



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

INSTITUTO DE FÍSICA "LUIS RIVERA TERRAZAS"

**"APLICACIÓN DEL ÁLGEBRA DE OOSTERHOFF
AL ESTUDIO DE MOLÉCULAS CÍCLICAS"**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS
(EN LA ESPECIALIDAD DE CIENCIA DE
MATERIALES)

PRESENTA
ELVIS ANYEL GARCIA CORTES

DIRECTOR DE TESIS
SYLVAIN JEAN BERNÈS FLOURIOT

No. de CVU: 923302

JUNIO 2021

**Benemérita Universidad Autónoma de Puebla
Instituto de Física “Luis Rivera Terrazas”**

**Aplicación del álgebra de Oosterhoff al
estudio de moléculas cíclicas**

Tesis presentada por

Elvis Anyel García Cortés

para obtener el grado de

**Maestro en Ciencias
(Ciencia de Materiales)**

Director

Sylvain Jean Bernès Flouriot

Puebla, México

Junio 2021

©2021 - Elvis Anyel García Cortés

Derechos Reservados

Agradecimientos

Al Dr. Sylvain Bernès, por su orientación durante el desarrollo de la investigación y la redacción de esta tesis.

Al Instituto de Física que incluye a todos los profesores y trabajadores que me compartieron enseñanzas y apoyo de todo tipo.

Al CONACYT por el apoyo para realizar la maestría.

Al Dr. N. Rutilo Silva González por el invaluable apoyo que me brindó en todo momento.

A mi familia, en especial a mis padres, por el estímulo que siempre me han brindado.

A todas aquellas personas que en algún momento de mi vida aparecieron, aconsejándome, por darme momentos inolvidables; a todos ellos por compartir un poco de su tiempo, de su vida.

Aplicación del álgebra de Oosterhoff al estudio de moléculas cíclicas

Resumen

Esta Tesis está relacionada con el cálculo de los conformeros de un sistema cíclico de tamaño n .

La conformación de un ciclo de n nodos está caracterizada por un conjunto de n vectores \vec{a}_i . A partir de un sistema de ecuaciones sobre los cosenos $S_{i,j}$ para los ángulos de enlace del ciclo, se define, usando una matriz de Gram, las variables para definir cada conformero. En una primera etapa de simplificación, se usa una simetría interna del conformero plano para re-escribir la matriz de Gram con un conjunto mínimo de variables x_i . El sistema de ecuaciones polinomiales f_i con las variables x_i resultantes no se puede resolver fácilmente si $n > 6$. Para resolver el anillo de polinomios correspondiente, se calcula una base de Gröbner, después de elegir un orden lexicográfico sobre las variables x_i . Este procedimiento reduce el conjunto de polinomios f_i a un conjunto g_i de menor tamaño. En una segunda etapa de simplificación, se reduce de nuevo el conjunto de polinomios g_i , tomando en cuenta los polinomios reducibles, y se buscan los ideales restantes. Con el mismo orden lexicográfico, se calcula una base de Gröbner sobre estos ideales, llegando a un sistema polinomial sencillo, para obtener los valores numéricos de las variables x_i .

En una última etapa, se calculan los vectores \vec{a}_i a partir de las soluciones en x_i , para finalmente llegar a las coordenadas de los nodos para cada conformero en el espacio tridimensional.

Se comprobó que para el caso del ciclohexano, los conformeros rígidos silla y flexibles bote aparecen en una variedad del ideal de polinomios g_i , mientras los conformeros sin significado físico pertenecen a otra variedad. Además, las soluciones para un conformero son degeneradas, a consecuencia de la simetría interna del ciclohexano.

Este método de cálculo es independiente del valor de n . Si bien es posible escribir la matriz de Gram para el cicloheptano y reducirla a través del proceso de primera simplificación para tener el sistema polinomial f_i , no se ha podido calcular una base de Gröbner para este caso. Es posible que el ordenamiento de los monomios usando un orden lexicográfico no sea el adecuado para la solución general del problema.

Aplicación del álgebra de Oosterhoff al estudio de moléculas cíclicas

Abstract

This Thesis deals with the computation of the conformers for a ring of size n .

The conformation of a ring including n nodes is defined by a set of n vectors \vec{a}_i . Using as a starting point a system of equations over the cosines of valence angles in the ring, $S_{i,j}$, it is possible to write a Gram matrix with the variables used to define a given conformer. A first simplification step is based on the internal symmetry of the planar conformer, allowing to write the Gram matrix with a minimum number of variables x_i . The resulting set of polynomial equations f_i over variables x_i cannot be solved in a straight way for $n > 6$. In order to solve this polynomial ring, a Gröbner basis should be computed, that requires the definition of a well-founded ordering for the monomials. A lexicographic order was used, to reduce polynomials f_i to a reduced set of polynomials g_i . This new set of polynomials is further reduced through a second simplification step, involving reducible polynomials. The remaining ideals are then ordered with the same lexicographic order, and a new Gröbner basis is computed for each one, leading to solvable equations.

In the last step, \vec{a}_i vectors are calculated using the numerical solutions for variables x_i , and eventually, coordinates for the nodes of any conformer can be obtained. This methodology is successful in the case of cyclohexane, affording rigid chair and flexible boat conformers, which belong to one variety of the first ideal, while physically impossible conformers are found in another variety. Moreover, solutions for each type of conformers are degenerate, as a consequence of the internal symmetry of cyclohexane.

This algebraic process does not depend on the actual value of n . Whereas the computation of the Gram matrix for cycloheptane, as well its reduction through the first simplification step to give the polynomial system f_i is simple, the computation of a Gröbner basis for this system is not workable. The monomial ordering using a lexicographic order is probably not suitable to solve the problem for any n .

Índice general

Índice de figuras	X
1. Introducción	1
2. Metodología	8
3. Resultados	15
3.1. Ciclo con $n = 6$	15
3.2. Ciclo con $n = 7$	33
3.3. Ciclos con $n \geq 8$	39
4. Conclusiones	40
A. Programa escrito en <i>Mathematica</i> para obtener el conjunto de variables $S_{i,j}$ para $n = 6$	42
B. Programa escrito en <i>Mathematica</i> para obtener el conjunto de nodos para una variedad dada	45
C. Polinomios f_i calculados para $n = 7$	50
Bibliografía	60

Índice de figuras

1.1. Primeros cicloalcanos, para $3 \leq n \leq 8$	2
1.2. A modo de ilustración se muestran las conformaciones del ciclohexano (moléculas obtenidas mediante el software GaussView [1]). Los enlaces C–C son vectores orientados en el espacio tridimensional.	2
2.1. Modelo plano de un cicloalcano en un espacio euclídeo	9
3.1. Modelo plano del ciclohexano con las variables $S_{i,j}$ localizadas y un eje de simetría.	18
3.2. Modelo plano del ciclohexano con las variables $S_{i,j}$ localizadas y simplificación de 3 de ellas.	18
3.3. Proyección de f_3 sobre el plano (X, Y)	22
3.4. Localización de los primeros nodos obtenidos, observamos que es una conformación silla.	27
3.5. Localización de otro de los conjuntos solución para los nodos, observamos que corresponde de igual manera a una conformación silla, sin embargo está se orienta de manera distinta.	28
3.6. Localización del conjunto de nodos, observamos que corresponde a la conformación bote.	30
3.7. Diagrama que nos permite visualizar todas las variables $S_{i,j}$ y trazar el eje de simetría.	36
3.8. Diagrama con la simplificación empleando variables x_i	37

Capítulo 1

Introducción

Por definición en química orgánica, los cicloalcanos son los hidrocarburos saturados monocíclicos. En otras palabras, los cicloalcanos son alcanos cíclicos, cuyo esqueleto es formado únicamente por grupos metilenos CH_2 unidos entre ellos con enlaces simples (enlaces σ) en forma de anillo. Su fórmula genérica es C_nH_{2n} con $n \geq 3$, y se diferencian de los alcanos de cadena abierta, los cuales tienen como fórmula $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ (Figura 1.1). Estos compuestos en particular tienen la singularidad de tener presencia en muchos ámbitos de la vida diaria, en productos de uso cotidiano. Solo por mencionar un ejemplo, la gasolina puede contener una gran variedad de cadenas alifáticas abiertas o cerradas aún sin importar su país de origen, entre las que se pueden encontrar el ciclohexano, C_6H_{12} , y el cicloheptano, C_7H_{14} . Otro ejemplo de aplicación es como solvente en el laboratorio, debido a que el ciclohexano es una molécula no polar que fácilmente puede disolver una amplia gama de moléculas. Uno de los usos del ciclododecano, $\text{C}_{12}\text{H}_{24}$, es como un medio de unión volátil, un aglutinante temporal para sellar y conservar materiales friables y estructuralmente débiles, por ejemplo, durante la excavación y el transporte de objetos arqueológicos y en la restauración del arte [2]. Para el caso del cicloundecano, $\text{C}_{11}\text{H}_{22}$, se han propuesto variantes de este compuesto, por ejemplo el biciclo[4.4.1]undecano, $\text{C}_{11}\text{H}_{20}$, para su uso en conductores para circuitos electrónicos [3].

Las conformaciones de los compuestos de anillo saturados han sido de interés para los químicos durante mucho tiempo, y se han empleado muchos métodos en un intento de deter-

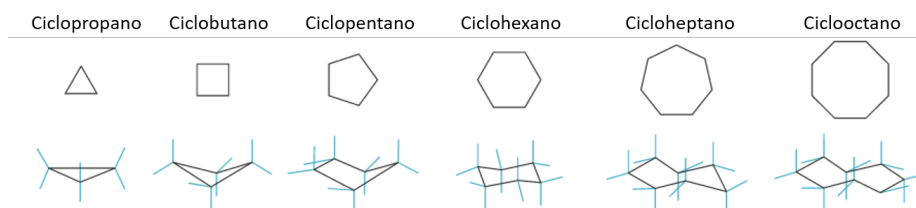


Figura 1.1: Primeros cicloalcanos, para $3 \leq n \leq 8$

minar sus geometrías y energías relativas. Mientras el número de conformaciones estables es limitado para anillos pequeños ($3 \leq n \leq 5$) la variedad conformacional aumenta para sistemas intermedios ($6 \leq n \leq 12$), y se vuelve muy difícil de calcular para sistemas más flexibles ($n > 12$). En el caso de los anillos medios, los cálculos de la mecánica molecular son adecuados para identificar las conformaciones basales y otras conformaciones estables [4]. En la Figura 1.2 se ilustran dos conformaciones para el ciclohexano.

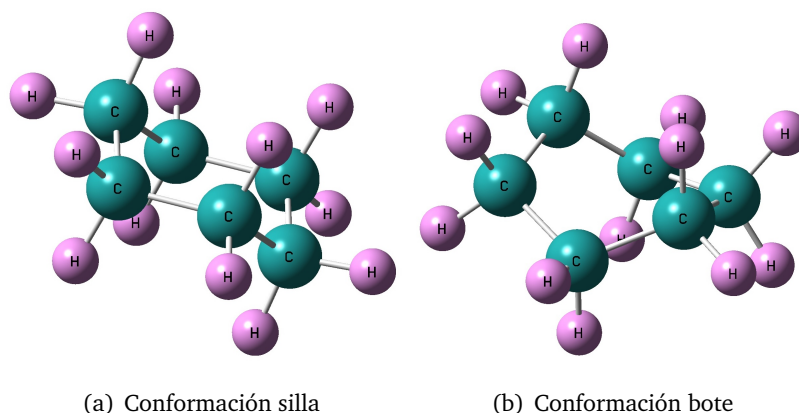


Figura 1.2: A modo de ilustración se muestran las conformaciones del ciclohexano (moléculas obtenidas mediante el software GaussView [1]). Los enlaces C–C son vectores orientados en el espacio tridimensional.

En 1885, Adolf von Baeyer [5] propuso que los compuestos cíclicos más pequeños o más grandes que el ciclopentano C_5H_{10} serían “tensionados”. La teoría de la tensión se basó en la observación de Baeyer de que los anillos más pequeños solo podían construirse con nodos tetraédricos (es decir, átomos de carbono en su estado de hibridación sp^3) si los enlaces que

unían estos nodos estaban “doblados” [6]. El concepto de enlace flexionado ha sido comprobado experimentalmente, por ejemplo con la determinación de la estructura molecular del ciclobutano, C_4H_8 , por difracción de rayos X: a una temperatura de 117 K, el ciclo tiene una conformación mariposa, con un ángulo diedro de $31(2)^\circ$ [7].

En 1890, Sachse [8] dedujo por consideraciones geométricas que, en principio, dos isómeros geométricos de la molécula de ciclohexano, C_6H_{12} , deberían ser estables. Los ángulos entre dos enlaces C–C consecutivos son inferiores a 120° —en nuestro caso $109^\circ 28' 16''$ — y es posible construir un número infinito de configuraciones que se pueden dividir en dos grupos. En un primer grupo, los conformeros *botes* son flexibles, y pueden pasar continuamente a través de un número infinito de configuraciones. El otro grupo consta de una sola configuración conocida como *silla*, que no puede convertirse a las otras configuraciones sin una alteración temporal de los ángulos de valencia. Las ideas de Sachse no fueron aceptadas durante mucho tiempo, principalmente porque no se encontraron indicios experimentales de la existencia de isómeros de este tipo. Por el contrario, se consideró que esto apoyaba la hipótesis de una estructura de anillo plano, defendida entre otros por Baeyer [5].

Mohr, en 1918 [9], ofreció una solución, señalando que una ligera distorsión de los ángulos de enlace C–C–C sería suficiente para interconvertir un isómero en otro, lo que implicaría una barrera de energía alta para la isomerización *silla* \rightleftharpoons *bote*, que haría imposible aislar uno de los isómeros en forma pura. Tal hipótesis se confirmó más adelante, usando varios métodos físicos, en particular la resonancia magnética nuclear a temperatura variable, y las espectroscopias de vibración Raman e infrarroja. También experimentos de termoquímica, en particular la medición del calor específico en el estado gaseoso, demostraron inequívocamente la estabilización predominante del isómero rígido. En condiciones normales de temperatura y presión, el ciclohexano se encuentra en su conformación *silla* en un 99.99 % de las moléculas [10].

La hipótesis de una estructura arrugada para el anillo del ciclohexano fue la idea orientadora y fructífera en muchas investigaciones de Boeseken [11] y Hermans [12] sobre las propiedades de los ciclohexanos sustituidos. Sus resultados hicieron muy probable que las

ideas de Sachse y Mohr acerca de los isómeros *bote* y *silla* fueran correctas [10].

En 1949, Oosterhoff [10] incluyó en su tesis doctoral un cálculo de la contribución a la energía libre de este movimiento interno, y propuso una formulación analítica de las relaciones geométricas en el isómero móvil. En la descripción de las posibles configuraciones del ciclohexano, dejó provisionalmente los átomos de hidrógeno fuera de consideración y fijó la atención en las posiciones relativas de los átomos de carbono a lo largo del ciclo.

Hendrickson presentó en 1964 [13] un sistema para definir todas las posibles conformaciones simétricas de cicloalcanos de anillo medio, junto con una descripción de sus modos de interconversión conformacional. Calculó la energía del estado basal para cada uno de estos cicloalcanos simétricos ($6 \leq n \leq 10$), y la relación de las conformaciones con las propiedades físicas y químicas de estos sistemas.

Bixon y Lifson [14] determinaron en 1967 las funciones potenciales y conformaciones en cicloalcanos, y expresaron la energía de estrés del anillo como función de las coordenadas internas del conformero: longitudes de enlace, ángulos de enlace y ángulos de torsión.

En 1970 Gō y Scheraga [15] desarrollaron un método matemático para proporcionar una solución (computarizada) a dos problemas que surgieron en los cálculos de energía conformacional de oligómeros y polímeros acíclicos y cíclicos, cuando las longitudes y ángulos de enlace se mantenían fijos. Era entonces necesario definir los conjuntos de ángulos diedros que conducen a: (i) el cierre exacto del anillo en las moléculas cíclicas y (ii) las deformaciones conformacionales locales de las moléculas lineales o cíclicas. En este trabajo, la mayor parte del énfasis se colocó en las moléculas conformando las cadenas polipeptídicas.

Pickett y Strauss realizaron un trabajo en 1971 [16] para determinar las conformaciones de los cicloalcanos y otras moléculas estructuralmente relacionadas, expresándolas en términos de un conjunto de coordenadas adaptadas a la simetría puntual. Las coordenadas medían la desviación de la molécula con respecto a una estructura regular plana. El uso de

esas coordenadas condujo a expresiones relativamente simples para la energía conformacional, y a un método para encontrar posibles caminos para la pseudorotación libre. Llegaron a la conclusión de que las conformaciones con baja simetría tienen más probabilidades de pseudorotar con barreras de energía bajas, en comparación con los conformeros más simétricos. Sin embargo, los métodos desarrollados por este grupo no eran aplicables a anillos de tamaño mayor.

Havel y Najfeld [17] mostraron en 1995 cómo se puede utilizar el álgebra geométrica para resolver el problema de deformación local introducido por Gō y Scheraga en 1970. Como caso especial, esto permitió caracterizar los ángulos de torsión en moléculas cíclicas que cumplen con la restricción de cierre del anillo.

De manera paralela, entre los años 1970 y 2000, diversos trabajos para determinar las conformaciones espaciales de los cicloalcanos y sus energías relativas se han realizado empleando diferentes métodos. Entre estos se encuentran los trabajos de Hilderbrandt *et al.* [18] empleando cálculos de mecánica molecular; Rode [19] empleando cálculos de primeros principios MO-SCF para estudiar la estabilidad relativa de cicloalcanos con $3 \leq n \leq 8$; Boatz *et al.* [20] empleando funciones de onda SCF para estudiar ciclos con $3 \leq n \leq 6$; Ferguson y Raber [21] con un nuevo enfoque para sondear el espacio conformacional empleando mecánica molecular; Chang *et al.* [22] empleando un método de búsqueda aleatoria de coordenadas internas para encontrar las conformaciones de baja energía; Kolossvary y Guida [23] con técnicas de búsqueda conformacional sistemática y Montecarlo asociadas con una combinación de métodos de minimización de energía; Wiberg [24] con un cálculo teórico para determinar los conformeros del cicloheptano al ciclodecano ($7 \leq n \leq 10$) empleando mecánica molecular.

