació d'ordre n (n mínims) és de la forma:

$$V_i(\varphi_i) = \frac{V_0}{2} (1 - \cos n \varphi_i) \quad (2.18)$$

essent V_0 la barrera de potencial de la rotació quan no hi ha interaccions no enllaçants. El seu valor se sol obtenir experimentalment a partir de molècules ben senzilles, amb un únic grau de llibertat i poques i febles forces intramoleculars.

El segon sumatori de l'expressió 2.17 recull la interacció entre tots els parells d'àtoms de la molècula. La funció $w(r_{kl})$ conté dues parts, una que representa les interaccions de van der Waals i l'altra les interaccions coulombiques.

Una de les expressions de $w(r_{kl})$ més usades (109, 132,159,174,175,193) és:

$$w(r_{kl}) = a_{kl} \exp(-b_{kl} r_{kl}) - c_{kl} r_{kl}^{-6} + q_k q_l / \epsilon r_{kl} \quad (2.19)$$

on els dos primers termes constitueixen l'anomenat potencial exp-6 o de Buckingham modificat, el qual descriu la interacció van der Waals entre els àtoms k i l . Els valors dels paràmetres a_{kl} , b_{kl} , c_{kl} , q_k se solen determinar experimentalment. A la bibliografia hom pot trobar diverses col·leccions d'aquests paràmetres amb valors específics per a cada tipus de parell atòmic interaccionant (175,193,195-199).

El tercer terme de l'expressió 2.19, en el que q_k i q_l són les càrregues en els àtoms k i l respectivament, i ϵ és la constant dielèctrica del medi, dona la contribució coulombica a l'energia conformacional.

El potencial de Lennard-Jones és un altre dels més

utilitzats per a descriure les interaccions de van der Waals (190,200,201). En aquest cas w és de la forma:

$$w(r_{kl}) = A_{kl} r_{kl}^{-12} - C_{kl} r_{kl}^{-6} + q_k q_l / r_{kl} \quad (2.20)$$

De manera semblant es troben a la bibliografia diverses col·leccions de valors pels paràmetres experimentals A_{kl} , C_{kl} i q_k (190).

El valor que la propietat estudiada pren per a cada mínim conformational es calcula mitjançant una funció de la geometria molecular. En el cas del moment dipolar aquest s'obté sumant vectorialment els dipols corresponents a diferents parts de la molècula (enllaços, grups d'àtoms). Els valors d'aquests dipols parcials es dedueixen a partir de mesures experimentals en molècules més senzilles i/o a partir de càlculs de distribució de càrrega (143,202).

Si el nombre d'àtoms que constitueixen la molècula és petit, l'energia i algunes propietats dels mínims conformationals es poden calcular mitjançant mètodes mecanoquàntics. Són procediments força fidedignes per a estudiar a fons una molècula amb una geometria determinada, però el temps de càlcul necessari per a fer-ho cal multiplicar-el pel nombre de mínims conformationals que la mateixa presenta. Això fa que els càlculs ab initio en molècules no rígides s'hagin de restringir a casos ben senzills i ^{amb} pocs rotòmers (203,204). Els mètodes semiempírics, en requerir menys temps de càlcul, són més pràctics.

Un avantatge més que tenen aquests mètodes alternatius a l'AEIR, a part de calcular més correctament l'energia dels mínims conformationals, és que permeten de deduir quina és la geometria que els hi correspon.

Si la geometria dels mínims ha pogut ser determinada experimentalment aquesta és la utilitzada en calcular la seva energia. Emperò, en la majoria dels casos cal usar geometries extrapolades a partir de mesures en estat sòlid o a partir d'altres molècules ja conegudes que presenten algunes agrupacions atòmiques similars a l'estudiada. Aquestes geometries aproximades molt sovint no són prou correctes, fins i tot pot succeir que la molècula presenti, a més, altres estructures diferents a les presuposades.

L'anàlisi conformational (107,108,111,114,115,160, 161,173,191) permet averiguar quantes i quines són les conformacions estables que pot presentar una molècula no rígida. Amb l'ajut de diferents tècniques de minimització de funcions (205-212), i a partir d'una geometria molecular aproximada, es varien les distàncies i angles d'enllaç així com els angles diedres de la molècula fins que s'arriba a algun mínim local de l'hipersuperfície de potencial conformational. Les geometries del mínims així trobats seran més o menys bones segons el refinament del model emprat.

2.3.3.2.2.- MACROMOLÈCULES.

A l'hora d'estudiar cada un dels confòrmers estables d'una macromolècula hom pot descartar l'ús dels mètodes

meano-quàntics per raons obvies de temps. Fins i tot les funcions semiempíriques de potencial han de ser simplificades per a fer-les més manejables.

L'energia deguda a les interaccions de curt abast (entre àtoms separats per no més de quatre enllaços) es calcula de la manera habitual amb funcions del tipus exp-6 o Lennard-Jones més un terme coulòmbic (equacions 2.19 i 2.20). Però, per a les interaccions entre àtoms situats en posicions més allunyades la funció de potencial $w(r)$ se sol agafar en una de les següents formes:

a) Potencial d'esfera dura.

$$w(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma \\ 0 & r \geq \sigma \end{cases} \quad (2.21)$$

b) Potencial de pou quadrat.

$$w(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma \\ -\epsilon & \sigma \leq r < \gamma\sigma \\ 0 & r \geq \gamma\sigma \end{cases} \quad (2.22)$$

c) Potencial de Lennard-Jones.

$$w(r) = Ar^{-12} - Cr^{-6} \quad (2.23)$$

Les formes a) i b) són les més usades (182,213-217), ja que tot i ésser simples milloren molt els resultats de l'AEIR. La forma c) implica molt més treball i el millorament respecte de les altres dues no és tan apreciable (218-221), se sol usar en cadenes menys llargues.

Emperò, la principal dificultat que presenta el càlcul de propietats com el valor mig del quadrat del moment dipolar $\langle \mu^2 \rangle$ o de la longitud de la cadena $\langle l^2 \rangle$ en macromolècules, quan es considera l'efecte del volum excluit, és el del gran nombre de conformers estables que cal estudiar individualment.

Per a solventar aquest entrebanc generalment hom utilitza tècniques de Monte Carlo (secció 2.3.4.) per a restringir els sumatoris de 2.5 a un nombre assequible de conformacions (151,182,214-217,220-226). Aquestes són escollides de manera totalment aleatoria o mitjançant tècniques anomenades d'importància que trien les conformacions de més pes estadístic. El resultat així obtingut per a $\langle g \rangle$ en 2.5 conté un cert error d'imprecisió que es fa menor quan més gran és la quantitat de conformacions considerades. Per tant, obtenir un resultat acurat demana força temps de càlcul. Això significa que cal optimitzar al màxim les tècniques de generació de conformacions (214,222,223), així com el càlcul de l'energia i la propietat en cada una d'elles.

Alguns autors com W. L. Mattice (213,227) han proposat modificacions sobre l'AEIR que permeten de calcular segons la mateixa tècnica propietats moleculars tenint en compte l'efecte del volum excluit.

2.3.3.3.- LIMITACIONS DELS METODES DE MÍNIMS CONFORMACIONALS.

Tant si les geometries dels conformers estables de

la molècula no rígida són aproximades com si han estat millorades per un procés d'optimització, el fet de només considerar els mínims conformationals a l'hora de calcular qualsevol propietat molecular és una limitació essencial dels mètodes basats en l'equació 2.5.

Aquests mètodes suposen que les conformacions properes als mínims de la hipersuperfície d'energia conformational són negligibles perquè consideren que aporten un valor de la propietat a calcular molt similar al del mínim o perquè simplement les hi atribueixen un pes estadístic molt baix. En general, suposen també que el pes relatiu de cada mínim depèn només de la seva energia, i pocs càlculs tenen en compte la forma de la hipersuperfície entorn seu. En cada cas la validesa d'aquestes suposicions depèn de les característiques de la molècula que es vol estudiar.

En primer lloc, depèn de la forma de la hipersuperfície d'energia conformational. Per una banda, si els pous on estan encabits els diferents mínims presenten diferències molt marcades en la seva forma, la probabilitat de trobar la molècula en cada un d'ells no dependrà només de l'energia en el seu punt més baix. Hom haurà de tenir en compte aquestes diferències si vol que el càlcul sigui correcte. Per l'altra banda, si en un pou de potencial l'energia augmenta ràpidament quan hom s'allunya del mínim, les conformacions que no siguin el mínim mateix tindran un pes estadístic sensiblement inferior i serà prou correcte eliminar-les. Però això no sol passar, els fons dels pous conformationals són més suaus i depèn més dels valors que hi pren la propietat molecular que s'estudia el que sigui correcte l'ús dels mètodes

de mínims conformacionals.

La segona característica a tenir en compte és la forma de la funció que descriu la dependència de la propietat estudiada respecte de la geometria molecular. Si la propietat varia apreciablement en modificar-se lleugerament l'estructura, la contribució al valor mig de la mateixa per part de les conformacions properes a cada mínim adquirirà una importància no negligible. O, encara que la dependència de la geometria per part de la propietat molecular sigui suau, si el fons del pou de potencial és molt aplanat i ampli, existiran conformacions estructuralment força diferenciades del mínim amb un valor de la propietat bastant diferent però amb una energia poc superior. Aquestes conformacions haurien de ser considerades en calcular $\langle g \rangle$.

Finalment, la temperatura a la que s'efectua el càlcul de la propietat, en aparèixer a l'exponencial que dona el pes estadístic de cada conformació (veure secció 2.3.1.) a part d'influir en el valor mig de g , pot fer que l'ús dels mètodes de mínims conformacional sigui més o menys vàlid. Així, les temperatures altes, que tendeixen a disminuir les diferències entre el pesos estadístics de totes les conformacions moleculars, poden agreujar l'error comès en negligir les conformacions pròximes als mínims. Les temperatures baixes, en canvi, tendeixen a donar a aquestes conformacions uns pesos estadístics menys importants.

Si bé l'efecte combinat dels tres aspectes descrits anteriorment és la principal causa d'error comú a tots els mètodes de mínims conformacionals, alguns d'ells posse-

eixen aproximacions suplementàries davant les quals aquests errors solen ser poc importants. Aquest fet es dóna en l'estudi de cadenes moleculars i polímers quan no es té en compte l'efecte del volum excluit o quan degut a la seva consideració hom no pot promitjar la propietat calculada amb tots els mínims conformacionals. En canvi, en molècules de menor tamany que presenten pocs confòrmers estables i en les que és possible de calcular l'energia de cada un d'ells amb força correcció, continuar assumint la nul·la contribució de les conformacions que no corresponen a mínims de la hipersuperfície d'energia potencial pot provocar errors de càlcul considerables.

Càlculs realitzats recentment en molècules de petit tamany (228-231) mostren que l'ús de l'Aproximació de l'Estat Isomèric Rotacional pot conduir a errors força importants. V.M.S. Gil i col. (232) fan una anàlisi crítica de la validesa de l'AEIR en estudis d'isomerisme rotacional i arriben a la mateixa conclusió. Especifiquen les principals fonts d'error i estimen que els casos pels que aquest mètode dóna un error petit (159) són purament accidentals.

2.3.4.- MÈTODES DE MONTECARLO.

En molècules amb pocs graus de llibertat conformacional l'ús de qualsevol dels mètodes descrits anteriorment per a calcular el valor mig de propietats moleculars és, tal com s'ha vist, bastant desaconsellable. Els mètodes de quadratura fan el càlcul llarg i pesat, i els mètodes de mínims confromacionals, si bé simples, poden donar per a aquest tipus de molècules uns resultats sensiblement erronis.

Una alternativa, que per a les molècules petites és a la vegada simple i precisa, consisteix en aplicar el mètode de Monte Carlo en la resolució de les integrals de l'equació 2.3.

El mètode de Monte Carlo ha esdevingut un dels procediments més efectius en el càlcul numèric d'integrals multidimensionals (131,233). La seva aplicació més amplia és la resolució de la integral configuracional que apareix en el càlcul de propietats termodinàmiques en sistemes macroscòpics (234,235).

El càlcul del valor mig d'una propietat d'una molècula no rígida és una situació anàloga. La propietat no és macroscòpica, però la integració és portada a cap sobre el col·lectiu canònic dels isòmers conformacionals. Per tant, el procediment que es segueix és similar amb l'única diferència de que l'espai configuracional és l'espai de les conformacions que pot adoptar la molècula.

Per a les molècules de gran tamany, com es veurà més endavant, aquesta alternativa no és tan pràctica, ja que resulta molt laboriosa o poc precisa si hom la simplifica

gaire.

2.3.4.1.- PROCEDIMENT GENERAL.

Per a resoldre l'equació 2.3 mitjançant el mètode de Monte Carlo (214,233-235), es defineix un vector $\vec{\xi}$ pel que cada component és una variable aleatòria definida en el mateix interval que la corresponent component del vector conformatoral \vec{r} . La densitat de probabilitat d'aquest vector aleatori ($P_{\xi}(\vec{r})$) serà el producte de les densitats de totes les seves components.

Introduint la funció $P_{\xi}(\vec{r})$ en l'equació 2.3 s'obté:

$$\langle g \rangle = \frac{\int \left(\frac{g(\vec{r}) f(\vec{r})}{P_{\xi}(\vec{r})} \right) P_{\xi}(\vec{r}) d\vec{r}}{\int \left(\frac{f(\vec{r})}{P_{\xi}(\vec{r})} \right) P_{\xi}(\vec{r}) d\vec{r}} \quad (2.24)$$

Els factors entre parèntesi de les integrals anteriors se'ls assimila a una nova variable aleatòria de funció de distribució $P_{\xi}(\vec{r})$.

$$\nu = \frac{g(\vec{\xi}) f(\vec{\xi})}{P_{\xi}(\vec{\xi})} \quad \nu = \frac{f(\vec{\xi})}{P_{\xi}(\vec{\xi})} \quad (2.25)$$

D'aquesta manera les dues integrals de 2.24 representen el càlcul del valor mig de η i ν .

$$\bar{\eta} = \int \frac{g(\vec{r}) f(\vec{r})}{P_{\xi}(\vec{r})} P_{\xi}(\vec{r}) d\vec{r} = I_1 \quad (2.26)$$

$$\bar{D} = \int \frac{f(\vec{r})}{P_{\xi}(\vec{r})} P_{\xi}(\vec{r}) d\vec{r} = I_2 \quad (2.27)$$

Si hom considera N variables aleatòries $\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_N$ independents i idèntiques, segons el Teorema Central del Límit de Teoria de Probabilitats la variable aleatòria suma de totes elles,

$$\rho_N = \eta_1 + \eta_2 + \dots + \eta_N \quad (2.28)$$

té una distribució aproximadament normal, amb un valor mig $N\bar{\eta}$ i una varianza de $ND\eta$, on $\bar{\eta}$ i $D\eta$ són respectivament el valor mig i la varianza de η .

Per tant, d'acord amb les propietats de les distribucions normals, es pot escriure:

$$P \left\{ NI_1 - 3\sqrt{D\eta N} < \rho_N < NI_1 + 3\sqrt{D\eta N} \right\} \approx 0.997 \quad (2.29)$$

que indica l'interval en el qual la probabilitat de trobar-hi la variable ρ_N és de 0.997.

Arranjant 2.29 s'obté l'expressió:

$$P \left\{ \left| \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \eta_i - I_1 \right| < 3 \sqrt{\frac{D\eta}{N}} \right\} \approx 0.997 \quad (2.30)$$

segons la qual si hom escull una col·lecció d' N valors independents de la variable aleatòria $\vec{\xi}$, essent N suficientment gran es complirà que

$$I_1 \approx \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{g(\vec{\xi}_i) f(\vec{\xi}_i)}{P_{\xi}(\vec{\xi}_i)} \quad (2.31)$$

essent l'error d'aquesta aproximació amb elevada probabilitat inferior a

$$3 \sqrt{D\eta / N} \quad (2.32)$$

Fent el mateix amb la variable ν s'arriba a un resultat similar. O sigui que, generant un nombre prou gran de vectors aleatoris $\vec{\xi}$, es pot obtenir el valor mig \bar{g} mitjançant l'expressió 2.33 (pàgina següent).

La varianza de η i, per tant, l'error d'estimació de 2.31 depèn de quina variable aleatòria $\vec{\xi}$ s'hagi pres. Es pot demostrar que aquesta varianza serà mínima quan la funció densitat $P_{\xi}(\vec{r})$ sigui proporcional a $|g(\vec{r})f(\vec{r})|$. Igualment la varianza de ν és mínima quan la densitat de probabi

$$\bar{g} = \frac{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{g(\vec{\xi}_i) f(\vec{\xi}_i)}{P_{\xi}(\vec{\xi}_i)}}{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{f(\vec{\xi}_i)}{P_{\xi}(\vec{\xi}_i)}} \quad (2.33)$$

litat $P_{\xi}(\vec{r})$ és proporcional a $|f(\vec{r})|$.

Emperò, no és gaire recomanable escollir formes gaire complexes per a $P_{\xi}(\vec{r})$, ja que llavors resulta molt difícil generar els valors de $\vec{\xi}$. En general, hom recorre a solucions extremes però senzilles, donant lloc a diversos mètodes Monte Carlo.

2.3.4.1.1.- MONTE CARLO SIMPLE.

Una opció consisteix en prendre una funció densitat $P_{\xi}(\vec{r})$ constant. Això significa que tots els vectors de l'àrea de treball són igualment probables. En aquest cas l'equació 2.33 es transforma en:

$$\bar{g} = \frac{\sum_{i=1}^N g(\vec{\xi}_i) f(\vec{\xi}_i)}{\sum_{i=1}^N f(\vec{\xi}_i)} \quad (2.34)$$

És l'anomenat Monte Carlo Simple. Consisteix en escollir aleatòriament N punts independents i uniformement distribuïts per l'espai conformacional, calcular per a cada un

d'ells el valor de la propietat $g(\vec{\xi})$ i la funció densitat $f(\vec{\xi})$, i finalment efectuar els sumatoris de 2.34.

Emperò, aquesta opció és poc recomanable pel càlcul de integrals de funcions que, com en el nostre cas, presenten zones que contribueixen molt significativament al valor de les mateixes i d'altres que hi contribueixen poc. En aquestes condicions és necessari generar un nombre molt elevat de punts aleatoris per a que aquestes zones importants siguin avaluades adequadament. Això fa que en el càlcul de g es comptabilitzi un gran nombre de conformacions de baix pes estadístic, que contribueixen poc al valor mig de la propietat estudiada, significant, per tant, un important malgast d'esforç de càlcul.

2.3.4.1.2.- MÈTODES D'IMPORTÀNCIA.

Una altra opció la constitueixen els mètodes anomenats d'importància. En aquests s'escull una funció de distribució $P_{\xi}(\vec{r})$ pel vector aleatori $\vec{\xi}$ que no és constant, i per tant, fa més probables uns valors de $\vec{\xi}$ davant d'altres. El més lògic és que $P_{\xi}(\vec{r})$ sigui idèntica a la funció de distribució conformacional $f(\vec{r})$. D'aquesta manera l'expressió 2.33 queda com:

$$\bar{g} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N g(\vec{\xi}_i) \quad (2.35)$$

El valor mig de la propietat g és la mitja dels va

lors que aquesta pren en N punts independents de l'espai conformational escollits aleatòriament segons la funció de distribució $f(\vec{r})$.

L'avantatge d'aquests mètodes d'importància és que, en considerar només les conformacions de més pes, n'hi ha prou amb un nombre molt inferior de punts per a obtenir el valor mig de g . Però, a la vegada aquest resultat és igual o més precís que el del Monte Carlo Simple gracies a que la variança de η i ν és menor, disminuint l'error de les integrals corresponents, proporcional, respectivament, a $\sqrt{D\eta/N}$ i $\sqrt{D\nu/N}$.

2.3.4.1.2.1.- MÈTODE DE METROPOLIS.

La dificultat d'aquests mètodes d'importància està en la complicació que suposa sortejar una variable aleatòria amb una funció de distribució $f(\vec{r})$. Metropolis i col. (235) van proposar l'any 1953 un mètode que, fent ús de les anomenades cadenes de Markov, permet de calcular \bar{g} sense gaires problemes.

En contrast al mètode simple, les conformacions escollides ja no són independents sino que formen part d'una cadena de Markov. Les probabilitats de transició p_{ij} per a anar d'una conformació \vec{r}_i de la cadena a la següent \vec{r}_j han de complir certes propietats per a assegurar que el promig de g per a tots els estats de la cadena convergeixi al valor correcte $\langle g \rangle$. Encara que aquestes propietats no condicionen una forma específica per a les probabilitats de transició,

aquestes són escollides generalment de la següent manera:

$$P_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{si } U(\vec{r}_j) \leq U(\vec{r}_i) \\ \exp(-(U(\vec{r}_j) - U(\vec{r}_i)) / kT) & \text{si } U(\vec{r}_j) > U(\vec{r}_i) \end{cases} \quad (2.36)$$

D'acord amb això, en la pràctica es treballa de la següent manera:

1) S'escull aleatòriament una conformació de partida \vec{r}_i , per a la que es calcula l'energia $U(\vec{r}_i)$ i la propietat $g(\vec{r}_i)$.

2) A partir d'ella s'obté una nova conformació \vec{r}_j bo i modificant cada una de les coordenades conformacionals de la següent manera:

$$r_{kj} = r_{ki} + \delta_k (2\xi_k - 1) \quad (2.37)$$

on δ_k és un paràmetre establert prèviament i que s'ha d'escollir amb molta cura, ja que determina la major o menor rapidesa de la convergència del procés; i ξ_k és un número aleatori de distribució uniforme entre 0 i 1. Això vol dir que la nova conformació \vec{r}_j és un punt de l'espai conformacional aleatòriament escollit dins d'un hipercub d'aresta $2\delta_k$ i centrat en la conformació precedent.

3) Es calcula $U(\vec{r}_j)$ per a la nova conformació i s'avalua $\Delta U = U(\vec{r}_j) - U(\vec{r}_i)$.

a) Si $\Delta U \leq 0$ es considera vàlida la transició.

b) Si $\Delta U > 0$ es genera un número aleatori ξ

uniformement distribuit entre 0 i 1.

b1) Si $\exp(-\Delta U/kT) \gg \xi$ la transició és vàlida.

b2) Si $\exp(-\Delta U/kT) < \xi$ la transició és rebutjada i l'estat precedent \bar{r}_i es compta de nou.

4) Es suma el valor de g de la conformació finalment escollida a tots els obtinguts anteriorment i es passa a l'apartat 2) fins que \bar{g} convergeixi suficientment a $\langle g \rangle$.

Els paràmetres δ_k solen ser tots iguals entre si, a no ser que hi hagi tipus de coordenades conformacionals ben diferenciades. Si el seu valor és massa petit la nova conformació resta molt propera a l'anterior, tots els moviments seran acceptats (o un elevat percentatge dels mateixos) i el procés convergeix molt lentament. Si en canvi les δ_k són massa grans augmenta considerablement el nombre de moviments rebutjats, fent-se el mostreig lent i ineficaç. S'estima que els valors dels paràmetres δ_k més òptims són aquells que fan que el 50% de les transicions siguin rebutjades (236). Aquest percentatge indica que els salts generats exploren correctament tota la hipersuperfície de potencial, sense descuidar-se cap zona d'importància i identificant les de baixa probabilitat.

2.3.4.2. - AVANTATGES I LIMITACIONS.

L'única limitació és el tamany de la molècula. A

mesura que aquestes creixen més laboriós és el càlcul de l'energia si es vol fer ben fet i més són els punts que s'han de generar per a cobrir adequadament les zones d'interès de la hipersuperfície de potencial.

L'avantatge que ofereix en les molècules petites és la precisió en que es poden obtenir els resultats. A part la qualitat que es pot aconseguir en els càlculs energètics l'exhaustiu ratreig de la hipersuperfície conformacional fa que el valor mig obtingut sigui força correcte.

Si bé en les molècules de gran tamany hom es pot permetre d'obtenir resultats amb poca precisió, ja que d'ells se'n pot treure encara força informació qualitativa, en les molècules petites cal exigir un resultat més exacte, perquè interessa, i es pot, conèixer amb més detall quin és el seu comportament conformacional.

2.4.- CÀLCUL DEL MOMENT DIPOLAR MIG DE L'ÀCID MALÒNIC.

El tamany de la molècula d'àcid malònic, $\text{HOOC-CH}_2\text{-COOH}$, i el fet de posseir només dos graus de llibertat conformacional (les rotacions entorn els enllaços C-COOH), permeten que el càlcul del seu moment dipolar mig pugui ésser efectuat segons els mètodes de quadratura.

El resultat, força correcte, serveix de referència als càlculs que s'efectuïn pels altres mètodes. En el present treball es comprova l'erronis que poden ser els mètodes de mínims conformacionals en molècules d'aquest tamany, i a la vegada la validesa dels mètodes de Monte Carlo.

2.4.1.- ANÀLISI CONFORMACIONAL.

El tamany de la molècula d'àcid malònic permet que se li pugui fer una anàlisi conformacional completa. És a dir, no limitada a detectar els mínims de la seva hipersuperfície de potencial, sino permetent de conèixer la forma d'aquesta en tots els seus punts, facilitant d'aquesta manera un estudi més realista de la seva dinàmica intramolecular.

Les dues rotacions entorn els enllaços C-COOH són els únics graus de llibertat conformacional de l'àcid malò-

nic. Si bé a conseqüència de les mateixes es produeixen lleugeres variacions en algunes longituds i angles d'enllaç, aquestes són quasi imperceptibles i pràcticament no afecten a l'energia ni a les propietats que depenen de l'estructura molecular. Per tant, poden ser negligides.

Cal descartar, també, la possible rotació entorn a l'enllaç C-OH (figura 2.11). La deslocalització dels electrons lliures de l'oxigen hidroxílic cap el grup carbonil estabilitza la conformació plana del grup carboxílic, i a la vegada la interacció entre l'hidrogen i l'oxigen carbonílic fa que la disposició en cis dels mateixos sigui preferent a la trans. Estudis teòrics i dades experimentals (112) indiquen una diferència de 4-6 Kcal/mol entre les dues conformacions i una barrera a la rotació de l'ordre de 10 Kcal/mol, fent, per tant, altament improbable la disposició en trans.

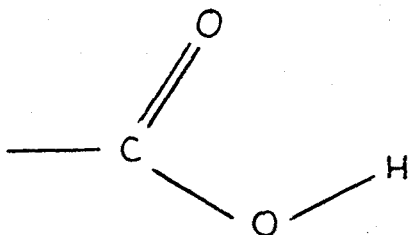


FIGURA 2.11 - Conformació més estable pel grup carboxílic.

L'existència de només dues coordenades conformacionals, la simetria de les mateixes i el tamany de la molècula, permeten de prescindir de l'ús de funcions analítiques de potencial i calcular l'hipersuperfície conformacional punt a punt mitjançant mètodes mecano-quàntics, que són més fidedignes.

S'ha calculat l'energia per a cada una de les confor-
 macions generades partint d'aquella que té els oxigens
 carbonílics el màxim de prop (figura 2.12) i girant els grups
 carboxílics en el sentit allà indicat amb uns intervals de
 15 graus. En total han sigut 168 les conformacions calcula-
 des, mentre que les altres 408 s'han obtingut per simetria.
 Durant la rotació s'ha mantingut fixe la resta de la geome-
 tria molecular, havent-se utilitzat les longituds i angles
 d'enllaç relacionats a la taula 2.2.

<u>Distàncies en Å</u>	<u>Angles en graus</u>
C-C 1.53	\widehat{CCC} 112.0
C=O 1.23	$\widehat{CC=O}$ 126.0
C-O 1.35	\widehat{CCO} 114.5
O-H 0.95	\widehat{COH} 115.5
C-H 1.11	\widehat{CCH} 108.4

TAULA 2.2 - Longituds i angles d'enllaç de l'àcid malònic.

L'energia de cada conformació s'ha obtingut mit-
 jançant el mètode MNDO (Modified Neglect of Diatomic Overlap)
 de M.J.S. Dewar i col. (104). Malgrat ser un procediment de
 càlcul aproximat, permetent de reduir considerablement el
 temps necessari per a estudiar les 168 conformacions mencio-
 nades, és un dels millors mètodes semiempírics tal com ho
 testimonia la bona qualitat dels seus resultats (105).

A les figures 2.13 i 2.14 estan representats els
 valors de l'energia obtinguts per a cada parell d'angles de

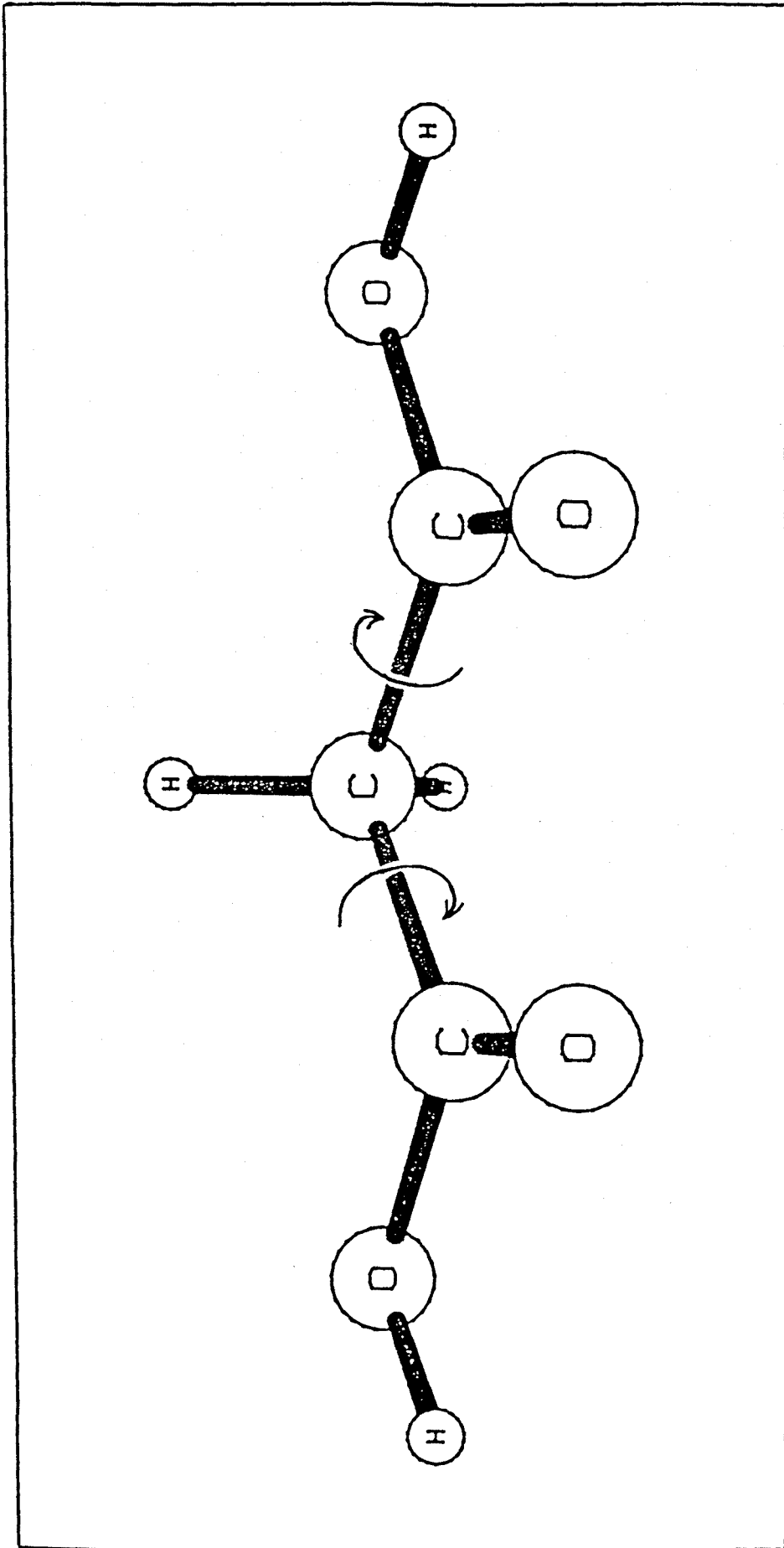


FIGURA 2.12 - Molècula d'àcid malònic situada a la conformació (0,0) i sentit positiu de les seves rotacions intramoleculares.

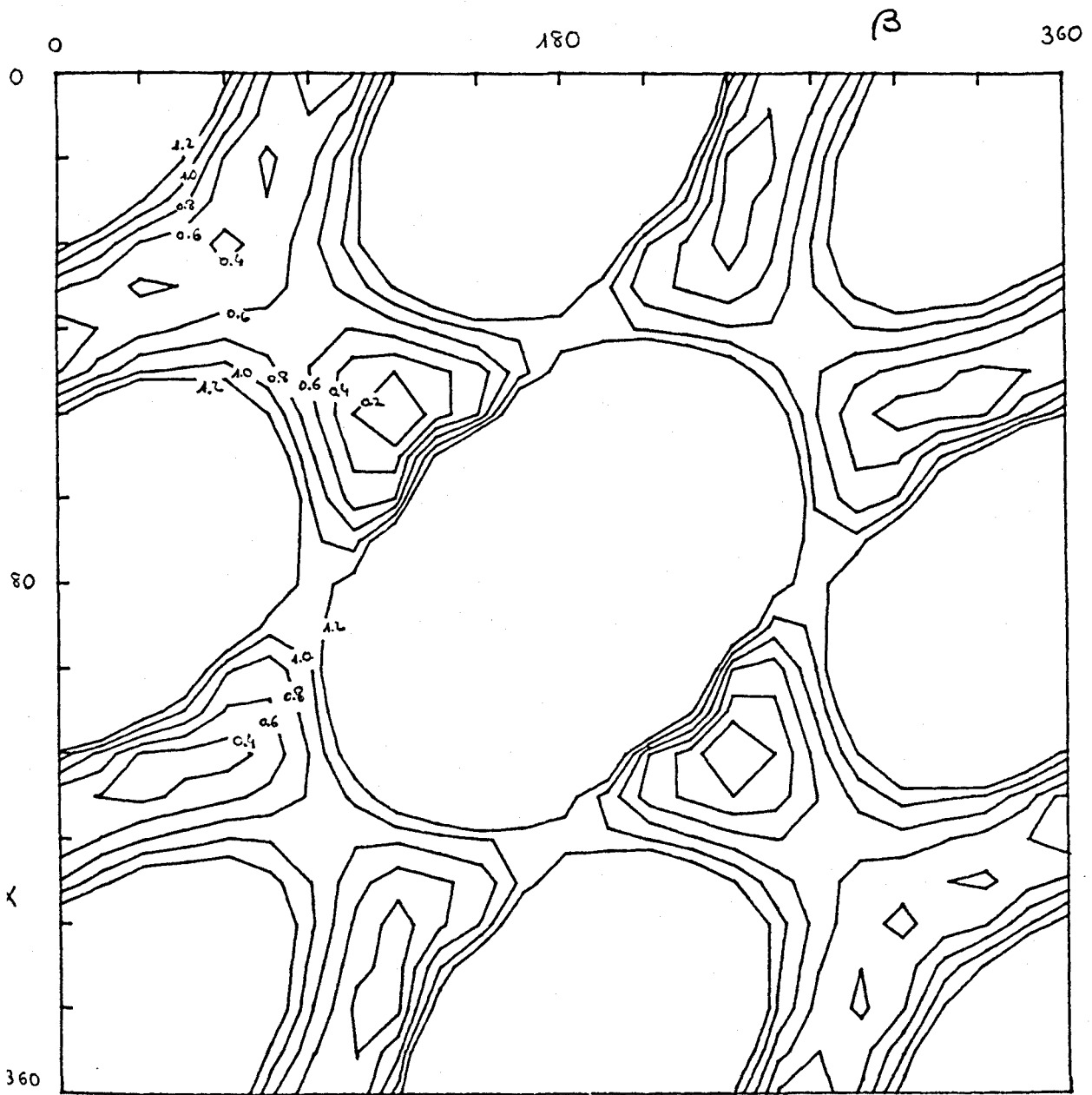


FIGURA 2.13 - Mapa de l'energia conformational MNDO de l'àcid malònic. Les corbes de nivell estan dibuixades a cada 0.2 Kcal/mol des del mínim absolut fins a 1.2 Kcal/mol. La conformació (0,0) correspon al vèrtex superior esquerre de la gràfica.

