

INTERACCIONES DEBILES EN ESTADO SOLIDO

Memoria presentada en el Departament de Química Inorgànica de la Universitat de Barcelona, para aspirar al grado de Doctor en Química por Eliseo Ruiz Sabín.

Tabla VI. Valores de las ocupaciones electrónicas para el clatrato Cd-Ni-pyr (con la aproximación de bandas rígidas, ver apéndice) que sufren mayores cambios con la enclatración.

		subred		
		anfitrión	clatrato	variación
N (NH ₃)	total	5.511	5.525	+0.014
	s	1.464	1.465	+0.001
	P _x	1.242	1.248	+0.006
	P _y	1.242	1.248	+0.006
	P _z	1.562	1.563	+0.001
C (CN)	total	3.413	3.408	-0.005
	P _z	0.656	0.652	-0.004
N (CN)	total	5.808	5.814	+0.006
	P _z	1.389	1.393	+0.004

		subred		
		huésped	clatrato	variación
N		5.155	5.158	+0.003
H _N		0.787	0.786	-0.001
C1		3.990	3.987	-0.003
C2		4.123	4.122	-0.001
H _{C2}		0.966	0.964	-0.002
C ₄ H ₅ N		26.000	25.990	-0.010

Modificaciones en la estructura producidas por la enclatración

En este caso al no disponer de la estructura cristalina del clatrato Ni-Ni-pyr no podemos analizar las variaciones estructurales que produce la enclatración como en el clatrato Ni-Ni-ben, salvo aquellas que se producen en la geometría del pirrol⁶¹ con la enclatración (teniendo en cuenta que se trata del clatrato Cd-en-Ni-pyr⁵⁹). Esos cambios son los siguientes:

- (a)- La transferencia más grande procede del orbital 1a₂ que, como puede observarse en la figura 12, es enlazante C2-C3 (13) y antienlazante C3-C3'. La desocupación parcial de este orbital debilita el enlace C2-C3 y refuerza el C3-C3'.

Esto concuerda con los datos estructurales del clatrato Cd-en-Ni-pyr: en el que se produce un incremento en la distancia C2-C3 con la enclatración (de 1.38 Å a 1.49 Å) y una disminución de la C3-C3' (de 1.41 Å a 1.27 Å). Este mismo hecho se da con los clatratos Ni-Ni-ben y Cd-en-Ni-ben, ya que en ambos se producen cualitativamente las mismas variaciones, siendo mayores en el Cd-en-Ni-ben. Es importante remarcar que el caso de la enclatración del pirrol se produce un alargamiento de la molécula a lo largo del eje c, mientras que en el benceno se comprime en la misma dirección. Algunos autores indican que la reducción en la distancia C-C en el benceno es debida simplemente a una compresión que ejerce la red sobre la molécula. Pero esta tendencia opuesta en el caso del pirrol indica que estas variaciones pueden deberse a motivos electrónicos. La distancia C2-C3 aumenta 0.11 Å y el valor de la población de solapamiento disminuye $8 \cdot 10^{-4}$ mostrando una variación en el mismo sentido que los datos experimentales. La distancia C3-C3' disminuye 0.14 Å mientras el valor de la población de solapamiento disminuye $6 \cdot 10^{-4}$ calculado con una base simple, mientras que con la base doble- ζ el valor obtenido es un incremento de $7 \cdot 10^{-4}$. Este es el único caso en que es necesaria la utilización de una base doble- ξ para obtener una predicción cualitativamente correcta de la variación de una distancia de enlace con la enclatración.

(b)- La distancia N-C2 aumenta 0.06 Å, mientras el valor de la curva COOP integrada hasta el nivel de Fermi disminuye $3 \cdot 10^{-4}$ con la enclatración. Debe recordarse que las variaciones de la estructura en los clatratos de etilendiamina son mayores que en los de amoníaco, debido a la mayor interacción anfitrión-huésped.

Estas comparaciones nos muestran una buena concordancia con los datos experimentales, obteniendo variaciones de la población de solapamiento en el sentido adecuado para interpretar las modificaciones experimentales en la estructura del clatrato.

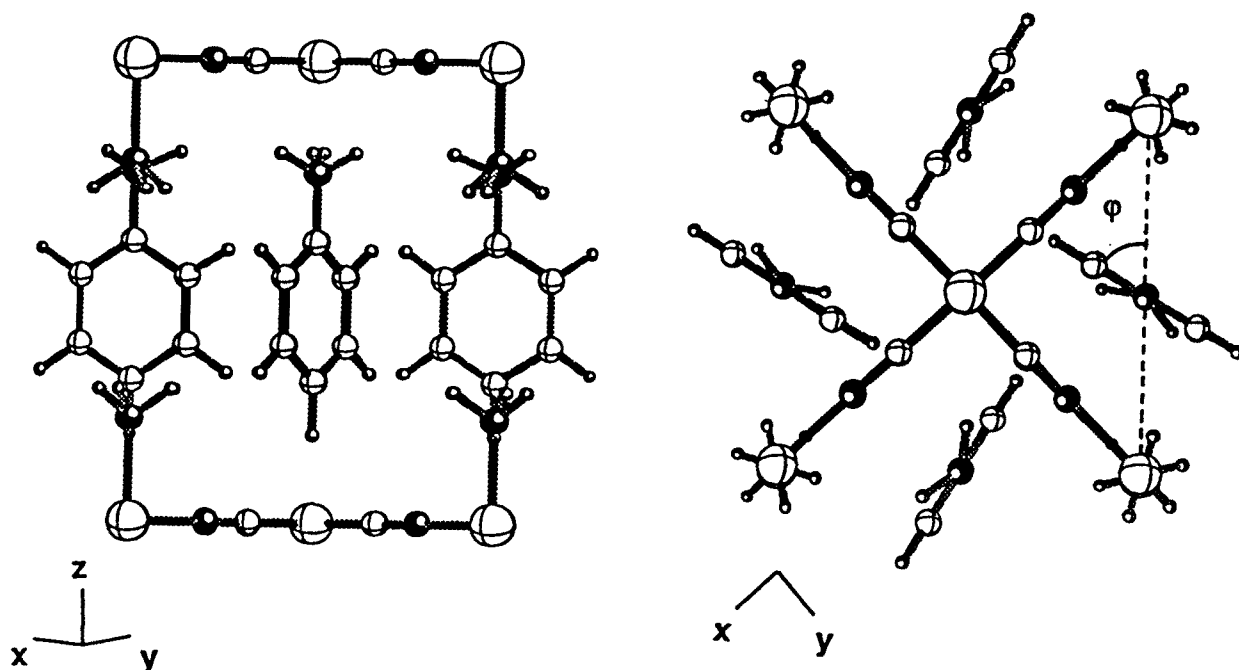
Estructura electrónica del clatrato de anilina $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2 \text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$

Orientación de la molécula enclatrada

En los dos apartados anteriores hemos estudiado la estructura de los clatratos con una molécula enclatrada que no está sustituida Ni-Ni-ben y Ni-Ni-pyr. Hemos visto que en el caso del pirrol la presencia del N en la molécula modifica su interacción con la red. En este apartado analizaremos el clatrato Ni-Ni-ani, para

ver las diferencias que implica la presencia de la anilina en el clatrato, al ser una molécula de mayor tamaño y con un grupo amino como sustituyente relativamente próximo a la red anfitrión.

Como en el caso del pirrol, la estructura cristalina de este clatrato Ni-Ni-ani no ha sido resuelta, pero se tienen los parámetros de la celda obtenidos a partir de difracción de polvo policristalino, que se utilizarán para la estructura de la red anfitrión. Los datos geométricos utilizados para la anilina corresponden a la molécula de anilina libre⁶². Es importante reseñar la gran diferencia existente entre los valores de la distancia entre planos (parámetro de celda c) para diferentes clatratos de anilina en los que varía el metal octaédrico. El valor de c varía entre 9.33 para el Ni-Ni-ani y 8.66 para Cd-Ni-ani³⁵. Esta variación es sorprendente ya que debido a la configuración electrónica del Cd^{2+} , los niveles e_g están ocupados y por lo tanto debería ser más antienlazante $\text{M-N}(\text{NH}_3)$, aumentando la distancia entre planos adyacentes que es lo que se encuentra para clatratos con otras moléculas enclatradas (benceno, pirrol).



15

Si analizamos la variación de la energía con la rotación del anillo de la molécula de anilina (15) (ángulo ϕ , definido del mismo modo que en el caso del benceno), puede observarse en la figura 15 que existe un comportamiento similar al caso del benceno, con un mínimo situado a $\phi=60^\circ$ y una barrera de rotación de 18.4 kJ/mol de similar magnitud que en el clatrato de benceno (15.3 kJ/mol). Esta similitud es

coherente con la disposición de la anilina dentro del clatrato. En el cristal de anilina la orientación relativa de las moléculas es diferente respecto al clatrato para estabilizar los enlaces de hidrógeno entre los grupos NH_2^{63} y no permite comparar el valor de la barrera en ambos casos.

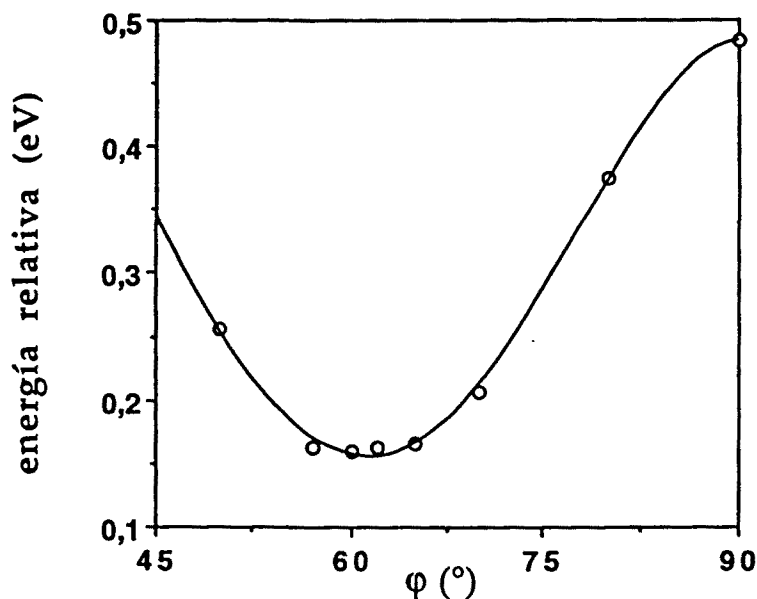


Figura 15. Energía total del clatrato $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ (con la aproximación de bandas rígidas, ver apéndice) como función del ángulo de rotación φ (ver 15).

Si analizamos la variación de la energía de rotación del grupo NH_2 , se obtiene una pequeña dependencia de la energía con la orientación del NH_2 . El mínimo aparece para la posición en la cual el par solitario del N está dirigido hacia el NH_3 . La geometría de este mínimo es un claro indicio de la presencia de un enlace de hidrógeno $\text{N}(\text{ani}) \cdots \text{H}-\text{N}(\text{NH}_3)$.

Interacción de la anilina con la red anfitrión

En la figura 16 está representada la proyección de la DOS para la anilina en el clatrato Ni-Ni-ani. Puede observarse que se produce una situación similar a la del pirrol, ya que hay una superposición parcial de la banda $9a''$ (π) ocupada de la anilina con los niveles e_g del Ni octaédrico, aunque a diferencia de los clatratos de pirrol no se han observado valores anómalos de los momentos magnéticos³⁵. Se utilizará, como en el caso del clatrato de pirrol, un modelo de bandas rígidas con todas las bandas d del metal octaédrico ocupadas (146 e^-) para el cálculo de propiedades.

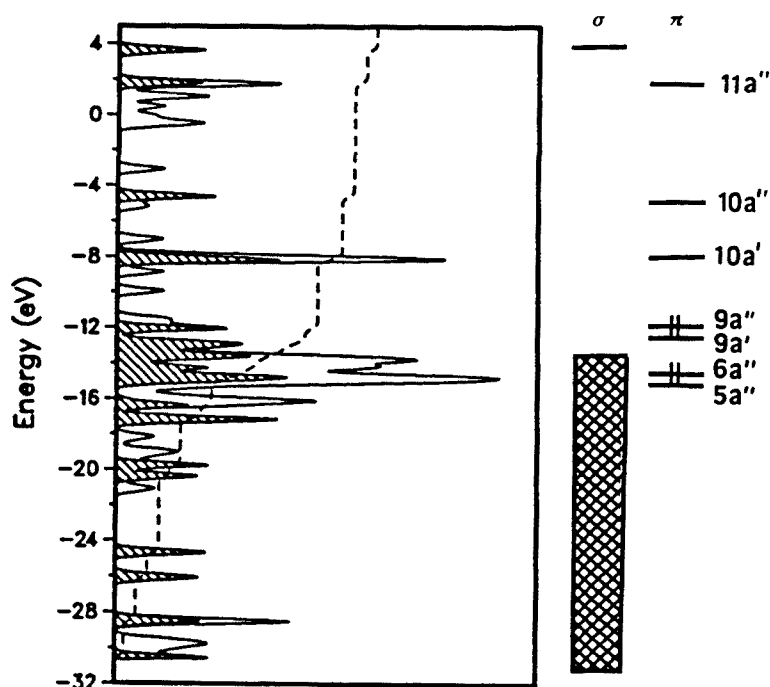


Figura 16. Orbitales moleculares de la anilina (derecha), densidad de estados total y contribución de la anilina a la DOS total del clatrato de Hofmann $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ (izquierda, área sombreada). Las etiquetas de simetría utilizadas para la anilina corresponden a la molécula aislada (simetría C_s).

Para analizar las interacciones de los orbitales de la anilina con la red, estudiaremos los valores de sus funciones ICOD en el nivel de Fermi reunidos en la tabla VII.

Tabla VII. Valores de la función ICOD ($\times 10^4$) en el nivel de Fermi para orbitales de la anilina (ordenados en orden creciente de energía).

orbitales ocupados de la anilina		orbitales vacíos de la anilina	
resto orbitales σ (11) [†]	-34	10a' (π)	8
5a'' (π)	-13	10a'' (π)	4
6a'' (π)	-9	11a'' (π)	2
7a''	-6	11a'	13
8a'	-6	resto orbitales σ^* (13) [†]	39
8a''	-14		
9a' (π)	-21		
9a'' (π)	-8		

[†] el número entre paréntesis indica la cantidad de orbitales

En el caso del clatrato de anilina puede observarse a través de los valores de la tabla anterior que la participación del sistema σ de la anilina en la interacción con la red es muy importante superando incluso al sistema π . Esta mayor interacción total entre la molécula enclatrada y la red, parece corresponderse con la mayor energía de enclatración hallada experimentalmente para el clatrato de anilina respecto al de benceno y pirrol⁴⁰. Es importante reseñar los valores altos de la ICOD en el nivel de Fermi para el orbital 11a' y de los restantes orbitales σ desocupados de la anilina, la transferencia de carga desde la red sobre estos niveles, que tienen carácter antienlazante N-H para el grupo NH₂ de la anilina, es un dato que revela la presencia de un enlace de hidrógeno del grupo NH₂ con la red.

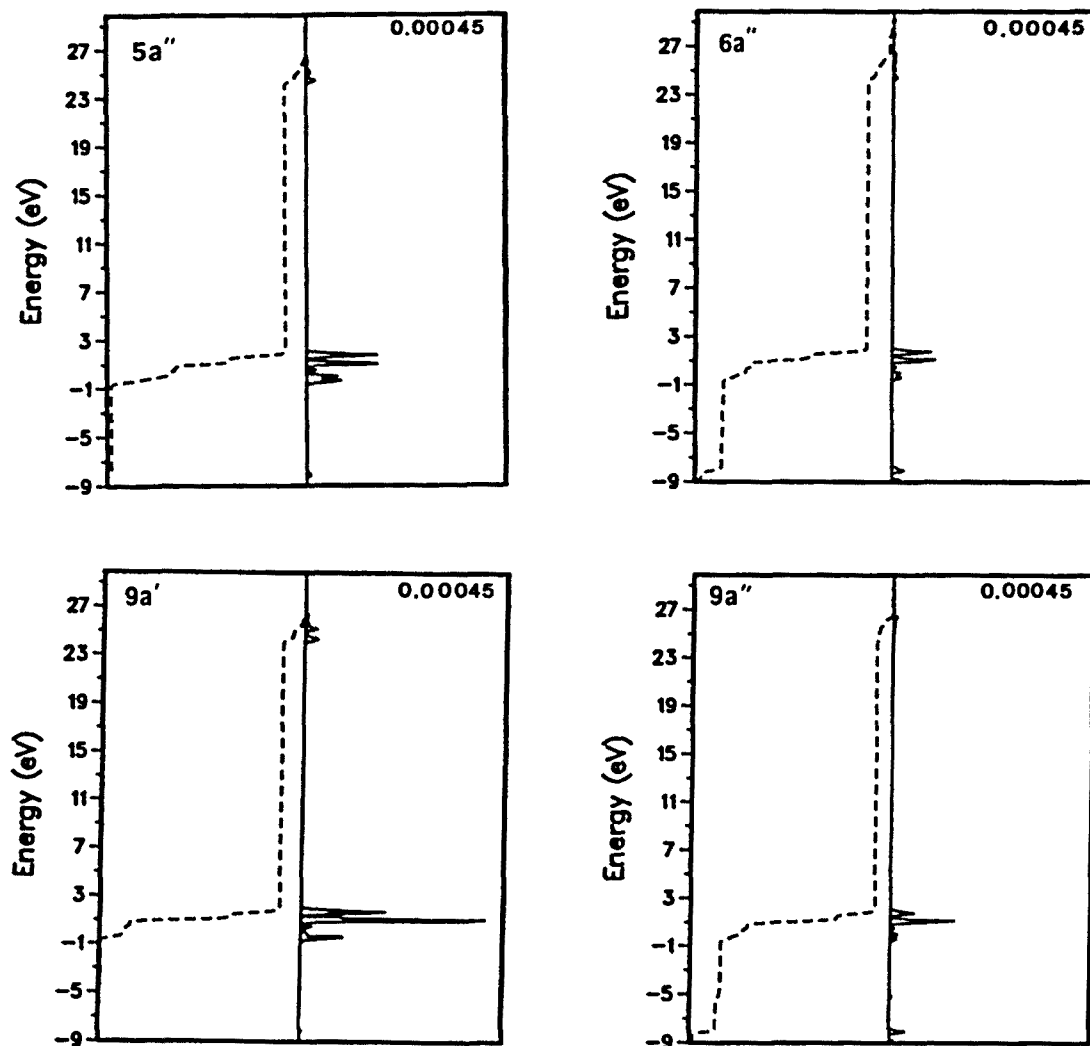


Figura 17. Curvas COD (—) e ICOD (---) para los cuatro orbitales π ocupados de la anilina en el intervalo de energías de los orbitales vacíos de la red. El máximo de la escala para la curva COD corresponde al número indicado en la esquina superior derecha.

En la figura 17 se representan las curvas COD de los orbitales π ocupados de la anilina, para ver con qué bandas de la red interaccionan. En las gráficas aparecen predominantemente transferencias a las bandas situadas entre -1 y 3 eV correspondientes a los niveles $3a_1$ y $2e$ de las moléculas de NH_3 de la red, y en menor medida a las bandas $4a_1$ (24-28 eV), del mismo modo que en los clatratos de benceno y pirrol. Para los orbitales $6a''$ y $9a''$ aparece una transferencia al sistema π^* de los CN de la red (figura 17, entre -9 y -6 eV), producida por la mezcla σ/π debido a la ausencia del plano de simetría superpuesto con el anillo en la anilina. Estos orbitales tienen una pequeña participación de los orbitales s de los hidrógenos del resto de la molécula, que interaccionan levemente con la red. Es difícil apreciar la interacción del par solitario del N de la anilina, con el NH_3 , ya que el orbital aparece mezclado con diversos orbitales moleculares de la anilina ($5a''$, $7a''$, $8a''$, $9a''$). Si realizamos la curva COD para el par solitario tomando el fragmento NH_2 aislado, el valor de la integral en el nivel de Fermi es negativo -0.0037, lo que indica que hay una transferencia electrónica de este orbital a la red.

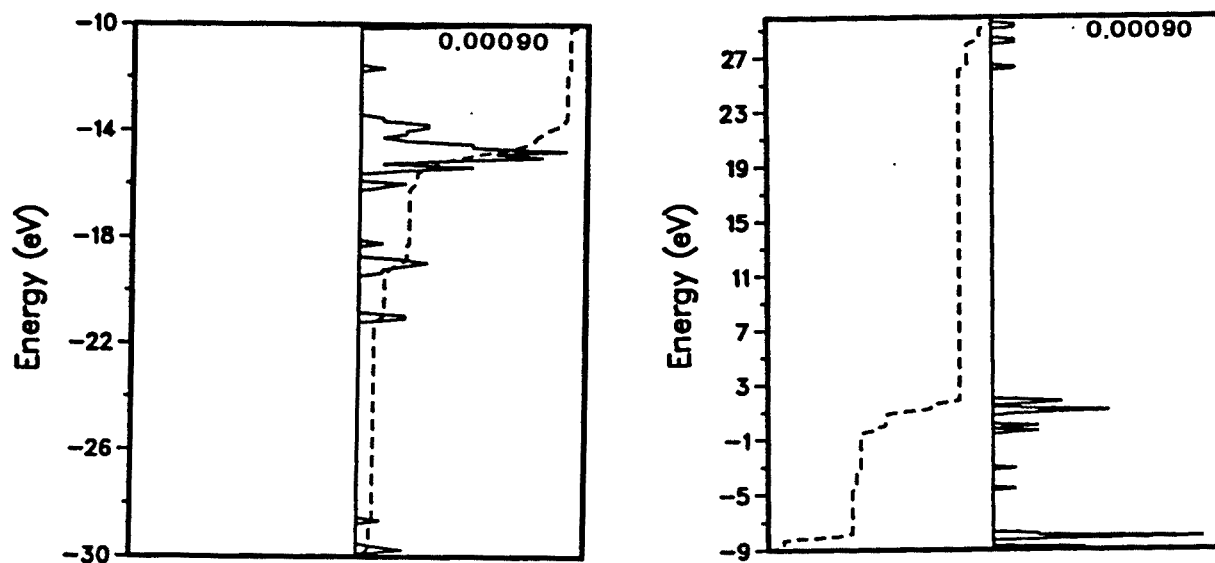
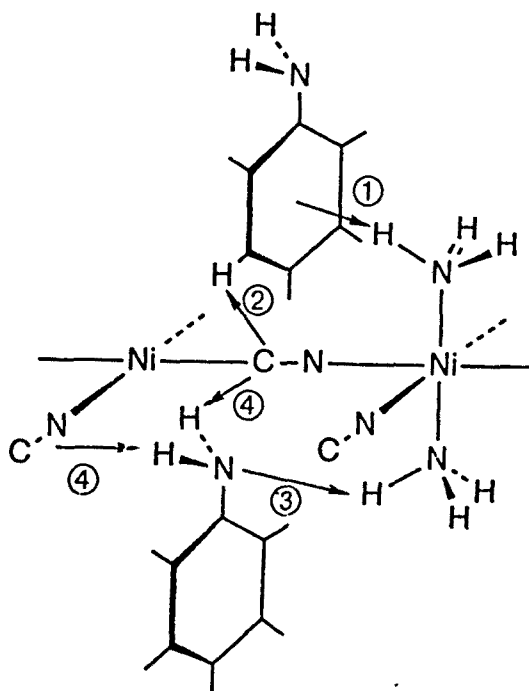


Figura 18. Curvas COD (—) e ICOD (---) para los orbitales σ^* y σ de la anilina en el rango de energías de los orbitales ocupados y vacíos respectivamente. El máximo de la escala para la curva COD corresponde al número indicado en la esquina superior derecha.