Más recientemente, en la década 2000-2010, Suvire *et al.* [25] realizaron un trabajo de primeros principios para determinar la dinámica flexible del ciclononano, C_9H_{18} , empleando la teoría del funcional de la densidad (DFT) y el método *ab initio* Moller-Plesset (MP2). Encontraron cinco conformeros correspondientes a mínimos de energía, separados por once estados de transición. Por otra parte, Porta *et al.* [26] presentaron un método numérico

para calcular todas las conformaciones posibles de bucles moleculares con restricción de distancia, es decir, bucles donde algunas distancias interatómicas se mantienen fijas, mientras que otras pueden variar.

Es notable el hecho de que, a pesar del trabajo continuo realizado durante cuatro décadas, los estudios teóricos para sistemas cíclicos con $n \geq 12$ están prácticamente ausentes de la literatura [27]. Para el ciclododecano, $C_{12}H_{24}$, Saavedra *et al.* llevaron a cabo en 2012 un estudio *ab initio* y DFT de las propiedades conformacionales [28]. Sin embargo, no se pudo comprobar con certeza la estructura espacial del estado basal, debido a que el único reporte experimental de la estructura cristalina para este compuesto es de baja resolución, e incluye un desorden estructural que dificulta su interpretación [29]. Para ciclos de tamaño mayor, la situación es inversa: no hay estudios *ab initio* para describir con certeza la estructura de cicloalcanos con $n > 12$ en el estado basal, debido a la complejidad del mapa conformacional, pero si existen algunos reportes puntuales de estructuras experimentales obtenidas por difracción de rayos X en monocristales, para $C_{14}H_{28}$ [30], $C_{24}H_{48}$ [31, 32], $C_{26}H_{52}$ [31], $C_{34}H_{68}$ [33], y $C_{36}H_{72}$ [34]. Esta última estructura es, sin embargo, de muy baja resolución y corresponde a un refinamiento de baja calidad ($R_1 = 25\%$). El editor de la CSD (Cambridge Structural Database) indicó para este conjunto de datos: “*There appear to be several coordinate errors.*”

La hipótesis del presente proyecto es que, al retomar los cálculos realizados para el ciclohexano y el cicloheptano, debe ser posible establecer un álgebra de Oosterhoff [10] aplicable a los cicloalcanos en el intervalo $7 \leq n \leq 12$. Basándose en esta introducción, los objetivos del trabajo son los siguientes:

1. Objetivo general:

Determinar las conformaciones espaciales de los cicloalcanos C_nH_{2n} con $n \geq 3$, donde n es el número de carbonos en el ciclo, a partir de n vectores, elementos de \mathbb{R}^3 , que representan los enlaces entre los átomos de carbono.

2. Objetivos particulares:

- Realizar el cálculo para determinar todas las conformaciones estables y no estables para el ciclohexano.
- Estudiar los cicloalcanos con $6 < n \leq 12$ de manera independiente.
- Obtener los mapas de conformaciones para estos ciclos.
- De estos resultados obtener una generalización del álgebra de Oosterhoff para $n \geq 6$.

Este trabajo de tesis está estructurado de la siguiente manera:

En el Capítulo 2 se presenta la metodología empleada, se determinan las ecuaciones que permiten tener el modelo para un cicloalcano, se introduce la matriz de Gram para realizar simplificaciones al sistema, además se emplean herramientas de geometría algebraica para poder calcular una base de Gröbner para el sistema de polinomios generado por las submatrices de la matriz de Gram. Todos los procedimientos incluidos han sido generalizados para cualquier valor de $n \geq 6$.

En el Capítulo 3 se presentan los resultados obtenidos para el ciclohexano ($n = 6$), desde plantear el sistema de ecuaciones que genera el ciclo hasta la determinación de las soluciones del sistema polinomial. Se estudia el caso $n = 7$ (cicloheptano) usando la misma estrategia, sin poder completar el cálculo hasta la obtención de coordenadas atómicas para conformeros, debido a una dificultad técnica relacionada con el cálculo efectivo de una base de Gröbner para el sistema de polinomios generado por las submatrices de Gram. Sin embargo, se menciona que las técnicas empleadas son generalizables a cualquier caso con $n \geq 8$.

En el Capítulo 4, damos nuestras conclusiones generales y se discute brevemente el trabajo que se pudiese realizar en el futuro.

Capítulo 2

Metodología

Basándonos en el formalismo propuesto por A. H. M. Levelt [35] para el ciclohexano, realizamos la generalización de este para cicloalcanos con $6 < n \leq 12$. Para realizar el estudio partimos de un modelo para cicloalcanos planos en un espacio tridimensional, donde a cada átomo de carbono del ciclo se le asigna un nodo, además se desprecia la presencia de los átomos de hidrógeno. A la unión de cada par de nodos vecinos en el ciclo se le asigna un vector \vec{a}_i .

El conjunto de n vectores $\vec{a}_i \in \mathbb{R}^3$ son las orientaciones de los n enlaces entre átomos contiguos de carbono en el espacio tridimensional, estos se colocan de tal manera que los n vectores apunten en la misma dirección alrededor de la estructura cíclica. Estos vectores se normalizan para que las distancias entre dos átomos de carbono adyacentes sea 1 (Figura 2.1). Para un cicloalcano, esta norma corresponde a la longitud del enlace C-C, es decir 1.54 Å.

Por $\vec{u} \cdot \vec{v} = u_1v_1 + u_2v_2 + u_3v_3$ se denota el producto interno de dos vectores $\vec{u} = (u_1, u_2, u_3)$ y $\vec{v} = (v_1, v_2, v_3)$ en \mathbb{R}^3 . El teorema del coseno dice que $\vec{u} \cdot \vec{v} = \|\vec{u}\| \cdot \|\vec{v}\| \cdot \cos \alpha$, donde $\|\vec{u}\| = (\vec{u} \cdot \vec{u})^{1/2}$ es la norma euclidiana y $\alpha \in [0, \pi]$ es el ángulo entre \vec{u} y \vec{v} , cuando ambos vectores están colocados en el origen del espacio. Las condiciones anteriores conducen al siguiente sistema de ecuaciones para un cicloalcano con n átomos de carbono:

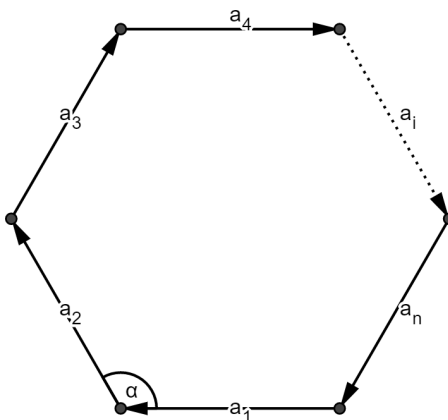


Figura 2.1: Modelo plano de un cicloalcano en un espacio euclídeo

$$\begin{aligned}
 \vec{a}_i \cdot \vec{a}_i &= 1, & i &\in [1 \dots n] \\
 \vec{a}_i \cdot \vec{a}_j &= -\cos \alpha, & (i, j) &\in [1 \dots n]^2, i < j \quad \text{con} \quad j - i = 1 \\
 \vec{a}_n \cdot \vec{a}_1 &= -\cos \alpha & & \\
 \sum_{i=1}^n \vec{a}_i &= \vec{0} & &
 \end{aligned} \tag{2.1}$$

La primera línea nos dice que la longitud de cada enlace es 1. La segunda y tercera líneas expresan el hecho de que el ángulo entre dos enlaces adyacentes a un mismo átomo de carbono es α . Para átomos de carbono híbridos sp^3 , el ángulo α equivale a $\arccos(-1/3)$. Finalmente, la última línea expresa la naturaleza cíclica de la estructura.

El sistema (2.1) comprende $n + n + 1 = 2n + 1$ ecuaciones en las $3n$ coordenadas de los puntos $\vec{a}_1, \dots, \vec{a}_n$ para los n átomos de carbono. Todas las ecuaciones son cuadráticas, a excepción de la última, que es lineal.

Aún existe redundancia en la posibilidad de que toda la estructura considerada como un objeto rígido se mueva y gire libremente en las tres direcciones del espacio (X, Y, Z) . Una posibilidad para remediar esto es introducir tres ecuaciones adicionales que expresen el hecho de que dos vectores, por ejemplo \vec{a}_1 y \vec{a}_2 , son paralelos al eje X y al plano (X, Y) ,

respectivamente. En el caso del ciclohexano, cualquier confórmero orientado en el espacio tridimensional corresponde entonces a una solución de un sistema de 16 ecuaciones. Las $2n + 1$ ecuaciones del sistema (2.1) pueden resolverse con un álgebra no lineal, pero la descripción resultante de las soluciones es altamente complicada y no intuitiva.

Para una solución exitosa, se busca un enfoque diferente y más simétrico, dentro de un álgebra lineal, tomando los productos internos $S_{i,j} = \vec{a}_i \cdot \vec{a}_j$ para $1 \leq i, j \leq n$. Bajo las condiciones (2.1), $S_{i,j}$ es el coseno del ángulo entre \vec{a}_i y \vec{a}_j . Tomando en cuenta que:

$$S_{i,1} + \cdots + S_{i,n} = \vec{a}_i \cdot (\vec{a}_1 + \cdots + \vec{a}_n) \quad (2.2)$$

para todo $i \in [1 \dots n]$, (2.1) implica que:

$$\begin{aligned} S_{i,j} &= S_{j,i} \quad \text{para } 1 \leq i < j \leq n, \\ S_{i,i} &= 1 \quad \text{para } 1 \leq i \leq n, \\ S_{1,2} &= S_{2,3} = \cdots = S_{n,1} = -\cos \alpha, \\ S_{i,1} + \cdots + S_{i,n} &= 0 \quad \text{para } 1 \leq i \leq n \end{aligned} \quad (2.3)$$

La ventaja del sistema (2.3) sobre (2.1) es que todas las ecuaciones son lineales [36]. Se tienen $C_2^n + n + n + n = C_2^n + 3n$ ecuaciones lineales en $2C_2^n + n$ variables, donde $C_2^n = \frac{n!}{2!(n-2)!}$. Resulta que estas ecuaciones son linealmente independientes, de modo que el espacio solución tiene $2C_2^n + n - (C_2^n + 3n) = C_2^n - 2n$ dimensiones.

Este sistema de ecuaciones (2.3) es posible reducirlo para obtener un menor número de ecuaciones y variables independientes. A partir de este punto se introduce la matriz de Gram G , que se define para un conjunto de vectores $\vec{a}_1, \dots, \vec{a}_n$; es la matriz que define el producto escalar, cuyas entradas vienen dadas por $G_{i,j} = (\vec{a}_i \cdot \vec{a}_j)$. En la matriz de Gram se introducen las expresiones obtenidas al simplificar el sistema (2.3), así se obtiene [36]:

$$G = G_{\vec{a}_1, \dots, \vec{a}_n} = (\vec{a}_i \cdot \vec{a}_j)_{1 \leq i, j \leq n} = (S_{i,j})_{1 \leq i, j \leq n} \quad (2.4)$$

$$G = \begin{pmatrix} S_{1,1} & S_{1,2} & S_{1,3} & \dots & S_{1,n} \\ S_{2,1} & S_{2,2} & S_{2,3} & \dots & S_{2,n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ S_{n,1} & S_{n,2} & S_{n,3} & \dots & S_{n,n} \end{pmatrix} \quad (2.5)$$

Tenemos que introducir la información que las moléculas (a diferencia de las matemáticas y la informática) existen solo en espacios tridimensionales. En \mathbb{R}^3 , cualesquiera cuatro vectores son linealmente dependientes y, por lo tanto, se puede obtener una solución en un espacio a tres dimensiones, si y solo si cualquier subconjunto de cuatro vectores distintos tomados de $\vec{a}_1, \dots, \vec{a}_n$ son linealmente dependientes. Además, la matriz de Gram de una secuencia de vectores es no singular si y solo si los vectores son linealmente independientes. Así, la condición de tridimensionalidad para el espacio en el cual se describe un confórmero es equivalente al hecho de que para cualquier subconjunto $T \subseteq \{1, \dots, n\}$ de cardinalidad 4, la matriz de Gram $G_{\vec{a}_i:i \in T}$ de $(\vec{a}_i : i \in T)$ debe ser singular. Cualquier submatriz 4×4 de G debe por lo tanto ser singular, es decir tener un determinante nulo:

$$\forall T \subseteq \{1, \dots, n\} \quad \text{card}(T) = 4 \implies \det G_{\vec{a}_i:i \in T} = 0 \quad (2.6)$$

Una consecuencia trivial de (2.6) es que el ciclopropano, C_3H_6 , tiene un solo confórmero, el cual es plano: su matriz de Gram siendo una matriz 3×3 , no puede generar confórmeros ocupando un volumen en el espacio tridimensional, debido a la imposibilidad de escribir una submatriz 4×4 . Cuanto al ciclobutano, C_4H_8 , con una matriz de Gram 4×4 , tiene un solo confórmero con un volumen no nulo, correspondiente a la geometría mariposa observada experimentalmente [7]. La variedad conformacional empieza con el ciclopentano, C_5H_{10} , tal como lo había visualizado Adolf von Baeyer [5], con su teoría de la tensión.

Para obtener el número de submatrices 4×4 que obtenemos para cada ciclo con $n > 4$, calculamos la combinación $B = C_4^n$. No es necesario considerar el número de permutaciones P_4^n , debido a que reordenar los índices i para los vectores \vec{a}_i de la Figura 2.1 no modifica el conjunto total de confórmeros generados. Apuntaremos f_i los polinomios resultantes del

cálculo de los subdeterminantes de estas submatrices de Gram, para $1 \leq i \leq B$. A consecuencia de (2.6), un confórmero será entonces dado por una solución del sistema de B ecuaciones $f_i = 0$.

La siguiente tabla resume la combinatoria del problema que se pretende resolver:

Cuadro 2.1: Combinatoria del problema por resolver en función del tamaño del ciclo n

n	ecuaciones vectoriales (2.1)	ecuaciones en cosenos (2.3)	variables para un confórmero	dimensión del espacio solución	B
3	7	12	9	-3	0
4	9	18	16	-2	1
5	11	25	25	0	5
6	13	33	36	3	15
7	15	42	49	7	35
8	17	52	64	12	70
9	19	63	81	18	126
10	21	75	100	25	210
11	23	88	121	33	330
12	25	102	144	42	495
13	27	117	169	52	715
14	29	133	196	63	1001
15	31	150	225	75	1365
16	33	168	256	88	1820

Concretamente, para el caso del cicloheptano, C_7H_{14} , se debe resolver un sistema de 35 ecuaciones polinómicas en 7 incógnitas. No es un problema sencillo en término de computación si se trata de obtener soluciones numéricas en un tiempo razonable. Para $n = 12$, la solución del problema se encuentra seguramente fuera de alcance. Sin embargo, las bases de Gröbner, introducidas en los años 1960, conducen a una forma algo más sistemática de resolver el problema de los B polinomios f_i .

La simplificación para el cálculo proviene de que, en el caso más favorable, esta teoría permite sustituir el estudio de un sistema de ecuaciones polinomiales por un sistema de ecuaciones monomiales. Del punto de vista de las soluciones para el sistema de ecuaciones polinomiales, estas dependen únicamente del ideal generado por los polinomios: cuando el conjunto de generadores se reemplaza por una base de Gröbner, las soluciones son las mismas. El objeto de esta parte del trabajo es por lo tanto determinar si es posible definir una base de Gröbner para el sistema de ecuaciones (2.3) a través de un algoritmo efectivo para cualquier tamaño n del cicloalcano.

Consideramos F un campo, y $R = F[x_1, \dots, x_k]$ un anillo polinomial en k variables sobre F , con $f_1, \dots, f_s \in R$. Los polinomios f_1, \dots, f_s generan el ideal

$$I = \langle f_1, \dots, f_s \rangle = \left\{ \sum_{1 \leq i \leq s} q_i f_i : q_i \in R \right\} \quad (2.7)$$

Por otra parte, $V(I)$ es la variedad del ideal I :

$$V(I) = \{u \in F^k : f_u = 0 \quad \forall f \in I\} = \{u \in F^k : f_1(u) = \dots = f_s(u) = 0\} \quad (2.8)$$

Debido a que es necesario re-escribir los polinomios f_1, \dots, f_s para luego reducirlos por división euclídea (es decir escribir polinomios “más pequeños” eliminando variables al aplicar el algoritmo de eliminación Gaussiana en $F[x_1, \dots, x_k]$), es necesario definir un orden monomial total sobre las variables de los polinomios. Lo más común (aunque no necesariamente lo más eficiente para la etapa de reducción) es usar simplemente un orden lexicográfico \prec_{lex} . Una vez que la ley de orden está definida, tenemos disponibles para cada polinomio f de R los siguientes términos:

1. el *termino principal* de f : $lt(f) = lc(f) \cdot lm(f) \in R$
2. el *coeficiente principal* de f : $lc(f) = c_{mdeg}(f) \in F \setminus \{0\}$
3. el *monomio principal* de f : $lm(f) = x^{mdeg}(f) \in R$

4. el *multi-grado* de f : $mdeg(f) = \max_{\prec} \{\alpha \in \mathbb{N}^k : c_{\alpha} \neq 0\}$

donde \max_{\prec} es el máximo con respecto al orden \prec_{lex} .

Con estos términos, una definición formal de una base de Gröbner es la siguiente: Sea \prec_{lex} un orden monomial y $I \subseteq R$ un ideal. Un conjunto finito $G \subseteq I$ es una base de Gröbner para I con respecto a \prec_{lex} si cualquier polinomio de I es divisible por el término principal $lt(f)$ de algún polinomio f de G .

Existen otras definiciones formales más fáciles de aprender. Por ejemplo, el ideal generado por los términos principales de I debe ser idéntico al ideal generado por los términos principales de G para que G sea una base de Gröbner de I .

Los programas de cálculo simbólico incluyen algoritmos para calcular estas bases de Gröbner, el más usado siendo el algoritmo de Buchberger, descrito por ejemplo en la Tesis de Alba González Parra [37].

