



Universidad de Chile

Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas

Departamento de Química Orgánica y Fisicoquímica

**Influencia de Quiralidad en Compuestos Líquido
Cristalinos Polares: Modelación Molecular de los
Monómeros Estudiados**

Tesis para optar al título de Químico

Química Orgánica y Fisicoquímica

Guillermo Antonio Rodríguez Lehyt

Patrocinante: Eduardo A. Soto Bustamante

Martín Contreras
Patricio Navarrete Encina

MARZO 2006

Agradecimientos

Dedico este trabajo a mi familia por el gran apoyo que me han brindado en la obtención de mis metas.

Agradezco el respaldo que me ha brindado el Laboratorio de Materiales Moleculares de la Universidad de Chile, representado por el Dr. Eduardo Soto Bustamante y a todos sus integrantes, en especial a Carmen González Henríquez.

INDICE

INDICE.....	3
<u>1 INTRODUCCION.....</u>	<u>7</u>
<u>1.1 Cristales líquidos.....</u>	<u>7</u>
1.1.1 Parámetro de Orden de la Fase Nemática.....	8
1.1.2 Parámetro de Orden para la Fase Esméctica A.....	8
1.1.3 Parámetro de Orden para La Fase Esmectica C.....	10
<u>1.2 Quiralidad y Ferroelectricidad.....</u>	<u>11</u>
<u>1.3 Técnica Piroeléctrica.....</u>	<u>13</u>
<u>1.4 Ferroelectricidad.....</u>	<u>15</u>
<u>1.5 Análisis Térmico Diferencial (DTA) o (DSC).....</u>	<u>16</u>
<u>1.6 Microscopia de luz polarizada.....</u>	<u>18</u>
<u>1.7 Modelación Molecular y Simulación.....</u>	<u>19</u>
1.7.1 Dinámica molecular.....	19
1.7.2 Ecuaciones de movimiento de Newton.....	20
1.7.3 Algoritmo de Dinámica Molecular.....	21
1.7.4 Condiciones periódicas de frontera.....	22
1.7.5 Restricciones Dinámicas.....	23
1.7.6 El modelo de campo de Fuerzas.....	23
<u>2 PARTE EXPERIMENTAL.....</u>	<u>26</u>
<u>2.1 Consideraciones Generales.....</u>	<u>26</u>
<u>2.2 Preparación de Anilina Quiral y Aquiral.....</u>	<u>26</u>
2.2.3 Preparación de Anilina (R8):.....	27
<u>2.3 Monómero Metacrílico (MnRm).....</u>	<u>28</u>
2.3.7 6-(3- hidroxil- 4 - {[4 – (1-metil-heptiloxifenil) imino] metil} fenoxi) hexil -2-metacrilato (M6R7q).....	30
<u>2.4 Preparación del Monómero M68R.....</u>	<u>31</u>

2.5 Polimerización del Monómero	33
2.5.1 Polimerización.....	33
2.5.2 Formación del composito (PM6R8-M6R8).....	33
2.6 Parte experimental – Modelación.....	34
2.6.1 Armado del Cluster.....	34
2.6.2 Creación del Campo de Fuerza Molecular.....	35
2.6.3 Parámetros de la simulación.....	36
2.6.4 Simulación M6R8 monocapa:	38
2.6.4 Simulación M68R monocapa.....	38
2.6.5 Simulación M6R8 multicapas:	39
2.6.6 Simulación M6r7q multicapas:.....	39
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	40
3.1 Análisis Térmico Diferencial.....	40
3.2 Resultados Técnica piroeléctrica.....	43
3.3 Resultados Simulación.....	49
3.3.1 Simulación en monocapa de M6R8 y M68R.....	49
3.3.2 Simulación M6R8 en Multicapas	50
Tabla Resumen	52
.....	52
3.3.3 Simulación multicapas M6R7q.....	53
4. CONCLUSIONES.....	54

RESUMEN

Se sintetizaron los compuestos denominado M6R8, M6R7q y el polímero PM6R8 para estudiar el efecto de un centro quiral en sistemas aquirales con fases antiferroeléctricas. Los compuestos se caracterizaron por Microscopía de luz polarizada y análisis térmico diferencial. El compuesto M6R8 presenta fases esmécticas A y C. El compuesto M6R7q no presenta características líquido cristalinas.

El compósito formado por M6R7q al 33% con el polímero PM6R8, presenta propiedades líquido cristalinas. Se determinaron sus propiedades eléctricas por medición de su señal piroeléctrica y se compararon con PM6R8-33. La inclusión de un centro quiral ejerce un efecto negativo sobre las propiedades del sistema, probablemente al cambiar la estructura antiferroeléctrica original.

Para comprobar el efecto del centro quiral, se realizaron cálculos teóricos usando dinámica molecular en los monómeros preparados. Se uso el software Moscito IV modificado, para que analice las características propias de los cristales líquidos usando el parámetro de orden. Un homólogo M68R con el centro aromático invertido, que desarrolla una fase nemática en vez de la esméctica A, se usó en el estudio para comparar las modelaciones moleculares de dichas moléculas.

Las modelaciones corroboran los datos experimentales mostrando que M6R8 forma claramente una fase esméctica C a una temperatura dentro del rango experimental observado, al igual que la fase esméctica A. Para el M68R, también se predice la fase nemática. Para M6R7q, las simulaciones no desarrollaron mesofases.

En este trabajo se establecieron las bases para desarrollar un modelo teórico de cristales líquidos, apoyado en dinámica molecular, para compuestos que presentan como grupo mesógeno un centro aromático que contiene al grupo salicilaldimino.

SUMMARY

CHIRALITY INFLUENCE IN POLAR LIQUID CRYSTALLINE COMPOUNDS: MOLECULAR MODELING OF STUDIED MONOMERS.

Compounds M6R8 and M6R7q and the polymer PM6R8, were prepared to study the effect of the chiral center in antiferroelectric achiral systems. The compounds were characterized by polarizing light microscopy and differential thermal analysis. Compound M6R8 develop Sm A and C phases. M6R7q does not shows LC properties.

The composite of M6R7q at 33% with PM6R8, develop liquid crystalline properties. Their electrical properties were determined by pyroelectric signal measurements and compared with PM6R8-33. The inclusion of a quiral centre in the monomer decreases the electric properties of the system, probably due to the lateral substitution that modifies the antiferroelectric nature of the system.

In order to verify the chiral centre effect, theoretical calculations were carried out, using molecular dynamics in the prepared monomers. A modified software Moscito IV was used to analyze the proper characteristic of the liquid crystals through the order parameter. A homologous compound, M68R where the aromatic core is inverted, develops a nematic phase instead of the smectic A phase. It was used in this study to compare the molecular modelations of those molecules.

The calculations corroborate the experimental data, showing that in M6R8 a smectic C phase can be clearly predicted at a temperature within the experimental temperature range, as well as the smectic A phase. In case of M68R the nematic phase was also predicted and for M6R7q, simulation also did not develop mesophases.

In this work, the basis for the development of a theoretical model for liquid crystals were established, to be applied in molecular dynamics studies for mesogens bearing an aromatic mesogenic salicyl aldiminic group.

1 INTRODUCCION

1.1 Cristales líquidos

Por mucho tiempo se ha aceptado que la materia presenta tres fases: sólido, líquido y gas. Sin embargo ciertos materiales, no presentan un cambio de fase de líquido a sólido de forma secuencial sino que presentan una o más mesofases o fases intermedias. Estas fases se denominan mesofases o fases mesomórficas que presentan propiedades intermedias entre un sólido cristalino y un líquido. En el primero las moléculas se encuentran localizadas en puntos regulares dentro del espacio, existiendo un orden traslacional en 3 dimensiones. En el segundo, dicho orden no existe y las moléculas se encuentran orientadas completamente al azar.

En cristales líquidos el orden traslacional está confinado a una o dos dimensiones. En el caso de moléculas no esféricas, el orden traslacional es retenido, presentando orientaciones moleculares semiordenadas.

El estado líquido cristalino se conoce hace más de cien años [1]. El crédito de este descubrimiento lo tiene Friederich Reitnizer al notar que el benzoato de colesterilo presentaba 2 puntos de fusión [1]. En el primero el cristal funde a un líquido turbio y en el segundo su apariencia cambiaba a un líquido transparente. Un punto importante en la historia de los cristales líquidos fue el trabajo de George Friedel [2], al clasificar fases líquido cristalinas. Es en este momento cuando se introduce el término mesofase, entre fases, como alternativa para designar fases líquido cristalinas y el término mesógeno para las moléculas que forman tales fases.

Los cristales líquidos se pueden clasificar en 2 grupos: liótropos y termótropos. El primero se refiere a los que presentan mesofases al variar su concentración en un medio determinado y el segundo a aquellos que al variar la temperatura formarán diferentes mesofases.

Las mesofases existentes para el grupo de los termótropos se pueden clasificar a su vez en nemáticas, esmécticas y colestéricas, dependiendo del tipo de orden espacial en que se dispongan las moléculas.

1.1.1 Parámetro de Orden de la Fase Nemática

El parámetro de orden utilizado para la fase nemática es de tipo escalar (figura 1a). El vector director n (figura 1b) es definido como la suma de todos los vectores formados por un eje determinado para cada una de las moléculas individuales [3]. Dicho vector define la dirección traslacional del promedio de las moléculas.



Figura 1: a) Fase Nemática (N); b) Vector director y ángulo de inclinación.

Una vez obtenido el valor del vector director, es posible calcular el parámetro de orden según la ecuación 1:

$$S_2 = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta_i - 1 \rangle$$

Ecuación 1.

donde θ_i es el ángulo que forma el vector molecular definido por el eje de la molécula i con respecto al vector director n . El parámetro S_2 para una fase nemática totalmente ordenada es 1 y para una fase isótropa es 0.

1.1.2 Parámetro de Orden para la Fase Esméctica A

En la fase esméctica A el vector director n y el eje óptico se encuentran de forma perpendicular al plano formado por la capa esméctica (ver figura 2), en dirección del

eje molecular. El grado de orden traslacional con periodicidad d , que es el espesor de las capas, puede ser aplicado al largo L de una molécula. El parámetro de orden para la fase esméctica A se define en función de Θ_i , que es el ángulo de inclinación respecto a la normal de la capa; z_i que corresponde a la posición del centro de masa de la molécula i ; d , el espesor de la capa. La ecuación 2 relaciona dichos parámetros:

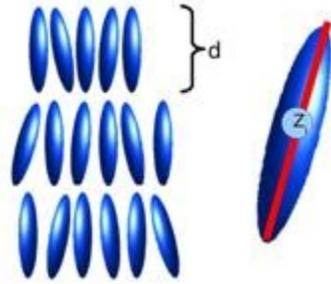


Figura 2: Esquema de una fase Esméctica A (SmA)

$$\sigma = \left\langle \left(\frac{3 \cos^2 \theta_i - 1}{2} \right) \cos \left(2 \frac{\pi}{d} z_i \right) \right\rangle$$

Ecuación 2.

El término σ_i contiene el parámetro de orden S_2 multiplicado por el término de orden posicional, según la ecuación 2.

Este último representa el primer término de una serie de expansión de Fourier de la distribución de la función de orden posicional. Este parámetro de orden se encuentra directamente relacionado con experimentos de rayos X. El espesor experimental de la capa se evalúa por difracción de rayos X de acuerdo con la ecuación de Bragg (ecuación 3).

$$n\lambda = 2 \cdot d \cdot \text{sen} \alpha$$

Ecuación 3.

donde n es el orden de difracción, λ es la longitud de onda de la radiación de rayos X, d es la periodicidad y α es el ángulo de difracción. En el caso de la línea $K_{\alpha 1}$ del Cu, λ corresponde a 1,54 Å. Para la mayoría de las moléculas de cristales líquidos sólo es

observado el pico de difracción de primer orden, el que se presenta generalmente como un patrón sinusoidal en la distribución de moléculas en relación a su centro de masa. Esto demuestra la posibilidad de arreglos que pueden tener la fase esméctica A en monocapa con $d=L$, bicapa $d=2L$ e interdigitada con $L < d < 2L$.

1.1.3 Parámetro de Orden para La Fase Esmectica C

La fase esméctica C es similar a la fase esméctica A pues ambas forman capas en planos. En este caso, el vector director de las capas posee un ángulo respecto a la normal de los planos de inclinación de una molécula individual (ver figura 3a). Se describe por un vector con amplitud θ_i y una inclinación azimutal φ_i (ver figura 3b). El promedio de un conjunto de moléculas está dado por la ecuación 4:

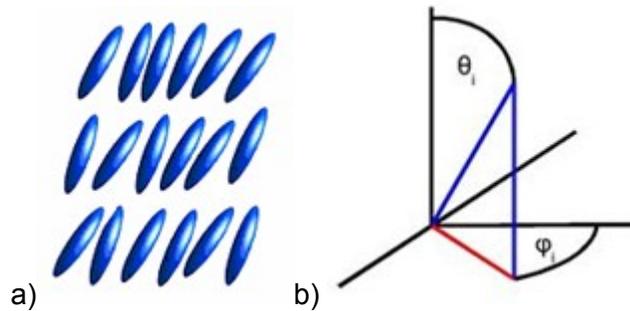


Figura 3: a) Fase Esmectica C (SmC); b) Vector director y ángulo de inclinación.

$$\theta = \left\langle \theta_i \begin{pmatrix} \cos \varphi_i \\ \text{sen} \varphi_i \end{pmatrix} \right\rangle$$

Ecuación 4.

Donde la amplitud del ángulo θ está determinada por variables termodinámicas y la dirección de inclinación no está determinada del todo. El ángulo θ aumentará en la medida que la temperatura disminuye, siendo un buen indicador del tipo de fase presente, que permite diferenciar entre una fase ortogonal e inclinada.

El tipo de orden que hasta ahora se ha descrito, está circunscrito a microdominios, que forman el conjunto macroscópico del material. En la figura 4 se representan

microdominios de una fase nemática, cada uno con su vector director apuntando en una dirección específica. Lo mismo es aplicable para la fase esméctica A y C.

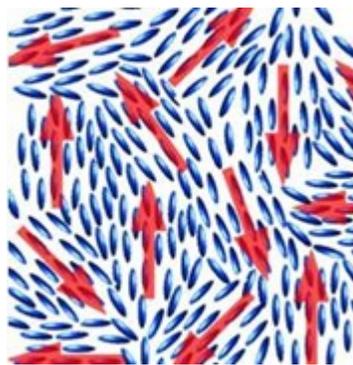


Figura 4: Fase nemática mostrando microdominios con su vector director

1.2 Quiralidad y Ferroelectricidad

La búsqueda de materiales análogos no quirales mesomórficos que presenten características ferro y antiferroeléctricas ha sido un gran desafío para investigadores tanto teóricos como experimentalistas

La ferroelectricidad en moléculas orgánicas fue descubierta por primera vez en 1975 por Meyer et. al. [4] en una molécula de bajo peso molecular (ver figura 5a) con propiedades liquido cristalinas. Dicho sistema presenta una mesofase esméctica de tipo C o inclinada. El principio del ordenamiento polar para éste tipo de compuestos se basa en la no centrosimetría macroscópica impuesta en el sistema por un grupo quiral que generalmente se encuentra en la cola de la molécula y, por la inclinación del empaclado en la mesofase debido a la presencia de la fase esméctica C. Dichas tres características producen finalmente un momento dipolar perpendicular relativo a las capas que se reparten en macrodominios, sensitivos a la presencia de un campo eléctrico.

En 1995 se desarrolló un sistema polímeros de cadena lateral - monómero, con sorprendentes resultados de polarizabilidad macroscópica, que no presentan quiralidad, algo completamente no esperado en tales sistemas [5]. La aparición de ferro

o antiferroelectricidad en sistemas líquido cristalinos siempre estuvo asociado con un segundo quiebre en la simetría debido a la presencia de quiralidad en la molécula. En ese caso particular y único hasta esa fecha, se postuló un mecanismo combinado de puente de hidrógeno que posibilita la aparición de altos valores de polarizabilidad y le permite ser switchable debido a la influencia de un campo eléctrico externo [6].

Se trata de un sistema compuesto por un polímero metacrílico con un grupo salicilaldimino y su monómero (ver figura 5b) que en distintas proporciones presentan antiferroelectricidad. La razón polímero a monómero óptima es cuando el monómero se encuentra en un 33%.

Otro tipo de sistemas, son las llamadas moléculas flexionadas o tipo banana (ver figura 5c), las que atrajeron bastante atención debido a la propiedad que ellas poseen de formar estructuras de bicapas [7].

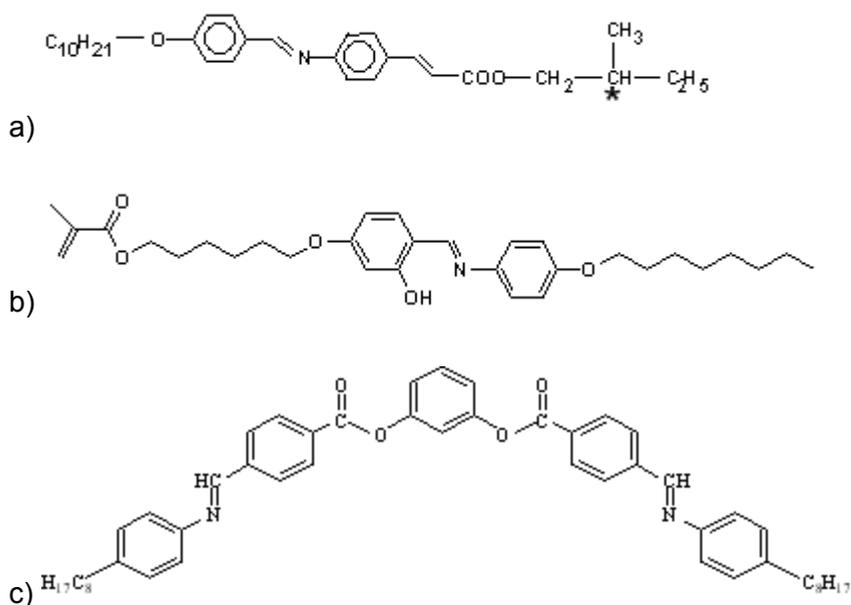


Figura 5: a) Primer cristal líquido de bajo peso molecular con propiedades ferroeléctricas; b) monómero base en la formación de sistemas aquirales líquido cristalinos con propiedades antiferroeléctricas; c) moléculas flexionada o tipo banana líquido cristalina con propiedades antiferroeléctricas.

1.3 Técnica Piroeléctrica

Esta técnica se basa en la medición de la corriente eléctrica que se genera en una celda que contiene el material en estudio, la que recibe pulsos de un láser semiconductor para provocar variaciones de temperatura que inciden en la densidad de carga superficial del material [8]. La ventaja principal de esta técnica es la obtención de la polarización espontánea a partir de dichas mediciones. La desventaja es la dificultad de hacer medidas absolutas de la polarización espontánea. Variables a considerar son el espesor de los electrodos, la posición del láser sobre la muestra en la mesa de calentamiento, el radio y foco del haz del láser, etc.

Por convención, el coeficiente piroeléctrico es la primera derivada de la polarización espontánea con respecto a la temperatura (ecuación 5):

$$\gamma_s(T) = \frac{dP_s(T)}{dT} \quad \text{Ecuación 5.}$$

Un cambio pequeño de temperatura ΔT sobre la muestra causa un cambio en la polarización espontánea ΔP_s , y consecuentemente un cambio en la densidad de carga superficial. Sin embargo el caso no es tan simple, ya que la diferencia de temperatura causa una expansión térmica sobre la muestra.

Las formulas necesarias para entender este principio son:

$$\gamma = \frac{i(T)}{A} * \frac{dt}{dT} \quad \text{t: tiempo} \quad \text{T: Temperatura} \quad \text{Ecuación 6.}$$

$$i(t) = 2 * \pi * V(T) * C(T) \quad \text{Ecuación 7.}$$

Donde

C(T) es la capacidad del sistema respecto a la temperatura;

V(T) es el voltaje obtenido;

dt/dT es la variación de temperatura provocada por el láser por unidad de tiempo;

A es el área del electrodo.

Si nos regimos por la ecuación 6, con el valor de la corriente piroeléctrica $i(T)$, es posible calcular el valor del coeficiente piroeléctrico (γ), siempre y cuando sea posible determinar el valor de dt/dT . Este factor aún no puede ser medido en forma experimental en el laboratorio, por lo que la respuesta eléctrica se calcula tomando como referencia un material estándar. El método es conveniente para medir la dependencia de la temperatura respecto de la polarización a distintas energías aplicadas. Debido a su simplicidad se puede combinar con estudio de texturas y estudios electro-ópticos.

El método utiliza un láser semiconductor, el cual es usado para proveer diferencias de temperatura sobre la muestra, a una cierta frecuencia ω controlada por un oscilador, lo que se rige por la ecuación 8:

$$\Delta T = T_0 + T_m \sin(\omega t)$$

Ecuación 8.

La frecuencia angular $\omega = 2\pi \cdot f$ puede ser varía en base a la frecuencia f . En nuestro caso, típicamente se usan 70 Hz. La medida de la señal piroeléctrica, proviene de la muestra, la cual se encuentra en la celda (1) (ver figura 6). Esta es colocada en una mesa de calentamiento (2) (Linkam THMSE600) controlada por un computador (4), que obtiene los datos de respuesta eléctrica del material, mediante un software. El rango de temperatura de trabajo es desde temperatura ambiente hasta la transición al estado isótropo del material. Para temperaturas bajas existe un sistema de enfriamiento externo (3), en donde se puede ocupar N_2 liquido para alcanzar temperaturas cercanas a -170°C .