La figura 18 muestra las curvas COD para el sistema σ de la anilina. Para los orbitales desocupados aparece una transferencia importante desde las bandas del sistema π enlazante de los grupos CN de la red (entre -15 y -12 eV). Esta interacción

es más importante que la que se produce con las mismas bandas en el clatrato de benceno. Este hecho puede entenderse debido a la presencia de un enlace de hidrógeno entre el grupo NH_2 de la anilina y la red. Las frecuencias de vibración de stretching C-N hemos visto anteriormente que en el clatrato de benceno son menores que en la red anfitrión; en el caso de la anilina la disminución es ligeramente más acusada (la frecuencia de vibración $\nu(\text{CN})$ en el clatrato de benceno es 2161 cm^{-1} y 2158 cm^{-1} en el de anilina)⁵⁰, debido a la mayor interacción con la red. La disminución de la población de solapamiento C-N con la enclatración es 0.004 como en el caso del benceno. Aparecen también otras transferencias con los pares solitarios del C (CN) que están mezclados con orbitales del Ni_C (entre -22 y -18 eV), pero con una contribución menor que el sistema π enlazante de los grupos CN.

La curva COD de los orbitales σ ocupados de la anilina (figura 18) muestra un aspecto similar a la de los otros clatratos ya estudiados. En este caso la diferencia es la magnitud de la interacción como ha podido apreciarse en los valores de la ICOD en el nivel de Fermi. La interacción se produce con las mismas bandas de la red que en los clatratos de benceno y pirrol: principalmente con el sistema π^* C-N (entre -9. y -5 eV), y las bandas $3a_1$ y $2e$ del NH_3 (entre -1 y 3 eV). A modo de resumen, todas las interacciones entre la anilina y la red anfitrión deducidas a partir de las curvas COD se muestran esquemáticamente en 16.



En la tabla VIII están indicados los valores de las ocupaciones que sufren mayores variaciones con la enclatración.

Tabla VIII. Valores de las ocupaciones para el clatrato Cd-Ni-ani (con la aproximación de bandas rígidas, ver apéndice) que sufren mayores cambios con la enclatración. La numeración de los átomos de C de la anilina e hidrógeno está referida a la posición del sustituyente.

		subred		
		anfitrión	clatrato	variación
N (NH ₃)	total	5.511	5.525	+0.014
	s	1.464	1.465	+0.001
	p _x	1.242	1.248	+0.006
	p _y	1.242	1.248	+0.006
	p _z	1.562	1.563	+0.001
C (CN)	total	3.414	3.409	-0.005
	p _z	0.656	0.654	-0.002
N (CN)	total	5.808	5.810	+0.002
	p _z	1.389	1.391	+0.001
		subred		
		huésped	clatrato	variación
N	total	5.547	5.557	+0.010
	s	1.402	1.403	+0.001
	p _x	1.185	1.190	+0.005
	p _y	1.748	1.749	+0.001
	p _z	1.213	1.215	+0.002
H _N		0.773	0.770	-0.003
C 1		3.676	3.674	-0.002
C 3		4.022	4.020	-0.002
H 3		0.971	0.970	-0.001
H 4		0.971	0.970	-0.001
C ₆ H ₅ NH ₂		36.000	35.994	-0.006

Analizando las variaciones de la densidad electrónica puede apreciarse un comportamiento muy similar al del clatrato de pirrol, produciéndose un incremento de densidad electrónica en el N de la anilina. En el caso del pirrol el

incremento de la densidad se producía en el orbital p_z que era el responsable del enlace con el H, pero en este clatrato debido a la geometría de la anilina en el enlace N-H, la transferencia se reparte entre todos los orbitales del N. Las distancias más cortas H (NH₂) con los átomos de C y N de la red en la estructura calculada son del orden de 2.7-2.8 Å, ligeramente más pequeñas que en el clatrato de pirrol. En este caso en el grupo CN no se produce un incremento tan grande de la densidad electrónica en el N, debido a que la distancia de los H del NH₂ al grupo CN es similar para el C y el N. Experimentalmente se encuentra una disminución de las frecuencias de vibración N-H de la anilina en el clatrato respecto a la anilina en fase vapor: las vibraciones $\nu_a(\text{NH}_2)$ y $\nu_s(\text{NH}_2)$ aparecen a 3500 y 3418 cm^{-1} para la anilina en fase vapor, mientras que en el clatrato están situadas a 3460 y 3370 cm^{-1} ⁵⁰. Esta disminución en las frecuencias también aparece en la anilina en estado líquido⁶⁴, y se ha atribuido a la debilitación del enlace N-H por la presencia de un enlace de hidrógeno con la red, básicamente con los grupos CN (interacción indicada como ④ en 16). El valor de la población de solapamiento N-H disminuye en 0.0010 unidades con la enclatración, hecho que está en concordancia con los datos experimentales antes indicados. Todo esto concuerda con la presencia de un enlace de hidrógeno entre el grupo NH₂ del benceno y la red.

El N del NH₃ sufre un incremento de su densidad electrónica debido a la formación del enlace de hidrógeno con la anilina. Experimentalmente aparece una reducción de las frecuencias de vibración de stretching y bending del amoníaco ($\nu_a = 3385 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_s = 3309 \text{ cm}^{-1}$, $\delta_s = 1230 \text{ cm}^{-1}$ para la red anfitrión y $\nu_a = 3379 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_s = 3283 \text{ cm}^{-1}$, $\delta_s = 1191 \text{ cm}^{-1}$ para el clatrato). La población de solapamiento N-H (NH₃) calculada disminuye 0.0014 con la enclatración. Tanto las variaciones experimentales de las frecuencias como las modificaciones en la densidad electrónica y las poblaciones de solapamiento calculadas son ligeramente más pequeñas que en el clatrato de benceno. En el caso de la anilina debe tenerse en cuenta que para la parte no sustituida de la molécula la interacción será muy similar al caso del benceno.

El aumento de la densidad electrónica en el N de la anilina no es grande. Debido a que en la interacción anilina-amoníaco el N(anilina) se comporta como una base dadora (par solitario) frente al amoníaco, con la formación de un enlace de hidrógeno anilina-amoníaco N-H(NH₃)...N(anilina), mientras que en la interacción anilina-cianuro N-H... (CN red) actúa como un ácido de Lewis. El anillo de la anilina se comporta como una base, del mismo modo que en los

clatratos estudiados anteriormente, perdiendo densidad electrónica. Esta interacción amoníaco-molécula enclatrada se produce como en los clatratos de benceno y pirrol, con la diferencia de la presencia del par solitario del N de la anilina que transfiere carga desde fuera del anillo de la molécula enclatrada. Las frecuencias de las vibraciones fuera del plano del anillo, que en el caso del benceno aumentaban del orden de 30 cm^{-1} , en la anilina aumentan aproximadamente la mitad⁵⁰, coincidiendo con la idea que la parte no sustituida de la anilina se comporta igual que el benceno.

De lo indicado anteriormente podemos concluir que la mitad del anillo no sustituida presenta una interacción similar a la del benceno con la red (interacciones indicadas como ① y ② en 16), mientras que el grupo NH_2 , produce enlaces de hidrógeno $\text{N-H}\cdots(\text{CN red})$ y también $\text{N-H}(\text{NH}_3)\cdots\text{N}(\text{anilina})$ (interacciones indicadas como ④ y ③ respectivamente en 16).

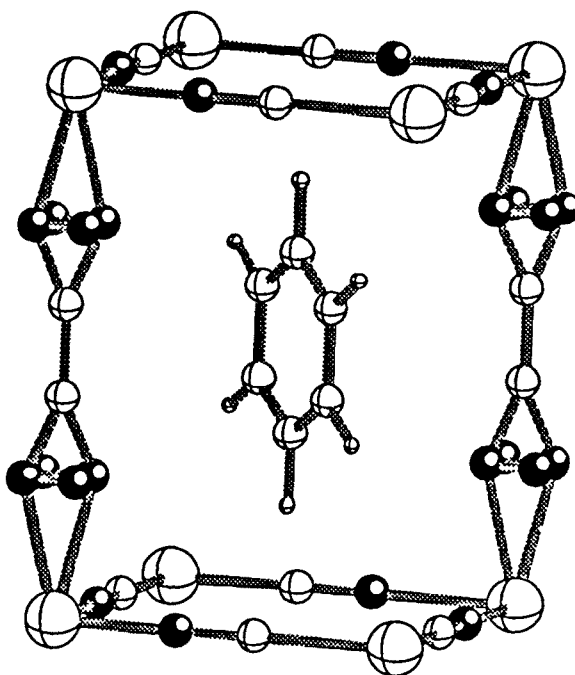
Estructura electrónica del clatrato de benceno con etilendiamina $\text{Cd(en)Ni(CN)}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$

Orientación de la molécula enclatrada

La sustitución del amoníaco por otros tipos de bases nitrogenadas, generalmente bidentadas, es un hecho frecuente entre este tipo de clatratos. En este apartado analizaremos qué modificaciones implica la presencia de etilendiamina respecto al caso del amoníaco. El estudio de este clatrato presenta interés debido a que la orientación de la molécula aromática es diferente a la encontrada en los clatratos estudiados anteriormente. Esta distinta orientación puede ser responsable de un cambio en la interacción del benceno con la red anfitrión.

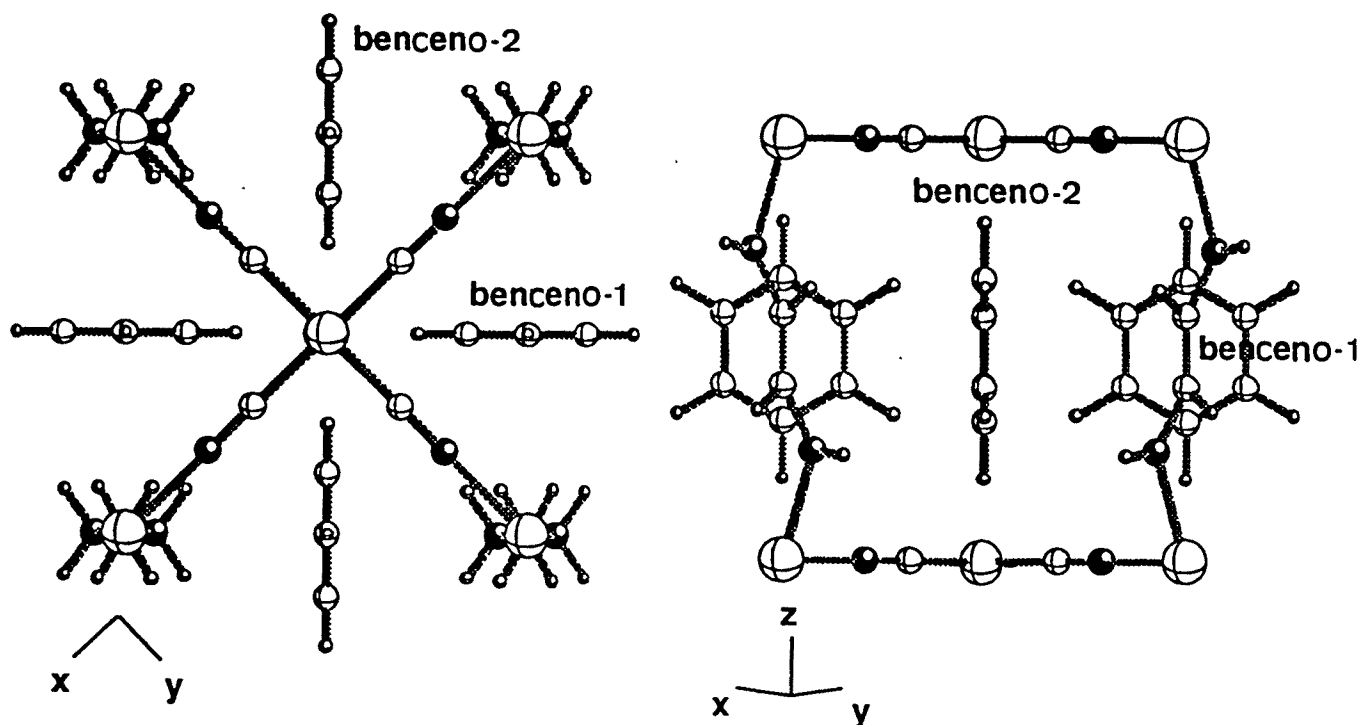
La red anfitrión en este caso presenta una estructura peculiar con la etilendiamina actuando como quelato frente al metal hexacoordinado, mientras que la formación del clatrato produce un reordenamiento de la estructura del anfitrión, pasando la etilendiamina a formar un puente entre dos metales de capas sucesivas⁶⁵. Debe recordarse que en el caso del amoníaco también se producen modificaciones de la estructura del anfitrión al formarse el clatrato, pasando los planos adyacentes de posición alternada a estar eclipsados, pero no se producen reordenamientos que provoquen roturas de enlaces como en este caso.

Como indicamos en la introducción, en este tipo de estructuras el benceno está orientado de un modo diferente ($\varphi = 90^\circ$ experimentalmente en el clatrato Cd-en-Ni-ben⁶⁰, el cambio del Ni por Cd no influye en la orientación del benceno) respecto al caso del clatrato Ni-Ni-ben ($\varphi = 65^\circ$), esta diferencia se atribuye a la mayor repulsión del benceno con la red, provocada por el mayor tamaño de la etilendiamina en configuración trans. Experimentalmente no se encuentra una posición fija para el grupo NH₂ de la etilendiamina sino que aparece distribuido en las cuatro posiciones indicadas en (17). Respecto a la distancia entre planos adyacentes, la etilendiamina muestra un comportamiento flexible según el tamaño de la molécula enclatrada, variando la distancia de c desde 7.861 Å para el clatrato Cd-en-Ni-pyr hasta 8.056 Å para el Cd-en-Ni-ben.



17

Para el resto de cálculos que se realicen en este apartado se utilizará la geometría que está indicada en 18. Al fijar la posición de la etilendiamina, tenemos dos tipos diferentes de moléculas de benceno en el clatrato, la que denominaremos 1 que está situada paralela al plano de la etilendiamina, y la 2 que se encuentra perpendicular. Experimentalmente al presentar rotación la etilendiamina, la molécula real de benceno será un promedio de estas dos moléculas diferentes que aparecen en el cálculo.



18

En la figura 19 se muestra la variación de la energía del clatrato Cd-en-Ni-ben respecto al ángulo de rotación del benceno-2. La curva corresponde al cálculo con la etilendiamina con los grupos NH_2 en la posición indicada en (18), y en ella aparece un mínimo para $\varphi = 90^\circ$, coincidente con el valor experimental. Como puede apreciarse en la figura 19, la curva calculada eliminando la etilendiamina de la red la energía no muestra dependencia con el ángulo φ . Esto nos indica que la posición del mínimo es debida a la interacción del benceno con la etilendiamina, y el valor del ángulo φ es mayor en este caso que el del clatrato de benceno por el mayor tamaño de la etilendiamina respecto al amoníaco. Si analizamos la curva para el benceno-1, también el ángulo obtenido en la optimización es $\varphi = 90^\circ$, en este caso la repulsión con la etilendiamina al disminuir el valor de φ es menor que en el caso del benceno-2, pero los átomos de hidrógeno de los grupos CH_2 y NH_2 fijan también la orientación del benceno dentro de la cavidad. Asimismo de la gráfica de la figura 19, puede observarse que la posición correspondiente al benceno-1 es más estable que la del benceno-2. Esto quizás influiría en la colocación de las moléculas: si la estequiometría del benceno se reduce a la mitad las moléculas tenderían a situarse con la orientación de benceno-1, pasando la

etilendiamina a tener dos posiciones equivalentes en lugar de cuatro. En el próximo capítulo veremos cómo los resultados obtenidos a partir de cálculos ab initio coinciden plenamente con las conclusiones indicadas anteriormente.

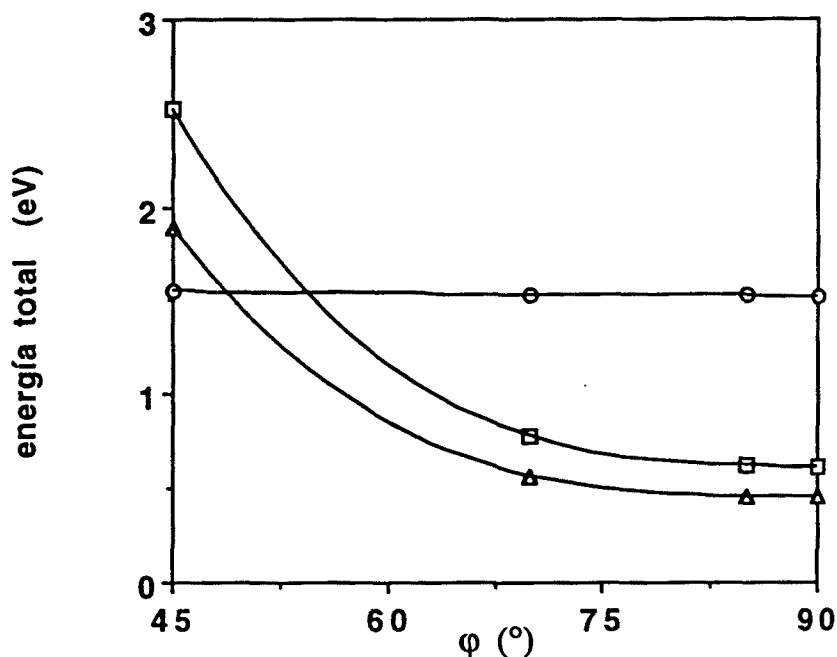


Figura 19. Energía total del clatrato $\text{Cd(en)Ni(CN)}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ (con la aproximación de bandas rígidas, ver apéndice) como función del ángulo de rotación ϕ (ver 1) para el benceno-1 (triángulos), para el benceno-2 (cuadrados) y para ambos bencenos en ausencia de etilendiamina (círculos).

Interacción del benceno con la red anfitrión

La sustitución del NH_3 por etilendiamina produce modificaciones en la estructura electrónica de la red anfitrión. En la figura 20 están representadas las contribuciones a la DOS de los fragmentos NH_2 y CH_2 de la etilendiamina y la del Ni_N . En ella podemos observar que aparecen bandas ocupadas de la etilendiamina (-11 eV) por encima de los niveles e_g del Ni octaédrico que deberían permanecer semiocupados para un estado de oxidación Ni^{2+} . Experimentalmente no se tiene referencia de la existencia del clatrato de etilendiamina con Ni en la posición octaédrica ya que éste tiende a formar quelatos con la etilendiamina⁸ (no se produce la reordenación de enlaces que provoca la aparición de las cavidades). El único metal utilizado para estos clatratos es el Cd (con las bandas 3d totalmente ocupadas). Para realizar el cálculo de propiedades utilizaremos un modelo de

bandas rígidas con los parámetros del Ni, y el número de electrones del clatrato Cd-en-Ni-ben (146 e⁻).

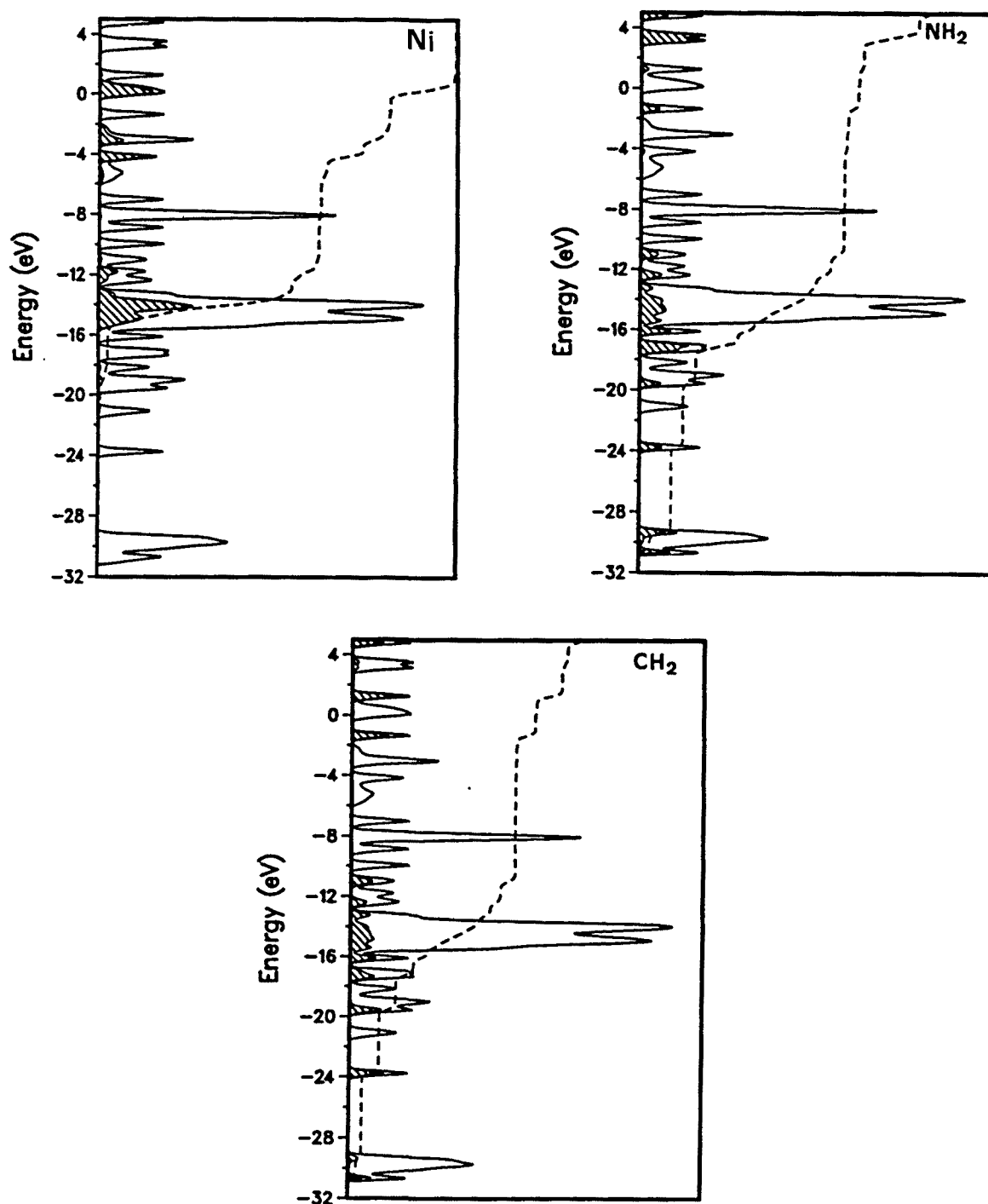


Figura 20. Contribuciones del Ni_N y de los grupos NH₂ y CH₂ de la etilendiamina a la DOS de la red anfitrión Ni(en)Ni(CN)₄.

La descripción de las bandas de la etilendiamina que aparecen en la figura 20, es la siguiente: entre -31 y -19 eV aparecen 4 bandas básicamente correspondientes a las

diferentes combinaciones de los orbitales s del C y s, p del N (enlazantes las dos bandas situadas a más baja energía, y no enlazantes las otras dos). Las bandas entre -18 y -10 eV son combinaciones de los orbitales p del C y N con componentes similares de CH₂ y NH₂ (son bandas enlazantes N-H y C-H). La zona enlazante Ni-N(en) aparece situada aproximadamente a -14.7 eV, mientras que el nivel antienlazante aparece desdoblado en dos bandas a -12.5 y -10.8 eV. Las dos primeras bandas desocupadas de la etilendiamina (situadas a -3 eV y 1.5 eV) corresponden a estados del CH₂ (antienlazantes C-H), la contribución del NH₂ en estas bandas es básicamente mediante el orbital p_z (similar a las bandas 3a₁ del NH₃). Las dos siguientes bandas (que aparecen superpuestas a 3.5 eV) son mayoritariamente del NH₂ (antienlazantes N-H y similares a las bandas 2e del amoníaco). La banda situada a 4.7 eV, tiene similar composición entre NH₂ y CH₂, con mezcla de orbitales de tipo p_y y p_z del C y N con carácter antienlazante N-H y C-H.

La figura 21 muestra la DOS del clatrato Ni-en-Ni-ben, indicando la proyección de la densidad de estados de la molécula de benceno con la asignación de las bandas al orbital molecular correspondiente de la molécula aislada.