Teorema 1 (Algoritmo de Buchberger) Sea $I = \langle f_1, \dots, f_s \rangle \subset R[x_1, \dots, x_n]$ ideal con $f_i \neq 0$, $\forall i = 1, \dots, s$. Podemos construir una base de Gröbner $G = \{g_1, \dots, g_k\}$ para I con el siguiente algoritmo:

Algoritmo 1 Algoritmo de Buchberger

Entrada: $F = \{f_1, \dots, f_s\} \in R[x_1, \dots, x_n]$ con $f_i \neq 0$, $\forall i = 1, \dots, s$.

Salida: $G = \{g_1, \dots, g_k\}$ base de Gröbner de I con $F \subset G$

Inicialización: $G := F$

1: **Repetir:**

$\tilde{G} := G$

2: **Para cada** par $\{f, g\} \subset \tilde{G}$ con $f \neq g$ **hacer** $S = \overline{S(f, g)}^{\tilde{G}}$

3: **Si** $S \neq 0$ **entonces hacer** $G := G \cup \{S\}$

4: **Hasta que** $G = \tilde{G}$

Capítulo 3

Resultados

En este apartado se presentan los resultados obtenidos para cada ciclo con valores de $n \geq 6$. También se incluyen los diagramas a partir de los cuales se determinan las variables empleadas. Estos resultados se obtuvieron realizando los cálculos correspondientes utilizando el software *Mathematica 11.3.0*. Una copia del código se encuentra en los Apéndices A y B.

3.1. Ciclo con $n = 6$

Esta sección dedicada al ciclohexano se desarrolló usando la metodología descrita en el capítulo anterior. Sigue también de cerca el procedimiento descrito en el anexo 24.4 del libro de J. von zur Gathen y J. Gerhard [36], basado en un código de MAPLE. En este anexo, determinaron los valores de la variedad para las conformaciones silla y bote, y presentaron la proyección de una sección del mapa conformacional para un polinomio f_i . Sin embargo, no se interesaron en otros confórmeros. Sobre todo, no estudiaron las geometrías espaciales de los confórmeros, y no calcularon coordenadas para los átomos de carbono en el ciclo.

El ciclohexano está constituido por seis átomos de carbono, por lo tanto $n = 6$. De este modo tenemos seis vectores $\vec{a}_1, \dots, \vec{a}_6 \in \mathbb{R}^3$, este conjunto de vectores son las orientaciones de los enlaces C–C en el espacio tridimensional y satisfacen las condiciones (2.1)

$$\begin{aligned}
\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_1 &= \vec{a}_2 \cdot \vec{a}_2 = \cdots = \vec{a}_6 \cdot \vec{a}_6 = 1 \\
\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 &= \vec{a}_2 \cdot \vec{a}_3 = \cdots = \vec{a}_6 \cdot \vec{a}_1 = \frac{1}{3} \\
\vec{a}_1 + \vec{a}_2 + \cdots + \vec{a}_6 &= \vec{0}
\end{aligned} \tag{3.1}$$

Juntos, (3.1) comprenden 13 ecuaciones en las 18 coordenadas de los puntos $\vec{a}_1, \dots, \vec{a}_6$ para los 6 átomos de carbono.

Bajo las condiciones (3.1) el sistema (2.3) para este ciclo es

$$\begin{aligned}
S_{i,j} &= S_{j,i} \quad \text{para } 1 \leq i < j \leq 6, \\
S_{i,i} &= 1, \\
S_{1,2} &= S_{2,3} = \cdots = S_{6,1} = -\cos \alpha, \\
S_{i,1} + \cdots + S_{i,6} &= 0 \quad \text{para } 1 \leq i \leq 6
\end{aligned} \tag{3.2}$$

Por lo tanto tenemos $C_2^6 + 3(6) = 33$ ecuaciones lineales en $2C_2^6 + 6 = 36$ variables. Al ser estas ecuaciones linealmente independientes el espacio solución tiene $36 - 33 = 3$ dimensiones.

Introducimos la matriz de Gram (2.5) para reducir el número de ecuaciones y variables, de este modo pasamos de tener 36 variables a tener solo nueve.

$$G = \begin{pmatrix} 1 & \frac{1}{3} & S_{1,3} & S_{1,4} & S_{1,5} & \frac{1}{3} \\ \frac{1}{3} & 1 & \frac{1}{3} & S_{2,4} & S_{2,5} & S_{2,6} \\ S_{1,3} & \frac{1}{3} & 1 & \frac{1}{3} & S_{3,5} & S_{3,6} \\ S_{1,4} & S_{2,4} & \frac{1}{3} & 1 & \frac{1}{3} & S_{4,6} \\ S_{1,5} & S_{2,5} & S_{3,5} & \frac{1}{3} & 1 & \frac{1}{3} \\ \frac{1}{3} & S_{2,6} & S_{3,6} & S_{4,6} & \frac{1}{3} & 1 \end{pmatrix} \tag{3.3}$$

Con esto logramos que las ecuaciones que nos indican que tenemos un ciclo cerrado del

sistema (2.3) se reduzcan a

$$\begin{aligned}
 S_{1,3} + S_{1,4} + S_{1,5} + \frac{5}{3} &= 0 \\
 S_{2,6} + S_{4,2} + S_{5,2} + \frac{5}{3} &= 0 \\
 S_{1,3} + S_{3,6} + S_{5,3} + \frac{5}{3} &= 0 \\
 S_{1,4} + S_{4,2} + S_{4,6} + \frac{5}{3} &= 0 \\
 S_{1,5} + S_{5,2} + S_{5,3} + \frac{5}{3} &= 0 \\
 S_{2,6} + S_{3,6} + S_{4,6} + \frac{5}{3} &= 0
 \end{aligned} \tag{3.4}$$

Este nuevo sistema de ecuaciones es posible reducirlo seleccionando de manera adecuada 6 de las 9 variables. Para realizar esta selección tomamos un diagrama de un ciclohexano plano, en este diagrama localizamos las variables $S_{i,j}$ correspondientes a los productos punto de los vectores \vec{a}_i , y trazamos un eje de simetría; por conveniencia lo trazamos entre los vectores \vec{a}_2 y \vec{a}_3 , Figura 3.1.

Tomamos las seis variables $S_{i,j}$ que han quedado separadas por el eje y para simplificar la notación nos es conveniente renombrar las restantes $S_{2,6} = x_1$, $S_{1,3} = x_2$ y $S_{1,5} = x_3$, Figura 3.2. Debemos hacer notar que estas variables corresponden a los cosenos de los ángulos diedros para el ciclohexano, el conocimiento de los tres ángulos diedros definidos por sus cosenos x_1 , x_2 y x_3 define completamente la geometría espacial de un confórmero, considerado como un objeto rígido. Dicho de otra manera, una vez que se resuelven los valores para x_1 , x_2 y x_3 , la matriz de Gram (3.3) contiene solamente valores numéricos.

A continuación resolvemos el sistema de ecuaciones (3.4) para las variables $S_{1,4}$, $S_{2,4}$, $S_{2,5}$,

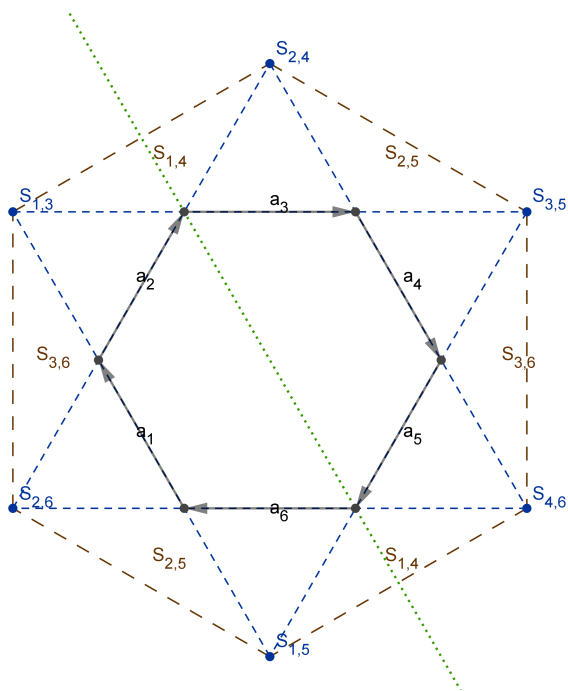


Figura 3.1: Modelo plano del ciclohexano con las variables $S_{i,j}$ localizadas y un eje de simetría.

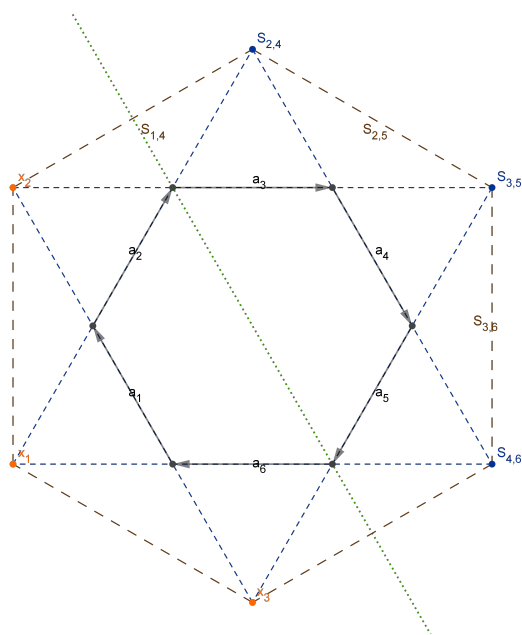


Figura 3.2: Modelo plano del ciclohexano con las variables $S_{i,j}$ localizadas y simplificación de 3 de ellas.

$S_{3,5}$, $S_{3,6}$ y $S_{4,6}$, de donde obtenemos

$$\begin{aligned}
 S_{1,4} &= -S_{1,3} - S_{1,5} - \frac{5}{3} \\
 S_{2,6} &= S_{3,5} \\
 S_{2,4} &= S_{1,5} \\
 S_{2,5} &= -S_{1,5} - S_{2,6} - \frac{5}{3} \\
 S_{3,6} &= -S_{1,3} - S_{2,6} - \frac{5}{3} \\
 S_{4,6} &= S_{1,3}
 \end{aligned} \tag{3.5}$$

Empleando la simplificación que introdujimos de variables x_i el sistema se reduce a:

$$\begin{aligned}
 S_{1,4} &= -x_2 - x_3 - \frac{5}{3} \\
 S_{3,5} &= x_1 \\
 S_{2,4} &= x_3 \\
 S_{2,5} &= -x_3 - x_1 - \frac{5}{3} \\
 S_{3,6} &= -x_2 - x_1 - \frac{5}{3} \\
 S_{4,6} &= x_2
 \end{aligned} \tag{3.6}$$

De este modo observamos que las seis variables que elegimos ahora dependen de las tres variables x_i . La matriz de Gram ahora toma la forma

$$G = \begin{pmatrix} 1 & \frac{1}{3} & x_2 & S_{1,4} & x_3 & \frac{1}{3} \\ \frac{1}{3} & 1 & \frac{1}{3} & S_{2,4} & S_{2,5} & x_1 \\ x_2 & \frac{1}{3} & 1 & \frac{1}{3} & S_{3,5} & S_{3,6} \\ S_{1,4} & S_{2,4} & \frac{1}{3} & 1 & \frac{1}{3} & S_{4,6} \\ x_3 & S_{2,5} & S_{3,5} & \frac{1}{3} & 1 & \frac{1}{3} \\ \frac{1}{3} & x_1 & S_{3,6} & S_{4,6} & \frac{1}{3} & 1 \end{pmatrix} \tag{3.7}$$

Todas las variables son función de las variables x_i , y para una secuencia de vectores que son linealmente independientes la matriz de Gram es no singular. Tomamos la condición de que cualquier subconjunto $T \subseteq \{1, \dots, 6\}$ de cardinalidad cuatro es singular, así obtenemos $C_4^6 = 15$ submatrices de 4×4 . Resolviendo los determinantes de las submatrices, obtenemos los 15 polinomios f_i .

$$\begin{aligned}
f_1 &= x_3^2 x_2^2 + \frac{2}{3} x_3 x_2^2 - \frac{23x_2^2}{9} + \frac{2}{3} x_3^2 x_2 - \frac{20x_3 x_2}{9} - \frac{34x_2}{9} - \frac{23x_3^2}{9} - \frac{34x_3}{9} - \frac{5}{3} \\
f_2 &= x_2^2 x_1^2 + \frac{2}{3} x_2 x_1^2 - \frac{23x_1^2}{9} + \frac{10}{3} x_2^2 x_1 + \frac{10x_2 x_1}{9} + 2x_2^2 x_3 x_1 + \frac{10}{3} x_2 x_3 x_1 - \frac{32x_3 x_1}{9} \\
&\quad - \frac{40x_1}{9} + \frac{16x_2^2}{9} + x_2^2 x_3^2 + \frac{2}{3} x_2 x_3^2 - \frac{23x_3^2}{9} + \frac{2x_2}{9} + \frac{10}{3} x_2^2 x_3 + \frac{10x_2 x_3}{9} - \frac{40x_3}{9} - 2 \\
f_3 &= x_2^2 x_1^2 + \frac{2}{3} x_2 x_1^2 - \frac{23x_1^2}{9} + \frac{2}{3} x_2^2 x_1 - \frac{20x_2 x_1}{9} - \frac{34x_1}{9} - \frac{23x_2^2}{9} - \frac{34x_2}{9} - \frac{5}{3} \\
f_4 &= x_2^2 x_1^2 + x_3^2 x_1^2 + \frac{10}{3} x_2 x_1^2 + 2x_2 x_3 x_1^2 + \frac{10}{3} x_3 x_1^2 + \frac{16x_1^2}{9} + \frac{10}{3} x_2^2 x_1 + 2x_2 x_3^2 x_1 + \frac{20}{3} x_3^2 x_1 + \\
&\quad \frac{98x_2 x_1}{9} + 2x_2^2 x_3 x_1 + \frac{40}{3} x_2 x_3 x_1 + \frac{118x_3 x_1}{9} + \frac{50x_1}{9} + \frac{16x_2^2}{9} + x_2^2 x_3^2 + \frac{20}{3} x_2 x_3^2 + 4x_3^2 + \\
&\quad \frac{50x_2}{9} + \frac{10}{3} x_2^2 x_3 + \frac{118x_2 x_3}{9} + \frac{20x_3}{3} + \frac{7}{3} \\
f_5 &= x_2^2 x_1^2 + x_3^2 x_1^2 + \frac{10}{3} x_2 x_1^2 + 2x_2 x_3 x_1^2 + \frac{10}{3} x_3 x_1^2 + \frac{16x_1^2}{9} + \frac{2}{3} x_2^2 x_1 + \frac{2}{3} x_3^2 x_1 + \frac{10x_2 x_1}{9} + \\
&\quad \frac{10}{3} x_2 x_3 x_1 + \frac{10x_3 x_1}{9} + \frac{2x_1}{9} - \frac{23x_2^2}{9} - \frac{23x_3^2}{9} - \frac{40x_2}{9} - \frac{32x_2 x_3}{9} - \frac{40x_3}{9} - 2 \\
f_6 &= x_3^2 x_1^2 + \frac{2}{3} x_3 x_1^2 - \frac{23x_1^2}{9} + \frac{2}{3} x_3^2 x_1 - \frac{20x_3 x_1}{9} - \frac{34x_1}{9} - \frac{23x_3^2}{9} - \frac{34x_3}{9} - \frac{5}{3} \\
f_7 &= x_2^2 x_1^2 + x_3^2 x_1^2 + \frac{10}{3} x_2 x_1^2 + 2x_2 x_3 x_1^2 + \frac{10}{3} x_3 x_1^2 + \frac{16x_1^2}{9} + \frac{2}{3} x_2^2 x_1 + \frac{2}{3} x_3^2 x_1 + \frac{10x_2 x_1}{9} + \\
&\quad \frac{10}{3} x_2 x_3 x_1 + \frac{10x_3 x_1}{9} + \frac{2x_1}{9} - \frac{23x_2^2}{9} - \frac{23x_3^2}{9} - \frac{40x_2}{9} - \frac{32x_2 x_3}{9} - \frac{40x_3}{9} - 2 \\
f_8 &= x_2^2 x_1^2 + x_3^2 x_1^2 + \frac{10}{3} x_2 x_1^2 + 2x_2 x_3 x_1^2 + \frac{10}{3} x_3 x_1^2 + \frac{16x_1^2}{9} + \frac{20}{3} x_2^2 x_1 + 2x_2 x_3^2 x_1 + \frac{10}{3} x_3^2 x_1 + \\
&\quad \frac{118x_2 x_1}{9} + 2x_2^2 x_3 x_1 + \frac{40}{3} x_2 x_3 x_1 + \frac{98x_3 x_1}{9} + \frac{50x_1}{9} + 4x_2^2 + x_2^2 x_3^2 + \frac{10}{3} x_2 x_3^2 + \frac{16x_3^2}{9} + \\
&\quad \frac{20x_2}{3} + \frac{20}{3} x_2^2 x_3 + \frac{118x_2 x_3}{9} + \frac{50x_3}{9} + \frac{7}{3} \\
f_9 &= x_3^2 x_1^2 + \frac{2}{3} x_3 x_1^2 - \frac{23x_1^2}{9} + 2x_2 x_3^2 x_1 + \frac{10}{3} x_3^2 x_1 - \frac{32x_2 x_1}{9} + \frac{10}{3} x_2 x_3 x_1 + \frac{10x_3 x_1}{9} - \frac{40x_1}{9} - \\
&\quad \frac{23x_2^2}{9} + x_2^2 x_3^2 + \frac{10}{3} x_2 x_3^2 + \frac{16x_3^2}{9} - \frac{40x_2}{9} + \frac{2}{3} x_2^2 x_3 + \frac{10x_2 x_3}{9} + \frac{2x_3}{9} - 2
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
f_{10} &= x_3^2 x_2^2 + \frac{2}{3} x_3 x_2^2 - \frac{23x_2^2}{9} + \frac{2}{3} x_3^2 x_2 - \frac{20x_3 x_2}{9} - \frac{34x_2}{9} - \frac{23x_3^2}{9} - \frac{34x_3}{9} - \frac{5}{3} \\
f_{11} &= x_3^2 x_1^2 + \frac{2}{3} x_3 x_1^2 - \frac{23x_1^2}{9} + \frac{2}{3} x_3^2 x_1 - \frac{20x_3 x_1}{9} - \frac{34x_1}{9} - \frac{23x_3^2}{9} - \frac{34x_3}{9} - \frac{5}{3} \\
f_{12} &= x_3^2 x_1^2 + \frac{2}{3} x_3 x_1^2 - \frac{23x_1^2}{9} + 2x_2 x_3^2 x_1 + \frac{10}{3} x_3^2 x_1 - \frac{32x_2 x_1}{9} + \frac{10}{3} x_2 x_3 x_1 + \frac{10x_3 x_1}{9} - \frac{40x_1}{9} - \\
&\quad \frac{23x_2^2}{9} + x_2^2 x_3^2 + \frac{10}{3} x_2 x_3^2 + \frac{16x_3^2}{9} - \frac{40x_2}{9} + \frac{2}{3} x_2^2 x_3 + \frac{10x_2 x_3}{9} + \frac{2x_3}{9} - 2 \\
f_{13} &= x_2^2 x_1^2 + x_3^2 x_1^2 + \frac{20}{3} x_2 x_1^2 + 2x_2 x_3 x_1^2 + \frac{20}{3} x_3 x_1^2 + 4x_1^2 + \frac{10}{3} x_2^2 x_1 + 2x_2 x_3^2 x_1 + \frac{10}{3} x_3^2 x_1 + \\
&\quad \frac{118x_2 x_1}{9} + 2x_2^2 x_3 x_1 + \frac{40}{3} x_2 x_3 x_1 + \frac{118x_3 x_1}{9} + \frac{20x_1}{3} + \frac{16x_2^2}{9} + x_2^2 x_3^2 + \frac{10}{3} x_2 x_3^2 + \frac{16x_3^2}{9} + \\
&\quad \frac{50x_2}{9} + \frac{10}{3} x_2^2 x_3 + \frac{98x_2 x_3}{9} + \frac{50x_3}{9} + \frac{7}{3} \\
f_{14} &= x_2^2 x_1^2 + \frac{2}{3} x_2 x_1^2 - \frac{23x_1^2}{9} + \frac{10}{3} x_2^2 x_1 + \frac{10x_2 x_1}{9} + 2x_2^2 x_3 x_1 + \frac{10}{3} x_2 x_3 x_1 - \frac{32x_3 x_1}{9} - \frac{40x_1}{9} + \\
&\quad \frac{16x_2^2}{9} + x_2^2 x_3^2 + \frac{2}{3} x_2 x_3^2 - \frac{23x_3^2}{9} + \frac{2x_2}{9} + \frac{10}{3} x_2^2 x_3 + \frac{10x_2 x_3}{9} - \frac{40x_3}{9} - 2 \\
f_{15} &= x_2^2 x_1^2 + \frac{2}{3} x_2 x_1^2 - \frac{23x_1^2}{9} + \frac{2}{3} x_2^2 x_1 - \frac{20x_2 x_1}{9} - \frac{34x_1}{9} - \frac{23x_2^2}{9} - \frac{34x_2}{9} - \frac{5}{3}
\end{aligned}$$