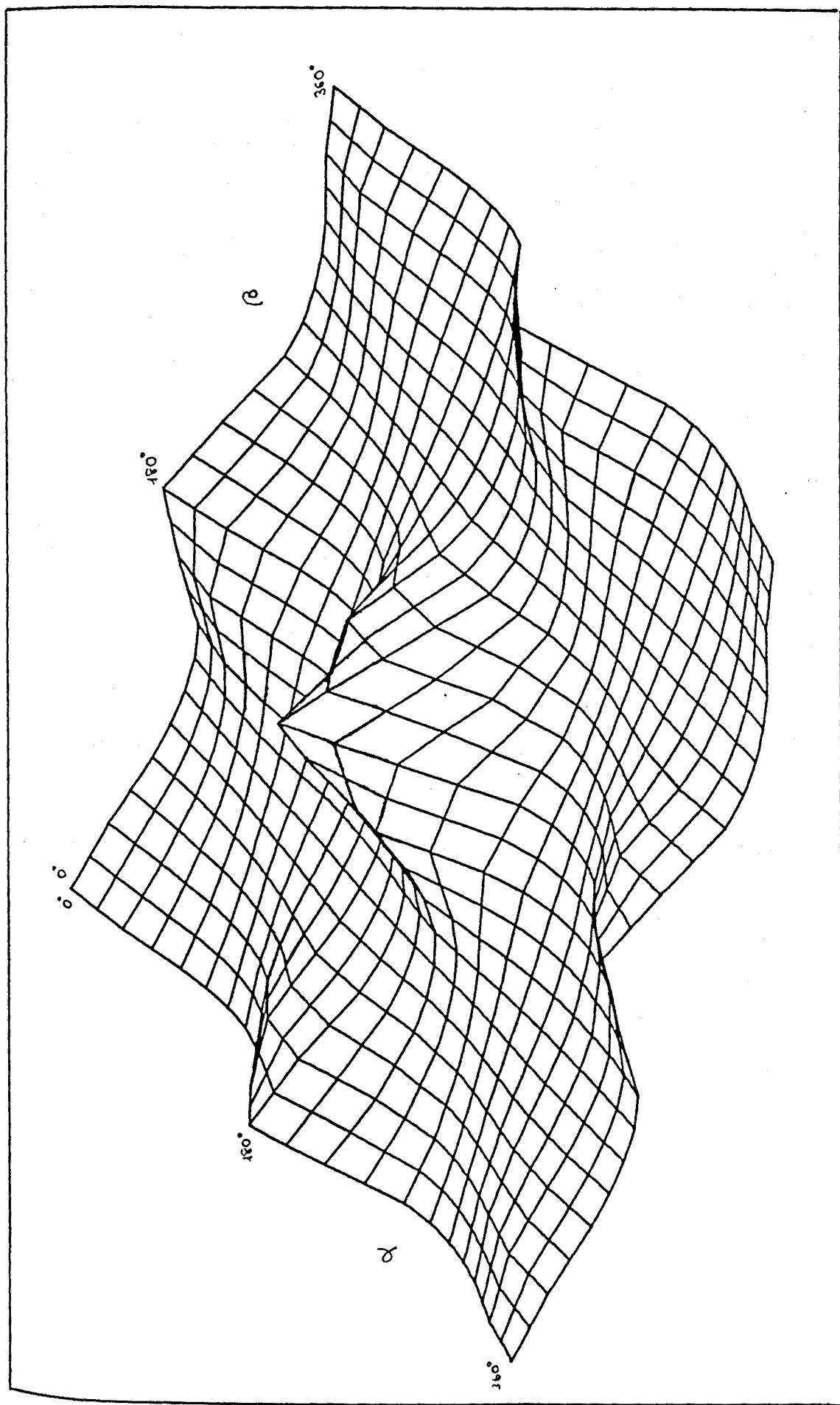


FIGURA 2.14 - Representació tridimensional de l'energia conformacional MNDO de l'àcid malònic en funció dels seus dos angles de rotació intramolecular.

rotació. En la primera es mostra la superfície de potencial en corbes de nivell i en la segona hi ha una representació tridimensional.

El tret més important que s'observa a la superfície conformacional calculada és que no hi ha dos o tres mínims pronunciats i aïllats, sino que les zones de baixa energia són amples i ben comunicades entre si. Això permet de fer diverses deduccions. En primer lloc, que la molècula d'àcid malònic presenta un moviment intramolecular molt permisiu, lluny de tota rigidesa conformacional. I en segon lloc, que a l'hora de calcular el moment dipolar mig seria una aproximació molt pobre només considerar la contribució de les conformacions dels mínims.

Es veu clarament que és la interacció entre els dos grups carboxílics qui marca l'estabilitat de cada conformació. Les estructures amb els dos grups àcid coplanars i en el pla determinat pels tres carbonis són les més inestables degut a la proximitat a que aquells són portats (figura 2.15). La conformació (180,180) amb els grups hidroxílics a la part interna de l'angle \widehat{CCC} és la més energètica, estant 19.13 Kcal/mol per sobre el punt més baix de la superfície. La conformació (0,0) que acostava els oxigens carbonílics té una energia més baixa, 5.11 Kcal/mol, més que res per la major distància entre els dos grups, ja que l'angle $\widehat{CC=O}$ és superior a l'angle \widehat{CCO} . L'altre màxim (180,0) té una energia entremig, 9.05 Kcal/mol, ja que la separació entre els dos grups àcid està en una situació intermèdia.

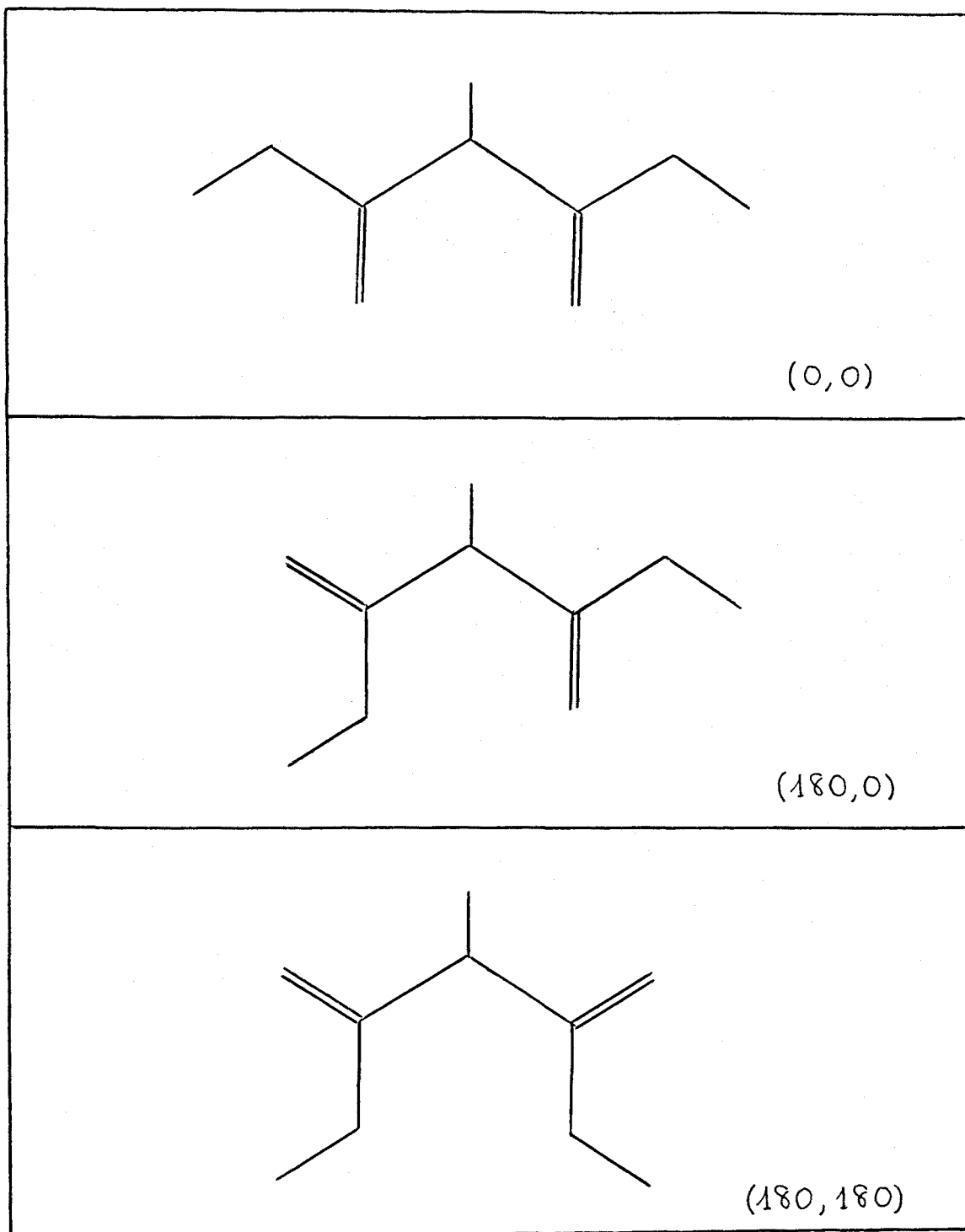


FIGURA 2.15 - Representació esquemàtica de les conformacions corresponents als màxims de la superfície de potencial de l' àcid malònic.

Els mínims de la superfície de potencial corresponen a aquelles conformacions que redueixen les repulsions entre els dos grups carboxílics bo i col·locant-els en plans perpendiculars entre si. Emperò, aquesta perpendicularitat es veu més o menys distorsionada per la presència dels hidrogens metilènics, els quals exerceixen un efecte atractiu sobre els oxígens carboxílics.

A la superfície de potencial (figura 2.13) hom pot observar 4 amplis canals, que per raons de simetria es redueixen a dos de diferents, els quals corresponen a les diferents disposicions quasi-perpendiculars dels dos grups funcionals.

En el canal II, que va de la conformació (270,0) a la (0,270), hi ha els mínims representats a la figura 2.16 (pàgina següent). La conformació (120,120) correspon al mínim absolut de la hipersuperfície conformacional gracies a l'estabilització donada per les interaccions entre els hidrogens del carboni central i els oxigens carbonílics. En la conformació (240,60) el canvi d'un oxigen carbonílic per un d'hidroxicarbonílic la fa lleugerament menys estable (de l'ordre de 0.3 Kcal/mol per sobre del mínim absolut). Ambdós mínims estan separats per una barrera que en prou feines supera les 0.8 Kcal/mol, no obstaculitzant, doncs, gaire el pas de l'un a l'altre.

En el canal I, que va de la conformació (90,0) a la (0,90), el punt de més baixa energia correspon a (60,60) (veure la figura 2.17). Emperò, la diferència energètica entre les diverses conformacions de tot el canal és tan petita que són totes pràcticament igual de probables. Això fa pen-

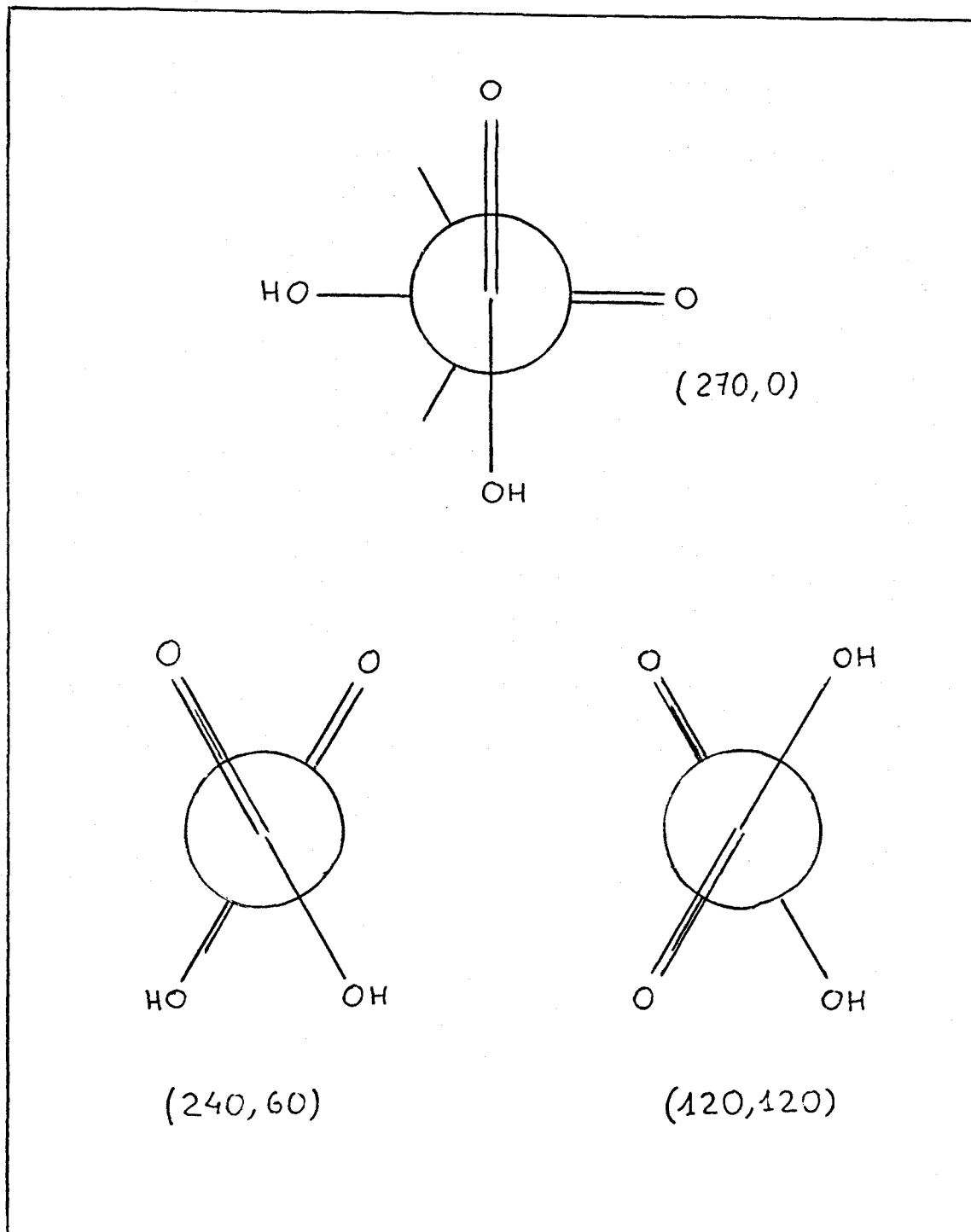


FIGURA 2.16 - La conformació superior és la més representativa del canal II de la superfície de potencial de l'àcid malònic. Les dues inferiors corresponen als dos mínims presents en aquest canal. La perspectiva usada en la representació de les mateixes està explicada a la figura 2.17 .

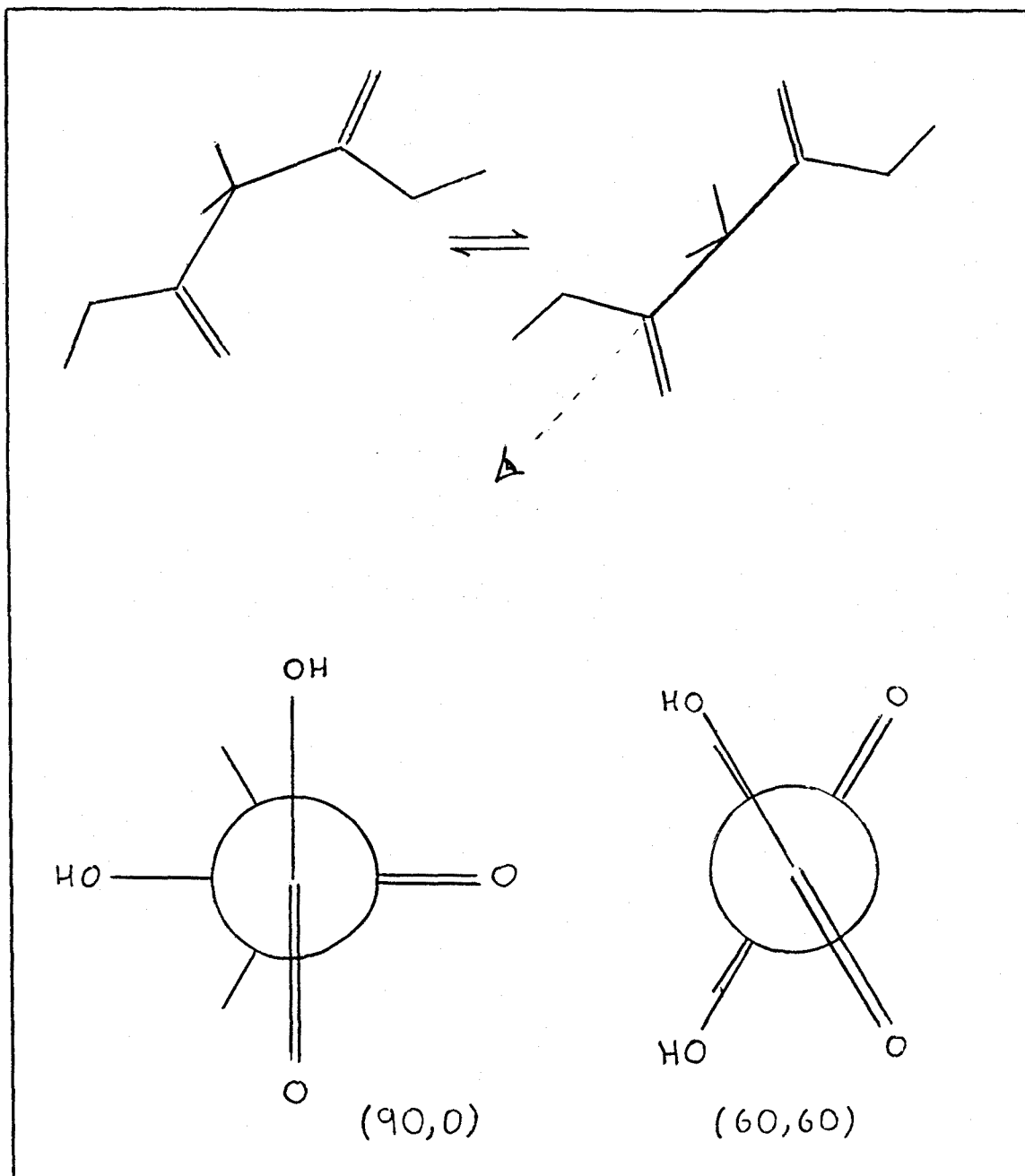


FIGURA 2.17 - Perspectiva usada en la representació de les conformacions de l'àcid malònic. A la part inferior, conformació representativa del canal I i mínim d'aquest canal de la superfície de potencial d'aquest diàcid.

sar que la interacció dels hidrogens metilènics amb els oxígens hidroxílics no és tan estabilitzadora com en el cas dels oxigens carbonílics.

La gran mobilitat de la molècula no és deguda només a l'amplada dels canals de la superfície de potencial si no també a la fàcil comunicació entre els mateixos. En les superfícies de les figures 2.13 i 2.14 s'observa una sèrie de carenes de potencial que separen els canals i que corresponen a les diferents disposicions "coplanars" dels dos grups carboxílics. Aquestes carenes presenten uns colls que apareixen quan el pla que conté els dos grups àcids és perpendicular al pla dels tres carbonis, és a dir, el moment en que dins de la "coplanaritat" hi ha una separació màxima entre els dos grups. És per aquests amplis colls a (90,90) i (270,90) on té lloc la fàcil interconversió entre els canals. (figura 2.18).

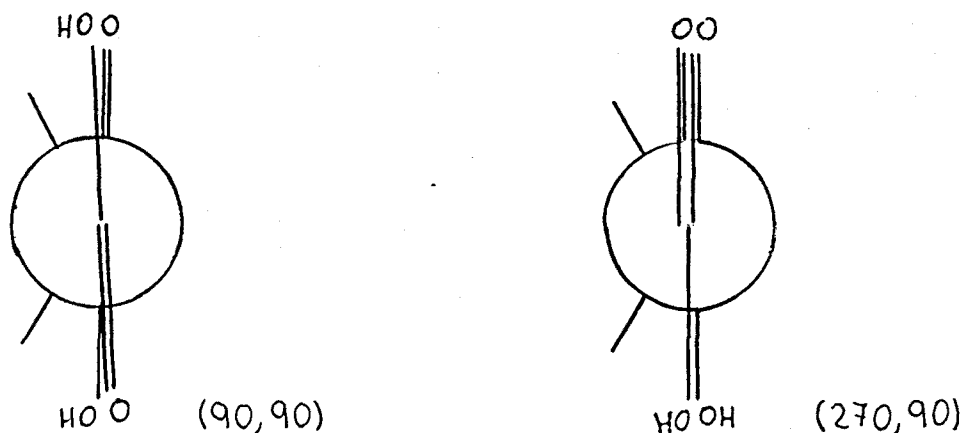


FIGURA 2.18 - Conformacions de més baixa energia de les carenes de la superfície de potencial. Degut a que l'angle $\hat{C}CC$ és menor de 180 graus qualsevol altre conformació "coplanar" serà més inestable.

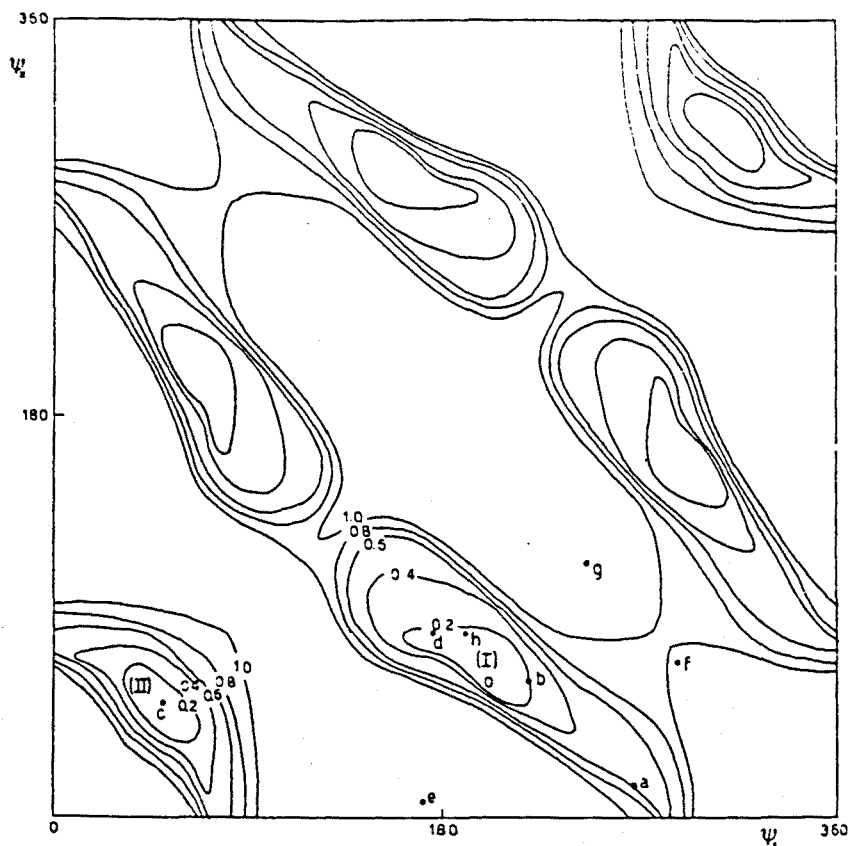
Comparant la superfície MNDO amb la obtinguda per Ajó i col. (119) mitjançant càlculs ab initio realitzats amb el programa Gaussian-70 i usant una base mínima STO-3G, es veu (figura 2.19) que són pràcticament idèntiques. Analitzant-les amb més detall resulta que els màxims són totalment coincidents, amb l'única diferència que el càlcul MNDO els estima més baixos. Pel que fa als mínims, dos corresponen a les mateixes conformacions, però, el tercer (60,60) no apareix en els càlculs ab initio. Malgrat tot, aquesta divergència és poc important si hom té en compte les característiques del canal I i les compara amb la zona equivalent de la superfície ab initio.

2.4.2.- SUPERFÍCIE DEL MOMENT DIPOLAR.

Simultàniament al càlcul de l'energia, per a cada configuració s'ha calculat, també, el seu moment dipolar.

El mètode MNDO, a part de donar unes superfícies de potencial tan bones com les ab initio, és també un bon mètode per a calcular moments dipolars. M.J.S. Dewar i col. (105) han comprovat que el moment dipolar de molècules amb àtoms de C, H i O obtingut pel seu procediment conté un error mig de 0.19 Debyes respecte a les mesures experimentals i que en el cas d'àcids orgànics com el formic, acètic i propanoic es redueix a +0.08, -0.06 i -0.11 Debyes respectivament.

De la mateixa manera que en el cas de l'energia conformacional, a partir de la xarxa de punts calculats,



Superfície de l'energia conformacional ab initio de l'àcid malònic (119).

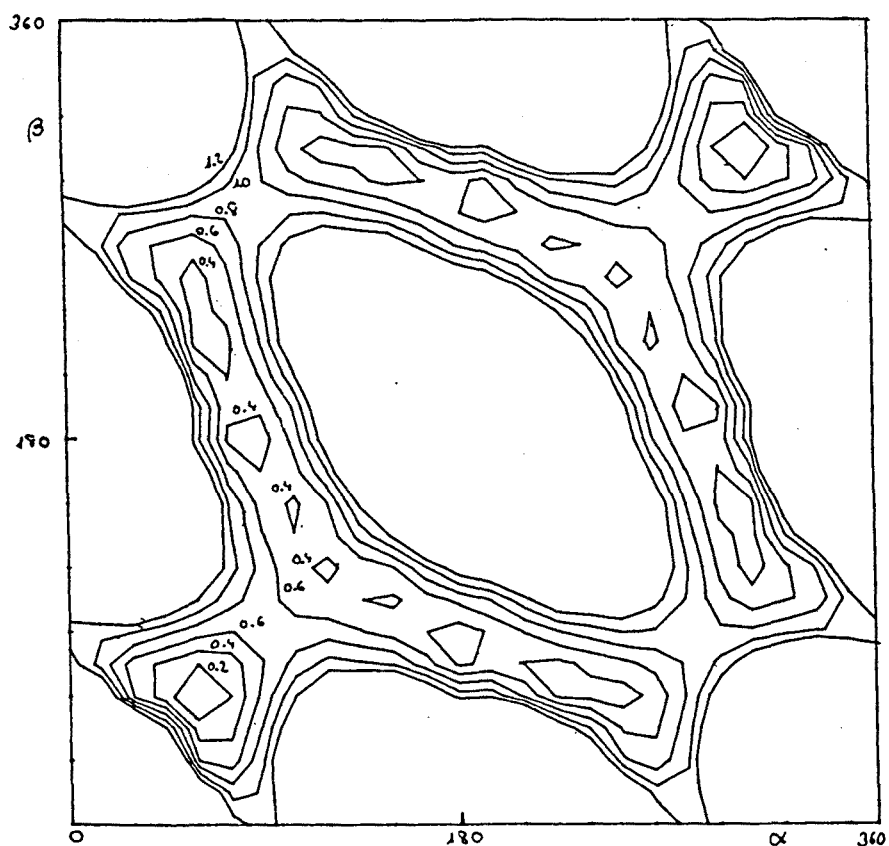


FIGURA 2.19 - Superfície de l'energia conformacional MNDO de l'àcid malònic. Hom ha canviat els orígens dels eixos per a poder comparar les figures.

s'ha dibuixat una superfície de corbes de nivell (figura 2.20) que dóna idea de com varia el moment dipolar de l'àcid malònic amb els dos angles de rotació intramolecular.

Els punts més destacats d'aquesta superfície són les conformacions (120,120) i (0,0) (figures 2.16 i 2.15, respectivament). La primera té un moment dipolar de 0.00 D., els dipols dels dos grups carboxílics quasi bé s'anulen entre si, quedant el dipol residual compensat per la polaritat de la part central de la molècula. En la conformació (0,0) la disposició constructiva dels dipols li dóna el moment dipolar global més alt, 2.8 D.

Si bé observant la superfície del moment dipolar de l'àcid malònic sembla que aquesta propietat canvia suau-ment quan la molècula experimenta rotació interna, cal destacar una sèrie de fets. Els mínims energètics tenen moments dipolars força diferents. 0.00 D. per a la conformació (120,120), 2.49 per a la (240,60) i entre 2.0 i 2.4 D. per a les conformacions del canal I. Si es té en compte la forma suau de la superfície de potencial al voltant d'aquests punts i la fàcil interconversió dels mateixos, és fàcil de comprendre que hi ha tota una sèrie de conformacions amb un pes estadístic important que posseeix tota la gamma de valors de μ entre 0 i 2.8 D.

Es compleixen en aquest cas algunes de les condicions que en la secció 2.3.3.3. senyalavem com les principals fonts d'error dels mètodes de mínims conformationals. Vet aquí doncs, com la molècula d'àcid malònic pot servir per a comprovar si es comet gaire error en calcular el seu moment dipolar mig tenint en compte només la contribució dels seus

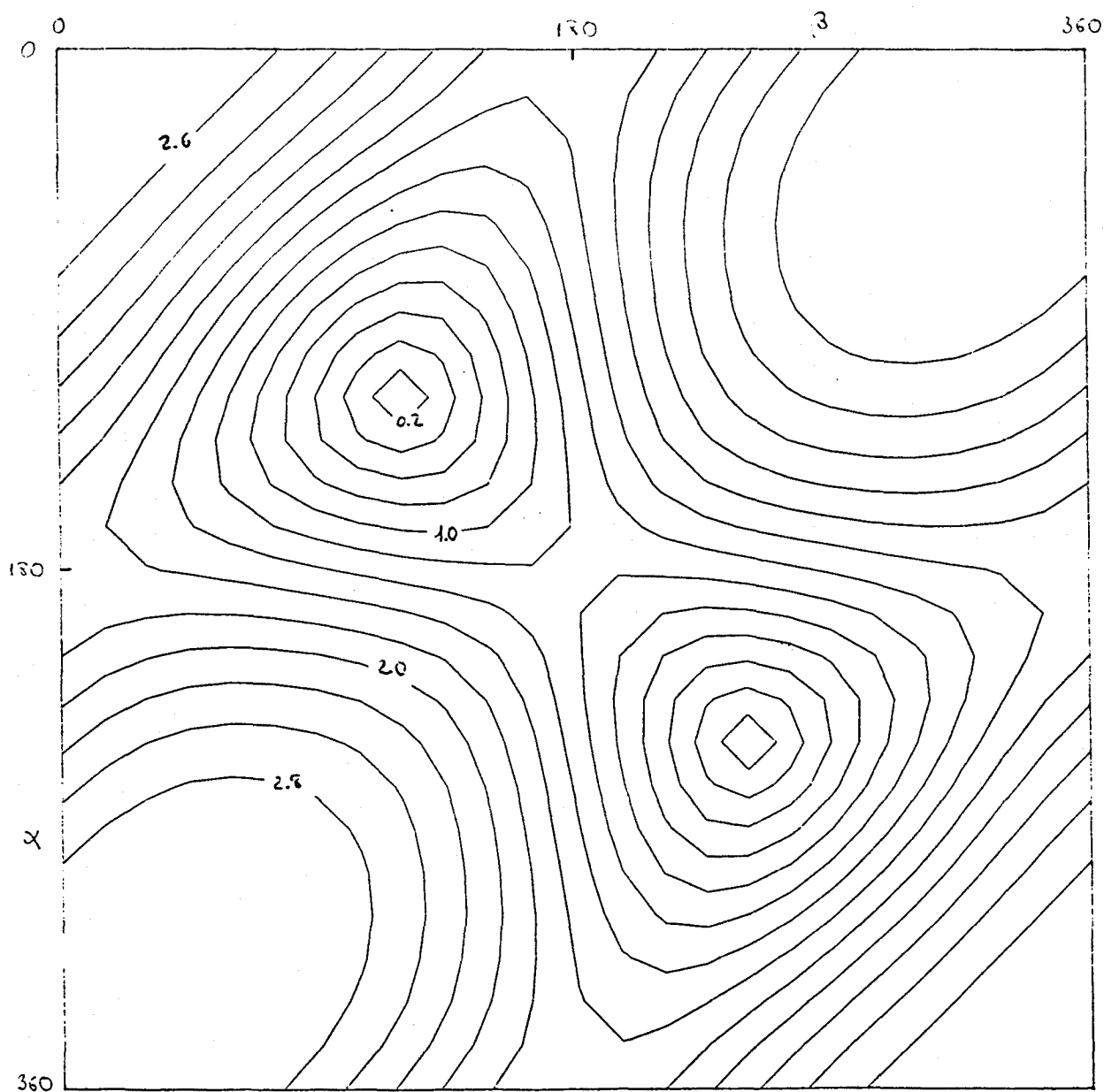


FIGURA 2.20 - Mapa del moment dipolar en funció dels angles de rotació de l'àcid malònic. Les línees estan separades per 0.2 Debyes i van des del mínim absolut fins a 2.8 D. Els punts han estat calculats mitjançant el mètode MNDO.

mínims conformationals.

2.4.3.- MOMENT DIPOLAR SEGONS ELS MÈTODES DE QUADRATURA.

Introduint l'expressió general 2.4 per a la resolució d'integrals segons els mètodes de quadratura en l'equació 2.3 pel càlcul de propietats en molècules no rígides, hom obté:

$$\langle g \rangle = \frac{\sum_{i=1}^n g(\vec{r}_i) \cdot f(\vec{r}_i) \cdot w(\vec{r}_i)}{\sum_{i=1}^n f(\vec{r}_i) \cdot w(\vec{r}_i)} \quad (2.38)$$

Tenint en compte que només hi ha dues coordenades conformationals, s'ha utilitzat un dels mètodes de quadratura més senzills, que consisteix en aproximar les integrals mitjançant la suma del volum d'n prismes centrats en punts equidistants, amb una alçada igual al valor de la funció a cada punt i una base igual al quadrat de l'interval de separació entre dos punts veïns. Per tant, si a més considerem que la propietat a calcular és el modul al quadrat del vector moment dipolar, queda:

$$\langle \mu^2 \rangle = \frac{\sum_{i,j} \mu^2(\alpha_i, \beta_j) \cdot f(\alpha_i, \beta_j) \Delta\alpha_i \Delta\beta_j}{\sum_{i,j} f(\alpha_i, \beta_j) \Delta\alpha_i \Delta\beta_j} \quad (2.39)$$

Com que els increments $\Delta\alpha_i$ i $\Delta\beta_j$ han estat escollits constants i iguals a 15 graus, desapareixen, per simplificació, de l'expressió anterior. També, hom pot substituir $f(\alpha_i, \beta_j)$ per la forma que pren la funció densitat.

$$\langle \mu^2 \rangle = \frac{\sum_{i,j} \mu^2(\alpha_i, \beta_j) \cdot \exp(-U(\alpha_i, \beta_j)/RT)}{\sum_{i,j} \exp(-U(\alpha_i, \beta_j)/RT)} \quad (2.40)$$

On l'energia conformacional $U(\alpha_i, \beta_j)$ està expressada en Kcal/mol. Els sumatoris s'han extès a totes les conformacions considerades en els apartats anteriors, havent-se utilitzat els valors del moment dipolar i l'energia allà referits.

D'aquesta manera i per a una temperatura de 25°C s'ha obtingut per l'arrel quadrada del valor mig del quadrat del moment dipolar de l'àcid malònic un valor de 2.03 D.

Aquest resultat és clarament inferior al valor de 2.57, mitja dels obtinguts experimentalment a partir de dissolucions diluïdes d'àcid malònic en dissolvents apolars (65-67). La diferència de 0.54 Debyes no pot ser deguda a l'error del mètode de càlcul ja que sol ser molt més petit, tampoc a l'error experimental que és igualment petit (237) i difícilment als dos a la vegada. El més probable és que sigui causada per l'anomenat efecte del dissolvent. La interacció entre el solut i el dissolvent, encara que aquest sigui apolar, pot provocar alteracions en el primer desviant el del seu comportament com a molècula lliure. Tal com ja s'ha comentat anteriorment, el dioxà sol augmentar el moment dipolar de les molècules estudiades en el seu si (55,60,61),

i les mesures experimentals referides han estat realitzades en aquest dissolvent.

La no existència de dades experimentals del moment dipolar de l'àcid malònic en estat gasós no permet de tenir una referència rigurosament segura per a confirmar el què s'ha dit més amunt. Malgrat tot, la fidelitat del mètode MNDO i la densitat de conformacions considerades en el procés de càlcul són un aval prou important com per a prendre el valor de 2.03 D. com el corresponent al moment dipolar mig de la molècula d'àcid malònic lliure a la temperatura de 25°C.

2.4.4.- MOMENT DIPOLAR SEGONS ELS METODES DE MÍNIMS CONFORCIONALS.

L'expressió general pel càlcul de propietats de molècules no rígides segons els mètodes de mínims conformacionals (equació 2.5) es converteix en el present cas en:

$$\langle \mu^2 \rangle = \frac{\sum_i \mu_i^2(\alpha, \beta) \cdot \exp(-U_i(\alpha, \beta)/RT)}{\sum_i \exp(-U_i(\alpha, \beta)/RT)} \quad (2.41)$$

On els sumatoris s'extenen a tots els mínims conformacionals que es considerin.

Segons quans i quins siguin els mínims utilitzats, i això depen de com se'ls identifica, l'equació 2.41 pot donar un resultat o un altre. En el present treball es consideren tres casos diferents.