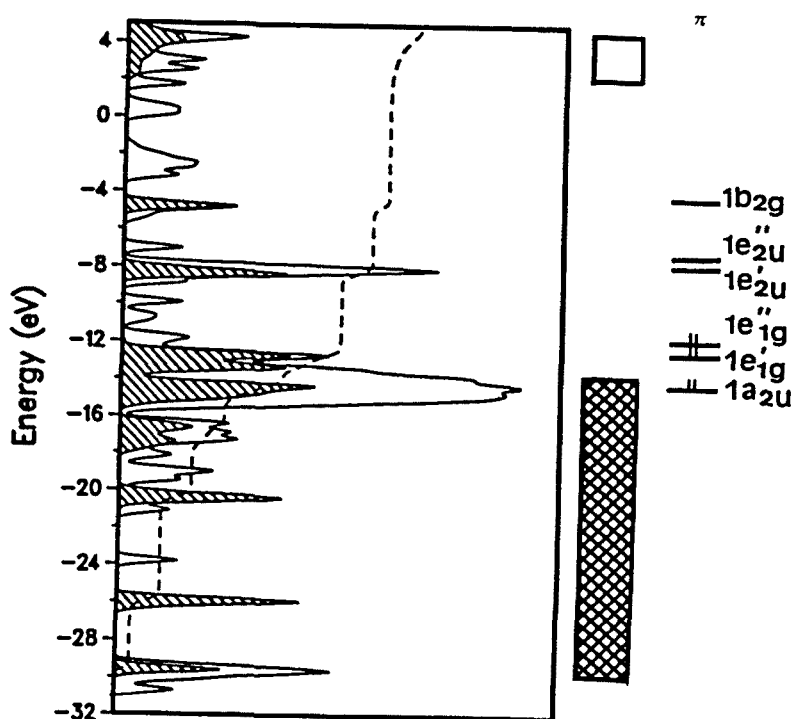


Figura 21. Densidad de estados total y contribución de las moléculas de benceno en la DOS del clatrato Ni(en)Ni(CN)₄·2C₆H₆.

En la tabla siguiente tenemos indicados los valores de las funciones ICOD para los orbitales de las moléculas de benceno en el nivel de Fermi. Están indicados por separado los valores para los dos tipos diferentes de benceno presentes en la estructura calculada.

Tabla IX. Valores de la curva ICOD ($\times 10^4$) en el nivel de Fermi para orbitales del benceno (ordenados en orden creciente de energía).

orbitales ocupados del benceno-1		orbitales vacíos del benceno-1	
resto orbitales σ (9) [†]	-20	$1e_{2u}'$ (π^*)	4
$1a_{2u}$ (π)	-17	$1e_{2u}''$ (π^*)	7
$1b_{2u}$	-2	$1b_{2g}$ (π^*)	0
$3e_{2g}'$	-6	resto orbitales σ^* (12) [†]	23
$3e_{2g}''$	-10		
$1e_{1g}'$ (π)	-7		
$1e_{1g}''$ (π)	-26		
orbitales ocupados del benceno-2		orbitales vacíos del benceno-2	
resto orbitales σ (9) [†]	-30	$1e_{2u}'$ (π^*)	25
$1a_{2u}$ (π)	-38	$1e_{2u}''$ (π^*)	19
$1b_{2u}$	-7	$1b_{2g}$ (π^*)	3
$3e_{2g}'$	-5	resto orbitales σ^* (12) [†]	32
$3e_{2g}''$	-9		
$1e_{1g}'$ (π)	-28		
$1e_{1g}''$ (π)	-56		

[†] el número entre paréntesis indica la cantidad de orbitales

Estos valores nos indican, como era de esperar, una mayor mezcla de niveles del benceno-2 con la red, debido a su posición perpendicular y mayor proximidad respecto a la etilendiamina que en benceno-1.

Si analizamos las curvas COD para los orbitales que tienen un valor más grande de la ICOD en el nivel de Fermi, vemos que los orbitales π del benceno-1 (figura 22) presentan interacción con las bandas desocupadas de la etilendiamina que tienen mayor contribución del grupo CH_2 , estas bandas corresponden a niveles antienlazantes C-H. Debido a la orientación de la etilendiamina (18) esta situación correspondería a un enlace de hidrógeno entre el sistema π del benceno-1 y los

grupos CH_2 (en). El sistema σ del benceno (figura 23) interacciona predominantemente con los CN de la red como puede apreciarse en las dos curvas COD. La interacción con la etilendiamina por parte de los orbitales σ ocupados del benceno es pequeña y esta repartida entre muchas bandas.

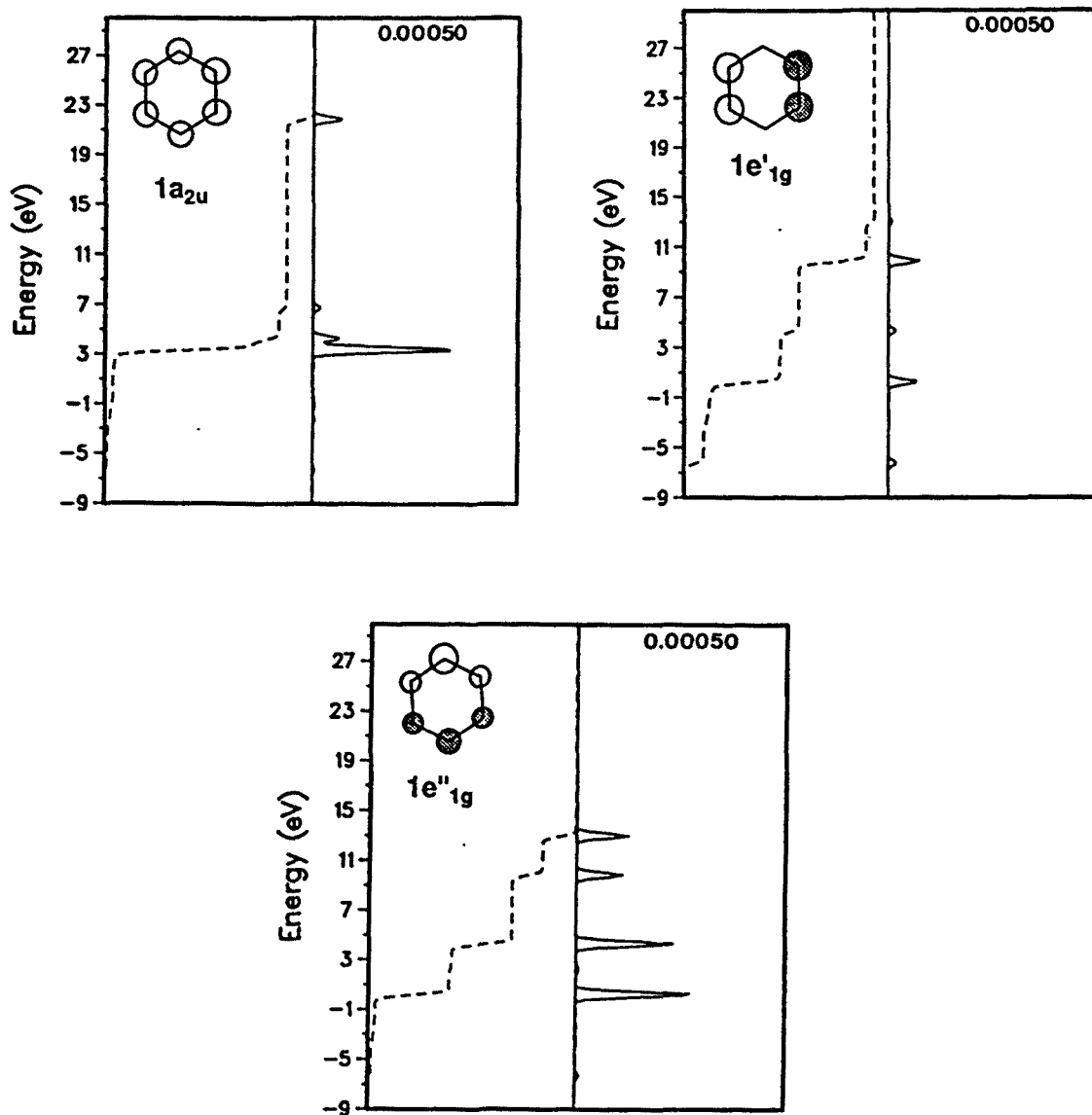


Figura 22. Curvas COD (—) e ICOD (---) para los tres orbitales π ocupados del benceno-1 (ver 18) en el intervalo de energías de los orbitales vacíos de la red. El máximo de la escala para la curva COD corresponde al número indicado en la esquina superior derecha.

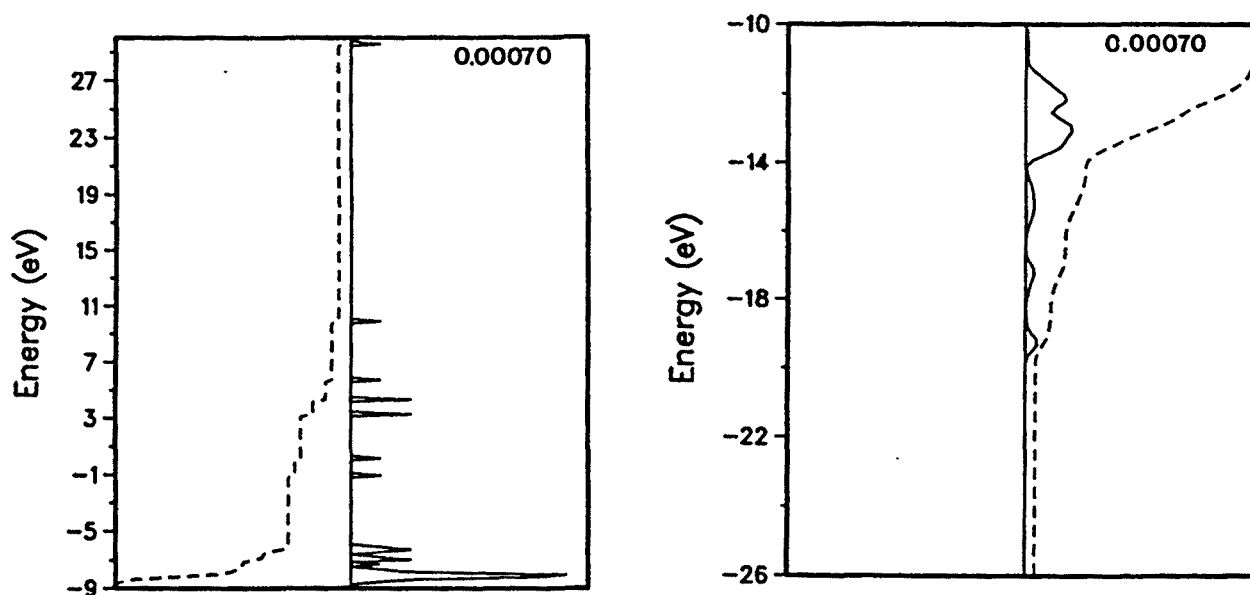


Figura 23. Curvas COD (—) e ICOD (---) para los orbitales σ^* y σ del benceno-1 (ver 18) en el rango de energías de los orbitales ocupados y vacíos respectivamente. El máximo de la escala para la curva COD corresponde al número indicado en la esquina superior derecha.

En el caso del benceno-2 la interacción de los orbitales π ocupados se produce mayoritariamente con las bandas de la etilendiamina con componente del grupo NH_2 (COD, figura 24). Para los tres orbitales se produce una interacción con la red muy diferente (los valores de los solapamientos entre los orbitales correspondientes a las bandas de la red y los orbitales del benceno están indicados en la figura al lado de cada pico). El orbital e_{1g}' interacciona casi exclusivamente con una única banda situada a 4 eV, mientras el e_{1g}'' lo hace con un gran número de bandas, incluso con las que tienen exclusivamente componente CH_2 (en) (bandas situadas a 3 y 9.5 eV). En este caso los orbitales π^* vacíos del benceno tienen un acoplamiento importante con la red, a diferencia de los clatratos estudiados anteriormente. Estos orbitales interactúan con la red a través de las bandas π (CN), bandas de la etilendiamina (enlazantes N-H y C-H) y los pares solitarios del C enlazados al Ni_C .

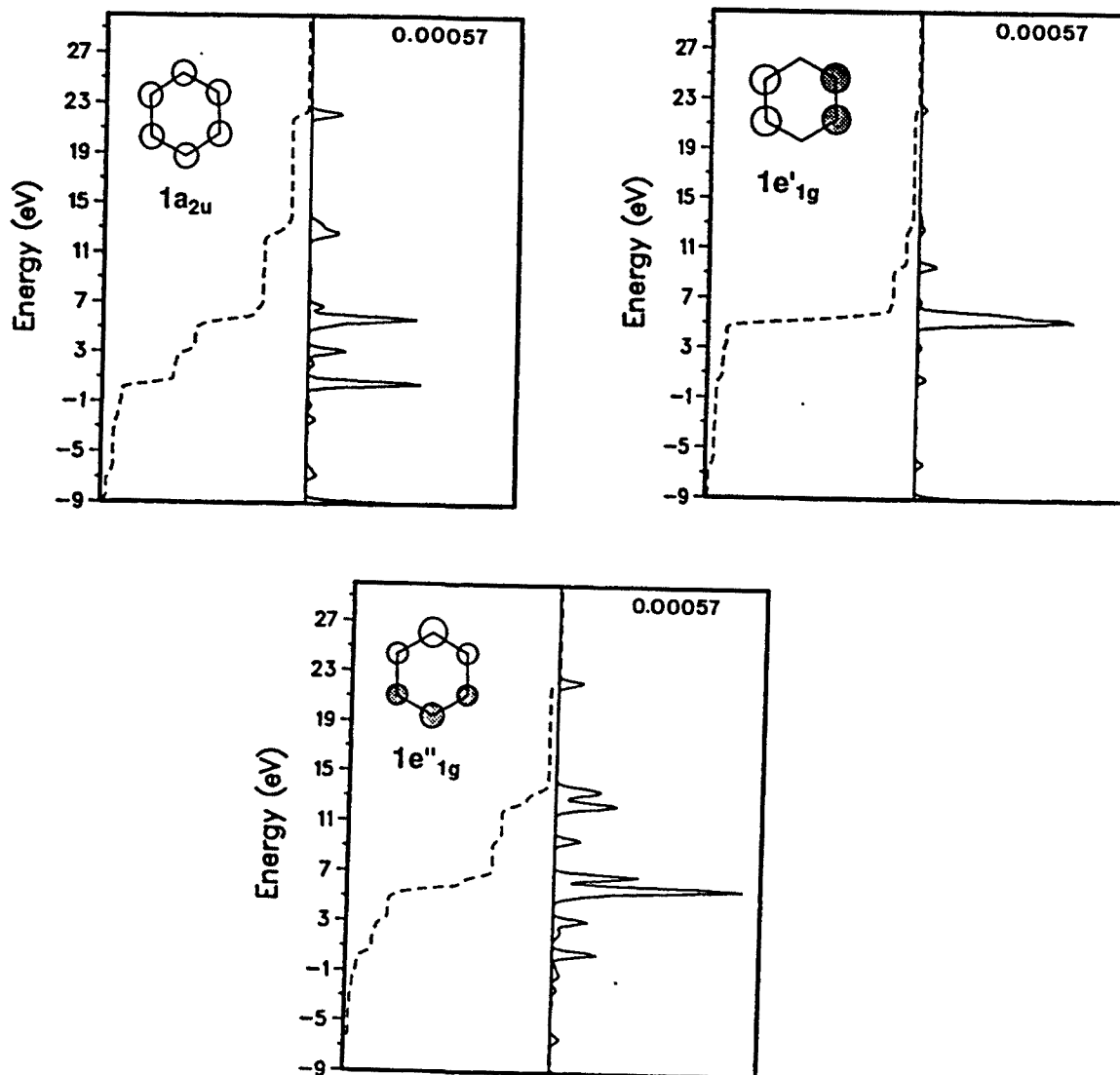


Figura 24. Curvas COD (—) e ICOD (---) para los tres orbitales π ocupados del benceno-2 (ver 18) en el intervalo de energías de los orbitales vacíos de la red. El máximo de la escala para la curva COD corresponde al número indicado en la esquina superior derecha.

El sistema σ del benceno-2 (curvas COD en la figura 25) tiene una interacción similar a la del benceno-1, la diferencia es la mayor interacción en este caso con las bandas de la etilendiamina como puede observarse claramente al comparar las curvas COD para los orbitales ocupados en ambos casos (figuras 23 y 25). A modo de resumen, todas las interacciones entre las moléculas de benceno-1 y benceno-2 con la red anfitrión deducidas a partir de las curvas COD se muestran esquemáticamente en 19 y 20.

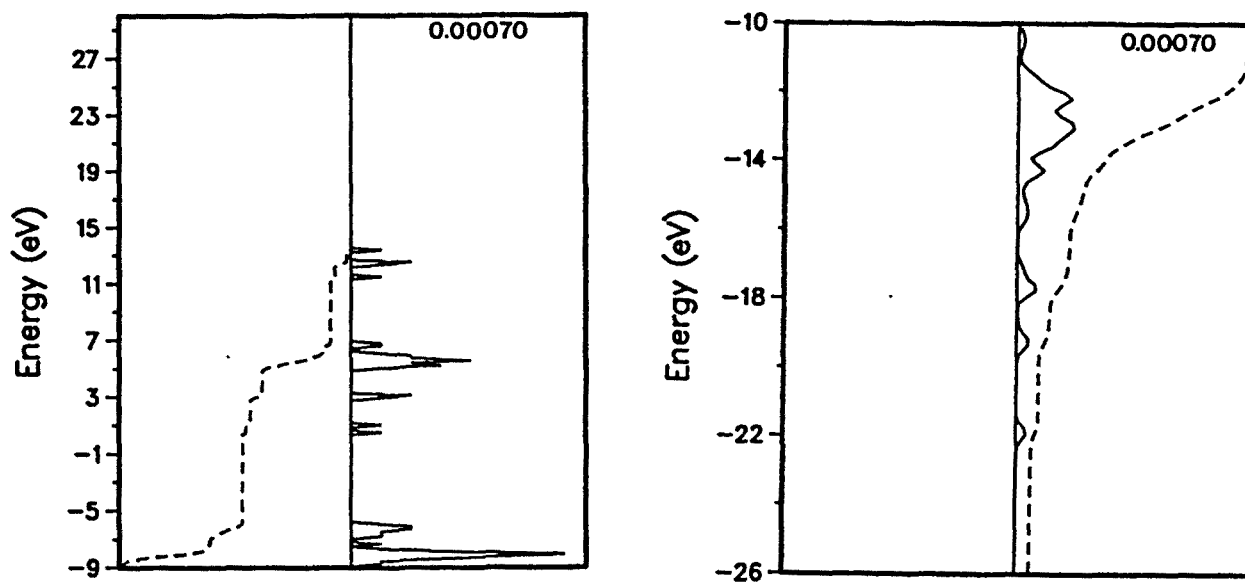
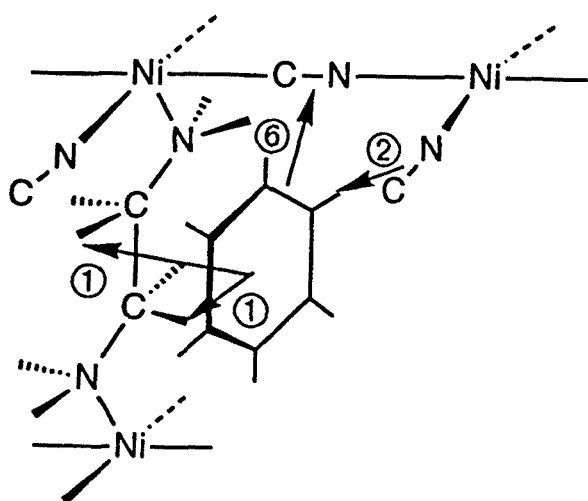
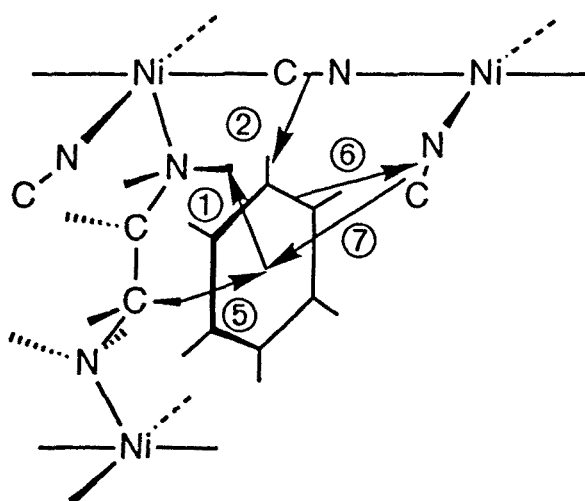


Figura 25. Curvas COD (—) e ICOD (---) para los orbitales σ^* y σ del benceno-2 (ver 18) en el rango de energías de los orbitales ocupados y vacíos respectivamente. El máximo de la escala para la curva COD corresponde al número indicado en la esquina superior derecha.



19



20

En la tabla X están indicados los valores de la ocupaciones electrónicas para el clatrato Cd-en-Ni-ben (utilizando un modelo de bandas rígidas, en el que se han empleado los parámetros del Ni para ambos metales).

Tabla X. Valores de las ocupaciones para el clatrato Cd-en-Ni-ben (144 e⁻) que sufren mayores cambios con la enclatración (benceno-1 y benceno-2 se indican como b1 y b2 respectivamente).

		subred		
		anfitrión	clatrato	variación
N (en)	total	5.461	5.481	+0.020
	p _x	1.173	1.190	+0.017
C (en)	total	3.906	3.912	+0.006
	p _x	1.023	1.026	+0.003
	p _y	1.028	1.032	+0.003
C (CN)	total	3.417	3.412	-0.005
	p _z	0.659	0.656	-0.003
N (CN)	total	5.787	5.793	+0.006
	p _z	1.384	1.389	+0.005

		subred		
		huésped	clatrato	variación
C 1	(b1)	4.036	4.034	-0.002
	(b2)		4.026	-0.010
H 1	(b1)	0.971	0.970	-0.001
	(b2)		0.969	-0.002
C 2	(b1)	4.030	4.030	0.000
	(b2)		4.033	+0.003
H 2	(b1)	0.966	0.965	-0.001
	(b2)		0.965	-0.001
C ₆ H ₆	(b1)	30.000	29.991	-0.009
	(b2)		29.982	-0.018

Se observa en los valores de la tabla anterior un importante aumento en la densidad electrónica del N de la etilendiamina, como se producía en los otros clatratos en el N del NH₃. En este caso es mayor, ya que la distancia respecto al benceno es menor, siendo las distancias más cortas N_{en}...C_{ben} de 3.3 Å para el

benceno-2 (en el clatrato Ni-Ni-ben la distancia más corta $N(NH_3)\cdots C_{ben}$ es 3.6 Å). También se produce un incremento en la densidad electrónica del C de la etilendiamina; menor que en el N debido a que las distancias más cortas entre $C_{en}\cdots C_{ben}$ son del orden de 3.8 Å, para ambos tipos de benceno, pero la interacción de enlace de hidrógeno se producirá con el benceno-1 debido a la orientación de los átomos de hidrógeno escogida en el modelo (18). Estas interacciones de la etilendiamina con el benceno podemos interpretarlas como enlaces de hidrógeno entre el benceno que se comporta como una base, y la etilendiamina que recibe la densidad electrónica. En el benceno la transferencia se produce del benceno-2 sobre los grupos $NH_2(en)$ (interacción ① en 20) y desde del benceno-1 a los grupos $CH_2(en)$ (interacción ① en 19), por la orientación de los átomos de H de los grupos NH_2 y CH_2 de la etilendiamina. Como en los clatratos anteriormente estudiados, tenemos una interacción de los orbitales π enlazantes de los grupos CN de la red con los orbitales σ^* del benceno (interacción ② en 19 y 20).

Además de las interacciones ① y ② presentes también en el clatrato de benceno con amoníaco, el sistema σ del benceno interacciona con los orbitales π^* de los grupos CN (interacción ⑥ en 19 y 20). Asimismo, aunque de menor importancia se producen transferencias de densidad electrónica desde los orbitales π enlazantes de los grupos CN y desde los orbitales C-H de la etilendiamina sobre el sistema π^* del benceno (interacciones ⑤ y ⑦ respectivamente en 20).