Observamos que algunos de estos polinomios son similares entre ellos, con los mismos coeficientes y las variables permutadas, además algunos son función de únicamente dos variables. Con esto, el mapa conformacional puede visualizarse en un plano. Tomamos alguno de los polinomios que dependen de únicamente dos variables, en este caso f_3 que depende de las variables x_1 y x_2 . Este polinomio es cuadrático sobre ambas variables, el grado del polinomio es cuatro. Este polinomio lo igualamos a cero y lo resolvemos para x_2 ; esta ecuación nos permite expresar el coseno de un ángulo diedro en el ciclo en función de otro coseno de otro ángulo diedro,

$$x_2 = \frac{17 + 10x_1 - 3x_1^2 \pm 2\sqrt{2}\sqrt{-7 - 44x_1 - 24x_1^2 + 48x_1^3 + 27x_1^4}}{-23 + 6x_1 + 9x_1^2} \quad (3.8)$$

El número de soluciones para x_2 viene dado por el discriminante, asumiendo que el denominador no sea cero. El discriminante lo obtenemos con el comando $Discriminant[f_3, x_2]$

$$\frac{32}{81} (-7 - 44x - 24x^2 + 48x^3 + 27x^4) \quad (3.9)$$

Observamos que, debido a la restricción sobre los valores permitidos para la función cos, los

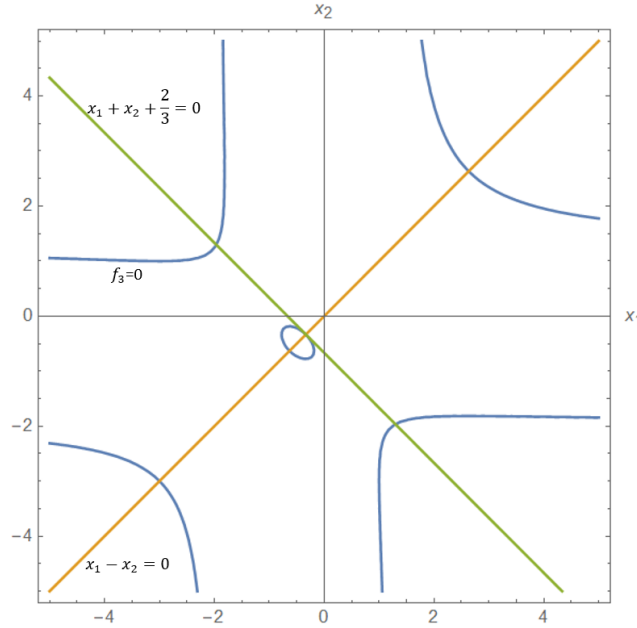


Figura 3.3: Proyección de f_3 sobre el plano (X, Y) .

únicos puntos generando cóncavos para el ciclohexano están localizados sobre la elipse de la Figura 3.3.

Sea $F \in \mathbb{Q}[x_1, x_2, x_3]$ el conjunto de los quince subdeterminantes. Para resolver este anillo de polinomios, recurrimos a la base de Gröbner tomando el orden lexicográfico $x_3 \succ x_2 \succ x_1$. De esta manera obtenemos la base de Gröbner reducida (GB) de $V(F)$ que consiste de cuatro polinomios:

$$\begin{aligned}
 g_1 &= 9x_2^2x_1^2 + 6x_2x_1^2 - 23x_1^2 + 6x_2^2x_1 - 20x_2x_1 - 34x_1 - 23x_2^2 - 34x_2 - 15 \\
 g_2 &= 27x_2x_1^4 + 27x_3x_1^4 + 18x_1^4 + 108x_2x_1^3 + 108x_3x_1^3 + 18x_2x_1^2 + 18x_3x_1^2 - 284x_1^2 \\
 &\quad - 212x_2x_1 - 212x_3x_1 - 400x_1 - 69x_2 - 69x_3 - 102 \\
 g_3 &= -9x_2x_1^3 - 9x_3x_1^3 - 6x_1^3 - 9x_2x_1^2 - 9x_3x_1^2 + 18x_1^2 + 41x_2x_1 + 41x_3x_1 + 54x_1 \\
 &\quad + 21x_2 + 20x_2x_3 + 21x_3 + 18 \\
 g_4 &= 9x_3^2x_1^2 + 6x_3x_1^2 - 23x_1^2 + 6x_3^2x_1 - 20x_3x_1 - 34x_1 - 23x_3^2 - 34x_3 - 15
 \end{aligned}$$

El conjunto F de todos los subdeterminantes 4×4 de G es invariante bajo una permutación de las variables x_1, x_2, x_3 . De GB base de I , tenemos $V(g_1, g_2, g_3, g_4) = V(I)$, así que solo

necesitamos ver las soluciones de $g_1 = g_2 = g_3 = g_4 = 0$. Factorizando los polinomios que conforman la base GB obtenemos:

$$\begin{aligned}
g_1 &= 9x_2^2x_1^2 + 6x_2x_1^2 - 23x_1^2 + 6x_2^2x_1 - 20x_2x_1 - 34x_1 - 23x_2^2 - 34x_2 - 15 \\
g_2 &= (x_1 + 3)(3x_1 + 1)(9x_2x_1^2 + 9x_3x_1^2 + 6x_1^2 + 6x_2x_1 + 6x_3x_1 - 20x_1 - 23x_2 - 23x_3 - 34) \\
g_3 &= -9x_2x_1^3 - 9x_3x_1^3 - 6x_1^3 - 9x_2x_1^2 - 9x_3x_1^2 + 18x_1^2 + 41x_2x_1 + 41x_3x_1 + 54x_1 + 21x_2 \\
&\quad + 20x_2x_3 + 21x_3 + 18 \\
g_4 &= 9x_3^2x_1^2 + 6x_3x_1^2 - 23x_1^2 + 6x_3^2x_1 - 20x_3x_1 - 34x_1 - 23x_3^2 - 34x_3 - 15
\end{aligned}$$

Notamos que g_1 , g_2 y g_4 son irreducibles sobre \mathbb{Q} , y además podemos escribir $g_2 = (x_1 + 3)(3x_1 + 1)g_5$, donde $g_5 = 9x_2x_1^2 + 9x_3x_1^2 + 6x_1^2 + 6x_2x_1 + 6x_3x_1 - 20x_1 - 23x_2 - 23x_3 - 34$.

De manera que podemos construir la variedad de la siguiente manera: $V(I) = V(I_1) \cup V(I_2) \cup V(I_3)$, donde

$$I_1 = \langle g_1, g_3, g_4, x_1 + 3 \rangle, \quad I_2 = \langle g_1, g_3, g_4, 3x_1 + 1 \rangle, \quad I_3 = \langle g_1, g_2, g_4, g_5 \rangle \quad (3.10)$$

Calculamos una nueva base de Gröbner para los tres nuevos ideales con respecto al orden lexicográfico $x_3 \succ x_2 \succ x_1$.

$$\begin{aligned}
GB(I_1) &= \{x_1 + 3, x_2^2 + 2x_2 - 3, x_2x_3 + 3x_2 + 3x_3 + 9, x_3^2 + 2x_3 - 3\} \\
GB(I_2) &= \{3x_1 + 1, 27x_2^2 + 30x_2 + 7, 9x_2x_3 + 3x_2 + 3x_3 + 1, 27x_3^2 + 30x_3 + 7\} \\
GB(I_3) &= \{9x_1^2x_2^2 + 6x_1^2x_2 - 23x_1^2 + 6x_1x_2^2 - 20x_1x_2 - 34x_1 - 23x_2^2 - 34x_2 - 15, \\
&\quad 9x_1^2x_2 + 9x_1^2x_3 + 6x_1^2 + 6x_1x_2 + 6x_1x_3 - 20x_1 - 23x_2 - 23x_3 - 34, \\
&\quad 3x_1x_2 + 3x_1x_3 + 2x_1 + 3x_2x_3 + 2x_2 + 2x_3 + 1\} \quad (3.11)
\end{aligned}$$

Todos los polinomios de $GB(I_1)$ y $GB(I_2)$ son productos de factores lineales, por tal motivo

es muy simple que obtengamos las soluciones,

$$\begin{aligned} V(I_1) &= \{(-3, -3, -3), (-3, 1, -3), (-3, -3, 1)\} \\ V(I_2) &= \left\{ \left(-\frac{1}{3}, -\frac{1}{3}, -\frac{1}{3}\right), \left(-\frac{1}{3}, -\frac{7}{9}, -\frac{1}{3}\right), \left(-\frac{1}{3}, -\frac{1}{3}, -\frac{7}{9}\right) \right\} \end{aligned} \quad (3.12)$$

por el contrario los polinomios de $GB(I_3)$ son irreducibles sobre \mathbb{Q} .

De estos conjuntos pertenecientes a las variedades, los valores esperados para las variables $S_{i,j}$ deben ser valores entre -1 y 1 , sin embargo algunas de estas están fuera de este rango. Esto nos podría indicar que se trata de conformaciones que no tienen sentido físico en el espacio tridimensional.

Procederemos a identificar a que conformaciones espaciales corresponde cada punto. Para esto, hemos desarrollado un código en *Mathematica* que nos permite obtener las coordenadas de los vectores \vec{a}_i a partir de los valores de las variables $S_{i,j}$ de las variedades. Comenzaremos con $\left(-\frac{1}{3}, -\frac{1}{3}, -\frac{1}{3}\right)$, y le asignamos los valores a las variables x_i , es decir, $x_1 = -\frac{1}{3}$, $x_2 = -\frac{1}{3}$ y $x_3 = -\frac{1}{3}$; con esto conocemos los valores para todas las variables $S_{i,j}$ de la matriz (3.3),

$$G = \begin{pmatrix} 1 & \frac{1}{3} & -\frac{1}{3} & -1 & -\frac{1}{3} & \frac{1}{3} \\ \frac{1}{3} & 1 & \frac{1}{3} & -\frac{1}{3} & -1 & -\frac{1}{3} \\ -\frac{1}{3} & \frac{1}{3} & 1 & \frac{1}{3} & -\frac{1}{3} & -1 \\ -1 & -\frac{1}{3} & \frac{1}{3} & 1 & \frac{1}{3} & -\frac{1}{3} \\ -\frac{1}{3} & -1 & -\frac{1}{3} & \frac{1}{3} & 1 & \frac{1}{3} \\ \frac{1}{3} & -\frac{1}{3} & -1 & -\frac{1}{3} & \frac{1}{3} & 1 \end{pmatrix} \quad (3.13)$$

Una vez realizado esto, a partir de las ecuaciones que nos permiten determinar que tenemos un ciclo cerrado (3.14) validamos que se satisfaga la condición para el punto elegido de la variedad.

$$S_{i,1} + \cdots + S_{i,6} = 0 \quad \text{para} \quad 1 \leq i \leq 6 \quad (3.14)$$

Al corroborar que se satisface dicha condición, introducimos los seis vectores de manera general. Recordemos que este sistema de vectores está constituido por 18 variables, es decir,

$$\begin{aligned}\vec{a}_1 &= (u_1, v_1, w_1) \\ &\vdots \\ \vec{a}_6 &= (u_6, v_6, w_6)\end{aligned}\tag{3.15}$$

Fijamos un vector sobre el eje X , de esta manera tenemos $\vec{a}_1 = (1, 0, 0)$, nos quedan por determinar 15 de las 18 variables. Generamos una matriz de Gram para estos vectores y obtenemos que la matriz $G_{\vec{a}_i \cdot \vec{a}_j}$ es:

$$\begin{pmatrix} 1 & u_2 & u_3 & u_4 & u_5 & u_6 \\ u_2 & u_2^2 + v_2^2 + w_2^2 & u_2 u_3 + v_2 v_3 + w_2 w_3 & u_2 u_4 + v_2 v_4 + w_2 w_4 & u_2 u_5 + v_2 v_5 + w_2 w_5 & u_2 u_6 + v_2 v_6 + w_2 w_6 \\ u_3 & u_2 u_3 + v_2 v_3 + w_2 w_3 & u_3^2 + v_3^2 + w_3^2 & u_3 u_4 + v_3 v_4 + w_3 w_4 & u_3 u_5 + v_3 v_5 + w_3 w_5 & u_3 u_6 + v_3 v_6 + w_3 w_6 \\ u_4 & u_2 u_4 + v_2 v_4 + w_2 w_4 & u_3 u_4 + v_3 v_4 + w_3 w_4 & u_4^2 + v_4^2 + w_4^2 & u_4 u_5 + v_4 v_5 + w_4 w_5 & u_4 u_6 + v_4 v_6 + w_4 w_6 \\ u_5 & u_2 u_5 + v_2 v_5 + w_2 w_5 & u_3 u_5 + v_3 v_5 + w_3 w_5 & u_4 u_5 + v_4 v_5 + w_4 w_5 & u_5^2 + v_5^2 + w_5^2 & u_5 u_6 + v_5 v_6 + w_5 w_6 \\ u_6 & u_2 u_6 + v_2 v_6 + w_2 w_6 & u_3 u_6 + v_3 v_6 + w_3 w_6 & u_4 u_6 + v_4 v_6 + w_4 w_6 & u_5 u_6 + v_5 v_6 + w_5 w_6 & u_6^2 + v_6^2 + w_6^2 \end{pmatrix}$$

De la primera fila de la matriz G (3.3) y la primera fila de la matriz $G_{\vec{a}_i \cdot \vec{a}_j}$ obtenemos los resultados de todas las variables u_i , $\{u_2, u_3, u_4, u_5, u_6\} = \{\frac{1}{3}, -\frac{1}{3}, -1, -\frac{1}{3}, \frac{1}{3}\}$, con esto pasamos de 15 a 10 variables que aún no conocemos sus valores.

Para determinar los valores correspondientes a estas variables generamos ecuaciones para cada producto escalar entre los vectores; cabe resaltar que basta con emplear solo la mitad de la matriz de Gram, debido a que es simétrica con respecto a la diagonal principal.

A continuación se debe resolver el sistema de ecuaciones que se ha generado de los productos escalares para las diez variables que aún no conocemos sus valores.