La variación de temperatura fue obtenida usando una luz modulada desde un láser semiconductor (5). La frecuencia aplicada de 70 Hz proviene de un Amplificador Lock

In (7) (EG&G modelo 7260). Para polarizar la muestra se usa un generador de voltaje DC (1.8-103V) (8).

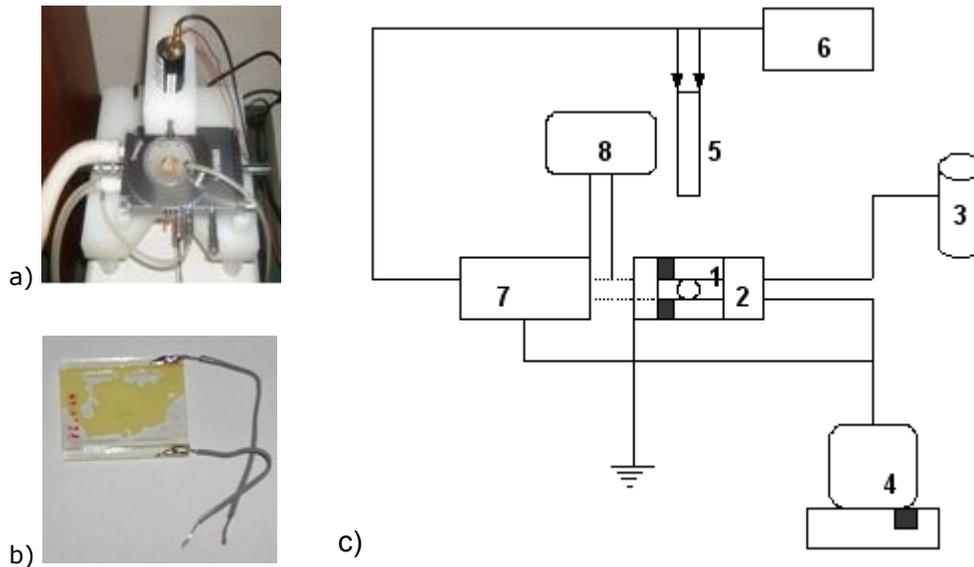


Figura 6: a) Mesa de calentamiento; b) Celda con ITO; c) Técnica modulada piroeléctrica.

1.4 Ferroelectricidad

La ferroelectricidad fue descubierta en las sales de Rochel en 1920 por Joseph Valasek quien escribió la primera publicación referente a la piezoelectricidad de estas sales. Este estudio contribuyó a entender las propiedades eléctricas de la materia, en particular en materiales polares y transiciones de fase. Desde esa fecha surge el concepto de ferroelectricidad en un material, el que está directamente relacionado con una polarización macroscópica espontánea. Esta polarización aparece debido a la orientación de dipolos eléctricos, la que puede ser revertida mediante un campo eléctrico aplicado (ver figura 7a). Ambos estados polares corresponde a estados de equilibrio termodinámico, de tal forma que al quitar el campo, dicha condición persiste.

Un material antiferroeléctrico por su parte, presenta una disposición de sus dipolos en direcciones opuestas antiparalelas, nuevamente en estados termodinámicamente

estables. Esta situación, a diferencia del caso anterior, se produce inicialmente en ausencia de campo eléctrico. El material puede, debido a la influencia de un campo externo, polarizarse de la misma forma que un material ferroeléctrico. La diferencia radica en que dicho estado se revierte a 0 cuando el campo se retira, tomando nuevamente la estructura antiferroeléctrica. Dicho estado es el mismo que el inicial (ver figura 6b).

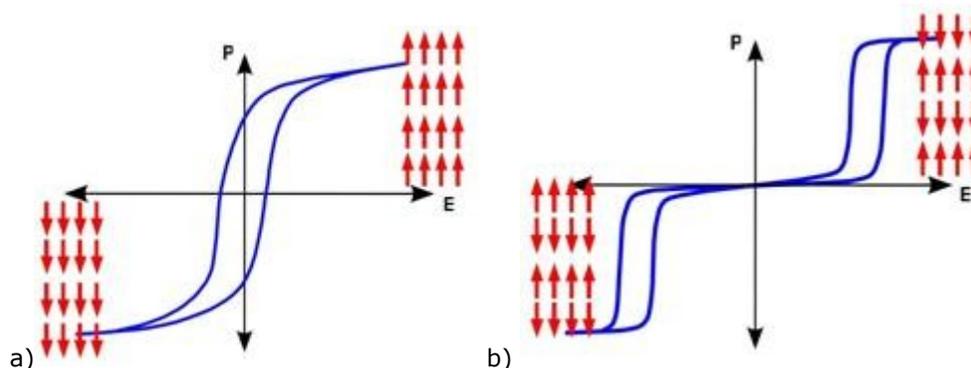


Figura 7. Curva de histéresis a) Ferroeléctrica, donde E es el campo eléctrico aplicado; b) Antiferroeléctrica

1.5 Análisis Térmico Diferencial (DTA) o (DSC)

Se define DTA como análisis térmico diferencial (figura 8a y 8b) [5] y DSC como calorimetría diferencial de barrido (figura 7c). La diferencia entre ambos métodos radica en el principio de medición de la energía absorbida o liberada por el compuesto en estudio. En el caso del DSC, dicha energía es compensada por una cantidad equivalente de energía eléctrica entregada por una resistencia que se localiza en el contenedor de la muestra. Esta diferencia es captada mediante sensores de platino que se ubican tanto en la muestra como en el recipiente que posee la referencia. Uno de los numerosos beneficios es que el área del pick es una verdadera medida de energía eléctrica. Por lo tanto la magnitud no depende de ninguna constante térmica, ocupándose constantes de calibración directas para convertir áreas a calorías.

En un clásico DTA los sensores de temperatura se encuentran localizados en el interior del portamuestra y del portareferencia en forma independiente. Luego, el calentamiento tanto de la muestra como la referencia resulta en una diferencia de temperatura en ambas. El problema radica en que si el DTA no se encuentra calibrado por medio de estándares, no se logran resultados adecuados de transiciones de fase.

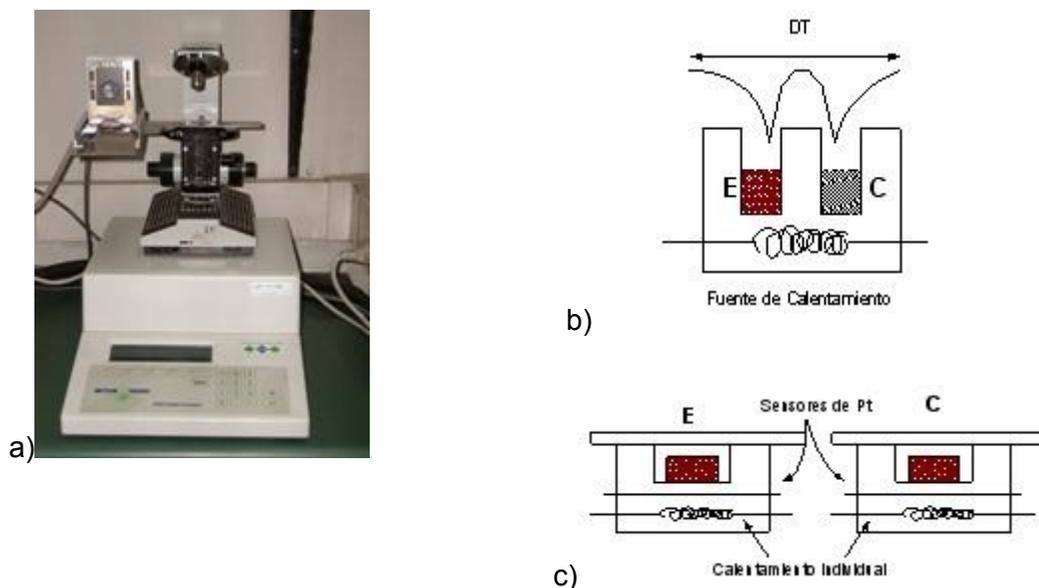


Figura 8: a) DTA (Mettler Toledo FP90); b) DTA y c) DSC. En donde C es compuesto y E se define como el estándar.

Para obtener transiciones de fase se realiza la calibración con ácido fumárico, indio, zafiro o cafeína, con los que se puede obtener (τ) valor que se utiliza para la calibración del DTA. Una vez calibrado se pueden obtener transiciones de fase, valores de capacidad calorífica a presión constante (C_p) para el compuesto a analizar y entalpías asociadas a la transición, ya sea de primer o de segundo orden [9].

1.6 Microscopia de luz polarizada

Esta técnica consiste en una luz blanca, policromática que es reflejada hacia arriba a través de un espejo que pasa a través de un lente y un polarizador, el que puede ser rotado en 360°. Luego entra a un condensador, el que colecta la luz desde la fuente ajustando la apertura del iris correctamente (ver figura 9).

El microscopio de luz polarizada se encuentra equipado con una mesa de calentamiento para poder observar las mesofases involucradas para cada transición de fase. Por lo tanto es una herramienta esencial para la caracterización de compuestos líquido cristalinos.

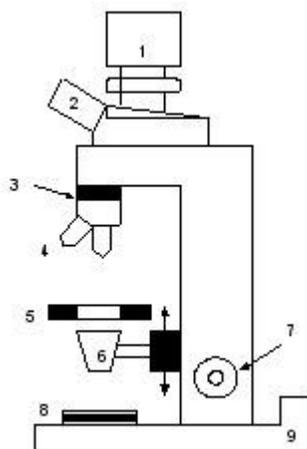


Figura 9: Esquema para estudio de mesofase a) 1. Cámara digital, 2. Ocular, 3. Analizador, 4. Objetivo, 5. Muestra sobre un horno para producir calentamiento, 6. Condensador, 7. Foco, 8. Polarizador- Lente, 9. Fuente de luz.

1.7 Modelación Molecular y Simulación

En la investigación de materiales avanzados como los cristales líquidos es necesario establecer un modelo que explique el fenómeno que se está investigando para así tener criterios donde se establezcan parámetros para su estudio y a la vez poder establecer las variables que se pueden modificar para obtener las propiedades deseadas según la aplicación que se necesite.

Para estos fines se necesita el apoyo del marco teórico que explique los resultados experimentales de forma coherente y a la vez permita establecer una línea de estudio. Sin embargo hoy en día es tal la cantidad de información que se debe manejar y sobre todo para materiales avanzados de este tipo que el apoyo de la informática se hace indispensable para realizar esta tarea. Dentro de esta área la Dinámica Molecular (DM) se ha convertido en una herramienta muy útil para desarrollar el modelo molecular.

1.7.1 Dinámica molecular

En las primeras simulaciones en Dinámica Molecular y de Montecarlo [10-12] las ecuaciones de movimiento eran resueltas numéricamente. Se basan en el estudio de la evolución temporal de un sistema por lo que permite estudiar propiedades dependientes del tiempo como la difusión. Estas primeras simulaciones utilizaban potenciales de esferas duras. Al profundizar en el uso de estos 2 métodos se desarrollaron funciones de potencial más realistas [13-15] en los cuales se utilizan potenciales de variación en el espacio, generando términos que aportan tanto con funciones repulsivas como atractivas.

En estas primeras simulaciones con unas pocas partículas y modelos simples de interacción fueron bastante valiosas las observaciones que se llegaron a tener de las simulaciones del estado líquido principalmente, como por ejemplo el comportamiento a largo plazo de fenómenos de transporte [16]. Luego, al incrementar el poder computacional y las continuas mejoras que se han logrado en los métodos, se ha incrementado el tamaño y la complejidad de los sistemas que pueden ser estudiados. Hoy en día pueden estudiarse miles de moléculas a nivel atómico o millones de

moléculas simples en grandes supercomputadores. Inclusive se pueden estudiar sistemas de 10000 partículas, sean estas átomos o moléculas, en computadores con un sólo procesador.

Este desarrollo ha permitido que las simulaciones de Dinámica Molecular permitan resolver sistemas muy grandes de muchas partículas y que presenten comportamientos difíciles de estudiar por el costo computacional mediante cálculos mecano cuánticos.

1.7.2 Ecuaciones de movimiento de Newton

La simulación por Dinámica Molecular es un método computacional para calcular propiedades de equilibrios dinámicos y estáticos de sistemas de muchos cuerpos o partículas, fundamentado en solucionar las ecuaciones de movimiento de Newton. Es decir es un conjunto de partículas gobernado por las leyes de la mecánica estadística clásica.

$$\frac{d^2 r_i(t)}{dt^2} = m_i^{-1} f_i$$

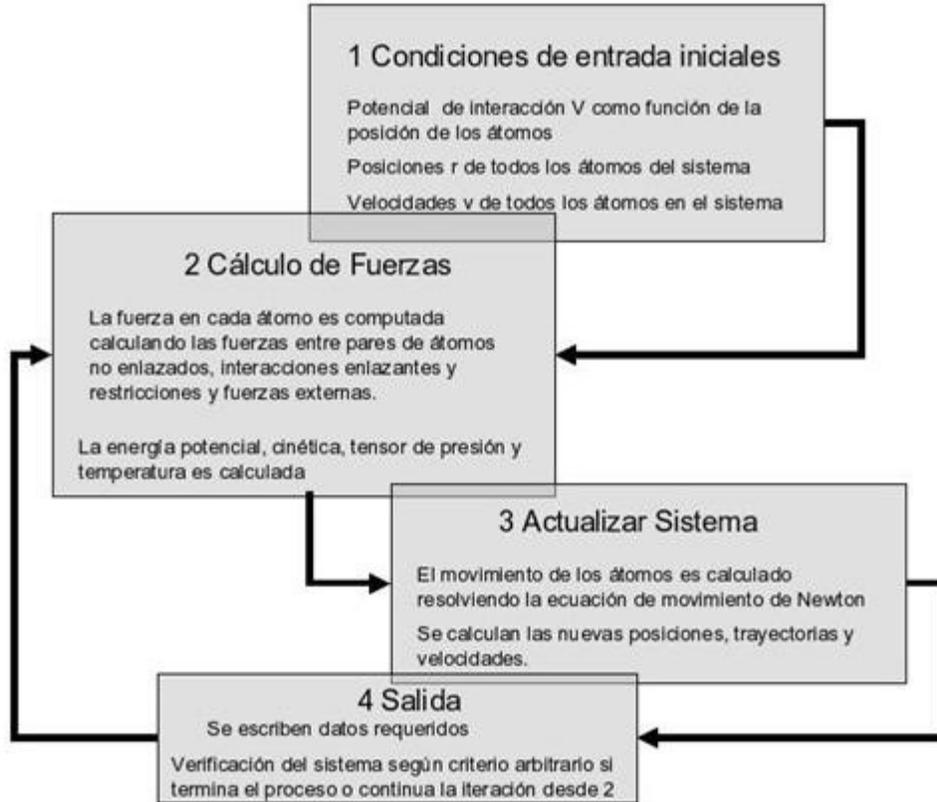
Ecuación 9.

$$f_i = \partial_v \frac{(r_1, \dots, r_N)}{(\partial r_i)}$$

Ecuación 10.

f_i es la fuerza que actúa sobre una partícula i y V es el potencial de interacción total. Sin embargo cuando están involucradas más de 2 partículas este procedimiento debe ser efectuado de forma numérica usando diferencias finitas.

1.7.3 Algoritmo de Dinámica Molecular



El algoritmo General que se utiliza para desarrollar el proceso se puede describir en el siguiente esquema

Se utilizan para esto diferentes esquemas de integración numérica. Uno de los más simples pero que es muy robusto y que generalmente permite resolver la mayoría de los problemas es el algoritmo de Verlet [17-18]. En el software utilizado para desarrollar la dinámica molecular, Moscito 4 [19], este algoritmo está implementado en la forma leapfrog [20], donde las velocidades v_i son calculadas a medio paso de tiempo:

$$v_i(t_n + \Delta t/2) = v_i(t_n - \Delta t/2) + \Delta t m_i^{-1} f_i(r_1, \dots, r_N, t_n) + O(\Delta t^3) \quad \text{Ecuación 11.}$$

$$r_i(t_n + \Delta t) = r_i(t_n) + v_i(t_n + \Delta t / 2)\Delta t + O(\Delta t^3) \quad \text{Ecuación 12.}$$

La desventaja al aplicar este algoritmo (ecuación 11 y 12), es que no es posible calcular la energía total en forma totalmente satisfactoria pues la energía cinética con la energía potencial es calculada en tiempos diferentes. Sin embargo, presenta errores muy pequeños en referencia al término $O(\Delta t^3)$ para velocidades y posiciones que lo hace perfectamente adecuado para problemas de dinámica molecular y ciertamente para sistemas muy grandes de partículas (ver figura 10).

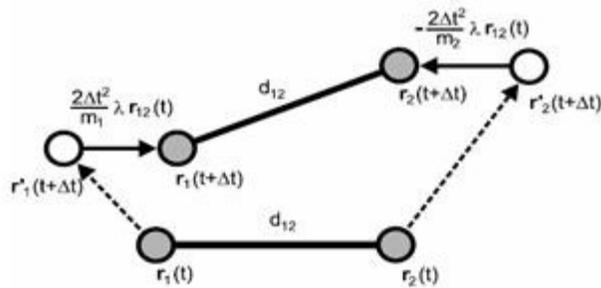


Figura 10: Derivación de la ecuación 8, donde se muestra las fuerzas conservativas de los enlaces.

1.7.4 Condiciones periódicas de frontera

Cuando se trata de simulación de sistemas de fase condensada es necesario evitar los problemas que puedan generar los efectos de superficie en las fronteras de este, y que por cierto pueden afectar sus propiedades de manera impredecible. Para evitar esto se utiliza las condiciones de frontera periódicas replicando la caja central de simulación en el espacio infinitamente: las paredes del sistema permiten que una molécula que sale del sistema, ingrese nuevamente por el otro costado de la caja de simulación, logrando así que el sistema no presente interfases en las fronteras de la caja. Esto se realiza usando la definición de convención de imagen mínima, donde una partícula i se encuentra en el centro del sistema y todas las demás partículas se proyectan en una caja. En sistemas rectangulares se puede calcular según la ecuación 13.

$$\Delta x_{ij} = x_j - x_i - L_x \text{anint}((x_j - x_i) / L_x) \quad \text{Ecuación 13.}$$

Donde L_x es el largo de la caja en la dirección x. De manera análoga se aplica a L_z e L_y , lo que permite calcular la distancia mínima entre 2 imágenes de partículas [21].

1.7.5 Restricciones Dinámicas

Si el sistema contiene grados de libertad, es una buena aproximación separar en grados de libertad individuales y enlazarlos a funciones de restricción dinámicas. Esta aproximación ha probado funcionar bien para largos de enlaces y en menor extensión para interacciones de flexión de enlace. El programa Moscito 4 utiliza el método SHAKE-scheme [22] para implementar las restricciones para distancias. Una restricción de este tipo que se aplica a 2 partículas a un paso de tiempo t está definida por la ecuación 14:

$$\sigma_K = (r_i - r_j)^2 - d_{ij}^2 = 0 \quad \text{Ecuación 14.}$$

Esta ecuación de movimiento para partículas cambia al introducir fuerzas de restricción g_i , en una partícula i

1.7.6 El modelo de campo de Fuerzas

Moscito 4 utiliza un modelo de campo de fuerzas para la aplicación en dinámica molecular que se fundamenta en la aproximación de Born-Openheimer. Debido a esto se asume que los grados de libertad electrónicos siempre están en equilibrio con la configuración cambiante del núcleo. Luego, el potencial de interacción total se expresa en función de las posiciones de los núcleos. El modelo de campo de fuerzas se puede describir en términos de potencial de energía y convenientemente separado en energía intermolecular más energía intramolecular.

$$E = E_{inter} + E_{intra} \quad \text{Ecuación 15.}$$

Las denominadas interacciones intermoleculares [23] incluyen fuerzas de repulsión de Pauli, fuerzas electrostáticas y de dispersión [24]. Estas fuerzas se modelan a partir de cargas puntuales q_i e interacciones de Lennard-Jonnes[21], ver ecuación 16.

$$E_{inter} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_n \sum_k \sum_{m>n} \sum_\lambda \frac{q_{n\lambda} q_{m\lambda}}{r_{nm\lambda}} + \sum_n \sum_k \sum_{m>n} \sum_\lambda \left\{ \left(\frac{\sigma_{nm\lambda}}{r_{nm\lambda}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{nm\lambda}}{r_{nm\lambda}} \right)^6 \right\}$$

Ecuación 16.