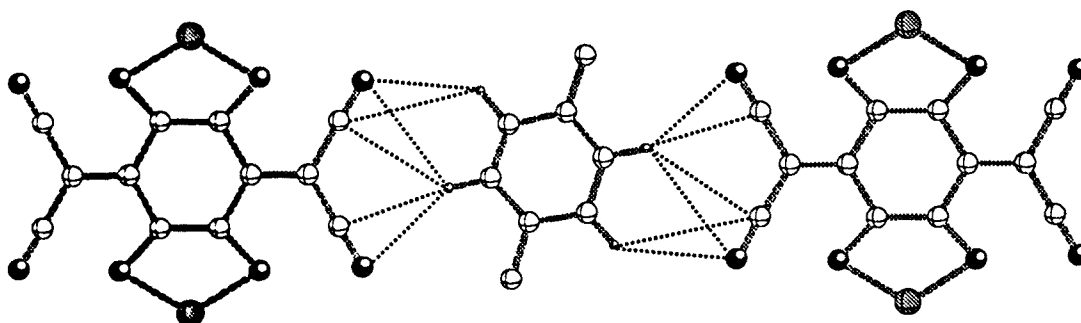
Comparación de los resultados obtenidos con datos estructurales experimentales

A partir de los resultados obtenidos en los apartados anteriores podemos indicar que la interacción entre la molécula enclatrada y la red se produce principalmente a través enlaces de hidrógeno. Las dos interacciones principales que hemos visto se producen entre el sistema π de la molécula enclatrada y los átomos de hidrógeno del NH_3 , y entre los átomos de hidrógeno del benceno y los grupos CN de la red.

Normalmente, los enlaces de hidrógeno más conocidos se producen entre un átomo de H enlazado a un átomo muy electronegativo (N, O, F ó Cl), y a otro átomo de las mismas características. Dentro de este caso encontraríamos el enlace $N-H\cdots N$ entre la anilina y el amoníaco descrito en el clatrato de anilina. En nuestro caso el resto de enlaces que aparecen en el clatrato no corresponden con estas situaciones, sino que se trata de enlaces entre $C-H\cdots CN$, $N-H\cdots CN$ y $N-H\cdots C$ (sistema π). De los enlaces de hidrógeno descritos anteriormente en los

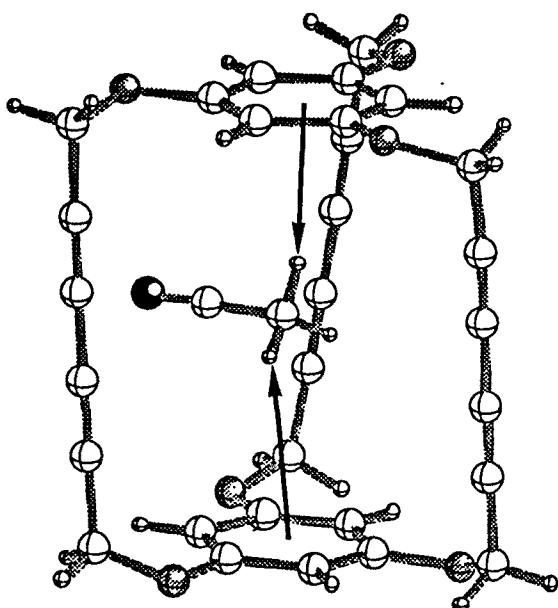
clatratos, podemos indicar la existencia de dos tipos bien diferenciados, en un caso la densidad electrónica proviene de un sistema no aromático (grupo CN de la red ó NH₂ de la anilina) y el otro caso del sistema aromático (anillos del benceno, pirrol o anilina).

En la bibliografía se encuentran estructuras en las que aparecen enlaces de hidrógeno similares a los propuestos en el caso de los clatratos, como interacciones de sistemas no aromáticos como el acetileno o el etileno con agua^{66,67}, HF^{68,69}, HCl⁷⁰ ó O(CH₃)₂⁷¹. El caso del acetileno con agua es interesante, ya que teóricamente puede actuar el acetileno como dador de e⁻ a través del sistema π o como aceptor a través de los átomos de hidrógeno⁷², pero experimentalmente sólo el segundo caso ha sido detectado⁶⁶. Con sistemas aromáticos están descritos complejos de benceno con agua⁷³, HF o HCl^{74,75}, asimismo existe una recopilación de datos de difracción de neutrones estudiando la presencia de enlaces de hidrógeno del tipo C-H...O, C-H...N, C-H...Cl⁷⁶. En todos estos casos el enlace de hidrógeno es suficientemente fuerte como para poder estabilizar este tipo de complejos, cuya estructura ha sido determinada por difracción.

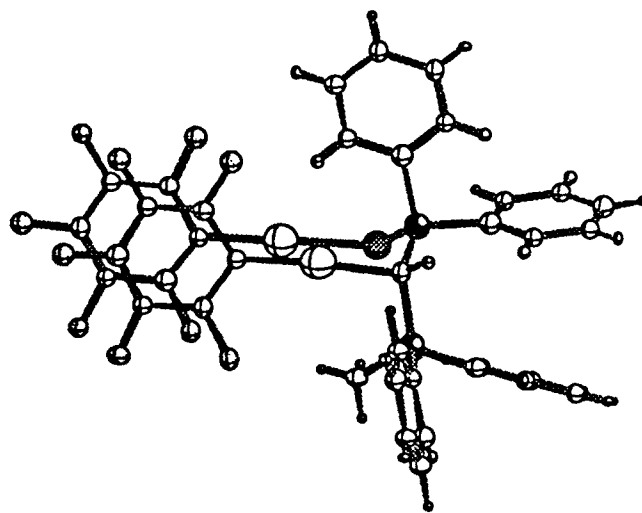


21

En la bibliografía podemos encontrar un gran número de compuestos en cuyas estructuras aparecen distancias intermoleculares cortas con interacciones débiles entre grupos similares a los estudiados anteriormente en los clatratos⁷⁷⁻⁸³. Por ejemplo, interacciones entre un grupo CN y sistemas aromáticos son muy frecuentes en apilamientos de derivados del TCNQ (tetracianoquinodimetano) con moléculas de benceno intercaladas⁸⁴ (21) donde el CN actúa como base dadora frente a los hidrógenos del benceno. Mientras que en compuestos como el indicado en (22) el carácter básico corresponde al sistema π aromático⁸⁵.



22



23

Recientemente se han sintetizado complejos con interacciones anfitrión-huesped formados por un tetrámero cíclico de resorcinol y alcoholes. En estos complejos, la interacción $C-H \cdots \pi(C_6H_6)$ se estima que contribuye aproximadamente 1.4 kcal/mol a la energía de estabilización⁸⁶.

Las interacciones entre grupos aromáticos es un tema abundantemente estudiado. Ejemplos son los cristales de moléculas aromáticas como benceno⁴², naftaleno etc, pero existen también cristales con moléculas de mayor complejidad donde la geometría de las moléculas o el empaquetamiento producen la proximidad de anillos aromáticos. Como en el complejo $[AuR(SPh_2PCH(AuR)PPh_2Me)]$ ($R=C_6F_5$) (23) en el que tenemos dos tipos de interacciones diferentes, en un caso los C_6F_5 que están situados prácticamente paralelos y los C_6H_5 que intentan alejarse de la orientación paralela.

Una sistematización de las interacciones entre anillos aromáticos ha sido realizada recientemente por Sanders et al.⁴³. En dicho trabajo se estudia también el posible efecto de los sustituyentes del anillo aromático en su orientación relativa. Como veremos en el próximo capítulo, la presencia de sustituyentes F disminuye la capacidad de interacción del anillo aromático, reduciendo la repulsión entre anillos, permitiendo la orientación paralela de los anillos en 23. Esto nos indica la

gran importancia de los sustituyentes en la densidad electrónica del anillo aromático.

El parámetro más frecuentemente utilizado en Química Orgánica para estudiar efectos de sustituyentes en derivados del benceno es la σ_p de Hammett que se obtiene a partir las constantes de equilibrio o de velocidades para diversas reacciones en las que participan derivados del benceno (constantes de acidez de derivados del ácido benzoico, reacciones de esterificación del ácido benzoico, etc.)⁸⁷. Existen una gran cantidad de tablas con valores de σ_p obtenidos a partir de diferentes reacciones, pero el modo general de obtener una colección de parámetros es aplicando la ecuación [2]:

$$\log \frac{k}{k_0} = \rho \sigma_p \quad [2]$$

donde k y k_0 son las constantes de equilibrio o velocidades de reacción para una determinada reacción cuando tenemos el anillo aromático sustituido y no sustituido, respectivamente. El valor de ρ es una constante que depende de la reacción empleada para determinar los parámetros. El valor de σ_p está relacionado con la densidad electrónica del anillo aromático y por este motivo es un parámetro útil para establecer correlaciones con magnitudes que dependen de la estructura electrónica del anillo aromático.

En nuestro caso emplearemos un conjunto especial de valores de σ_p , denominado σ_p^0 ⁸⁷. A partir de los valores σ_p^0 de diferentes sustituyentes se han establecido correlaciones para numerosas propiedades de compuestos aromáticos⁸⁸. Existen trabajos en la bibliografía que establecen una relación directa entre los valores de la σ_p^0 y de la densidad electrónica π de los anillos aromáticos, como el realizado por Siegel et al.⁸⁹, donde obtienen una dependencia lineal de la barrera de rotación experimental de los dos grupos arilo de un diarilnaftaleno con la σ_p^0 (esta barrera de rotación depende de la repulsión π - π de los anillos). A partir de estos datos, y recordando que en el modelo propuesto la interacción de las moléculas enclatradas con la red se produce mediante el sistema π , podemos intentar buscar una correlación entre la σ_p^0 de una molécula y la posible formación del correspondiente clatrato. Para clatratos similares a los de Hofmann, con red anfitrión de fórmula $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\alpha\text{-arilalquilamina})_4]$ (denominados clatratos de Werner), se ha encontrado una relación entre la σ_p^0 y la estabilidad de los clatratos⁹⁰, excepto cuando el sustituyente es muy asimétrico, probablemente debido a la mayor importancia de impedimentos estéricos en este caso. También se ha hallado recientemente una buena correlación entre las constantes de estabilidad

de clatratos de α -ciclodextrinas y los parámetros de Hammett de bencenos 1,4 disustituidos⁹¹.

Podemos analizar los resultados de Iwamoto et al.¹³ para los clatratos de Hofmann del tipo $\text{Cd}[\text{NH}_2(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2]\text{Ni}(\text{CN})_4$ ($n=2-7$) con 51 moléculas aromáticas diferentes, para las que indica la posibilidad de formación del clatrato y si el clatrato obtenido forma cristales o es poco estable. Si buscamos una correlación entre los valores de la σ_p (referencia benceno no sustituido $\sigma_p^0 = 0.0$) y la estabilidad de los clatratos, podemos llegar a las siguientes conclusiones:

- 1.- Sustituyentes que incrementan la densidad electrónica del anillo aromático (aquellos que poseen un valor de σ_p^0 negativo) como el NH_2 ($\sigma_p^0 = -0.38$) favorecen la interacción del anillo aromático con la red, estabilizando el clatrato. Experimentalmente encontramos que los clatratos con anilina, toluidinas y xilidinas se han preparado y dan cristales estables. Otro grupo dador es el CH_3 ($\sigma_p^0 = -0.15$), que además de participar en los clatratos de toluidinas y xilidinas, aparece también en los de xilenos, aunque aparentemente son menos estables que en presencia de un grupo NH_2 como en las xilidinas.
- 2.- En el caso de anillos monosustituidos con sustituyentes que disminuyen la densidad electrónica del anillo (valores de σ_p^0 positivos), como por ejemplo los halógenos (F, $\sigma_p^0 = 0.17$; Cl, $\sigma_p^0 = 0.27$; Br, $\sigma_p^0 = 0.29$; I, $\sigma_p^0 = 0.27$), han podido obtenerse clatratos. Si el anillo está más sustituido los resultados indican que no se obtienen clatratos o son poco estables.
- 3.- No se tienen referencias de existencia de clatratos de Hofmann de moléculas enclatradas aromáticas con sustituyentes que provocan una fuerte disminución de la densidad electrónica del anillo como el NO_2 ($\sigma_p^0 = 0.83$) ó CN ($\sigma_p^0 = 0.66$).

Estos resultados sugieren la existencia de una correlación entre la estabilidad del clatrato y el valor de la σ_p^0 de Hammett. Este parámetro puede utilizarse como indicio a priori, de la posibilidad de formación de un clatrato. Todo ello confirma que las interacciones propuestas en el modelo entre el anillo aromático de la molécula enclatrada y la red son importantes para la estabilización del clatrato. En el próximo capítulo analizaremos por separado los diferentes tipos de interacciones débiles que se producen en los clatratos con un método de cálculo más preciso, que nos permita obtener valores cuantitativos para las interacciones.

Apéndice

i) Análisis de propiedades para una configuración $t_{2g}^6 e_g^2$

El átomo de níquel octaédrico podemos considerarlo como Ni^{2+} , y por lo tanto en este entorno tendrá una configuración $t_{2g}^6 e_g^2$. Debido a que el entorno octaédrico esta ligeramente distorsionado, las bandas correspondientes a los orbitales $d_{x^2-y^2}$ y d_z^2 , no están degeneradas. Como los dos electrones situados en los niveles e_g no están situados en el mismo orbital es necesario corregir los resultados obtenidos en el cálculo ya que el algoritmo empleado coloca siempre los electrones apareados al máximo. De este modo se calculan las propiedades (poblaciones de solapamiento, energía total, etc) para las configuraciones e_g^0 y e_g^4 , que corresponden a las dos situaciones, los niveles e_g vacíos y llenos respectivamente. De este modo para obtener el valor para la configuración e_g^2 realizar la media de los dos valores indicados anteriormente (24).

$$\begin{array}{|c|} \hline \uparrow \\ \hline \end{array} \begin{array}{|c|} \hline \uparrow \\ \hline \end{array} = \frac{1}{2} \left(\begin{array}{|c|} \hline \uparrow \downarrow \\ \hline \end{array} \begin{array}{|c|} \hline \uparrow \downarrow \\ \hline \end{array} + \begin{array}{|c|} \hline \\ \hline \end{array} \begin{array}{|c|} \hline \\ \hline \end{array} \right)$$

24

Para analizar el posible efecto de las diferentes configuraciones en el metal, hemos realizado cálculos con un modelo de bandas rígidas variando el número de electrones, de este modo pudimos comparar resultados obtenidos para clatratos de benceno son Ni (d^8), Cu (d^9) y Zn o Cd (d^{10}) en la posición octaédrica. Los resultados obtenidos indican que la configuración del metal no influye ni en las orientaciones optimizadas de las moléculas enclatradas ni en los valores relativos de la energías. Por lo tanto, la simplificación empleada de substituir el Ni por Cd para evitar problemas de transferencias electrónicas entre bandas, no plantea problemas a la vista de estos resultados. Sí aparecen problemas en el cálculo de propiedades y energías para el clatrato de benceno con Mn en la posición octaédrica debido a que para la configuración d^5 (spin alto) aparecen bandas llenas del benceno superpuestas con los niveles t_{2g} del metal provocando transferencias electrónicas que no permiten calcular correctamente los valores de la energías.

ii) Análisis de interacciones débiles con métodos extended Hückel

Para comprobar si los resultados EH pueden reproducir adecuadamente las interacciones débiles (enlaces de hidrógeno), hemos escogido un sistema previamente estudiado a nivel ab initio. Se trata de la interacción $\text{CH}_4 \cdots \text{OH}_2$ ⁹², a continuación indicaremos algunos resultados obtenidos en el estudio de esta interacción.

La posición relativa de las dos moléculas puede describirse con dos ángulos (ver descripción ref. 92), los ángulos θ y φ que corresponden a los ángulos de un átomo de H del metano en un sistema de coordenadas esféricas con el O del agua situado en el origen, y los H del agua en el plano xy, manteniendo el enlace $\text{O} \cdots \text{H}-\text{C}$ siempre lineal. La variación de la energía del sistema con el valor de estos dos ángulos para una distancia $\text{O} \cdots \text{H}$ igual a 2.3 Å se muestra en la figura 26. El valor de la distancia escogido es menor que el empleado en el cálculo ab initio $d(\text{O} \cdots \text{H})=2.8$ Å, si se utiliza la misma distancia el comportamiento es similar pero la diferencia de energías entre el máximo y el mínimo es menor. Si se comparan las gráficas calculadas a nivel EH con las de la ref. 92, se observa un comportamiento muy similar, de manera que reduciendo la distancia prácticamente se pueden reproducir a nivel semicuantitativo los valores obtenidos en el cálculo ab initio. Esto indica que el método EH es capaz de reproducir cualitativamente este tipo de interacciones pero las subestima a nivel cuantitativo. Probablemente debido a que se trata de interacciones entre orbitales vacíos de una molécula con los ocupados de la otra, y como es sabido el método EH desplaza a energías demasiado altas los orbitales vacíos, el efecto será una menor interacción entre los orbitales. Esto es un elemento más que nos indica que este tipo de interacciones débiles pueden estudiarse aceptablemente con el método EH.

iii) Cálculo de constantes de fuerza

El cálculo de las constantes de fuerza para el modo de vibración fuera del plano del benceno, se ha realizado deformando la estructura del benceno. La variación de la energía se ha representado frente a la magnitud de la deformación para cinco puntos y, mediante un ajuste a una ecuación parabólica, se calcula la constante de fuerza como la segunda derivada de la energía. Este procedimiento se ha realizado para el benceno libre y el benceno enclatrado, y finalmente la relación de frecuencias se obtiene mediante la relación $\nu \propto k^{1/2}$.

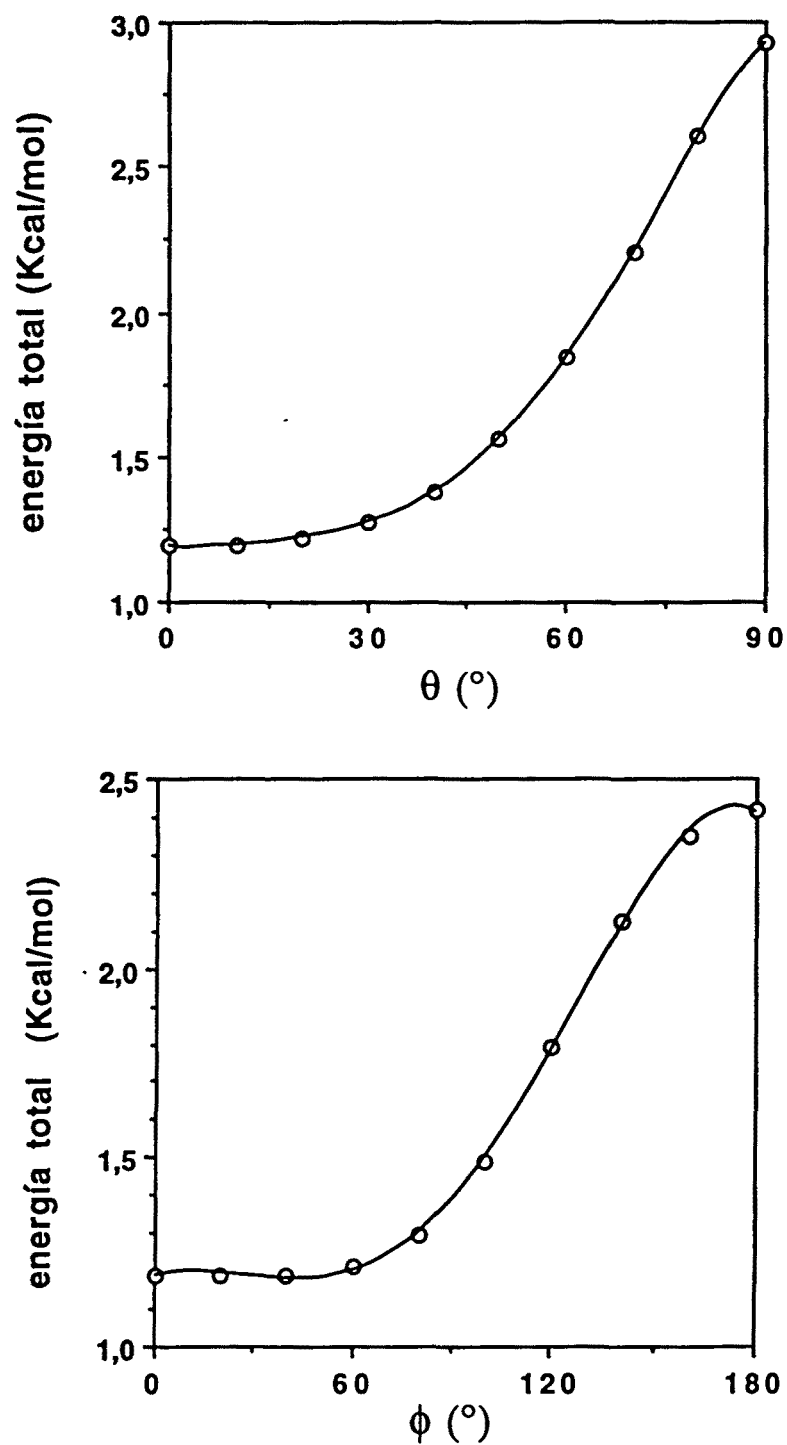


Figura 26. Variación de la energía calculada a nivel extended Hückel en el sistema bimolecular $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HCH}_3$ en función de los ángulos intermoleculares θ y ϕ (ref. 92). La distancia intermolecular $\text{O}\cdots\text{H}$ empleada en estos cálculos es 2.3 Å.

iv) Detalles computacionales

Para realizar la integración de las propiedades en los cálculos periódicos se han empleado 120 puntos-k en la parte irreducible de la primera zona de Brillouin^{93,94}. En todos los cálculos moleculares y periódicos realizados con el método extended Hückel se ha empleado la fórmula modificada de Wolfsberg-Helmholz⁹⁵. Los parámetros atómicos empleados en el cálculo se muestran en la tabla XI⁹⁶.

Tabla XI. Parámetros atómicos utilizados en los cálculos extended Hückel.

átomo	orbital	ζ_{μ} (c_{μ})	ζ_{μ}' (c_{μ}')	$H_{\mu\mu}$ (eV)
C	2s	1.625		-21.4
	2p	1.625		-11.4
H	1s	1.300		-13.6
N	2s	1.950		-26.0
	2p	1.950		-13.4
Ni	4s	2.100		-10.95
	4p	2.100		-6.27
	3d	5.750 (0.5493)	2.300 (0.6082)	-14.2

En los cálculos se ha utilizado para la estructura de la red anfitrión, la experimental del clatrato $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ ²⁹. Para los clatratos de pirrol y anilina la distancia entre planos se ha escogido según el valor obtenido mediante difracción de polvo cristalino³⁵. La estructura de la molécula de benceno es la presente en los parámetros estructurales del clatrato $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$. Para el pirrol se utilizó la estructura presente en el clatrato $\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot \text{Cd}(\text{en}) \cdot 2\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ ⁵⁹, y para la anilina la estructura de la anilina en fase gas^{62,63}. Finalmente para el clatrato de etilendiamina $\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot \text{Cd}(\text{en}) \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$, se empleó su estructura experimental⁴⁴.