Esto nos da como resultado cuatro conjuntos solución, estos son similares, se diferencian a lo más por un signo. Iniciaremos tomando solo uno de estos y resolvemos.

$$\left\{ v_2 = -\frac{2\sqrt{2}}{3}, w_2 = 0, v_3 = -\frac{\sqrt{2}}{3}, w_3 = -\sqrt{\frac{2}{3}}, v_4 = 0, w_4 = 0, v_5 = \frac{2\sqrt{2}}{3}, w_5 = 0, v_6 = \frac{\sqrt{2}}{3}, w_6 = \sqrt{\frac{2}{3}} \right\},$$

$$\left\{ v_2 = -\frac{2\sqrt{2}}{3}, w_2 = 0, v_3 = -\frac{\sqrt{2}}{3}, w_3 = \sqrt{\frac{2}{3}}, v_4 = 0, w_4 = 0, v_5 = \frac{2\sqrt{2}}{3}, w_5 = 0, v_6 = \frac{\sqrt{2}}{3}, w_6 = -\sqrt{\frac{2}{3}} \right\},$$

$$\left\{ v_2 = \frac{2\sqrt{2}}{3}, w_2 = 0, v_3 = \frac{\sqrt{2}}{3}, w_3 = -\sqrt{\frac{2}{3}}, v_4 = 0, w_4 = 0, v_5 = -\frac{2\sqrt{2}}{3}, w_5 = 0, v_6 = -\frac{\sqrt{2}}{3}, w_6 = \sqrt{\frac{2}{3}} \right\},$$

$$\left\{ v_2 = \frac{2\sqrt{2}}{3}, w_2 = 0, v_3 = \frac{\sqrt{2}}{3}, w_3 = \sqrt{\frac{2}{3}}, v_4 = 0, w_4 = 0, v_5 = -\frac{2\sqrt{2}}{3}, w_5 = 0, v_6 = -\frac{\sqrt{2}}{3}, w_6 = -\sqrt{\frac{2}{3}} \right\}$$

En este punto, ya conocemos todas las variables que nos permiten localizar a los seis vectores que comprenden el sistema:

$$\begin{aligned} \vec{a}_1 &= (1, 0, 0) \\ \vec{a}_2 &= \left(\frac{1}{3}, -\frac{2\sqrt{2}}{3}, 0 \right) \\ \vec{a}_3 &= \left(-\frac{1}{3}, -\frac{\sqrt{2}}{3}, -\sqrt{\frac{2}{3}} \right) \\ \vec{a}_4 &= (-1, 0, 0) \\ \vec{a}_5 &= \left(-\frac{1}{3}, \frac{2\sqrt{2}}{3}, 0 \right) \\ \vec{a}_6 &= \left(\frac{1}{3}, \frac{\sqrt{2}}{3}, \sqrt{\frac{2}{3}} \right) \end{aligned} \tag{3.16}$$

Para asegurarnos de que la solución sea correcta, revisamos las matrices G y $G_{\vec{a}_i, \vec{a}_j}$: al ser iguales, no tenemos problema en decir que esta solución es correcta.

Hasta este momento conocemos las coordenadas de los vectores \vec{a}_i , sin embargo, necesitamos localizar los nodos de los ciclos. Para esto, introducimos las variables n_i y mediante

álgebra de vectores encontramos que las coordenadas de los nodos son,

$$\begin{aligned}
 n_1 &= (1, 0, 0) \\
 n_2 &= \left(\frac{4}{3}, -\frac{2\sqrt{2}}{3}, 0 \right) \\
 n_3 &= \left(1, -\sqrt{2}, -\sqrt{\frac{2}{3}} \right) \\
 n_4 &= \left(0, -\sqrt{2}, -\sqrt{\frac{2}{3}} \right) \\
 n_5 &= \left(-\frac{1}{3}, -\frac{\sqrt{2}}{3}, -\sqrt{\frac{2}{3}} \right) \\
 n_6 &= (0, 0, 0)
 \end{aligned}
 \tag{3.17}$$

Visualizamos este conjunto de coordenadas en el espacio y notamos que pertenecen a una conformación tipo silla para el ciclohexano, Figura 3.4.

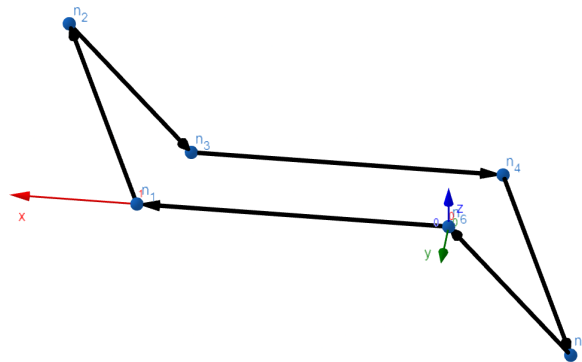


Figura 3.4: Localización de los primeros nodos obtenidos, observamos que es una conformación silla.

Continuando con el proceso tomamos la segunda solución del conjunto de cuatro soluciones, realizamos el mismo procedimiento que en el caso anterior, y obtenemos que los nodos

tienen las coordenadas

$$\begin{aligned}
 n_1 &= (1, 0, 0) \\
 n_2 &= \left(\frac{4}{3}, -\frac{2\sqrt{2}}{3}, 0 \right) \\
 n_3 &= \left(1, -\sqrt{2}, \sqrt{\frac{2}{3}} \right) \\
 n_4 &= \left(0, -\sqrt{2}, \sqrt{\frac{2}{3}} \right) \\
 n_5 &= \left(-\frac{1}{3}, -\frac{\sqrt{2}}{3}, \sqrt{\frac{2}{3}} \right) \\
 n_6 &= (0, 0, 0)
 \end{aligned} \tag{3.18}$$

Ubicamos los nodos en un espacio tridimensional percibimos que corresponde a una conformación de tipo silla, Figura 3.5.

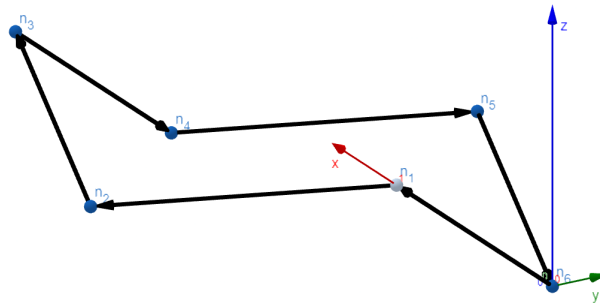


Figura 3.5: Localización de otro de los conjuntos solución para los nodos, observamos que corresponde de igual manera a una conformación silla, sin embargo está se orienta de manera distinta.

Con estos resultados, podemos deducir que como los cuatro conjuntos solución son equivalentes a diferencia de algún signo, estos corresponden a conformaciones tipo silla pero rotadas en el espacio.

Realizamos este procedimiento para cada uno de los conjuntos contenidos en las variedades 3.12, esto nos conduce a la siguiente información:

Para el conjunto $\left(-\frac{1}{3}, -\frac{1}{3}, -\frac{7}{9}\right)$, contamos también con cuatro conjuntos solución para los nodos, y de la misma manera que en el caso anterior, estos conjuntos se diferencian entre ellos a lo más por un signo. Obtenemos los nodos:

$$\begin{aligned}
 n_1 &= (1, 0, 0) \\
 n_2 &= \left(\frac{4}{3}, -\frac{2\sqrt{2}}{3}, 0\right) \\
 n_3 &= \left(1, -\sqrt{2}, -\sqrt{\frac{2}{3}}\right) \\
 n_4 &= \left(\frac{4}{9}, -\frac{5\sqrt{2}}{9}, -\frac{5\sqrt{\frac{2}{3}}}{3}\right) \\
 n_5 &= \left(-\frac{1}{3}, -\frac{\sqrt{2}}{3}, -\sqrt{\frac{2}{3}}\right) \\
 n_6 &= (0, 0, 0)
 \end{aligned} \tag{3.19}$$

Graficando las coordenadas de estos nodos obtenemos una conformación bote, Figura 3.6.

Para otro conjunto de nodos, vemos que este conjunto es equivalente al anterior con cambios solo por algunos signos. Por lo tanto, corresponde a la misma conformación bote. Lo

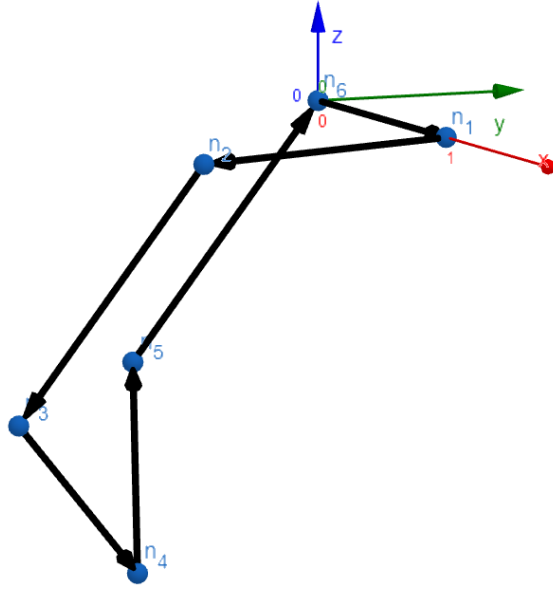


Figura 3.6: Localización del conjunto de nodos, observamos que corresponde a la conformación bote.

mismo podemos decir para los demás conjuntos de nodos.

$$\begin{aligned}
 n_1 &= (1, 0, 0) \\
 n_2 &= \left(\frac{4}{3}, \frac{2\sqrt{2}}{3}, 0 \right) \\
 n_3 &= \left(1, \sqrt{2}, -\sqrt{\frac{2}{3}} \right) \\
 n_4 &= \left(\frac{4}{9}, \frac{5\sqrt{2}}{9}, -\frac{5\sqrt{\frac{2}{3}}}{3} \right) \\
 n_5 &= \left(-\frac{1}{3}, \frac{\sqrt{2}}{3}, -\sqrt{\frac{2}{3}} \right) \\
 n_6 &= (0, 0, 0)
 \end{aligned} \tag{3.20}$$

Para el conjunto $\left(-\frac{1}{3}, -\frac{7}{9}, -\frac{1}{3}\right)$ primeramente podemos ver que es muy parecido al conjunto anterior, con las coordenadas en distinto orden. Este conjunto correspondería a una

conformación bote. Calculamos las coordenadas para algunos de los conjuntos de nodos.

$$\begin{aligned}
 n_1 &= (1, 0, 0) \\
 n_2 &= \left(\frac{4}{3}, -\frac{2\sqrt{2}}{3}, 0 \right) \\
 n_3 &= \left(1, -\sqrt{2}, -\sqrt{\frac{2}{3}} \right) \\
 n_4 &= \left(0, -\sqrt{2}, -\sqrt{\frac{2}{3}} \right) \\
 n_5 &= \left(-\frac{1}{3}, -\frac{2\sqrt{2}}{3}, 0 \right) \\
 n_6 &= (0, 0, 0)
 \end{aligned} \tag{3.21}$$

$$\begin{aligned}
 n_1 &= (1, 0, 0) \\
 n_2 &= \left(\frac{4}{3}, -\frac{2\sqrt{2}}{3}, 0 \right) \\
 n_3 &= \left(1, -\sqrt{2}, \sqrt{\frac{2}{3}} \right) \\
 n_4 &= \left(0, -\sqrt{2}, \sqrt{\frac{2}{3}} \right) \\
 n_5 &= \left(-\frac{1}{3}, -\frac{2\sqrt{2}}{3}, 0 \right) \\
 n_6 &= (0, 0, 0)
 \end{aligned} \tag{3.22}$$

Comparando estos nodos con los del conjunto anterior pertenecientes a la misma variedad, apreciamos que son similares y se encuentran rotados en el espacio, correspondiendo a la conformación bote.

Analizamos ahora la variedad $V(I_1)$: realizamos el mismo procedimiento para calcular las coordenadas de los nodos. Obtenemos para las entradas de la variedad las siguientes posiciones para los nodos; cada entrada de la variedad nos arroja cuatro conjuntos para los nodos, todos equivalentes entre ellos.

Para la entrada $(-3, -3, -3)$

$$\begin{aligned}
 n_1 &= (1, 0, 0) \\
 n_2 &= \left(\frac{4}{3}, -\frac{2\sqrt{2}}{3}, 0 \right) \\
 n_3 &= \left(-\frac{5}{3}, -\frac{5\sqrt{2}}{3}, -i\sqrt{10} \right) \\
 n_4 &= \left(\frac{8}{3}, \frac{5\sqrt{2}}{3}, i\sqrt{10} \right) \\
 n_5 &= \left(-\frac{1}{3}, -\frac{7\sqrt{2}}{3}, -i\sqrt{10} \right) \\
 n_6 &= (0, 0, 0)
 \end{aligned} \tag{3.23}$$

Para la entrada $(-3, 1, -3)$

$$\begin{aligned}
 n_1 &= (1, 0, 0) \\
 n_2 &= \left(\frac{4}{3}, -\frac{2\sqrt{2}}{3}, 0 \right) \\
 n_3 &= \left(-\frac{5}{3}, \frac{5\sqrt{2}}{3}, -i\sqrt{10} \right) \\
 n_4 &= \left(\frac{8}{3}, -\frac{5\sqrt{2}}{3}, i\sqrt{10} \right) \\
 n_5 &= \left(-\frac{1}{3}, -\frac{2\sqrt{2}}{3}, 0 \right) \\
 n_6 &= (0, 0, 0)
 \end{aligned} \tag{3.24}$$

Finalmente para $(-3, -3, 1)$ tenemos el siguiente conjunto de nodos:

$$\begin{aligned}
 n_1 &= (1, 0, 0) \\
 n_2 &= \left(\frac{4}{3}, -\frac{2\sqrt{2}}{3}, 0 \right) \\
 n_3 &= \left(-\frac{5}{3}, -\frac{5\sqrt{2}}{3}, -i\sqrt{10} \right) \\
 n_4 &= \left(-\frac{4}{3}, -\frac{7\sqrt{2}}{3}, -i\sqrt{10} \right) \\
 n_5 &= \left(-\frac{1}{3}, -\frac{7\sqrt{2}}{3}, -i\sqrt{10} \right) \\
 n_6 &= (0, 0, 0)
 \end{aligned} \tag{3.25}$$

Percibimos que para la variedad $V(I_1)$ los conjuntos de nodos no están en \mathbb{R}^3 , están en un espacio complejo. Esto nos podría indicar que corresponden a conformaciones sin sentido físico, al estar en un espacio a cuatro dimensiones.

Hasta ahora, se determinó que los confórmeros silla (estado basal) y los confórmeros bote (estados de transición) poblan la variedad de I_2 en (3.11). Con esto, podemos asegurar que los confórmeros conocidos como silla torcida (confórmero estable situado 25 kJ/mol encima del estado basal) y semi silla (estado de transición de alta energía) deben estar dentro de la variedad de I_3 en (3.11). Sin embargo, los polinomios de $GB(I_3)$ siendo irreducibles, no tenemos acceso a las coordenadas atómicas para estos confórmeros.

3.2. Ciclo con $n = 7$

Utilizamos la misma metodología para el valor de $n = 7$, comenzamos generando el sistema de ecuaciones a partir de la ecuación $S_{i,1} + \dots + S_{i,n} = 0$ del sistema de ecuaciones (2.3), con variables $S_{i,j}$ correspondiente a este ciclo:

$$\begin{aligned}
S_{1,1} + S_{1,2} + S_{1,3} + S_{1,4} + S_{1,5} + S_{1,6} + S_{1,7} &= 0 \\
S_{2,1} + S_{2,2} + S_{2,3} + S_{2,4} + S_{2,5} + S_{2,6} + S_{2,7} &= 0 \\
S_{3,1} + S_{3,2} + S_{3,3} + S_{3,4} + S_{3,5} + S_{3,6} + S_{3,7} &= 0 \\
S_{4,1} + S_{4,2} + S_{4,3} + S_{4,4} + S_{4,5} + S_{4,6} + S_{4,7} &= 0 \\
S_{5,1} + S_{5,2} + S_{5,3} + S_{5,4} + S_{5,5} + S_{5,6} + S_{5,7} &= 0 \\
S_{6,1} + S_{6,2} + S_{6,3} + S_{6,4} + S_{6,5} + S_{6,6} + S_{6,7} &= 0 \\
S_{7,1} + S_{7,2} + S_{7,3} + S_{7,4} + S_{7,5} + S_{7,6} + S_{7,7} &= 0
\end{aligned} \tag{3.26}$$

Hacemos uso de la matriz de Gram para facilitar las simplificaciones de las variables.

$$G = \begin{pmatrix} S_{1,1} & S_{1,2} & S_{1,3} & S_{1,4} & S_{1,5} & S_{1,6} & S_{1,7} \\ S_{2,1} & S_{2,2} & S_{2,3} & S_{2,4} & S_{2,5} & S_{2,6} & S_{2,7} \\ S_{3,1} & S_{3,2} & S_{3,3} & S_{3,4} & S_{3,5} & S_{3,6} & S_{3,7} \\ S_{4,1} & S_{4,2} & S_{4,3} & S_{4,4} & S_{4,5} & S_{4,6} & S_{4,7} \\ S_{5,1} & S_{5,2} & S_{5,3} & S_{5,4} & S_{5,5} & S_{5,6} & S_{5,7} \\ S_{6,1} & S_{6,2} & S_{6,3} & S_{6,4} & S_{6,5} & S_{6,6} & S_{6,7} \\ S_{7,1} & S_{7,2} & S_{7,3} & S_{7,4} & S_{7,5} & S_{7,6} & S_{7,7} \end{pmatrix} \tag{3.27}$$

La matriz de Gram después de realizar la primera simplificación correspondiente a las ecuaciones $S_{i,j} = S_{j,i}$, $S_{i,i} = 1$ y $S_{1,2} = S_{2,3} = \dots = S_{n,1} = 1/3$ del sistema (2.3) es:

$$G = \begin{pmatrix} 1 & \frac{1}{3} & S_{1,3} & S_{1,4} & S_{1,5} & S_{1,6} & \frac{1}{3} \\ \frac{1}{3} & 1 & \frac{1}{3} & S_{2,4} & S_{2,5} & S_{2,6} & S_{2,7} \\ S_{1,3} & \frac{1}{3} & 1 & \frac{1}{3} & S_{3,5} & S_{3,6} & S_{3,7} \\ S_{1,4} & S_{2,4} & \frac{1}{3} & 1 & \frac{1}{3} & S_{4,6} & S_{4,7} \\ S_{1,5} & S_{2,5} & S_{3,5} & \frac{1}{3} & 1 & \frac{1}{3} & S_{5,7} \\ S_{1,6} & S_{2,6} & S_{3,6} & S_{4,6} & \frac{1}{3} & 1 & \frac{1}{3} \\ \frac{1}{3} & S_{2,7} & S_{3,7} & S_{4,7} & S_{5,7} & \frac{1}{3} & 1 \end{pmatrix} \tag{3.28}$$

A partir de los resultados de esta primera simplificación, obtenemos las ecuaciones reducidas del sistema (3.26):

$$\begin{aligned}
 S_{1,3} + S_{1,4} + S_{1,5} + S_{1,6} + \frac{5}{3} &= 0 \\
 S_{2,7} + S_{2,4} + S_{2,5} + S_{2,6} + \frac{5}{3} &= 0 \\
 S_{1,3} + S_{3,7} + S_{3,5} + S_{3,6} + \frac{5}{3} &= 0 \\
 S_{1,4} + S_{2,4} + S_{4,7} + S_{4,6} + \frac{5}{3} &= 0 \\
 S_{1,5} + S_{2,5} + S_{3,5} + S_{5,7} + \frac{5}{3} &= 0 \\
 S_{1,6} + S_{2,6} + S_{3,6} + S_{4,6} + \frac{5}{3} &= 0 \\
 S_{2,7} + S_{3,7} + S_{4,7} + S_{5,7} + \frac{5}{3} &= 0
 \end{aligned} \tag{3.29}$$

Podemos realizar una segunda simplificación al sistema (3.26) a partir de la simetría del ciclo en su conformación plana, para esto recurrimos a la Figura 3.7. Para realizar este, primero trazamos un eje de simetría en un punto arbitrario del ciclo, trazamos rectas que simulan una extensión de los vectores \vec{a}_i hasta el punto de intersección con otra recta de condiciones similares, y ubicamos las variables $S_{i,j}$ en el diagrama, para así poder determinar las variables que se simplificarán por simetría. De las variables restantes seleccionamos la misma cantidad que el número de ecuaciones, en este caso siete; estas variables no deben corresponder a ángulos diedros y serán las que utilizaremos para realizar una tercera simplificación del sistema de ecuaciones (3.26). Las restantes variables las renombramos como x_i , y con esto obtenemos la Figura 3.8.