Generalmente estos sitios de interacción se encuentran definidos sobre los átomos, pero se pueden definir sitios virtuales que involucren un conjunto de átomos o enlaces que describan de mejor forma el comportamiento experimental. En lo que se refiere al modelo de las interacciones intramoleculares es necesario introducir más términos de modo de representar las fuerzas covalentes (ver ecuación 17).

$$E_{intra} = \underbrace{\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_n \sum_k \sum_{\lambda>k} \frac{q_{nk} q_{k\lambda}}{r_{nk\lambda}}}_{\text{Término Coulombico}} + \underbrace{\sum_n \sum_k \sum_{\lambda>k} 4\epsilon_{nk\lambda} \left\{ \left(\frac{\sigma_{nk\lambda}}{r_{nk\lambda}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{nk\lambda}}{r_{nk\lambda}} \right)^6 \right\}}_{\text{Término de Lennard Jones}}$$

$$+ \underbrace{\frac{1}{2} \sum_n \sum_g k_{ng}^b (r_{ng(k\lambda)} - r_{ng}^0)^2}_{\text{Estiramiento de enlace}} + \underbrace{\sum_n \sum_g k_{ng}^a \left[1 - \exp(-\alpha_{ng}^b (r_{ng(k\lambda)} - r_{ng}^0)) \right]^2 - 1}_{\text{Estiramiento de enlace (Morse)}}$$

$$+ \underbrace{\frac{1}{2} \sum_n \sum_g a_{ng} (\phi_{ng(k\lambda\omega)} - \phi_{ng}^0)^2}_{\text{flexión de enlace}} + \underbrace{\sum_n \sum_g a_{ng} [1 + \cos(\phi_{ng(k\lambda\omega)})]}_{\text{flexión de enlace lineal}}$$

$$+ \underbrace{\frac{1}{2} \sum_n \sum_g a_{ng} (\psi_{ng(k\lambda\omega r)} - \psi_{ng}^0)^2}_{\text{diedro impropio}} + \underbrace{\sum_n \sum_g a_{ng}^{\phi} [1 + \cos(m_{ng} \psi_{ng(k\lambda\omega r)} - \psi_{ng}^0)]}_{\text{diedro propio}}$$

Ecuación 17.

Los términos de estiramiento de enlace, armónicos y tipo Morse, de flexión angular de enlace permiten esta representación [25]. Los términos potenciales de ángulos diedros se dividen en 2 tipos: los potenciales armónicos impropios, que permiten sólo distorsiones muy pequeñas, por ejemplo, mantener la planaridad en un benceno. El segundo término es una serie de cosenos que forman los potenciales de ángulos diedros propios, usados en situaciones mas comunes [19]. Aunque Moscito 4 permite cualquier tipo de interacción de pares no enlazantes, es posible modificar el término $F_{nk\lambda}$ en la parte Coulómbica. Las interacciones del tipo 1-2 y 1-3 generalmente se encuentran prohibidas para evitar una repulsión innecesaria entre centros enlazados. Para potenciales de torsión las interacciones 1-4 son muy importantes y en casos muy necesarios se utilizan interacciones del tipo 1-5, que son poco probables (figura 11).

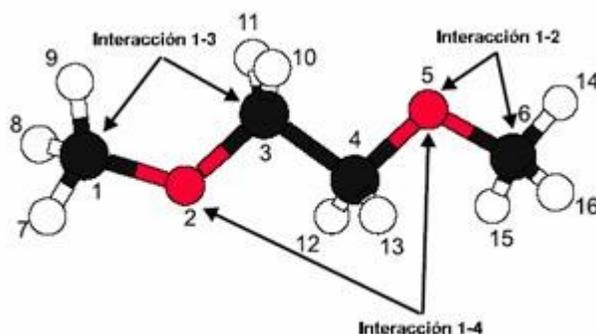


Figura 11. Ejemplo de interacciones intermoleculares.

Este trabajo intenta revisar el efecto que se produce en un sistema aquiral por la incorporación de un grupo ópticamente activo y su repercusión en las propiedades eléctricas del sistema. La temática principal del trabajo, se orienta hacia el estudio de un modelo teórico aplicable a sistemas homólogos a los estudiados, basado en Dinámica Molecular y aplicado a sistemas de bajo peso molecular, para optimizar el poder de cálculo.

2 Parte Experimental

2.1 Consideraciones Generales

La preparación del monómero se realizó usando una síntesis convergente a partir de compuestos preparados en el laboratorio o bien obtenidos comercialmente de Aldrich, Acros, Fluka o Merck. Los solventes ocupados en la preparación de los compuestos intermediarios y finales fueron todos de grado p.a. Los compuestos obtenidos se caracterizaron mediante ^1H -RMN utilizando un equipo Bruker, digital de 300 MHz (Advance DRX300). Para la polimerización se utilizó N_2 extra puro 99,995%, con el fin de sacar el oxígeno presente en la muestra y AIBN como iniciador. Para determinar peso molecular, se utilizó un GPC que consta de una columna HPLC Waters la cual puede discernir pesos moleculares que están en el rango de 5.000 a 600.000, un detector Waters 410 "Differential Diffractometer" y un controlador Waters 600. Para purgar la muestra se utilizó He.

2.2 Preparación de Anilina Quiral y Aquiral.

La preparación de las anilinas se realizó usando el esquema de síntesis de la figura 12.

2.2.1 [4-(octiloxi)fenil]etanamida (A): En un equipo a reflujo simple compuesto con trampa de calcio, se agrega una cantidad equimolar de 4-acetamidofenol e hidróxido de potasio, disuelto en etanol. La mezcla de reacción se deja a reflujo durante 1 hora, observando el obscurecimiento de la misma. A continuación se agrega un 10% de exceso de bromooctano, manteniendo el calentamiento por 20 horas. Al término de la reacción se enfría en baño de hielo y se filtra al vacío. El sólido obtenido se recrystaliza en etanol. Rendimiento: 60%. Este mismo procedimiento se utilizó para

la síntesis de una anilina quiral (B), la diferencia radica en que el compuesto alifático bromado, posee actividad óptica (2(S)-Bromo octano).

Anilina Quiral protegida (A)

¹H-NMR, δ ppm, CDCl₃: 7.05(s,1H, -CO-HN-Ar), 7.37 (2H, d-NH-Ar-H), 6.80 (2H, d-O-Ar-H), 4.38 (m,1H,-Ar-O-CH-CH₃),1.42 (m, 2H, βCH₂-O),1.36 (3H,m,CH₃-CH-Ar)1.30 (m,8H, -CH₂-).0.88 (t, 3H, CH₃-).

Anilina desprotegida quiral (B)

¹H-NMR, δ ppm, CDCl₃: 6.68 (2H, d,NH₂-Ar-H), 6.64 (2H, d-O-Ar-H), 4.37 (m,1H,-Ar-O-CH-CH₃), 1.48 (m, 2H, βCH₂-O),1.38 (3H,m,CH₃-CH-Ar),1.39 (m,8H, -CH₂-).0.88 (t, 3H, CH₃-).

2.2.2 4-(octiloxi)anilina (C): En un equipo a reflujo, con agitador se agrega la acetanilida (A o B) disuelta en etanol (por cada 15 gramos de A, se agrega 30 ml de etanol). En cuanto comienza el reflujo se agrega el hidróxido de sodio concentrado (por cada 8 gramos de NaOH, se agrega 10 mL de agua) y se mantiene por 2 horas. El avance de la reacción se controla por cromatografía en placa fina. Una vez terminada, se enfría la mezcla en un baño de hielo y se agrega ácido en medio acuoso para neutralizar la base que se encuentra en el medio. Posteriormente se filtra en vacío. El sólido obtenido se recristaliza en etanol. Rendimiento: 80%. De este mismo procedimiento se obtiene la anilina quiral (D)

2.2.3 Preparación de Anilina (R8):

La preparación de este compuesto se realiza de forma análoga a la anilina quiral.

Anilina protegida:

¹H-NMR, δ ppm, CDCl₃: 7.387(s,1H, -CO-HN-Ar), 6.825 (2H, d-NH-Ar-H), 6.868 (2H, d-O-Ar-H), 3.94 (t, 2H. αCH₂-O);2.149 (s,3H,CH₃-CO-NH-Ar),1.761 (m, 2H, βCH₂-O), 1.264 (m,10H, -CH₂-)0.883 (t, 3H, CH₃-).

Anilina desprotegida

$^1\text{H-NMR}$, δ ppm, CDCl_3 : 6.687 (2H, d-O-Ar-H), 6.584 (2H, d NH_2 -Ar-H), 3.780 (t, 2H. α CH_2 -O), 1.687 (m, 2H, βCH_2 -O), 1.187 (m, 10H, $-\text{CH}_2-$), 0.809 (t, 3H, CH_3).

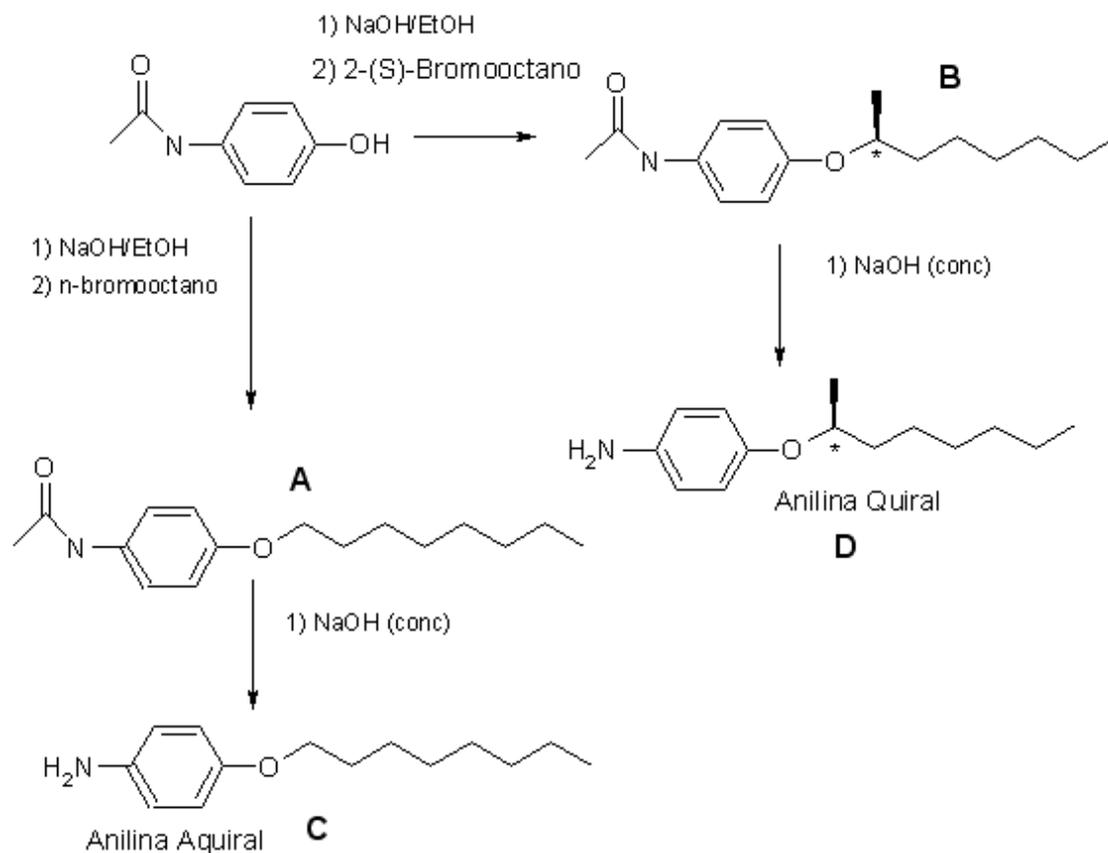


Figura 12: Ruta sintética para anilina quiral y aquiral.

2.3 Monómero Metacrílico (MnRm)

2.3.1 Cloruro de Metacrililoilo (MCI): En un equipo a reflujo compuesto de un agitador magnético, manto calefactor, balón de dos cuellos, embudo de adición a presión constante y trampa de calcio, totalmente seco, se agrega una cantidad

equimolar de ácido metacrílico y se adiciona lentamente una cantidad equimolar de cloruro de tionilo manteniendo el reflujo. El producto se purifica por destilación simple. Punto de ebullición experimental = 97° C, Punto de ebullición teórico = 99 -104° C. Rendimiento: 75%

2.3.2 6-Clorohexil-2-metacrilato (M6Cl): En un equipo compuesto por un agitador magnético, balón de dos cuellos, embudo de adición a presión constante y refrigerante se agrega una cantidad equimolar de 6-clorohexanol y trietilamina (TEA) utilizando como solvente tetrahidrofurano (THF) o tolueno seco. Se adiciona lentamente cloruro de ácido metacrílico, manteniendo una agitación constante. El avance de la reacción se controla por cromatografía en placa fina. El clorhidrato de trietilamina que precipita como polvo blanco se filtra y las aguas madres se purifican por columna en silicagel utilizando una mezcla tolueno acetato de etilo 10:1 como eluyente. Rendimiento: 75%

2.3.4 6-Yodohexil-2-metacrilato (M6I): En un balón con refrigerante, trampa de calcio y agitador magnético, se disuelve M6Cl en acetona seca. Se agrega una cantidad equimolar de yoduro de sodio, previamente disuelta en la mínima cantidad de solvente. La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente por 24 horas. Luego se filtra el cloruro de sodio formado y la solución se concentra, llevándola a un embudo de decantación con éter etílico donde se lava en formas sucesivas con una solución de tiosulfato de sodio. Se concentra la fase etérea y el producto se purifica por columna en silicagel, utilizando una mezcla tolueno acetato de etilo 10:1 como eluyente. Rendimiento: 82%. Este proceso se puede realizar dos veces para asegurar un 100% de intercambio.

2.3.5 6-(4-formil-3-hidroxifenoxi)hexil-2-metacrilato (M6R): En un equipo a reflujo compuesto de un balón de dos cuellos, trampa de calcio y termómetro, se disuelve una cantidad equimolar de 2,4-dihidroxibenzaldehído y bicarbonato de sodio en dimetilformamida (DMF) a lo que se agrega una pequeña cantidad de hidroquinona como inhibidor de radicales libres. La mezcla de reacción se estabiliza a 100°C y se agrega la misma cantidad de M6I, con un exceso del 15%. La reacción se controla por

cromatografía en placa fina, el intervalo de tiempo de reacción es entre 12 y 24 horas. Al término de la reacción, se deja enfriar, se agrega agua y se extrae con éter. La fase etérea se lava en formas sucesivas con agua con el fin de extraer el DMF de la solución. En seguida el producto se seca con sulfato de sodio anhidro y se concentra. La DMF, es recuperada por destilación al vacío. La purificación se realiza mediante cromatografía en columna con silicagel, utilizando tolueno acetato de etilo 10:1 como eluyente. Si la purificación del producto es poco eficiente para aldehídos con cadena alifática mayor que 6, se agrega etanol y se deja enfriar, ya que el 2,4-dihidroxibenzaldehído no precipita en estas condiciones. Rendimiento: 60%

2.3.6 6-(3- hidroxil- 4 - {[4 – octiloxifenil] imino} metil} fenoxil hexil -2- metacrilato (M6R8): En un equipo a reflujo compuesto de un balón de un cuello y trampa de calcio, se disuelve una cantidad equimolar de M6R en etanol, a lo que se agrega la 4-octiloxianilina correspondiente y una pequeña porción de hidroquinona. La mezcla de reacción se deja a reflujo con agitación por unas 2 horas. El avance de la reacción se controla mediante cromatografía en placa fina. El precipitado obtenido se recristaliza en etanol. De esta forma se obtiene el monómero M6R8. Rendimiento:80%. Ver figura 13.

¹H-NMR, δ ppm, CDCl₃: 13.95 (s, 1H, Ar-OH), 8.50 (s, 1H, Ar-N=CH-Ar); 6.45 y 6.92 (s, 3H, Ar-H), 7.22 y 6.42 (d, 2H, O-Ar-H), 6.92 (m, 2H, O-Ar-H), 6.10 (2H, s, trans, CH₂=CH), 5.56 (2H, s, cis, CH₂=CH), 4.16 (t, 2H, -CH₂-O), 3.98 (m,4H,-Ar-O-CH-CH₃), 1.95 (s, CH₃-CH=CH₂),1.29-1.83 (m,22H,-CH₂), 0.89 (t, 3H, CH₃-).

2.3.7 6-(3- hidroxil- 4 - {[4 – (1-metil-heptiloxifenil] imino} metil} fenoxil hexil -2- metacrilato (M6R7q).

De esta misma forma se realizo el monómero quiral (ver figura 13b), pero se utiliza la anilina quiral (ver figura 12), con el fin de conferir actividad óptica a la molécula sintetizada.

¹H-NMR, δ ppm, CDCl₃: 9.80 (s, 1H, Ar-OH), 7.06 (s, 1H, Ar-N=CH-Ar); 7.33 y 7.10 (s, 3H, Ar-H), 7.43 (d, 2H, O-Ar-H), 6.52 (d, 1H, O-Ar-H), 6.36 (s, 1H, O-Ar-H), 5.29 (2H, s,

trans, CH₂=CH), 4.73 (2H, s, cis, CH₂=CH), -3.99 (t, 2H, -CH₂-O), 4.36 (m, 1H, -Ar-O-CH-CH₃), 2.00 (s, CH₃-CH=CH₂), 1.48 (m, 2H, CH₂-O), 1.38 (3H, m, CH₃-CH-Ar), 1.85 (m, 10H, -CH₂), 1.40 (m, 8H, -CH₂-CH₂-), 0.89 (t, 3H, CH₃-).

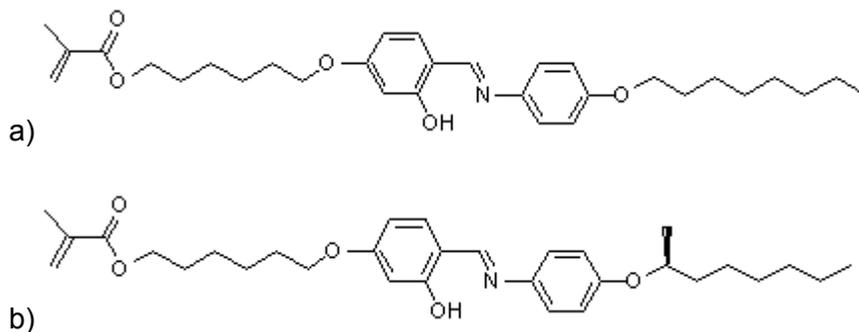


Figura 13. Estructura de las méculas en estudio: a) M6R8; b) M6R7q.

2.4 Preparación del Monómero M68R

2.4.1 2-hidroxi-4-(octiloxi)benzaidehído (8R): En un equipo compuesto de un balón de dos bocas, refrigerante, trampa de cloruro de calcio, termómetro, agitador magnético y manto calefactor, se disuelve una cantidad equimolar de 2,4-dihidroxibenzaldehído (24,07 mmoles) y bicarbonato de sodio en DMF. La mezcla de reacción se mantiene en equilibrio a 100° C y se agrega la misma cantidad de 1-bromooctano (27,68 mmoles) con un 15% en exceso. La reacción se controla por cromatografía en placa fina, siendo el tiempo de reacción entre 12 y 24 horas. Al término de la reacción, se deja enfriar, se agrega agua y se extrae con éter. La fase etérea se lava en formas sucesivas con agua para extraer el DMF de la solución. Enseguida el producto se seca con sulfato de sodio anhidro y se concentra. La purificación se realiza por cromatografía en columna utilizando como soporte silicagel, en una mezcla de tolueno:acetato de etilo 10:1 como eluyente. Rendimiento: 80 %

¹H-NMR, δ ppm, CDCl₃: 10.26 (s, 1H, Ar-CHO); 7.74 (d, 1H, H-Ar); 6.35 (d, 1H, H-Ar); 6.35 (s, 1H, H-Ar); 3.96 (t, 2H, CH₂-O); 1.74 (m, 2H, CH₂-O); 1.20 (m, 10H, -CH₂-); 0.83 (t, 3H, CH₃-).

2.4.2 5-(octiloxi)-2-[[4-(4-hidroxifenil)imino]nnetil]fenol (A8R): En un equipo compuesto de un balón de una boca, refrigerante, agitador magnético, manto calefactor y trampa de cloruro de calcio, se disuelve una cantidad equimolar de 4-aminofenol (3,59 mmoles) y aldehído 8R en etanol. la mezcla de reacción se refluja durante 2 horas, cuyo avance se controla por cromatografía en placa fina. El producto se obtiene como precipitado amarillo y se purifica mediante recristalización en etanol. Rendimiento: 60%

¹H-NMR, δ ppm, CDCl₃: 8.49 (s, 1H, Ar-N=CH-Ar); 7.19 (m, 1H, Ar-H); 7.16 (m, 2H, Ar-H), 6.88 (m, 2H, Ar-H); 6.48 (d; 2H, Ar-H); 3.98 (t, 2H, αCH₂-O); 1.79 (m, 2H, βCH₂-O), 1.26 (m, 10H, -CH₂-); 0.88 (t, 3H, CH₃-).