2.4.4.1.- MODEL AMB MÍNIMS REALS.

El menys habitual, però més rigorós, consisteix en analitzar a fons la hipersuperfície d'energia conformacional per tal de localitzar correctament els seus mínims.

Tenint en compte l'energia i el moment dipolar dels mínims trobats en els apartats anteriors mitjançant el mètode MNDO, l'expressió 2.41 dona per a l'àcid malònic a 25°C un moment dipolar mig de 1.65 Debyes. Les dades corresponents a aquest càlcul estan a la taula 2.3

<u>mínims</u>	<u>$U_i(\alpha, \beta)$</u>	<u>$f_i(\alpha, \beta)$</u>	<u>$\frac{f_i(\alpha, \beta)}{\sum_i f_i(\alpha, \beta)}$</u>	<u>$\mu_i(\alpha, \beta)$</u>
(60,60)	0.404	0.506	0.244	4.292
(120,120)	0.000	1.000	0.483	0.000
(240,60)	0.340	0.563	0.272	6.193

$$\langle \mu^2 \rangle = 2.735 \text{ D}^2$$

TAULA 2.3 - Les energies estan expressades en Kcal/mol. És de notar que la conformació més estable és la que té un moment dipolar més baix.

Amb aquest resultat, inferior en 0.38 Debyes al que podem considerar com a valor veritable, es posa clarament de manifest l'arbitrarietat que significa només tenir en compte la contribució dels mínims conformacionals, sobretot en casos com aquest en que la molècula té una àmplia mobilitat conformacional.

Molt sovint, les conformacions utilitzades en expressions com la 2.41 són les que resulten de col·locar els enllaços rotacionals en cada una de les posicions que l'experiència o la teoria indiquen com a mínims. És el cas de l'Aproximació de l'Estat Isomèric Rotacional.

Per a analitzar la fiabilitat d'aquesta manera d'escollir les conformacions dels mínims, s'ha calculat el moment dipolar mig de l'àcid malònic segons els models que A. Abe (167) ha utilitzat en l'estudi de l'ester dimetílic d'aquest mateix diàcid mitjançant l'AEIR.

2.4.4.2.- MODEL AMB 3x3 ROTÒMERS.

En un primer model A. Abe considera que la rotació entorn a l'enllaç C-COOR presenta tres mínims que corresponen a l'eclipsament per part del grup C=O dels hidrogens metilènics i de l'altre carboni. Dades espectroscòpiques d'àcids (238,239) i d'esters d'àcids alifàtics (240-244) així com l'estudi conformacional d'aquestes molècules (112), apunten que la rotació del grup carboxílic presenta tres mínims coincidents amb els acabats d'indicar.

Per tant, són 9 (3x3) els isòmers conformacionals que aquest model considera que cal utilitzar en l'expressió 2.41. Però, gràcies a la simetria de la rotació intramolecular de l'àcid malònic, aquest nombre es redueix a 5 isòmers diferents.

Encara que A. Abe en el seu treball calcula l'energia de les conformacions del model mitjançant una funció ana

lítica de potencial, aquí hom utilitza les dades proporcionades pels càlculs MNDO de la secció 2.4.1..

A la taula 2.4 hi ha indicat per a cada una d'aquestes cinc conformacions el valor del seu moment dipolar al quadrat i el pes estadístic que segons l'MNDO li correspon.

	0	120	graus
0	0.000 7.865		
120	0.110 4.639	0.769 0.000	
240	0.107 4.658	0.013 5.124	
graus			

TAULA 2.4 - A les files s'indica el valor del primer angle de rotació i a les columnes el segon. Per a cada conformació la xifra superior correspon al seu pes estadístic i la inferior al quadrat del seu dipol.

El fet més evident de la taula 2.4 és que el present model només inclou a un (el de menor moment dipolar) dels tres mínims obtinguts en l'anàlisi conformacional MNDO. Això és un clar exponent de que situant els enllaços rotacionals en els seus mínims energètics hom no obtindrà necessàriament tots els mínims moleculars. Les interaccions de

mig abast poden donar lloc a mínims no previstos, tal com succeeix aquí amb la interacció entre els dos grups carboxílics.

Per altra banda, els demès rotòmers de la taula 2.4, amb un moment dipolar més gran que el del mínim real (120, 120), tenen un pes estadístic molt baix. D'aquí que el moment dipolar mig que en resulta és de 1.04 Debyes, extremadament inferior al de referència.

A. Abe en el seu càlcul (167) també obté un valor molt baix pel dipol mig del diester malònic. Però, basant-se en l'anàlisi de Moravia i col. (241,242) planteja una correcció del model introduint un paràmetre β que augmenta el pes estadístic de les conformacions amb un o dos angles a zero graus (eclipsi oxigen carbonílic-carboni). Variant adequadament el valor d'aquest paràmetre obté un moment dipolar concordant amb l'experimental.

Si hom aplica aquí una mesura del mateix tipus, la qual pot ser difícil de justificar, és evident que en augmentar la importància de les conformacions de la primera columna de la taula 2.4 el moment dipolar mig de la molècula serà més gran i es podrà aconseguir un bon resultat. Emperò, està clar que això no significa pas que les aproximacions conformacionals fetes siguin ben correctes.

2.4.4.3.- MODEL AMB 6x6 ROTÒMERS.

El segon model usat per A. Abe (167) considera sis mínims en la rotació C-COOR. Als tres anteriors, correspo-

nents als eclipsis C=O/CH i C=O/CC, n'hi afegeix tres més provinents d'eclipsis similars amb l'oxigen hidroxílic del grup àcid. Abe basa aquesta elecció en les baixes barreres (239,244) que separen els tres mínims del model anterior i en les opinions de Williams i col. (243) en el sentit de que això pot ser degut a l'existència d'una rotació amb sis pous d'energia.

Les 36 (6x6) conformacions que incluria aquest model es converteixen en 15 degut a la simetria de la rotació. A la taula 2.5 estan indicats aquests rotòmers junt amb el moment dipolar al quadrat i el pes estadístic que el mètode MNDO els atorga.

Aquest model és més complet, ja que a la vegada que inclou a tots els mínims MNDO, el fet de considerar 15 confòrmers és una mostra més amplia de l'espai conformacional. Emperò, la manera uniforme d'estar distribuïts fa que molts corresponguin a punts poc importants, que es perdin conformacions més representatives i que en definitiva constitueixin una mostra encara pobre de l'espai conformacional.

A la figura 2.21 estan indicats, sobre la superfície de potencial calculada mitjançant el mètode MNDO, els confòrmers que aquest model i l'anterior utilitzen, veient-se clarament la seva mala distribució.

El moment dipolar mig que es dedueix de les dades de la taula 2.5 és de 2.31 Debyes, lleugerament (0.28 D.) superior al valor trobat pel càlcul MNDO. Aquesta diferència és encara significativa si del resultat se'n volen treure conclusions sobre l'equilibri conformacional de la molècula.

	0	60	120	180	graus
0	0.000				
	7.865				
60	0.062	0.273*			
	7.392	4.292			
120	0.092	0.032	0.638*		
	4.639	1.438	0.000		
180	0.000	0.009	0.006	0.000	
	2.683	2.358	1.705	1.454	
240	0.089	0.360*	0.011		
	4.658	6.193	5.124		
300	0.046	0.022			
	7.409	7.972			
graus					

TAULA 2.5 - Per a cada conformació la xifra superior indica el seu pes estadístic i la inferior el quadrat del seu moment dipolar. Amb asterisc se senyalen les conformacions que es corresponen amb els mínims MNDO. Són les que tenen un pes més gran.

Les tres conformacions que coincideixen amb els tres mínims MNDO aporten 1.84 D. dels 2.31 D. del dipol mig, mentre que les altres 12 conformacions expliquen els 0.47 D. restants. En el fons aquest model és com el que usa només els mínims reals (secció 2.4.4.1.) però amb una correcció que con

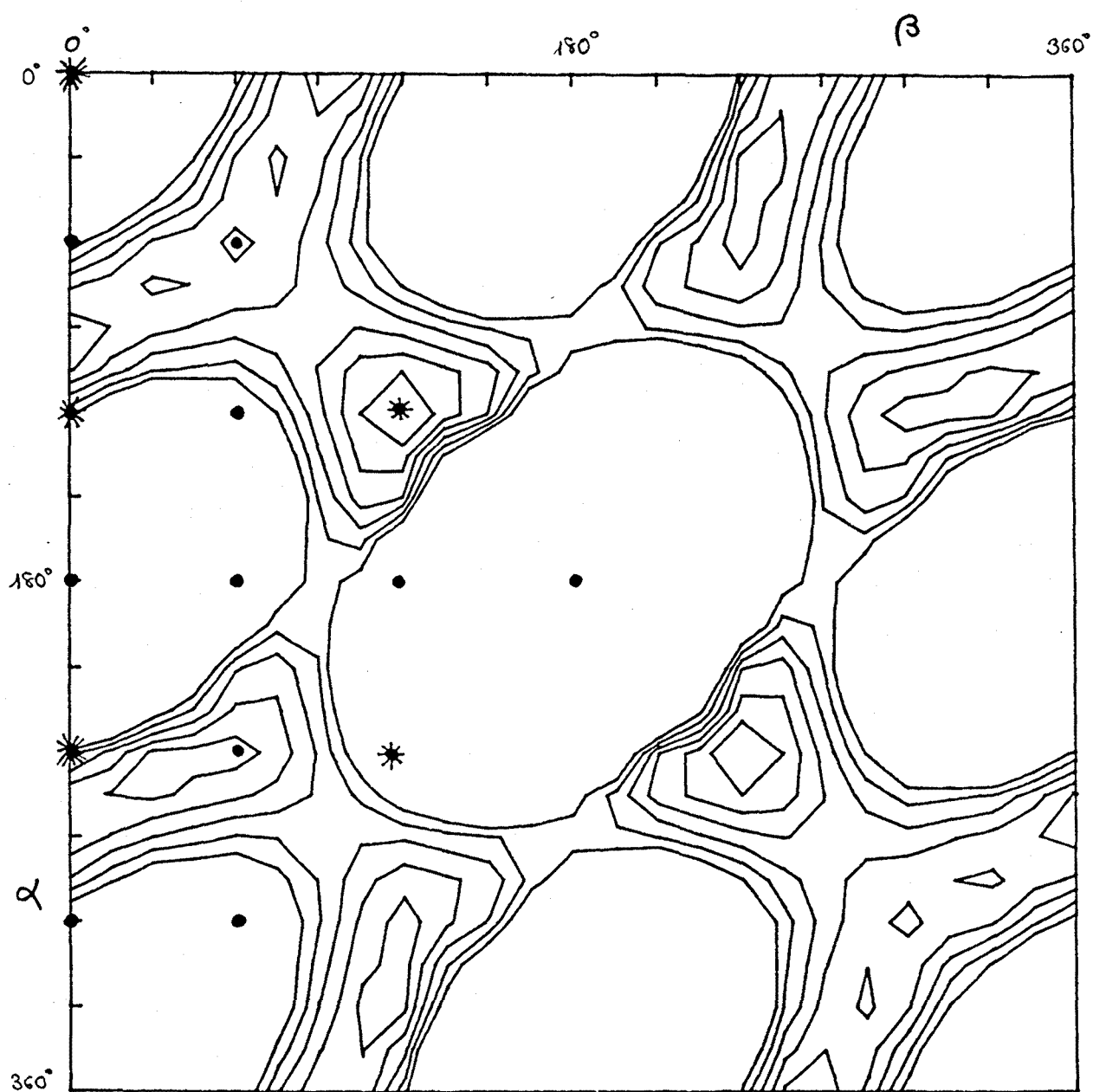


FIGURA 2.21 - Localització sobre la superfície de potencial MNDO de la molècula d'àcid malònic de les conformacions que el model de 3x3 rotòmers (*) i el model de 6x6 rotòmers (•) consideren a l'hora de calcular el moment dipolar mig d'aquesta molècula.

sisteix en considerar la contribució d'un cert nombre d'altres conformacions.

En definitiva, es veu com és de difícil calcular el valor mig d'una propietat d'una molècula no rígida de gran mobilitat si hom no té en compte la forma de la seva superfície de potencial.

2.4.5.- MOMENT DIPOLAR SEGONS EL MÈTODE DE MONTE CARLO.

Per a realitzar el càlcul Monte Carlo de les integrals de l'equació 2.3 cal disposar d'una expressió analítica que permeti de conèixer el valor de l'energia i del moment dipolar per a qualsevol punt de l'espai conformacional.

2.4.5.1.- FUNCIO ENERGIA POTENCIAL.

Encara que existeixen força tipus diferents de funcions de potencial intramolecular amb les corresponents col·leccions de paràmetres més o menys transferibles d'unes molècules a d'altres (109,112,173-175,190,195-202), s'ha pres com a referència la superfície calculada pel mètode MNDO, i a ella s'ha ajustat una funció analítica apropiada.

D'acord amb la bibliografia (109,173-175), un tipus de funció adequat per a descriure la doble rotació de l'àcid malònic és:

$$V(\alpha, \beta) = \frac{V_0}{2} \left[(1 + \cos 3\alpha) + (1 + \cos 3\beta) \right] + \sum_{i < j} \left(\frac{A_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} + \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \right) \quad (2.42)$$

En ella el primer terme descriu el potencial torsional intrínsec a l'enllaç que gira, i els termes del sumatori tenen en compte les interaccions no enllaçants entre els àtoms de la molècula, essent aquestes del tipus de van der Waals i coulòmbiques.

Dels paràmetres de l'expressió 2.42 s'han optimitzat V_0 , i els paràmetres A_{ij} i C_{ij} corresponents a les interaccions $O^* \dots O$, $O^* \dots O^*$, $O \dots O$, $O^* \dots C$ i $O \dots C$, on O^* representa l'oxigen carbonílic i O l'oxigen hidroxílic.

Pels demès paràmetres s'han utilitzat els valors que Lifson i col. (245,246) van deduir per a la interacció entre molècules d'àcids dicarboxílics.

Els paràmetres a optimitzar s'han anat modificant fins que la suma de les diferències al quadrat entre l'energia MNDO per a cada punt i la calculada mitjançant la funció 2.42 s'ha fet mínima.

A la taula 2.6 hi ha indicats els valors dels paràmetres proposats per Lifson i col.. Els factors de correcció corresponents a les interaccions optimitzades i el valor de V_0 estan a la taula 2.7

El signe negatiu que apareix en alguns dels factors fa perdre tot el significat dels paràmetres corresponents. Emperò, en el nostre cas no es tracta pas de deduir uns va-

	$A \cdot 10^{-3}$	C	q
C	1811	532	-0.20
Co	3022	1340	0.42
H	7.15	32.9	0.10
O _c	275	502	-0.38
O _H	275	502	-0.39
Ho	0	0	0.35

TAULA 2.6 - Paràmetres de Lifson i col. (245) pel potencial L-J (12-6-1) entre àcids carboxílics. Els paràmetres A i C són atòmics. Per a la interacció entre els àtoms i i j cal fer $A_{ij} = (A_i \cdot A_j)^{1/2}$ i $C_{ij} = (C_i \cdot C_j)^{1/2}$. Unitats: energia en Kcal/mol, longitud en Å i càrrega en electrons.

interacció	correcció a A_{ij}	correcció a C_{ij}
C...O*	-0.243107	0.876835
C...O	0.447873	2.397785
O*...O*	-0.032226	-3.664377
O...O*,		
O...O	-0.103361	-3.953152

$$V_0 = -0.0304 \text{ Kcal/mol}$$

TAULA 2.7 - Interaccions optimitzades. Els factors de correcció multipliquen als corresponents paràmetres A_{ij} i C_{ij} .

lors paramètrics generalitzables, sino que es vol obtenir una funció analítica que s'ajusti al màxim als punts calculats pel mètode MNDO.

La desviació standard de l'ajustament és de 0.0643 Kcal/mol, molt bona si es té en compte que s'han ajustat 168 punts distribuïts en un marge energètic que va de 0 a 19.19 Kcal/mol

2.4.5.2.- FUNCIO MOMENT DIPOLAR.

Seguint el mateix criteri que per a la funció d'energia conformacional, s'ha obtingut una funció analítica que reproduïx molt fidelment el valor del moment dipolar per a cada una de les conformacions estudiades pel mètode MNDO.

La principal dificultat en aquest tipus de problema està en trobar la funció a optimitzar més adequada. La funció moment dipolar que s'ha utilitzat és una modificació de les funcions que Y. G. Smeyers (247-249) dedueix per a l'energia conformacional de molècules que presenten una doble rotació interna (acetona, dimetilamina, etc.). La seva forma és:

$$\begin{aligned} \mu(\alpha, \beta) = & V_1(\cos\alpha + \cos\beta) + V_2(\cos\alpha \cdot \cos\beta) + V_3(\cos 2\alpha + \cos 2\beta) + \\ & + V_4(\cos 2\alpha \cdot \cos\beta + \cos\alpha \cdot \cos 2\beta) + V_5(\cos 2\alpha \cdot \cos 2\beta) + \\ & + V_6(\sin\alpha - \sin\beta) + V_7(\cos\alpha \cdot \sin\beta - \sin\alpha \cdot \cos\beta) + \\ & + V_8(\cos 2\alpha \cdot \sin\beta - \sin\alpha \cdot \cos 2\beta) + V_9(\sin\alpha \cdot \sin\beta) + \\ & + V_{10}(\sin 2\alpha \cdot \sin 2\beta) \end{aligned} \quad (2.43)$$

Els valors obtinguts pels 10 paràmetres de la funció 2.43 després del procés d'optimització estan a la taula 2.8. La desviació standard de l'ajustament ha resultat ser de 0.0944 D.

$V_1 = 0.798825$	$V_6 = -0.307139$
$V_2 = 0.238649$	$V_7 = -0.628613$
$V_3 = 0.014912$	$V_8 = 0.232482$
$V_4 = -0.353253$	$V_9 = -0.905364$
$V_5 = 0.171830$	$V_{10} = 0.104612$

TAULA 2.8 - Parametres optimitzats corresponents a la funció moment dipolar.

2.4.5.3.- CÀLCUL I RESULTATS.

D'acord amb les expressions deduïdes a la secció 2.3.4.1., el valor mig del quadrat del moment dipolar de l'àcid malònic ve donat per

$$\langle \mu^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \mu_i^2(\alpha, \beta) \quad (2.44)$$

On $\mu_i^2(\alpha, \beta)$ és el moment dipolar al quadrat de la conformació i , caracteritzada pels angles de rotació (α, β) , i N és el nombre de conformacions independents escollides aleatòriament segons la funció de distribució $\exp(-U(\alpha, \beta)/RT)$.

Tal com s'ha descrit a la secció 2.3.4.1.2.1., a

partir d'una geometria inicial escollida aleatòriament s'ha generat una cadena de Markov de conformacions. Per a passar d'una conformació de la cadena a la següent s'han modificat cada vegada simultàniament els dos angles de rotació en una quantitat aleatòria que com a màxim era de 75 graus

$$\begin{aligned}\mu_i &\longrightarrow \mu_{i+1} \\ \alpha_i &\longrightarrow \alpha_{i+1} = \alpha_i + (2\delta_\alpha - 1) \cdot 75 \quad 0 \leq \delta_\alpha \leq 1 \quad (2.45) \\ \beta_i &\longrightarrow \beta_{i+1} = \beta_i + (2\delta_\beta - 1) \cdot 75 \quad 0 \leq \delta_\beta \leq 1\end{aligned}$$

Amb els criteris del Mètode de Metropolis (secció 2.3.4.1.2.1.) s'ha decidit si el pas d'una conformació a una altra era permès, en cas que sí la nova conformació entrava a formar part de la cadena, si en canvi el pas era prohibit la conformació de partida es repetia com a nou punt de la cadena de Markov.

El valor de 75 graus com a increment angular màxim ha estat pres perquè dona un 55-60% de passos rebutjats, la qual cosa és garantia de que s'ha efectuat un bon rastreig de la superfície de potencial.

Per a assegurar la independència de les conformacions que participen en el sumatori de 2.44 no s'han pres totes les que formen part de la cadena de Markov sino una de cada n . Després d'haver tantejat diferents valors per a aquesta n , el gran tamany dels salts angulars permet d'assegurar la no correlació entre punts separats per 1, 2 o 3 conformaçions, és a dir, quan n val 2, 3 o 4.

L'avantatge del mètode de Monte Carlo amb l'algo-

risme de Metropolis és que la reducció de varianza que significa usar una variable aleatòria amb una funció de distribució igual a la funció densitat del col·lectiu canònic permet d'obtenir un valor aproximat per a $\langle \mu^2 \rangle$ sense haver d'emprar un nombre N massa exagerat de punts de l'espai conformational. Més encara, en el cas de l'àcid malònic, amb un espai bidimensional aquest nombre N pot ser molt petit. A la taula 2.9 hi ha els resultats obtinguts en diferents càlculs realitzats en diferents condicions de treball.

c.markov	%reb.	N (n)	$\langle \mu^2 \rangle \pm 3\sqrt{\frac{D\mu^2}{N}}$	$\langle \mu^2 \rangle^{1/2}$
1000	55.1	500(2)	4.027 \pm 0.350	2.01
2000	56.3	500(4)	4.379 \pm 0.342	2.09
5000	55.6	500(10)	4.068 \pm 0.353	2.02
8000	57.0	800(10)	4.053 \pm 0.280	2.01
5000	56.2	2500(2)	4.051 \pm 0.156	2.01
resultat MNDO ...			4.112	2.03

TAULA 2.9 - Taula resum dels resultats Monte Carlo pel moment dipolar mig de l'àcid malònic. Les unitats són en Debyes. $D\mu^2$ és la varianza de μ^2 .

En la taula 2.9 es posa clarament de manifest la coincidència dels valors Monte Carlo amb l'obtingut mitjançant els mètodes de quadratura i l'MNDO. Al costat de cada resultat $\langle \mu^2 \rangle$ es posa l'error absolut comès, encara que en el nostre cas no té massa sentit, ja que indica la desviació

respecte del valor que hom obtindria si pogués resoldre exactament les integrals de l'equació 2.3 en les que intervenen les funcions aproximades de l'energia i del moment dipolar. És a dir, no dóna l'error respecte del valor 4.112 que és l'exacte MNDO. Però, serveix per a veure com la variança és molt semblant en tots els càlculs i com l'error absolut disminueix en augmentar N. A la mateixa taula també queda patent com amb uns valors d'N no gaire exagerats es poden obtenir uns resultats força satisfactoris.

A la figura 2.22 hi ha representades sobre la superfície d'energia conformacional els confòrmers emprats en un dels càlculs de la taula 2.9.. Es veu clarament com aquests corresponen majoritàriament a punts d'alta probabilitat.

A la figura 2.23 es representa l'evolució del valor de $\langle \mu^2 \rangle^{1/2}$ a mesura que es va allargant la cadena de Markov fins que acaba convergint a un valor final.

Està clar que en el cas de l'àcid malònic resulta més laboriós fer el càlcul pel mètode Monte Carlo que no pas sumant punt a punt la contribució de les 168 conformacions calculades pel mètode MNDO. Però, és un bon exemple per a posar de manifest l'error a que poden conduir els mètodes de mínims conformacionals, i la factibilitat d'aplicar el mètode de Monte Carlo en molècules de tamany relativament petit. En molècules que com els altres diàcids tenen més angles de rotació interna es fa més difícil efectuar el càlcul punt a punt (impossible pràcticament si el càlcul és mecanoquàntic). Per això, en el càlcul de propietats de molècules no rígides no gaire grans, l'ús del mètode de Monte Carlo representa

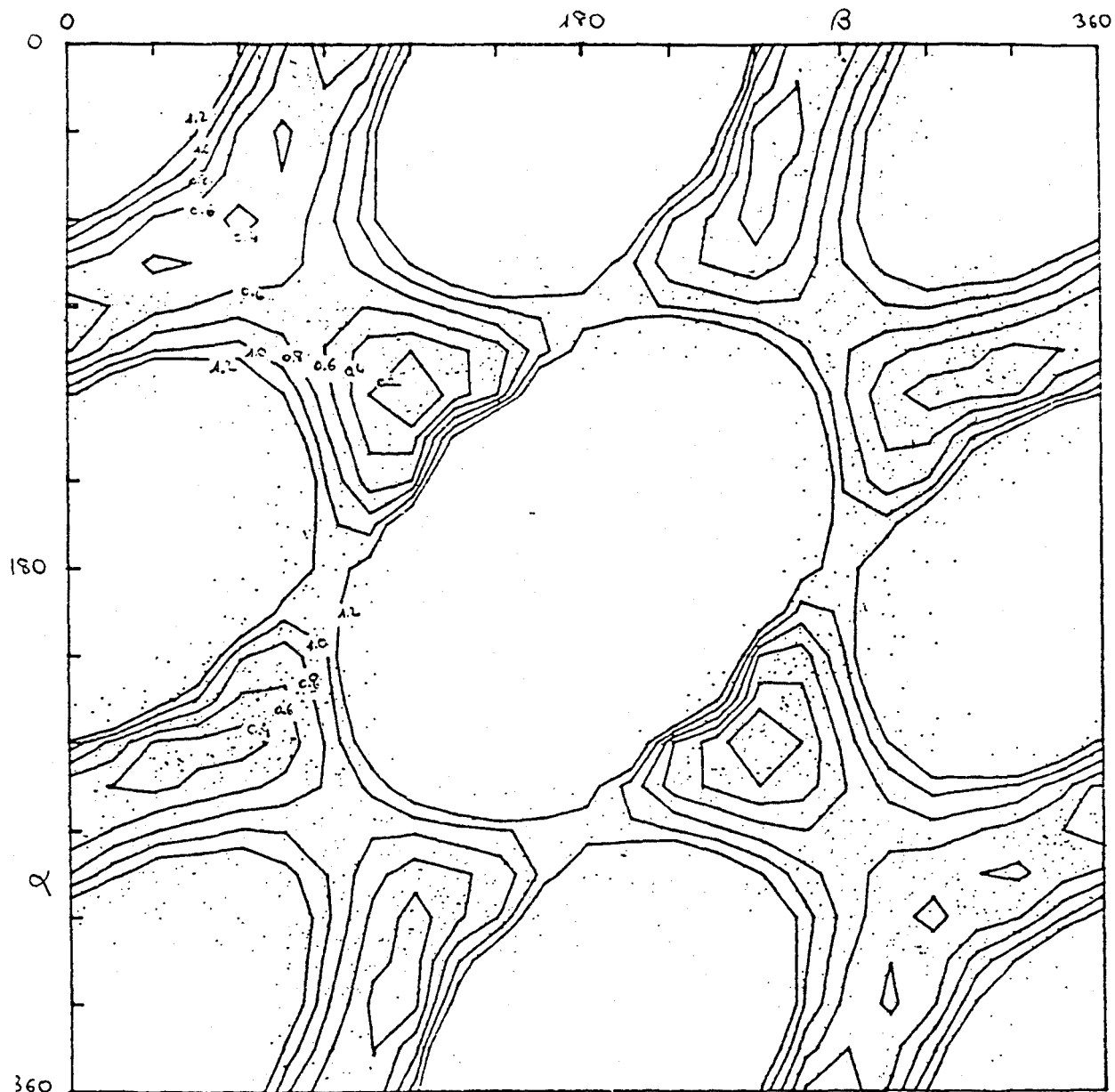


FIGURA 2.22 - Representació de les conformacions que constitueixen la cadena de Markov d'un dels càlculs Monte Carlo del moment dipolar mig de l'àcid malònic. Els punts es distribueixen més o menys uniformement per les zones de baixa energia de la superfície de potencial.

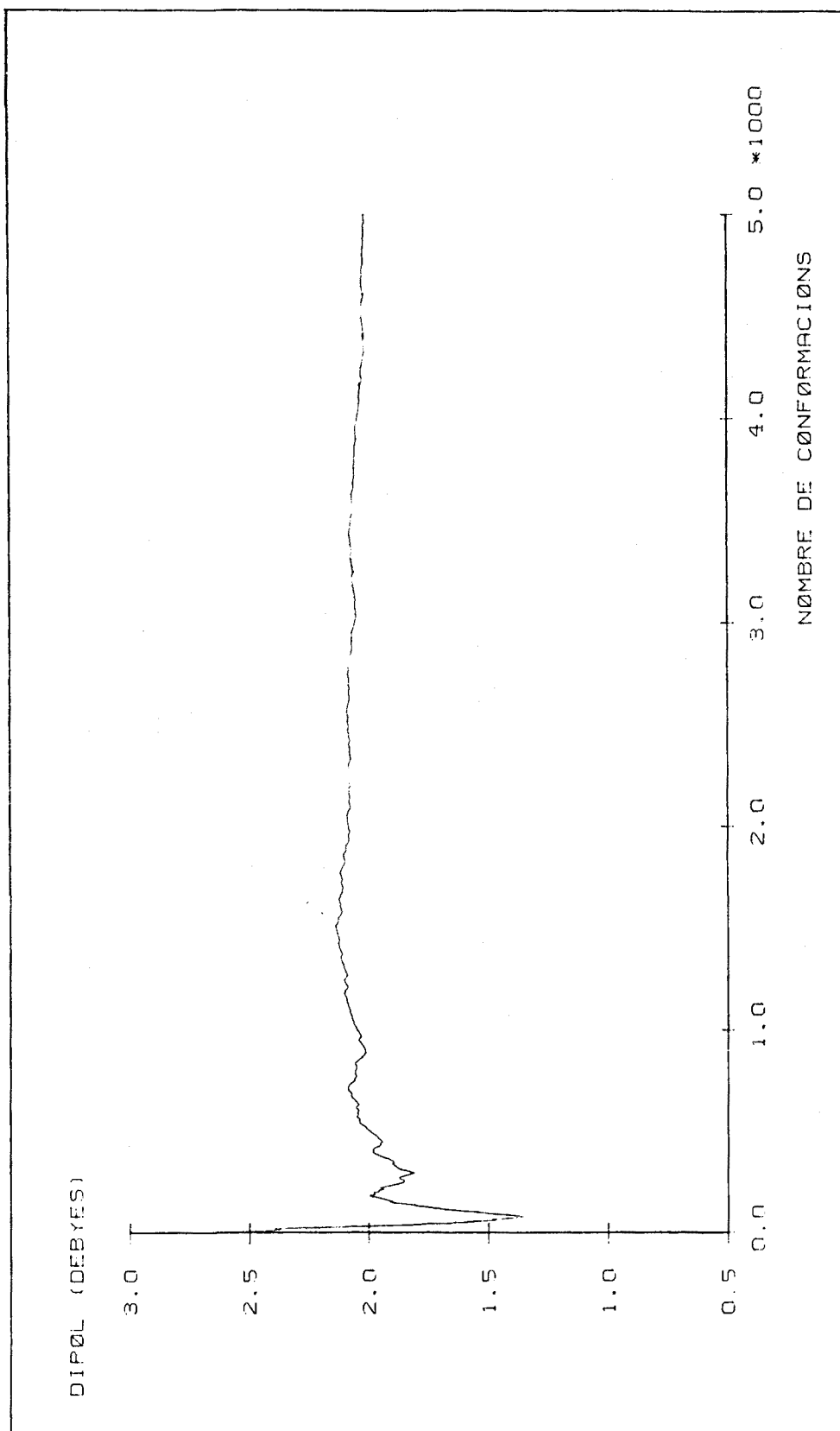


FIGURA 2.23 - Variació del moment dipolar de l'àcid malònic al llarg de la cadena de Markov d'un dels càlculs Monte Carlo d'aquesta propietat.

una bona alternativa, ja que si per una banda evita la incertesa dels mètodes de mínims conformationals, per l'altra és més manipulable, senzill i bo que els mètodes de quadratura.

Per a poguer comparar resultats es mostren a la taula 2.10 els valors que pel moment dipolar mig s'han obtingut mitjançant els diferents procediments analitzats en el present treball.

mètode	$\langle \mu^2 \rangle^{1/2}$
quadratura	2.03
mínims conformationals	
amb mínims reals	1.65
amb 3×3 rotòmers	1.04
amb 6×6 rotòmers	2.31
monte carlo	2.01

TAULA 2.10 - El moment dipolar mig per a cada un dels diversos mètodes està expressat en Debyes.

2.5.- MOMENT DIPOLAR MIG D'ALTRES ÀCIDS α,ω -DICARBOXÍLICS.

2.5.1.- ÀCID SUCCÍNIC.

La molècula d'àcid succínic, de formula $\text{HOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$, presenta rotació interna al voltant de tres enllaços diferents. L'espai conformatcional és, doncs, tridimensional i això limita la utilització d'alguns dels mètodes descrits anteriorment.

2.5.1.1.- MÈTODES DE QUADRATURA I DE MONTE CARLO.

Si hom considera les conformacions generades en anar girant cada un dels tres enllaços rotacionals a uns intervals de 15 graus en resulten 13824, que per simetria es poden reduir a la meitat més o menys, però no deixa de ser un nombre massa elevat com per a permetre de fer per a cada una d'elles un càlcul precís del seu dipol i la seva energia mitjançant qualsevol mètode mecano-quàntic.

Només el disposar d'una bona funció analítica tant per a l'energia com pel moment dipolar, pot fer possible un càlcul segons algun mètode de quadratura numèrica. Aquestes funcions cal buscar-les entre les moltes proposades en la bibliografia, que difícilment seran tan bones com unes de

ben ajustades a una sèrie amplia de punts calculats mecano-quànticament.

Un càlcul així permetria d'obtenir el valor teòric pel moment dipolar mig de la molècula d'àcid succínic lliure. Emperò, el mateix valor es pot obtenir amb menys esforç bo i utilitzant el mètode de Monte Carlo. Ja que, si bé també demana calcular l'energia i el dipol d'un nombre una mica important de conformacions, aquest no serà superior al precisat pels mètodes de quadratura. A més, per un mateix nombre de càlculs puntuals el mètode de Monte Carlo dóna un resultat més exacte gràcies a la millor selecció de les conformacions estudiades.

Malgrat tot, no s'efectua el càlcul del moment dipolar mig de l'àcid succínic per cap d'aquests dos procediments. Com que en la resta del present treball l'interés es centra en intentar explicar l'efecte dioxà sobre el dipol mig de l'àcid malònic, aquí hom es limita a analitzar les possibilitats d'utilització dels mètodes de quadratura i de Monte Carlo, l'efectivitat dels quals ja ha estat demostrada. En canvi, si que s'ha efectuat el càlcul mitjançant els mètodes de mínims conformacionals per tal de poder avaluar la seva bondat.

2.5.1.2.- MÈTODES DE MÍNIMS CONFORMACIONALS.

En principi és el més senzill dels tres mètodes que es discuteixen, ja que l'aplicació de l'equació corresponent (2.5) per a obtenir el valor de $\langle \mu^2 \rangle^{1/2}$ exigeix el

càlcul de l'energia i el dipol d'un nombre més reduït de conformacions. L'aspecte negatiu, tal com s'ha vist en el cas de l'àcid malònic, està en la imprecisió que representa aquesta excessiva simplificació del problema.

El menor nombre de conformacions a estudiar permet la utilització del mètode MNDO, esdevenint els càlculs més exactes i permetent, per tant, d'atribuir el possible error en el valor de $\langle \mu^2 \rangle^{1/2}$ només a les limitacions del mètode de mínims conformationals emprat.

El primer que cal averiguar és quines són les conformacions més estables que pot adoptar la molècula d'àcid succínic. Els estudis experimentals publicats (116-118) donen una idea de només algunes d'elles. És necessària una anàlisi conformational per a obtenir una informació més completa sobre les mateixes. Per a efectuar-la, hom ha prescindit de qualsevol mena de funció analítica conformational i s'ha centrat en la informació suministrada pels càlculs MNDO.

Una idea aproximada de la posició dels mínims conformationals la donen els mínims rotacionals de cada enllaç (AEIR). Així, l'enllaç central C-C és probable que adopti les posicions dels tres mínims (T, G i G', símbols equivalents a t, g⁺ i g⁻, respectivament) típics de les cadenes hidrocarbonades. Els mínims rotacionals dels enllaços C-COOH són menys coneguts. Per una banda, no serveix la informació provinent de l'estudi de l'àcid malònic, doncs allà els angles més probables depenien fortament de la interacció entre els dos grups carboxílics. El més lògic seria suposar les posicions que l'experiència indica en diversos àcids orgànics (238, 239, 243, 244), es a dir, suposar un eclipsament de l'oxigen car-

bonilic amb els hidrogens metilènics i amb l'altre carboni central.

Emperò, per a mantenir una major coherència en el càlcul, hom ha procedit a localitzar aquests mínims mitjançant el mètode MNDO. S'ha col·locat la molècula de diàcid en diverses conformacions i s'ha calculat la variació d'energia que es produïa en anar girant un dels seus grups àcid. Els resultats estan representats en les figures 2.24, 2.25 i 2.26. La conclusió a la que s'arriba després d'analitzar-les és que la rotació del grup carboxílic presenta dos mínims (figura 2.27) als que anomenarem A i B.