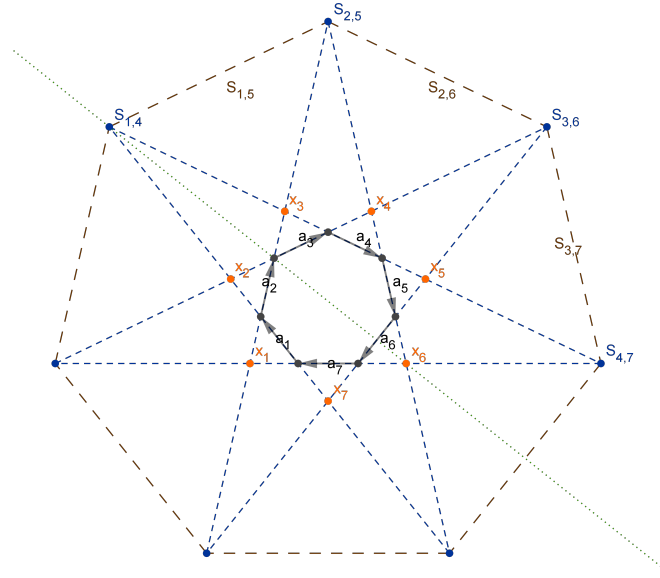


Figura 3.8: Diagrama con la simplificación empleando variables x_i .

$$\begin{aligned}
 x_2 + S_{1,4} + S_{1,5} + x_7 + \frac{5}{3} &= 0 \\
 x_1 + x_3 + S_{2,5} + S_{2,6} + \frac{5}{3} &= 0 \\
 x_2 + S_{3,7} + x_4 + S_{3,6} + \frac{5}{3} &= 0 \\
 S_{1,4} + x_3 + S_{4,7} + x_5 + \frac{5}{3} &= 0 \\
 S_{1,5} + S_{2,5} + x_4 + x_6 + \frac{5}{3} &= 0 \\
 x_7 + S_{2,6} + S_{3,6} + x_5 + \frac{5}{3} &= 0 \\
 x_1 + S_{3,7} + S_{4,7} + x_6 + \frac{5}{3} &= 0
 \end{aligned} \tag{3.31}$$

Resolvemos el sistema de ecuaciones (3.31) para las variables $S_{1,4}$, $S_{1,5}$, $S_{2,5}$, $S_{2,6}$, $S_{3,6}$, $S_{3,7}$, $S_{4,7}$, donde obtenemos

$$\begin{aligned}
S_{1,4} &= -x_2 - x_3 + x_6 - \frac{5}{6} \\
S_{1,5} &= x_3 - x_6 - x_7 - \frac{5}{6} \\
S_{2,5} &= -x_3 - x_4 + x_7 - \frac{5}{6} \\
S_{2,6} &= -x_1 + x_4 - x_7 - \frac{5}{6} \\
S_{3,6} &= x_1 - x_4 - x_5 - \frac{5}{6} \\
S_{3,7} &= -x_1 - x_2 + x_5 - \frac{5}{6} \\
S_{4,7} &= x_2 - x_5 - x_6 - \frac{5}{6}
\end{aligned} \tag{3.32}$$

Estos resultados los sustituimos en la matriz de Gram, para tener una matriz que solo contiene variables del tipo x_i .

$$\left(\begin{array}{ccccccc}
1 & \frac{1}{3} & x_2 & -x_2 - x_3 + x_6 - \frac{5}{6} & x_3 - x_6 - x_7 - \frac{5}{6} & x_7 & \frac{1}{3} \\
\frac{1}{3} & 1 & \frac{1}{3} & x_3 & -x_3 - x_4 + x_7 - \frac{5}{6} & -x_1 + x_4 - x_7 - \frac{5}{6} & x_1 \\
x_2 & \frac{1}{3} & 1 & \frac{1}{3} & x_4 & x_2 - x_5 - x_6 - \frac{5}{6} & -x_1 - x_2 + x_5 - \frac{5}{6} \\
-x_2 - x_3 + x_6 - \frac{5}{6} & x_3 & \frac{1}{3} & 1 & \frac{1}{3} & x_5 & x_2 - x_5 - x_6 - \frac{5}{6} \\
x_3 - x_6 - x_7 - \frac{5}{6} & -x_3 - x_4 + x_7 - \frac{5}{6} & x_4 & \frac{1}{3} & 1 & \frac{1}{3} & x_6 \\
x_7 & -x_1 + x_4 - x_7 - \frac{5}{6} & x_2 - x_5 - x_6 - \frac{5}{6} & x_5 & \frac{1}{3} & 1 & \frac{1}{3} \\
\frac{1}{3} & x_1 & -x_1 - x_2 + x_5 - \frac{5}{6} & x_2 - x_5 - x_6 - \frac{5}{6} & x_6 & \frac{1}{3} & 1
\end{array} \right)$$

Con esta matriz, para conservar la dimensionalidad del espacio, obtenemos los determinantes de las submatrices 4×4 que nos genera 35 polinomios, estos se encuentran en el Apéndice C. Percibimos que algunos polinomios son relativamente cortos comparados con algunos otros que son grandes.

Intentamos seguir con la misma estrategia que para $n = 6$, pero encontramos que *Mathematica* no logra determinar en un tiempo corto una base de Gröbner. Para la ecuación (3.8) obtenida para $n = 6$, no es posible determinar alguna parecida para este caso, debido a que el menor número de variables x_i en los polinomios del Apéndice C es tres y no podemos obtener una proyección del mapa conformacional en un plano definido por dos variables x_i

3.3. Ciclos con $n \geq 8$

En principio el método se puede generalizar completamente para cualquier cicloalcano con $n \geq 8$, sin embargo el problema radica al realizar el cálculo de la base de Gröbner para el anillo de polinomios $R = F[x_1, \dots, x_k]$. A medida que aumenta el tamaño de este anillo, el número de bases de Gröbner calculables también aumenta. De manera simultánea el número de términos principales $lt(f)$ aumenta, haciendo cada vez más improbable usar el $lt(f)$ más eficiente para encontrar la base de Gröbner en un tiempo corto. Hay que tomar en cuenta que para obtener bases de Gröbner en *Mathematica*, este usa una implementación del algoritmo de Buchberger descrito en el capítulo de metodología. Además, no hay seguridad de que el orden lexicográfico sea el adecuado para el problema que se trata de resolver. Una vez que se resuelva este problema las siguientes etapas no dependen del tamaño del ciclo.

Capítulo 4

Conclusiones

El cálculo de los confórmeros del ciclohexano, C_6H_{12} , es accesible usando el método descrito en los capítulos 2 y 3. Mientras escribir un conjunto de ecuaciones polinomiales con soluciones numéricas generando el mapa conformacional completo es directo, resolverlo numéricamente es un problema difícil. Por otra parte, la combinatoria asociada a cicloalcanos de mayor tamaño no da ninguna esperanza de realizar un cálculo directo, inclusive para el cicloheptano, C_7H_{14} .

Sin embargo, para el ciclohexano, el cálculo de una base de Gröbner para este sistema, así como un proceso de doble-simplificación, permiten llegar a un sistema de ecuaciones lineales muy fácil de resolver. La primera etapa de simplificación usa la simetría interna del confórmero plano (D_{6h} en el caso del ciclohexano), mientras la segunda etapa confía en el hecho de que en el ideal polinomial, o una de sus variedades, haya polinomios reducibles. Finalmente, un algoritmo adecuado permite pasar de las soluciones numéricas a las coordenadas de los átomos de carbono en el espacio tridimensional. Es importante mencionar que estas últimas etapas no están descritas en el libro de texto “*Modern Computer Algebra*” de Joachim von zur Gathen y Jürgen Gerhard.

El proceso completo permite calcular de manera efectiva dos confórmeros del ciclohexano, silla y bote. Además, se nota la presencia de soluciones distintas generando el mismo con-

fórmero, rotado en el espacio tridimensional. Esta degeneración conformacional no es sorprendente, debido al aspecto “simétrico” del ciclohexano.

Es indudable que la metodología descrita en esta Tesis es aplicable, en teoría, a cualquier cicloalcano con $n > 6$. Sin embargo, para el cicloheptano C_7H_{14} , sistema menos “simétrico” que el ciclohexano, el problema no ha podido ser resuelto en totalidad. El punto clave reside en el cálculo de las bases de Gröbner para los sistemas polinomiales involucrados. Aunque no se tiene una prueba firme de ello, parece que la primera etapa del cálculo de una base de Gröbner debe ser modificada.

Existen varios métodos para definir una relación de orden sobre monomios, prerequisite indispensable para calcular una base de Gröbner. El algoritmo más común usa un orden lexicográfico (llamado *lex* o *plex* en la literatura), pero otras posibilidades existen, como el orden por eliminación (*lexdeg*), el orden lexicográfico graduado (*grlex*) o el orden lexicográfico graduado inverso (*grevlex*). Si se eligen de manera incorrecta los términos principales $lt(f)$ para los polinomios de un sistema de ecuaciones, el proceso de eliminación Gaussiana no será eficiente, y no llevará a una base de Gröbner en un tiempo corto.

En conclusión, una continuación de este trabajo consistiría en asegurar un algoritmo independiente de n , para reducir el conjunto de C_4^n polinomios f_i al conjunto de polinomios g_i en un tiempo de cálculo razonable.

El interés de esta álgebra es que es lo suficientemente general como para permitir estudiar el comportamiento conformacional de sistemas cercanos a los cicloalcanos o fijando ángulos de enlace (es decir, restringir el estado de hibridación de un átomo de carbono).

Apéndice A

Programa escrito en *Mathematica* para obtener el conjunto de variables

$S_{i,j}$ para $n = 6$

Determinamos el tamaño del ciclo, generamos las variables S y las ecuaciones del sistema

```
n = 6;
co = 1/3;
G = Array[Subscript[S, ##] &, {n, n}];
For [i = 1, i <= n, i++,
Subscript[S, i, i] = 1
];
For[i = 1, i <= n - 1, i++,
Subscript[S, i, i + 1] = Subscript[S, i + 1, i] = co
];
Subscript[S, 1, n] = Subscript[S, n, 1] = co;
For[i = 2, i <= n, i++;
For[j = 1, j <= i - 1, j++,
Subscript[S, i, j] = Subscript[S, j, i]
]
];
For[i = 1, i <= n, i++,
Subscript[eq, i] =
Subscript[S, i, 1] + Subscript[S, i, 2] + Subscript[S, i, 3] +
```

```
Subscript[S, i, 4] + Subscript[S, i, 5] + Subscript[S, i, 6] == 0
];
equ = Table[Subscript[eq, i], {i, n}];
```

Resolvemos el sistema de ecuaciones que nos permiten determinar que tenemos un ciclo cerrado

```
s = Solve[equ, {Subscript[S, 1, 4], Subscript[S, 2, 4], Subscript[S, 2, 5],
Subscript[S, 3, 5], Subscript[S, 3, 6], Subscript[S, 4, 6]}];
```

Tomamos las soluciones del sistema

```
Subscript[S, 1, 4] = -5/3 - Subscript[S, 1, 3] - Subscript[S, 1, 5];
Subscript[S, 2, 4] = Subscript[S, 1, 5];
Subscript[S, 2, 5] = -5/3 - Subscript[S, 1, 5] - Subscript[S, 2, 6];
Subscript[S, 3, 5] = Subscript[S, 2, 6];
Subscript[S, 3, 6] = -5/3 - Subscript[S, 1, 3] - Subscript[S, 2, 6];
Subscript[S, 4, 6] = Subscript[S, 1, 3];
```

Reescribimos algunas variables

```
Subscript[S, 1, 3] = Subscript[x, 2];
Subscript[S, 2, 6] = Subscript[x, 1];
Subscript[S, 1, 5] = Subscript[x, 3];
G = Table[Subscript[S, i, j], {i, n}, {j, n}];
```

Calculamos el número de submatrices 4x4 que tendremos

```
B = Binomial[n, 4];
```

Generamos las B submatrices

```
sub = G[[#, #]]&/@Subsets[Range[n], {4}];
```

Nombramos cada uno de los polinomios resultantes

```
For[i = 1, i <= B, i++,
Subscript[g, i] = Det[sub[[i]]]
];
```

Calculamos la base de Groebner para el conjunto de polinomios

```
GB = GroebnerBasis[{Subscript[g, 1], Subscript[g, 2], Subscript[g, 3],
Subscript[g, 4], Subscript[g, 5], Subscript[g, 6], Subscript[g, 7],
```

```
Subscript[g, 8], Subscript[g, 9], Subscript[g, 10], Subscript[g, 11],  
Subscript[g, 12], Subscript[g, 13], Subscript[g, 14], Subscript[g, 15]},  
{Subscript[x, 3], Subscript[x, 2], Subscript[x, 1]}];
```

Calculamos la longitud de la base de Groebner

```
m = Length[GB]
```

Calculamos los factores de cada una de las entradas de la base de Groebner

```
For[i = 1, i <= m, i++,  
H[i] = Factor[GB[[i]]]  
];
```

Generamos las bases de Groebner para cada uno de los nuevos ideales

```
GB1 = GroebnerBasis[{GB[[1]], GB[[3]], GB[[4]], Subscript[x, 1] + 3},  
{Subscript[x, 3], Subscript[x, 2], Subscript[x, 1]}]  
GB2 = GroebnerBasis[{GB[[1]], GB[[3]], GB[[4]], 1 + 3 Subscript[x, 1]},  
{Subscript[x, 3], Subscript[x, 2], Subscript[x, 1]}]  
GB3 = GroebnerBasis[{GB[[1]], GB[[3]], GB[[4]], -34 - 20 Subscript[x, 1]  
+ 6 Subscript[x, 1]^2 - 23 Subscript[x, 2] + 6 Subscript[x, 1] Subscript[x, 2]  
+ 9 Subscript[x, 1]^2 Subscript[x, 2] - 23 Subscript[x, 3] + 6 Subscript[x, 1]  
Subscript[x, 3] + 9 Subscript[x, 1]^2 Subscript[x, 3]}, {Subscript[x, 3],  
Subscript[x, 2], Subscript[x, 1]}]
```

Apéndice B

Programa escrito en *Mathematica* para obtener el conjunto de nodos para una variedad dada

Tomamos una de las variedades calculadas
(-1/3, -1/3, -1/3)

Generamos las variables S junto con las ecuaciones para estas variables

```
n = 6;  
co = 1/3;  
G = Array[Subscript[S, ##]&, {n, n}]  
For [i = 1, i <= n, i ++,  
Subscript[S, i, i] = 1  
];  
For[i = 1, i <= n - 1, i ++,  
Subscript[S, i, i + 1] = Subscript[S, i + 1, i] = co  
];  
Subscript[S, 1, n] = Subscript[S, n, 1] = co;  
For[i = 2, i <= n, i ++;  
For[j = 1, j <= i - 1, j ++,  
Subscript[S, i, j] = Subscript[S, j, i]  
]  
]  
For[i = 1, i <= n, i ++,
```

```
Subscript[eq, i] = Subscript[S, i, 1] + Subscript[S, i, 2]
+ Subscript[S, i, 3] + Subscript[S, i, 4] + Subscript[S, i, 5]
+ Subscript[S, i, 6] == 0
];
equ = Table[Subscript[eq, i], {i, n}]
```

Simplificamos las variables S

```
Subscript[S, 1, 4] = - 5/3 - Subscript[S, 1, 3] - Subscript[S, 1, 5];
Subscript[S, 2, 4] = Subscript[S, 1, 5];
Subscript[S, 2, 5] = - 5/3 - Subscript[S, 1, 5] - Subscript[S, 2, 6];
Subscript[S, 3, 5] = Subscript[S, 2, 6];
Subscript[S, 3, 6] = - 5/3 - Subscript[S, 1, 3] - Subscript[S, 2, 6];
Subscript[S, 4, 6] = Subscript[S, 1, 3];
```

```
Subscript[S, 1, 3] = Subscript[x, 1];
Subscript[S, 2, 6] = Subscript[x, 2];
Subscript[S, 1, 5] = Subscript[x, 3];
G = Table[Subscript[S, i, j], {i, n}, {j, n}]
```

Asignamos los valores elegidos de la variedad, a las variables x

```
Subscript[x, 1] = - 1/3;
Subscript[x, 2] = - 1/3;
Subscript[x, 3] = - 1/3;
```

Introducimos los seis vectores con sus respectivas variables

```
Subscript[a, 1] = {Subscript[u, 1], Subscript[v, 1], Subscript[w, 1]};
Subscript[a, 2] = {Subscript[u, 2], Subscript[v, 2], Subscript[w, 2]};
Subscript[a, 3] = {Subscript[u, 3], Subscript[v, 3], Subscript[w, 3]};
Subscript[a, 4] = {Subscript[u, 4], Subscript[v, 4], Subscript[w, 4]};
Subscript[a, 5] = {Subscript[u, 5], Subscript[v, 5], Subscript[w, 5]};
Subscript[a, 6] = {Subscript[u, 6], Subscript[v, 6], Subscript[w, 6]};
```