2.4.3 6-(4-[-(2-hydroxy-4-octaoxifenil)mutilen]amino)fenoxi)Hexil-2-

metacrilato (M68R): En un equipo compuesto de un balón de una boca, agitador magnético, refrigerante, manto calefactor y trampa de cloruro de calcio, se disuelve una cantidad equimolar de A8R (2,17mmoles) en etanol, y KOH a la que se agrega un 10% en exceso de M6I (2,38 mmoles) y una pequeña porción de hidroquinona. El tiempo de reacción aproximado es de 12 horas, cuyo avance se controla mediante cromatografía en placa fina. La mezcla de reacción se purifica mediante cromatografía, utilizando como soporte silicagel, en tolueno:acetato de etilo 10:1 como eluyente. El producto obtenido, se precipita con etanol en frío. Rendimiento- 60%

¹H-NMR, δ ppm, CDCl₃: 13.53 (s, 1H, Ar-OH), 8.44 (s, 1H, Ar-N=CH-Ar); 7.22 (s, 3H, Ar-H), 7.11(d, 2H, O-Ar-H),6.29 (2H, d, trans, CH₂=CH),5.70 (2H, d, cis, CH₂=CH), -3.95 (t, 2H, αCH₂-O); 3.66 (m, 4H, Ar-O-CH₂), 2.00 (s, CH₃-CH=CH₂), 1.75 (m, 2H, β CH₂-O), 1.22 (m, 10H, -CH₂-); 0.88 (t, 3H, CH₃-).

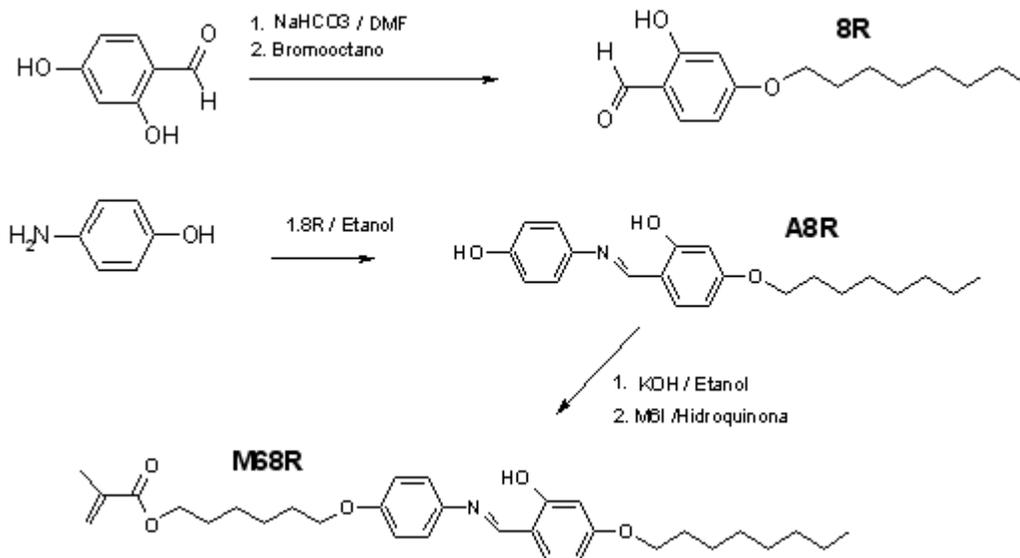


Figura 14. Ruta sintética para el monómero M6A8R.

2.5 Polimerización del Monómero

2.5.1 Polimerización

La polimerización se llevo a cabo vía radicales libres. Se disuelve la muestra en tolueno (previamente secado con sodio), y se hace purgar N₂ sobre ella. Enseguida se agrega AIBN (aso-isobutironitrilo) como iniciador de la polimerización en una concentración 2M, mediante una jeringa con el fin de que no entre aire a la muestra. El compuesto se deja en la estufa por 48 horas a 60° C. Una vez terminada la reacción se deja caer sobre acetona con el fin de que precipite el polímero. Se recristaliza en Etanol o en Acetona. Rendimiento: 56%

2.5.2 Formación del composito (PM6R8-M6R8)

Se pesa el monómero y el polímero en una relación (2:1), y ambos se disuelven en tolueno previamente secado con Na°. La mezcla se filtra con el fin de sacar alguna impureza presente y se deja evaporar. Una vez terminado este proceso se deja en una estufa a vacío con un poco de calentamiento, para asegurar que la mezcla está completamente seca.

2.6 Parte experimental – Modelación.

2.6.1 Armado del Cluster.

Se construyó un cluster de cálculo tipo Beowulf conformado por 3 computadores Pentium 4 de 2.8 Ghz con tecnología Hyperthreading (HT) con 512 MB de RAM cada uno y 80 GB de disco duro, a excepción del nodo principal que cuenta con 420 GB. Cada nodo cuenta con una tarjeta de red de 1 Gbit/s de velocidad y se intercomunican a través de un switch de la misma velocidad. Además, el nodo principal cuenta con una tarjeta 3D Nvidia GeForce MX-4000 para facilitar la visualización de los sistemas moleculares. El sistema operativo utilizado es Gnu/Linux, plataforma necesaria para efectuar cálculos en paralelo como cualquier sistema Unix. La distribución elegida es Fedora Core 3, debido al conocimiento que ya se tenía de ella, pero principalmente porque presenta un gran soporte para computadores y tarjetas de última generación que se requieren para este tipo de sistema. Se utilizó un kernel de tipo paralelo para procesadores simultáneos (SMP), con el objeto de aprovechar la tecnología HT, lo que permite que el cluster funcione como si tuviera 2 procesadores en cada nodo.

Al utilizar el software Moscito 4 fue necesario compilar el programa para adaptarlo a la plataforma de tal manera de obtener la máxima eficiencia. Sin embargo se requirió compilar y optimizar las librerías de transformadas de Fourier FFTW para cálculo en paralelo. La paralelización se basa en las librerías de comunicaciones LAM/MPI (Local Area Multicomputer / Message Passing Interface) [26]. A pesar que Fedora 3 trae estas librerías listas para funcionar, fue necesario instalarlas y compilarlas desde código fuente para aprovechar al máximo su capacidad y que fueran compatibles con los programas de Dinámica Molecular y Mecánica Cuántica. Además se instaló otro programa de Dinámica Molecular, Gromacs [27-28] que funciona en forma ya sea independiente o paralela. Este software es más poderoso pero requiere de más trabajo para generar un campo de fuerzas para un cristal líquido termótrope comparado con Moscito 4, que ya había sido aplicado a este tipo de compuestos [29-30]. También se instalaron programas que ayudan en la visualización y análisis de los resultados como VMD[31] y Xmgrace [32].

2.6.2 Creación del Campo de Fuerza Molecular

Para crear el campo de fuerzas de una molécula se comienza por dibujarla con ayuda del programa Gabedit [33], el cual es una interfaz gráfica para programas de mecánica cuántica, métodos semiempíricos o mecánica molecular como el Gaussian98 [34], Gamess[35], MPQC [36] y Mopac 7 [37] entre otros. Luego se calcula la minimización de energía de la molécula por métodos ab-initio Hartree-Fock(HF) basado en 6-31G*, método utilizado en otros experimentos [38]. Con esto se obtiene la estructura minimizada y las cargas parciales para cada átomo que serán necesarias para construir el potencial electrostático (ver figura 15).

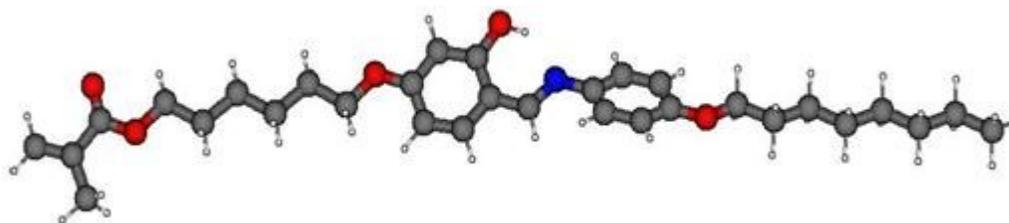


Figura 15. Estructura de mínima energía para el compuesto M6R8.

Luego, se utiliza un programa utilitario de Moscito 4 para entregar los datos en forma de matriz XYZ junto con las cargas y leer el potencial electrostático generado. El programa crea el campo de fuerzas describiendo los potenciales de enlace, flexiones de ángulos, planos diedros, etc, basado en tablas de parámetros que describen campos de fuerzas para varios sistemas ya estudiados. En este caso el campo de fuerzas para cada segmento en particular de una molécula en Moscito 4 se deriva de AMBER94 [39]. Dichos campos de fuerzas individuales generan la descripción del campo de fuerzas para la molécula en estudio, dejando indefinidos los parámetros que no tenga incorporados. Esta definición que involucra fuerzas, potenciales y funciones de restricción que definen el comportamiento de las interacciones tanto intramoleculares como intermoleculares es la denominada topología de la molécula. Luego, el sector topológico más pequeño se define a partir de 2 átomos y su enlace. Los sectores topológicos en una estructura pueden entonces ser muy variados ya que sólo involucra una parte de la molécula con muchos o varios átomos, ángulos diedros y sectores específicos.

En el caso de M6R8 no quedaron definidos 2 sectores topológicos en su estructura, que corresponden al ángulo diedro del enlace $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ en la cadena oxialifática final y a otro ángulo diedro en el enlace C=N del grupo azometino. Para el primero sector topológico, se tomaron los datos de un campo de fuerzas general GAFF [40] ajustando los parámetros para el campo de fuerza de Moscito 4. Para el segundo sector topológico se parametrizó utilizando el programa Gaussian98 utilizando los valores de función potencial, para completar el ángulo propio del diedro. Cada vez que se modifica o agrega un parámetro o término del campo de fuerzas es necesario estudiar nuevamente el comportamiento del sistema mediante las simulaciones. Al agregar estos parámetros el sistema respondió de mejor manera en la interacción de los grupos mesógenos que demoraban menos al interactuar, disponiéndose en forma planar uno sobre otro.

De forma análoga se crearon los campos de Fuerza para M68R. En el caso de M6R7q, se usaron los valores y constantes que proporcionaba el campo de fuerza de MOSCITO 4 para M6R8.

2.6.3 Parámetros de la simulación

Una vez que se ha completado el campo de fuerzas se procede a generar la configuración del sistema, que corresponde a establecer cuantas moléculas tendrá el sistema, la posición de cada molécula y por consiguiente de cada átomo y el tamaño del sistema. Para esto se utiliza la topología que incluye el campo de fuerza molecular para M6R8 desarrollado anteriormente y se le proporciona la información de cuantas moléculas disponer en las direcciones x, y, z. Luego de esto se tienen que definir los parámetros para ejecutar la simulación, lo que necesariamente se tiene que lograr utilizando una metodología de prueba y error para muchos parámetros.

Para el paso de tiempo, el cual corresponde al Δt de las ecuaciones de movimiento a temperaturas dentro del rango de los 300 y 400 K, si se especifica en 1 fs (10^{-15} segundos) la caja de simulación generalmente se desintegra (rigurosamente explota). Si el valor cambia 2 a fs esto no sucede y la simulación continua normalmente. Cuando las temperaturas se encuentran dentro del rango de los 400 a 1.000 K, especificando 1

fs en el paso de tiempo, la simulación tiene un desarrollo normal. Otro de los parámetros que fue necesario establecer es el factor de compresibilidad. El programa lo calcula ya sea internamente o se le puede pedir al programa que utilice un valor arbitrario. Para el caso del compuesto M6R8 se utilizó el mismo factor utilizado en experimentos de piezoelectricidad de materiales de este tipo [41]. Luego de diferentes pruebas realizadas en las simulaciones, el sistema se comportó de manera mucho más estable y cercana a lo experimental.

Se establecen parámetros generales comunes a todas las simulaciones que se utilizarán para estudiar los casos. Para ello se requieren algunas definiciones:

Ewald grid fast, que corresponde al método usado para manejar las interacciones electrostáticas entre partículas que reemplaza al lento algoritmo de Ewald, mediante Particle Mesh ewald (PME) [42-43]. Permite aumentar la velocidad de convergencia en el cálculo utilizando sumas de recíprocos de nubes Gaussianas que reemplazan a las cargas puntuales en una rejilla construida en el sistema.

Kspace PME 24 60 36 4, es la cantidad de grillas que tiene la rejilla del sistema en las direcciones x y z. El último número corresponde al orden de la función de interpolación utilizada en el cálculo. Dichos parámetros corresponden al ejemplo que usa Moscito 4 para un cristal líquido.

Alfa, que es el ancho de las nubes gaussianas usadas en el sistema, el que toma un valor de 5.36. Este valor es adimensional y se utiliza para la precisión del cálculo de cargas en el espacio.

El factor de compresión, que corresponde a la fuerza requerida para la compresión de la caja. En nuestro caso, corresponde a un valor experimental de $1.667 \times 10^{-5} \text{ bar}^{-1}$, reportado con anterioridad [41].

Radio de corte esférico para calcular las fuerzas de todos los sitios intermoleculares no enlazados: 9 Å

Radio de corte esférico para determinar los pares átomo-átomo intermoleculares: 11 Å

Tolerancia para posiciones restringidas por el procedimiento SHAKE: 1×10^{-4} (Capítulo 1.7.6)

Los parámetros que varían para las simulaciones son temperatura (K), presión (bar), tiempo de paso (ps, 10^{-12} segundos), número de pasos y número de moléculas en algunos casos. El tiempo de paso es una variable que multiplicado por el número de pasos proporciona el tiempo total de simulación.

La temperatura es controlada utilizando el algoritmo de Berendsen [44], el cual reajusta la temperatura del sistema como si estuviera inmerso en un baño térmico. Esto se realiza reescalando las velocidades de las partículas por un factor determinado, y por consecuencia controlando la temperatura del sistema por influencia en la energía cinética la cual está acoplada a un reservorio térmico externo en cada paso de tiempo.

2.6.4 Simulación M6R8 monocapa:

Se simuló un sistema de 108 moléculas subiendo la temperatura a 1.000 K y luego disminuyendo lentamente hasta llegar a la temperatura de estudio de 368 K. Para realizar la pendiente de temperatura fue necesario crear un algoritmo que proporciona la temperatura inicial al programa MOSCITO 4 el cual minimiza la energía del sistema y mantiene la temperatura utilizando el algoritmo de Berendsen. Luego, al terminar la simulación a esa temperatura el algoritmo nuevamente proporciona una nueva temperatura al sistema resultante de la simulación anterior. Así, recursivamente se construye la pendiente de temperatura. Luego el sistema se estudia a la temperatura de 368 K.

2.6.4 Simulación M68R monocapa.

En forma análoga a la simulación de M6R8 descrita anteriormente, se simula un sistema de 108 moléculas de M68R formando una monocapa y se estudia el sistema para obtener el parámetro de orden a la temperatura de 368K tomando en cuenta que este compuesto experimentalmente sí presenta una fase nemática a dicha temperatura.

2.6.5 Simulación M6R8 multicapas:

Se simuló un sistema de 512 moléculas del compuesto M6R8 a $T=350$ K, $P=1,031$ bar, a partir de la conformación de un sistema de capas ideal forzado tipo esmética A. Luego de minimizar la energía del sistema, se asegura que ésta mantiene constante, tanto la energía cinética, potencial y total. El proceso necesito de 5 ns, y se procedió a medir sus propiedades durante 2 ns, lo que requirió de 1.000 pasos con 2 fs para cada uno de ellos.

También se estudio el parámetro de orden a partir de un modelo ideal forzado de capas para M6R8 pero a $T=360$ K y se minimizó la energía. Luego se dejo estabilizar el sistema en las mismas condiciones de la simulación anterior.

2.6.6 Simulación M6r7q multicapas:

Para este compuesto se realizó una simulación análoga al estudio de M6R8 en multicapas partiendo de una estructura tipo fase esmética A forzada a una temperatura de 350 K, teniendo como referencia la estructura del M6R8, que presenta una fase esmética C en esas condiciones.

3. Resultados y Discusión

3.1 Análisis Térmico Diferencial

El DTA del compuesto M6R8 (ver figura 16) permite establecer que existe al menos una mesofase, ya que presenta 2 peaks claros de transición de fase. Sin embargo la microscopía de luz polarizada revela la existencia de 2 mesofases, esméctica A y esméctica C (ver figura 17). La transición es de segundo orden, ya que sólo se observa una leve variación de entalpía con Cp constante.

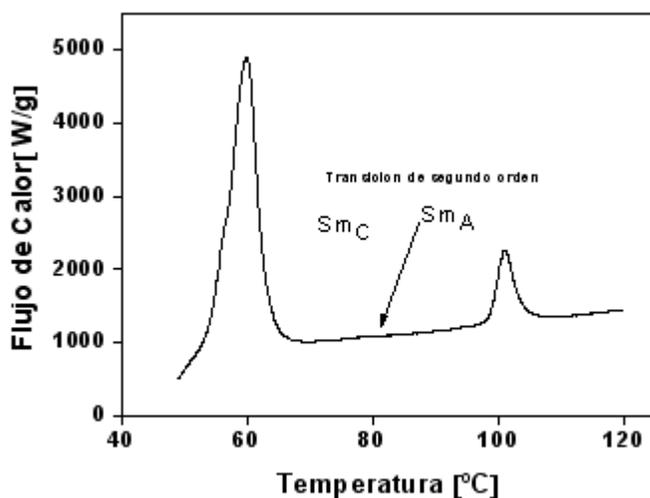


Figura 16. Análisis térmico Diferencial del monómero M6R8 en una rampa por calentamiento.

En la figura 16 se observan texturas de una mesofase SmA y SmC. La fase SmA se encuentra cerca del estado Isótopo y la fase SmC cerca del estado cristalino. Variaciones en el ángulo de inclinación de las moléculas, en la fase esméctica C, ocasionan la birrefringencia observada (figura 17a), en tanto que la orientación

homeótrofa en la fase esméctica A produce la textura mas difusa observada (figura 17b).

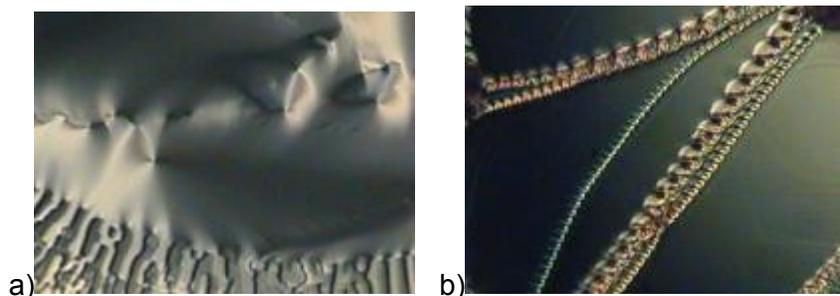


Figura 17. Mesofases del M6R8 a) Fase Esméctica C a 61° C; b) Fase Esméctica A a 90° C.

Observando el DTA (ver figura 18) obtenido para el compuesto M6R7q se observa sólo un cambio de fase del estado sólido al isotrópico, a los 46° C, no advirtiéndose la aparición de mesofases. Un análisis por microscopía de luz polarizada no revela texturas representativas de mesofases. Sólo se observa la fase cristalina y la líquida

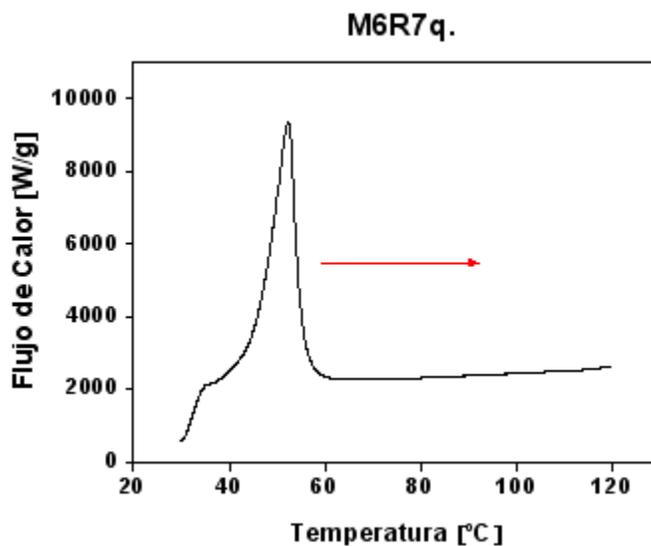


Figura 18: Análisis térmico diferencial (DTA) para el monómero M6R7q. .

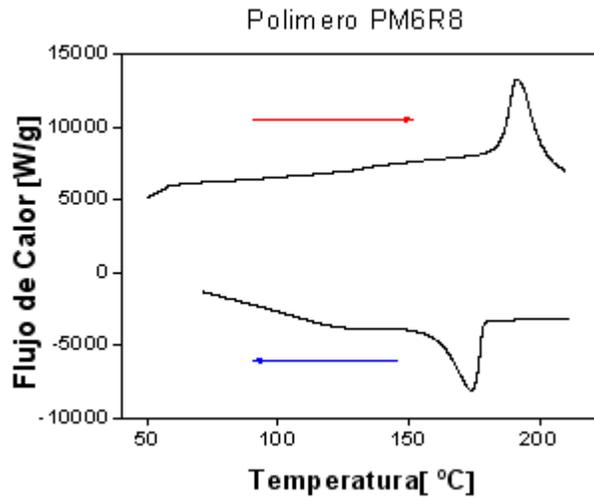


Figura 19: Análisis térmico Diferencial del polímero PM6R8.

El polímero PM6R8 (ver figura 19) presenta fases líquido cristalinas, obviamente a temperaturas más elevadas que para el monómero. Tanto el polímero como los compósitos no presentan texturas representativas de una fase esméctica específica. Luego su caracterización se realiza usando otras técnicas como la difracción de rayos X. Por DTA, en el caso del PM6R8-M6R8 33%, sólo se observa el punto de aclaramiento (figura 20).

