

Mecanismo de crecimiento de fragmentos de ftalocianina cristalina

Growing mechanisms of crystalline ftalocianine fragments

FRANCISCO TORRENS.

Ciertos compuestos de ftalocianina, las metalofthalocianinas, presentan propiedades semiconductoras. Cuando las metalofthalocianinas o la ftalocianina libre de metal son oxidadas parcialmente con un halógeno (generalmente I_2), se convierten en conductoras mientras que simultáneamente adoptan un apilamiento cara-a-cara.^(1,2)

Se ha determinado la estructura de diversos fragmentos de ftalocianina β -cristalina utilizando una función potencial de pares atómicos (del tipo $R^{-1-4-6-12}$) propuesta por S. Fraga.⁽³⁻⁸⁾ El potencial viene definido en base a una clasificación de los átomos en clases del mismo entorno electrónico dada por Clementi.⁽⁹⁾

Se ha incluido una corrección empírica al término de energía de dispersión utilizando un nuevo término en R^{-6} (Referencia 10) que se añade al potencial original como un segundo término en R^{-6} (Referencias 11 a 14). El término en R^{-4} y los dos términos en R^{-6} se rebajan utilizando la fórmula de amortiguamiento de Doukettis *et al.*⁽¹⁵⁾ Se ha implementado un algoritmo de métrica variable para la optimización de diversas geometrías iniciales.

Se presenta una estructura cara-a-cara, desplazada, para el *dímero*. Se propone un mecanismo de crecimiento para los fragmentos de ftalocianina cristalina. Se discuten los efectos estructurales y el efecto del estado de oxidación sobre la energía total de asociación.

Se realiza un estudio del crecimiento de fragmentos cristalinos formados por grupos de apilamientos con tres moléculas de ftalocianina en la forma β -polimórfica. Se propone, para el crecimiento de la

forma de equilibrio, un mecanismo de adición vertical de las moléculas individuales.

Se determina el crecimiento posterior del β -cristal por asociación de pilas de moléculas. Los apilamientos pequeños no muestran mínimos horizontales ni verticales indicando que no existe crecimiento en estas direcciones. Los apilamientos grandes presentan mínimos horizontales. Se propone un mecanismo de crecimiento horizontal para la asociación de pilas de tres o más unidades.

Un índice topológico, la congestión molecular (área/volumen), permite evidenciar cambios en la estructura de los agregados. Merece especial atención la aparición de estructuras correspondientes a defectos reticulares y otras difíciles de predecir *a priori*.

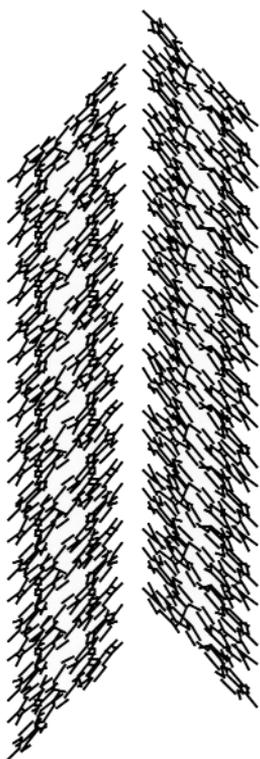
Los resultados provisionales son:

1. Dos estructuras básicas de apilamiento (desplazado y no desplazado) son importantes para describir el *dímero* de ftalocianina. Estas estructuras son las orientaciones más importantes en las estructuras cristalinas de la β -ftalocianina⁽¹⁶⁾ y sus sales dopadas por halógenos.⁽¹⁷⁾ Las estabilidades de los mínimos desplazados son considerablemente mayores. El efecto del desplazamiento horizontal reduce la distancia vertical entre los planos moleculares en 0,2Å. Cambios en el ángulo de rotación producen un efecto pequeño sobre las energías de asociación.

2. Se propone un posible mecanismo de crecimiento de los fragmentos de ftalocianina β -cristalina. Un apilamiento vertical puede tener un crecimiento vertical y dos apilamientos verticales pueden tener un crecimiento horizontal.

3. El efecto del estado de oxidación es muy significativo y, cuando las cargas moleculares de ambas moléculas aumentan, las energías de asociación se intensifican grandemente. Por otro lado, se estabilizan especialmente las estructuras cara-a-cara, antes menos estables.

4. Varios índices topológicos, especialmente la congestión molecular, permite evidenciar cambios en la estructura de los agregados.



BIBLIOGRAFÍA

- [1] E. S. DODSWORTH, A. B. P. LEVER, P. SEYMOUR Y C. C. LEZNOFF, *J. Phys. Chem.*, 89 (1985) 5698.
- [2] E. CANADELL Y S. ÁLVAREZ, *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 573.
- [3] S. FRAGA, *J. Comput. Chem.*, 3 (1982) 329.
- [4] S. FRAGA, *Comput. Phys. Commun.*, 29 (1983) 351.
- [5] F. TORRENS, E. ORTÍ Y J. SÁNCHEZ-MARÍN, *Comput. Phys. Commun.*, 66 (1991) 341.
- [6] F. TORRENS, E. ORTÍ Y J. SÁNCHEZ-MARÍN, *J. Mol. Graphics*, 9 (1991) 254.
- [7] M. RUBIO, F. TORRENS Y J. SÁNCHEZ-MARÍN, *J. Comput. Chem.*, 14 (1993) 647.
- [8] F. TORRENS, M. RUBIO Y J. SÁNCHEZ-MARÍN, *Comput. Phys. Commun.*, 115 (1998) 87.
- [9] E. CLEMENTI, *Computational Aspects for Large Chemical Systems*, Springer-Verlag, Berlín, 1980.
- [10] J. C. SLATER Y J. G. KIRKWOOD, *Phys. Rev.*, 37 (1931) 682.
- [11] F. TORRENS, J. SÁNCHEZ-MARÍN, E. ORTÍ E I. NEBOT-GIL, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, (1987) 943.
- [12] F. TORRENS, A. M. SÁNCHEZ DE MERÁS Y J. SÁNCHEZ-MARÍN, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 166 (1988) 135.
- [13] F. TORRENS, J. SÁNCHEZ-MARÍN Y F. TOMÁS, *J. Chem. Res. (S)*, (1990) 176.
- [14] J. RODRÍGUEZ, J. SÁNCHEZ-MARÍN, F. TORRENS Y F. RUETTE, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 254 (1992) 429.
- [15] C. DOUKETIS, G. SCOLES, S. MARCHETTI, M. ZEN Y A. J. THAKKAR, *J. Chem. Phys.*, 76 (1982) 3057.
- [16] R. MASON, G. A. WILLIAMS Y P. E. FIELDING, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1979) 676.
- [17] T. J. MARKS, *Science*, 227 (1985) 881.