Referencias

- (1) Zubkus, V. E.; Tornau, E. E.; Belosludov, V. R. In *Advances in Chemical Physics*; I. Prigogine and S. A. Rice, Ed.; John Wiley & Sons: New York, 1992; Vol. LXXXI; pp 269-359.
- (2) Iwamoto, T. In *Inclusion Compounds*; Atwood J.L., Davies J. E. D. and MacNicol D.D., Ed.; Academic Press: London, 1984; Vol. 1; pp 29-57.
- (3) Hofmann, K. A.; Küspert, F. Z. *Z. Anorg. Chem.* **1897**, *15*, 204.
- (4) Hofmann, K. A.; Höchtlen, F. *Chem. Ber.* **1903**, *36*, 1149.
- (5) Hofmann, K. A.; Arnoldi, H. *Chem. Ber.* **1906**, *39*, 339.
- (6) Ludi, A.; Hugi, R. *Helv. Chim. Acta* **1967**, *50*, 1283.
- (7) Mathey, Y.; Mazieres, C. *Can. J. Chem.* **1974**, *52*, 3637.
- (8) Iwamoto, T. *Isr. J. Chem.* **1979**, *18*, 240.
- (9) Iwamoto, T. *J. Mol. Struct.* **1981**, *75*, 51.
- (10) Iwamoto, T.; Miyoshi, T.; Sasaki, Y. *Acta Cryst.* **1974**, *B30*, 292.
- (11) Kuroda, R. *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **1973**, *9*, 13.
- (12) Kiyoki, M.; Iwamoto, T.; Ohtsu, Y.; Takeshige-Kato, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1978**, *51*, 488.
- (13) Iwamoto, T. In *Inclusion Compounds*; Atwood J.L., Davies J. E. D. and MacNicol D.D., Ed.; Oxford University Press: Oxford, 1991; Vol. 5; pp 177-212.
- (14) Nishikiori, S.; Iwamoto, T. *Chem. Lett.* **1982**, 1035.
- (15) Nishikiori, S.; Iwamoto, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, *56*, 3246.
- (16) Nishikiori, S.; Iwamoto, T. *Chem. Lett.* **1983**, 1129.
- (17) Nishikiori, S.; Iwamoto, T. *Chem. Lett.* **1984**, 319.
- (18) Hashimoto, M.; Hasegawa, T.; Ichida, H.; Iwamoto, T. *Chem. Lett.* **1989**, 1387

-
- (19) Hashimoto, M.; Iwamoto, T. *Chem. Lett.* **1990**, 1531.
- (20) Sopkova, A.; Singliar, M. In *Inclusion Compounds*; J. L. Atwood, J. E. D. Davies and D. D. MacNicol, Ed.; Academic Press: London, 1984; Vol. 3.
- (21) Jones, A. L.; Fay, P. S. *U.S. Patent 2,732,413* 1956
- (22) Sopkova, A.; Singliar, M.; Bubanec, J.; Gornerova, T.; Kralik, P. *Czech. Patent 222,610,9* (1983)
- (23) Ulku, D.; Kendi, E. Z. *Kristallog.* **1976**, 91-96.
- (24) Hasegawa, T.; Iwamoto, T. *J. Incl. Phenom.* **1988**, 6, 143.
- (25) Iwamoto, T.; Park, K.-M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 1875.
- (26) Kitazawa, T.; Nishikiori, S.; Yamagishi, A.; Kuroda, R.; Iwamoto, T. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 413.
- (27) Kitazawa, T.; Nishikiori, S.; Kuroda, R.; Iwamoto, T. *Chem. Lett.* **1988**, 1729.
- (28) Kuroda, R.; Sasaki, Y. *Acta Cryst.* **1974**, B30, 687.
- (29) Rayner, H. H.; Powell, H. M. *J. Chem. Soc.* **1952**, 319.
- (30) Miyoshi, T.; T., I.; Y., S. *Inorg. Chim. Acta* **1972**, 7, 97.
- (31) Sasaki, Y. *Bull. Chem Soc. Jpn.* **1969**, 42, 2412.
- (32) Miyamoto, T.; Iwamoto, T.; Y., S. *J. Mol. Spectrosc.* **1970**, 35, 244.
- (33) Miyoshi, T.; Iwamoto, T.; Sasaki, Y. *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **1970**, 6, 21.
- (34) Rae, A. I. M.; Maslen, E. N. Z. *Kristall.* **1966**, 123, 391.
- (35) Iwamoto, T.; Nakano, T.; Morita, M.; Miyoshi, T.; Miyamoto, T.; Sasaki, Y. *Inorg. Chim. Acta* **1968**, 2, 313.
- (36) Alvarez, S.; Lopez, C. *Inorg. Chim. Acta* **1982**, 64, L99.
- (37) Shriver, D. F.; Shriver, S. A.; Anderson, S. E. *Inorg. Chem.* **1965**, 4, 725.
- (38) Lever, A. P. B. *Inorganic Electronic Spectroscopy*; Elsevier Science Publishers B. V.: Amsterdam, 1984.

-
- (39) Ohyama, J.; Tsuchiya, R.; Uehara, A.; Kyuno, E. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1977**, *50*, 410.
- (40) Uemasu, I.; Iwamoto, T. *Chem. Lett.* **1982**, 973.
- (41) Pauling, L. *The Nature of the Chemical Bond*; Cornell University Press: Ithaca, New York, 1960.
- (42) Cox, E. G.; Cruickshank, D. W. J.; Smith, J. A. S. *Proc. Roy. Soc.* **1958**, *247*, 1.
- (43) Hunter, C. A.; Sanders, J. K. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5525.
- (44) Kitazawa, T.; Nishikiori, S.; Kuroda, R.; Iwamoto, T. *J. Incl. Phenom.* **1989**, *7*, 369.
- (45) Uemasu, I. *Polyhedron* **1983**, *2*, 115.
- (46) Hamilton, W. C.; Ibers, J. A. *Hydrogen bonding in solids*; W. A. Benjamin, Inc.: New York, 1968.
- (47) Pimentel, G. C.; McClellan, A. L. *The Hydrogen Bond*; W. H. Freeman and Company: San Francisco and London, 1960.
- (48) Adam, W.; Grimison, A.; Hoffmann, R.; Zuzuaga de Ortiz, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 1509.
- (49) Morokuma, K.; Kato, H.; Yonezawa, T.; Fukui, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1965**, *38*, 1263.
- (50) Akyuz, S.; Dempster, A. B.; Morehouse, R. L. *Spectrochim. Acta* **1974**, *30A*, 1989.
- (51) Rayner, H. H.; Powell, H. M. *J. Chem. Soc.* **1958**, 3412.
- (52) Cabana, A.; Bachand, J.; Giguère, J. *Can. J. Phys.* **1974**, *52*, 1949.
- (53) Miyoshi, T.; Iwamoto, T.; Sasaki, Y. *Inorg. Chim. Acta* **1967**, *1*, 120.
- (54) Davies, J. E. D.; Dempster, A. B.; Morehouse, R. L. *Spectrochim. Acta* **1974**, *30A*, 1183.
- (55) Akyuz, S.; Dempster, A. B.; Morehouse, R. L.; Suzuki, S. *J. Mol. Struct.* **1973**, *17*, 105.

-
- (56) Martin, J. D.; Canadell, E.; Batail, P. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3176.
- (57) Bright Wilson Jr., E. *Phys. Rev.* **1934**, *5*, 706.
- (58) Herzberg, G. *Infrared and Raman spectra*; Van Nostrand Reinhold: New York, 1945; Vol. 2.
- (59) Iwamoto, T.; Kiyoki, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1975**, *48*, 2414.
- (60) Miyoshi, T.; T., I.; Y., S. *Inorg. Chim. Acta* **1972**, *6*, 59.
- (61) Nygaard, L.; Nielsen, J. T.; Kirchheimer, J.; Maltesen, G.; Rastrup-Andersen, J.; Sorensen, G. O. *J. Mol. Struct.* **1969**, *3*, 491.
- (62) Lister, D. G.; Tyler, J. K. *Chem. Commun.* **1966**, 152.
- (63) Fukuyo, M.; Hirotsu, K.; Higuchi, T. *Acta Cryst. B* **1982**, *38*, 640.
- (64) Evans, J. C. *Spectrochim. Acta* **1960**, *16*, 428.
- (65) Kitazawa, T.; Mizushima, Y.; Shiraha, J.; Ryoko, T.; Katoh, A.; Hasegawa, T.; Nishikiori, S.-I.; Iwamoto, T. *J. Incl. Phenom.* **1991**, *11*, 29.
- (66) Peterson, K. I.; Klemperer, J. J. *Chem Phys.* **1984**, *81*, 3842.
- (67) Peterson, K. I.; Klemperer, J. J. *Chem Phys.* **1986**, *85*, 725.
- (68) Shea, J. A.; Flygare, W. H. *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 4857.
- (69) Biocchi, E. A.; Williams, J. H.; Klemperer, W. K. *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 2681.
- (70) Mootz, D.; Deeg, A. *J. Am Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5887.
- (71) Jeng, M.-L. H.; Ault, B. J. *Phys. Chem.* **1990**, *94*, 4581.
- (72) Rovira, C.; Novoa, J. J. *no publicado*
- (73) Suzuki, S.; Green, P. G.; Bumgarner, R. E.; Dasgupta, S.; Goddard III, W. A.; Blake, G. A. *Science* **1992**, *257*, 942.
- (74) Read, W. G.; Campbell, E. J.; Henderson, G. J. *J. Chem. Phys.* **1983**, *78*, 3501.
- (75) Klemperer, w. *Science* **1992**, *257*, 887.
- (76) Taylor, R.; Kennard, O. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5063.

- (77) Al-Karagouli, A. R.; Day, R. O.; Wood, J. S. *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 3702.
- (78) Stephens, F. S.; Vagg, R. S. *Inorg. Chim. Acta* **1984**, *89*, 203.
- (79) Corain, B.; Basato, M.; Favero, G.; Rosano, P. *Inorg. Chim. Acta* **1984**, *85*, L27.
- (80) Colapietro, M.; Domenicano, A.; Portalone, G.; Schultz, G.; Hargittai, I. J. *Mol. Struct.* **1984**, *112*, 141.
- (81) Mosier-Boss, P. A.; Popov, A. I. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6168.
- (82) Hargittai, I.; Hargittai, M. In *Molecular Structure and Energetics*; J. F. L. & A. Greenberg, Ed.; Verlag Chemie International: 1987; Vol. 2; pp 1-35.
- (83) Broderick, W. E.; Thompson, J. A.; Godfrey, M. R.; Sabat, M.; Hoffman, B. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7656.
- (84) Suzuki, T.; Fujii, H.; Yamashita, Y.; Kabuto, C.; Tanaka, S.; Harasawa, M.; Mukai, T.; Miyashi, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3034.
- (85) Berscheid, R.; Nieger, M.; Vögtle, F. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1364.
- (86) Kobayashi, K.; Asakawa, Y.; Kikuchi, Y.; Toi, H.; Aoyama, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2648.
- (87) March, J. *Advanced Organic Chemistry*; McGraw-Hill: 1977.
- (88) Duboc, C.; Ewing, D. F. In *Correlation Analysis in Chemistry*; N. B. Chapman and J. Shorter, Ed.; Plenum Press: New York and London, 1978.
- (89) Cozzi, F.; Cinquini, M.; Annunziata, R.; Dwyer, T.; Siegel, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5729.
- (90) Hanotier, J.; de Radzitzky, P. In *Inclusion Compounds*; Atwood J.L., Davies J. E. D. and MacNicol D.D., Ed.; Academic Press: London, 1984; Vol. 1; pp 29-57.
- (91) Davies, D. M.; Savage, J. R. *J. Chem. Res.* **1993**, 94.
- (92) Novoa, J. J.; Tarron, B.; Whangbo, M.-H.; Williams, J. M. *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 5179.
- (93) Ramírez, R.; Böhm, M. C. *Int. J. Quantum Chem.* **1986**, *30*, 391.

- (94) Ramírez, R.; Böhm, M. C. *Int. J. Quantum Chem.* **1988**, *34*, 571.
- (95) Ammeter, J. H.; Bürgi, H. B.; Thibeault, J. C.; Hoffmann, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3686.
- (96) Alvarez, S. *Table of Parameters for Extended Hückel Calculations* **1993**, Universitat de Barcelona.

CAPITULO 3

INTERACCIONES INTERMOLECULARES EN LOS CLATRATOS DE HOFMANN

Introducción

Interacciones benceno...cianuro y benceno...amoníaco

Interacciones benceno...benceno

Interacciones pirrol...cianuro, pirrol...amoníaco y pirrol...pirrol

Interacciones de la anilina y el tolueno con el cianuro y el amoníaco

Interacciones benceno...etilendiamina

Influencia de los sustituyentes del anillo aromático sobre las interacciones intermoleculares

Apéndice

Referencias

En el capítulo anterior hemos visto mediante cálculos de bandas de tipo extended Hückel que las interacciones débiles, identificadas como enlaces de hidrógeno pueden ser las responsables de la estabilidad de los clatratos de Hofmann, y de la orientación de la molécula enclatrada dentro de la cavidad. Las interacciones anfitrión-huésped más importantes se producen entre los pares $\text{NH}_3 \cdots \text{C}_6\text{H}_6$, $\text{CN} \cdots \text{C}_6\text{H}_6$ y las huésped-huésped entre $\text{C}_6\text{H}_6 \cdots \text{C}_6\text{H}_6$. Ahora pretendemos obtener unos resultados que nos permitan analizar desde un punto de vista cuantitativo estas interacciones. El método extended Hückel no nos permite obtener resultados cuantitativos y tenemos que utilizar cálculos más precisos, pero el cálculo con un modelo periódico del sistema tridimensional con un método que proporcione resultados cuantitativos es inabordable computacionalmente en la actualidad. Por este motivo, simplificaremos el sistema analizando las interacciones en un complejo formado por los dos fragmentos que interactúan. Así por ejemplo, como hemos visto, en el clatrato de benceno una de las interacciones más importantes es la $\text{NH}_3 \cdots \text{C}_6\text{H}_6$. Para analizarla, aislaremos estas dos moléculas del resto del sólido y emplearemos los métodos tradicionales de cálculo ab initio de la Química Cuántica¹. La geometría empleada para todas las moléculas corresponde a la de la estructura cristalina del clatrato, no habiéndose efectuado optimizaciones de las estructuras, ni de las distancias relativas entre moléculas.

En la bibliografía aparecen diversos trabajos en los cuales se utilizan métodos ab initio para el estudio de interacciones débiles entre moléculas^{2,3}. También han sido empleados métodos de mecánica molecular⁴ o basados en el funcional de la densidad^{5,6}. Para el estudio de este tipo de interacciones, un tratamiento a nivel Hartree-Fock (HF) no es suficiente (generalmente aparecen como repulsivas a este nivel de cálculo), y es imprescindible la introducción de correlación electrónica⁷. Para el tipo de moléculas que se van a analizar, en las cuales los orbitales virtuales están situados a altas energías respecto a los niveles ocupados, los métodos más utilizados para calcular la energía de correlación son los métodos perturbativos. En este caso para realizar los cálculos se ha empleado un método Moller-Plesset de segundo orden (MP2)⁸. En todos los datos de energías de interacción que se darán a continuación se ha usado el método counterpoise⁹ para corregir el error de superposición de base (BSSE). Los valores de la energía de la enlace se indican en kcal/mol y los valores negativos corresponden a las situaciones de interacción favorable. En los valores de la energía de interacción no se han introducido correcciones para el ZPE (energía del punto cero), ya que las geometrías utilizadas no se han optimizado en el cálculo y por lo tanto no podemos calcular las frecuencias de vibración.

Un problema inicial que siempre encontramos en la realización de cálculos ab initio es la elección de la base atómica. Los sistemas que pretendemos analizar son relativamente grandes respecto a los que se estudian habitualmente a nivel MP2, lo que nos obliga a utilizar bases más pequeñas que las utilizadas normalmente para que el cálculo sea factible. Para este tipo de contactos intermoleculares, las bases utilizadas suelen incluir funciones difusas y de polarización. Los dos criterios fundamentalmente empleados en estos casos para la elección de una base atómica son: uno, la similitud de los valores de la energía con los proporcionados por un base próxima al límite Hartree-Fock, y el otro, la disminución del error de superposición de base. En un estudio realizado por Novoa et al.¹⁰ sobre el contacto $\text{CH}_4 \cdots \text{OH}_2$ con diez bases diferentes (incluyendo bases cerca del límite HF), estos autores muestran que son más importantes las funciones difusas que las de polarización para este tipo de interacciones débiles, ya que el empleo de funciones difusas reduce considerablemente el error de superposición de base. Por tanto, inicialmente hemos estudiado una serie limitada de sistemas con una base 6-31++G** (que contiene funciones de polarización y difusas en todos los átomos), comparando los resultados con los de una base 6-31+G (tiene funciones difusas en todos los átomos excepto hidrógeno, pero no funciones de polarización) para comprobar si los resultados con esta base son aceptables, y poder utilizarla para el resto de cálculos en sistemas más grandes.

Interacciones benceno...cianuro y benceno...amoníaco

De las interacciones anfitrión-huésped que se dan en el clatrato de benceno estudiaremos las dos que hemos visto en el capítulo previo que son las más importantes: $\text{CN} \cdots \text{C}_6\text{H}_6$ y $\text{NH}_3 \cdots \text{C}_6\text{H}_6$. Debe recordarse la presencia de dos CN diferentes en la red, debido a la orientación de la molécula de benceno en el clatrato a $\varphi = 66^\circ$ (1).

Estudiaremos en primer lugar las interacciones $\text{CN} \cdots \text{C}_6\text{H}_6$. Denominaremos CN1 al grupo CN hacia el cual está orientado el plano molecular del benceno, y CN2 al que está situado prácticamente paralelo a dicho plano (1). Al aislar el grupo CN de la red, tenemos el problema de qué carga se le asigna. Se han escogido tres situaciones, una suponiendo completamente iónico el enlace del CN con los átomos de Ni del clatrato, asignándole un carga formal total -1 al cianuro. También nos interesa simular la reducción del carácter iónico del enlace del CN con el Ni, por este motivo escogemos el HCN, ya que la inclusión del H provocará

una transferencia de parte de la carga del CN sobre él. El tercer caso corresponde al CN con carga formal cero y hemos realizado un cálculo de tipo UHF debido a que el sistema tiene número impar de electrones. En este caso, al tratarse de un sistema de capas abiertas, se ha utilizado la corrección de la contaminación de spin mediante una proyección (PUHF y PMP2) para obtener valores de $S^2 = 0.75$, mientras que en el cálculo UHF S^2 tiene un valor entre 1.2 y 1.3. Los resultados de esos cálculos se presentan en la tabla I, en la que también se recogen las energías de interacción calculadas a nivel extended Hückel para facilitar la comparación.

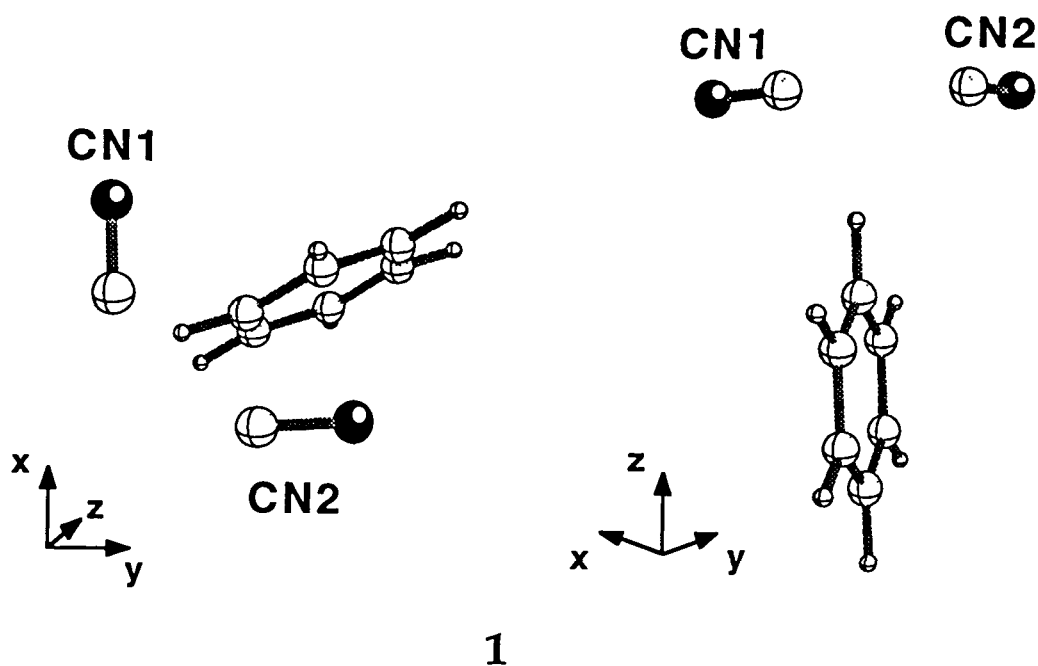


Tabla I. Energías de interacción (kcal/mol) calculadas a nivel EH, HF y MP2 con las bases 6-31++G** y 6-31+G para los sistemas $\text{NH}_3 \cdots \text{C}_6\text{H}_6$ y $\text{CN} \cdots \text{C}_6\text{H}_6$.

	base 6-31++G**		base 6-31+G		EH
	HF	MP2	HF	MP2	
CN1 \cdots C ₆ H ₆	-4.07	-5.18	-3.77	-4.53	+0.56
CN2 \cdots C ₆ H ₆	-2.25	-3.32	-2.04	-2.87	+0.32
HCN1 \cdots C ₆ H ₆	+1.01	-0.16	+1.12	+0.21	+0.48
HCN2 \cdots C ₆ H ₆	+1.00	-0.03	+1.03	+0.20	+0.28
CN1 \cdots C ₆ H ₆ [†]	+1.00	+0.04	+1.12	+0.46	+0.47
CN2 \cdots C ₆ H ₆ [†]	+0.72	+0.03	+0.73	+0.29	+0.26
NH ₃ \cdots C ₆ H ₆	-0.06	-1.20	-0.23	-0.93	+0.39

[†] calculado con el método PUHF y PMP2

Las energías de interacción son claramente estabilizantes cuando se considera el cianuro aniónico. Sin embargo, para los modelos con CN neutro y HCN las energías de interacción son débilmente estabilizantes o repulsivas. Esto es debido a que en el caso del CN aniónico, su mayor densidad electrónica le confiere mayor carácter dador, reforzando considerablemente el enlace $\text{CN}\cdots\text{H-C}_6\text{H}_5$. Las energías obtenidas con ambas bases muestran menor carácter atractivo al omitir funciones de polarización en el cálculo. Lógicamente, en los casos en que tenemos una alta densidad electrónica sobre el grupo CN, la interacción del CN1 es mayor que la del CN2, debido a su mayor proximidad a los átomos de hidrógeno del benceno. Para el CN1 las distancias más cortas son $\text{C-H}\cdots\text{C}$ 2.96 Å (1)[†] y 3.16 Å (1), mientras que para el CN2 son 3.15 Å (1) y 3.63 Å (1). Las distancias $\text{C-H}\cdots\text{N}$ para el CN1 son 3.08 Å (1) y 3.19 Å (1) y en el caso del CN2 3.08 Å (1) y 4.19 Å (1).

La energía de interacción para el sistema $\text{HCN}\cdots\text{C}_6\text{H}_6$ da valores muy pequeños con la base A (6-31++G**) mientras que es repulsiva tanto a nivel HF como MP2 si se usa la base B (6-31+G). En este caso hay una pérdida de densidad electrónica del CN debido a la presencia del hidrógeno (la ocupación del H, a nivel HF, es 0.36 e⁻), que disminuye el carácter dador del grupo CN. En el cálculo con CN neutro, las energías de interacción calculadas son similares a los valores calculados con HCN (ver tabla I), si bien ligeramente más repulsivas. Esto indica que este tipo de procedimiento de obtención de cálculos de energías de interacción en sistemas con capas cerradas completando capas de electrones mediante la adición de átomos de H es un método que proporciona resultados semejantes al cálculo del sistema neutro con capas abiertas. Los valores de las energías de interacción obtenidos nos muestran el intervalo de valores posibles de la energía de interacción $\text{CN}\cdots\text{C}_6\text{H}_6$ para diferentes densidades electrónicas sobre el CN. De este modo, con los valores obtenidos para el CN⁻ y el HCN tendremos un límite superior e inferior para esta interacción entre el benceno y el cianuro en el clatrato (la carga formal del CN en el clatrato, calculada a nivel EHTB es -0.04).

Para el sistema $\text{NH}_3\cdots\text{C}_6\text{H}_6$ se ha escogido la geometría con un hidrógeno del NH_3 dirigido hacia el anillo aromático. Los valores obtenidos de la energía de interacción (~1 kcal/mol) los podemos comparar con el obtenido por Cheney et al. de 2.6 kcal/mol¹¹ (MP2 6-31G*) para el complejo $\text{NH}_3\cdots\text{C}_6\text{H}_6$ (en el que los 3 átomos de H del NH_3 están orientados hacia el sistema π). En nuestro caso el valor es menor debido a la diferente orientación relativa del NH_3 y el benceno del clatrato. En el clatrato las distancias más cortas $\text{N}\cdots\text{C}$ son 3.60 Å (1) y 3.69 Å (1), mientras que en el complejo obtenido por Cheney la distancia $\text{N}\cdots\text{C}$ es 3.90 Å (6).