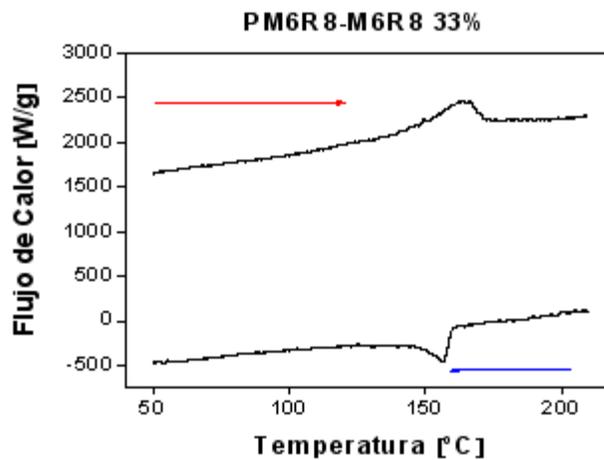


Figura 20: DTA del compuesto PM6R8-M6R8.

Los datos obtenidos en la tabla 1, corresponden al peso molecular e índice de polidispersidad del PM6R8. Estos datos fueron obtenidos mediante Cromatografía de Permeación en Gel (GPC).

Tabla1: Datos del polímero PM6R8.

Peso molecular Promedio (M_w)	M_w $I_p = M_w/M_n$	Viscosidad Intrínseca
147868	1,27	38,8

3.2 Resultados Técnica piroeléctrica

Para realizar las curvas de respuesta eléctrica (γ) y polarización espontánea (P_s), se calibro el equipo con un estándar FLC 397, el cual posee una polarización espontánea conocida, $P_s = 180 \text{ nC/cm}^2$ [41]. Con dicho valor es posible determinar un factor de conversión para el voltaje piroeléctrico que el amplificador lock-in arroja, y evita el determinar la constante dT/dt necesaria para la calibración del sistema (ver cap. 1.2)

Es conocido que para la mezcla PM6R8-M6R8 33% (ver figura 21) se observa una respuesta eléctrica y una polarización interesantes. De hecho se considera como un estándar secundario en la técnica de piroelectricidad, ya que corresponde a homólogos de los sistemas que se están estudiando.

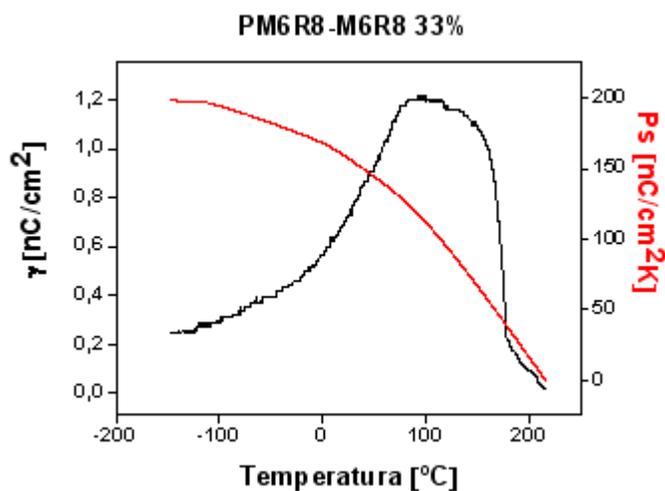


Figura 21: Respuesta eléctrica del compuesto PM6R8-M6R8 33%

Sin embargo, al utilizar M6R7q se modifican completamente las propiedades ferroeléctricas del sistema. Corresponde a una estructura similar al monómero M6R8, con un grupo metilo lateral en la cadena oxalifática que imparte la quiralidad al sistema. Dicha modificación estructural, cambia las propiedades eléctricas que se pueden observar en el sistema al mezclarlo con PM6R8. El intercambio total de M6R8 por M6R7q, produce una disminución a la mitad de la señal piroeléctrica, como se observa en la figura 22a. El DTA en la figura 22b, indica que existe una mezcla homogénea con un punto de aclaramiento bastante menos definido.

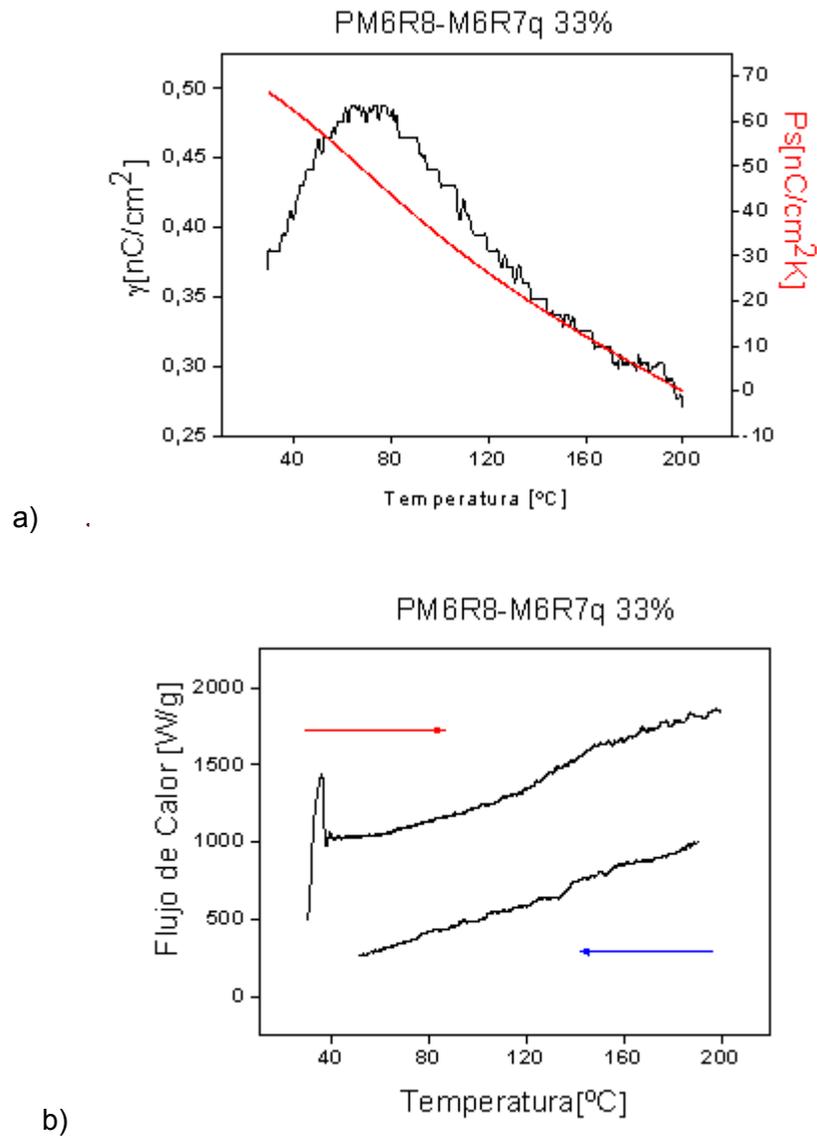


Figura 22: Compósito PM6R8-M6R7q (66:33): a) grafico de polarización (P_s) y Respuesta eléctrica (γ) v/s Temperatura; b) DTA.

Para verificar la modificación que se produce en el sistema por la incorporación de un grupo metilo, se comprobaron porcentajes del 10 y 30% ,respectivamente, guardando la proporción total de un 33 % de huésped en la red polimérica con M6R8. Se constató que prácticamente no hay variación en las propiedades observadas al reemplazar en

cualquiera de dichas proporciones con el monómero quiral, esto es una disminución de casi un 40% en la señal observada (Figura 23).

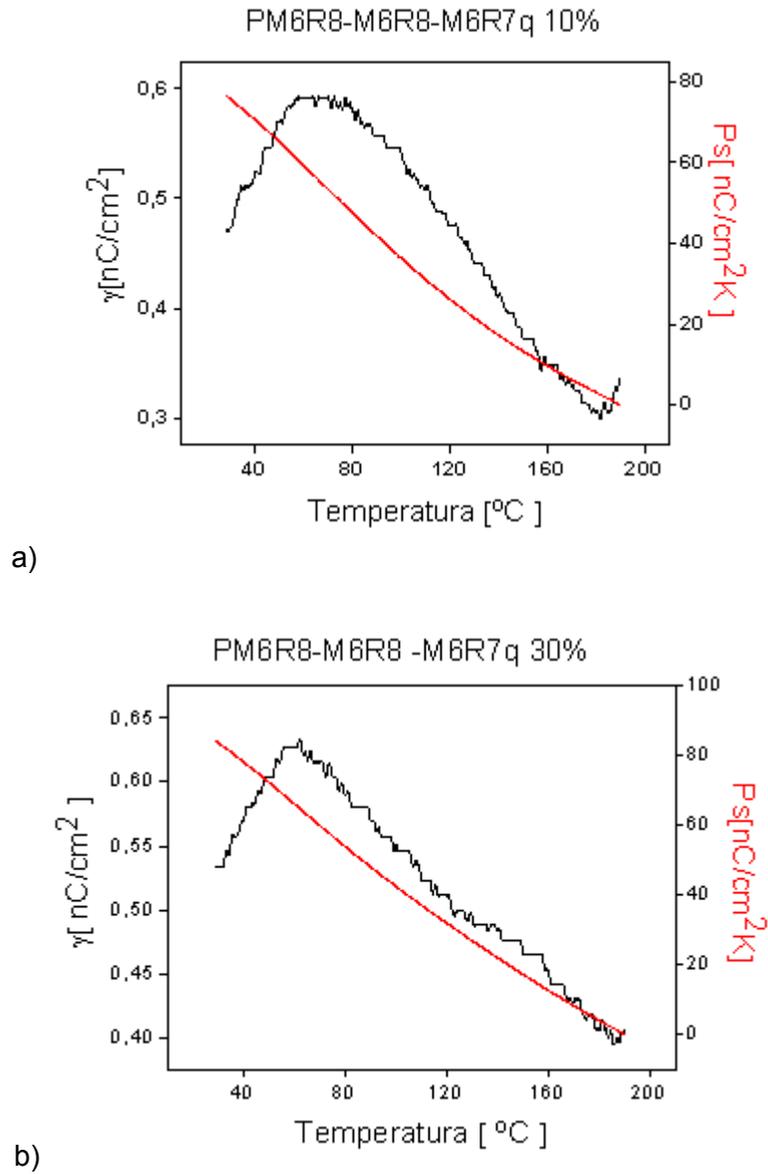
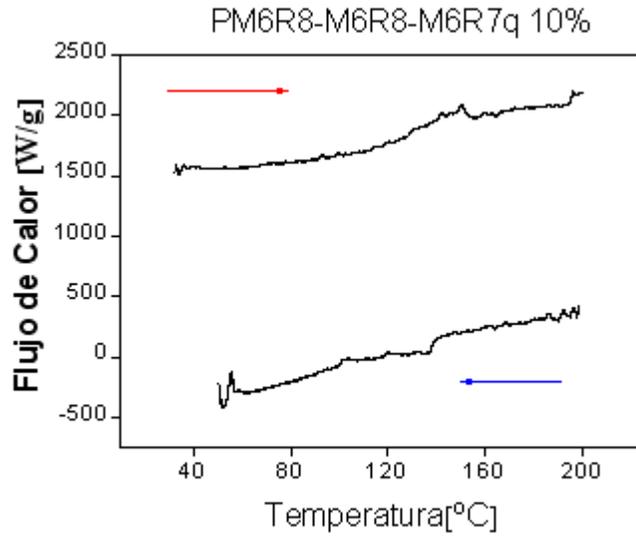
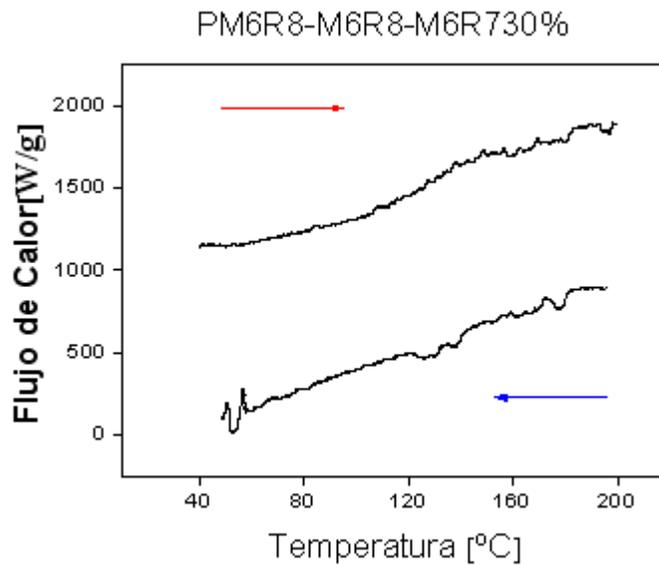


Figura 23: Gráfico de polarización (P_s) y Respuesta eléctrica (γ) v/s Temperatura para a) PM6R8-M6R8 3%-M6R7q 10% b) PM6R8-M6R8 3%-M6R7q 30%

Los DTA de los compósitos enseñan que la incorporación del nuevo huésped modifica la estructura del mismo ya que sólo para cantidades iguales o menores a 10% de M6R7q es posible observar claramente la transición al isótropo (figura 24).



a)



b)

Figura 24: DTA para a) PM6R8-M6R8 3%-M6R7q 10% b) PM6R8-M6R8 10%-M6R7q 30%

En la figura 25a, se muestran las curvas de histéresis obtenidas para la mezcla de PM6R8-M6R7q-33% a 150°C, la que se compara con la histéresis obtenida para el PM6R8-M6R8-33% en la figura 25b, en las mismas condiciones. En ambos casos la forma de la curva muestra un comportamiento de tipo antiferroeléctrico. La única diferencia, atribuible al grupo metilo lateral, es una asimetría en las ramas de la histéresis. La explicación de ello puede atribuirse a distintos tiempos de respuesta, dependiendo del sentido del campo que se aplica. Luego, queda claro que ambos compósitos presentan una disposición de sus dipolos en dirección opuesta antiparalelas, como ocurre en un sistema antiferroeléctrico. La influencia del grupo metilo puede atribuirse entonces no solo en disminuir la señal, sino que también en un aumento de viscosidad del sistema en un sentido, en donde probablemente el grupo metilo disturba la rotación libre de las cadenas laterales.

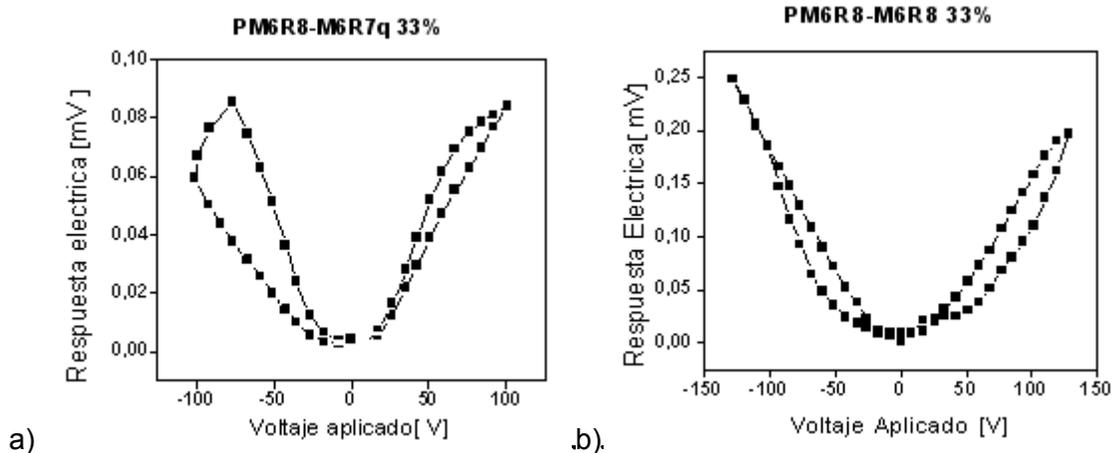


Figura 25. Curva de Histéresis para los compósitos a) PM6R8-M6R7q 33%; b) PM6R8-M6R8 33%.

3.3 Resultados Simulación

Se comprobó que para fases totalmente ordenadas en modelos forzados los valores calculados eran del orden de 1. El programa Moscito 4 no presenta una herramienta que facilite el cálculo del parámetro de orden durante el cálculo o posteriormente para el análisis de las trayectorias. Para ello se creó una herramienta en lenguaje C que permite utilizar las bibliotecas del programa Gromacs para acceder a las posiciones de todos los átomos. Fue creado de forma genérica de tal modo que permite establecer un vector entre 2 átomos dentro de la topología y luego, conociendo el número total de moléculas, es posible establecer ese mismo vector para el resto de las moléculas. La suma de todos estos vectores determina la dirección y magnitud del vector director n . Luego, se obtiene el promedio de los ángulos de cada vector molecular respecto del vector n , permitiendo obtener el parámetro de orden usando las fórmulas 9, 10 y 11.

En dinámica molecular es necesario asignar átomos con los cuales se determinarán vectores representativos del eje molecular. Para definirlo es necesario establecer una referencia dentro de la topología molecular. Para el caso del compuesto M6R8 se prueban 3 opciones: el enlace C-N dentro del grupo mesógeno, los carbonos externos de los bencenos del grupo mesógeno o los oxígenos terminales del grupo mesógeno como vectores de referencia del eje molecular más largo. Dentro de estas opciones, obviamente la menos representativa corresponde al enlace C-N, siendo las otras dos comparables entre sí.

De esta forma y aplicando los rangos experimentales para el parámetro de orden, es posible determinar qué sistemas forman capas y cuáles no lo hacen. Siguiendo además el ángulo de inclinación θ (ver figura 3b) y su variación, será posible determinar la formación de capas ortogonales e inclinadas.

3.3.1 Simulación en monocapa de M6R8 y M68R

Para la simulación de la monocapa de M6R8 existente se encontró que presenta un parámetro de orden de aproximadamente 0,6. Dicho valor es un poco alto para una fase nemática, lo que se corrobora con los datos experimentales ya que M6R8 no

presenta esta fase. Luego dicho valor debe asociarse a la formación de una monocapa en la fase esméctica A. El compuesto M68R presenta un valor menor, con un promedio de 0.4 a $T=370$ K, lo que concuerda experimentalmente con una fase nemática. Se puede observar la visualización como resultado de la simulación en la figura 26 para esta mesofase.

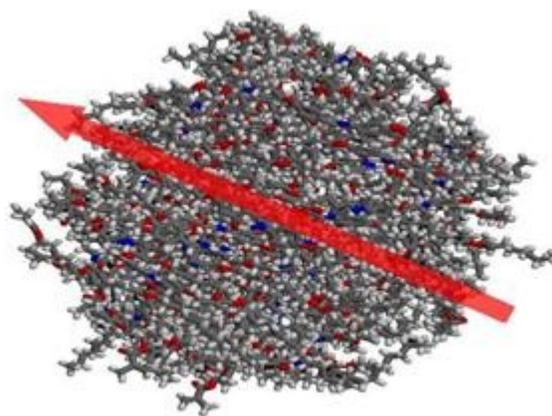


Figura 26: M68R nemático con su vector director esquematizado

3.3.2 Simulación M6R8 en Multicapas

Para el compuesto M6R8 al simular multicapas durante 4 ns a 350 K, se puede observar una fase esméctica C con conformación anticlínica en algunas de sus capas. Sin embargo esto se puede deber a que al partir de una estructura forzada se requiere de mucho más tiempo de simulación para saber si las capas estarán configuradas de forma sinclínica o anticlínica. Al dejar descansar el sistema por 5 ns más se pudo observar una fase anticlínica (figura 27a). En la simulación del M6R8 a 360 K durante 2 ns después de llegar al equilibrio, se observan algunas capas con inclinación de 8,23 grados en promedio y el resto con una inclinación prácticamente nula, de 0,71 grados promedio. Experimentalmente se espera una capa esméctica A, lo que concuerda con el último valor obtenido para esas capas. Probablemente si el sistema se simula 10 ns más este alcance la conformación esperada. Si no es así sería necesario ajustar los parámetros del campo de fuerza molecular.