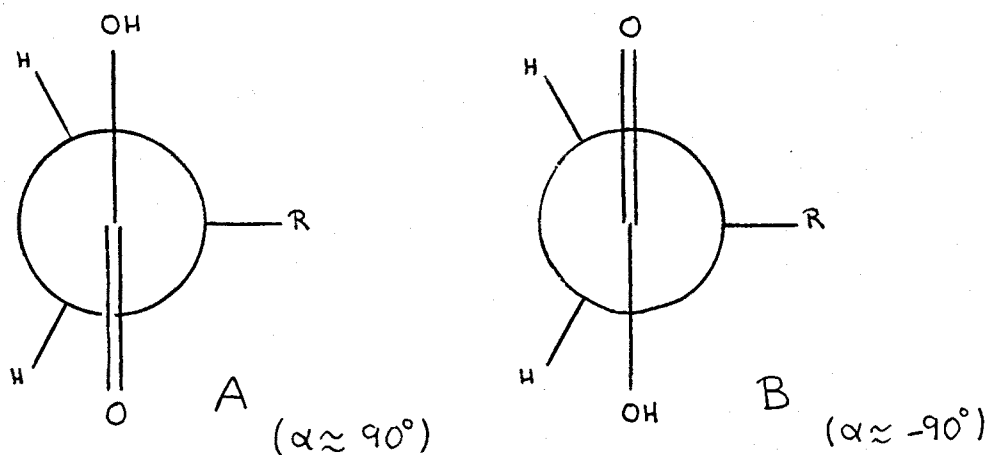


FIGURA 2.27 - Mínims que, segons el mètode MNDO, presenta la rotació de l'enllaç C-COOH.

Amb tot això resulta que són $2 \cdot 3 \cdot 2 = 12$ els possibles mínims conformacionals de l'àcid succínic, els quals per simetria es redueixen a 5 de diferents que anomenarem ATA, ATB, AGA, AGB i AG'A. És per a aquestes conformacions que hom ha efectuat el càlcul de l'energia i del moment di-

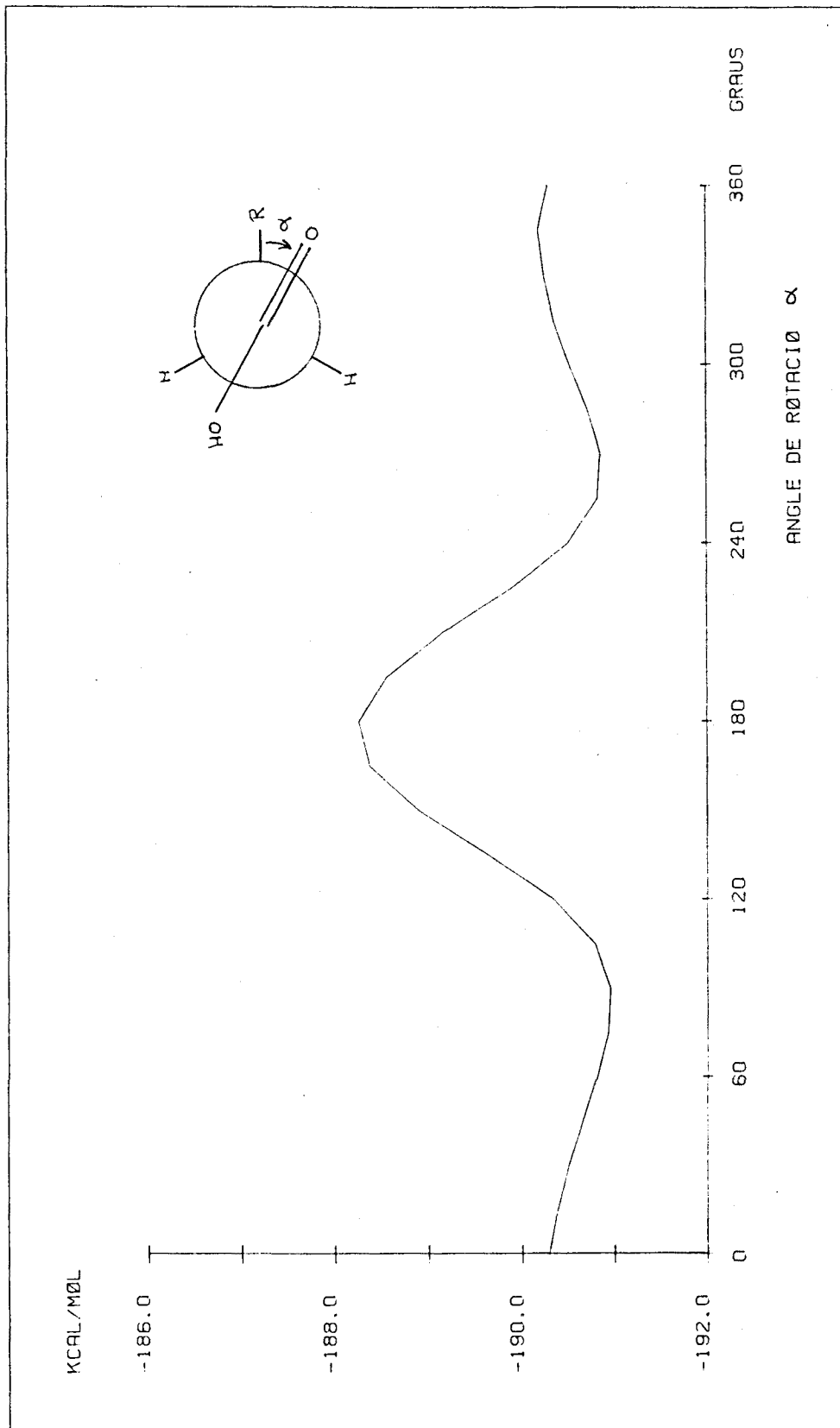


FIGURA 2.24 - Energia de la conformació A de l'àcid succínic en funció de la rotació d'un dels seus grups carboxílics. L'enllaç A és el que gira, l'enllaç central T manté els grups àcid en posició trans i l'altre grup carboxílic està fixat a 90° .

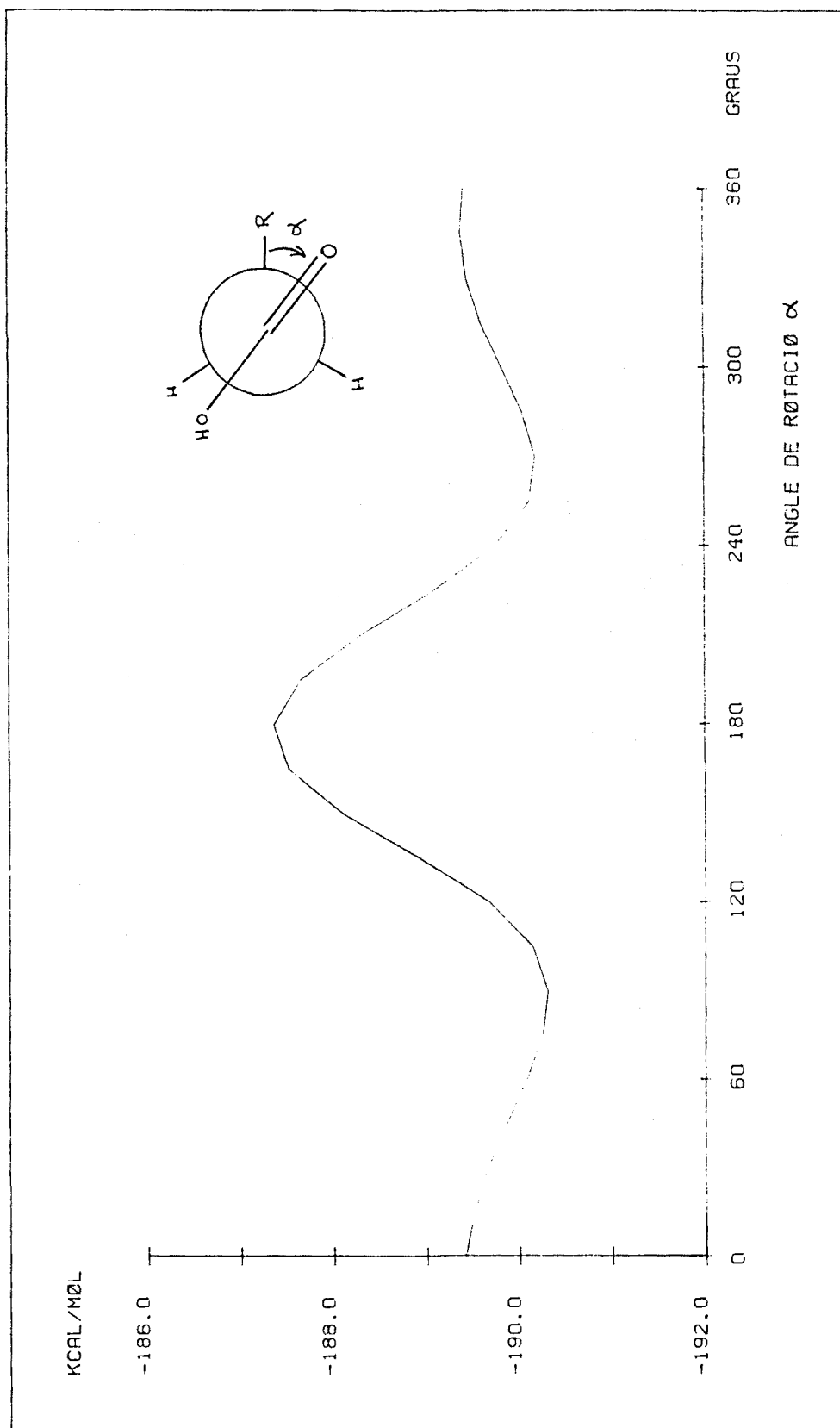


FIGURA 2.25 - Energia de la conformació ATO de l'àcid succínic en funció de la rotació d'un dels seus grups carboxílics. L'enllaç A és el que gira, l'enllaç central T manté els grups àcid en posició trans i l'altre grup carboxílic està fixat a 0° .

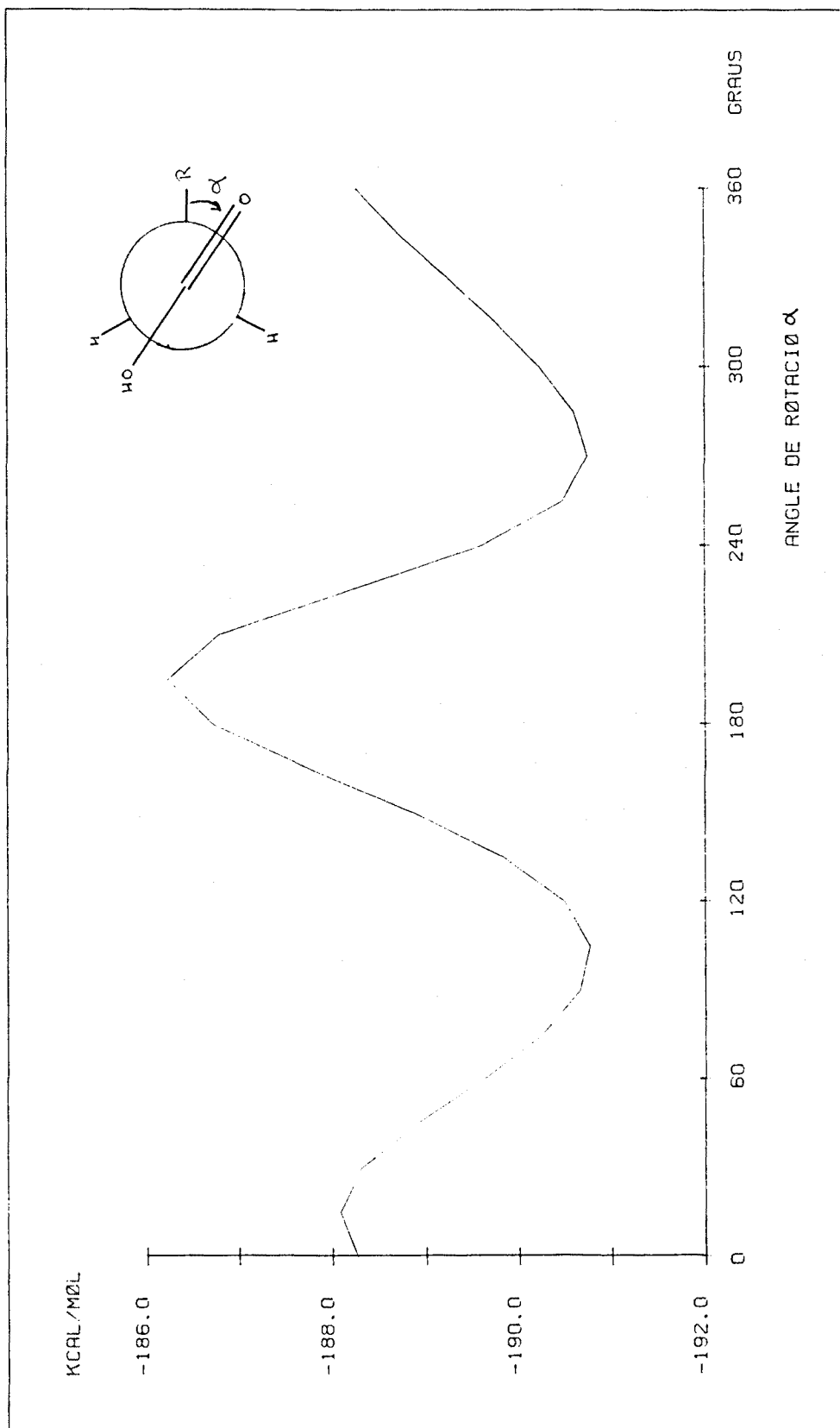


FIGURA 2.26 - Energia de la conformació α de l'àcid succínic en funció de la rotació d'un dels seus grups carboxílics. L'enllaç α és el que gira, l'enllaç central està a 60 graus i l'altre grup carboxílic està fixat a 90°.

polar utilitzant el mètode MNDO. Ara bé, com que només són mínims suposats, s'ha fet simultàniament un càlcul d'optimització geomètrica per a cada un d'ells, podent-se afirmar que les conformacions finalment obtingudes corresponen, segons el mètode MNDO, als veritables mínims conformacionals de l'àcid succínic. Val a dir que en aquesta optimització geomètrica s'han modificat tots els angles i longituds d'enllaç així com els tres angles rotacionals, havent-se mantingut fixe només la planaritat de cada grup carboxílic.

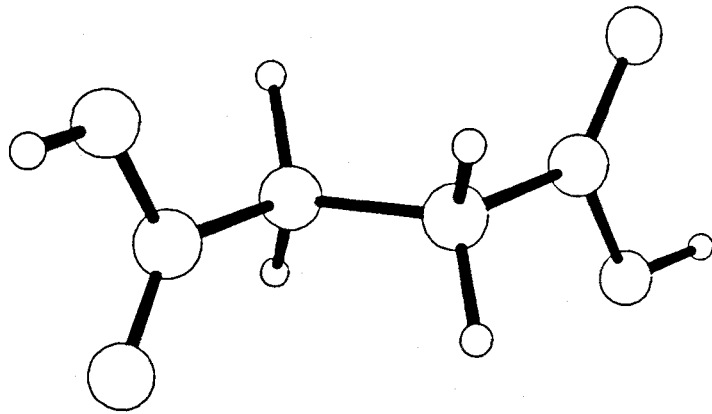
Els valors obtinguts per a l'energia conformacional i el moment dipolar de les 5 conformacions optimitzades estan indicats a la taula 2.11, mostrant-s'hi també els valors finals dels angles rotacionals.

conf.	s	energia	dipol	$\text{HOOC} \overset{\alpha}{\text{C}} - \text{CH}_2 \overset{\beta}{\text{C}} - \text{CH}_2 \overset{\gamma}{\text{C}} - \text{COOH}$		
ATA	1	0.3231	2.4304	83.6	179.3	82.9
ATB	1	0.0000	0.2290	83.1	178.0	-92.2
AGA	1	0.7481	0.1400	80.4	73.2	85.6
AGB	2	0.1113	2.6031	81.5	68.9	-95.0
AG'A	1	0.1986	2.6087	103.3	-62.2	100.5

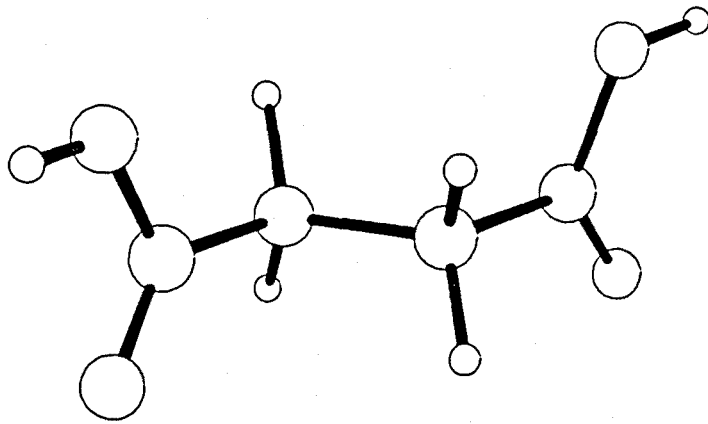
TAULA 2.11 - Les energies, expressades en Kcal/mol, estan referides al mínim més estable. s és el nombre d'isomers idèntics, per simetria, a cada un dels indicats. Els orígens i sentits dels angles α i γ són els senyalats a la figura 2.24. Per a l'enllaç central l'origen està en la disposició cis dels dos grups àcid, corresponent els 180 graus a la situació trans.

En la figura 2.28 hom ha representat les 5 conformacions optimitzades, podent-s'hi comprovar com les interaccions intramoleculares modifiquen el valor teòric dels angles rotacionals corresponents als mínims.

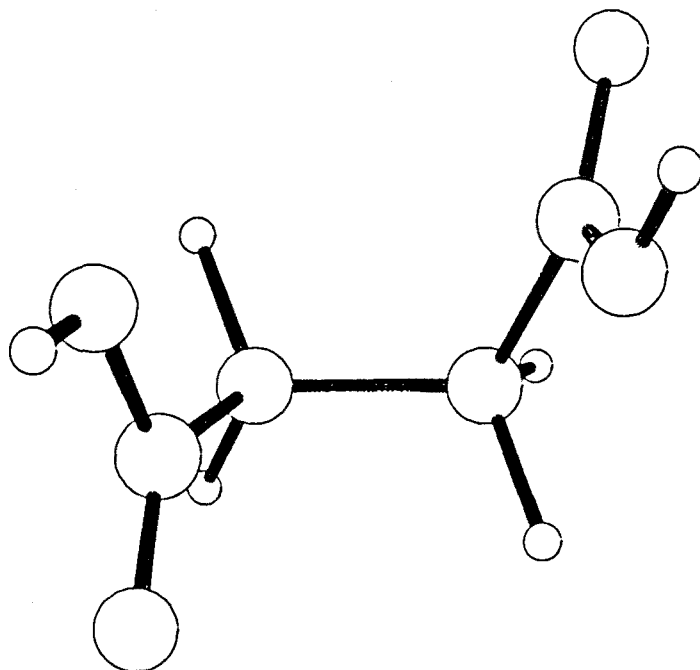
Si hom substitueix els valors de la taula 2.11 en l'equació 2.41 corresponent al càlcul de $\langle \mu^2 \rangle^{1/2}$ pel mètode de mínims conformacionals obté el valor de 2.04 Debyes. Experimentalment el valor mig obtingut (65-67) és de 2.13 D. Ara bé, la gran similitud entre ambdos valors parla més en contra del mètode emprat que no pas a favor. El valor de 2.04 D. és el suposat per a la molècula lliure d'àcid succínic. El valor 2.13 D. correspon a la mesura en dissolució dioxànica. Si tenim en compte que aquest valor experimental pateix la influència del dissolvent, que en el cas de l'àcid malònic s'ha valorat en 0.54 D., és d'esperar que el valor real per a la molècula lliur estigui per sota dels dos resultats. Però, la desconeixença del seu valor exacte no permet avaluar fins a quin punt és erroni el mètode de mínims conformacionals en aquest cas, convertint-se aquest càlcul en quelcom orientatiu mentre no hi hagi més informació



ATB



ATA



AGA

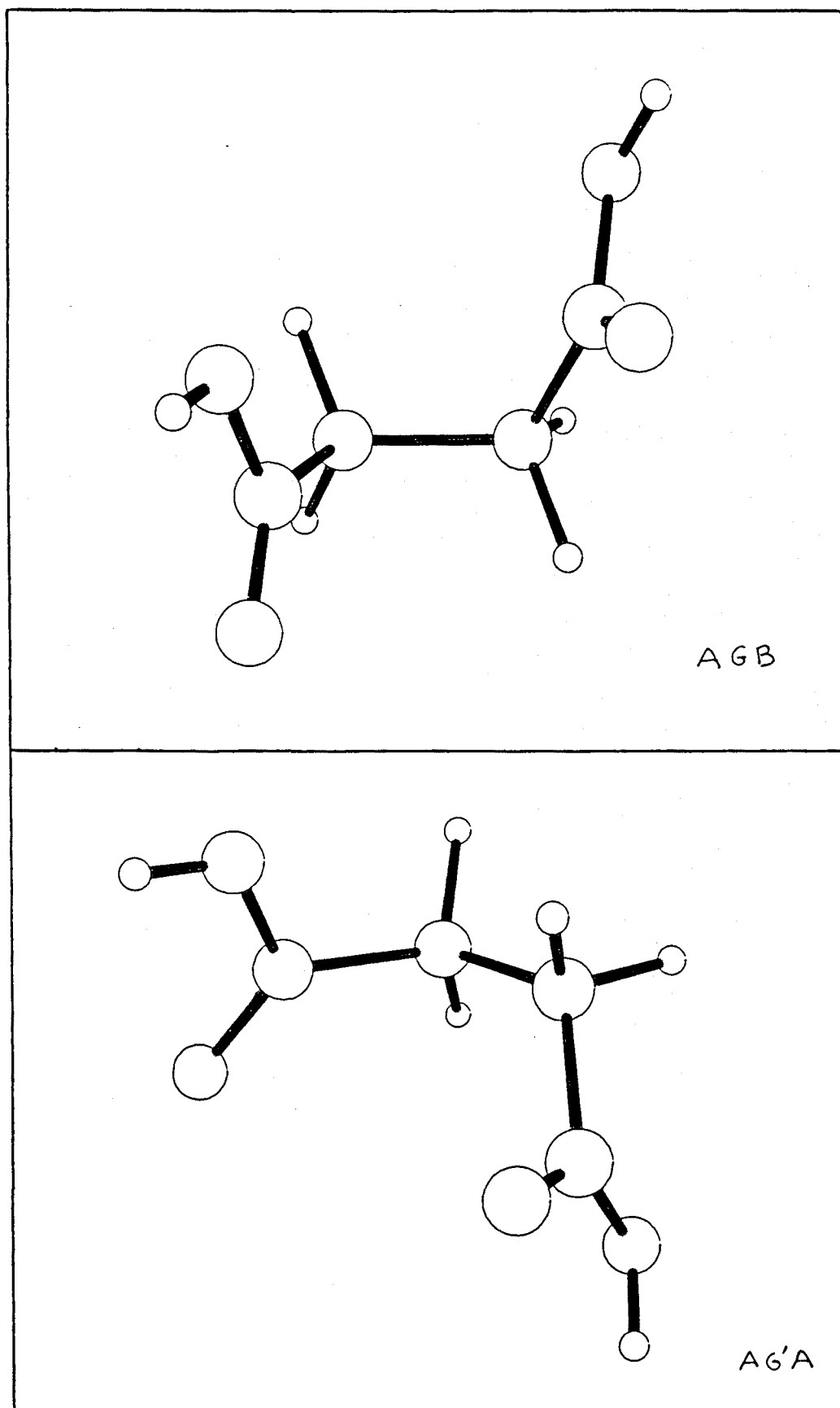


FIGURA 2.28 - Representació dels cinc mínims conformacionals que d'acord amb els càlculs MNDO presenta la molècula d'àcid succínic.

2.5.2.- ÀCID GLUTÀRIC.

El membre que segueix a l'àcid malònic en la sèrie dicarboxílica és l'àcid glutàric, el qual, de fórmula $\text{HOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$, presenta quatre enllaços amb rotació intramolecular (figura 2.29).

2.5.2.1.- MÈTODES DE QUADRATURA I DE MONTE CARLO.

Havent descartat pel present estudi la utilització de cap mena de funció analítica pel potencial intramolecular dels diàcids orgànics, queda per a un treball posterior el càlcul del moment dipolar mig d'aquest diàcid mitjançant qual sevol dels dos mètodes.

Només indicar que en el cas de l'àcid glutàric es fa més evident la major efectivitat del mètode de Monte Carlo. Les quatre dimensions de l'espai conformacional no exigeixen pas un nombre massa elevat de punts per a garantir una correcta exploració de la mateixa. En canvi, sí que són moltes les conformacions requerides pels mètodes de quadratura (331,776 pel cas d'increments angulars de 15 graus).

2.5.2.2.- MÈTODES DE MÍNIMS CONFORMACIONALS.

En l'estudi del moment dipolar de l'àcid glutàric, hom s'ha limitat a efectuar càlculs per aquest procediment per tal de poder analitzar la seva utilitat.

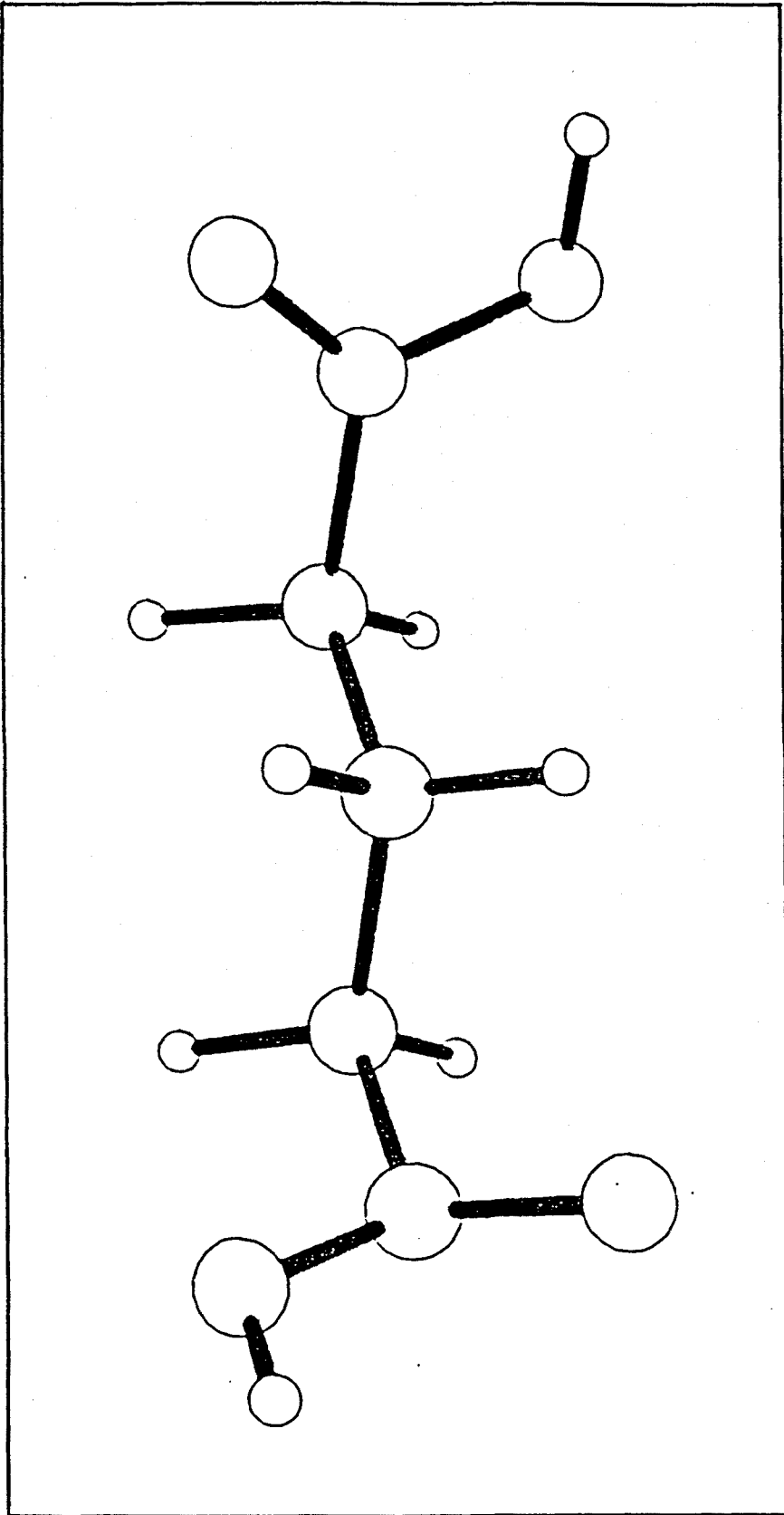


FIGURA 2.29 - Molècula d'àcid glutàric en la conformació optimitzada ATTA.

S'ha procedit d'una manera similar al cas de l'àcid succínic. Hom ha averiguat en primer lloc quins són els mínims conformationals d'aquest diàcid, per a després calcular-ne la seva energia i moment dipolar mitjançant el mètode MNDO. La suma de les diferents contribucions d'aquests mínims proporciona el valor del dipol mig de l'àcid glutàric.

Una idea orientativa de quins són aquests mínims conformationals la donen els mínims rotacionals de cada enllaç. Com abans, hom suposa que els dos enllaços C-C centrals presenten els tres mínims T, G i G'. També per a les rotacions entorn als enllaços C-COOH hom considera els dos mínims A i B de la figura 2.27. Un estudi de diverses conformacions moleculars en el que s'ha anat calculant la variació energètica que produïa la rotació d'un dels dos grups carboxílics, confirma que són A i B els mínims que aquesta presenta. En la figura 2.30 s'hi representen els resultats d'aquest estudi.

Considerant, per tant, aquests mínims rotacionals per a cada enllaç resulta que el nombre de conformacions a tenir en compte és $2 \times 3 \times 3 \times 2 = 36$. Per sort, la simetria les redueix a 11 conformacions diferents, fent possible, encara, la utilització del mètode MNDO en l'estudi de cada una d'elles. Com abans, cal dir que aquestes conformacions són no més uns mínims suposats que no tenen perquè coincidir amb els mínims conformationals reals. Per això, s'ha efectuat, per a cada una d'elles, un càlcul d'optimització geomètrica que ha permès d'obtenir uns mínims que es poden considerar correctes des de la perspectiva del mètode MNDO, i amb els

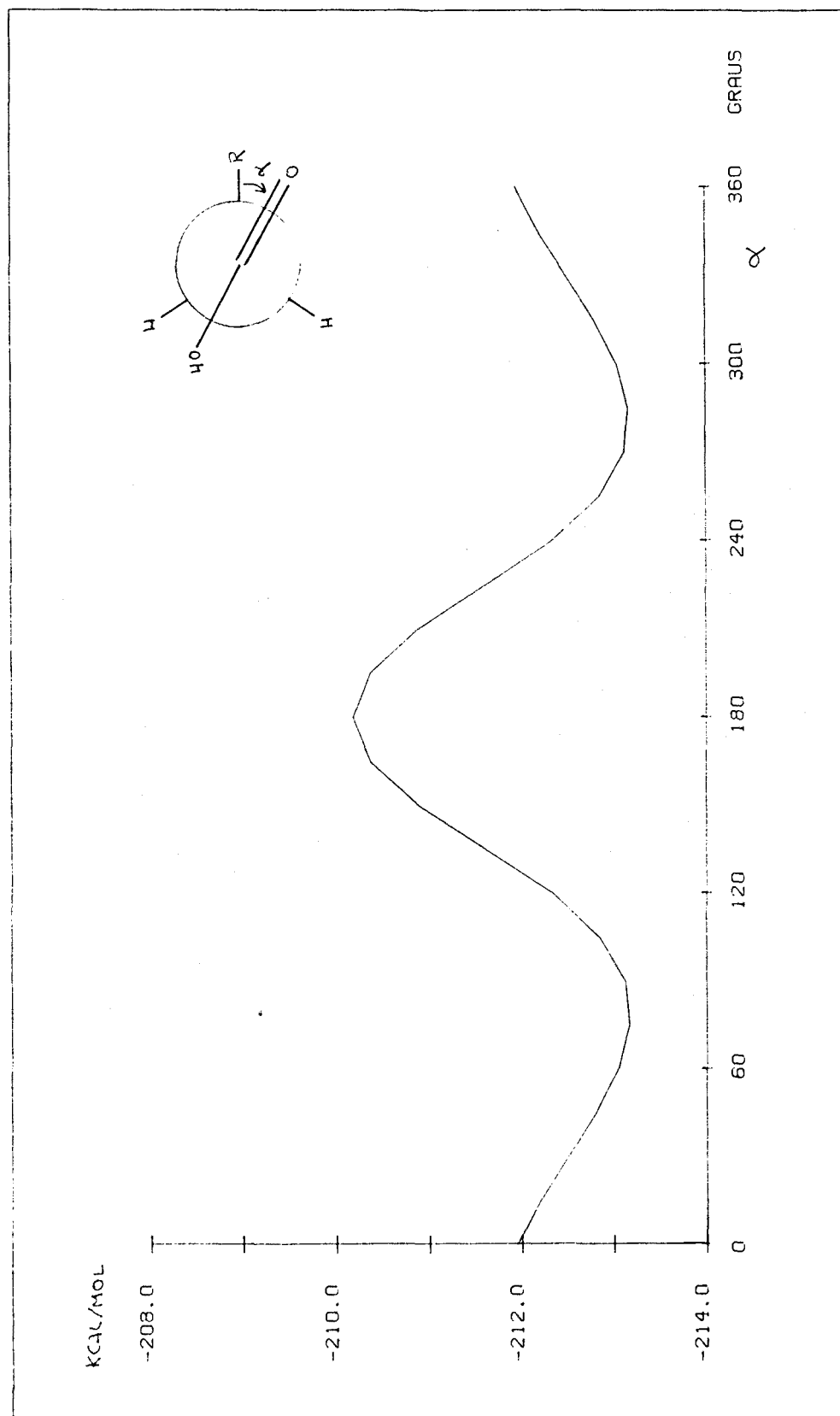


FIGURA 2.30 - Energia de la conformació ATTA de l'àcid glutàric en funció de la rotació d'un dels seus grups carboxílics.

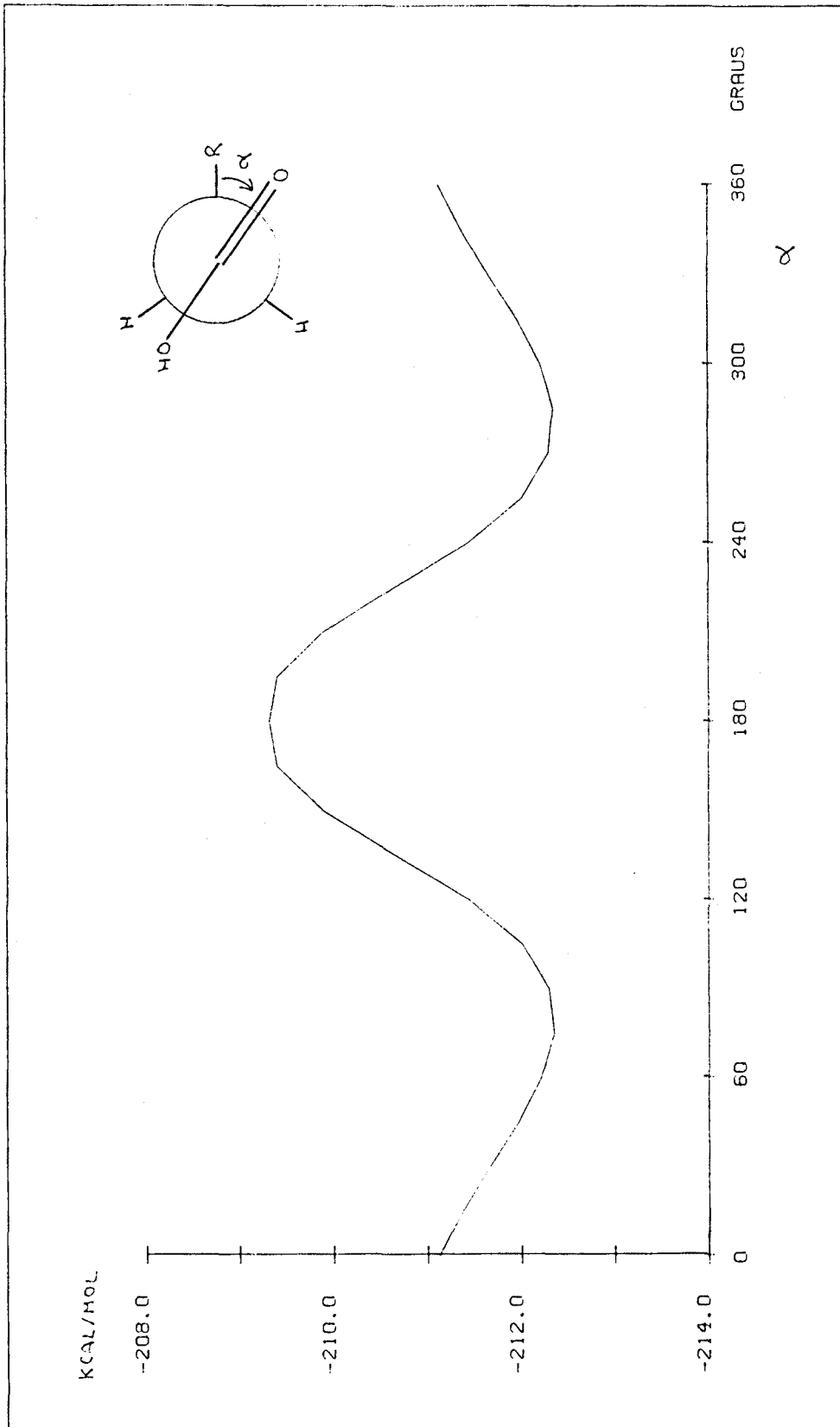


FIGURA 2.31 - Energia de la conformació @TGA de l'àcid glutàric en funció de la rotació d'un dels seus grups carboxílics (l'indicat amb un cercle).