Posicionamos uno de los vectores sobre el eje x

```
Subscript[u, 1] = 1;
Subscript[v, 1] = 0;
Subscript[w, 1] = 0;
```

Generamos la matriz GG con entradas $a_{i} \cdot a_{j}$

```
GG = Table[Subscript[a, i].Subscript[a, j], {i, n}, {j, n}]
```

De la matriz G y la matriz GG obtenemos los resultados de las primeras variables

```
{Subscript[u, 2], Subscript[u, 3], Subscript[u, 4], Subscript[u, 5],  
Subscript[u, 6]}= {1/3, -(1/3), -1, -(1/3), 1/3}
```

Generamos las ecuaciones correspondientes para cada entrada de la matriz GG con su respectivo valor en la matriz G

Diagonal principal

```
For [i = 1, i <= n, i ++,  
Subscript[d, i, i] = Subscript[a, i].Subscript[a, i]  
== Subscript[S, i, i]  
];
```

Diaogonal 2a

```
For[i = 1, i <= n - 1, i ++,  
Subscript[e, i, i + 1] = Subscript[a, i].Subscript[a, i + 1]  
== Subscript[S, i, i + 1]  
];
```

Diaogonal 3a

```
For[i = 1, i <= n - 2, i ++,  
Subscript[f, i, i + 2] = Subscript[a, i].Subscript[a, i + 2]  
== Subscript[S, i, i + 2]  
];
```

Diaogonal 4a

```
For[i = 1, i <= n - 3, i ++,  
Subscript[g, i, i + 3] = Subscript[a, i].Subscript[a, i + 3]  
== Subscript[S, i, i + 3]  
];
```

Diaogonal 5a

```
For[i = 1, i <= n - 4, i ++,  
Subscript[h, i, i + 4] = Subscript[a, i].Subscript[a, i + 4]  
== Subscript[S, i, i + 4]  
];
```

Resolvemos el sistema de ecuaciones que se genera con las ecuaciones de cada diagonal ($a_{\{i\}} \cdot a_{\{j\}} = S_{\{i, j\}}$)

```
Solve[Subscript[d, 1, 1] && Subscript[d, 2, 2] && Subscript[d, 3, 3]
&& Subscript[d, 4, 4] && Subscript[d, 5, 5] && Subscript[d, 6, 6]
&& Subscript[e, 1, 2] && Subscript[e, 2, 3] && Subscript[e, 3, 4]
&& Subscript[e, 4, 5] && Subscript[e, 5, 6] && Subscript[f, 1, 3]
&& Subscript[f, 2, 4] && Subscript[f, 3, 5] && Subscript[f, 4, 6]
&& Subscript[g, 1, 4] && Subscript[g, 2, 5] && Subscript[g, 3, 6]
&& Subscript[h, 1, 5] && Subscript[h, 2, 6], {Subscript[v, 2], Subscript[w, 2],
Subscript[v, 3], Subscript[w, 3], Subscript[v, 4], Subscript[w, 4],
Subscript[v, 5], Subscript[w, 5], Subscript[v, 6], Subscript[w, 6]}
```

Observamos que existen 4 conjuntos solución, tomamos uno de ellos
 (en este caso el primero)

```
Subscript[v, 2] = (-2*Sqrt[2])/3;
Subscript[w, 2] = 0;
Subscript[v, 3] = -Sqrt[2]/3;
Subscript[w, 3] = -Sqrt[2/3];
Subscript[v, 4] = 0;
Subscript[w, 4] = 0;
Subscript[v, 5] = (2*Sqrt[2])/3;
Subscript[w, 5] = 0;
Subscript[v, 6] = Sqrt[2]/3;
Subscript[w, 6] = Sqrt[2/3];
```

Al momento hemos obtenido los valores de los vectores, sin embargo necesitamos
 las coordenadas de los nodos ($n_{\{i\}}$), para esto realizamos las sumas de vectores

```
Subscript[n, 1] = Subscript[a, 1]
Subscript[n, 2] = Subscript[a, 1] + Subscript[a, 2]
Subscript[n, 3] = Subscript[a, 1] + Subscript[a, 2] + Subscript[a, 3]
Subscript[n, 4] = Subscript[a, 1] + Subscript[a, 2] + Subscript[a, 3]
+ Subscript[a, 4]
Subscript[n, 5] = Subscript[a, 1] + Subscript[a, 2] + Subscript[a, 3]
+ Subscript[a, 4] + Subscript[a, 5]
Subscript[n, 6] = Subscript[a, 1] + Subscript[a, 2] + Subscript[a, 3]
+ Subscript[a, 4] + Subscript[a, 5] + Subscript[a, 6]
```

Tomamos otro conjunto solución y procedemos a obtener las coordenadas de los nodos

```
Subscript[v, 2] = -((2 Sqrt[2])/3);
Subscript[w, 2] = 0;
```

```
Subscript[v, 3] = -(Sqrt[2]/3);  
Subscript[w, 3] = Sqrt[2/3];  
Subscript[v, 4] = 0;  
Subscript[w, 4] = 0;  
Subscript[v, 5] = (2Sqrt[2])/3;  
Subscript[w, 5] = 0;  
Subscript[v, 6] = Sqrt[2]/3;  
Subscript[w, 6] = - Sqrt[(2/3)];
```

```
Subscript[n, 1] = Subscript[a, 1]  
Subscript[n, 2] = Subscript[a, 1] + Subscript[a, 2]  
Subscript[n, 3] = Subscript[a, 1] + Subscript[a, 2] + Subscript[a, 3]  
Subscript[n, 4] = Subscript[a, 1] + Subscript[a, 2] + Subscript[a, 3]  
+ Subscript[a, 4]  
Subscript[n, 5] = Subscript[a, 1] + Subscript[a, 2] + Subscript[a, 3]  
+ Subscript[a, 4] + Subscript[a, 5]  
Subscript[n, 6] = Subscript[a, 1] + Subscript[a, 2] + Subscript[a, 3]  
+ Subscript[a, 4] + Subscript[a, 5] + Subscript[a, 6]
```

Apéndice C

Polinomios f_i calculados para $n = 7$

$$f_1 = \frac{1}{81} (10 - 207x_3^2 + 9x_2^2(-23 + 6x_3 + 9x_3^2) + 114x_6 - 72x_6^2 + 3x_3(-47 + 66x_6) + 3x_2(-47 + 18x_3^2 + 66x_6 - 3x_3(25 + 6x_6)))$$

$$f_2 = \frac{1}{324} (-23 - 828x_3^2 - 480x_4 - 828x_4^2 - 300x_6 + 288x_4x_6 - 288x_6^2 - 12x_3(5 + 96x_4 - 66x_6 - 138x_7) + 60x_7 + 1152x_4x_7 - 792x_6x_7 - 828x_7^2 + 9x_2^2(-11 + 36x_3^2 + 36x_4^2 + x_4(60 - 72x_7) + 12x_3(5 + 6x_4 - 6x_7) - 60x_7 + 36x_7^2) + 6x_2(-13 + 36x_3^2 + 36x_4^2 - 30x_6 + 36x_3(5x_4 - x_6 - 2x_7) + 36x_6x_7 + 36x_7^2 - 18x_4(5 + 8x_6 + 10x_7)))$$

$$f_3 = \frac{1}{324} (-23 + 36x_1^2(-23 + 6x_2 + 9x_2^2) + 60x_4 - 828x_4^2 - 300x_5 - 792x_4x_5 - 288x_5^2 - 480x_7 + 1152x_4x_7 + 288x_5x_7 - 828x_7^2 - 12x_1(5 - 138x_4 - 66x_5 + 9x_2^2(-5 + 6x_4 - 6x_7) + 18x_2(2x_4 + x_5 - 5x_7) + 96x_7) + 9x_2^2(-11 + 36x_4^2 + 60x_7 + 36x_7^2 - 12x_4(5 + 6x_7)) + 6x_2(-13 + 36x_4^2 + 36x_4(x_5 - 5x_7) - 90x_7 + 36x_7^2 - 6x_5(5 + 24x_7)))$$

$$f_4 = \frac{1}{81} (10 - 207x_2^2 + 9x_1^2(-23 + 6x_2 + 9x_2^2) + 114x_5 - 72x_5^2 + 3x_2(-47 + 66x_5) + 3x_1(-47 + 18x_2^2 + 66x_5 - 3x_2(25 + 6x_5)))$$

$$f_5 = x_2^2 \left(-\frac{11}{36} + x_3^2 + x_4^2 + x_4 \left(\frac{5}{3} - 2x_7 \right) + x_3 \left(\frac{5}{3} + 2x_4 - 2x_7 \right) - \frac{5x_7}{3} + x_7^2 \right) + \frac{1}{36} x_2 (-5 + 36x_3^2(5 + 2x_4) + x_4^2(60 - 72x_6) + 46x_6 - 68x_7 + 120x_6x_7 + 60x_7^2 - 72x_6x_7^2 + 12x_3(6 + 6x_4^2 + x_4(25 - 6x_6 - 6x_7) - 20x_7 + x_6(-5 + 6x_7)) + 4x_4(23 - 30x_7 + 6x_6(-5 + 6x_7))) + \frac{1}{432} (-17 + 12x_3^2(-31 + 180x_4 + 36x_4^2) - 180x_6 - 852x_6^2 + 12x_4^2(-11 - 60x_6 + 36x_6^2) - 180x_7 - 336x_6x_7 - 720x_6^2x_7 - 852x_7^2 - 720x_6x_7^2 + 432x_6^2x_7^2 - 12x_4(5 + x_6(68 - 120x_7) - 46x_7 + 12x_6^2(-5 + 6x_7)) + 4x_3(55 - 36x_4^2(-5 + 6x_6) + 318x_7 + 6x_6(53 + 90x_7) + 36x_4(6 - 5x_7 + x_6(-20 + 6x_7))))$$

$$f_6 = \frac{7}{36} - \frac{5x_2}{3} - x_2^2 - \frac{20x_3}{9} - \frac{8x_2x_3}{3} - \frac{8x_3^2}{3} + \frac{5x_6}{3} + 2x_2x_6 + \frac{8x_3x_6}{3} - x_6^2 - \frac{1}{108} x_5(96x_5 + 18x_3(5 + 6x_1 - 6x_4 + 8x_7) + (5 + 6x_2 + 6x_3 - 6x_6)(5 + 6x_1 - 6x_4 + 24x_7)) - x_7 \left(\frac{5}{18} + \frac{x_1}{3} - \frac{x_4}{3} + x_5 \left(\frac{5}{6} + x_2 + \frac{4x_3}{3} - x_6 \right) + \frac{4x_7}{3} + x_3(-x_3x_7 + \frac{1}{36} (5 + 6x_2 + 6x_3 - 6x_6)(5 + 6x_1 - 6x_4 + 6x_7)) \right) + \left(-\frac{5}{6} - x_1 + x_4 - x_7 \right) \left(\frac{5}{6} + x_1 - x_4 + \frac{1}{18} x_5(5 + 6x_2 + 24x_3 - 6x_6) + \frac{4x_7}{3} + \left(-\frac{5}{6} - x_2 - x_3 + x_6 \right) (-x_3x_7 + \frac{1}{36} (5 + 6x_2 + 6x_3 - 6x_6)(5 + 6x_1 - 6x_4 + 6x_7)) \right)$$

$$f_7 = \frac{1}{324} (-23 - 828x_2^2 - 480x_3 - 828x_3^2 - 300x_5 + 288x_3x_5 - 288x_5^2 - 12x_2(5 + 96x_3 - 66x_5 - 138x_6) + 60x_6 + 1152x_3x_6 - 792x_5x_6 - 828x_6^2 + 9x_1^2(-11 + 36x_2^2 + 36x_3^2 + x_3(60 - 72x_6) + 12x_2(5 + 6x_3 - 6x_6) - 60x_6 + 36x_6^2) + 6x_1(-13 + 36x_2^2 + 36x_3^2 - 30x_5 + 36x_2(5x_3 - x_5 - 2x_6) + 36x_5x_6 + 36x_6^2 - 18x_3(5 + 8x_5 + 10x_6)))$$