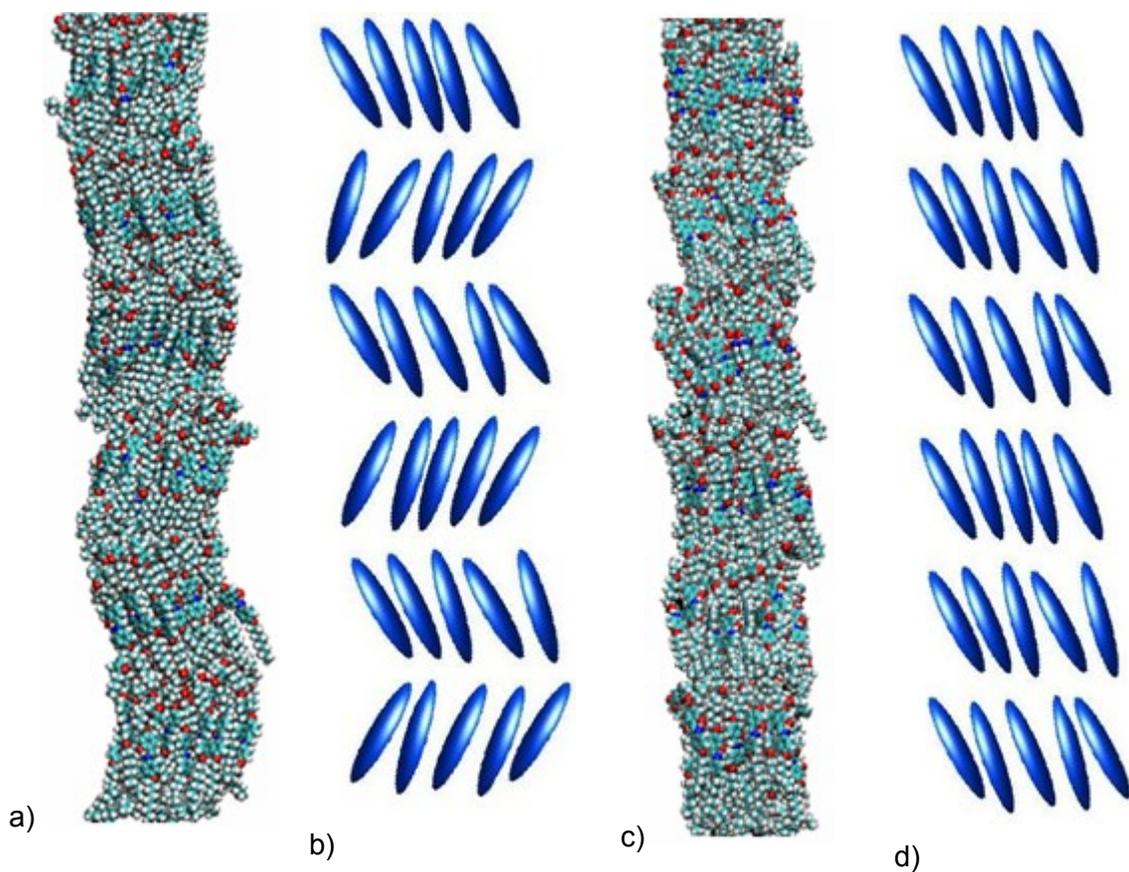


Figura 27: a) Fase esméctica C anticlínica obtenida por modelación molecular; b) modelo de dicha fase; c) fase esméctica C sinclínica obtenida por modelación molecular; d) modelo de dicha fase.

El parámetro de orden para el compuesto M6R8 se midió de 3 formas: utilizando el enlace C-N del grupo mesógeno, utilizando los carbonos terminales de los bencenos del grupo mesógeno (36-57) y los oxígenos que encierran al grupo mesógeno (38-55). En las figuras 28a se puede observar el espesor de intercapas en función del tiempo de la simulación de los tres tipos. De dichos cálculos puede determinarse que el uso de los carbonos terminales y de los oxígenos entrega el mismo comportamiento, lo cual indica que ambos representan de forma fidedigna el eje molecular más largo del

compuesto en estudio. Por otro lado en la figura 28b se observa el ángulo de amplitud correspondiente al parámetro de orden, similar a lo que ocurre en la figura 28a.

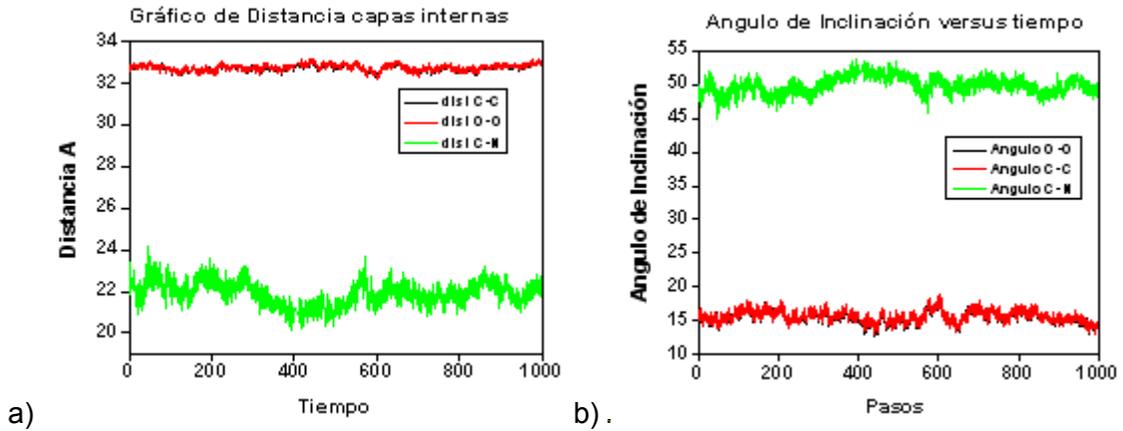


Figura 28: a) Distancia entre capas; b) ángulo del monómero M6R8.

En la tabla que se muestra a continuación, se observan los valores obtenidos por simulación en comparación con aquellos obtenidos experimentalmente. Se observa que al utilizar los vectores C-C ó O-O se obtienen valores cercanos a los valores experimentales [42].

Tabla Resumen

	Angulo θ	Distancia capas	Distancia interna
Vector C-C	15,72	35,89	32,73
Vector O-O	15,62	35,89	32,76
Valor Experimental	12,53	34,06	-----

3.3.3 Simulación multicapas M6R7q

Para el compuesto M6R7q a partir de una fase esméctica A forzada a $T=350$ K, se observa durante la simulación de 2 ns, que no se conserva el ordenamiento líquido cristalino, inclusive utilizando el parámetro de orden de una fase nemática, para el que se desarrolla un valor de 0,19 partiendo de una situación ideal de 1,0 (ver figura 29). Esto se corrobora con los datos experimentales presentados anteriormente que muestran que el M6R7q no desarrolla fases líquido cristalinas, sino que es líquido a esa temperatura. Debería esperarse entonces un valor de éste parámetro de prácticamente cero, típico para un estado líquido. Al continuar la simulación por 2 ns más el parámetro sólo disminuyó a 0,18. Es recomendable el poder estudiar el sistema por unos 10 a 20 ns más para saber si disminuye a cero o si mantiene un cierto valor. Si sucede esto último podría deberse a un defecto en el campo de fuerzas y sería necesario ajustarlo.

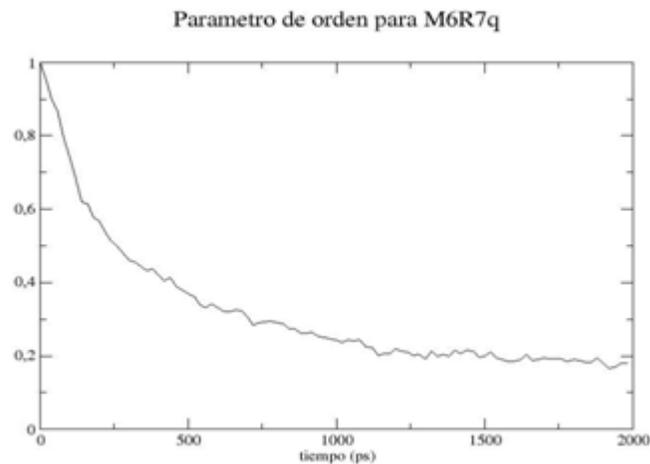


Figura 29: Parámetro de orden del monómero M6R7q.

4. Conclusiones

El esquema utilizado de síntesis convergente permitió obtener monómeros con un centro quiral y su respectivo polímero con buen rendimiento.

La caracterización por Microscopía de Luz Polarizada complementa eficientemente las técnicas calorimétricas o DTA, permitiendo identificar la transición de fase $S_C - S_A$

El monómero M6R7q no presenta características líquido cristalino, por lo tanto afectará negativamente en la señal eléctrica y polarización del sistema al formar un compuesto con el polímero PM6R8.

Compósitos de M6R7q y M6R8 con PM6R8 presentaron un comportamiento similar, en donde la polarizabilidad encontrada disminuye drásticamente la señal del sistema en las proporciones estudiadas.

Un sistema de cálculo para dinámica molecular fue implementado y exitosamente comprobado con datos experimentales de moléculas en estudio.

La simulación por dinámica molecular demostró ser una herramienta eficiente para predecir características líquido cristalinas en nuestros sistemas, ya que para el monómero M6R7q no se observó la formación de mesofases, de la misma manera que lo observado con la molécula obtenida en laboratorio.

El parámetro de orden, nos da información de la mesofase presente en el sistema, la que está relacionada con el monómero en estudio.

El mayor éxito de la simulación fue obtener valores de ángulo de inclinación y espesor de la capa, similares a los experimentales, por lo que es una muy buena herramienta para el estudio de estos materiales.

BIBLIOGRAFIA

- [1] S.B. Lang, *Ferroelectrics*, 7, (1974), 231.
- [2] G. Friedel, *Ann. Phys. (Fr)*, 18, (1922), 273.
- [3] I. Dierking, *Textures of liquid Crystals*,
- [4] A R.B. Meyer, L. Liebert, L. Strzelcki, P. Keller, *J. Phys.*, 36, L69, 1975.
- [5] B E. A. Soto Bustamante, S. V. Yablonsky, L. A. Beresnev, L. M. Blinov, W. Haase, W. Dultz, and Yu. G. Galyametdinov, "Methode zur Herstellung von polymeren pyroelektrischen und piezoelektrischen Elementen", German Patent: No. 195 47 934.3 (20.12.95) DE195 47 934 A1, 26.06.97, European Patent: EP 0 780 914 A1 25.06.97, Japan Patent: JP 237921/907 09.09.97, US Patent: US 5 833 833, 10.11.98.
- [6] C E. A. Soto Bustamante, S. V. Yablonsky, B. I. Ostrovskii, L. A. Beresnev, L. M. Blinov, W. Haase, *Liquid Crystals*. 21: 829, 1996.
- [7] D T. Niori, T. Sekine, J. Watanabe, T. Furukawa, H. Takezoe, *J. Mater. Chem.*, 6, 1232, 1996.
- [8] E.A.Soto Bustamante, P.A.Navarrete Encina, T.Weyrauch and R.Werner *Ferroelectric*, 243, (2000) 125-135
- [9] Information for user of Mettler Toledo Thermal Analysis Systems- December 1997.
- [10] USER COM N°7. Mettler Toledo Thermal analysis system (1998) 1-5.
- [11] B. J. Alder and T. E. Wainwright *J. Chem. Phys.* 27, 1208 (1957)
- [12] B. J. Alder and T. E. Wainwright *J. Chem. Phys.* 31, 459 (1959)
- [13] B. J. Alder and T. E. Wainwright *J. Chem. Phys.* 33, 1439 (1960)
- [14] W. W. Wood and F. R. Parker *J. Chem. Phys.* 27, 720 (1957)
- [15] A. Rahman *Phys. Rev.* 136A, 405 (1964)
- [16] L. Verlet *Phys. Rev.* 159, 98 (1967)
- [17] B. J. Alder and T. E. Wainwright *Phys. Rev. A* 1, 18 (1970)
- [18] L. Verlet *Phys. Rev.* 165, 201 (1968)
- [19] L. Verlet *Phys. Rev.* 159, 98 (1967) (algoritmo Verlet)
- [20] MOSCITO4, D. Paschek and Geiger, Department of Physical Chemistry, University of Dortmund, (2002).
- [17] M. P. Allen and D. J. Tildesley *Computer Simulation of Liquids* Oxford University Press, Oxford (1989) (Leapfrog algorithm)
- [21] J. P. Ryckaert, G. Ciccotti, and H. J. C. Berensden *J. Comput. Phys.* 23, 327 (1977) (Shake algorithm)
- [22] A. J. Stone *The Theory of Intermolecular Forces* Oxford University Press, Oxford (1996) (teoría de las fuerzas intermoleculares)
- [23] N. L. Allinger and U. Burkett *Molecular Mechanics* American Chemical Society, Washington DC (1982) (electrostatic interactions)
- [24] J. E. Lennard-Jones *Proc. R. Soc. Lond. Ser. A* 106, 463 (1924) (Potencial de Lenard Jones)
- [25] A. R. Leach. *Molecular Modelling: Principles and Applications*, 131, A. W. Longman Limited, Edinburgh, England (1996)
- [26] G. Burns, R. Daoud, J. Vaigl, LAM a open cluster environment for MPI, *Proceedings of Supercomputer Forum*, 379-386, University of Toronto, 1994.
- [27] Berendsen, H.J.C., van der Spoel, D. van Drunen, R GROMACS: A message-passing parallel molecular dynamics implementation. *Comp. Phys. Comm.* 91:43-56, 1995
- [28] E. Lindahl, B. Hess, D. van der Spoel, *Gromacs 3.0 a package for molecular simulation and trayectory analysis*, *J. Mol. Mod.* 7:306-317, 2001.
- [29] D. Paschek, S.Y. Yakovenko, A.A. Muravski, A. Geiger: *Atomistic Modelling of Ferroelectric Liquid Crystals*, *Ferroelectrics* 212, 45-53 (1998).
- [30] G. Krömer, D. Paschek, A. Geiger: *Molecular Dynamics Simulation Study of Isotropic and Nematic PCH-5*, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 97, 1188-1192 (1993)

- [31] Humphrey, W., Dalke, A. and Schulten, K., "VMD - Visual Molecular Dynamics", J. Molec. Graphics, 1996, vol. 14, pp. 33-38.
- [32] Paul J Turner, Evgeny Stambulchik, Xmgrace, analysis and plotting package, <http://plasma-gate.weizmann.ac.il/Grace>, 1996-2005.
- [33] Abdul-Rahman A., GABEDIT, Université Claude Bernard Lyon1 Laboratoire de Spectrométrie Ionique et Moléculaire, (2000-2005).
- [34] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
- [35] M.W.Schmidt, K.K.Baldrige, J.A.Boatz, S.T.Elbert, M.S.Gordon, J.H.Jensen, S.Koseki, N.Matsunaga, K.A.Nguyen, S.J.Su, T.L.Windus, M.Dupuis, J.A.Montgomery *J. Comput. Chem.* 14, 1347-1363 (1993).
- [36] The Massively Parallel Quantum Chemistry Program (MPQC), Version 2.2.3, Curtis L. Janssen, Ida B. Nielsen, Matt L. Leininger, Edward F. Valeev, Edward T. Seidl, Sandia National Laboratories, Livermore, CA, USA, 2004.
- [37] J. J. P. Stewart. MOPAC: A General Molecular Orbital Package. *Quant. Chem. Prog. Exch.*, 10:86, 1990
- [38] F. Eikelschulte, S. Y. Yakovenko, D. Paschek, A. Geiger: Electrostatic Properties of Cyano-containing Mesogens, *Liq. Cryst.* 27 , 1137-1146 (2000).
- [39] W. D. Cornell, P. Cieplak, C. I. Bayly, I. R. Gould, K. M. Merz, D. M. Ferguson, T. Fox, J. W. Caldwell, and P. A. Kollman *J. Am. Chem. Soc.* 117, 5179 (1995).
- [40] J. Wang, R. M. Wolf, J. M. Cadwell, P. A. Kollman, D. A. Case, Development and testing of a Amber Force Field, *Journal of Comp. Chemistry*, 25, 1157-1174, 2004.
- [41] S.V. Yablonskii, E.I. Kats, M.V. Kozlovskii, T. Weyrauch, E.A. Soto Bustamante, D.B. Subachius, W. Hasse. Piezoelectric effects in poled amorphous. *Mol. Mat*, Vol 3, pp 311-318, 1994.
- [42] J. A. Barker and R. O. Watts *Molec. Phys.* 26, 789 (1973) (PME algorithm)
- [43] J. Eastwood and R. Hockney *J. Comput. Phys.* 16, 342 (1974) (PPME algorithm)
- [44] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. V. Gunsteren, A. D. Nola, and J. R. Haak *J. Chem. Phys.*, 81, 3864 (1984).
- [45] L.M.Blinov *Advanced Liquid Crystal: A special Volume of Advanced in Chemical Physics*, 113, (2000), 78-94 y 146-154.
- [46] E. A. Soto-Bustamante, D. Saldaño-Hurtado, R. O. Vergara-Tolozá, P.A. Navarrete-Encina, *Liquid Crystals*, 30, 1, 17-22, (2003)

ANEXO

ANEXO: CAMPO DE FUERZAS PARA M6R8

```

#-----
#
# FFPARSE generated
#
#      MOSCITO SYSTEM-File
#
# forcefield file  : /home/laboratorio/moscito/forcefield/lib/LABC30postamber94.ff
# topology data file : m6r8.mmf
#
#-----

begin{sites} # charge (e) mass (g/mol)
hc_1      0.182294  1.008000
hc_2      0.169983  1.008000
ha_3      0.189136  1.008000
ct_4      -0.487209 12.010000
hc_5      0.181956  1.008000
ca_6      -0.385526 12.010000
ca_7      -0.047473 12.010000
ha_8      0.228725  1.008000
hc_9      0.172089  1.008000
h1_10     0.158758  1.008000
hc_11     0.159692  1.008000
c_12      0.809429 12.010000
ha_13     0.209610  1.008000
os_14     -0.646283 16.000000
ha_15     0.211117  1.008000
o_16      -0.586533 16.000000
hc_17     0.172151  1.008000
ct_18     -0.330336 12.010000
ca_19     -0.319071 12.010000
hc_20     0.159232  1.008000
ct_21     0.010279 12.010000
ca_22     -0.181225 12.010000
ct_23     -0.322849 12.010000
h4_24     0.191814  1.008000
h1_25     0.160593  1.008000
hc_26     0.173733  1.008000
ct_27     0.012268 12.010000
hc_28     0.156287  1.008000
hc_29     0.152371  1.008000
h1_30     0.180630  1.008000
hc_31     0.153679  1.008000
hc_32     0.156042  1.008000
hc_33     0.152805  1.008000
ct_34     -0.322820 12.010000
hc_35     0.155674  1.008000
cb_36     0.478913 12.010000
hc_37     0.164296  1.008000
os_38     -0.670634 16.000000
h1_39     0.154395  1.008000
cb_40     -0.141718 12.010000
cm_41     0.189511 12.010000
ct_42     -0.324287 12.010000
hc_43     0.179122  1.008000
ct_44     -0.322112 12.010000
ha_45     0.216882  1.008000

ct_46     -0.478653 12.010000
hc_47     0.162380  1.008000
ha_48     0.207940  1.008000
ca_49     -0.253116 12.010000
ca_50     -0.215049 12.010000
ct_51     -0.303259 12.010000
ct_52     -0.301623 12.010000
h1_53     0.180748  1.008000
ct_54     -0.304502 12.010000
os_55     -0.677719 16.000000
ct_56     -0.303219 12.010000
cb_57     0.437280 12.010000
cb_58     0.244580 12.010000
ct_59     -0.322683 12.010000
n*_60     -0.681498 14.010000
ca_61     -0.332903 12.010000
ca_62     -0.284744 12.010000
ct_63     0.013468 12.010000
ca_64     -0.197418 12.010000
cb_65     0.451504 12.010000
hc_66     0.164321  1.008000
ha_67     0.212470  1.008000
ha_68     0.216585  1.008000
hc_69     0.177777  1.008000
hc_70     0.174213  1.008000
ha_71     0.230846  1.008000
hc_72     0.156431  1.008000
hc_73     0.152580  1.008000
hc_74     0.153855  1.008000
hc_75     0.156350  1.008000
hc_76     0.153094  1.008000
ho_77     0.520792  1.008000
hc_78     0.156284  1.008000
oh_79     -0.778308 16.000000
h1_80     0.155806  1.008000
end{sites}

begin{opls_lj} # sigma (A) epsilon (K)
hc_1      2.6495  7.9043
hc_2      2.6495  7.9043
ha_3      2.5996  7.5519
ct_4      3.3997 55.0782
hc_5      2.6495  7.9043
ca_6      3.3997 43.2973
ca_7      3.3997 43.2973
ha_8      2.5996  7.5519