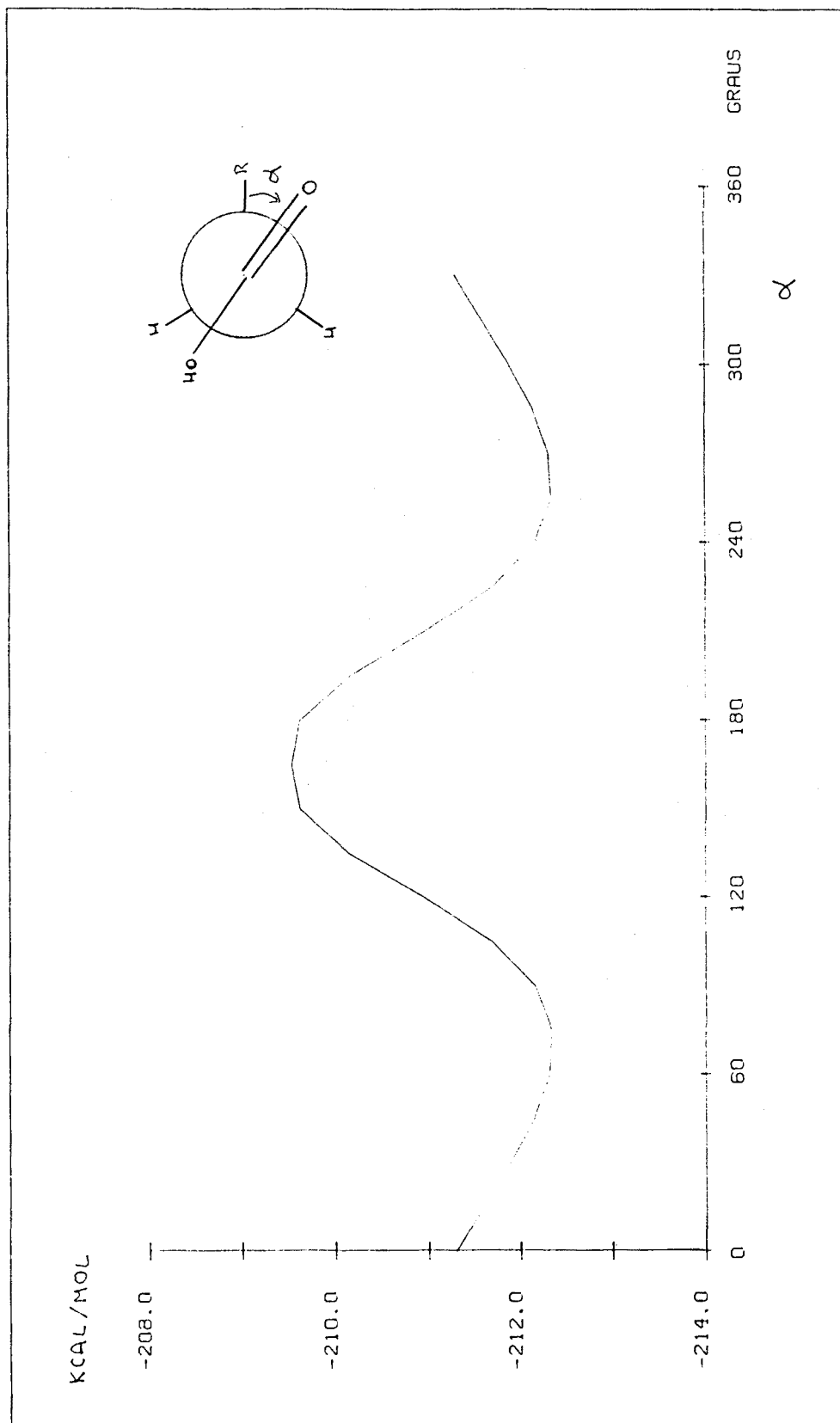


FIGURA 2.32 - Energia de la conformació ATGA de l'àcid glutàric en funció de la rotació d'un dels seus grups carboxílics (l'indicat amb un cercle).

que s'ha calculat l'energia i el moment dipolar. Cal mencionar que en aquesta optimització s'han modificat tots els paràmetres geomètrics menys els que determinen la planaritat dels grups carboxílics.

En la taula 2.12 hi ha indicats els valors obtin-guts en el càlcul MNDO del dipol i l'energia de cada confor-mació optimitzada, s'hi indiquen també els valors dels an-gles rotacionals per a cada una d'elles. La resta de la geo-metria molecular, similar a la de l'àcid malònic (taula 2.2) amb lleugeres variacions, no es mostra enlloc, ja que la seva discussió escapa als objectius proposats.

De la taula 2.12 es poden destacar diversos punts. En primer lloc, les cinc darrers conformacions tenen una e-nergia superior en 1 Kcal/mol al mínim absolut de la super-fície de potencial conformacional. Això significa que la se-va contribució al moment dipolar mig del diàcid és bastant petita. Entre tots cinc donen una contribució que no arriba al 10%.

Hi ha dues conformacions, l'AGG'A i l'AGG'B, que l'Aproximació de l'Estat Isomèric Rotacional hauria descar-tat automàticament degut a l'impediment estèric que les de-destabilitza. Emperò, es pot veure com l'optimització geomè-trica les modifica suficientment (augment dels angles β i γ) com per que tinguin certa estabilitat i calgui considerar-les.

El valor que s'obté pel moment dipolar mig de l'àcid glutàric ho i utilitzant les dades de la taula 2.12 i aplicant l'equació 2.41 és 2.02 Debyes. La mitja dels resul-tats experimentals per a la mateixa propietat (65-67) és 2.50 Debyes.

conf.	s	energia	dipol	$\text{HOOC} \overset{\alpha}{\text{C}} - \text{CH}_2 - \overset{\beta}{\text{C}} - \text{CH}_2 - \overset{\gamma}{\text{C}} - \text{CH}_2 - \overset{\delta}{\text{C}} - \text{COOH}$			
ATTA	1	0.0000	1.2692	85.2	179.4	179.4	85.0
ATTB	1	0.0837	2.7232	94.0	194.5	181.8	-85.8
ATGB	2	0.3937	2.0372	83.3	174.1	69.7	-98.3
ATGA	2	0.5675	2.8094	84.3	175.7	72.5	76.1
BTGB	2	0.3616	1.8242	-88.3	172.8	70.0	-99.1
BTGA	2	0.4754	1.0601	-85.7	173.3	71.7	73.2
AGGA	1	1.1153	0.7679	54.9	66.8	65.1	60.3
AGGB	2	1.3210	1.8172	54.3	65.3	65.8	-106.4
BGGB	1	1.9455	3.0080	-96.7	74.9	78.2	-95.7
AGG'A	2	1.5438	2.3474	49.4	73.1	-80.8	99.5
AGG'B	2	1.8043	2.9528	50.1	70.7	-93.6	-80.2

TAULA 2.12 - Energia (en Kcal/mol) i moment dipolar (en Debyes) dels mínims conformationals optimitzats de l'àcid glutàric. s és el nombre d'isòmers pertanyents a cada mínim. L'origen i sentit de les rotacions α i δ estant indicats a la figura 2.24. Els dels angles β i γ es corresponen amb els de l'angle β de l'àcid succínic (taula 2.11).

Aquests dos valors donen una diferència, 0.48 D., que és de l'ordre de la provocada per l'efecte dioxà en la mesura del moment dipolar de l'àcid malònic. La qüestió està en saber si el valor obtingut pel dipol mig de l'àcid glutàric es

correspon amb el real o no. Les inexactituds pròpies del mètode utilitzat fan pensar que no és així, i que, per tant, el valor de l'efecte del dissolvent és un altre. Falta, doncs, un estudi més rigorós que permeti conèixer bé la quantia d'aquest efecte i a la vegada avaluar l'eficiència del mètode de mínims conformationals utilitzat.

2.5.3.- ÀCID ADÍPIC.

L'espai conformational de l'àcid adípic, $\text{HOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$, és de cinc dimensions, ja que són cinc els enllaços d'aquesta molècula susceptibles d'experimentar rotació (figura 2.31).

2.5.3.1.- MÈTODES DE QUADRATURA I DE MONTE CARLO.

Si hom calculés el moment dipolar mig de l'àcid adípic bo i utilitzant el mètode de quadratura tal com s'ha fet en el cas de l'àcid malònic, caldria considerar 7962624 conformacions diferents de la molècula. En canvi mitjançant el mètode de Monte Carlo seria suficient considerar-ne uns quants milers.

2.5.3.2.- MÈTODES DE MÍNIMS CONFORMATIONALS.

Considerant per a cada un dels enllaços rotacionals els mateixos mínims deduïts en els casos anteriors,

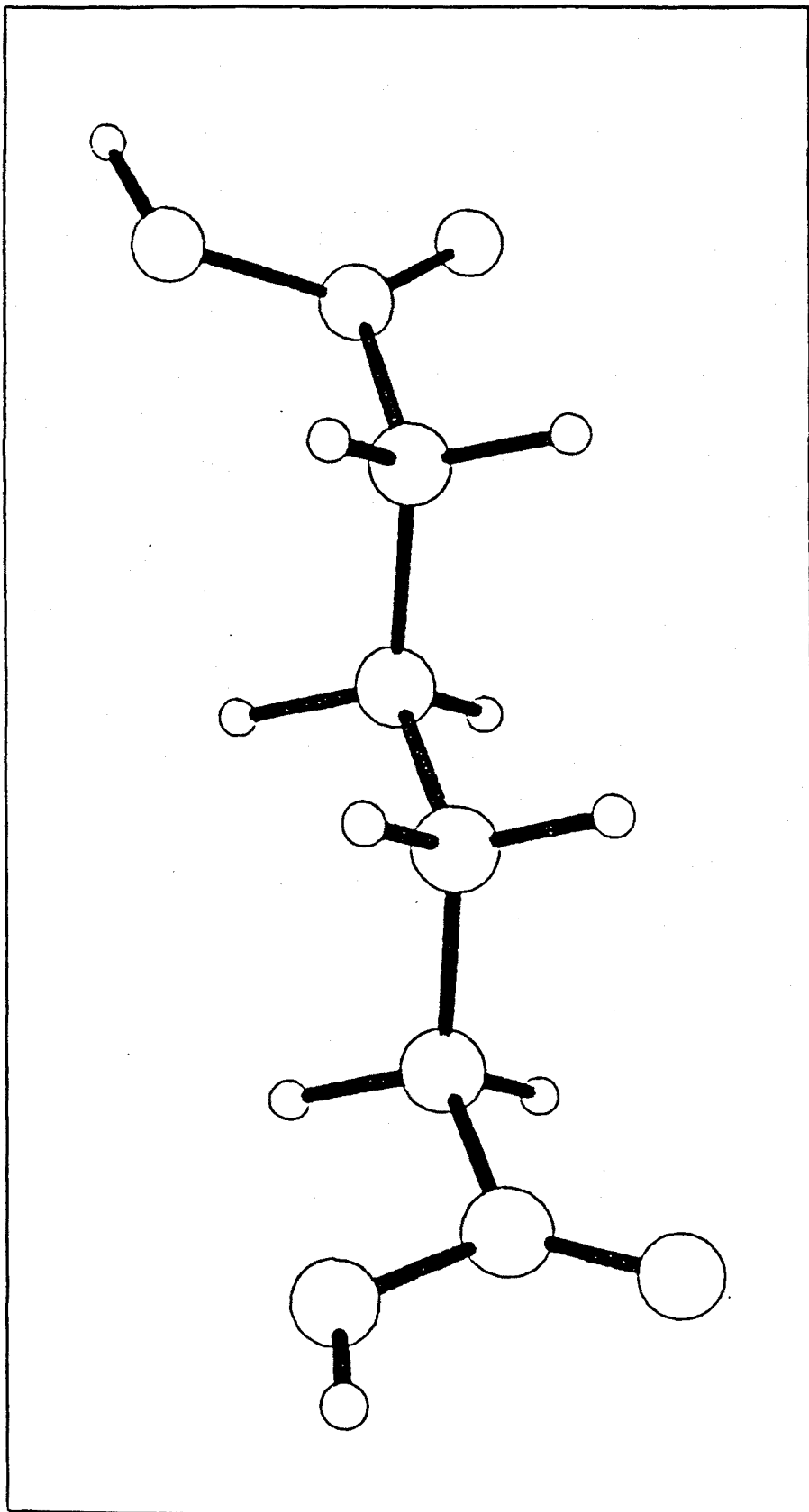


FIGURA 2.33 - Molècula d'àcid adípic en la conformació optimitzada ATTTA.

és a dir, T, G i G' pels enllaços C-C interns, i A i B pels enllaços C-COOH (en aquesta ocasió no s'ha efectuat cap estudi de la rotació dels grups carboxílics, doncs els resultats de l'àcid succínic i l'àcid glutàric es poden considerar perfectament extrapolables), resulta que el nombre de conformacions proposades com a possible mínims són $108 = 2 \times 3 \times 3 \times 3 \times 2$. Però, de nou, la simetria redueix dràsticament aquest numero a 31 conformacions diferents.

Emperò, 31 confòrmers encara són molts si hom vol efectuar per a cada un d'ells una optimització global de la seva geometria així com el càlcul de la seva energia i moment dipolar mitjançant mitjançant algun procediment mecanoquàntic. El tamany de cada conformació implica que el càlcul corresponent requereixi un temps d'ordinador d'entre 1000 i 5000 segons en el cas d'un UNIVAC 1100.

A la taula 2.13 hi ha indicades totes les conformacions optimitzades amb l'energia i dipol obtinguts pel mètode MINDO/3 (106). Per a cada una d'elles s'hi mostren també els valors dels angles adoptats pels diversos enllaços rotacionals. L'elecció del mètode MINDO/3 davant de l'MNDO s'ha fet en raó del menor temps de càlcul requerit, la pèrdua de precisió en el càlcul del moment dipolar que això significa és poc important (106,119).

Observant la taula 2.13 es pot comprovar que de totes les conformacions n'hi ha 7 (la 1,2,4,5,6,13 i 14, segons l'ordre en que estan) que contribueixen en un 77% al valor mig del moment dipolar, mentre que les altres 24 restants no superen juntes una contribució del 23%. De totes maneres són conformacions a tenir en compte si hom vol obtenir un

resultat final força acurat.

El valor obtingut pel moment dipolar mig de l'àcid adípic a partir de les dades de la taula 2.13 és de 2.43 D. Les mesures experimentals en dissolució dioxànica proporcionen un valor mig de 2.33 Debyes. Si es té en compte la tendència del dioxà en augmentar el dipol dels compostos àcids dissolts en el seu si (60), com és el cas de l'àcid malònic, és d'esperar que el moment dipolar de la molècula lliure d'àcid adípic sigui inferior al valor experimental en dissolució. Per tant, el resultat obtingut pel mètode de mínims conformationals es pot considerar força desajustat, degut, tal com s'ha apuntat anteriorment, a no considerar conformacions que, si bé no són mínims, tenen un pes estadístic important i un valor de la propietat força diferent del mínim mateix.

conf.	s	energia	dipol	HOOC- $\overset{\alpha}{\underset{ }{\text{C}}}$ -CH ₂ - $\overset{\beta}{\underset{ }{\text{C}}}$ -CH ₂ - $\overset{\gamma}{\underset{ }{\text{C}}}$ -CH ₂ - $\overset{\delta}{\underset{ }{\text{C}}}$ -CH ₂ - $\overset{\epsilon}{\underset{ }{\text{C}}}$ -COOH				
ATTTA	1	0.0370	3.2944	78.7	180.6	180.0	181.6	82.2
ATTTB	1	0.0000	0.1546	79.1	183.3	180.1	176.8	-84.4
ATTGA	2	0.8469	0.5594	82.1	183.8	174.6	74.5	77.4
ATTGB	2	0.9258	3.1711	82.7	183.5	175.1	66.6	-96.8
BTTGA	2	0.8383	3.0635	-79.0	177.4	174.8	77.2	74.6
BTTGB	2	0.9788	2.8362	-85.1	174.8	174.9	64.8	-97.7
AGTGA	1	1.6228	2.8746	64.8	75.5	171.9	77.3	76.3
BGTGA	2	1.6703	3.1368	-100.3	67.7	170.7	71.4	64.8
BGTGB	1	1.7426	0.3833	-90.8	67.4	166.9	66.5	-97.0

AGTGA	2	1.6466	3.2558	59.7	72.1	181.1	-69.6	94.7
BGTGA	1	1.7951	0.1782	-91.2	70.1	179.9	-69.2	96.6
AGTGB	1	1.4861	0.3936	58.7	73.7	181.1	-75.4	-70.5
ATGTA	2	0.7584	1.4788	79.2	179.6	74.5	179.7	81.3
ATGTB	2	0.8104	2.8127	79.9	179.6	74.6	175.3	-83.7
ATGGA	2	1.6115	2.3886	78.9	177.6	72.5	73.7	71.1
ATGGB	2	1.9292	3.4838	74.6	171.6	66.1	65.2	-98.7
BTGGA	2	1.6251	2.6220	-81.6	174.1	72.7	71.7	71.0
BTGGB	2	1.7751	1.9150	-82.2	170.7	66.2	66.7	-97.0
ATGGA	2	2.4680	3.4650	73.0	168.0	80.5	-85.6	100.4
ATGGB	2	2.2046	1.3701	78.1	180.7	92.4	-81.0	-62.2
BTGGA	2	2.4238	2.0288	-90.5	165.0	85.6	-83.6	88.0
BTGGB	2	2.2162	2.6729	-79.6	176.3	93.1	-80.4	-66.7
AGGGA	1	2.4171	2.8307	66.9	72.7	71.5	73.6	70.6
AGGGB	2	2.4326	2.0984	68.8	71.5	68.0	68.2	-93.3
BGGGB	1	2.4381	2.2263	-85.0	67.4	66.0	67.7	-92.4
AGGGA	2	3.4166	3.4255	74.4	93.9	-84.7	-63.0	102.9
AGGGB	2	3.0715	2.7222	68.6	85.2	-79.4	-67.8	-63.8
BGGGA	2	3.0848	1.9087	-94.4	74.5	-91.8	-71.2	86.3
BGGGB	2	3.0017	2.1709	-95.4	72.7	-94.3	-73.0	-68.0
AGGGA	2	2.9751	1.9346	54.4	77.7	125.9	74.9	57.6
AGGGB	2	4.0371	3.2028	52.1	93.2	-81.1	96.4	-113.2

TAULA 2.13 - Energia (en Kcal/mol) i moment dipolar (en Debyes) dels mínims conformationals optimitzats de l'àcid adípic obtinguts mitjançant el mètode MINDO/3. El significat de s i la definició dels angles rotacionals coincideixen amb el què es diu a la taula 2.11.

S'ha de dir en concluir aquests càlculs que el motiu dels mateixos és el d'aportar una informació sobre els diàcids orgànics que permeti d'aprofundir sobre el seu comportament com a molècules lliures i en dissolució. Aquí s'ha analitzat un dels mètodes d'estudi de la molècula lliure, i els resultats obtinguts (taula 2.14) han posat en evidència els dubtes que ofereix la seva fidelitat a la realitat. Cal la utilització d'algun procediment més acurat, el mètode Monte Carlo ha resultat força eficient en el cas de l'àcid malònic, que permeti avaluar adequadament el moment dipolar mig d'aquests diàcids així com l'efecte del dissolvent sobre el mateix.

<u>molècula</u>	<u>cal.</u>	<u>exp.</u>
àcid succínic	2.04	2.13
àcid glutàric	2.02	2.50
àcid adípic	2.43	2.33

TAULA 2.14 - Moments dipolars de diversos àcids α,ω -dicarboxílics obtinguts pel mètode de mínims conformationals i experimentalment, a 25°C. Les unitats són en Debyes.

3.- ESTUDI MONTE CARLO DEL LIQUID

DIOXA.

Si bé, tal com s'ha comentat en la introducció general, el segon gran objectiu del present treball és estudiar l'efecte que el dioxà exerceix sobre l'equilibri conformational de l'àcid malònic dissolt en ell, s'imposa, abans d'estudiar la dissolució, fer una anàlisi prèvia del comportament del dissolvent pur.

La complexitat inherent a la simulació Monte Carlo d'una dissolució diluïda aconsella afrontar el problema per parts. El model que cal construir per a estudiar el líquid dioxà, a la vegada que és més senzill, constitueix en si una part important del model que es precisa per a la dissolució. Per tant, una vegada estudiat el líquid, la qual cosa permet de comprovar la funcionalitat del model proposat, en plantejar-se la simulació del sistema malònic-dioxà només cal afegir-li els condicionaments i artilugis que exigeix la presència del solut.

La clau del bon funcionament d'aquestes simulacions resideix en com s'ha escollit el potencial d'interacció. És ell qui determina el comportament del líquid o de la dissolució, tant la seva estructura com les seves propietats termodinàmiques. Això fa que aquest capítol es centri, sobretot, en trobar el potencial més adequat per a la simulació del líquid dioxà. Com que es tracta d'una molècula d'un tamany res

pectable, la qüestió està en construir un potencial que sigui senzill per a permetre una certa agilitat en el procés de càlcul, però que a la vegada sigui prou complet com per a que doni una descripció realista del sistema.

Una vegada trobat el potencial dioxà-dioxà adequat hom podrà portar a cap la simulació de la dissolució diluïda d'àcid malònic en dioxà, faltant només construir el potencial corresponent a les interaccions solut-dissolvent.

3.1.- EXPERIMENTS AMB ORDINADOR.

L'home, a través de l'observació i l'anàlisi de la natura, ha deduit una sèrie de lleis que li permeten d'interpretar els diferents aconteixements que l'envolten. Aquestes lleis li serveixen, també, per a predir, amb un cert grau d'aproximació, el resultat d'altres fenòmens similars als estudiats. Així, és possible de predir el dia, hora i minut en que tindrà lloc un eclipsi de Sol, conèixer quins productes i en quines quantitats s'obtidran en una reacció química, predir les conseqüències d'una explosió nuclear, etc. Totes aquestes prediccions es poden fer sobre el paper sense haver de portar a cap realment l'experiment. Són el que se'n pot anomenar experiments teòrics.

Si bé amb els mètodes de càlcul tradicional es poden realitzar moltes d'aquestes prediccions, hi ha casos en que la complexitat del sistema i el gran nombre de factors que hi intervenen les converteixen en tasques quasi bé impossibles. En canvi, amb l'ajut dels ordinadors sí que són realitzables, ampliant-se així les possibilitats d'aquest tipus d'experimentació.

El programa d'ordinador és l'expressió d'uns algorismes reflexe de les lleis que determinen el comportament d'un sistema. Els objectes físics i les estructures matema-

tiques que conformen les lleis hi són representats mitjançant números i símbols. Finalment, l'execució del programa comporta la modificació d'aquests números i símbols d'acord amb les lleis que regeixen el sistema, podent-se, així, deduir les conseqüències de les mateixes.

L'ordinador es converteix, doncs, en un aparell d'experimentació, però amb la diferència de que l'experiment no està controlat per totes les lleis de la natura, sino no més per aquelles que hom ha introduït en el programa. Això permet per una banda analitzar la importància relativa dels diferents factors que intervenen en un fenomen determinat, i per l'altra realitzar experiments en unes condicions impossibles o difícils d'obtenir en el món real. També s'hi poden crear sistemes totalment irreals que la teoria ha inventat i en els que es compleixen les lleis que aquesta ha deduit. La simulació d'aquests sistemes proporciona una informació experimental que permet de comprovar la veracitat de la teoria. Finalment, l'ordinador permet, també, la creació de models que no podrien ser tractats pels procediments tradicionals i l'execució dels quals significa una important contribució al camp de les ciències teòriques.

3.2.- SIMULACIÓ DE LÍQUIDS MOLECULARS.

Els líquids, des de l'aparició dels ordinadors, han estat un dels sistemes més estudiats per simulació. La naturalesa estadística de les seves teories limitava la seva comprovació i frenava el desenvolupament dels coneixements de l'estat líquid.

La simulació dels líquids es fa a dos nivells diferents. Per una banda es simulen líquids reals i per l'altra models teòrics. L'estudi dels líquids reals permet de determinar la forma del potencial intermolecular i altres característiques del sistema bo i comparant els resultats obtinguts amb les dades experimentals. Mentre que la simulació de models simplificats serveix per a obtenir una informació, diguem-ne experimental, que permeti un millor desenvolupament de les teories d'estat líquid.

Els primers treballs de simulació corresponien a líquids simples (monoatòmics) amb potencials senzills (esferes dures) i foren realitzats per Alder i col. (250,251). Després es van simular líquids simples reals bo i utilitzant potencials continus (Verlet (252), McDonald i Singer (253)). Una bona anàlisi d'aquests potencials es troba en el treball de Wood i Erpenbeck (254).

Després, l'evolució tecnològica i els avenços teò

rics han propiciat l'estudi de líquids poliatòmics. Amb ells tant s'utilitzen potencials ben simolificats per a testar les diverses teories de l'estat líquid (esferoids durs (255), molècules triatòmiques dures (256), molècules diatòmiques dures (257,258)) com potencials més realistes per a obtenir resultats comparables amb l'experiència.

Un dels líquids poliatòmics més estudiat per simulació, degut a la seva importància i a la simplicitat de les seves molècules, és l'aigua (259-274). Els altres líquids, a part de pel seu interès intrínsec, han estat escollits com a exponents de diversos tipus de potencial. A la secció 3.3.4. hi ha recollits els més importants d'aquests treballs de simulació.

Les dues tècniques usades en la simulació de líquids són el mètode de Monte Carlo (235) i el de la Dinàmica Molecular (250). El primer utilitza números aleatoris i es basa en el concepte dels col·lectius de Gibbs, mentre que el segon procedeix a resoldre les equacions del moviment de les partícules d'un sistema d' n cossos i es basa en els conceptes de promitjos temporals de Boltzmann i Maxwell. Cada un té els seus avantatges. La Dinàmica Molecular tracta el moviment a temps real i pot ser utilitzada per a estudiar tant les propietats d'equilibri com les dependents del temps. El mètode de Monte Carlo, en canvi, només és útil per a propietats d'equilibri, ja que fa promitjos a través de configuracions estàtiques. Per altra banda, el mètode de Monte Carlo pot ser aplicat a diferents col·lectius, el canònic (N, V, T , constants), l'isotèrmic-isobàric (N, P i T constants), i el gran canònic (T, V i μ constants), mentre que la Dinàmica

ca Molecular està limitada a només el col·lectiu microcanònic (N,V i E constants). El col·lectiu (N,P,T) és apropiat per a estudiar mescles, i el (T,V, μ) serveix per a calcular energies lliures.

La simulació d'un líquid pel mètode de Monte Carlo (254,275,276) té molt a veure amb la simulació feta (veure seccions 2.3.4. i 2.4.5.) amb la molècula d'àcid malònic. De finit un sistema amb un nombre de molècules reduït (de 50 a 500) per a ser computacionalment manipulable, però suficient per a que els valors obtinguts siguin representatius, el valor mig de qualsevol propietat mecànica del mateix s'obté mitjançant l'expressió:

$$\langle M \rangle = \int M(\vec{r}) P(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.1)$$

La integral s'extén a tot l'espai de configuracions, essent \vec{r} el vector indicatiu d'una d'elles, $M(\vec{r})$ és el valor que hi pren la propietat estudiada i $P(\vec{r})$ la densitat de probabilitat, que, si estem en el col·lectiu canònic, es defineix per

$$P(\vec{r}) = \frac{\exp(-E(\vec{r})/RT)}{\int \exp(-E(\vec{r})/RT) dr} \quad (3.2)$$

$E(\vec{r})$ és l'energia corresponent a la configuració r expressada en u. energia/mol, i la integral del denominador és l'anomenada integral configuracional.

La dificultat que es planteja és, doncs, la de resoldre les dues integrals que intervenen en el càlcul de $\langle M \rangle$. I, a l'igual que abans, és per això que hom utilitza el mètode de Monte Carlo. Seguint el mateix procediment descrit en la secció 2.3.4. hom arriba a que el valor mig de la proprietat en qüestió es pot trobar segons:

$$\langle M \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n M(\vec{r}^i) \quad (3.3)$$

On $M(\vec{r}^i)$ és el valor de la propietat en la configuració i -èssima d'un conjunt d' n configuracions generades segons el procediment de Metropolis.

El treball de la simulació Monte Carlo consisteix, doncs, en construir una cadena de Markov de configuracions del líquid estudiat, calcular per a cada una d'elles la proprietat que interessa i, finalment, fer el promig de l'equació 3.3 .

3.3.- MODELS DE POTENCIAL INTERMOLECULAR.

Un dels cavalls de batalla més importants en la simulació de líquids reals és l'elecció del potencial d'interacció intermolecular. Les configuracions generades durant la simulació depenen molt del tipus de forces que actuen entre les molècules. Si el potencial escollit és l'adequat s'obté un sistema amb unes característiques similars a les del sistema real i la simulació subministrarà una informació molt profitable sobre el mateix.

Els requisits que cal que compleixi l'expressió per a l'energia d'interacció entre les molècules del sistema per tal de que la simulació del líquid sigui factible són:

a) Realisme. Que descriu adequadament les forces intermoleculars.

b) Simplicitat. Per a facilitar el ràpid desenvolupament de la simulació. Es descarten així els models mecanoquàntics, que si bé poden descriure força bé l'energia d'interacció, són totalment impracticables en sistemes de gaires molècules.

c) Generalitat. Per una banda ha de permetre de predir el màxim possible de propietats macroscòpiques, i per l'altra ha de ser d'una forma que pugui ser extesa a d'al-

tres molècules amb característiques similars.

En realitat és difícil que un model de potencial satisfaci plenament les tres condicions, ja que aquestes són de per si força contradictòries. Els potencials més utilitzats adopten una situació de compromís, i són construïts a partir del coneixement de les característiques de les molècules i de les causes de les forces intermoleculars.

3.3.1.- ADDITIVITAT DE LES INTERACCIONS ENTRE PARELLS DE MOLECULES.

L'energia potencial d'un sistema d' N molècules $U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ s'escriu d'una manera general com:

$$U = U_1 + U_2 + U_3 + \dots \quad (3.4)$$

On U_1 és l'energia deguda a l'actuació de forces externes, que si no existeixen és zero. U_2 és l'energia d'interacció entre parells de molècules,

$$U_2 = \sum_{i < j}^N u(r_{ij}) \quad (3.5)$$

essent $u(r_{ij})$ el potencial d'interacció entre dues molècules i i j . U_3 és el potencial degut a grups de tres molècules

$$U_3 = \sum_{i < j < k}^N w_{ijk} \quad (3.6)$$

on w_{ijk} depen de r_{ij} , r_{ik} i r_{jk} . I així successivament.

Emperò, per tal de que el càlcul no sigui engorrós i la simulació es pugui portar a cap sense massa complicacions, hom fa l'aproximació de negligir el terme U_3 i superiors, que tret d'alguns casos són realment poc importants. En aquestes condicions es diu que l'energia és additiva, ja que s'expressa com la suma de les interaccions de tots els parells de molècules considerats independentment.

3.3.2.- NATURALES A DE LES FORCES INTERMOLECULARS.

Tot model de potencial per a complir el requisit de realisme i el de generalitat ha de considerar els diferents tipus de forces que contribueixen a l'energia d'interacció intermolecular. Una anàlisi senzilla les classifica en forces de curt abast i forces de llarg abast (235,277):

3.3.2.1.- FORCES DE CURT ABAST.

En general són de caràcter repulsiu. Apareixen quan hi ha un excessiu apropament dels núvols electrònics de les dues molècules. Emperò, se sap molt poc sobre elles. Una forma simplificada d'expressar-les és

$$u = A e^{-ar} \quad (3.7)$$

o també

$$u = \frac{c}{r^n} \quad (3.8)$$

on A, a i c són constants que es determinen experimentalment i n un número enter positiu.

També hi ha forces de curt abast de tipus atractiu que són les que provoquen l'aparició de complexes de transferència de càrrega.

3.3.2.2.- FORCES DE LLARG ABAST.

Són forces d'origen electromagnètic la intensitat de les quals varia en potències inverses de la distància intermolecular. A llargues distàncies pràcticament no hi ha solapament entre els núvols electrònics, i aquest tipus de forces es poden relacionar amb les propietats de les molècules lliures, com la seva distribució de càrrega i la polaritzabililitat. Les més importants són les següents:

a) Forces electrostàtiques.

Són les degudes a la interacció entre les distribucions de càrrega no perturbades de les molècules. Si la separació entre les molècules és gran comparada amb les seveves dimensions, aquesta interacció pot ser expressada en funció dels diversos multipols moleculars. D'aquesta manera l'energia electrostàtica ve donada per la suma de les inter-

accions càrrega-càrrega, càrrega-dipol, dipol-dipol, dipol-quadrupol, ...

L'energia electrostàtica sí que és additiva, i en un sistema d' N molècules no significa cap mena d'aproximació expressar-la com la suma de les interaccions de tots els parells.

b) Forces d'inducció.

L'energia d'inducció és la resultant de la distorsió dels nivells electrònics pel camp elèctric degut a les altres molècules. El desplaçament de càrrega, o polarització, produït modifica els multipols de la molècula en unes quantitats anomenades multipols induïts. I és la interacció d'aquests amb el camp elèctric que els provoca el que origina les forces d'inducció, les quals per la seva naturalesa són sempre atractives.

Les forces d'inducció no són additives, ja que la interacció entre els multipols permanents d'una molècula i els multipols que aquesta induïx en una segona es veu alterada per la presència d'una tercera molècula, la qual induirà uns nous multipols en les dues anteriors. Un exemple clar el constitueix un àtom neutre situat en el punt mig entre dos ions similars. L'energia total d'inducció és zero, mentre que per a la interacció amb cada un dels ions és negativa.

c) Forces de dispersió.

Són conseqüència de la naturalesa mecano-quàntica

de l'electró. Les fluctuacions de les coordenades electròniques d'una molècula donen lloc a l'aparició d'una sèrie de multipols instantànis els quals indueixen en les molècules veïnes uns altres multipols, també instantànis, la interacció entre els quals és causa d'atracció entre les mateixes. L'energia de dispersió és deguda a aquesta força instantània promitjada a totes les posicions dels electrons.

London (278,279), l'any 1930, descrigué l'energia de dispersió usant la teoria de perturbacions de segon ordre i va donar una fórmula aproximada per a poder-la avaluar. De manera simplificada aquesta es pot escriure com:

$$U_{\text{dispersió}} = -\frac{C_1}{r^6} - \frac{C_2}{r^8} - \frac{C_3}{r^{10}} \dots \quad (3.9)$$

On el primer terme correspon a la interacció dipol-dipol induït, el segon a la interacció dipol-quadrupol induït, el tercer a la quadrupol-quadrupol induït, etc. Els paràmetres C_1 , C_2 , C_3 , etc., són constants positives que depenen de les propietats electròniques de la molècula i que, en general, són difícils de calcular.

La major o menor contribució de les forces anteriors a l'energia d'interacció de llarg abast depèn de cada sistema. Així, les forces electrostàtiques i d'inducció són zero en els gasos inerts, en els quals les forces de dispersió són les úniques que provoquen l'atracció entre els seus àtoms, mentre que en un sistema amb ponts d'hidrogen, com

l'aigua, l'energia electrostàtica és la predominant. A la tau la 3.1 hom pot veure, a partir de casos senzills, l'ordre de magnitud de les diferents forces de llarg abast.