† el número entre paréntesis indica el número de átomos vecinos a la distancia indicada y los valores de las desviaciones standard para los valores promedio de energías.

La ocupación electrónica para el N del NH_3 a nivel HF aumenta $0.017 e^-$ por la interacción con el benceno, valor coincidente con el que se obtiene en el cálculo extended Hückel periódico (capítulo 2, tabla III). Debe tenerse en cuenta que en el cálculo HF tenemos una proporción 1:1 de moléculas de amoníaco y de benceno, la misma que en la estructura cristalina del clatrato utilizada en el cálculo EHTB 4:4. El orden de magnitud de este valor es el mismo que el estimado para el dímero de agua, en el que el incremento de densidad electrónica en el átomo de oxígeno de la molécula de H_2O aceptora está entre 0.01 y $0.03 e^-$.¹²

En el caso de las interacciones del benceno con NH_3 y CN calculadas a nivel EH los valores son diferentes a los obtenidos en los cálculos ab initio (son muy similares para las siete interacciones de la tabla I). Si comparamos las energías de interacción del benceno con CN, CN^- y HCN vemos que a nivel ab initio la diferencia es grande debido a la disminución de la densidad electrónica sobre el grupo CN, mientras que a nivel EH la variación es menor debido a una menor contribución de los términos electrostáticos en el hamiltoniano. Pero se mantiene la similitud entre los resultados para el CN y el HCN como en los cálculos ab initio.

Una representación de las energías de interacción calculadas a nivel HF y MP2 (Figura 1) muestra los efectos del tamaño de la base y de la correlación electrónica. La interacción es más favorable para la base 6-31++G** que para la base más pequeña 6-31+G en una cantidad prácticamente constante en todos los casos indicados en la tabla I, de aproximadamente 0.40 (15) kcal/mol a nivel MP2. Por otro lado, la introducción de correlación electrónica a nivel MP2 produce una estabilización de 0.7 (2) kcal/mol para la base 6-31+G ó de 1.0 (2) kcal/mol para la base 6-31++G**. Como conclusión, la base 6-31+G en comparación con la 6-31++G** reproduce correctamente las tendencias de las energías de interacción, con una razonable desestabilización aproximadamente constante de 0.4 kcal/mol debido a la reducción de funciones en la base.

Los valores de las energías de interacción obtenidos indican un carácter atractivo para la interacciones del benceno con la red, que posibilitarían la formación del clatrato. Siendo más importantes las que se producen entre el benceno y el amoníaco que entre el benceno y los grupos cianuro. Los valores obtenidos de las energías de interacción son del orden de magnitud que cabría esperar comparándolas con las energías de enclatración experimentales¹³ (del orden de 10 - 12 kcal/mol). En apartados posteriores utilizaremos la base 6-31+G para el estudio de sistemas con muchos átomos para reducir el coste computacional que supondría la utilización de la base 6-31++G**, teniendo en cuenta los ejemplos

anteriores que indican que con la base pequeña se reproducen los resultados de la base grande salvo una diferencia prácticamente constante en todos los cálculos.

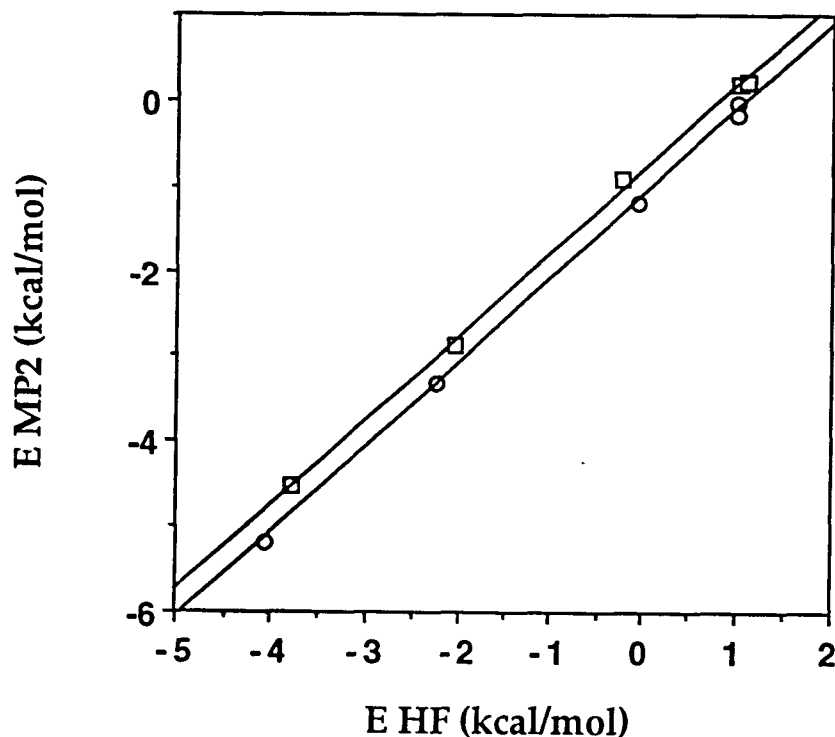


Figura 1. Gráfica de la energía de interacción calculada a nivel MP2 como función de la correspondiente a nivel HF para los sistemas bimoleculares de la tabla I. Los círculos corresponden a los valores obtenidos con una base 6-31++G**, y los cuadrados a aquellos obtenidos con la base 6-31+G. Las líneas que se muestran corresponden al ajuste mediante mínimos cuadrados de las energías de interacción:

$$E(\text{MP2}) = -1.1 + E(\text{HF}) \text{ (kcal/mol) (base 6-31++G**)} \quad [1]$$

$$E(\text{MP2}) = -0.8 + E(\text{HF}) \text{ (kcal/mol) (base 6-31+G)} \quad [2]$$

Interacciones benceno-benceno

Hasta ahora nos hemos centrado en las interacciones de la molécula enclatrada con sendos fragmentos de la red, pero otro aspecto importante son las interacciones entre las moléculas enclatradas. Las interacciones benceno-benceno ya han sido previamente estudiadas^{14,15}, en el trabajo de Hobza et al. han optimizado la distancia intermolecular de un dímero de benceno calculando para dicha geometría la energía de interacción a nivel MP2 con una base 6-31+G*. Sin embargo, las geometrías optimizadas para el dímero no coinciden con la posición relativa de las moléculas de benceno en el clatrato. En el clatrato hay dos átomos

de hidrógeno del benceno dirigidos hacia el anillo aromático vecino, mientras que en la optimización a nivel MP2 aparece como ligeramente más estable la orientación con un sólo átomo de hidrógeno dirigido hacia el centro del otro anillo. La distancia entre los centros de los anillos de benceno (ligeramente distorsionados respecto a la estructura del benceno libre) en el clatrato es 5.13 Å, similar a la encontrada a nivel MP2 para el dímero de benceno (5.0-5.1 Å)¹⁵. En la estructura cristalina del benceno, la distancia entre dos moléculas orientadas en forma de T es de 4.97 Å¹⁶.

Los cálculos se han realizado con las bases 6-31+G y 6-31++G**, y se han analizado las energías de interacción para tres orientaciones diferentes de las moléculas de benceno. Utilizando el ángulo φ (definido en la figura 5 del capítulo anterior), los tres valores analizados son:

(a) - $\varphi = 90^\circ$, orientación que adoptan las moléculas de benceno en el clatrato de etilendiamina¹⁷ (2a).

(b) - $\varphi = 66^\circ$, orientación de los bencenos que se encuentra en el clatrato de benceno¹⁸ (2b).

(c) - $\varphi = 45^\circ$, que corresponde a una orientación perpendicular en forma de T, que es la geometría más favorable encontrada para el dímero (2c)¹⁵.

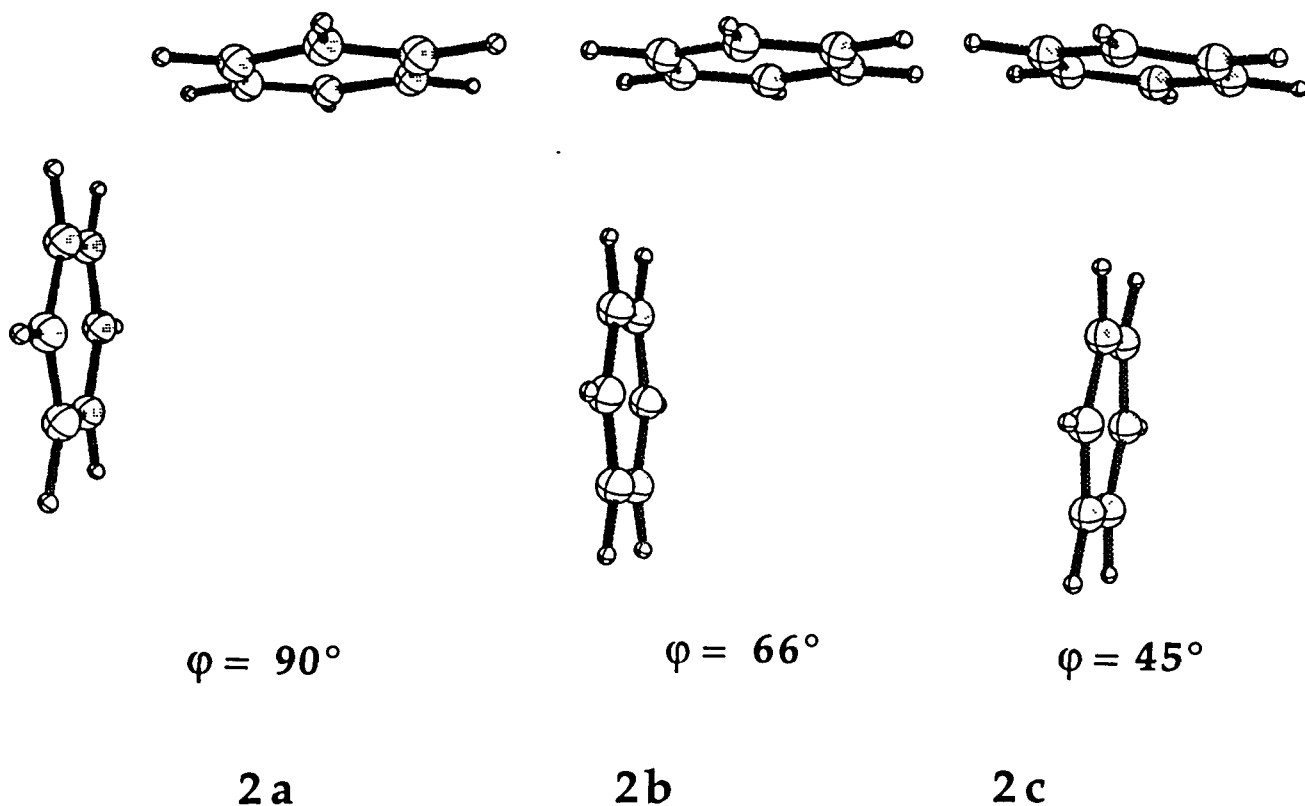


Tabla II. Energías de interacción (kcal/mol) calculadas con las bases 6-31++G** y 6-31+G para el sistema benceno...benceno, con diferentes orientaciones relativas de las moléculas y también a nivel extended Hückel.

	base 6-31++G**		base 6-31+G		EH
	HF	MP2	HF	MP2	
$\varphi = 90^\circ$	+5.61	+1.82	+5.70	+2.71	+4.03
$\varphi = 66^\circ$	+2.10	-1.05	+2.10	-0.34	+1.64
$\varphi = 45^\circ$	+0.67	-1.93	+0.70	-1.29	+0.87
barrera	+4.94	+3.75	+5.00	+4.00	+4.90

En las interacciones entre anillos aromáticos la energía depende fundamentalmente de dos contribuciones, tomando un esquema simple de partición de la energía, una de tipo electrostático que viene dada por la distribución de las cargas y otra de dispersión que está regulada por los contactos entre las densidades electrónicas de las moléculas¹⁹. Podemos observar la estabilización del sistema al disminuir el ángulo φ , siendo la interacción más favorable si las dos moléculas están situadas perpendicularmente ($\varphi = 45^\circ$). Si analizamos por separado las dos contribuciones, la de tipo van der Waals estabilizará el sistema cuando el solapamiento de las densidades electrónicas de las moléculas sea mayor. Para la contribución de van der Waals, el caso más favorable se producirá cuando tengamos un apilamiento de anillos con los sistemas π confrontados (interacciones π - π). Pero para esta disposición de las moléculas, la contribución de tipo coulombico es muy repulsiva. La situación globalmente más favorable se produce cuando están los anillos aromáticos situados perpendicularmente, ya que la contribución de van der Waals es menor que en el caso del apilamiento pero sigue siendo importante, y el término coulombico al interaccionar el sistema π de un anillo con el σ del otro estabiliza el sistema (interacciones π - σ). Las reglas 1 y 2 propuestas por Hunter y Sanders, indican que las repulsiones π - π controlan las interacciones cuando tenemos sistemas π apilados y las interacciones π - σ para las geometrías en forma de T.

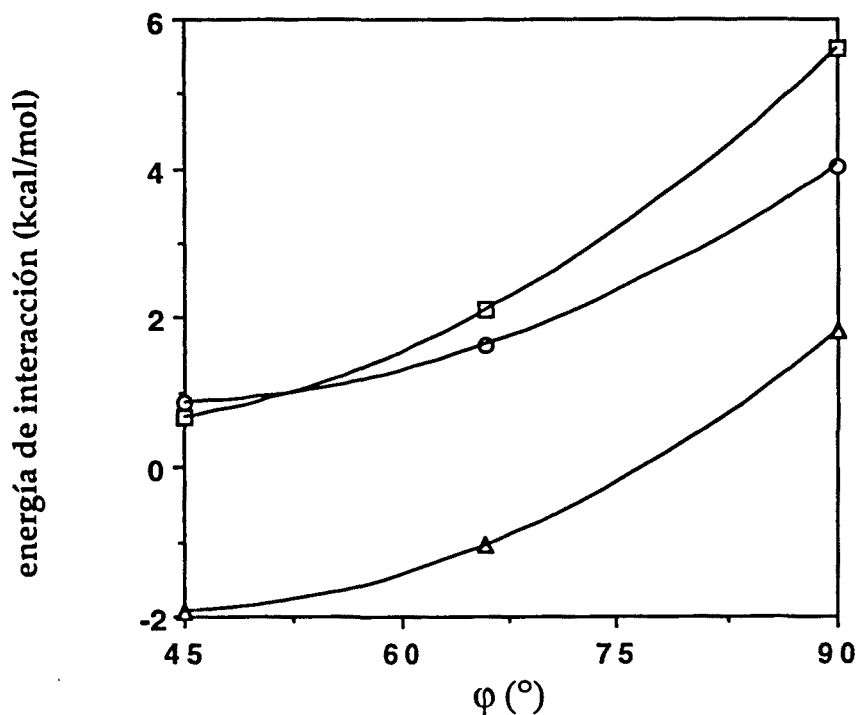


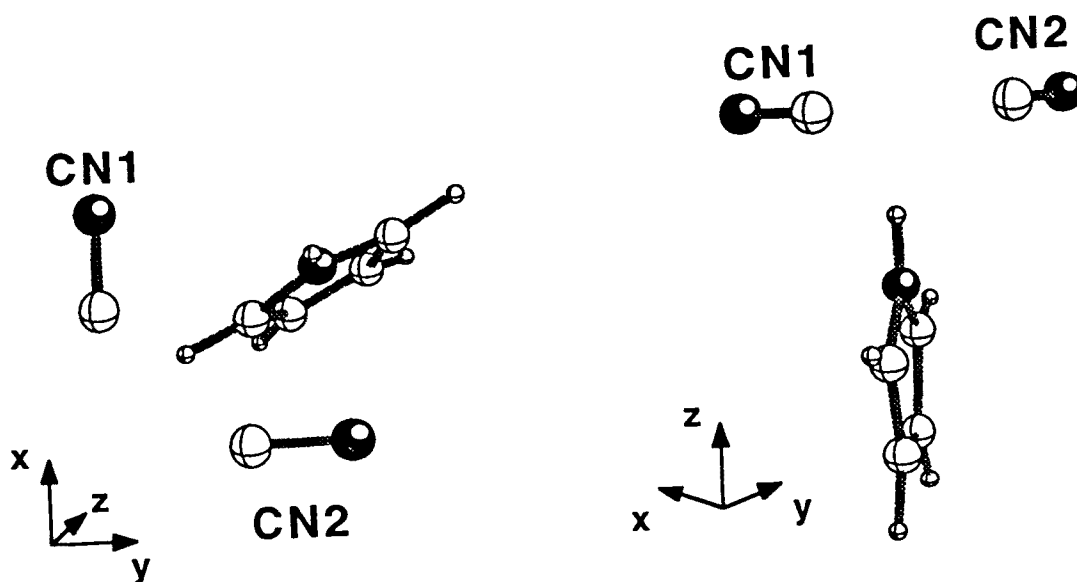
Figura 2. Energía de interacción para el sistema benceno...benceno en función del ángulo de rotación ϕ (ver 2). Los círculos representan los resultados EH, los cuadrados a nivel HF y los triángulos a nivel MP2.

En este caso vemos que la inclusión de la correlación electrónica disminuye la repulsión obtenida a nivel HF de un modo drástico, aproximadamente 3.2 (6) kcal/mol para la base 6-31++G** y 2.5 (5) kcal/mol para la 6-31+G. Los valores de la energía de interacción obtenidos muestran que a nivel HF prácticamente no existe diferencia entre los valores calculados con las dos bases. Pero cuando introducimos la correlación electrónica sí que se produce un incremento mayor en la energía de interacción para la base 6-31++G** de entre -0.7 y -0.9 kcal/mol según la orientación de las moléculas. Sorprendentemente los resultados que se obtienen para la energía de interacción a nivel EH son similares a los obtenidos a nivel ab initio. Si observamos la figura 2 podemos apreciar que para las tres geometrías el resultado EH está en muy buena concordancia con los ab initio, lo que permitiría utilizar este método de cálculo en sistemas similares con muchos átomos que no son abordables con métodos ab initio. En los cinco casos analizados en la tabla II, el mínimo aparece a $\phi = 45^\circ$ y los valores encontrados para la barrera de rotación alrededor de ϕ varían entre 3.7 y 5 kcal/mol. El valor de la barrera del benceno en el clatrato es 3.7 kcal/mol calculado a nivel EHTB, similar a los obtenidos en el cálculo ab initio para los

bencenos aislados. Esta similitud entre los resultados de las barreras calculadas muestra que la buena concordancia obtenida en el cálculo EHTB periódico para el valor del ángulo ϕ optimizado es debido a la reproducibilidad de este tipo de interacciones débiles a nivel EH.

Interacciones pirrol...cianuro, pirrol...amoníaco y pirrol...pirrol

Las interacciones entre el amoníaco y el pirrol serán diferentes según la orientación del pirrol. La posición del pirrol que se ha usado en los cálculos es la obtenida mediante la optimización del ángulo ϕ con el método EHTB, ya que no tenemos datos estructurales experimentales. El valor obtenido es $\phi = 72^\circ$, y lo hemos escogido teniendo en cuenta que el método EHTB proporciona muy buenos resultados en el clatrato de benceno.



3

En primer lugar analizaremos la interacción $C_4H_5N \cdots CN$, modelizando el CN como CN^- y HCN, esto nos permitirá obtener unos valores límite para la energía de interacción. Únicamente se ha estudiado la geometría que corresponde al átomo de N del pirrol próximo al grupo CN (3a y 3b). Si observamos los valores obtenidos en la tabla III podemos apreciar que las energías de interacción son mayores que las obtenidas en el caso del benceno, debido a la presencia de un enlace de hidrógeno del tipo $N-H \cdots CN$ (las distancias $N \cdots C$ y $N \cdots N$ son 3.73 y 3.67 Å respectivamente). Si comparamos los dos tipos de CN, vemos que el CN1

presenta una interacción más favorable que el CN2. Esto es debido a la mayor proximidad del H del grupo C-H del pirrol, siendo en ambos casos las distancias N-H...C y N-H...N 3.12 y 3.05 Å respectivamente, pero las distancias C-H...C y C-H...N para el CN1 son 3.23 y 3.51 Å mientras que para el CN2 3.72 y 4.24 Å.

Tabla III. Energías de interacción (kcal/mol) calculadas a nivel EH y ab initio con la base 6-31+G para los sistemas $C_4H_5N \cdots CNy$, $C_4H_5N \cdots HCN$, $C_4H_5N \cdots NH_3$ y $C_4H_5N \cdots C_4H_5N$ con diferentes orientaciones relativas de las moléculas.

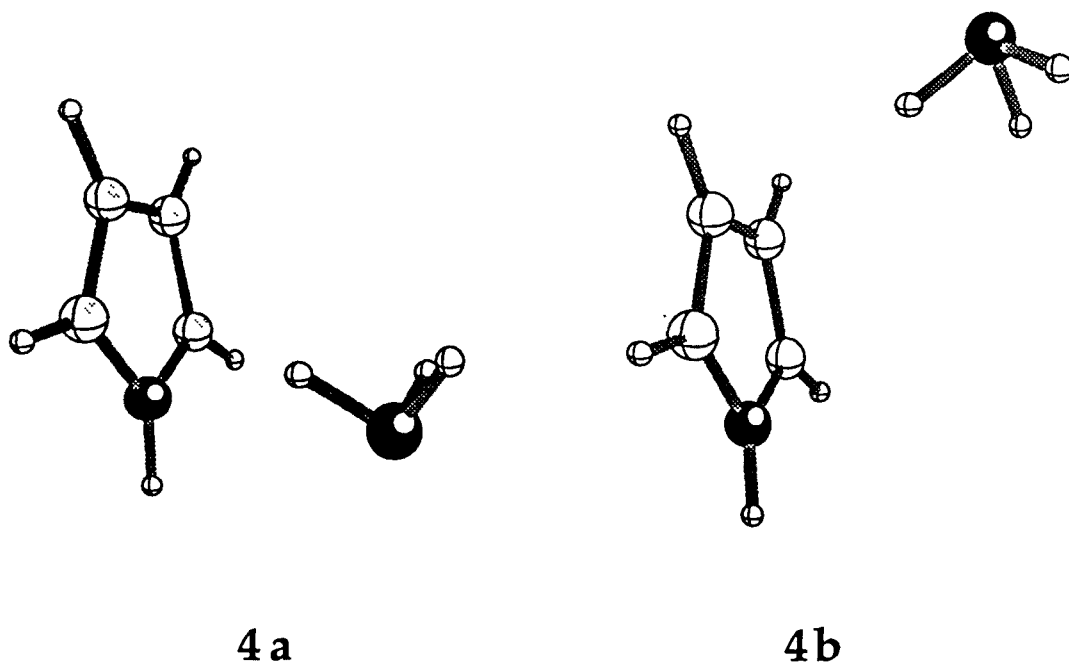
	HF	MP2	EH
$C_4H_5N \cdots CN1^*$	-8.57	-9.70	+0.28
$C_4H_5N \cdots CN2^*$	-7.14	-8.46	+0.17
$C_4H_5N \cdots HCN1$	+0.51	-0.19	+0.25
$C_4H_5N \cdots HCN2$	+0.53	-0.13	+0.16
$C_4H_5N \cdots NH_3$ 4a	-2.06	-2.63	+0.17
$C_4H_5N \cdots NH_3$ 4b	-1.11	-1.54	+0.25
$C_4H_5N \cdots C_4H_5N$ $\varphi = 90^\circ$	+4.15	+2.25	+1.87
$C_4H_5N \cdots C_4H_5N$ $\varphi = 72^\circ$	+2.16	+0.53	+1.09
$C_4H_5N \cdots C_4H_5N$ $\varphi = 45^\circ$	+0.26	-0.81	+0.28
$C_4H_5N \cdots C_4H_5N$ $\varphi = 45^\circ$ *	+0.11	-1.10	+0.39

*orientación dipolos antiparalela

Podemos tener dos tipos de interacciones $C_4H_5N \cdots NH_3$, una cuando el N del pirrol está próximo al NH_3 (4a) y el otro caso cuando está en la posición opuesta en la molécula (4b). Los valores de las energías de interacción para ambas posiciones se encuentran en la tabla III.