```

Datos Anexos- Campo de Fuerzas para M6R8

hc_9	2.6495	7.9043	hc_73	2.6495	7.9043			
h1_10	2.4714	7.9043	hc_74	2.6495	7.9043			
hc_11	2.6495	7.9043	hc_75	2.6495	7.9043			
c_12	3.3997	43.2973	hc_76	2.6495	7.9043			
ha_13	2.5996	7.5519	ho_77	0.0000	0.0000			
os_14	3.0000	85.5877	hc_78	2.6495	7.9043			
ha_15	2.5996	7.5519	oh_79	3.0665	105.9274			
o_16	2.9599	105.7260	h1_80	2.4714	7.9043			
hc_17	2.6495	7.9043	end{opls_lj}					
ct_18	3.3997	55.0782	#-----					
ca_19	3.3997	43.2973	begin{molecule}					
hc_20	2.6495	7.9043	label molecule					
ct_21	3.3997	55.0782	begin{configuration}					
ca_22	3.3997	43.2973	hc_1	-13.7357	-2.7123	-1.2404	#	1
ct_23	3.3997	55.0782	hc_2	-15.1605	-3.3205	-0.4068	#	2
h4_24	2.5105	7.5519	ha_3	-16.8822	-1.6438	-0.1241	#	3
h1_25	2.4714	7.9043	ct_4	-14.3277	-2.6314	-0.3356	#	4
hc_26	2.6495	7.9043	hc_5	-13.6945	-2.9425	0.4885	#	5
ct_27	3.3997	55.0782	ca_6	-16.1084	-0.8998	-0.0500	#	6
hc_28	2.6495	7.9043	ca_7	-14.8300	-1.2244	-0.1349	#	7
hc_29	2.6495	7.9043	ha_8	-16.4108	0.1194	0.0957	#	8
h1_30	2.4714	7.9043	hc_9	-10.2077	-0.8397	-1.1012	#	9
hc_31	2.6495	7.9043	h1_10	-5.1059	-0.3851	-1.1674	#	10
hc_32	2.6495	7.9043	hc_11	-7.6578	-0.6070	-1.1456	#	11
hc_33	2.6495	7.9043	c_12	-13.8333	-0.1098	-0.0188	#	12
ct_34	3.3997	55.0782	ha_13	-3.0895	-1.3606	-0.4557	#	13
hc_35	2.6495	7.9043	os_14	-12.5863	-0.5449	-0.1152	#	14
cb_36	3.3997	43.2973	ha_15	-0.7036	-1.8038	-0.3319	#	15
hc_37	2.6495	7.9043	o_16	-14.1111	1.0370	0.1417	#	16
os_38	3.0000	85.5877	hc_17	-10.1591	-1.0676	0.6281	#	17
h1_39	2.4714	7.9043	ct_18	-10.2238	-0.3132	-0.1510	#	18
cb_40	3.3997	43.2973	ca_19	-2.4101	-0.5525	-0.2737	#	19
cm_41	3.3997	43.2973	hc_20	-7.6086	-0.8405	0.5809	#	20
ct_42	3.3997	55.0782	ct_21	-5.1639	0.1512	-0.2249	#	21
hc_43	2.6495	7.9043	ca_22	-1.0546	-0.7940	-0.2043	#	22
ct_44	3.3997	55.0782	ct_23	-7.6864	-0.0798	-0.1939	#	23
ha_45	2.5996	7.5519	h4_24	1.5282	-1.1820	-0.0541	#	24
ct_46	3.3997	55.0782	h1_25	-5.0385	-0.5645	0.5816	#	25
hc_47	2.6495	7.9043	hc_26	9.8462	-1.7423	-0.0934	#	26
ha_48	2.5996	7.5519	ct_27	-11.5455	0.4202	-0.0179	#	27
ca_49	3.3997	43.2973	hc_28	17.5198	-1.6641	-0.9229	#	28
ca_50	3.3997	43.2973	hc_29	14.9412	-1.6917	-0.6401	#	29
ct_51	3.3997	55.0782	h1_30	-11.6730	1.1564	-0.8003	#	30
ct_52	3.3997	55.0782	hc_31	16.0831	0.1855	-1.8303	#	31
h1_53	2.4714	7.9043	hc_32	12.3987	-1.7161	-0.3693	#	32
ct_54	3.3997	55.0782	hc_33	13.5396	0.1623	-1.5610	#	33
os_55	3.0000	85.5877	ct_34	-9.0300	0.6394	-0.0585	#	34
ct_56	3.3997	55.0782	hc_35	11.0010	0.1351	-1.2920	#	35
cb_57	3.3997	43.2973	cb_36	-2.8577	0.7594	-0.1081	#	36
cb_58	3.3997	43.2973	hc_37	-9.1088	1.3986	-0.8339	#	37
ct_59	3.3997	55.0782	os_38	-4.1472	1.1232	-0.1629	#	38
n*_60	3.2500	85.5877	h1_39	8.4553	0.0872	-1.0232	#	39
ca_61	3.3997	43.2973	cb_40	-0.1204	0.2117	0.0222	#	40
ca_62	3.3997	43.2973	cm_41	1.2986	-0.1307	0.0837	#	41
ct_63	3.3997	55.0782	ct_42	-6.4936	0.8726	-0.1006	#	42
ca_64	3.3997	43.2973	hc_43	-6.5506	1.6232	-0.8830	#	43
cb_65	3.3997	43.2973	ct_44	9.9012	-0.7464	0.3365	#	44
hc_66	2.6495	7.9043	ha_45	5.6352	-2.0718	1.5885	#	45
ha_67	2.5996	7.5519	ct_46	17.5136	-0.6743	-0.4751	#	46
ha_68	2.5996	7.5519	hc_47	18.3565	-0.1255	-0.8745	#	47
hc_69	2.6495	7.9043	ha_48	3.2569	-1.4711	1.5141	#	48
hc_70	2.6495	7.9043						
ha_71	2.5996	7.5519						
hc_72	2.6495	7.9043						

```

ca_49      5.3126  -1.1849  1.0755 # 49      21 42  1.5179 23 112.4765 11 -58.6661
ca_50      3.9779  -0.8461  1.0187 # 50      10 21  1.0860 42 110.6468 23  58.3567
ct_51     16.1969  0.0495  -0.7569 # 51      43 42  1.0857 21 108.3897 10 -63.7667
ct_52     14.9767  -0.6927  -0.2087 # 52      69 42  1.0860 21 108.4560 10 -179.3712
h1_53     -11.6252  0.9287  0.9337 # 53      25 21  1.0856 42 110.7137 23 -61.6500
ct_54     13.6552  0.0260  -0.4870 # 54      38 21  1.4079 42 107.5100 23 178.3911
os_55      7.5518  -0.7923  0.5918 # 55      36 38  1.3410 21 120.5895 10 -66.4605
ct_56     12.4362  -0.7176  0.0620 # 56      19 36  1.3960 38 123.9502 21  8.2732
cb_57      6.2742  -0.3727  0.4825 # 57      13 19  1.0713 36 121.7142 38 -0.1541
cb_58      3.5628  0.3119  0.3614 # 58      61 36  1.3869 19 120.4687 13 -179.6280
ct_59     11.1150  0.0016  -0.2175 # 59      22 19  1.3786 36 118.2873 38 179.5307
n*_60      2.2144  0.7165  0.2780 # 60      15 22  1.0767 19 118.6086 13 -0.2701
ca_61     -1.9546  1.7872  0.1188 # 61      40 22  1.3912 19 122.8066 13 -179.6616
ca_62      5.8748  0.7923  -0.1551 # 62      41 40  1.4610 22 119.3129 15 -0.1780
ct_63      8.5962  -0.0257  0.0485 # 63      65 40  1.4105 22 117.8347 15 179.8138
ca_64      4.5295  1.1283  -0.1998 # 64      71 61  1.0726 36 119.8251 19 179.9916
cb_65     -0.5972  1.5294  0.1832 # 65      24 41  1.0849 40 115.3020 22 -0.1611
hc_66     -9.0591  1.1679  0.8921 # 66      60 41  1.2627 40 123.6202 22 179.6297
ha_67      6.5895  1.4474  -0.6136 # 67      79 65  1.3293 40 122.2939 22 -179.7915
ha_68      4.2229  2.0351  -0.6884 # 68      58 60  1.4102 41 120.6716 24 -1.9248
hc_69     -6.5091  1.4043  0.8463 # 69      50 58  1.3948 60 123.4126 41 -0.0407
hc_70      9.9993  -0.8735  1.4110 # 70      48 50  1.0752 58 120.0152 60 -1.3584
ha_71     -2.3099  2.7914  0.2444 # 71      64 58  1.3842 50 118.2219 48 176.4479
hc_72     17.6727  -0.7956  0.5928 # 72      49 50  1.3782 58 120.7790 60 -179.5081
hc_73     15.0930  -0.8293  0.8652 # 73      45 49  1.0742 50 120.8967 48  1.2954
hc_74     16.2349  1.0476  -0.3255 # 74      57 49  1.3914 50 120.5490 48 -177.8511
hc_75     12.5504  -0.8533  1.1358 # 75      55 57  1.3491 49 115.9988 45  0.9328
hc_76     13.6915  1.0248  -0.0554 # 76      62 57  1.3869 49 119.1590 45 -178.4504
ho_77      1.1258  2.2523  0.4201 # 77      63 55  1.4049 57 120.1902 49 -178.7282
hc_78     11.1532  1.0009  0.2127 # 78      39 63  1.0867 55 109.9823 57 -59.9496
oh_79      0.2168  2.5578  0.3995 # 79      44 63  1.5184 55 107.8516 57 179.6583
h1_80      8.5987  0.9653  0.4938 # 80      26 44  1.0861 63 108.4565 39 -62.4189
end(configuration)
80 63  1.0864 44 110.6813 26 178.0359
59 44  1.5297 63 112.4063 39  59.6701
35 59  1.0887 44 109.5291 26  63.1873
56 59  1.5300 44 112.9021 26 -58.6898
78 59  1.0886 44 109.4853 26 179.4198
70 44  1.0863 59 110.1074 35 -179.2696
32 56  1.0884 59 109.2136 35 -64.0456
54 56  1.5298 59 113.2072 35  58.0254
33 54  1.0887 56 109.2828 32  64.0964
75 56  1.0884 54 109.3336 33 -179.9334
52 54  1.5298 56 113.2488 32 -57.9696
29 52  1.0888 54 109.3132 33 -64.1323
76 54  1.0887 52 109.2707 29 -179.9943
51 52  1.5298 54 113.3226 33  57.9326
31 51  1.0880 52 109.3163 29  64.1463
73 52  1.0888 51 109.2167 31 179.9112
46 51  1.5287 52 113.0323 29 -57.8833
28 46  1.0864 51 111.1149 31 -62.1245
74 51  1.0880 46 109.3396 28 -178.0935
47 46  1.0822 51 111.2660 31  57.9823
72 46  1.0864 51 111.1134 31 178.0851
67 62  1.0725 57 121.1797 49 179.3306
68 64  1.0747 58 118.8629 50 -178.5653
77 79  0.9591 65 109.7198 40  0.1913
end(z-matrix)
# 4 5  1.0900
# 4 7  1.5100
# 6 7  1.4000
# 6 8  1.0800
# 7 12 1.4100

#begin(constraints)
# 1 4  1.0900
# 2 4  1.0900
# 3 6  1.0800

```

Datos Anexos- Campo de Fuerzas para M6R8

```

# 9 18 1.0900
# 10 21 1.0900
# 11 23 1.0900
# 12 14 1.3600
# 12 16 1.2300
# 13 19 1.0800
# 14 27 1.4100
# 15 22 1.0800
# 17 18 1.0900
# 18 27 1.5300
# 18 34 1.5300
# 19 22 1.4000
# 19 36 1.4000
# 20 23 1.0900
# 21 25 1.0900
# 21 38 1.4100
# 21 42 1.5300
# 22 40 1.4000
# 23 34 1.5300
# 23 42 1.5300
# 24 41 1.0800
# 26 44 1.0900
# 27 30 1.0900
# 27 53 1.0900
# 28 46 1.0900
# 29 52 1.0900
# 31 51 1.0900
# 32 56 1.0900
# 33 54 1.0900
# 34 37 1.0900
# 34 66 1.0900
# 35 59 1.0900
# 36 38 1.3600
# 36 61 1.4000
# 39 63 1.0900
# 40 41 1.4300
# 40 65 1.3700
# 41 60 1.3600
# 42 43 1.0900
# 42 69 1.0900
# 44 59 1.5300
# 44 63 1.5300
# 44 70 1.0900
# 45 49 1.0800
# 46 47 1.0900
# 46 51 1.5300
# 46 72 1.0900
# 48 50 1.0800
# 49 50 1.4000
# 49 57 1.4000
# 50 58 1.4000
# 51 52 1.5300
# 51 74 1.0900
# 52 54 1.5300
# 52 73 1.0900
# 54 56 1.5300
# 54 76 1.0900
# 55 57 1.3600
# 55 63 1.4100
# 56 59 1.5300
# 56 75 1.0900
# 57 62 1.4000
# 58 60 1.3700
# 58 64 1.4000

```

```

# 59 78 1.0900
# 61 65 1.4000
# 61 71 1.0800
# 62 64 1.4000
# 62 67 1.0800
# 63 80 1.0900
# 64 68 1.0800
# 65 79 1.3600
# 77 79 0.9600
#end{constraints}

begin{bonds}
harmonic 1 4 2846.4800 1.0900
harmonic 2 4 2846.4800 1.0900
harmonic 3 6 3072.5200 1.0800
harmonic 4 5 2846.4800 1.0900
harmonic 4 7 2653.9200 1.5100
harmonic 6 7 3926.4700 1.4000
harmonic 6 8 3072.5200 1.0800
harmonic 7 12 3926.4700 1.4100
harmonic 9 18 2846.4800 1.0900
harmonic 10 21 2846.4800 1.0900
harmonic 11 23 2846.4800 1.0900
harmonic 12 14 3767.4000 1.3600
harmonic 12 16 4772.0400 1.2300
harmonic 13 19 3072.5200 1.0800
harmonic 14 27 2679.0400 1.4100
harmonic 15 22 3072.5200 1.0800
harmonic 17 18 2846.4800 1.0900
harmonic 18 27 2595.3200 1.5300
harmonic 18 34 2595.3200 1.5300
harmonic 19 22 3926.4700 1.4000
harmonic 19 36 3926.4700 1.4000
harmonic 20 23 2846.4800 1.0900
harmonic 21 25 2846.4800 1.0900
harmonic 21 38 2679.0400 1.4100
harmonic 21 42 2595.3200 1.5300
harmonic 22 40 3926.4700 1.4000
harmonic 23 34 2595.3200 1.5300
harmonic 23 42 2595.3200 1.5300
harmonic 24 41 3072.5200 1.0800
harmonic 26 44 2846.4800 1.0900
harmonic 27 30 2846.4800 1.0900
harmonic 27 53 2846.4800 1.0900
harmonic 28 46 2846.4800 1.0900
harmonic 29 52 2846.4800 1.0900
harmonic 31 51 2846.4800 1.0900
harmonic 32 56 2846.4800 1.0900
harmonic 33 54 2846.4800 1.0900
harmonic 34 37 2846.4800 1.0900
harmonic 34 66 2846.4800 1.0900
harmonic 35 59 2846.4800 1.0900
harmonic 36 38 3767.4000 1.3600
harmonic 36 61 3926.4700 1.4000
harmonic 39 63 2846.4800 1.0900
harmonic 40 41 3574.8400 1.4300
harmonic 40 65 4353.4400 1.3700
harmonic 41 60 3750.6600 1.3600
harmonic 42 43 2846.4800 1.0900
harmonic 42 69 2846.4800 1.0900
harmonic 44 59 2595.3200 1.5300
harmonic 44 63 2595.3200 1.5300
harmonic 44 70 2846.4800 1.0900
harmonic 45 49 3072.5200 1.0800

```

harmonic	46	47	2846.4800	1.0900	15	22	40	293.0200	120.0000
harmonic	46	51	2595.3200	1.5300	19	22	40	527.4400	120.0000
harmonic	46	72	2846.4800	1.0900	11	23	20	293.0200	109.5000
harmonic	48	50	3072.5200	1.0800	11	23	34	418.6000	109.5000
harmonic	49	50	3926.4700	1.4000	11	23	42	418.6000	109.5000
harmonic	49	57	3926.4700	1.4000	20	23	34	418.6000	109.5000
harmonic	50	58	3926.4700	1.4000	20	23	42	418.6000	109.5000
harmonic	51	52	2595.3200	1.5300	34	23	42	334.8800	109.5000
harmonic	51	74	2846.4800	1.0900	14	27	18	418.6000	109.5000
harmonic	52	54	2595.3200	1.5300	14	27	30	418.6000	109.5000
harmonic	52	73	2846.4800	1.0900	14	27	53	418.6000	109.5000
harmonic	54	56	2595.3200	1.5300	18	27	30	418.6000	109.5000
harmonic	54	76	2846.4800	1.0900	18	27	53	418.6000	109.5000
harmonic	55	57	3767.4000	1.3600	30	27	53	293.0200	109.5000
harmonic	55	63	2679.0400	1.4100	18	34	23	334.8800	109.5000
harmonic	56	59	2595.3200	1.5300	18	34	37	418.6000	109.5000
harmonic	56	75	2846.4800	1.0900	18	34	66	418.6000	109.5000
harmonic	57	62	3926.4700	1.4000	23	34	37	418.6000	109.5000
harmonic	58	60	3650.1900	1.3700	23	34	66	418.6000	109.5000
harmonic	58	64	3926.4700	1.4000	37	34	66	293.0200	109.5000
harmonic	59	78	2846.4800	1.0900	19	36	38	586.0400	120.0000
harmonic	61	65	3926.4700	1.4000	19	36	61	527.4400	120.0000
harmonic	61	71	3072.5200	1.0800	38	36	61	586.0400	120.0000
harmonic	62	64	3926.4700	1.4000	21	38	36	837.2000	120.5000
harmonic	62	67	3072.5200	1.0800	22	40	41	527.4400	119.2000
harmonic	63	80	2846.4800	1.0900	22	40	65	527.4400	117.3000
harmonic	64	68	3072.5200	1.0800	41	40	65	527.4400	122.8000
harmonic	65	79	3767.4000	1.3600	24	41	40	293.0200	115.3000
harmonic	77	79	4629.7200	0.9600	24	41	60	293.0200	119.1000
end{bonds}					40	41	60	586.0400	123.6000
					21	42	23	334.8800	109.5000
begin{angle}					21	42	43	418.6000	109.5000
1	4	2	293.0200	109.5000	21	42	69	418.6000	109.5000
1	4	5	293.0200	109.5000	23	42	43	418.6000	109.5000
1	4	7	418.6000	109.5000	23	42	69	418.6000	109.5000
2	4	5	293.0200	109.5000	43	42	69	293.0200	109.5000
2	4	7	418.6000	109.5000	26	44	59	418.6000	109.5000
5	4	7	418.6000	109.5000	26	44	63	418.6000	109.5000
3	6	7	293.0200	120.0000	26	44	70	293.0200	109.5000
3	6	8	293.0200	120.0000	59	44	63	334.8800	109.5000
7	6	8	293.0200	120.0000	59	44	70	418.6000	109.5000
4	7	6	586.0400	120.0000	63	44	70	418.6000	109.5000
4	7	12	586.0400	120.0000	28	46	47	293.0200	109.5000
6	7	12	527.4400	120.0000	28	46	51	418.6000	109.5000
7	12	14	586.0400	117.0000	28	46	72	293.0200	109.5000
7	12	16	669.7600	120.4000	47	46	51	418.6000	109.5000
14	12	16	669.7600	123.0000	47	46	72	293.0200	109.5000
12	14	27	837.2000	117.6000	51	46	72	418.6000	109.5000
9	18	17	293.0200	109.5000	45	49	50	293.0200	120.0000
9	18	27	418.6000	109.5000	45	49	57	293.0200	120.0000
9	18	34	418.6000	109.5000	50	49	57	527.4400	120.0000
17	18	27	418.6000	109.5000	48	50	49	293.0200	120.0000
17	18	34	418.6000	109.5000	48	50	58	293.0200	120.0000
27	18	34	334.8800	109.5000	49	50	58	527.4400	120.0000
13	19	22	293.0200	120.0000	31	51	46	418.6000	109.5000
13	19	36	293.0200	120.0000	31	51	52	418.6000	109.5000
22	19	36	527.4400	120.0000	31	51	74	293.0200	109.5000
10	21	25	293.0200	109.5000	46	51	52	334.8800	109.5000
10	21	38	418.6000	109.5000	46	51	74	418.6000	109.5000
10	21	42	418.6000	109.5000	52	51	74	418.6000	109.5000
25	21	38	418.6000	109.5000	29	52	51	418.6000	109.5000
25	21	42	418.6000	109.5000	29	52	54	418.6000	109.5000
38	21	42	418.6000	109.5000	29	52	73	293.0200	109.5000
15	22	19	293.0200	120.0000	51	52	54	334.8800	109.5000