<u>sistemes interaccionants</u>	<u>energia</u>
dos ions iguals amb una càrrega electrica	$-4.6 \cdot 10^{-20}$ J.
dos dipols colinears de 1 Debye	$-0.16 \cdot 10^{-20}$ J.
dos quadrupols lineals perpendiculars d'1 B.	$-0.01 \cdot 10^{-20}$ J.
dos grups CH ₂ (energia dispersió)	$-0.06 \cdot 10^{-20}$ J.

TAULA 3.1 - Comparació de l'energia corresponent a diversos sistemes elementals. La separació entre les parts interaccionants és de 5.0 Å.

3.3.3.- TIPUS DE POTENCIALS MÉS USATS.

Encara que la diversitat de funcions de potencial emprades en la bibliografia per a simular líquids moleculars és gran, aquestes es poden classificar en un nombre reduït de tipus de potencials, entre els quals destaquen els dos següents (280):

3.3.3.1.- POTENCIALS D'STOCKMAYER GENERALITZATS.

Expressen l'energia d'interacció entre dues molècules com una suma de termes corresponents a cadascun dels

diferents tipus de forces intermoleculars.

$$V(r, \omega_1, \omega_2) = V_0(r) + V_{\text{elec}}(r, \omega_1, \omega_2) + V_{\text{ind}}(r, \omega_1, \omega_2) + \\ + V_{\text{dis}}(r, \omega_1, \omega_2) + V_{\text{ov}}(r, \omega_1, \omega_2) \quad (3.10)$$

r és la distància intermolecular i ω_1 i ω_2 són les orientacions en l'espai de les dues molècules. El terme V_{elec} representa l'energia d'interacció electrostàtica, V_{ind} l'energia d'inducció, V_{dis} l'energia de dispersió i V_{ov} l'energia de solapament. Tots depenen de la distància i orientació relativa de les dues molècules. Per contra, V_0 és un potencial esfèric que inclou termes de repulsió i de dispersió.

En general, aquests potencials donen poca importància a la dependència orientacional de les forces de dispersió, prescindint del terme V_{dis} i utilitzant el potencial esfèric $V_0(r)$, el qual normalment és del tipus Lennard-Jones,

$$V_0(r) = \frac{A}{r^{12}} - \frac{C}{r^6} \quad (3.11)$$

o bé "exp-6",

$$V_0(r) = a \exp(-br) - \frac{c}{r^6} \quad (3.12)$$

El segon terme d'aquests potencials esfèrics correspon a la

contribució més important de les forces de dispersió entre dos àtoms neutres. El primer terme correspon a les forces de repulsió de curt abast, però la importància que té la forma de la molècula en la seva relació amb les demès recomana en molts casos utilitzar el terme V_{ov} que inclou l'anisotropia de les forces de repulsió. Aquesta se sol aproximar mitjançant els primers termes d'una expansió en harmònics esfèrics.

Per a guanyar en simplicitat, aquests potencials normalment negligeixen la contribució de les forces d'indució V_{ind} davant la indubtable major importància de la interacció entre els multipols permanents.

Les forces electrostàtiques, V_{elec} , solen ser tractades de dues maneres diferents. En uns casos la distribució de càrrega és descrita mitjançant el desenvolupament multipolar. En d'altres, ve representada per una sèrie de càrregues localitzades a diversos punts de la molècula. S'ha discutit molt sobre quin dels dos tractaments és el més adequat, encara que sembla més recomanable el segon. El desenvolupament multipolar només és vàlid quan la distància entre les molècules interaccionants és gran comparada amb el seu tamany, i en estat líquid aquest requisit difícilment es compleix. Malgrat tot, hi ha càlculs pels que dóna un resultat força satisfactori.

De fet, només s'usen multipols en molècules senzilles, de simetria esfèrica o cilíndrica, perquè són les que donen unes expressions més simples per a l'energia d'interacció. Així, per a molècules lineals, orientades tal com s'indica a la figura 3.1, els termes dipol-dipol i quadrupol-quadrupol són:

$$V_{\mu\mu} = \frac{\mu^2}{r^3} (s_a s_b c - 2c_a c_b) \quad (3.13)$$

$$V_{QQ} = \frac{3Q^2}{4r^5} (1 - 5c_a^2 - 5c_b^2 + 17c_a^2 c_b^2 + 2s_a^2 s_b^2 c^2 - 16s_a s_b c_a c_b c) \quad (3.14)$$

en les que $s_i = \sin\theta_i$, $c_i = \cos\theta_i$, $c = \cos\varphi$, i μ i Q són, respectivament, el moment dipolar i quadrupolar.

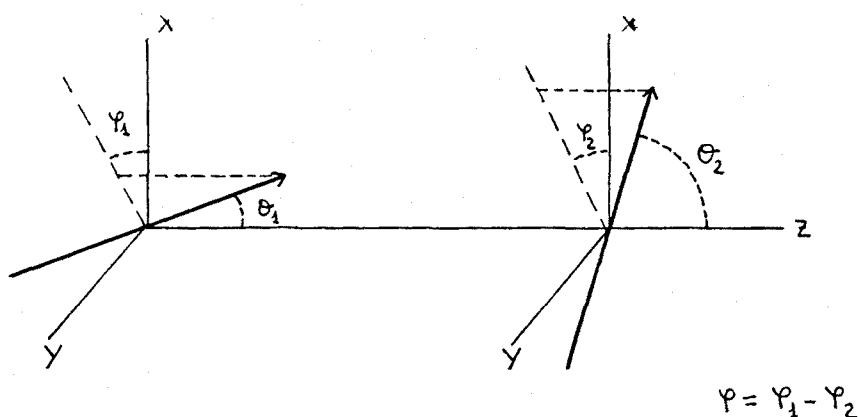


FIGURA 3.1 - Orientació relativa de dues molècules lineals.

3.3.3.2.- POTENCIALS DE CENTRES D'INTERACCIÓ.

No consideren la interacció entre les molècules d'una manera global, sino que identifiquen en cada una d'elles una sèrie de punts, anomenats centres d'interacció, com els

responsables de les forces intermoleculars. Així es té

$$V(r, \omega_1, \omega_2) = \sum_{\alpha, \beta} V_{\alpha\beta}(r_{\alpha\beta}) \quad (3.15)$$

on α i β són centres d'interacció situats en molècules diferents, $r_{\alpha\beta}$ la distància entre els dos centres, i el sumatori s'extén a tots els centres d'interacció de cada una de les dues molècules.

Aquests punts de potencial normalment es centren sobre els nuclis de la molècula i se'ls assigna una funció que descriu correctament la interacció de l'àtom corresponent amb els àtoms de les altres molècules. Molt sovint, aquests centres d'interacció són agrupacions d'àtoms (grups CH_2 , per exemple), la qual cosa permet de reduir el nombre de termes en el sumatori de 3.15.

Els potencials més utilitzats per a descriure la interacció entre dos centres són, el model de Lennard-Jones més la contribució electrostàtica,

$$V_{\alpha\beta}(r_{\alpha\beta}) = \frac{A_{\alpha\beta}}{r_{\alpha\beta}^{12}} - \frac{C_{\alpha\beta}}{r_{\alpha\beta}^6} + \frac{q_\alpha q_\beta}{r_{\alpha\beta}} \quad (3.16)$$

i el potencial exp-6 de Buckingham més la interacció entre càrregues,

$$V_{\alpha\beta}(r_{\alpha\beta}) = a_{\alpha\beta} \exp(-b_{\alpha\beta} r_{\alpha\beta}) - \frac{c_{\alpha\beta}}{r_{\alpha\beta}^6} + \frac{q_\alpha q_\beta}{r_{\alpha\beta}} \quad (3.17)$$

Aquests potencials consideren cada centre d'interacció com una distribució de càrrega amb simetria esfèrica. Encara que això no és ben cert, doncs està lleugerament distorsionada per efecte dels enllaços, l'error comès és petit i la forma de la funció resta simple.

L'avantatge d'utilitzar centres d'interacció és que la distribució d'aquests té molt bé en compte la geometria de la molècula. Així, els dos primers termes dels potencials dels centres descriuen adequadament l'anisotropia de les forces de repulsió de curt abast i de les forces de dispersió. Mentre que el terme electrostàtic dóna compte de la distribució de càrrega en la molècula.

Hi ha casos en els que l'energia electrostàtica ve descrita més correctament si les càrregues no estan localitzades en els centres d'interacció, distingint-se uns centres d'interacció electrostàtica i uns centres d'interacció de van der Waals.

En alguns models s'eliminen els centres d'interacció electrostàtica i s'expressa aquesta en funció del desenvolupament multipolar.

Els potencials d'Stockmayer generalitzats i els potencials de centres d'interacció són dos models altament idealitzats, posseint cadascun d'ells els seus desavantatges. Els primers són correctes a llargues distàncies, però la seva principal limitació és que no poden descriure adequadament l'energia de repulsió de curt abast en molècules de geometria fortament irregular. El model de centres d'interacció

és més correcte en aquest sentit, però no funciona tan bé a llargues distàncies si no inclou termes d'interacció multipolar. Si bé aquest segon model és més convenient per a la simulació de líquids, esdevé impracticable quan les molècules interaccionants són gaire grans, ja que el nombre d'interaccions entre centres creix molt.

Existeixen altres models de potencial que tenen un interès més teòric i que han estat poc o gens utilitzats en la simulació de líquids reals. És el cas del potencial de Kihara per a cossos convexes (281) i del model de core gaussià (282).

3.3.4.- CLASSIFICACIÓ DE SIMULACIONS DE LÍQUIDS MOLECULARS SEGONS EL POTENCIAL EMPRAT.

Es presenta a continuació una llista de treballs de simulació de líquids moleculars classificats segons el tipus de potencial usat. Encara que alguns d'aquests potencials presenten trets ben particulars es poden encabir perfectament en els models descrits anteriorment.

3.3.4.1.- POTENCIALS D'STOCKMAYER GENERALITZATS.

$V_{elec\ qq}(r\omega_1\omega_2)$ és la contribució electrostàtica deguda a la interacció entre càrregues puntuals.

$V_{elec\ QQ}(r\omega_1\omega_2)$ és la contribució electrostàtica deguda a la interacció entre quadrupols puntuals.

$$V_{12} = V_o(r)$$

CO	Harp, Berne; 1970	MD	(283)
CH ₄	Hanley, Watts; 1975	MD	(284)

$$V_{12} = V_o(r) + V_{elec\ qq}(r, \omega_1, \omega_2) + V_{ov}(r, \omega_1, \omega_2)$$

H ₂ O	Barker, Watts; 1969	MC	(259)
	" " ; 1973	MC	(259)
	Rahman, Stillinger; 1971	MD	(260)
	" " ; 1972	MD	(261)
	" " ; 1974	MD	(261)
	Watts; 1974	MC	(264)
	Ladd; 1977	MC	(267)

$$V_{12} = V_o(r) + V_{elec\ qq}(r, \omega_1, \omega_2)$$

H ₂ O	Sarkisov, Dashevski; 1972	MC	(263)
	" " ; 1974	MC	(263)
CO	Clarke, Miller, Woodcock; 1974	MD	(285)

$$V_{12} = V_o(r) + V_{elec\ QQ}(r, \omega_1, \omega_2)$$

N ₂	Berne, Harp; 1970	MD	(286)
CO	" " ; 1970	MD	(286)
Br ₂	Ricci, Rocca, Vallauri; 1984	MC	(287)

3.3.4.2.- POTENCIALS DE CENTRES D'INTERACCIÓ.

$V(r_{ij})$ és una funció, de qualsevol forma, que descriu l'energia de repulsió de curt abast i l'energia de dispersió en la interacció de dos centre i i j .

$$V_{12} = \sum_{i,j} V(r_{ij})$$

N_2	Barojas, Levesque,		
	Quentrec; 1973	MD	(288)
	Clarke, Miller,		
	Woodcock; 1974	MD	(285)
	McDonald, Singer; 1973	MC	(289)
	Cheung, Powles; 1975	MD	(290)
	Johnson, Shaw, Holian; 1984	MD	(291)
$F_2, Cl_2,$			
Br_2	Singer, Taylor, Singer; 1977	MD	(292)
CO_2	Singer, Taylor, Singer; 1977	MD	(292)
	" " " ; 1979	MD	(293)
C_6H_6	Evans, Watts; 1976	MC	(294)
ciclopentà	Serrano, Bañon,		
	Santamaria; 1984	MC	(295)
età	Byrnes, Sandler; 1984	MC	(68)
n-butà	Ryckaert, Bellemans; 1975	MD	(78)
	Orban, Ryckaert; 1976	MD	(79)
	Weber; 1978	MD	(80)
	Jorgensen; 1981	MC	(81)
	Bañon, Serrano,		
	Santamaria; 1985	MD	(70)

$$V_{12} = \sum_{i,j} V(r_{ij}) + \sum_{k,l} \frac{q_k q_l}{r_{kl}}$$

NH ₃	McDonald, Klein; 1976	MD	(296)
H ₂ O	Rahman, Stillinger, Lemberg; 1975	MD	(262)
	Stillinger, Rahman; 1978	MD	(261)
	Rice; 1975	MC	(274)
	Matsuoka, Clementi, Yoshimine; 1976	MC	(268)
	Clementi; 1976	MC	(269)
	Owicki, Scheraga; 1977	MC	(271)
	Jorgensen; 1981	MC	(273)
	Impey, Klein, McDonald; 1981	MD	(270)
	Kistenmacher, Popkie, Clementi, Watts; 1974	MC	(265)
	Mezei, Swaminathan, Beveridge; 1979	MC	(269)
HF	Jorgensen; 1978	MC	(297)
	Cournoyer, Jorgensen; 1984	MC	(298)
HCl	McDonald, O'Shea, Bounds, Klein; 1980	MD	(299)
	CS ₂	Böhm, Meissner, Ahlrichs; 1984	MD
Madden, Tildesley; 1981		MD	(301)
" " ; 1983		MD	(301)

CH ₃ OH	Jorgensen; 1981	MC	(71)
	Jorgensen, Ibrahim; 1982	MC	(73)
	Vij, Reid, Evans; 1983	MD	(74)
CH ₃ CH ₂ OH	Jorgensen; 1981	MC	(72)
tetrahidrofurà	Chandrasekhar, Jorgensen; 1982	MC	(82)
n-alquil eters	Jorgensen, Ibrahim; 1981	MC	(83)
1,2-dicloroetà	Jorgensen; 1981	MC	(75)
	Jorgensen, Binning, Bigot; 1981	MC	(76)
1,2-dicloropropà	Jorgensen, Bigot; 1982	MC	(77)
CH ₃ F	Böhm, Meissner, Ahlrichs; 1984	MD	(300)
CHF ₃	" , " , " ; 1984	MD	(300)
CH ₃ Cl	" , " , " ; 1984	MD	(300)
CH ₃ CN	" , " , " ; 1984	MD	(300)
CO ₂	" , " , " ; 1984	MD	(300)
CH ₂ Cl ₂	Böhm, Ahlrichs; 1985	MD	(302)
CHCl ₃	" , " ; 1985	MD	(302)

$$V_{12} = \sum_{i,j} v(r_{ij}) + V_{elec} QQ(r, \omega_1, \omega_2)$$

N ₂	Cheung, Powles; 1976	MD	(303)
Cl ₂	Murthy, Singer, Vallauri; 1983	MC	(304)

Br ₂	Andreani, Cilloco, Nencini, Rocca, Sinclair; 1985	MC	(305)
	Agrawal, Sandler, Narten; 1978	MC	(306)
CO ₂	Murthy, Singer, McDonald; 1981	MD	(307)


La columna de la dreta indica la referència corresponent a cada treball. MD vol dir que la simulació s'ha efectuat segons el mètode de Dinàmica Molecular, i MC segons el mètode de Monte Carlo.

3.4.- SIMULACIÓ MONTE CARLO DEL LÍQUID DIOXÀ.

3.4.1.- POTENCIAL D'INTERACCIÓ DIOXÀ-DIOXÀ.

3.4.1.1.- CARACTERÍSTIQUES DE LA MOLECULA D'1,4-DIOXÀ.

Per a proposar una funció de potencial que descriu adequadament les forces inermoleculars del dioxà, cal tenir en compte les principal característiques d'aquesta molècula.

L'1,4-dioxà és una molècula de tamany regular de formula empírica $C_4H_8O_2$. Estructuralment se la pot definir com un dieter alifàtic cíclic, . Se l'anomena també p-dioxà, diòxid de dietilè, eter d'etilenglicol o simplement dioxà.

3.4.1.1.1.- ESTRUCTURA.

La seva estructura, similar a la del ciclohexà, li permet d'adoptar diferents conformacions: cadira, bot i cadira torçada. De totes elles la de cadira és la conformació de més baixa energia potencial. Els estudis experimentals senyalen, a més, que a temperatura ambient aquesta és pràcticament l'única conformació que presenta (308). Davies i col. (309)

dedueixen de l'espectre IR llunyà del dioxà que d'existir la conformació de bot la seva fracció molar no excedirà a 10^{-3} . Jensen i col. (310) afirmen a partir de l'espectre de NMR que només existeix la forma de cadira. J. Hurwic i col. (311, 312) interpreten l'obtenció d'un moment dipolar diferent de zero pel dioxà, el qual indicaria l'existència de la conformació polar de bot, com degut a una interacció del dioxà amb el dissolvent on s'ha efectuat la mesura i a l'error sistemàtic de la determinació. Altres autors (313,314) expliquen certes anomalies del líquid dioxà amb la lleugera presència de conformers bot.

Tota aquesta informació permet assignar al dioxà, a la temperatura de 25°C a la que es fa la simulació, una estructura rígida de cadira, tal com es mostra a la figura 3.2. Les coordenades internes utilitzades (308) són les de la taula 3.2.

C-H	1.09 Å
C-C	1.54 Å
C-O	1.42 Å
$\widehat{\text{COC}}$	109.5°
$\widehat{\text{CCO}}$	109.0°

TAULA 3.2 - Longituds i angles d'enllaç de la molècula de dioxà en la seva conformació de cadira.

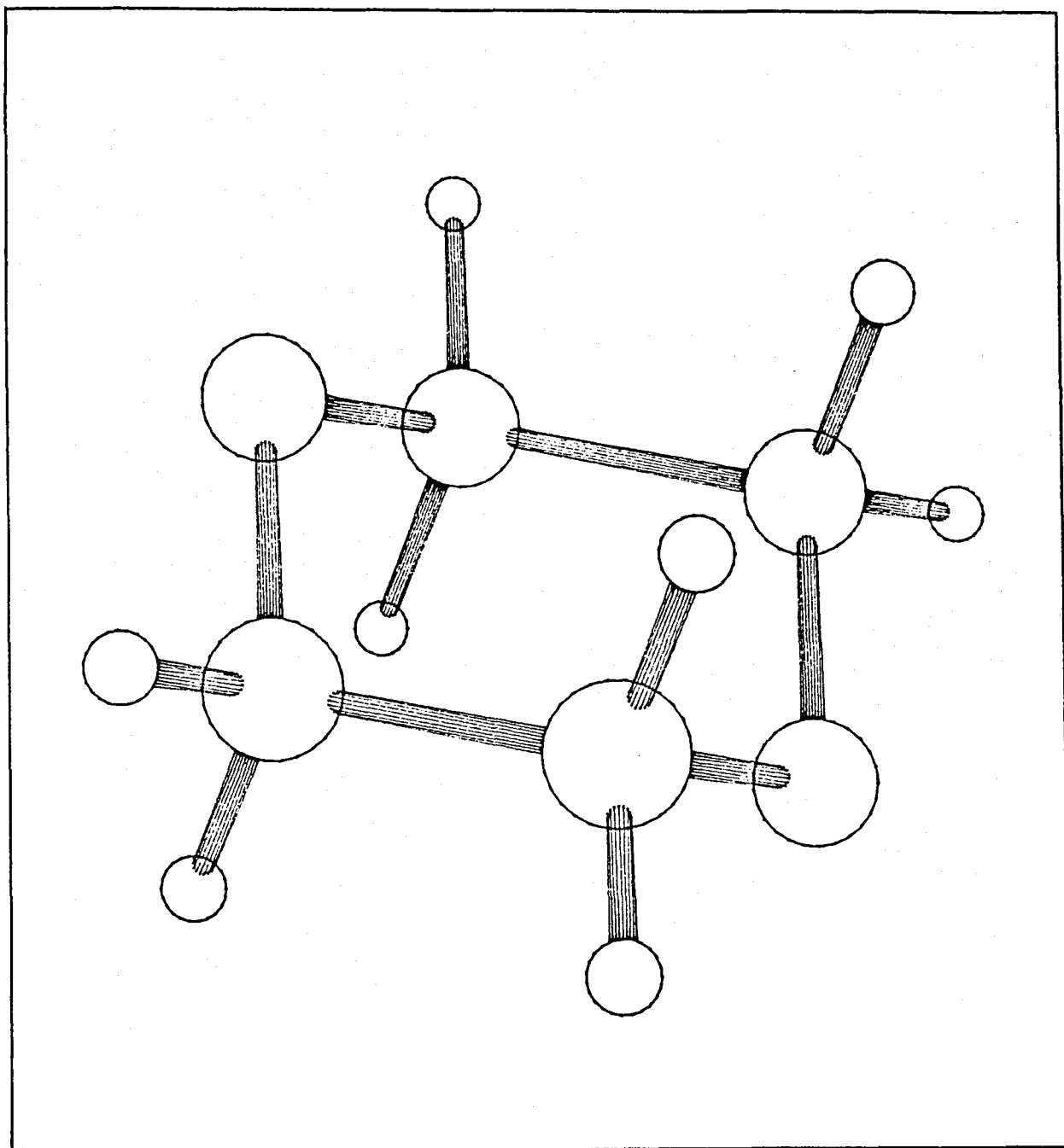


FIGURA 3.2 - Molècula d'1,4-dioxà en la conformació de cadira.

3.4.1.1.2.- MOMENT QUADRUPOLAR.

La molècula de dioxà no té moment dipolar, ja que la simetria de la conformació de cadira situa els oxigens de tal manera que es compensen entre si els dos dipols parcials que originen.

Malgrat això, el desplaçament de càrrega és important, donant lloc a l'aparició d'un moment quadrupolar respectable, que G.J. Davies i col. (315) a partir de mesures espectroscòpiques a l'infra-roig llunyà han valorat en $1.49 \cdot 10^{-39} \text{ Cm}^2$. La importància del quadrupol del dioxà es pot apreciar si se'l compara amb el d'altres molècules típicament quadrupolars (taula 3.3).

<u>molècula</u>	<u>$Q 10^{39}/\text{Cm}^2$</u>
Br ₂	2.74 ^b
dioxà	1.49 ^a
CO ₂	1.39
benzè	1.25 ^a
trans-1,2-dicloroetilè ...	1.12 ^a
HC CH	0.99
N ₂	0.50
CS ₂	0.40 ^a
O ₂	0.13

TAULA 3.3 - Moment quadrupolar de diverses molècules. a) referència (315), b) referència (287) i les demès de (316).

A la vista de la taula anterior i sabent a més el paper que juga el moment quadrupolar en les forces intermoleculars d'aquests compostos, qualsevol funció de potencial que es proposi pel dioxà l'haurà de tenir en compte.

3.4.1.2.- FUNCIO DE POTENCIAL PEL DIOXA.

En principi, qualsevol dels models de potencial descrits en la secció 3.3.3. és aplicable en el cas del líquid dioxà. Emperò, interessa saber quin és el més rendible, és a dir, que tot i describint adequadament les interaccions sigui el màxim de senzill per així alleugerir el procés de simulació.

Està clar que un potencial de centres d'interacció seria força adequat, però presenta l'inconvenient d'enlentir el càlcul. Si es consideren els àtoms com a centres d'interacció s'han de comptar 196 (14×14) interaccions per a cada parell de molècules, venint cada interacció descrita per un potencial Lennard-Jones o \exp^{-6} més un terme electrostàtic. En canvi, si es prenen els grups CH_2 com a centres d'interacció, el nombre d'interaccions per a cada parell de molècules es queda en 36 (6×6), (veure taula 3.4). Encara que aquesta reducció és considerable, amb els mitjans de càlcul que hom disposa és millor simplificar més el potencial per a poder fer un mostreig més complet de les configuracions del líquid.

L'altra possibilitat és utilitzar un potencial d'Stockmayer generalitzat. L'inconvenient d'aquest és que no

descriu correctament les forces de curt abast en molècules de geometria gaire irregular. Emperò, aquest no és el cas de la molècula de dioxà, la seva estructura cíclica amb una conformació de cadira permeten d'aproximar-la fàcilment a un esferoid. Això significa que hom pot prescindir en l'expressió del potencial de les contribucions anisotròpiques de les forces de dispersió i de solapament ($V_{\text{dis}}(r, \omega_1, \omega_2)$ i $V_{\text{ov}}(r, \omega_1, \omega_2)$) i emprar només el potencial esfèric $V_0(r)$ situat en el centre de massa.

Malgrat aquesta quasi esfericitat del contorn de la molècula de dioxà, les forces intermoleculares no són pas isotròpiques, sobretot degut a la presència dels dos àtoms d'oxigen. Una construcció adequada del terme electrostàtic, $V_{\text{elec}}(r, \omega_1, \omega_2)$, permet de descriure correctament aquesta anisotropia.

En la conformació de cadira el primer moment no nul del dioxà és el quadrupol. Per tant, la contribució electrostàtica més important és la interacció quadrupol-quadrupol, que pot estar descrita mitjançant la interacció entre quadrupols puntuals o bé entre càrregues distribuïdes per la molècula d'una manera adequada. Les dues opcions demanen un temps de càlcul similar, però l'ús de càrregues localitzades permet de descriure millor l'anisotropia de les forces intermoleculars a les curtes distàncies de l'estat líquid.

Una possible distribució de càrregues consisteix en assignar una càrrega $-q$ a cada àtom d'oxigen i una de $+0.5q$ a cada grup CH_2 , però el quadrupol queda igualment ben representat si només s'usen dues càrregues positives $+q$ situades, cada una d'elles, a mitja distància entre els dos car-

bonis units a un mateix oxigen.

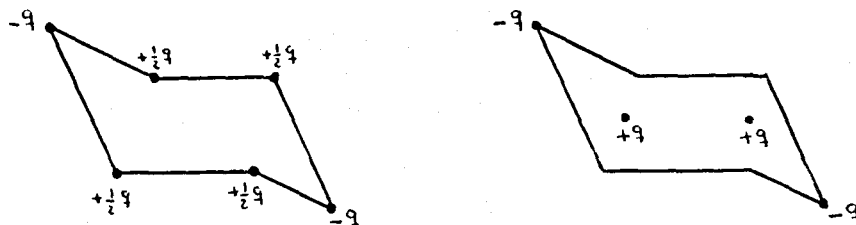


FIGURA 3.3 - Dues possibles maneres de distribuir les càrregues en la molècula de dioxà que representen el seu moment quadrupolar.

Si hom vol descriure la interacció electrostàtica mitjançant el moment quadrupolar es troba amb que l'expressió del potencial resulta força complicada, ja que en pertanyer la molècula de dioxà al grup de simetria C_{2h} existeixen tres components no nul·les del quadrupol. Una opció factible és aproximar el quadrupol del dioxà a un quadrupol uniaxial com el de la molècula de CO_2 , tal com ho fa T. Kihara (281) amb l'1,4-dibromociclohexà en descriure la seva estructura cristal·lina. D'aquesta manera l'expressió de la interacció quadrupolar és més manejable, prenent la forma de l'equació 3.14.

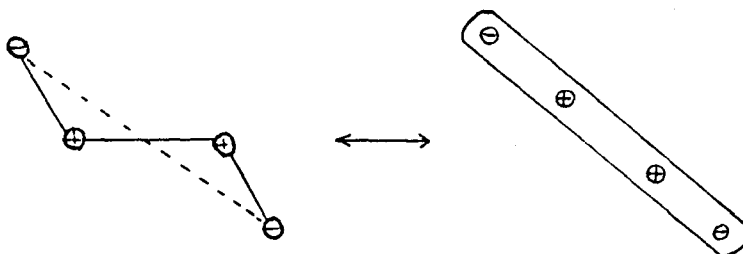
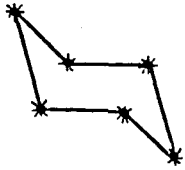
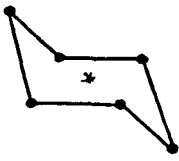
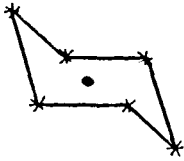


FIGURA 3.4 - Aproximació uniaxial del quadrupol de la molècula de dioxà.

A la taula 3.4 hi ha recollits els diferents potencials que s'han anat derivant de l'anàlisi anterior. En principi, tots poden ser més o menys bons per a descriure el líquid dioxà. La realització de la simulació Monte Carlo amb cadascun d'ells serviria per a mostrar la seva utilitat real.

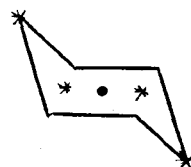
És evident que els potencials 1) i 2) són els més complets, emperò, pel present estudi hom ha escollit el 4), fent servir de potencial esfèric, $V_0(r)$, la funció exp-6 (equació 3.12). Hom ha anomenat, per tant, a l'expressió utilitzada "exp-6-càrregues". Ha estat estudiada també la possibilitat d'usar el potencial 5) ("exp-6-quadrupol").

La raó d'haver escollit l'expressió 4) per a descriure la interacció dioxà-dioxà és principalment d'estalvi de temps de càlcul. Malgrat la seva simplicitat, com que la seva deducció és prou justificada és d'esperar que pugui donar uns resultats força correctes.

model de potencial	expressió	esquema
1) Centres d'interacció amb càrregues.	$\sum_{i=1}^6 \sum_{j=1}^6 \left(V_0(r_{ij}) + \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \right)$	
2) Centres d'interacció més quadrupol.	$\sum_{i=1}^6 \sum_{j=1}^6 V_0(r_{ij}) + V_{QQ}$	
3) Stockmayer amb sis càrregues.	$V_0(r) + \sum_{i=1}^6 \sum_{j=1}^6 \frac{q_i q_j}{r_{ij}}$	

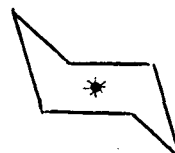
4) Stockmayer amb quatre càrregues.

$$V_o(r) + \sum_{i=1}^4 \sum_{j=1}^4 \frac{q_i q_j}{r_{ij}}$$



5) Stockmayer amb quadrupol lineal.

$$V_o(r) + V_{QQ}$$



TAULA 3.4 - Possibles potencials per a descriure la interacció dioxà-dioxà. r és la distància entre els centres de massa de les dues molècules, i r_{ij} la distància entre dos centres d'interacció. El terme $V_o(r)$ i el $V_o(r_{ij})$ poden tenir la forma de l'expressió 3.11 (Lennard-Jones) o de la 3.12 (exp-6). La interacció entre quadrupols lineals, V_{QQ} , ve donada en l'expressió 3.14. * és un centre d'interacció electrostàtica, i • és un centre d'interacció de van der Waals.

3.4.1.3.- PARÀMETRES DEL POTENCIAL DIOXA-DIOXA.

Els paràmetres de les funcions de potencial proposades pel dioxà tenen el seu significat físic i en principi podrien obtenir-se mitjançant el càlcul tèdric. Però aquest sol ser bastant complexe i poc sovint es recorre a ell.

El més comú consisteix en optimitzar aquests paràmetres de manera que la funció de potencial descrigui bé unes interaccions calculades tèdricament o una sèrie de propietats experimentals directament dependents de les forces intermoleculares. Si l'ajustament es pot fer correctament, aquests procediments són millors perquè els valors que s'obtenen pels

paràmetres, diferents dels teòrics, tendeixen a compensar les aproximacions fetes en definir la funció de potencial.

L'opció d'ajustar la funció a unes interaccions calculades teòricament ha estat descartada pel potencial dioxà-dioxà degut el temps de càlcul que requereix. Només és pràctica si la molècula és de tamany petit o si es disposen de molts recursos informàtics. Consisteix en prendre les dues molècules interaccionants i col·locar-les en unes 200 posicions relatives diferents, calculant, mitjançant un mètode mecano-quàntic, l'energia d'interacció en cada cas. Finalment, els paràmetres de la funció analítica es modifiquen de manera que el potencial s'ajusti al màxim als valors obtinguts. És evident que això que és factible en molècules com l'H₂O (266,271), HF (297), CH₃OH (317), CH₃CN (318), etc., esdevé prohibitiu en una molècula del tamany del dioxà.

La segona opció consisteix en optimitzar els paràmetres de la funció de potencial de manera que permetin explicar el valor experimental de propietats del compost. En realitat no s'estudia cada cas en particular sino que es consideren famílies de molècules del mateix tipus, treballant-se amb potencials de centres d'interacció atòmics i obtenint-se uns paràmetres generalitzables a àtoms idèntics situats en molècules diferents. Una col·lecció de funcions i paràmetres així obtinguts se l'anomena camp de forces general.

Les col·leccions més completes de potencials generalitzats que existeixen són, el CFF (Consistent Force Field) de Lifson i col. (245,246,319-322); les funcions EPEN (Empirical Potential using Electrons and Nucleis) (323,324) i EPEN/2 (325,326) d'Scheraga i col.; i les TIPS (Transferable

Intermolecular Potentials) desenvolupats per Jorgensen i col. (83,273,327).

Lifson i col. van deduir en primer lloc els paràmetres corresponents a potencials tipus Lennard-Jones més un terme electrostàtic centrats en els àtoms de carboni i d'hidrogen dels alcans (320,321). Després, bo i mantenint els mateixos valors en els grups CH_2 , van calcular els paràmetres dels àtoms dels grups C=O i NH de les amides (319,322). Finalment van calcular els paràmetres dels àtoms del grup carboxílic en els àcids orgànics mantenint per la resta de la molècula els potencials ja calculats (245,246). La rigorositat de les optimitzacions efectuades així com les comprovacions posteriors permeten de considerar els potencials del CFF com a molt fiables.

Les funcions EPEN i EPEN/2, força ben calculades, resulten poc pràctiques per a ser usades directament en la simulació de líquids moleculars. En canvi els TIPS, de deducció menys rigorosa, han estat construïts especialment per aquest tipus de càlculs.

Pel potencial dioxà-dioxà hom ha pres els paràmetres del CFF de Lifson i col.. Emperò, la seva utilització planteja dues dificultats. En primer lloc, si hom vol ser una mica rigorós, cal justificar la transferibilitat dels paràmetres als àtoms del dioxà, ja que aquesta no forma part de cap de les famílies de molècules estudiades per Lifson i col. En segon lloc, com que la funció de potencial usada és d'Stockmayer i no centres d'interacció, els paràmetres atòmics no són directament utilitzables, havent-se de deduir a partir d'ells els paràmetres que aquella posseeix.

3.4.1.3.1.- TRANSFERIBILITAT DELS PARÀMETRES.

Normalment la decisió de si a dos àtoms se'ls pot assignar uns mateixos paràmetres de potencial se sol basar en la intuició química. Alguns autors, emperò, han proposat uns criteris més objectius. Hagler i Lapicciarella (328) suggereixen de fer una anàlisi de població i la consideració del contorn de les densitats electròniques a partir de càlculs amb orbitals moleculars o experimentalment. Clementi i col. (329) en la deducció de funcions analítiques de potencial a partir de càlculs ab initio proposen usar l'energia MOVS (Molecular Orbital Valency State) així com les càrregues netes deduïdes de l'anàlisi de població.

Els criteris utilitzats en el nostre cas com a guia per a decidir quins paràmetres es poden transferir han estat:

a) Anàlisi dels resultats del CFF.

Com que Lifson i col. troben per a l'oxigen carbonílic pràcticament els mateixos paràmetres que per a l'oxigen hidroxílic (245), i tenint en compte que l'oxigen etèric no presenta unes característiques gaire diferents hom pot pensar que els mateixos paràmetres poden servir pels oxigens de l'1,4-dioxà.

Pels àtoms dels grups CH_2 és clar que se'ls pot assignar directament els valors paramètrics obtinguts en els alcans, doncs, Lifson i col. els han anat transferint a d'altres famílies de molècules sense haver-los de modificar gens.

b) Anàlisi de les càrregues atòmiques.

Mitjançant el mètode MNDO i segons el criteri de Mulliken s'han calculat les càrregues localitzades en la molècula de dioxà i en la d'àcid succínic. Els resultats obtinguts es mostren a la figura 3.5.