La mayor interacción en la posición 4a posiblemente se debe a la proximidad entre átomos de N (la distancia N...N es 3.68 Å). Además para esta geometría encontramos dos distancias N...H relativamente cortas, $N_{pir} \cdots H-NH_2$ de 3.08 Å y $H_3N \cdots H-N_{pir}$ de 3.65 Å. En cambio en la 4b la distancia más corta sin considerar los átomos de hidrógeno, corresponde a $H_3N \cdots C_{pir}$ de 3.65 Å ($H_3N \cdots H_{pir}$ de 3.01 Å), mientras que la distancia más corta C...H-NH₂ es 3.46 Å. La proximidad de los átomos de nitrógeno en la orientación 4a fortalece el enlace de hidrógeno entre las dos moléculas respecto a la orientación 4b debido al carácter menos

electronegativo del átomo de carbono. A nivel EH los resultados son similares a los obtenidos en el caso del benceno. Como en el benceno, estos resultados no reproducen bien los valores calculados a nivel ab initio, aunque la tendencia cualitativa es la misma: preferencia de la interacción 4a sobre la 4b.



También hemos estudiado aquí la interacción entre las moléculas enclatradas $C_4H_5N \cdots C_4H_5N$. En este caso, como en el del benceno, estudiaremos tres orientaciones diferentes con $\varphi = 90^\circ$, $\varphi = 72^\circ$ (valor obtenido de la optimización con el cálculo periódico en el clatrato Ni-Ni-pir) y $\varphi = 45^\circ$. En la geometría inicialmente escogida, todas las moléculas de pirrol tienen el N dirigido en el mismo sentido (orientación paralela). El cálculo se ha realizado con la base 6-31+G, y los resultados obtenidos para la energía de interacción están indicados en la tabla III. Podemos destacar, como en el caso del benceno, la similitud de los valores relativos de la energía de interacción a niveles EH, HF y MP2, si bien la diferencia es mayor en este caso, debido probablemente a la presencia de un momento dipolar permanente en la molécula de pirrol. Los valores de las energías de interacción encontrados para orientaciones con ángulos φ mayores de 45° son positivos indicando que la interacción entre pirroles del clatrato es repulsiva. Ello puede ser debido a la no inclusión de funciones de polarización, lo que provoca una disminución en la energía de interacción calculada. En el clatrato de pirrol un hecho experimental es la dificultad de obtener la geometría del pirrol por difracción, debido al gran desorden en la orientación de la molécula a lo largo de la dirección [001]. Si realizamos un cálculo colocando los N en posiciones opuestas

en las dos moléculas (orientación antiparalela, ver en tabla III los valores de la energías de interacción) para un ángulo $\varphi = 45^\circ$, el valor de la energía nos indica que es 0.10 kcal/mol más estable la orientación antiparalela. Este resultado es el que cabría esperar debido a la orientación relativa de los momentos dipolares, ya que al estar dirigidos en sentidos opuestos resulta más favorable electrostáticamente. El valor de la diferencia de energía entre las dos situaciones no es muy grande (próximo al valor de kT a temperatura ambiente), lo que concuerda con el desorden encontrado experimentalmente en la estructura del clatrato de pirrol²⁰.

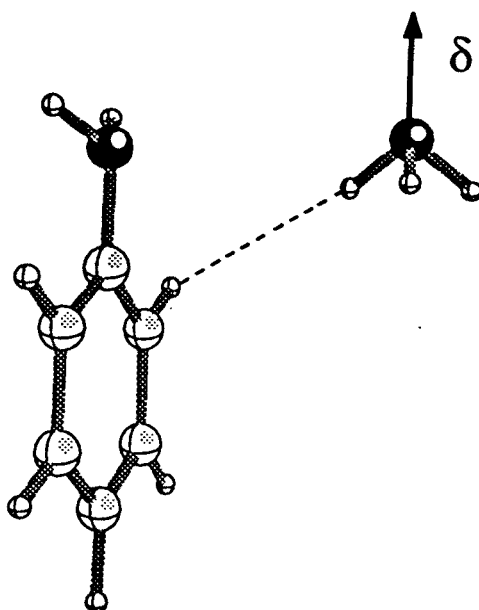
Si comparamos los valores de las energías de interacción obtenidas para el pirrol en este capítulo, con las del benceno, vemos que tanto la interacción del pirrol con el cianuro como con el amoníaco son más favorables que en el caso del benceno. Coincidiendo con los resultados experimentales donde se obtiene para el caso del pirrol una variación de entalpía con la enclatración 2.4 kcal/mol mayor que la del benceno¹³.

Interacciones de la anilina y el tolueno con el cianuro y el amoníaco

En el clatrato de anilina a diferencia de los de benceno y pirrol, la molécula enclatrada tiene un substituyente con un par solitario de electrones, susceptible de formar enlaces de hidrógeno con la red anfitrión. Debe recordarse que no se dispone de datos de difracción de rayos X para esta estructura, sólo los valores de los parámetros de celda a partir de una difracción de polvo cristalino²¹. Hay tres grados de libertad de la posición de la anilina relativa a las moléculas de amoníaco vecinas: (a) su altura relativa respecto a las dos capas vecinas, (b) el ángulo de rotación del grupo amino, y (c) la orientación del anillo aromático alrededor del eje c . Primero, hemos realizado los cálculos colocando la anilina centrada en la cavidad (corresponde a un valor de $\delta=0.0$ Å, δ tiene valores positivos cuando el NH_3 se aleja de la anilina, ver 5). La orientación de los átomos de hidrógeno del grupo NH_2 se elige de manera que el par solitario del nitrógeno de la anilina quede orientado hacia el amoníaco, que corresponde a la situación más favorable obtenida en el cálculo de tipo EHTB. Finalmente, hemos empleado la orientación del anillo aromático obtenida en los cálculos de tipo EHTB ($\varphi = 60^\circ$, ver capítulo 2 figura 15).

La energía de interacción $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdots \text{NH}_3$ a nivel MP2 es -0.85 kcal/mol (ver tabla IV), menor que la obtenida por Del Bene et al.²² para el dímero de amoníaco,

-3.7 kcal/mol (MP4/6-31+G**, el mismo resultado que a nivel MP2). La diferencia entre el valor que hemos obtenido para el sistema $C_6H_5NH_2 \cdots NH_3$ y el citado para el dímero del amoníaco es mayor que la que cabría esperar por el nivel de cálculo y la base empleada en ambos casos. Podríamos buscar la diferencia en la geometría utilizada: la distancia entre los dos átomos de N (5) en nuestro caso es 3.66 Å mientras que para el dímero de amoníaco es 3.38 Å. No obstante, si disminuimos la distancia N \cdots N la energía total aumenta. Si analizamos detalladamente la estructura (5) podemos observar que el H del amoníaco está muy próximo al hidrógeno en orto de la anilina, la distancia $H_{NH_3} \cdots H_o$ es 2.77 Å. Es esta interacción de carácter repulsivo la que provoca una disminución en la energía de interacción entre el amoníaco y la anilina, que hace que sea menor que la del dímero de amoníaco.



5

Los valores de la energía de interacción de la anilina con el grupo CN de la red anfitrión, son mayores que en el benceno (tablas I y IV), debido a la mayor polarización del enlace N-H del grupo NH_2 respecto al C-H del benceno.

La interacción con el CN_2 es mayor debido a la orientación del grupo NH_2 dentro de la cavidad del clatrato. Las distancias entre el N de la anilina y los átomos del grupo CN , son las mismas en los dos casos: $N_{ani} \cdots NC = 3.47$ Å y $N_{ani} \cdots CN = 3.53$ Å. Para los átomos de hidrógeno del grupo NH_2 , las distancias

respecto al CN son las siguientes: $H\cdots N1 = 2.98$ y 3.12 \AA y $H\cdots N2 = 2.81$ y 3.98 \AA , mientras que la $H\cdots C1 = 2.75$ y 3.51 \AA y $H\cdots C2 = 2.70$ y 4.00 \AA .

Tabla IV. Energías de interacción (kcal/mol) calculadas con la base 6-31+G para los sistemas $C_6H_5NH_2\cdots NH_3$, $C_6H_5CH_3\cdots NH_3$, $C_6H_5NH_2\cdots CN$ (en CN y HCN) y $C_6H_5CH_3\cdots CN$ (en CN y HCN).

	HF	MP2
$C_6H_5NH_2\cdots NH_3$ $\delta=0.0 \text{ \AA}$	-0.29	-0.85
$C_6H_5NH_2\cdots NH_3$ $\delta=0.5 \text{ \AA}$	-0.68	-1.10
$C_6H_5CH_3\cdots NH_3$ $\delta=0.0 \text{ \AA}$	-0.12	-0.68
$C_6H_5NH_2\cdots CN1^-$	-2.08	-3.55
$C_6H_5NH_2\cdots CN2^-$	-8.00	-8.85
$C_6H_5NH_2\cdots HCN1$	+2.75	+1.89
$C_6H_5NH_2\cdots HCN2$	-0.38	-0.89
$C_6H_5CH_3\cdots CN1^-$	-1.51	-2.40
$C_6H_5CH_3\cdots CN2^-$	-2.80	-3.53
$C_6H_5CH_3\cdots HCN1$	+3.61	+2.47
$C_6H_5CH_3\cdots HCN2$	+2.14	+1.05

En el clatrato de anilina podemos observar cómo la presencia de un grupo NH_2 en el anillo produce una interacción más favorable con el amoníaco de la red que en el caso del benceno debido a un enlace de hidrógeno $H_2N-H\cdots N_{ani}$. También la interacción de la anilina con los grupos CN es más fuerte debido al enlace $CN\cdots H-N_{ani}$ que se genera por la proximidad del grupo NH_2 . Además, como veremos posteriormente, la presencia del grupo NH_2 potencia la densidad electrónica del sistema π lo que producirá una interacción más fuerte entre el sistema π y las moléculas de amoníaco de la capa inferior. Todo esto indica que la molécula de anilina es una de las que presentan más facilidad para formar clatratos debido a la formación de enlaces de hidrógeno fuertes entre el sistema π y la red.

Aunque el tolueno es una molécula similar a la anilina, en la bibliografía se indica que no es posible obtener clatratos de Hofmann de tolueno con grupos NH_3 entre capas de $Ni(CN)_2$.²³ Si comparamos ambas moléculas, las diferencias más notables

son la presencia de un par solitario en el N de la anilina y la mayor polarización de los enlaces N-H, lo que favorecerá la interacción de la anilina con el amoníaco. Por ello es interesante comparar la interacción del tolueno ($C_6H_5CH_3 \cdots NH_3$) con la $C_6H_5NH_2 \cdots NH_3$. Para ello situaremos ambas moléculas en el centro de la cavidad correspondiente a los datos que se poseen para el clatrato de Ni-Cd-anilina. Escogemos una molécula de amoníaco de las situadas próximas al sustituyente, y analizamos la energía del sistema al desplazarla verticalmente. Se escoge este desplazamiento δ en la dirección de c (ver 5, el valor $\delta = 0.0 \text{ \AA}$ corresponde a la molécula situada centrada en la cavidad), debido a que no se conoce exactamente la posición relativa de la molécula enclatrada dentro de la cavidad, y por lo tanto tampoco su posición relativa al amoníaco.

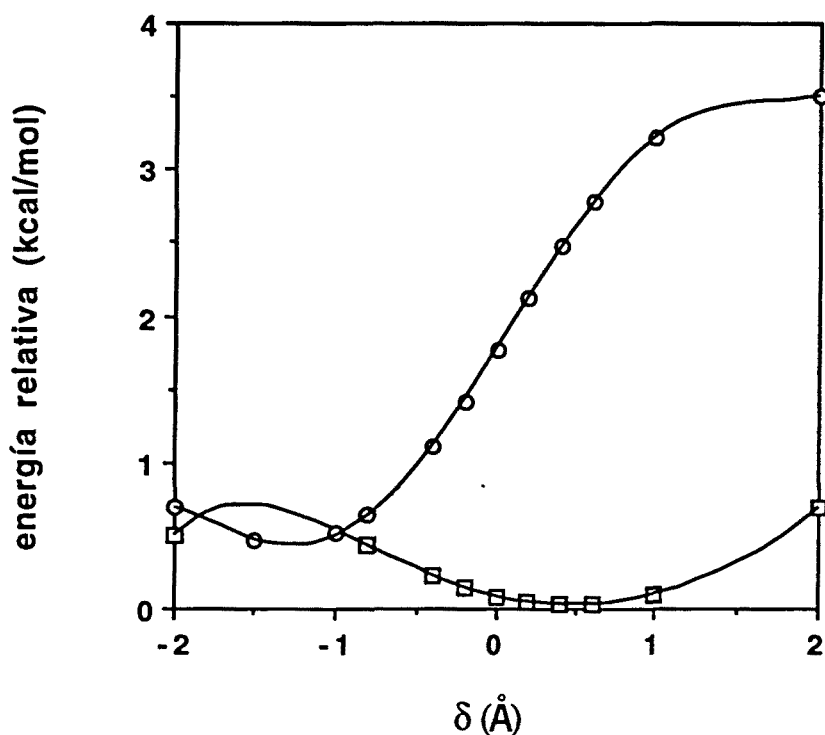


Figura 3. Energía total relativa para los sistemas anilina-amoníaco (cuadrados) y tolueno-amoníaco (círculos) en función del parámetro de desplazamiento δ (ver 5).

Las variaciones de la energía del sistema molécula enclatrada-amoníaco con el desplazamiento vertical del amoníaco están representadas en la figura 3. Si comparamos ambas curvas podemos observar que en el caso de la anilina aparece un mínimo de energía con un alejamiento de aproximadamente $\delta = 0.5 \text{ \AA}$ del amoníaco (la energía de interacción a nivel MP2/6-31+G con $\delta = 0.5 \text{ \AA}$ es

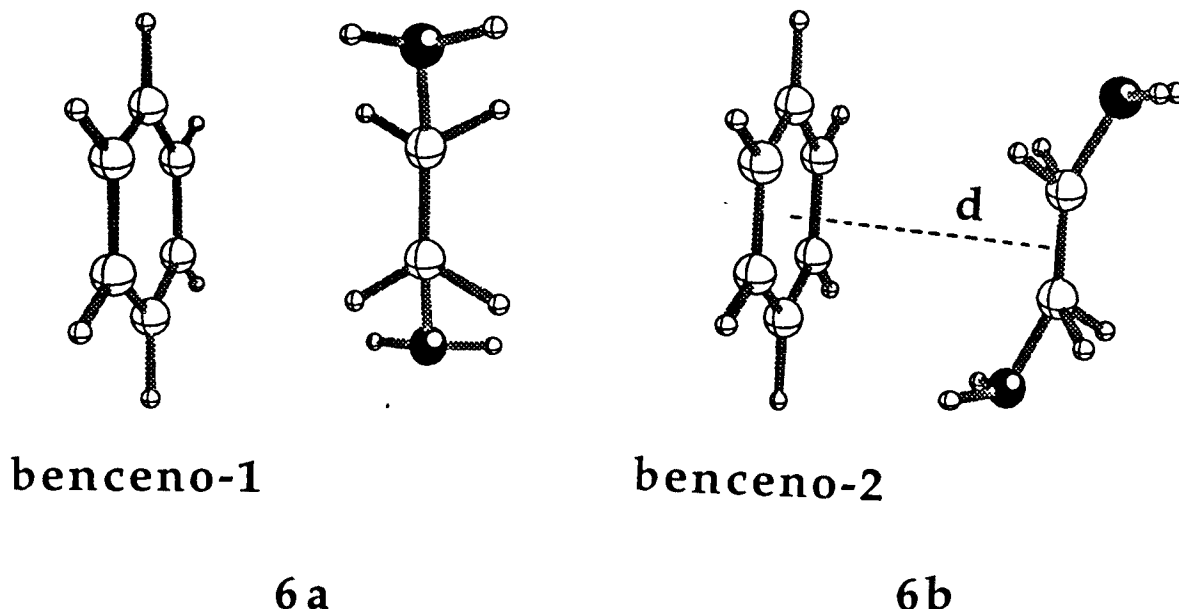
-1.10 kcal/mol), mientras que en el caso del tolueno no se observa la presencia de mínimos en la zona de distancias amoníaco-tolueno semejantes a las que podrían producirse por el tamaño de la cavidad en el anfitrión (alrededor de $\delta=0.0$ Å, la energía de interacción a nivel MP2/6-31+G es -0.68 kcal/mol), sino que el mínimo de energía se sitúa desplazando aproximadamente 1.3 Å el amoníaco hacia el centro del anillo. Esto nos indica que la situación más favorable corresponde a una interacción del amoníaco con el sistema π del anillo y no con el grupo CH_3 . Esta posición con $\delta < 0$ no es posible dentro de la estructura del clatrato, debido a la proximidad del anillo aromático con los grupos CN de la red anfitrión. El valor obtenido de la energía de interacción para el sistema $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 \cdots \text{NH}_3$ es -0.68 kcal/mol, menor incluso que el valor que obteníamos para el caso del benceno (-0.93 kcal/mol), esta puede ser una de las causas de la dificultad de obtener clatratos de tolueno estables utilizando NH_3 como ligando del metal octaédrico. En cambio, en la anilina la presencia del par solitario sobre el N favorece una interacción $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdots \text{NH}_3$ con un mínimo de energía situado a unas distancias similares a las que se producen al situar la molécula en el centro de la cavidad de la red anfitrión.

Las interacciones entre el tolueno y los grupos CN, también son menores que en el caso de la anilina, debido a la mayor electronegatividad del nitrógeno del grupo amino respecto al carbono del grupo metilo (tabla IV). Las distancias intermoleculares más cortas con el metilo son idénticas para los dos tipos de grupos CN: $\text{C}_{\text{tol}} \cdots \text{NC} = 3.46$ Å y $\text{N}_{\text{tol}} \cdots \text{CN} = 3.82$ Å. Los resultados obtenidos para el grupo tolueno tanto en las interacciones con el NH_3 y el CN nos indican que las interacciones son menos favorables que para la anilina. Asimismo, como veremos posteriormente, el efecto del sustituyente amino también induce una mayor interacción de la parte no substituida de la molécula con la red. La suma de todos estos efectos, en los cuales las interacciones del tolueno con la red son menores que para las otras moléculas analizadas, parece la responsable de la no formación de un clatrato de tolueno con las redes de tipo $\text{Ni}(\text{CN})_4 \text{Ni}(\text{NH}_3)_2$.

Interacciones benceno \cdots etilendiamina

En el clatrato de etilendiamina con benceno Cd-en-Ni-ben, tenemos la etilendiamina situada entre planos unida a dos átomos de Cd, pero los átomos de N en posición trans presentan desorden entre las cuatro posiciones en las cuales está dirigido hacia centro de las cavidades²⁴. Si fijamos los dos átomos de nitrógeno en una de estas cuatro posiciones, las moléculas de benceno están

situadas en dos posiciones diferentes respecto a la etilendiamina (como definíamos en el capítulo 2), que denominábamos benceno-1 (benceno paralelo 6a) y benceno-2 (benceno perpendicular 6b). Para el benceno-2 definiremos un valor d que indica la separación de la molécula de etilendiamina respecto a la estructura experimental, alejando la molécula en dirección perpendicular al anillo aromático (ver 6b).



Los valores de las energías de interacción $C_6H_6 \cdots en$ calculadas para ambas orientaciones están indicados en la tabla V (para $d=0.0 \text{ \AA}$, correspondiente a la geometría experimental). La energía de interacción para la pareja benceno-1...en indica una atracción, concordante con la idea de un enlace de hidrógeno de los átomos de H de los grupos CH_2 y NH_2 con el sistema π del anillo aromático, tal como se deducía de los resultados del capítulo anterior.

Tabla V. Energías de interacción (kcal/mol) calculadas con la base 6-31+G para el sistema benceno-en.

	HF	MP2
benceno-1...en 6a	+1.26	-1.56
benceno-2...en 6b ($d=0.0 \text{ \AA}$)	+3.60	+0.95
benceno-2...en 6b ($d=0.42 \text{ \AA}$)	+1.05	-0.53

Los datos anteriores nos indican que la geometría que produce una interacción estabilizante más importante es la benceno-1...en, es decir, cuando las dos moléculas están paralelas, resultado que concuerda con el obtenido a nivel EHTB en el capítulo anterior. Las distancias más pequeñas para la interacción benceno-1...en son $N_{en}\cdots C(C_6H_6) = 3.90 \text{ \AA}$ (4) (corresponde a distancias para dos átomos de hidrógeno $N_{en}-H\cdots C(C_6H_6)$ del orden de 3.25 \AA (4)) y $C_{en}\cdots C(C_6H_6) = 4.00 \text{ \AA}$ (2) y 3.89 \AA (4) (distancias para dos átomos de hidrógeno $C_{en}-H\cdots C(C_6H_6)$ del orden de 3.10 \AA (4)), y también $N_{en}\cdots H-C_6H_5 = 3.91 \text{ \AA}$ (2). La interacción benceno-1...en es más favorable que la del benceno con el amoníaco (-0.93 kcal/mol), debido a que la interacción con el anillo se produce tanto a través de los grupos NH_2 como de los CH_2 .

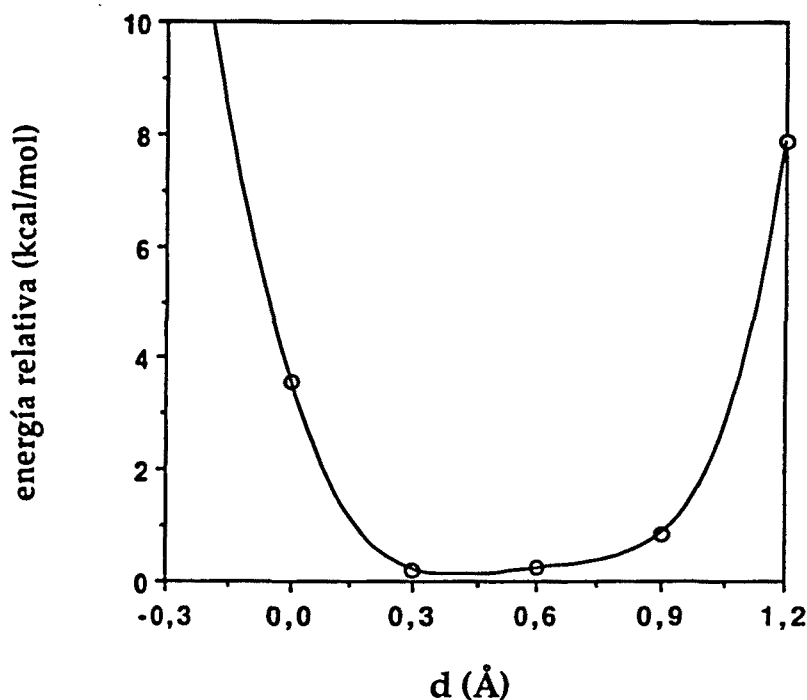


Figura 4. Energía total relativa por el sistema benceno-2...etilendiamina en función de la separación intermolecular d (ver 6b). Los valores representados se han calculado a nivel MP2 con la base 6-31+G.

En la geometría correspondiente a la interacción benceno-2...en las distancias más cortas son $N_{en}\cdots C(C_6H_6) = 3.30 \text{ \AA}$ (1) y 3.67 \AA (2) (con distancias $N_{en}-H\cdots C(C_6H_6)$ del orden de 2.9 \AA (2) y 3.00 \AA (2) respectivamente, mucho más cortas que las correspondientes en el sistema benceno-1...en), $C_{en}\cdots C(C_6H_6) = 3.88 \text{ \AA}$ (1) (distancias $C_{en}-H\cdots C(C_6H_6)$ aproximadamente de 3.45 \AA (2)) y también $N_{en}\cdots H-C_6H_5 = 3.30 \text{ \AA}$ (1). La interacción benceno-2...en muestra un valor repulsivo incluso a nivel MP2. Si provocamos un desplazamiento d perpendicular de la etilendiamina respecto al

plano del benceno (ver 6b), observamos que la geometría experimental se halla dentro de la zona repulsiva de la interacción, obteniéndose un mínimo con el benceno para $d=0.42 \text{ \AA}$, con la etilendiamina del benceno respecto a la estructura real (ver figura 4). Para este mínimo, la energía de interacción benceno-2 en un nivel MP2/6-31+G es -0.53 kcal/mol .