51	52	73	418.6000	109.5000	180.0000						
54	52	73	418.6000	109.5000	proper	8	6	7	4	15.1743	2.0000
33	54	52	418.6000	109.5000	180.0000						
33	54	56	418.6000	109.5000	proper	8	6	7	12	15.1743	2.0000
33	54	76	293.0200	109.5000	180.0000						
52	54	56	334.8800	109.5000	proper	4	7	12	14	15.1743	2.0000
52	54	76	418.6000	109.5000	180.0000						
56	54	76	418.6000	109.5000	proper	4	7	12	16	15.1743	2.0000
57	55	63	837.2000	120.5000	180.0000						
32	56	54	418.6000	109.5000	proper	6	7	12	14	15.1743	2.0000
32	56	59	418.6000	109.5000	180.0000						
32	56	75	293.0200	109.5000	proper	6	7	12	16	15.1743	2.0000
54	56	59	334.8800	109.5000	180.0000						
54	56	75	418.6000	109.5000	proper	7	12	14	27	3.7674	2.0000
59	56	75	418.6000	109.5000	180.0000						
49	57	55	586.0400	120.0000	proper	16	12	14	27	3.7674	2.0000
49	57	62	527.4400	120.0000	180.0000						
55	57	62	586.0400	120.0000	proper	12	14	27	18	1.6046	3.0000
50	58	60	586.0400	120.6000	0.0000						
50	58	64	527.4400	120.0000	proper	12	14	27	30	1.6046	3.0000
60	58	64	586.0400	120.6000	0.0000						
35	59	44	418.6000	109.5000	proper	12	14	27	53	1.6046	3.0000
35	59	56	418.6000	109.5000	0.0000						
35	59	78	293.0200	109.5000	proper	9	18	27	14	0.6512	3.0000
44	59	56	334.8800	109.5000	0.0000						
44	59	78	418.6000	109.5000	proper	9	18	27	30	0.6512	3.0000
56	59	78	418.6000	109.5000	0.0000						
41	60	58	586.0400	120.6000	proper	9	18	27	53	0.6512	3.0000
36	61	65	527.4400	120.0000	0.0000						
36	61	71	293.0200	120.0000	proper	17	18	27	14	0.6512	3.0000
65	61	71	293.0200	120.0000	0.0000						
57	62	64	527.4400	120.0000	proper	17	18	27	30	0.6512	3.0000
57	62	67	293.0200	120.0000	0.0000						
64	62	67	293.0200	120.0000	proper	17	18	27	53	0.6512	3.0000
39	63	44	418.6000	109.5000	0.0000						
39	63	55	418.6000	109.5000	proper	34	18	27	14	0.6512	3.0000
39	63	80	293.0200	109.5000	0.0000						
44	63	55	418.6000	109.5000	proper	34	18	27	30	0.6512	3.0000
44	63	80	418.6000	109.5000	0.0000						
55	63	80	418.6000	109.5000	proper	34	18	27	53	0.6512	3.0000
58	64	62	527.4400	120.0000	0.0000						
58	64	68	293.0200	120.0000	proper	9	18	34	23	0.6512	3.0000
62	64	68	293.0200	120.0000	0.0000						
40	65	61	527.4400	117.3000	proper	9	18	34	37	0.6512	3.0000
40	65	79	586.0400	122.3000	0.0000						
61	65	79	586.0400	117.7000	proper	9	18	34	66	0.6512	3.0000
65	79	77	460.4600	109.7000	0.0000						
end{angle}					proper	17	18	34	23	0.6512	3.0000
begin{dihedrals}					0.0000						
#...proper torsions					proper	17	18	34	66	0.6512	3.0000
proper 1 4 7 6					0.0000	2.0000	0.0000				
proper 1 4 7 12					0.0000	2.0000					
0.0000											
proper 2 4 7 6					0.0000	2.0000	0.0000				
proper 2 4 7 12					0.0000	2.0000					
0.0000											
proper 5 4 7 6					0.0000	2.0000	0.0000				
proper 5 4 7 12					0.0000	2.0000					
0.0000											
proper 3 6 7 4					15.1743	2.0000					
180.0000											
proper 3 6 7 12					15.1743	2.0000					
					180.0000						
					proper 36 19 22 15	15.1743	2.0000				

Datos Anexos- Campo de Fuerzas para M6R8

```

# proper 59 44 35 78 <- not defined
# proper 59 56 35 78 <- not defined
# proper 59 56 44 78 <- not defined
proper 36 65 61 71 4.6050 2.0000
180.0000
proper 57 64 62 67 4.6050 2.0000
180.0000
# proper 63 44 39 55 <- not defined
# proper 63 44 39 80 <- not defined
# proper 63 55 39 80 <- not defined
# proper 63 55 44 80 <- not defined
proper 58 62 64 68 4.6050 2.0000
180.0000
# proper 65 61 40 79 <- not defined
end{dihedrals}

begin{nonbonded}
  1 6 3.0013 9.2498 0.8333 # hc_1 ca_6
  1 12 3.0013 9.2498 0.8333 # hc_1 c_12
  2 6 3.0013 9.2498 0.8333 # hc_2 ca_6
  2 12 3.0013 9.2498 0.8333 # hc_2 c_12
  5 6 3.0013 9.2498 0.8333 # hc_5 ca_6
  5 12 3.0013 9.2498 0.8333 # hc_5 c_12
  3 4 2.9729 10.1973 0.8333 # ha_3 ct_4
  3 12 2.9729 10.1973 0.8333 # ha_3 c_12
  8 4 2.9729 10.1973 0.8333 # ha_8 ct_4
  8 12 2.9729 10.1973 0.8333 # ha_8 c_12
  4 14 3.1936 34.3294 0.8333 # ct_4
os_14
  4 16 3.1722 38.1549 0.8333 # ct_4 o_16
  6 14 3.1936 30.4373 0.8333 # ca_6
os_14
  6 16 3.1722 33.8292 0.8333 # ca_6
o_16
  7 27 3.3997 24.4169 0.8333 # ca_7
ct_27
  16 27 3.1722 38.1549 0.8333 # o_16
ct_27
  12 18 3.3997 24.4169 0.8333 # c_12
ct_18
  12 30 2.8986 9.2498 0.8333 # c_12
h1_30
  12 53 2.8986 9.2498 0.8333 # c_12
h1_53
  9 14 2.8193 13.0049 0.8333 # hc_9
os_14
  9 30 2.5589 3.9521 0.8333 # hc_9
h1_30
  9 53 2.5589 3.9521 0.8333 # hc_9
h1_53
  17 14 2.8193 13.0049 0.8333 # hc_17
os_14
  17 30 2.5589 3.9521 0.8333 # hc_17
h1_30
  17 53 2.5589 3.9521 0.8333 # hc_17
h1_53
  34 14 3.1936 34.3294 0.8333 # ct_34
os_14
  34 30 2.8986 10.4326 0.8333 # ct_34
h1_30
  34 53 2.8986 10.4326 0.8333 # ct_34
h1_53
  9 23 3.0013 10.4326 0.8333 # hc_9
ct_23
  9 37 2.6495 3.9521 0.8333 # hc_9
hc_37
  9 66 2.6495 3.9521 0.8333 # hc_9
hc_66
  17 23 3.0013 10.4326 0.8333 # hc_17
ct_23
  17 37 2.6495 3.9521 0.8333 # hc_17
hc_37
  17 66 2.6495 3.9521 0.8333 # hc_17
hc_66
  27 23 3.3997 27.5391 0.8333 # ct_27
ct_23
  27 37 3.0013 10.4326 0.8333 # ct_27
hc_37
  27 66 3.0013 10.4326 0.8333 # ct_27
hc_66
  13 15 2.5996 3.7759 0.8333 # ha_13
ha_15
  13 40 2.9729 9.0412 0.8333 # ha_13
cb_40
  36 15 2.9729 9.0412 0.8333 # cb_36
ha_15
  36 40 3.3997 21.6487 0.8333 # cb_36
cb_40
  13 38 2.7927 12.7117 0.8333 # ha_13
os_38
  13 61 2.9729 9.0412 0.8333 # ha_13
ca_61
  22 38 3.1936 30.4373 0.8333 # ca_22
os_38
  22 61 3.3997 21.6487 0.8333 # ca_22
ca_61
  10 36 2.8986 9.2498 0.8333 # h1_10
cb_36
  25 36 2.8986 9.2498 0.8333 # h1_25
cb_36
  42 36 3.3997 24.4169 0.8333 # ct_42
cb_36
  10 23 2.8986 10.4326 0.8333 # h1_10
ct_23
  10 43 2.5589 3.9521 0.8333 # h1_10
hc_43
  10 69 2.5589 3.9521 0.8333 # h1_10
hc_69
  25 23 2.8986 10.4326 0.8333 # h1_25
ct_23
  25 43 2.5589 3.9521 0.8333 # h1_25
hc_43
  25 69 2.5589 3.9521 0.8333 # h1_25
hc_69
  38 23 3.1936 34.3294 0.8333 # os_38
ct_23
  38 43 2.8193 13.0049 0.8333 # os_38
hc_43
  38 69 2.8193 13.0049 0.8333 # os_38
hc_69
  15 41 2.9729 9.0412 0.8333 # ha_15
cm_41
  15 65 2.9729 9.0412 0.8333 # ha_15
cb_65
  19 41 3.3997 21.6487 0.8333 # ca_19
cm_41
  19 65 3.3997 21.6487 0.8333 # ca_19
cb_65

```

Datos Anexos- Campo de Fuerzas para M6R8

11	18	3.0013	10.4326	0.8333	#	hc_11	26	35	2.6495	3.9521	0.8333	#	hc_26
ct_18							hc_35						
11	37	2.6495	3.9521	0.8333	#	hc_11	26	56	3.0013	10.4326	0.8333	#	hc_26
hc_37							ct_56						
11	66	2.6495	3.9521	0.8333	#	hc_11	26	78	2.6495	3.9521	0.8333	#	hc_26
hc_66							hc_78						
20	18	3.0013	10.4326	0.8333	#	hc_20	63	35	3.0013	10.4326	0.8333	#	ct_63
ct_18							hc_35						
20	37	2.6495	3.9521	0.8333	#	hc_20	63	56	3.3997	27.5391	0.8333	#	ct_63
hc_37							ct_56						
20	66	2.6495	3.9521	0.8333	#	hc_20	63	78	3.0013	10.4326	0.8333	#	ct_63
hc_66							hc_78						
42	18	3.3997	27.5391	0.8333	#	ct_42	70	35	2.6495	3.9521	0.8333	#	hc_70
ct_18							hc_35						
42	37	3.0013	10.4326	0.8333	#	ct_42	70	56	3.0013	10.4326	0.8333	#	hc_70
hc_37							ct_56						
42	66	3.0013	10.4326	0.8333	#	ct_42	70	78	2.6495	3.9521	0.8333	#	hc_70
hc_66							hc_78						
11	21	3.0013	10.4326	0.8333	#	hc_11	26	39	2.5589	3.9521	0.8333	#	hc_26
ct_21							h1_39						
11	43	2.6495	3.9521	0.8333	#	hc_11	26	55	2.8193	13.0049	0.8333	#	hc_26
hc_43							os_55						
11	69	2.6495	3.9521	0.8333	#	hc_11	26	80	2.5589	3.9521	0.8333	#	hc_26
hc_69							h1_80						
20	21	3.0013	10.4326	0.8333	#	hc_20	59	39	2.8986	10.4326	0.8333	#	ct_59
ct_21							h1_39						
20	43	2.6495	3.9521	0.8333	#	hc_20	59	55	3.1936	34.3294	0.8333	#	ct_59
hc_43							os_55						
20	69	2.6495	3.9521	0.8333	#	hc_20	59	80	2.8986	10.4326	0.8333	#	ct_59
hc_69							h1_80						
34	21	3.3997	27.5391	0.8333	#	ct_34	70	39	2.5589	3.9521	0.8333	#	hc_70
ct_21							h1_39						
34	43	3.0013	10.4326	0.8333	#	ct_34	70	55	2.8193	13.0049	0.8333	#	hc_70
hc_43							os_55						
34	69	3.0013	10.4326	0.8333	#	ct_34	70	80	2.5589	3.9521	0.8333	#	hc_70
hc_69							h1_80						
19	21	3.3997	24.4169	0.8333	#	ca_19	28	31	2.6495	3.9521	0.8333	#	hc_28
ct_21							hc_31						
61	21	3.3997	24.4169	0.8333	#	ca_61	28	52	3.0013	10.4326	0.8333	#	hc_28
ct_21							ct_52						
19	71	2.9729	9.0412	0.8333	#	ca_19	28	74	2.6495	3.9521	0.8333	#	hc_28
ha_71							hc_74						
38	65	3.1936	30.4373	0.8333	#	os_38	47	31	2.6495	3.9521	0.8333	#	hc_47
cb_65							hc_31						
38	71	2.7927	12.7117	0.8333	#	os_38	47	52	3.0013	10.4326	0.8333	#	hc_47
ha_71							ct_52						
22	24	2.9215	9.0412	0.8333	#	ca_22	47	74	2.6495	3.9521	0.8333	#	hc_47
h4_24							hc_74						
22	60	3.3240	30.4373	0.8333	#	ca_22	72	31	2.6495	3.9521	0.8333	#	hc_72
n*_60							hc_31						
65	24	2.9215	9.0412	0.8333	#	cb_65	72	52	3.0013	10.4326	0.8333	#	hc_72
h4_24							ct_52						
65	60	3.3240	30.4373	0.8333	#	cb_65	72	74	2.6495	3.9521	0.8333	#	hc_72
n*_60							hc_74						
22	79	3.2288	33.8614	0.8333	#	ca_22	45	48	2.5996	3.7759	0.8333	#	ha_45
oh_79							ha_48						
41	61	3.3997	21.6487	0.8333	#	cm_41	45	58	2.9729	9.0412	0.8333	#	ha_45
ca_61							cb_58						
41	79	3.2288	33.8614	0.8333	#	cm_41	57	48	2.9729	9.0412	0.8333	#	cb_57
oh_79							ha_48						
24	58	2.9215	9.0412	0.8333	#	h4_24	57	58	3.3997	21.6487	0.8333	#	cb_57
cb_58							cb_58						
40	58	3.3997	21.6487	0.8333	#	cb_40	45	55	2.7927	12.7117	0.8333	#	ha_45
cb_58							os_55						

Datos Anexos- Campo de Fuerzas para M6R8

45	62	2.9729	9.0412	0.8333	#	ha_45	76	59	3.0013	10.4326	0.8333	#	hc_76
ca_62							ct_59						
50	55	3.1936	30.4373	0.8333	#	ca_50	76	75	2.6495	3.9521	0.8333	#	hc_76
os_55							hc_75						
50	62	3.3997	21.6487	0.8333	#	ca_50	63	49	3.3997	24.4169	0.8333	#	ct_63
ca_62							ca_49						
48	60	2.9067	12.7117	0.8333	#	ha_48	63	62	3.3997	24.4169	0.8333	#	ct_63
n*_60							ca_62						
48	64	2.9729	9.0412	0.8333	#	ha_48	57	39	2.8986	9.2498	0.8333	#	cb_57
ca_64							h1_39						
49	60	3.3240	30.4373	0.8333	#	ca_49	57	44	3.3997	24.4169	0.8333	#	cb_57
n*_60							ct_44						
49	64	3.3997	21.6487	0.8333	#	ca_49	57	80	2.8986	9.2498	0.8333	#	cb_57
ca_64							h1_80						
31	29	2.6495	3.9521	0.8333	#	hc_31	32	35	2.6495	3.9521	0.8333	#	hc_32
hc_29							hc_35						
31	54	3.0013	10.4326	0.8333	#	hc_31	32	44	3.0013	10.4326	0.8333	#	hc_32
ct_54							ct_44						
31	73	2.6495	3.9521	0.8333	#	hc_31	32	78	2.6495	3.9521	0.8333	#	hc_32
hc_73							hc_78						
46	29	3.0013	10.4326	0.8333	#	ct_46	54	35	3.0013	10.4326	0.8333	#	ct_54
hc_29							hc_35						
46	54	3.3997	27.5391	0.8333	#	ct_46	54	44	3.3997	27.5391	0.8333	#	ct_54
ct_54							ct_44						
46	73	3.0013	10.4326	0.8333	#	ct_46	54	78	3.0013	10.4326	0.8333	#	ct_54
hc_73							hc_78						
74	29	2.6495	3.9521	0.8333	#	hc_74	75	35	2.6495	3.9521	0.8333	#	hc_75
hc_29							hc_35						
74	54	3.0013	10.4326	0.8333	#	hc_74	75	44	3.0013	10.4326	0.8333	#	hc_75
ct_54							ct_44						
74	73	2.6495	3.9521	0.8333	#	hc_74	75	78	2.6495	3.9521	0.8333	#	hc_75
hc_73							hc_78						
29	33	2.6495	3.9521	0.8333	#	hc_29	49	67	2.9729	9.0412	0.8333	#	ca_49
hc_33							ha_67						
29	56	3.0013	10.4326	0.8333	#	hc_29	55	64	3.1936	30.4373	0.8333	#	os_55
ct_56							ca_64						
29	76	2.6495	3.9521	0.8333	#	hc_29	55	67	2.7927	12.7117	0.8333	#	os_55
hc_76							ha_67						
51	33	3.0013	10.4326	0.8333	#	ct_51	50	41	3.3997	21.6487	0.8333	#	ca_50
hc_33							cm_41						
51	56	3.3997	27.5391	0.8333	#	ct_51	64	41	3.3997	21.6487	0.8333	#	ca_64
ct_56							cm_41						
51	76	3.0013	10.4326	0.8333	#	ct_51	50	68	2.9729	9.0412	0.8333	#	ca_50
hc_76							ha_68						
73	33	2.6495	3.9521	0.8333	#	hc_73	60	62	3.3240	30.4373	0.8333	#	n*_60
hc_33							ca_62						
73	56	3.0013	10.4326	0.8333	#	hc_73	60	68	2.9067	12.7117	0.8333	#	n*_60
ct_56							ha_68						
73	76	2.6495	3.9521	0.8333	#	hc_73	36	79	3.2288	33.8614	0.8333	#	cb_36
hc_76							oh_79						
33	32	2.6495	3.9521	0.8333	#	hc_33	71	40	2.9729	9.0412	0.8333	#	ha_71
hc_32							cb_40						
33	59	3.0013	10.4326	0.8333	#	hc_33	71	79	2.8234	14.1417	0.8333	#	ha_71
ct_59							oh_79						
33	75	2.6495	3.9521	0.8333	#	hc_33	57	68	2.9729	9.0412	0.8333	#	cb_57
hc_75							ha_68						
52	32	3.0013	10.4326	0.8333	#	ct_52	67	58	2.9729	9.0412	0.8333	#	ha_67
hc_32							cb_58						
52	59	3.3997	27.5391	0.8333	#	ct_52	67	68	2.5996	3.7759	0.8333	#	ha_67
ct_59							ha_68						
52	75	3.0013	10.4326	0.8333	#	ct_52	40	77	0.0000	0.0000	0.8333	#	cb_40
hc_75							ho_77						
76	32	2.6495	3.9521	0.8333	#	hc_76	61	77	0.0000	0.0000	0.8333	#	ca_61
hc_32							ho_77						

end{nonbonded

begin{exclude}	54	56	18	23
1 4	54	76	18	37
2 4	55	57	18	66
3 6	55	63	23	37
4 5	56	59	23	66
4 7	56	75	37	66
6 7	57	62	19	38
6 8	58	60	19	61
7 12	58	64	38	61
9 18	59	78	21	36
10 21	61	65	22	41
11 23	61	71	22	65
12 14	62	64	41	65
12 16	62	67	24	40
13 19	63	80	24	60
14 27	64	68	40	60
15 22	65	79	21	23
17 18	77	79	21	43
18 27	1	2	21	69
18 34	1	5	23	43
19 22	1	7	23	69
19 36	2	5	43	69
20 23	2	7	26	59
21 25	5	7	26	63
21 38	3	7	26	70
21 42	3	8	59	63
22 40	7	8	59	70
23 34	4	6	63	70
23 42	4	12	28	47
24 41	6	12	28	51
26 44	7	14	28	72
27 30	7	16	47	51
27 53	14	16	47	72
28 46	12	27	51	72
29 52	9	17	45	50
31 51	9	27	45	57
32 56	9	34	50	57
33 54	17	27	48	49
34 37	17	34	48	58
34 66	27	34	49	58
35 59	13	22	31	46
36 38	13	36	31	52
36 61	22	36	31	74
39 63	10	25	46	52
40 41	10	38	46	74
40 65	10	42	52	74
41 60	25	38	29	51
42 43	25	42	29	54
42 69	38	42	29	73
44 59	15	19	51	54
44 63	15	40	51	73
44 70	19	40	54	73
45 49	11	20	33	52
46 47	11	34	33	56
46 51	11	42	33	76
46 72	20	34	52	56
48 50	20	42	52	76
49 50	34	42	56	76
49 57	14	18	57	63
50 58	14	30	32	54
51 52	14	53	32	59
51 74	18	30	32	75
52 54	18	53	54	59
52 73	30	53	54	75

59	75	17	23	26	78
49	55	17	37	63	35
49	62	17	66	63	56
55	62	27	23	63	78
50	60	27	37	70	35
50	64	27	66	70	56
60	64	13	15	70	78
35	44	13	40	26	39
35	56	36	15	26	55
35	78	36	40	26	80
44	56	13	38	59	39
44	78	13	61	59	55
56	78	22	38	59	80
41	58	22	61	70	39
36	65	10	36	70	55
36	71	25	36	70	80
65	71	42	36	28	31
57	64	10	23	28	52
57	67	10	43	28	74
64	67	10	69	47	31
39	44	25	23	47	52
39	55	25	43	47	74
39	80	25	69	72	31
44	55	38	23	72	52
44	80	38	43	72	74
55	80	38	69	45	48
58	62	15	41	45	58
58	68	15	65	57	48
62	68	19	41	57	58
40	61	19	65	45	55
40	79	11	18	45	62
61	79	11	37	50	55
65	77	11	66	50	62
1	6	20	18	48	60
1	12	20	37	48	64
2	6	20	66	49	60
2	12	42	18	49	64
5	6	42	37	31	29
5	12	42	66	31	54
3	4	11	21	31	73
3	12	11	43	46	29
8	4	11	69	46	54
8	12	20	21	46	73
4	14	20	43	74	29
4	16	20	69	74	54
6	14	34	21	74	73
6	16	34	43	29	33
7	27	34	69	29	56
16	27	19	21	29	76
12	18	61	21	51	33
12	30	19	71	51	56
12	53	38	65	51	76
9	14	38	71	73	33
9	30	22	24	73	56
9	53	22	60	73	76
17	14	65	24	33	32
17	30	65	60	33	59
17	53	22	79	33	75
34	14	41	61	52	32
34	30	41	79	52	59
34	53	24	58	52	75
9	23	40	58	76	32
9	37	26	35	76	59
9	66	26	56	76	75

63 49
63 62
57 39
57 44
57 80
32 35
32 44
32 78
54 35
54 44
54 78
75 35

75 44
75 78
49 67
55 64
55 67
50 41
64 41
50 68
60 62
60 68
36 79
71 40

71 79
57 68
67 58
67 68
40 77
61 77
end{exclude}
end{molecule}