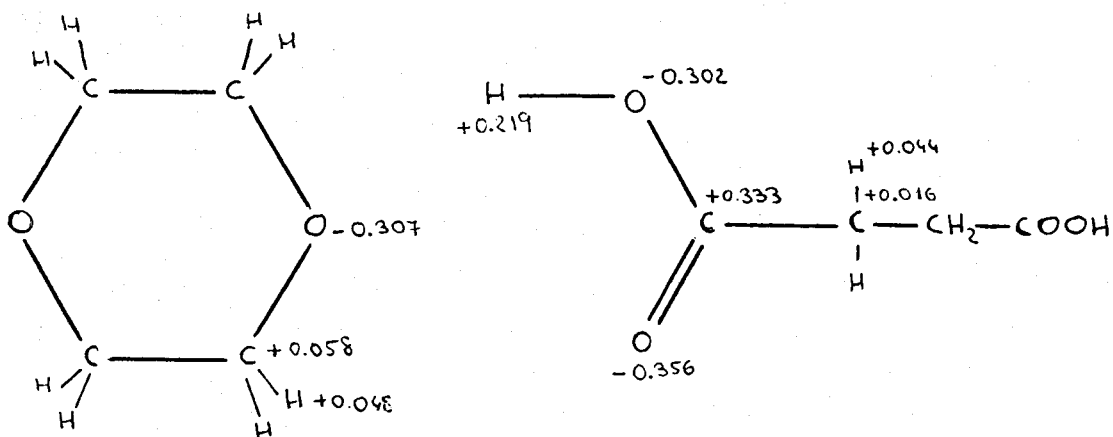


FIGURA 3.5 - Càrregues atòmiques netes, en electrons, en les molècules de dioxà i d'àcid succínic.

La càrrega neta en l'oxigen del dioxà és pràcticament igual a les dels oxigens del diàcid, la qual cosa corrobora la similitud abans mencionada.

Els carbonis metilènics de les dues molècules tenen unes càrregues comparables. Encara que en el dioxà és més positiva degut a la seva unió directa amb l'oxigen, la diferència està en la segona xifra decimal. La mateixa conclusió de similitud s'obté en comparar les càrregues dels hidrogens metilènics.

El resultat d'aquesta anàlisi apunta, doncs, cap a la confirmació de les transferibilitats deduïdes a l'apartat a).

c) Anàlisi dels orbitals localitzats.

S'ha efectuat la localització dels orbitals moleculars MNDO de les molècules de dioxà i d'àcid acètic, comparant-se els resultats obtinguts per a l'oxigen dioxànic amb els de l'oxigen hidroxílic de l'àcid.

<u>dioxà</u>						
<u>n. centres</u>	<u>àtom</u>	<u>%</u>	<u>àtom</u>	<u>%</u>		
1.0071	0	99.65				
1.9615	0	59.15	C	39.99		
1.9615	0	59.15	C	39.99		
1.0517	0	97.50				

<u>àcid acètic</u>						
<u>n. centres</u>	<u>àtom</u>	<u>%</u>	<u>àtom</u>	<u>%</u>	<u>àtom</u>	<u>%</u>
1.0056	0	99.72				
1.9707	0	58.38	C	40.81		
1.9400	0	59.80	H	39.73		
1.1426	0	93.39	C	5.24	O*	1.33

TAULA 3.5 - Composició, en tant per cent, dels orbitals localitzats en els que intervé l'oxigen dioxànic, i els de l'oxigen hidroxílic de l'àcid acètic. O* representa l'oxigen carbonílic del mateix àcid.

Pel que fa als parells d'electrons no enllaçants dels dos oxigens, aquests presenten una localització molt

igual, malgrat la tendència deslocalitzadora que pateix un dels parells en el grup carboxílic.

L'orbital corresponent a l'enllaç C-O presenta una composició idèntica en ambdós casos. Es significativa, també, la similitud de l'enllaç O-H de l'àcid amb el O-C del dioxà.

Es pot deduir amb tot això que els entorns electrònics dels dos oxigens són semblants.

La conclusió a la que s'arriba després d'aquestes tres anàlisis és que els paràmetres CFF de l'oxigen i dels àtoms del grup CH₂ es poden transferir amb prou justificació als àtoms de la molècula de dioxà.

A la taula 3.6 hi ha els valors d'aquests paràmetres. Segons Lifson i col. la càrrega del carboni ha de ser tal que neutralitzi la del grup CH₂ o CH₃ en que es troba. En el cas del dioxà s'ha pres de manera que neutralitzi la càrrega de tota la molècula.

	A 10 ⁻³	C	q
H _c	7.15	32.9	0.10
C	1811	532	
O	275	502	-0.38

TAULA 3.6 - Paràmetres de Lifson i col. (245) utilitzables en el potencial dioxà-dioxà $V(r_{ij}) = \sum_{i=1}^{14} \sum_{j=1}^{14} (A_{ij} r_{ij}^{-12} - C_{ij} r_{ij}^{-6} + q_i q_j r_{ij}^{-1})$
 On $A_{ij} = (A_i \cdot A_j)^{1/2}$, i $C_{ij} = (C_i \cdot C_j)^{1/2}$. Unitats: energia en

Kcal/mol, longitud en Å i càrrega en electrons.

3.4.1.3.2.- OPTIMITZACIÓ DELS PARÀMETRES.

Amb els paràmetres de Lifson i col. es podria portar a cap la simulació del líquid dioxà si hom utilitzava una funció de potencial de centres d'interacció atòmics. Però com que les limitacions en el temps de càlcul ens han fet decidir pel potencial exp-6-càrregues (el 4, de la taula 3.4), ha sigut necessari buscar el valor dels nous paràmetres que hi apareixen.

Similarment al què es fa quan es dedueix un potencial analític a partir de càlculs mecano-quàntics (descartats pel dioxà) hom ha pres el potencial de centres d'interacció atòmics amb els paràmetres de Lifson i col. com a potencial de referència i s'ha calculat a partir del mateix el valor dels paràmetres del potencial exp-6-càrregues.

Hom ha de tenir present que els valors que s'obtenen per aquests paràmetres estan desposseïts de tot significat físic, malgrat la interpretació que indueix la forma de la funció de potencial. Hom els modifica durant l'optimització per a aconseguir un ajustament de les funcions, buscant un cert realisme per a la funció global i no per a cada terme en particular.

S'han efectuat dues optimitzacions. En ambdós casos s'han generat 160 conformacions diferents del dímer dioxà-dioxà, 140 aleatòriament distribuïdes en un marge de distàncies intermoleculares que va de 5.0 a 8.6 Å (cas a) i

de 4.0 a 8.6 Å (cas b), i 20 conformacions corresponents a les orientacions més estables. No s'han agafat dímers amb una distància intermolecular més curta perquè totes són ja altament repulsives. Tampoc més llarga perquè a partir de 8.6 Å les energies són molt a prop de zero.

Com senyalen Owicki i Scheraga (330) en una optimització d'aquest tipus no s'han d'incloure ni configuracions d'elevada energia ni configuracions amb llargues distàncies intermoleculars. Les primeres són difícils d'ajustar acuradament i són poc importants en càlculs en líquids, mentre que les segones la seva energia prop de zero les fa massa fàcils d'ajustar a un ampli espectre de paràmetres, i per tant no són gaire útils a l'hora de determinar els paràmetres del potencial.

La raó de fer dues optimitzacions amb marges d'r diferents és per a veure les possibilitats d'ajustament en la zona de 4.0 a 5.0 Å, on segons el potencial de centres d'interacció atòmics de Lifson i col. hi ha un 75% de configuracions repulsives.

L'expressió del potencial de referència és doncs,

$$V_{12} = \sum_{i=1}^{14} \sum_{j=1}^{14} \left(\frac{A_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} + \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \right) \quad (3.18)$$

on els paràmetres es dedueixen de la taula 3.6 .

Mentre que el potencial exp-6-càrregues presenta la forma (taula 3.4)

$$V_{12} = a \exp(-br) - \frac{c}{r^6} + \sum_{i=1}^4 \sum_{j=1}^4 \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (3.19)$$

on a, b, c, q_i i q_j són els paràmetres que cal optimitzar.

En el procés d'optimització s'ha partit d'uns paràmetres estimatius inicials que s'han anat modificant de manera que la suma de les diferències al quadrat entre l'energia calculada i la que dóna el potencial de referència per a cada configuració sigui mínima. Els resultats obtinguts en els dos casos són els de la taula 3.7 .

paràmetre	cas a	cas b	unitats
a	33368.89	1713373.7	Kcal/mol
b	1.926762	2.926507	Å ⁻¹
c	64348.29	37850.39	Å ⁶ Kcal/mol
q	0.491796	0.444611	u. a.

TAULA 3.7 - Paràmetres del potencial exp-6-càrregues. Els quatre centres d'interacció electrostàtica tenen en valor absolut la mateixa càrrega.

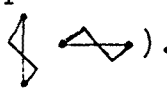
La desviació quadràtica mitja de l'optimització a) ha resultat ser de 0.59 Kcal/mol, i la de b) 0.88 Kcal/mol. En el segon cas l'ajustament no és tan bó degut a la dificultat que comporta l'elevat percentatge de configuracions repulsives de la zona entre 4.0 i 5.0 Å de separació intermo-

lecular. Davant d'això i considerant que el què interessa és tenir un potencial ben ajustat a la zona de les interaccions estabilitzants hom ha escollit els paràmetres obtinguts en la optimització a) per a utilitzar en el potencial exp-6-càrregues.

3.4.1.4.- ANÀLISI DEL POTENCIAL DIOXA-DIOXA.

La qualitat d'un potencial d'interacció usat en una simulació queda comprovada si d'aquesta se'n deriven uns resultats coherents amb l'experiència, no essent necessari haver de fer cap comprovació prèvia quan ha estat definit correctament.

En el nostre cas, situacions incorrectes esdevingudes en els primers passos de la simulació del líquid dioxà ens han portat a analitzar més profundament la funció de potencial usada per així corregir el seu defecte.

Per algunes orientacions concretes la interacció és de tal manera que fa que les molècules de dioxà s'apropin entre si fins a unes distàncies intermoleculares prohibides. Per a veure què succeeix s'ha representat en la figura 3.6 el valor de l'energia d'interacció i de cada un dels seus termes en funció de la separació intermolecular pel cas d'una d'aquestes orientacions (concretament la que correspon a la disposició perpendicular dels eixos oxigen-oxigen ).

En la figura es posa de manifest com les forces de repulsió es veuen minvades per la importància de les forces de dispersió, donant el potencial esfèric exp-6 una corba que passa per un màxim no molt alt i que cau cap a $-\infty$ quan

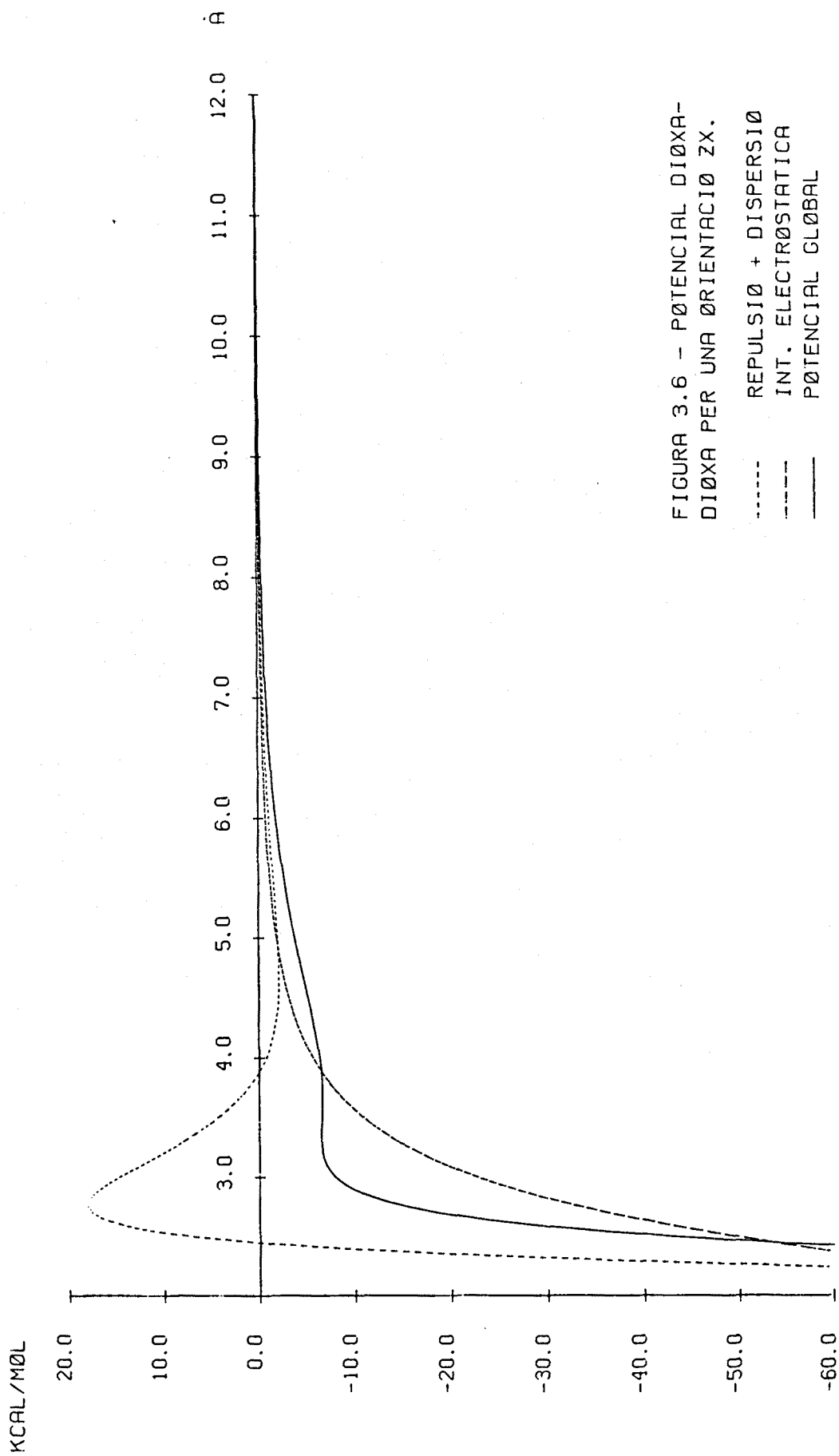


FIGURA 3.6 - PØTENCIAL DIØXA-DIØXA PER UNA ØRIENTASIØ ZX.

..... REPULSIØ + DISPERSIØ
 - - - - - INT. ELECTRØSTATICA
 _____ PØTENCIAL GLØBBAL

r tendeix a zero. El resultat és que en sumar-li les forces electrostàtiques, i en ser aquesta una orientació atractiva, la barrera de potencial queda compensada, resultant-ne globalment un potencial estrictament atractiu.

Aquest comportament incontrolat del potencial té lloc a unes distàncies intermoleculares fora de la zona optimitzada i pot ser conseqüència de no haver considerat les conformacions repulsives de la zona de 4.0 a 5.0 Å.

Per a veure si això era problema de la orientació mencionada o afectava a totes en general, s'ha estudiat la forma del potencial per a d'altres casos representatius.

Encara que en aquest potencial la distribució de càrregues no dóna un quadrupol uniaxial, la seva similitud és utilitzada aquí per a identificar els dímers dioxà-dioxà més importants. Agafant com a eix molecular el que uneix els dos oxigens, hom classifica les diferents orientacions bimoleculars segons la disposició relativa dels eixos corresponents. Les orientacions més significatives estan representades a la figura 3.7. Està clar que cada una d'aquestes orientacions conté a diverses configuracions del dimer corresponents a una diferent rotació de cada molècula entorn al seu eix oxigen-oxigen.

En la figura 3.8 hi ha representada en funció d'r l'energia d'interacció calculada amb el potencial exp-6-càrregues per a algunes de les orientacions anteriors. L'anàlisi d'aquestes gràfiques posa de manifest que només les configuracions de l'orientació (zx), una (dd) i una (zd) són les que presenten una baixa o nul·la barrera de repulsió a curtes distàncies. Justament la disposició (zx) és la de mínima

energia per a parells de molècules amb quadrupol uniaxial i contorn pròxim a l'esfera (N_2 , per exemple), i la disposició (dd) és la més estable per a molècules quadrupolars més allargades (CO_2) (281). Això explica que per aquestes configuracions la major estabilització electrostàtica sigui capaç de rebaixar la barrera de repulsió a curtes distàncies.

Com que les altres orientacions presenten un potencial exp-6-càrregues amb un comportament més semblant al del potencial de referència (figura 3.9), introduint alguna correcció en el mateix es poden evitar les desviacions anteriors sense haver de recórrer a un altre potencial.

Observant les gràfiques de la figura 3.9 es veu que en tots els casos el potencial de referència (equació 3.18) amb els paràmetres de Lifson i col. presenta el mínim a una distància intermolecular igual o superior a 5.0 \AA . Davant d'això una possible correcció consisteix en introduir en el potencial exp-6-càrregues una barrera infinita de potencial situada a 5.0 \AA . D'aquesta manera, sense afectar pràcticament la interacció de les altres orientacions, s'aconsegueix de posar un límit a la tendència atractiva del potencial en les orientacions (zx), (dd) i (zd).

L'elecció de la posició de la barrera de potencial no és arbitrària, per sota de 5.0 \AA pràcticament totes les orientacions són repulsives, per tant, col·locar-la a 5.0 \AA significa un ajustament realista de potencial proposat. Per altra banda mínims que el potencial exp-6-càrregues donava a distàncies massa curtes queden desplaçats a aquesta posició on són més coincidents amb els de referència. Finalment, aquesta posició de la barrera és el punt límit en el que bo

i mantenint la similitud entre els potencials, l'energia interna derivada de la simulació Monte Carlo del líquid és la més correcta.

Amb la introducció d'aquesta barrera s'accentua definitivament el caràcter esfèric de les forces de repulsió a curt abast, no permetent que aquestes siguin alterades per altres termes del potencial, la qual cosa està d'acord amb l'aproximació d'esfericitat del dioxà feta inicialment.

El potencial d'interacció exp-6-càrregues per a dues molècules de dioxà queda expressat, doncs, com:

$$\begin{aligned} \text{per } r < 5.0 \text{ \AA} \quad V_{12} &= \infty & (3.20) \\ \text{per } r \geq 5.0 \text{ \AA} \quad V_{12} &= a \exp(-br) - \frac{c}{r^6} + \sum_{i=1}^4 \sum_{j=1}^4 \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \end{aligned}$$

on els paràmetres prenen els valors de la columna a de la taula 3.7 .

A la figura 3.8 s'hi representa també la barrera infinita de potencial a 5.0 Å podent-se observar com queda corregit el potencial inicial.

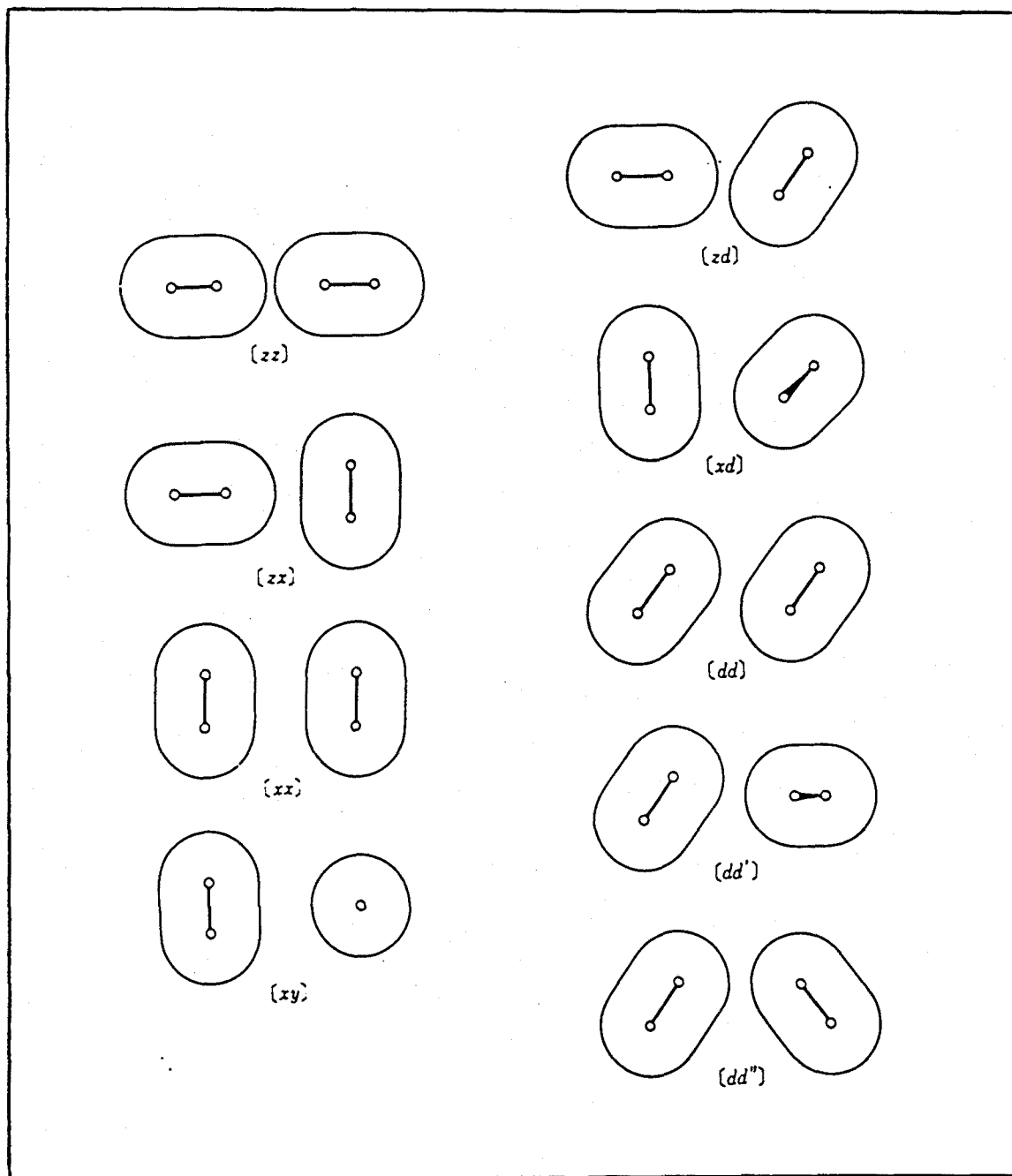
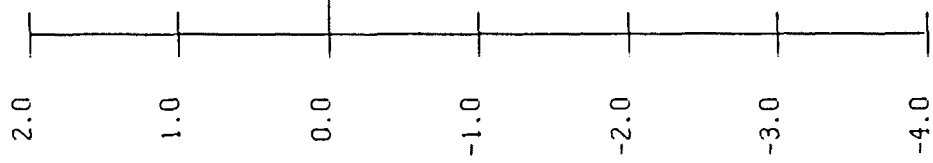


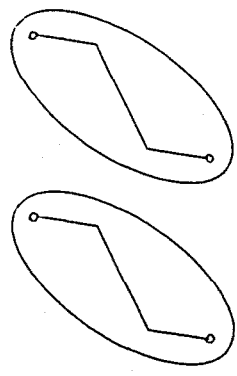
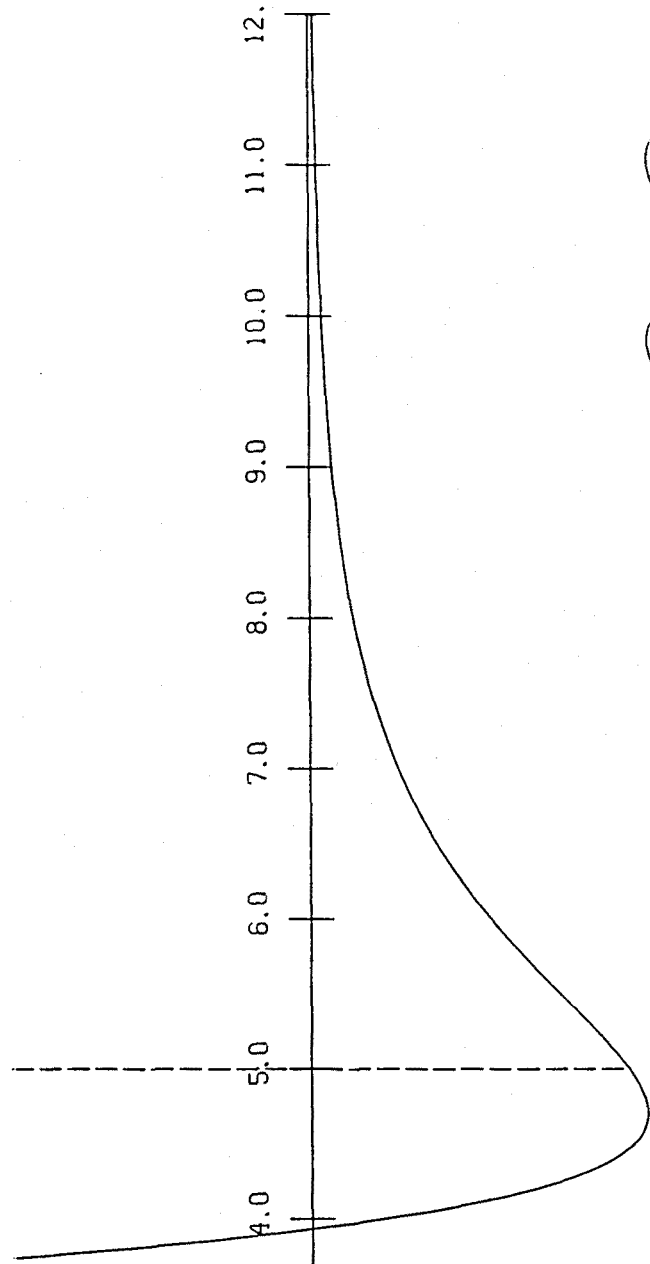
FIGURA 3.7 - Nou orientacions característiques del dímer di oxà-dioxà tenint en compte l'eix interatòmic oxigen-oxigen i d'acord amb la classificació de T. Kihara (281) per a molècules de simetria cilíndrica.

FIGURA 3.8 - Representació en funció d' r de l'energia d'interacció, calculada segons el potencial $\exp-6$ -càrregues, per a algunes de les orientacions més significatives del dímer dioxà-dioxà. La línia discontinua representa la barrera infinita de potencial que hom ha introduït per a corregir l'energia d'interacció.

KCAL/MØL



3.0 4.0 5.0 6.0 7.0 8.0 9.0 10.0 11.0 12.0 Å



KCAL/MØL

2.0

1.0

0.0

-1.0

-2.0

-3.0

-4.0

Å

12.0

11.0

10.0

9.0

8.0

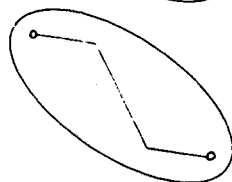
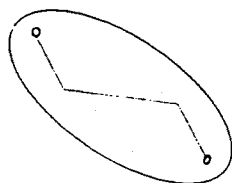
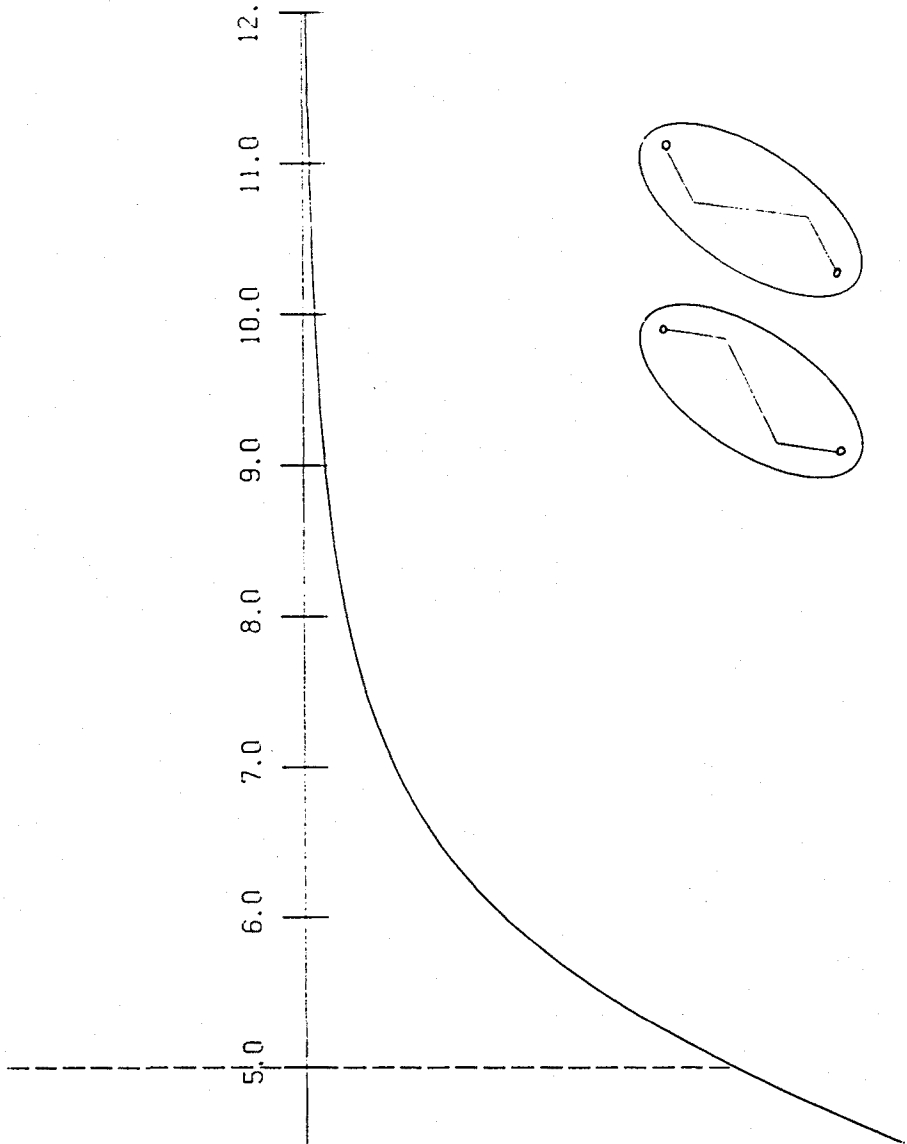
7.0