Puesto que los valores obtenidos para la energía de interacción entre la etilendiamina y el benceno son similares a los de la interacción del benceno con el amoníaco, si se tiene en cuenta que la etilendiamina real en el clatrato es un promedio de las dos utilizadas en el cálculo, y la interacción $C_6H_6 \cdots C_6H_6$ es muy desfavorable en el clatrato de etilendiamina debido a la orientación $\phi = 90^\circ$, cabe esperar una menor estabilidad del clatrato de etilendiamina respecto al del NH_3 . Esto concuerda con la menor variación de la entalpía de enclatración del clatrato de etilendiamina respecto al de amoníaco hallada experimentalmente²⁵.

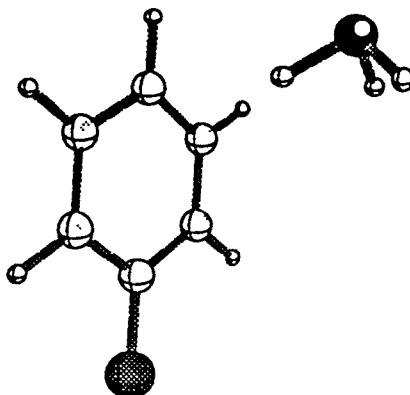
Influencia de los sustituyentes del anillo aromático sobre las interacciones intermoleculares

Interacciones anillo aromático \cdots amoníaco

En el capítulo anterior analizamos la correlación existente entre los sustituyentes del anillo huésped y la posibilidad de enclatración de la molécula. Los datos experimentales sobre la estabilidad de un gran número de clatratos²⁶ nos permitían obtener algunas conclusiones sobre la posibilidad de formar clatratos a partir de los sustituyentes de la molécula aromática candidata. En este apartado lo que se pretende es corroborar de modo cuantitativo estas conclusiones obtenidas a partir de los resultados experimentales.

Para analizar el efecto del sustituyente estudiaremos seis moléculas diferentes. La elección de estas moléculas se ha realizado de modo que tengan un valor del parámetro σ_p° de Hammett diferente²⁷ y que cubran toda la gama de valores de dicho parámetro. Las moléculas escogidas son anilina ($\sigma_p^\circ = -0.38$), tolueno ($\sigma_p^\circ = -0.15$), benceno ($\sigma_p^\circ = 0.00$), fluorobenceno ($\sigma_p^\circ = 0.17$), benzonitrilo ($\sigma_p^\circ = 0.66$) y nitrobenzoceno ($\sigma_p^\circ = 0.83$). En el capítulo precedente, indicábamos que los sustituyentes que aumentan la densidad electrónica del anillo aromático (los que tienen valores de σ_p° negativos, como la anilina) tienen tendencia a formar clatratos estables, mientras que los que poseen valores positivos de σ_p° no forman clatratos o, si lo hacen, son poco estables (como en el caso de los halógenos).

Para comprobar estas conclusiones deducidas a partir de los resultados experimentales, nos planteamos estudiar la interacción de un anillo aromático monosustituido y una molécula de amoníaco, con una geometría idéntica a la del clatrato de benceno anteriormente estudiado, colocando la molécula de amoníaco próxima a la posición *para* a fin de evitar las interacciones entre el sustituyente y la molécula de amoníaco (7).



7

Las energías de interacción calculadas para estas interacciones están indicadas en la tabla VI. Debe tenerse en cuenta que al emplear la base 6-31+G se subestima los valores de la energía de interacción (~ 0.4 kcal/mol respecto a la base 6-31++G**). A nivel MP2 todas las interacciones son atractivas, y se puede observar una disminución de la energía de interacción al colocar sustituyentes con valores de σ_p° más positivos.

Tabla VI. Energías de interacción (kcal/mol) calculadas con la base 6-31+G para el sistema amoníaco-anillo monosustituido, y los parámetros σ de Hammett para los diferentes sustituyentes estudiados.

	HF	MP2	σ_p°	σ_I	σ_R°
$\text{NH}_3 \cdots \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	-0.46	-1.20	-0.38	+0.10	-0.48
$\text{NH}_3 \cdots \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	-0.30	-1.00	-0.15	-0.05	-0.10
$\text{NH}_3 \cdots \text{C}_6\text{H}_6$	-0.23	-0.93	+0.00	+0.00	+0.00
$\text{NH}_3 \cdots \text{C}_6\text{H}_5\text{F}$	-0.06	-0.75	+0.17	+0.51	-0.34
$\text{NH}_3 \cdots \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$	+0.10	-0.58	+0.66	+0.52	+0.14
$\text{NH}_3 \cdots \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	+0.22	-0.48	+0.83	+0.64	+0.19

Si representamos gráficamente los valores de la energía de interacción a nivel HF y MP2 frente al valor de la σ_p° de los sustituyentes (figura 5), se observa una buena correlación lineal en ambos casos. Estos resultados nos indican que la presencia de sustituyentes que empobrecen la densidad electrónica del anillo disminuyen la energía del enlace de hidrógeno N-H...anillo aromático en concordancia con los datos experimentales. Obsérvese que los cálculos HF subestiman las energías de interacción pero reproducen correctamente la ordenación de dichas energías para diversos sustituyentes. El efecto de la correlación electrónica en esta serie de complejos bimoleculares, de acuerdo con los cálculos MP2, se puede traducir en una estabilización adicional de aproximadamente 0.7 kcal/mol respecto a los resultados HF.

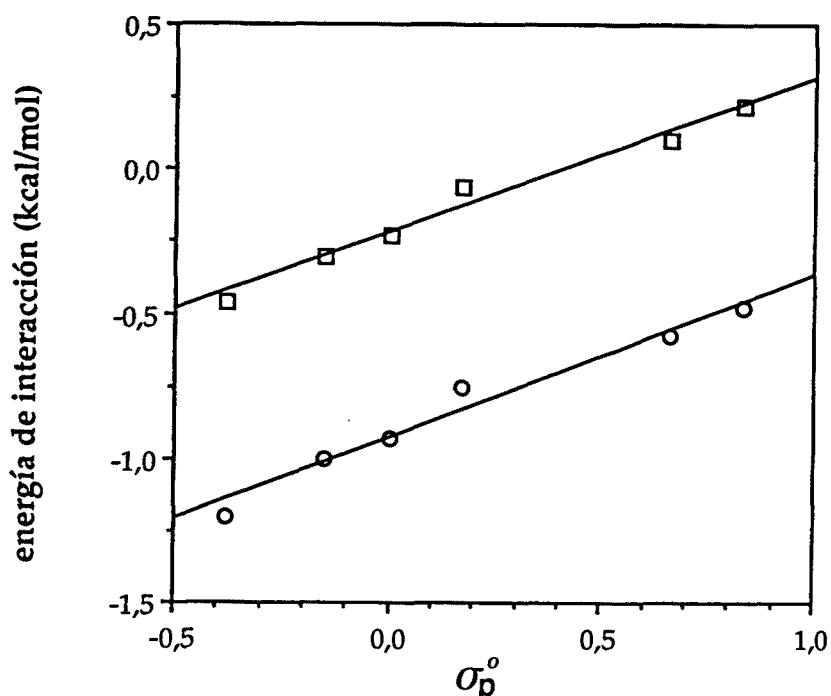


Figura 5. Energía de interacción entre un anillo aromático monosustituido y amoníaco, en función del parámetro σ_p° de Hammett del sustituyente, calculada a nivel HF (cuadrados) y MP2 (círculos) con la base 6-31+G. El ajuste mediante mínimos cuadrados de las energías de interacción (r , coeficiente de regresión y e.s.d., error standard estimado en kcal/mol):

$$E(\text{HF}) = -0.22 + 0.54 \sigma_p^\circ \quad (\text{kcal/mol}) \quad r = 0.988 \quad \text{e.s.d.} = 0.04 \quad [3]$$

$$E(\text{MP2}) = -0.93 + 0.57 \sigma_p^\circ \quad (\text{kcal/mol}) \quad r = 0.984 \quad \text{e.s.d.} = 0.05 \quad [4]$$

Podemos analizar ahora el efecto de las dos componentes que intervienen en σ_p° . Una es la componente debida al efecto inductivo σ_I e indica la influencia del sustituyente sobre el sistema sigma del anillo, y la otra componente σ_R° da la contribución de la resonancia en el anillo²⁸. El valor de la población electrónica π calculada del átomo de carbono en la posición *para* respecto al sustituyente muestra una buena correlación con σ_R° ^{29,30}. Esto nos haría esperar una correlación de la energía de interacción con σ_R° si suponemos que el carácter dador del sistema π del anillo es el responsable de la existencia de enlace de hidrógeno con el NH_3 . En el capítulo anterior, a partir del análisis de las curvas COD del clatrato se encontraba que la interacción entre el NH_3 y el anillo aromático se produce principalmente a través del sistema π , pero también interacciona, aunque en menor medida, con el sistema σ del anillo. Este hecho justificaría la mejor correlación con el parámetro σ_p° que con el σ_R° . Un análisis de regresión multilínea es consistente con la participación del sistema π y σ del anillo en la interacción, y sugiere que el efecto inductivo y el de resonancia tienen aproximadamente la misma influencia en la energía de interacción calculada a nivel MP2 (eq. 5, coeficiente de regresión 0.986, desviación standard 0.06 con los seis datos de la tabla VI).

$$E(\text{MP2}) = -0.95 + 0.52 \sigma_R^\circ + 0.61 \sigma_I \quad (\text{kcal/mol}) \quad [5]$$

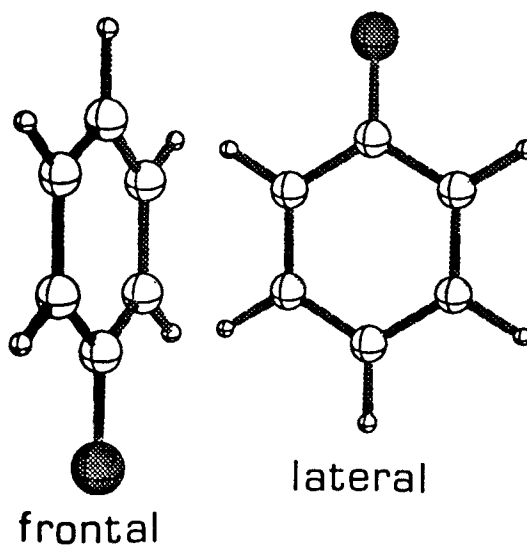
Si analizamos la gráfica de la figura 5, vemos que los puntos se ajustan muy bien a un comportamiento lineal, excepto dos casos que presentan ligeras desviaciones, el fluorobenceno y la anilina. Una posible explicación para este hecho puede encontrarse en la diferente influencia de los sustituyentes en las posiciones *para* y *meta*. El amoníaco, como hemos visto en este capítulo, está próximo a dos átomos de carbono del anillo situados en las posiciones *para* y *meta* respecto al sustituyente. Sólo en los dos casos indicados, F y NH_2 , existe una diferencia importante entre los valores de los parámetros de Hammett para las dos posiciones. Para los sustituyentes no se disponen de valores similares a los σ_p° para las posiciones *meta*, pero podemos emplear los parámetros propuestos por Jaffé³¹, para el F la $\sigma_p = 0.06$ (influencia del sustituyente en la posición *para*) y $\sigma_m = 0.34$ (influencia del sustituyente en la posición *meta*). En el caso de la anilina, los valores σ_p y σ_m son -0.66 y -0.16, respectivamente.

Esta correlación entre la estabilidad del clatrato, la energía de interacción $\text{NH}_3 \cdots$ anillo aromático y el parámetro σ_p° de los sustituyentes de la molécula enclatrada, indica que la interacción del sistema anillo aromático de la molécula con la red es fundamental para la estabilización de los clatratos, datos que

obteníamos igualmente en el capítulo anterior al analizar las interacciones con el modelo periódico.

Interacciones anillo aromático...anillo aromático

En las interacciones que hemos estudiado entre las moléculas enclatradas y la red, la principal es la que se produce entre la molécula enclatrada y el NH_3 , pero también son importantes las interacciones entre las moléculas enclatradas vecinas. La formación de interacciones enlazantes entre moléculas enclatradas favorecerá la estabilidad del clatrato, pero a la hora de comparar estas energías de interacción con las de enclatración debe tenerse en cuenta que para formar el clatrato previamente es necesario romper unas interacciones intermoleculares similares (generalmente más fuertes) que son las que existen entre las moléculas antes de la formación del clatrato.



8

Se han analizado dímeros de los seis derivados del benceno anteriormente estudiados, en dos orientaciones distintas: (i) con una orientación relativa idéntica a la del benceno en el clatrato de Hofmann, $\varphi = 66^\circ$, y (ii) con la orientación más estable para los dímeros de derivados del benceno, $\varphi = 45^\circ$. Se han escogido las geometrías con los dos sustituyentes en posiciones opuestas para observar el efecto de la interacción entre los anillos aromáticos (8), minimizando el efecto de

la interacción entre sustituyentes. Los valores de las energías de interacción para los seis dímeros están indicados en la tabla VII.

Tabla VII. Energías de interacción (kcal/mol) calculadas con la base 6-31+G para el sistema anillo monosustituido-anillo monosustituido para $\varphi = 66^\circ$ y 45° y las energías de interacción electrostáticas E_{coul} (ver texto).

	$\varphi = 66^\circ$			$\varphi = 45^\circ$		
	HF	MP2	E_{coul}	HF	MP2	E_{coul}
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdots \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	+2.15	-0.61	-0.05	+0.25	-1.89	-0.65
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 \cdots \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	+2.10	-0.68	-0.19	+0.76	-1.59	-0.51
$\text{C}_6\text{H}_6 \cdots \text{C}_6\text{H}_6$	+2.10	-0.34	-0.23	+0.70	-1.29	-0.57
$\text{C}_6\text{H}_5\text{F} \cdots \text{C}_6\text{H}_5\text{F}$	+1.62	-0.68	-0.45	+0.30	-1.56	-0.83
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CN} \cdots \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$	+1.58	-0.97	-0.44	+0.24	-1.85	-0.86
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 \cdots \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	+0.92	-1.43	-1.03	-0.07	-1.98	-1.24

A partir de los resultados de la tabla anterior se puede observar que para todos los sustituyentes la orientación más estable corresponde a $\varphi = 45^\circ$ (orientación en forma de T). Si analizamos los valores de las energías de interacción para $\varphi = 66^\circ$, vemos que a nivel HF todas las interacciones aparecen como repulsivas, mientras que al introducir la correlación a nivel MP2 las energías de interacción son negativas. Debemos tener en cuenta que las energías de interacción calculadas están subestimadas debido a la utilización de la base 6-31+G. Si tenemos en cuenta los valores obtenidos en el primer apartado con la base 6-31++G** para el benceno, debemos estimar que las energías de interacción deben ser aproximadamente 0.4 kcal/mol más estables con la base más grande que los valores presentados en la tabla VII.

Para los sustituyentes estudiados, la interacción es más estable cuanto mayor sea el momento dipolar del monómero. Por ejemplo, el benzonitrilo y el nitrobenzono son las dos moléculas que poseen mayor momento dipolar y son las que dan una interacción más favorable en el dímero. Se ha calculado la energía de interacción de carácter electrostático tomando un modelo de cargas puntuales con los valores de las cargas obtenidos en el análisis de población de Mulliken del dímero calculado con la base 6-31+G pero los valores de la energía electrostática

son mayores que las energías calculadas a nivel a MP2. Además, estos valores de la energía electrostática son muy sensibles a las cargas utilizadas, por ejemplo, Williams et al. empleando las cargas calculadas para el monómero de benceno con una base 6-31G** ($q_H=0.187 e^-$ y $q_C=-0.187 e^-$) y las obtenidas mediante un ajuste de cargas para reproducir el potencial electrostático ($q_H=0.146 e^-$ y $q_C=-0.146 e^-$) obtiene importantes diferencias en el cálculo de las energías de interacción en un cristal de benceno³². La posibilidad alternativa es realizar el cálculo de la energía electrostática a partir de valores de cargas obtenidas por el ajuste de las mismas para reproducir los valores del potencial electrostático en una malla de puntos. Se ha utilizado el esquema denominado Merz-Singh-Kollman^{33,34} para calcular las cargas atómicas y se han calculado los valores de la energía electrostática (E_{coul}) con un modelo de cargas puntuales mostrándose los resultados en la tabla VII.

Si analizamos la diferencia de la energía de interacción a nivel MP2 para las dos orientaciones de las moléculas de benceno, comparándola con la diferencia de la energía electrostática (ver figura 6) vemos que hay un paralelismo entre ambos valores, aunque no sean comparables cuantitativamente energías calculadas con metodologías tan diferentes. Esto nos sugiere que la mayor estabilidad para la orientación con $\varphi = 45^\circ$ se debe a una estabilización por poseer una contribución electrostática más favorable. Si analizamos las variaciones de la figura 6 vemos que aproximadamente la diferencia de energía a nivel MP2 es el doble que el término electrostático (E_{coul}). Esta diferencia entre ambos valores es debido a que sólo incluimos un término del desarrollo multipolar de la energía electrostática (el correspondiente a los monopolos). Para hacer una estimación cualitativa de cómo varía la contribución de la energía de tipo van der Waals al modificar la orientación relativa de las moléculas, podemos ver que el valor medio de la diferencia entre los valores HF y MP2 en el caso $\varphi = 66^\circ$ es aproximadamente +2.5 kcal/mol, mientras que con $\varphi = 45^\circ$ es +2.1 kcal/mol. Como la energía asociada a la interacción de van der Waals (términos inductivos y de dispersión) se incluye en el cálculo mediante la correlación electrónica, esta disminución de la diferencia entre los valores HF y MP2 indica una menor estabilidad de la energía de tipo van der Waals para la orientación $\varphi = 45^\circ$. Este hecho coincide con la idea intuitiva de identificar la energía de tipo van der Waals con el solapamiento de las densidades electrónicas de las moléculas, ya que en el caso $\varphi = 45^\circ$ debido a la relativa orientación perpendicular de las moléculas el solapamiento de las densidades electrónica de los anillos es menor que con $\varphi = 66^\circ$.

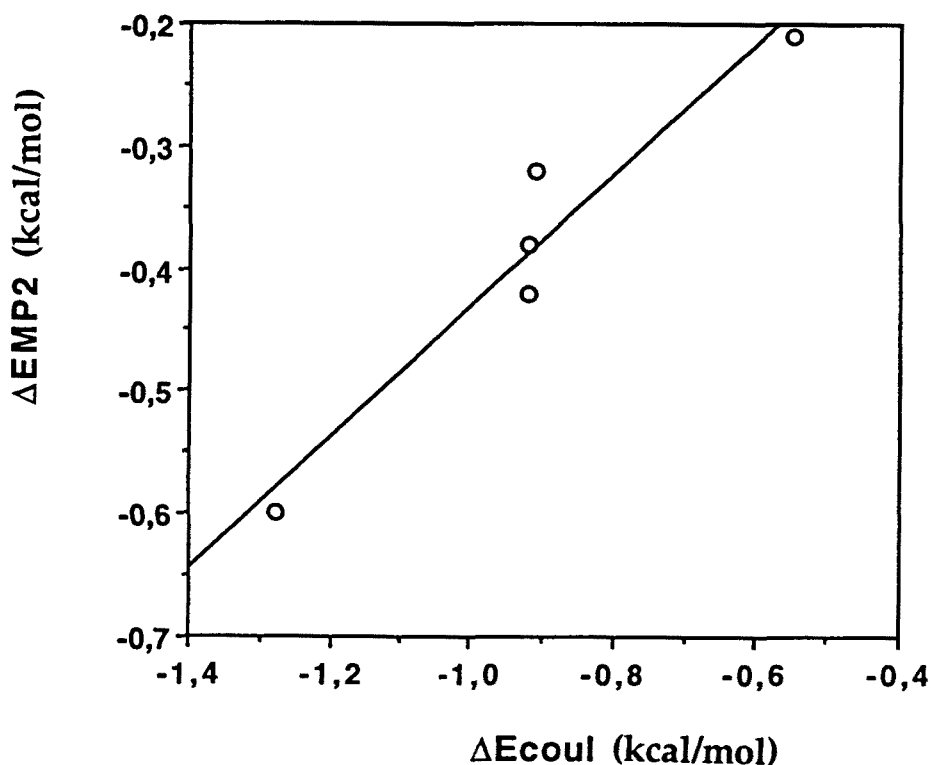


Figura 6. Energía de estabilización calculada a nivel MP2 producida por la rotación de los anillos aromáticos desde $\varphi = 66^\circ$ hasta $\varphi = 45^\circ$ en los sistemas dímeros (tabla VII) frente a la misma energía calculada con el modelo electrostático de cargas puntuales.

Para analizar más detalladamente las interacciones que se producen entre los anillos aromáticos, y determinar las influencias de los sistemas π y σ del anillo aromático, se han estudiado sistemas relacionados con dos dímeros sustituidos, el $C_6H_5F \cdots C_6H_5F$ y el $C_6H_5CN \cdots C_6H_5CN$. El flúor, de acuerdo con los valores de la σ_p^0 , es un sustituyente π dador- σ aceptor, y el cianuro es un sustituyente π aceptor- σ aceptor.

Ya que las interacciones más importantes entre moléculas en el dímérico son las de tipo π - σ , se ha escogido la posición relativa con el ángulo $\varphi = 45^\circ$, que corresponde a una orientación perpendicular en forma de T de los anillos, en la que las interacciones entre los dos anillos son de tipo π - σ (se trata de la situación más estable para los anillos aromáticos). Calificaremos de posición lateral a la del anillo que está dirigido hacia el centro del otro anillo, al cual denominaremos como posición frontal (ver 8, la molécula situada en la posición frontal tendrá carácter π dador respecto a la otra que está dirigida hacia el centro del anillo). La notación

consiste en nombrar en primer lugar el anillo en la posición frontal y a continuación el anillo en la posición lateral.

Tabla VIII. Energías de interacción (kcal/mol) calculadas con la base 6-31+G ó con un modelo electrostático para sistemas relacionados con los dímeros de fluorobenceno $C_6H_5F \cdots C_6H_5F$ y benzonitrilo $C_6H_5CN \cdots C_6H_5CN$.

frontal	lateral	HF	MP2	E_{coul}
C_6H_6	C_6H_6	+0.70	-1.29	-0.57
C_6H_5F	$C_6H_5F^*$	+0.30	-1.56	-0.83
C_6H_5F	$C_6H_5F^{**}$	+0.85	-1.15	-0.23
C_6H_5F	C_6H_6	+0.84	-1.18	-0.38
C_6H_6	C_6H_5F	+0.13	-1.70	-1.03
C_6H_6	1,4- $C_6H_4F_2$	-0.35	-2.12	-1.46
1,4- $C_6H_4F_2$	C_6H_6	+0.95	-1.09	-0.17
C_6H_5CN	$C_6H_5CN^*$	+0.24	-1.85	-0.86
C_6H_6	C_6H_5CN	-0.24	-2.08	-1.20
C_6H_5CN	C_6H_6	+1.01	-1.25	-0.33

* dipolos antiparalelos ** dipolos paralelos

De la tabla anterior es remarcable la similitud obtenida en el orden relativo de estabilidad de los sistemas bimoleculares entre los cálculos a nivel HF y los obtenidos con el modelo electrostático simple (como puede verse en la figura 7). El modelo electrostático simple reproduce correctamente en todos los casos el orden relativo de las energías de interacción de los complejos bimoleculares, y existe una diferencia aproximadamente constante de entre 1.0 y 1.3 kcal/mol entre las energías calculadas con ambos métodos. Con el método MP2 la correlación obtenida con los resultados electrostáticos es ligeramente peor que en el caso HF. Este hecho nos indica que la componente electrostática de la energía es la que se ve afectada de modo importante por los substituyentes similares (en el caso de la tabla VII no se obtiene un paralelismo semejante entre valores calculados a nivel ab initio y con el modelo electrostático).