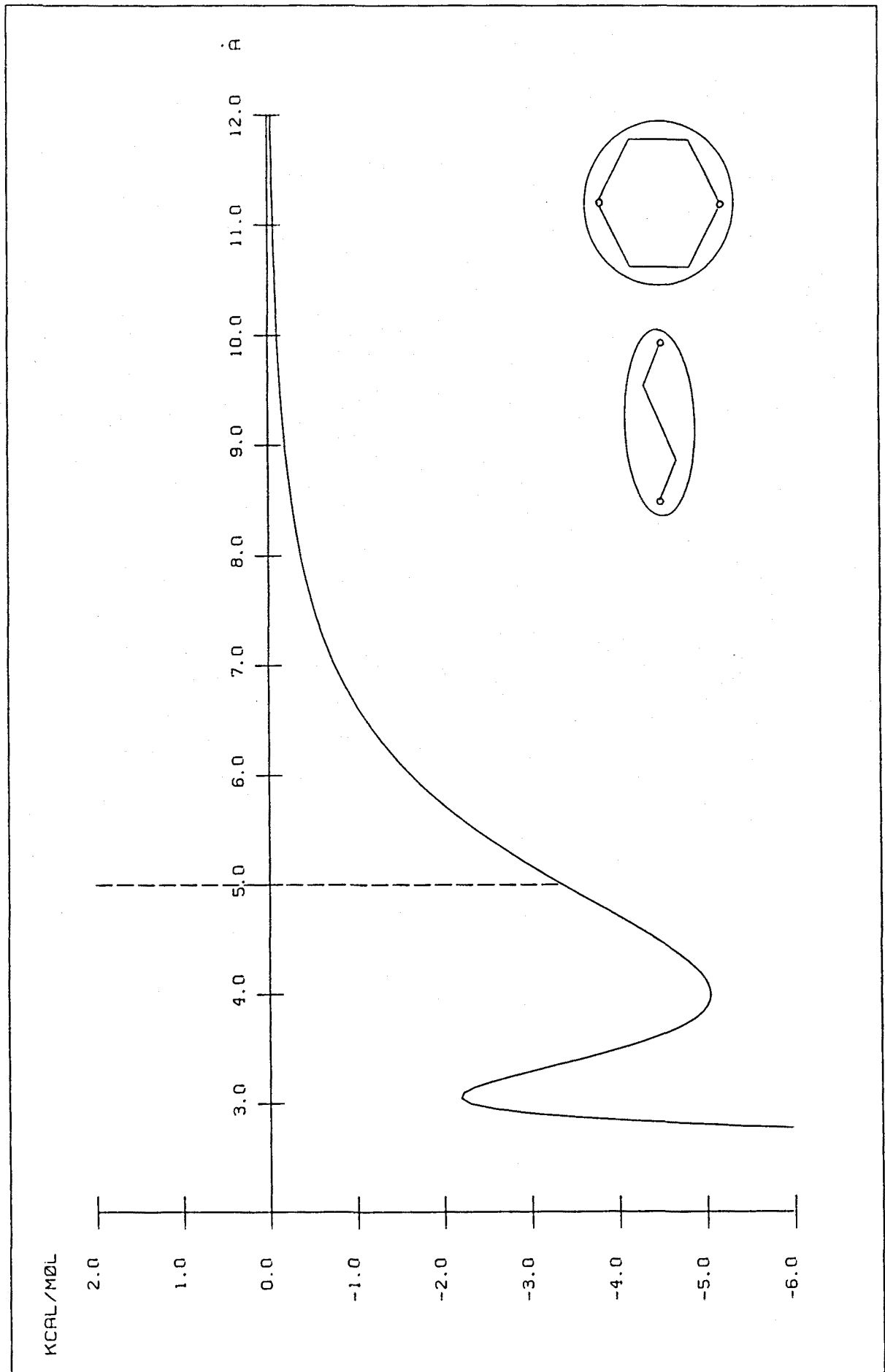
6.0

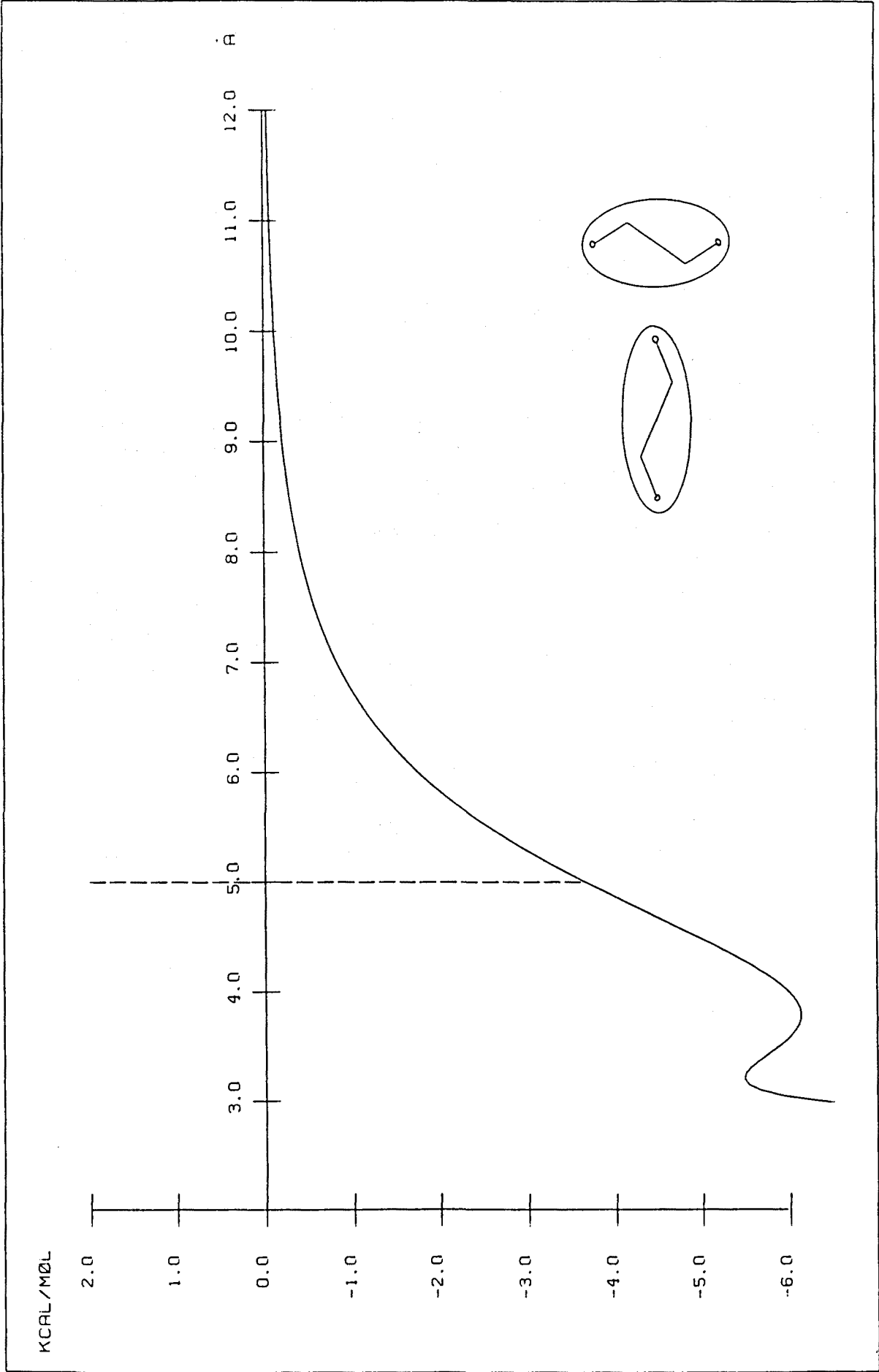
5.0

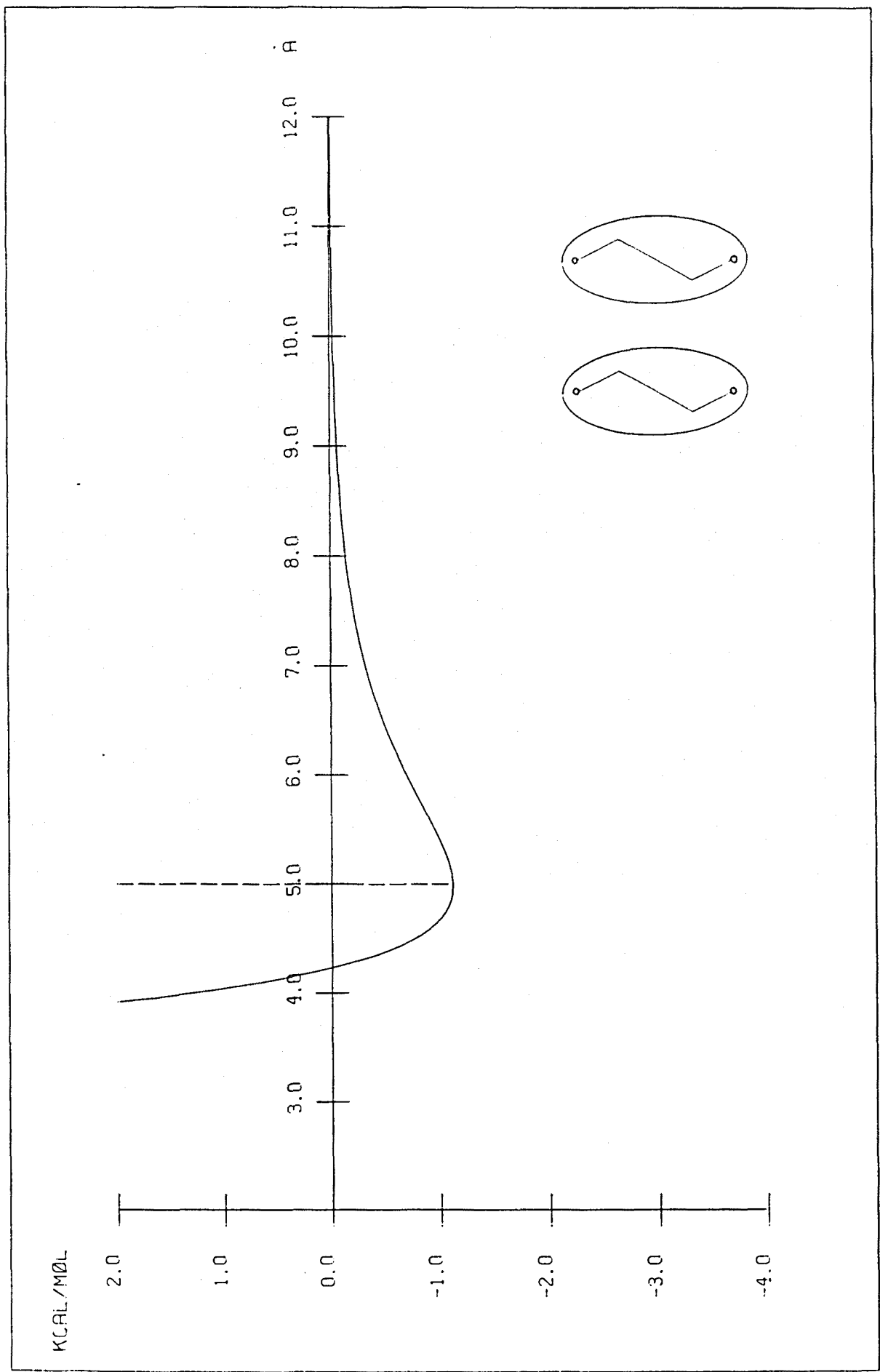
4.0

3.0

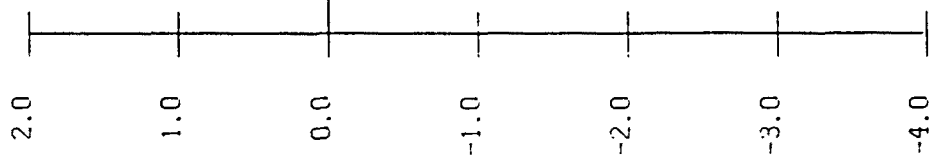




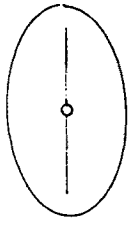
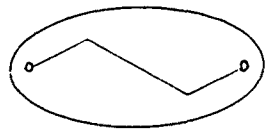
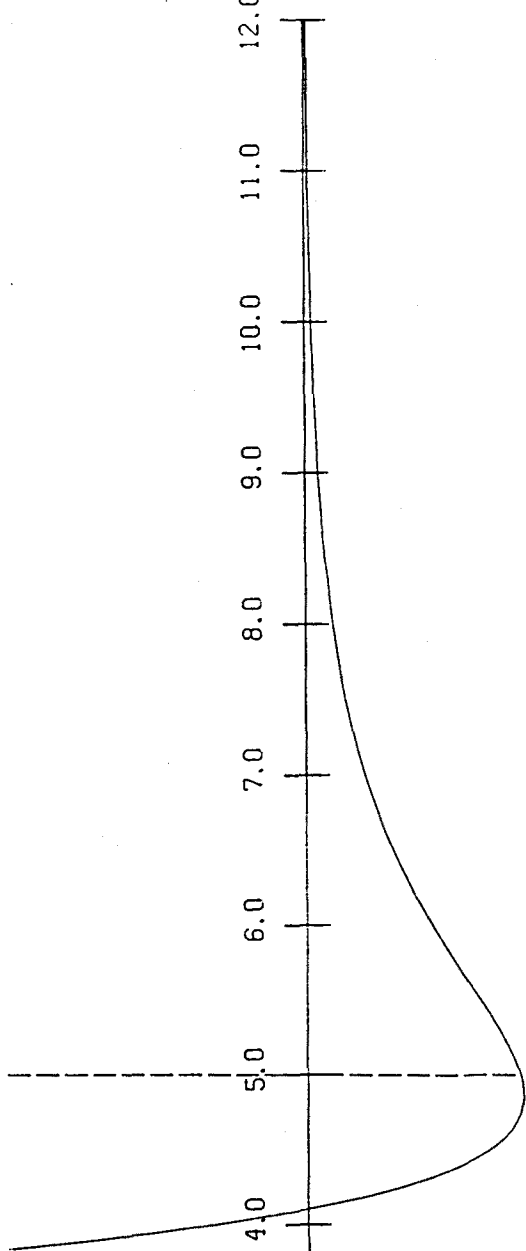


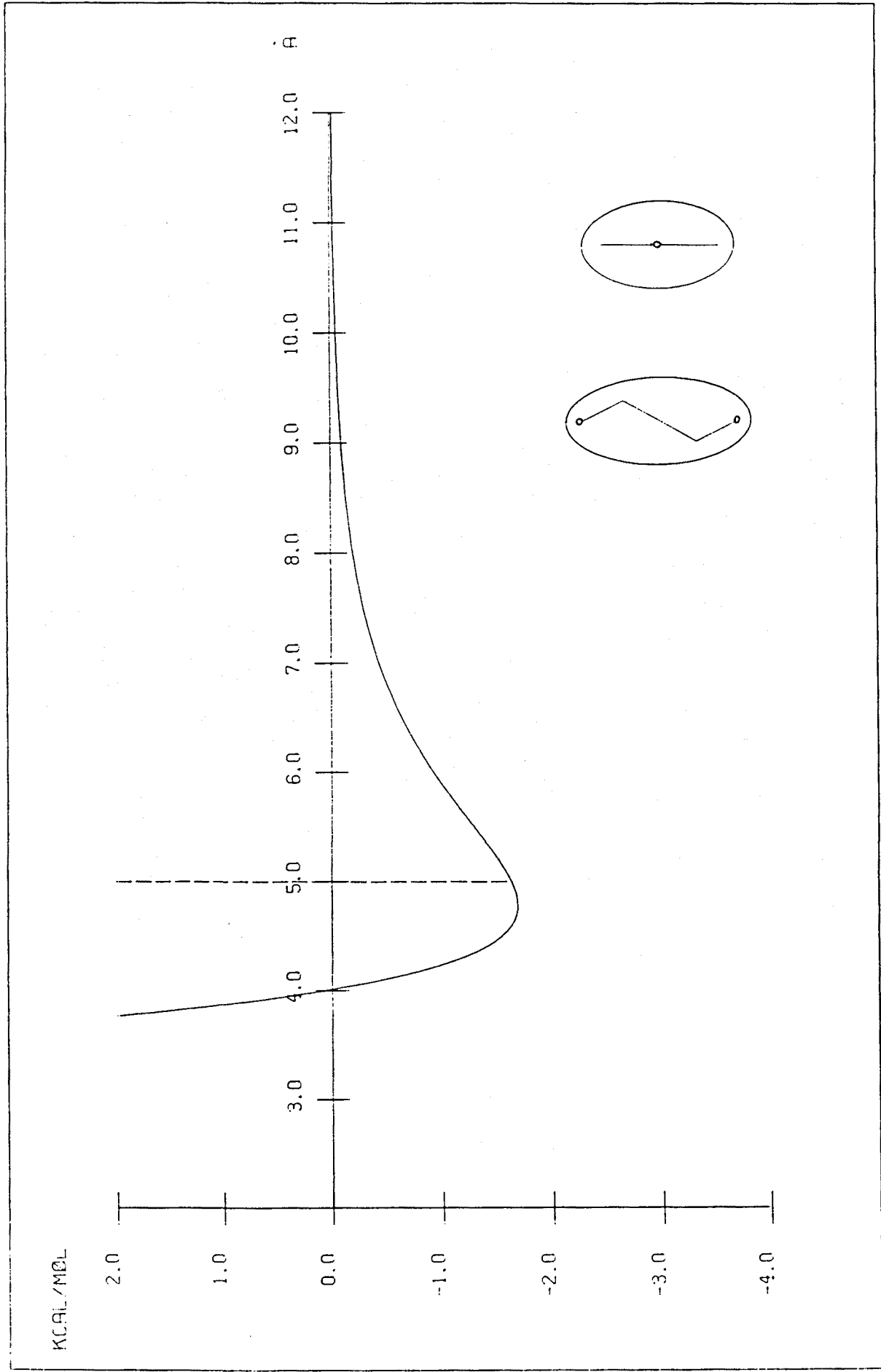


KCAL/MØL

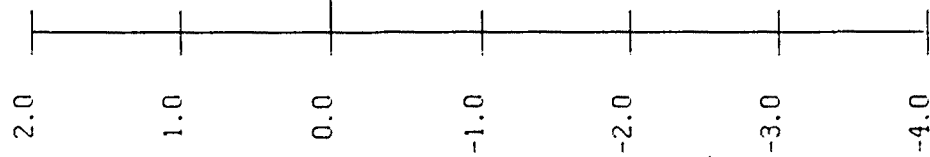


3.0 4.0 5.0 6.0 7.0 8.0 9.0 10.0 11.0 12.0 Å





KCAL/MØL



Å

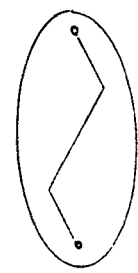
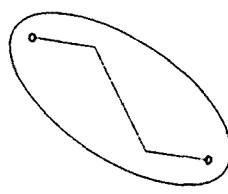
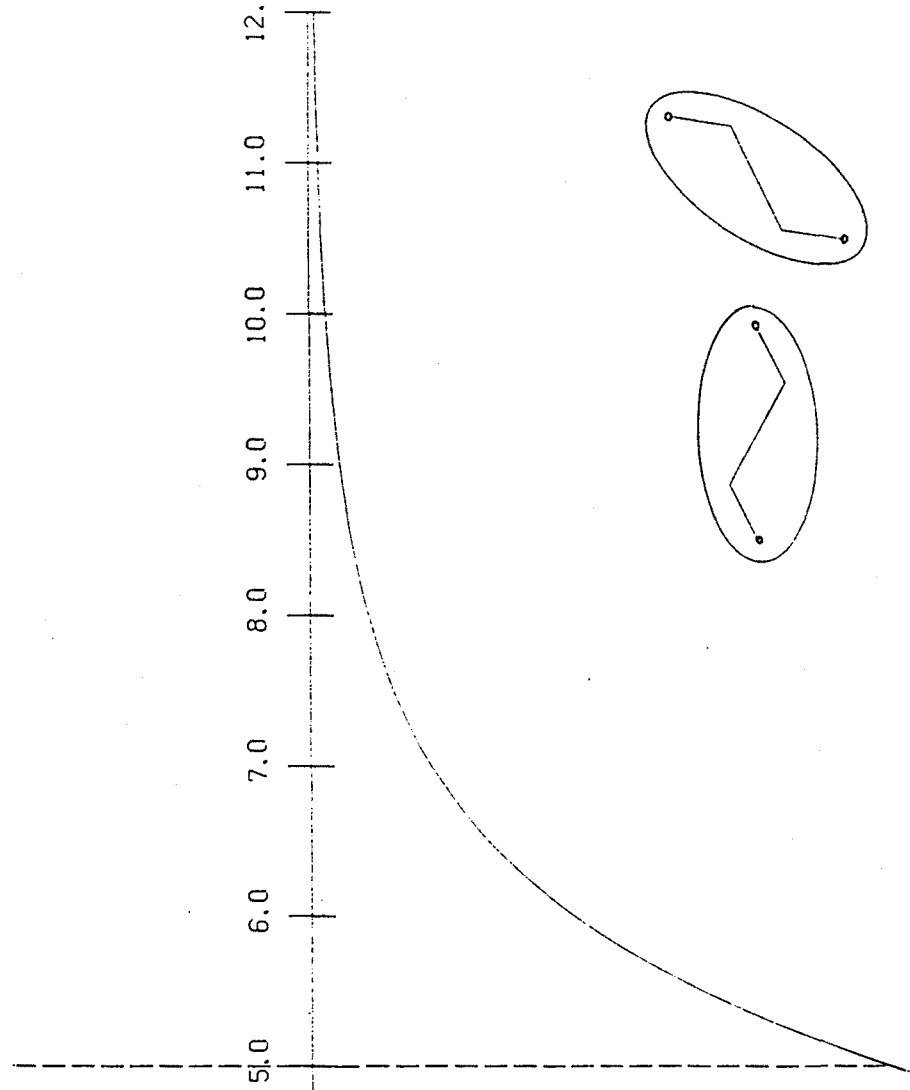
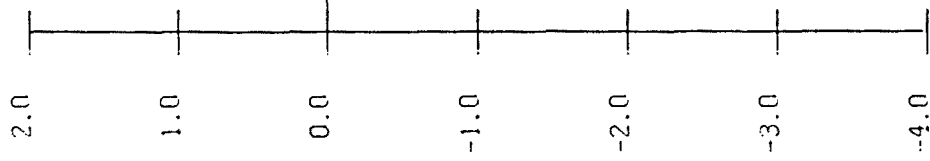


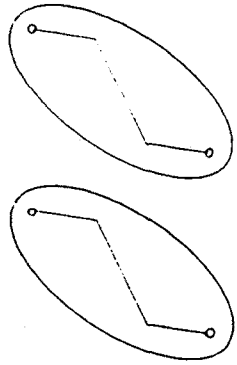
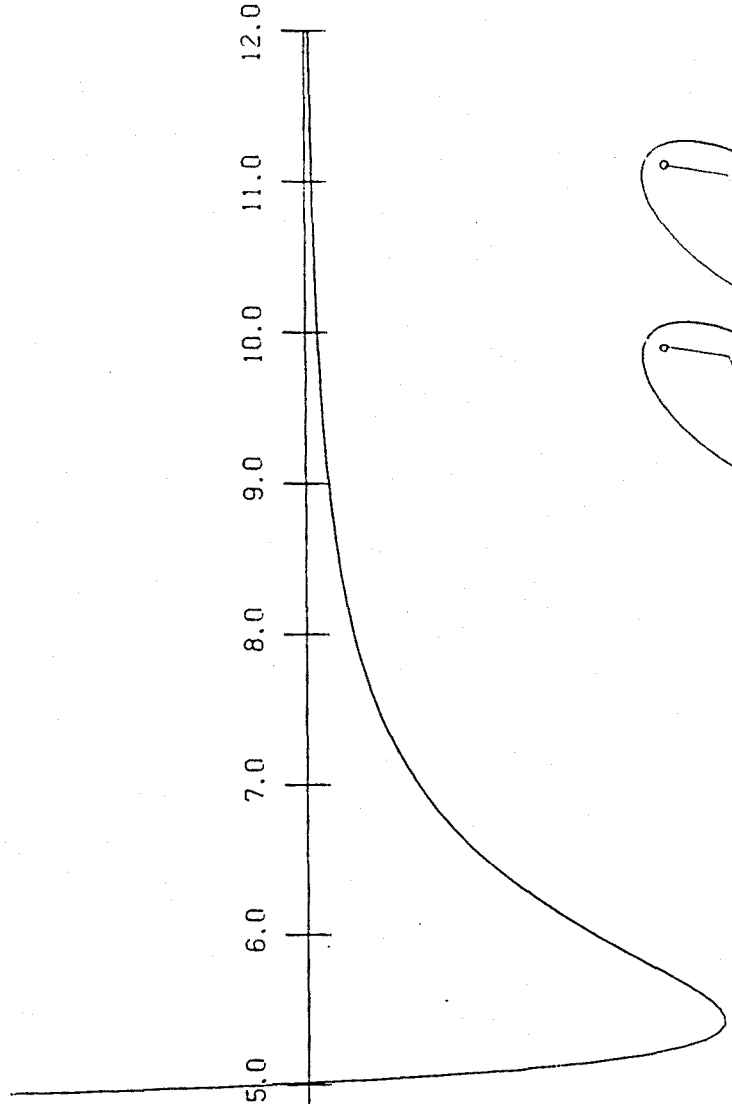
FIGURA 3.9 - Representació en funció d' r de l'energia d'interacció calculada segons el potencial de referència (equació 3.18) per a algunes de les orientacions més significatives del dímer dioxà-dioxà.

KCAL/MØL

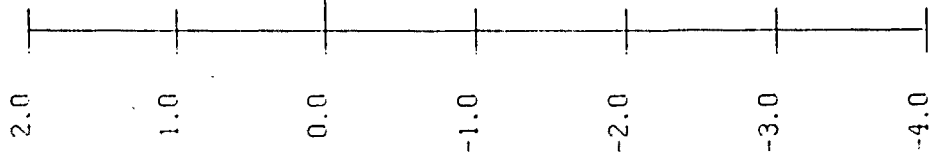


Å

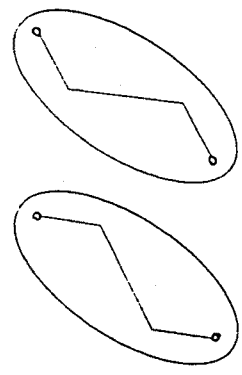
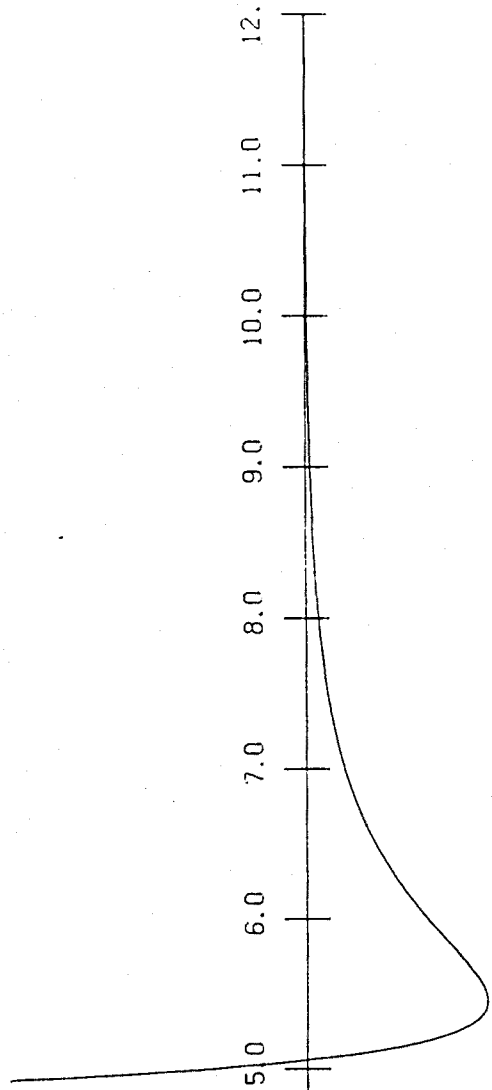
3.0 4.0 5.0 6.0 7.0 8.0 9.0 10.0 11.0 12.0



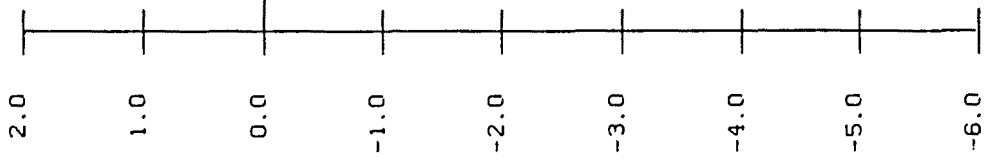
KCAL/MØL



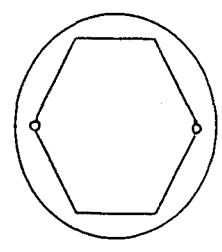
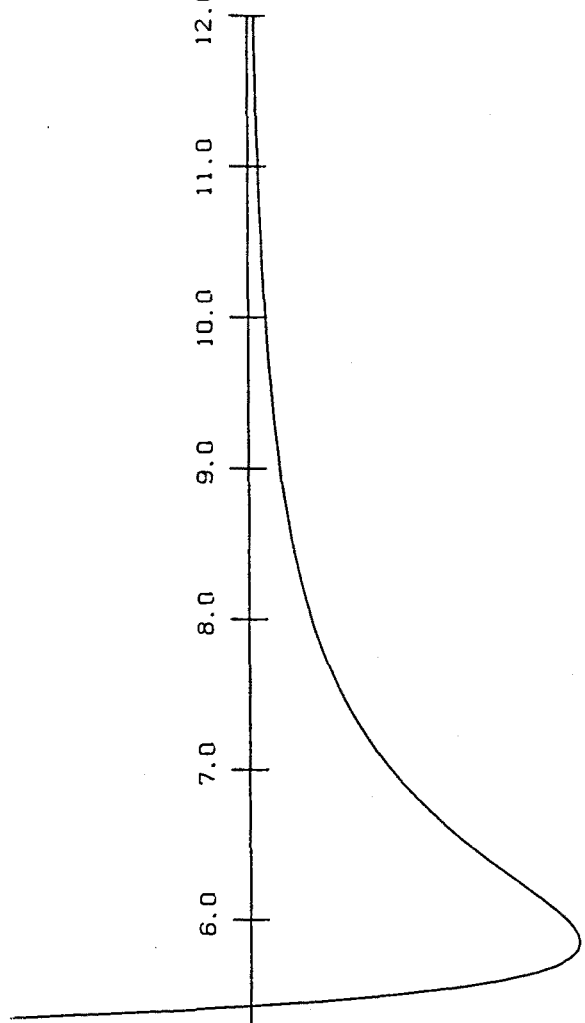
3.0 4.0 5.0 6.0 7.0 8.0 9.0 10.0 11.0 12.0 Å

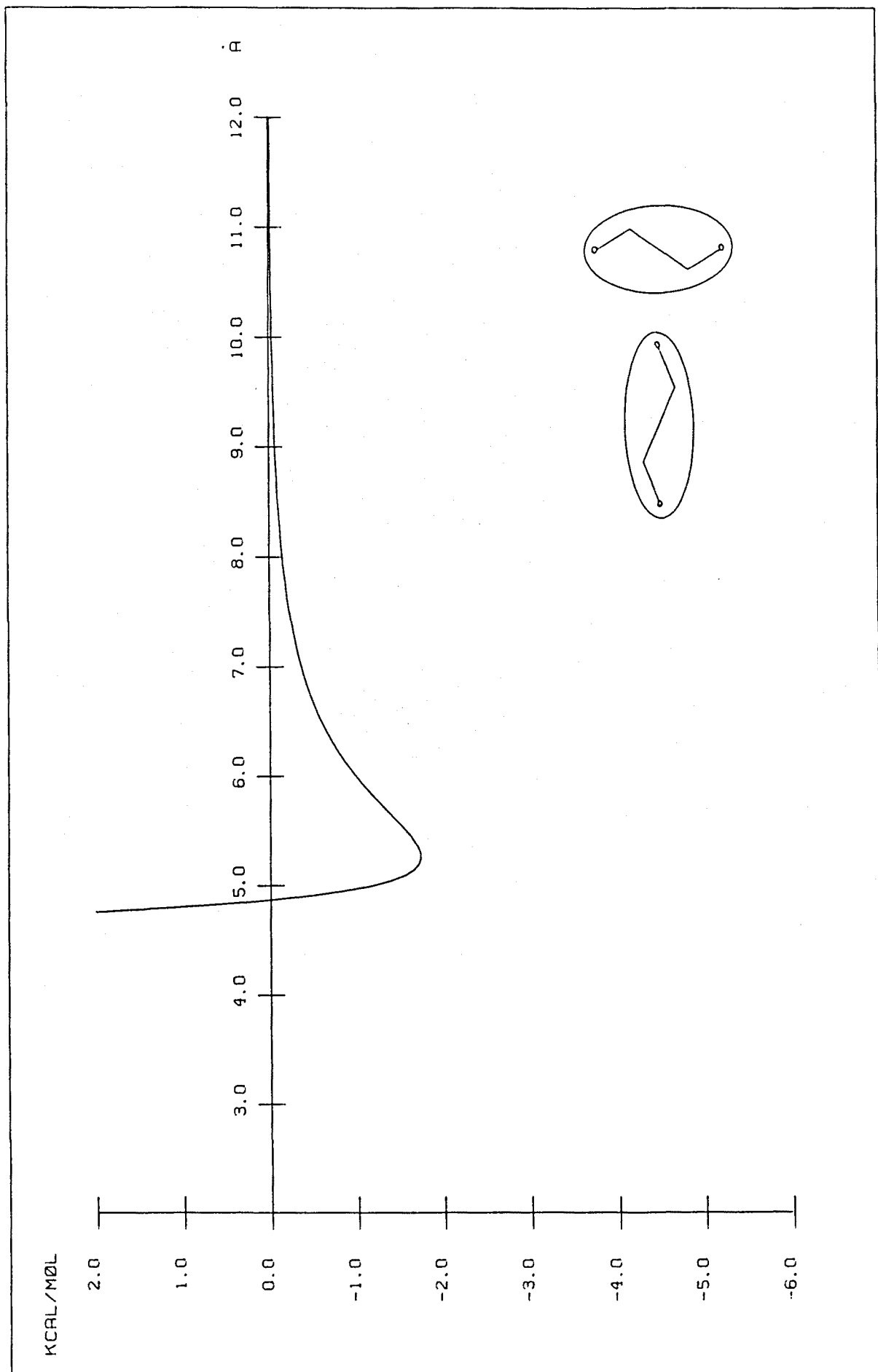


KCAL/MØL

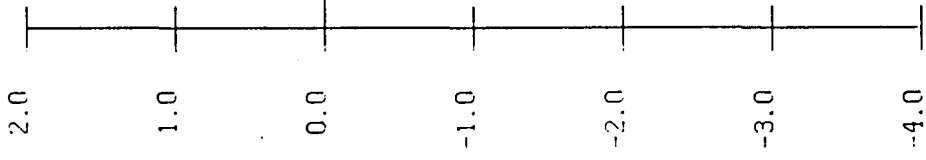


3.0 4.0 5.0 6.0 7.0 8.0 9.0 10.0 11.0 12.0 Å



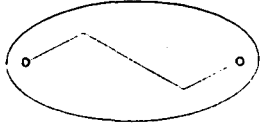
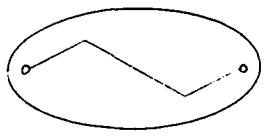
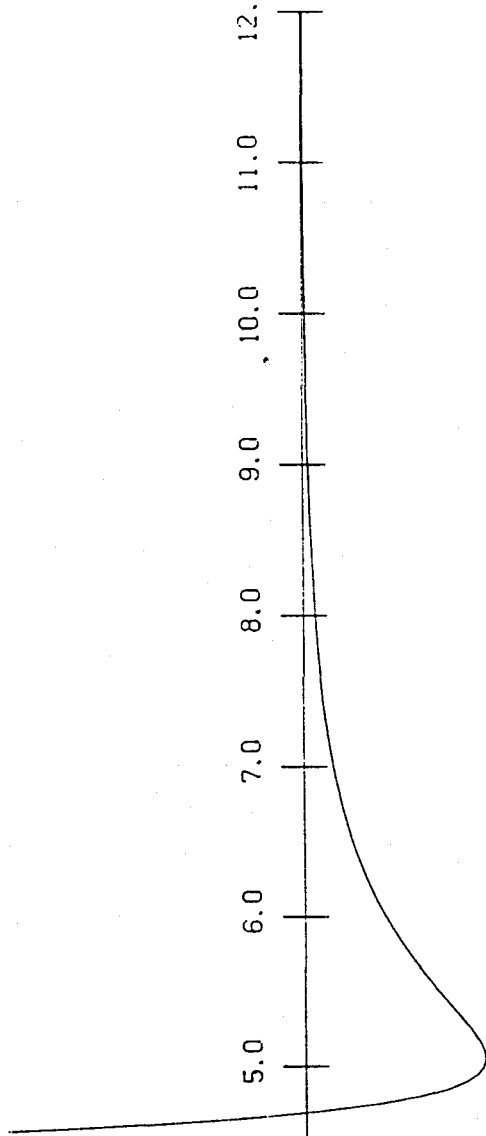


KCAL/MØL

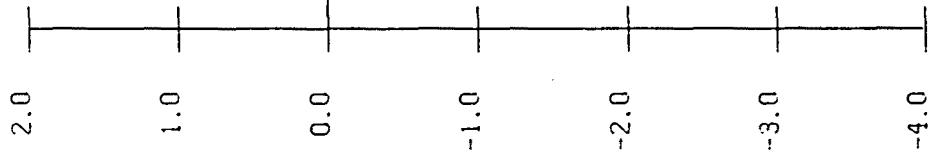


Å

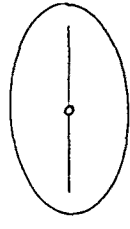
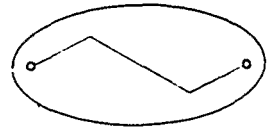
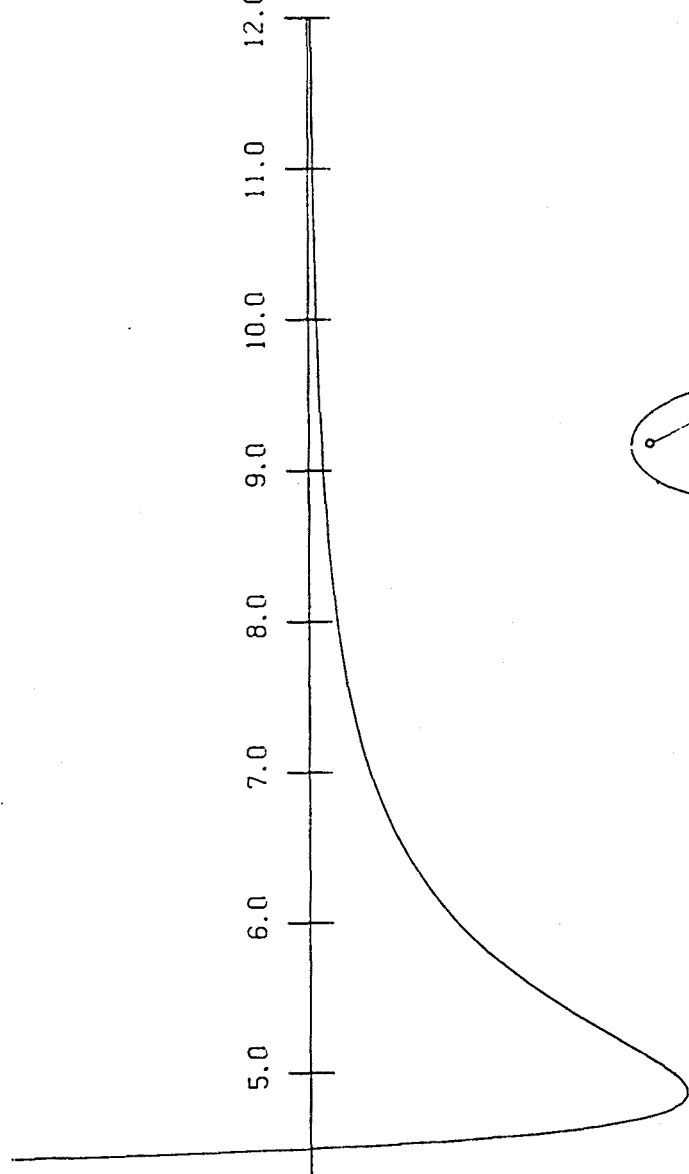
3.0 4.0 5.0 6.0 7.0 8.0 9.0 10.0 11.0 12.0



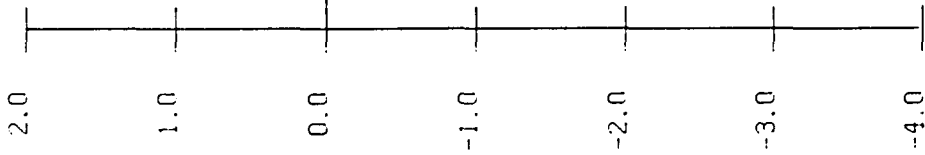
KCAL/MØL



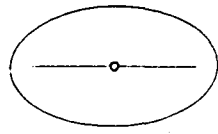
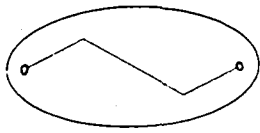
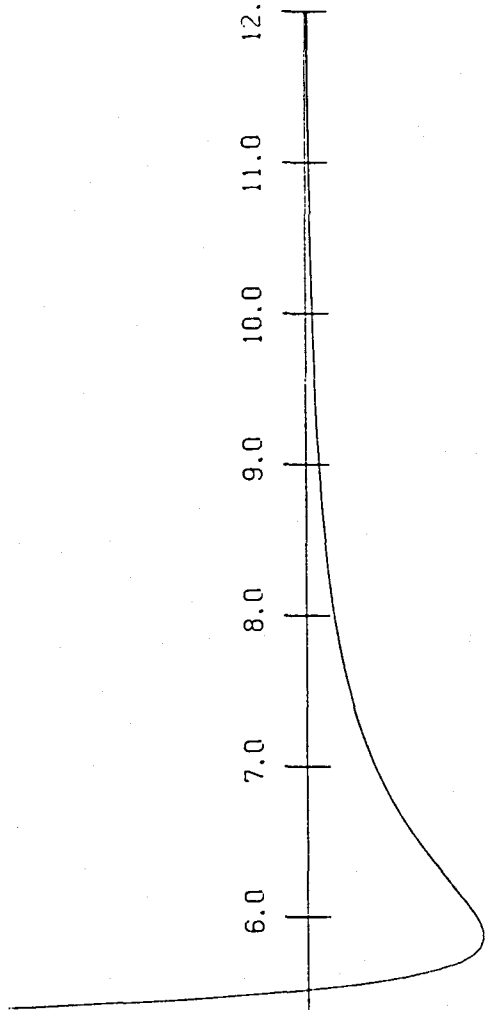
3.0 4.0 5.0 6.0 7.0 8.0 9.0 10.0 11.0 12.0 Å



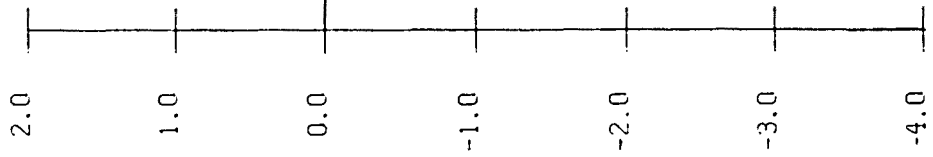
KCAL/MØL



Å



KCAL/MØL



Å