$$\begin{aligned}
f_8 = & -\frac{17}{432} - \frac{5x_4}{12} - \frac{71x_4^2}{36} + x_3^2\left(-\frac{71}{36} - \frac{5x_4}{3} + x_4^2\right) - \frac{5x_6}{36} - \frac{17x_4x_6}{9} + \frac{5}{3}x_4^2x_6 - \frac{11x_6^2}{36} - \frac{5}{3}x_4x_6^2 \\
& + x_4^2x_6^2 + \frac{55x_7}{108} + \frac{53x_4x_7}{18} + 2x_6x_7 - \frac{20}{3}x_4x_6x_7 + \frac{5}{3}x_6^2x_7 - 2x_4x_6^2x_7 - \frac{31x_7^2}{36} \\
& + 5x_6x_7^2 + x_6^2x_7^2 + x_1^2\left(-\frac{11}{36} + x_3^2 + x_6^2 + \frac{5x_7}{3} + x_7^2 + x_6\left(\frac{5}{3} + 2x_7\right) - \frac{1}{3}x_3(5 \right. \\
& + 6x_6 + 6x_7)) - \frac{1}{36}x_3(15 + 12x_4^2(5 + 6x_6) - 106x_7 + x_6(-46 + 60x_7) \\
& - 4x_4(-7 + 45x_7 + 6x_6(5 + 3x_7))) - \frac{1}{36}x_1(5 + 12x_3^2(-5 + 6x_4) - 92x_6 \\
& - 60x_6^2 - 72x_7 - 300x_6x_7 - 72x_6^2x_7 - 180x_7^2 - 72x_6x_7^2 + 2x_4(-23 + 36x_6^2 \\
& + 30x_7 + 12x_6(5 + 3x_7)) - 4x_3(-17 - 60x_7 - 6x_6(5 + 3x_7) + 6x_4(5 + 6x_6 \\
& + 3x_7)))
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
f_9 = & \frac{1}{324}(-23 - 828x_3^2 - 300x_4 - 288x_4^2 - 480x_6 + 288x_4x_6 - 828x_6^2 - 12x_3(-5 + 66x_4 \\
& - 96x_6 - 138x_7) - 60x_7 + 792x_4x_7 - 1152x_6x_7 - 828x_7^2 + 9x_1^2(-11 + 36x_3^2 \\
& + 36x_6^2 + 60x_7 + 36x_7^2 + 12x_6(5 + 6x_7) - 12x_3(5 + 6x_6 + 6x_7)) + 6x_1(-13 \\
& + 36x_3^2 - 90x_6 + 36x_6^2 + 36x_3(x_4 - 5x_6 - 2x_7) + 180x_6x_7 + 36x_7^2 - 6x_4(5 \\
& + 24x_6 + 6x_7)))
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
f_{10} = & \frac{1}{81}(10 - 72x_4^2 - 141x_7 - 207x_7^2 + 6x_4(19 + 33x_7) + 9x_1^2(-23 + 6x_7 + 9x_7^2) - 3x_1(47 \\
& + 75x_7 - 18x_7^2 + 6x_4(-11 + 3x_7)))
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
f_{11} = & \frac{1}{324}(-23 - 78x_4 - 99x_4^2 + 36x_2^2(-23 + 6x_4 + 9x_4^2) + 36x_3^2(-23 + 6x_4 + 9x_4^2) + 60x_6 \\
& - 540x_4^2x_6 - 828x_6^2 + 216x_4x_6^2 + 324x_4^2x_6^2 - 300x_7 - 180x_4x_7 - 792x_6x_7 \\
& + 216x_4x_6x_7 - 288x_7^2 - 12x_3(5 - 138x_6 + 9x_4^2(-5 + 6x_6) - 66x_7 \\
& + 18x_4(2x_6 + x_7)) + 12x_2(6x_3(-16 + 15x_4 + 9x_4^2) - 9x_4^2(-5 + 6x_6) + 8(-5 \\
& + 12x_6 + 3x_7) - 9x_4(5 + 10x_6 + 8x_7)))
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 f_{12} = & \frac{7}{36} - \frac{20x_2}{9} - \frac{8x_2^2}{3} - \frac{5x_3}{3} - \frac{8x_2x_3}{3} - x_3^2 + \frac{5x_6}{3} + \frac{8x_2x_6}{3} + 2x_3x_6 - x_6^2 - \frac{1}{108}x_7(25 + 30x_3 \\
 & + 30x_4 + 36x_3x_4 + 120x_5 + 144x_3x_5 + 24x_2(5 + 6x_4 + 12x_5) - 6x_1(5 \\
 & + 24x_2 + 6x_3 - 6x_6) - 30x_6 - 36x_4x_6 - 144x_5x_6 + 96x_7) + \left(-\frac{5}{6} + x_1 - x_4 \right. \\
 & \left. - x_5\right)\left(\frac{5}{6} - x_1 + x_4 + x_5 + \frac{1}{6}x_5(2 + 6x_2^2 + x_2(5 + 6x_3 - 6x_6))\right) + \left(-\frac{5}{6} - x_2 - x_3 \right. \\
 & \left. + x_6\right)\left(\left(-\frac{5}{6} + x_1 - x_4 - x_5\right)\left(-\frac{5}{6} - x_2 - x_3 + x_6\right) - \frac{x_7}{3}\right) + x_2x_7) - x_5(-(-1 \\
 & + x_2^2)x_5 - \frac{1}{36}(5 + 6x_2 + 6x_3 - 6x_6)(x_2(-5 + 6x_1 - 6x_4 - 6x_5) - 6x_7) + \frac{1}{3}\left(\frac{5}{6} \right. \\
 & \left. - x_1 + x_4 + x_5 + x_2x_7\right))
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 f_{13} = & x_1^2\left(-\frac{11}{36} + x_2^2 + x_3^2 + x_3\left(\frac{5}{3} - 2x_6\right) + x_2\left(\frac{5}{3} + 2x_3 - 2x_6\right) - \frac{5x_6}{3} + x_6^2\right) + \frac{1}{36}x_1(-5 \\
 & + 36x_2^2(5 + 2x_3) + x_3^2(60 - 72x_5) + 46x_5 - 68x_6 + 120x_5x_6 + 60x_6^2 \\
 & - 72x_5x_6^2 + 12x_2(6 + 6x_3^2 + x_3(25 - 6x_5 - 6x_6) - 20x_6 + x_5(-5 + 6x_6)) \\
 & + 4x_3(23 - 30x_6 + 6x_5(-5 + 6x_6))) + \frac{1}{432}(-17 + 12x_2^2(-31 + 180x_3 \\
 & + 36x_3^2) - 180x_5 - 852x_5^2 + 12x_3^2(-11 - 60x_5 + 36x_5^2) - 180x_6 - 336x_5x_6 \\
 & - 720x_5^2x_6 - 852x_6^2 - 720x_5x_6^2 + 432x_5^2x_6^2 - 12x_3(5 + x_5(68 - 120x_6) \\
 & - 46x_6 + 12x_5^2(-5 + 6x_6)) + 4x_2(55 - 36x_3^2(-5 + 6x_5) + 318x_6 + 6x_5(53 \\
 & + 90x_6) + 36x_3(6 - 5x_6 + x_5(-20 + 6x_6))))
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 f_{14} = & \frac{11}{36} - x_2^2 + \frac{5x_3}{3} - x_3^2 - \frac{5x_2x_4}{3} + 2x_2x_3x_4 - x_4^2 - \frac{5x_6}{3} + 2x_3x_6 - 2x_2x_4x_6 - x_6^2 - \frac{5x_7}{3} \\
 & + 2x_3x_7 - 2x_2x_4x_7 - 2x_6x_7 - x_7^2 + \frac{1}{3}\left(\frac{1}{3}(-1 + x_2^2) + \frac{1}{36}(x_2(-5 + 6x_1 - 6x_4 \right. \\
 & \left. - 6x_5) - 6x_7)(5 - 6x_3 + 6x_6 + 6x_7) + x_4\left(-\frac{5}{6} + x_1 - x_4 - x_5 - x_2x_7\right)\right) \\
 & - x_7\left(\frac{5x_2}{6} - x_1x_2 + x_2x_4 + x_2x_5 + x_7 + \frac{1}{3}\left(\frac{5}{6} - x_3 + x_2x_4 + x_6 + x_7\right) + x_4\left(\left(-\frac{5}{6} \right. \right. \right. \\
 & \left. \left. + x_1 - x_4 - x_5\right)\left(-\frac{5}{6} + x_3 - x_6 - x_7\right) - x_4x_7\right) + \left(-\frac{5}{6} + x_1 - x_4 - x_5\right)\left(\frac{5}{6} - x_1 \right. \\
 & \left. + x_4 + x_5 + x_2x_7 + \left(-\frac{5}{6} + x_3 - x_6 - x_7\right)\left(\left(-\frac{5}{6} + x_1 - x_4 - x_5\right)\left(-\frac{5}{6} + x_3 - x_6 \right. \right. \right. \\
 & \left. \left. - x_7\right) - x_4x_7\right) + \frac{1}{18}(6x_4 + x_2(5 - 6x_3 + 6x_6 + 6x_7))
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
f_{15} = & \frac{11}{36} - x_2^2 + \frac{5x_3}{3} - x_3^2 - \frac{5x_2x_4}{3} + 2x_2x_3x_4 - x_4^2 - \frac{5x_6}{3} + 2x_3x_6 - 2x_2x_4x_6 - x_6^2 \\
& - x_6\left(\frac{1}{6}x_4(5 + 6x_1 + 8x_2 - 6x_5) - (-1 + x_2^2)x_6 - \frac{1}{36}(2 + 6x_2^2 + x_2(5 + 6x_1 \right. \\
& \left. - 6x_5))(-5 + 6x_3 - 6x_6 - 6x_7)) - \frac{5x_7}{3} + 2x_3x_7 - 2x_2x_4x_7 - 2x_6x_7 - x_7^2 \right. \\
& \left. + \frac{1}{3}\left(-\frac{1}{3} - \frac{5x_2}{6} - x_1x_2 - x_2^2 + x_2x_5 - x_4\left(-\frac{x_4}{3} + \left(-\frac{5}{6} - x_1 - x_2 + x_5\right)\left(-\frac{5}{6} + x_3 \right. \right. \right. \right. \\
& \left. \left. - x_6 - x_7\right)\right) - x_6\left(\frac{5}{6} - x_3 + x_2x_4 + x_6 + x_7\right) + \left(-\frac{5}{6} - x_1 - x_2 + x_5\right)\left(\frac{5}{6} + x_1 \right. \right. \\
& \left. \left. + \frac{4x_2}{3} - x_5 + \left(-\frac{x_4}{3} + \left(-\frac{5}{6} - x_1 - x_2 + x_5\right)\left(-\frac{5}{6} + x_3 - x_6 - x_7\right)\right)\left(-\frac{5}{6} + x_3 \right. \right. \right. \\
& \left. \left. - x_6 - x_7\right) + \frac{1}{6}x_6(6x_4 + x_2(5 - 6x_3 + 6x_6 + 6x_7))\right)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
f_{16} = & \frac{1}{324}(-23 - 300x_4 - 288x_4^2 + 60x_5 - 792x_4x_5 - 828x_5^2 - 78x_7 - 180x_4x_7 \\
& + 216x_4x_5x_7 + 216x_5^2x_7 - 99x_7^2 - 540x_5x_7^2 + 324x_5^2x_7^2 + 36x_1^2(-23 + 6x_7 \\
& + 9x_7^2) + 36x_2^2(-23 + 6x_7 + 9x_7^2) + 12x_1(-5 + 138x_5 + x_4(66 - 18x_7) \\
& - 36x_5x_7 + 45x_7^2 - 54x_5x_7^2 + 6x_2(-16 + 15x_7 + 9x_7^2)) - 12x_2(24x_4(-1 \\
& + 3x_7) + 5(8 + 9x_7 - 9x_7^2) + 6x_5(-16 + 15x_7 + 9x_7^2)))
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
f_{17} = & \frac{1}{324}(-23 - 288x_2^2 - 78x_5 - 99x_5^2 + 36x_5^2(-23 + 6x_5 + 9x_5^2) - 60x_6 + 540x_5^2x_6 \\
& - 828x_6^2 + 216x_5x_6^2 + 324x_5^2x_6^2 - 480x_7 - 540x_5x_7 + 540x_5^2x_7 - 1152x_6x_7 \\
& + 1080x_5x_6x_7 + 648x_5^2x_6x_7 - 828x_7^2 + 216x_5x_7^2 + 324x_5^2x_7^2 - 12x_3(-5 \\
& - 138x_6 - 96x_7 + 18x_5(2x_6 + 5x_7) + 9x_5^2(5 + 6x_6 + 6x_7)) + 12x_2(-25 \\
& + 6x_3(-11 + 3x_5) + 66x_6 + 24x_7 - 3x_5(5 + 6x_6 + 24x_7)))
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
f_{18} = & -\frac{17}{432} - \frac{5x_5}{36} - \frac{11x_5^2}{36} + x_3^2\left(-\frac{71}{36} + \frac{5x_5}{3} + x_5^2\right) + \frac{55x_6}{108} + 2x_5x_6 + \frac{5}{3}x_5^2x_6 - \frac{31x_6^2}{36} + 5x_5x_6^2 \\
& + x_5^2x_6^2 - \frac{5x_7}{36} + \frac{23x_5x_7}{9} + \frac{5}{3}x_5^2x_7 + 2x_6x_7 + \frac{25}{3}x_5x_6x_7 + 2x_5^2x_6x_7 + 5x_6^2x_7 \\
& + 2x_5x_6^2x_7 - \frac{11x_7^2}{36} + \frac{5}{3}x_5x_7^2 + x_5^2x_7^2 + \frac{5}{3}x_6x_7^2 + 2x_5x_6x_7^2 + x_6^2x_7^2 + x_7^2\left(-\frac{71}{36}\right. \\
& + x_3^2 + \frac{5x_7}{3} + x_7^2 - \frac{1}{3}x_3(5 + 6x_7)) - \frac{1}{36}x_3(15 - 46x_7 + 12x_5^2(5 + 6x_6 + 6x_7)) \\
& + 2x_6(-53 + 30x_7) + 4x_5(17 + 30x_7 + 6x_6(10 + 3x_7)) - \frac{1}{36}x_2(15 + 12x_3^2(5 \\
& + 6x_5) - 106x_6 + 68x_7 + 240x_6x_7 + 60x_7^2 + 72x_6x_7^2 + 2x_5(-23 + 60x_7 \\
& + 36x_7^2 + 6x_6(5 + 6x_7)) - 4x_3(-7 + 30x_7 + 9x_6(5 + 2x_7) + 6x_5(5 + 3x_6 \\
& + 6x_7)))
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
f_{19} = & \frac{1}{324}(-23 - 288x_3^2 - 480x_5 - 828x_5^2 - 60x_6 - 1152x_5x_6 - 828x_6^2 - 78x_7 - 540x_5x_7 \\
& + 216x_5^2x_7 + 1080x_5x_6x_7 + 216x_6^2x_7 - 99x_7^2 + 540x_5x_7^2 + 324x_5^2x_7^2 \\
& + 540x_6x_7^2 + 648x_5x_6x_7^2 + 324x_6^2x_7^2 + 36x_7^2(-23 + 6x_7 + 9x_7^2) \\
& - 12x_3(6x_6(-11 + 3x_7) + 24x_5(-1 + 3x_7) + 5(5 + 3x_7)) + 12x_2(5 + 138x_6 \\
& - 36x_6x_7 - 45x_7^2 - 54x_6x_7^2 + 6x_3(-11 + 3x_7) - 6x_5(-16 + 15x_7 + 9x_7^2))
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
f_{20} = & \frac{1}{81}(10 - 72x_3^2 - 141x_7 - 207x_7^2 + 9x_6^2(-23 + 6x_7 + 9x_7^2) + 3x_6(-47 - 75x_7 + 18x_7^2) \\
& - 6x_3(-19 - 33x_7 + x_6(-33 + 9x_7)))
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
f_{21} = & \frac{1}{81}(10 - 207x_4^2 + 9x_3^2(-23 + 6x_4 + 9x_4^2) + 114x_7 - 72x_7^2 + 3x_4(-47 + 66x_7) \\
& + 3x_3(-47 + 18x_4^2 + 66x_7 - 3x_4(25 + 6x_7)))
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
f_{22} = & \frac{1}{324}(-23 + 36x_1^2(-23 + 6x_3 + 9x_3^2) - 60x_4 - 828x_4^2 - 480x_5 - 1152x_4x_5 - 828x_5^2 \\
& + 9x_3^2(-11 + 36x_4^2 + 60x_5 + 36x_5^2 + 12x_4(5 + 6x_5)) - 300x_7 + 792x_4x_7 \\
& + 288x_5x_7 - 288x_7^2 - 12x_1(-5 - 138x_4 - 96x_5 + 9x_3^2(5 + 6x_4 + 6x_5)) \\
& + 18x_3(2x_4 + 5x_5 - x_7) + 66x_7) + 6x_3(-13 + 36x_4^2 + 36x_5^2 + 36x_4(5x_5 - x_7) \\
& - 30x_7 - 18x_5(5 + 8x_7))
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
f_{23} = & \frac{1}{324}(-23 - 78x_3 - 99x_3^2 + 36x_1^2(-23 + 6x_3 + 9x_3^2) + 36x_2^2(-23 + 6x_3 + 9x_3^2) + 60x_5 \\
& - 540x_3^2x_5 - 828x_5^2 + 216x_3x_5^2 + 324x_3^2x_5^2 - 300x_6 - 180x_3x_6 - 792x_5x_6 \\
& + 216x_3x_5x_6 - 288x_6^2 - 12x_2(5 - 138x_5 + 9x_5^2(-5 + 6x_5) - 66x_6 \\
& + 18x_3(2x_5 + x_6)) + 12x_1(6x_2(-16 + 15x_3 + 9x_3^2) - 9x_3^2(-5 + 6x_5) + 8(-5 \\
& + 12x_5 + 3x_6) - 9x_3(5 + 10x_5 + 8x_6)))
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
f_{24} = & -\frac{17}{432} + \frac{55x_4}{108} - \frac{31x_4^2}{36} - \frac{5x_5}{36} + 2x_4x_5 + 5x_4^2x_5 - \frac{11x_5^2}{36} + \frac{5}{3}x_4x_5^2 + x_4^2x_5^2 + x_3^2\left(-\frac{11}{36} + x_4^2\right. \\
& \left. + \frac{5x_5}{3} + x_5^2 + x_4\left(\frac{5}{3} + 2x_5\right)\right) - \frac{5x_7}{12} + \frac{53x_4x_7}{18} - \frac{17x_5x_7}{9} - \frac{20}{3}x_4x_5x_7 - \frac{5}{3}x_5^2x_7 \\
& - 2x_4x_5^2x_7 - \frac{71x_7^2}{36} + \frac{5}{3}x_5x_7^2 + x_5^2x_7^2 + \frac{1}{36}x_3(-5 + 36x_4^2(5 + 2x_5) + x_5(92 \\
& - 120x_7) + x_5^2(60 - 72x_7) + 12x_4(6 + 6x_5^2 + x_5(25 - 6x_7) - 5x_7) + 46x_7) \\
& + x_1^2\left(-\frac{71}{36} + x_3^2 + x_3\left(\frac{5}{3} - 2x_7\right) - \frac{5x_7}{3} + x_7^2\right) - \frac{1}{36}x_1(15 - 46x_5 + 12x_3^2(5 \\
& + 6x_4 + 6x_5) + 28x_7 - 120x_5x_7 + 60x_7^2 + 72x_5x_7^2 + 4x_3(17 + 6x_4(10 + 3x_5 \\
& - 3x_7) - 30x_7 - 6x_5(-5 + 6x_7)) - 2x_4(53 + 90x_7 + 6x_5(-5 + 6x_7)))
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
f_{25} = & \frac{7}{36} - \frac{5x_3}{3} - x_3^2 - \frac{20x_4}{9} - \frac{8x_3x_4}{3} - \frac{8x_4^2}{3} - \frac{1}{108}x_6(18x_4(5 + 8x_1 + 6x_2 - 6x_5) + 96x_6 + (5 \\
& + 24x_1 + 6x_2 - 6x_5)(5 + 6x_3 + 6x_4 - 6x_7)) - x_1\left(\frac{5}{18} + \frac{4x_1}{3} + \frac{x_2}{3} - \frac{x_5}{3}\right. \\
& \left. + x_4(-x_1x_4 + \frac{1}{36}(5 + 6x_1 + 6x_2 - 6x_5)(5 + 6x_3 + 6x_4 - 6x_7)) + x_6\left(\frac{5}{6} + x_3\right.\right. \\
& \left. + \frac{4x_4}{3} - x_7\right) + \frac{5x_7}{3} + 2x_3x_7 + \frac{8x_4x_7}{3} - x_7^2 + \left(-\frac{5}{6} - x_1 - x_2 + x_5\right)\left(\frac{5}{6} + \frac{4x_1}{3}\right. \\
& \left. + x_2 - x_5 + \frac{1}{18}x_6(5 + 6x_3 + 24x_4 - 6x_7) + (-x_1x_4 + \frac{1}{36}(5 + 6x_1 + 6x_2\right. \\
& \left. - 6x_5)(5 + 6x_3 + 6x_4 - 6x_7))\left(-\frac{5}{6} - x_3 - x_4 + x_7\right)\right)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 f_{26} = & \frac{1}{432}(-17 - 180x_5 - 852x_5^2 + 12x_4^2(-71 - 60x_5 + 36x_5^2) - 60x_7 - 816x_5x_7 + 720x_5^2x_7 \\
 & - 132x_7^2 - 720x_5x_7^2 + 432x_5^2x_7^2 + 432x_1^2(-\frac{31}{36} + x_2^2 + 5x_7 + x_7^2 + x_2(5 \\
 & + 2x_7)) + 432x_2^2(-\frac{11}{36} + x_4^2 + \frac{5x_7}{3} + x_7^2 - \frac{1}{3}x_4(5 + 6x_7)) - 12x_4(15 - 46x_7 \\
 & + 12x_5^2(5 + 6x_7) - 4x_5(-7 + 30x_7)) + 4x_1(55 + 318x_5 - 36x_2^2(-5 + 6x_4 \\
 & - 6x_7) + 216x_7 - 720x_5x_7 + 180x_7^2 - 216x_5x_7^2 + 6x_4(53 - 30x_7 + 18x_5(5 \\
 & + 2x_7)) + 36x_2(6 + x_4(-20 + 6x_5 - 6x_7) + 25x_7 + 6x_7^2 - x_5(5 + 6x_7))) \\
 & - 12x_2(5 + 12x_4^2(-5 + 6x_5) - 92x_7 - 60x_7^2 + 2x_5(-23 + 60x_7 + 36x_7^2) \\
 & - 4x_4(-17 - 30x_7 + 6x_5(5 + 6x_7))))
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 f_{27} = & \frac{1}{324}(-23 - 288x_1^2 - 60x_4 - 828x_4^2 - 78x_5 + 216x_4^2x_5 - 99x_5^2 + 540x_4x_5^2 + 324x_4^2x_5^2 \\
 & + 36x_3^2(-23 + 6x_5 + 9x_5^2) + 60x_7 + 1656x_4x_7 - 432x_4x_5x_7 - 540x_5^2x_7 \\
 & - 648x_4x_5^2x_7 - 828x_7^2 + 216x_5x_7^2 + 324x_5^2x_7^2 - 12x_1(25 + 15x_5 + 6x_4(-11 \\
 & + 3x_5) + 24x_3(-1 + 3x_5) + 66x_7 - 18x_5x_7) + 12x_3(-40 + 6x_4(-16 + 15x_5 \\
 & + 9x_5^2) + 96x_7 - 45x_5(1 + 2x_7) - 9x_5^2(-5 + 6x_7)))
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 f_{28} = & \frac{7}{36} - \frac{20x_3}{9} - \frac{8x_3^2}{3} - \frac{5x_4}{3} - \frac{8x_3x_4}{3} - x_4^2 - x_6(-(-1 + x_3^2)x_6 + \frac{1}{3}(\frac{5}{6} - x_2 + x_1x_3 + x_5 + x_6) \\
 & + \frac{1}{36}(6x_1 + x_3(5 - 6x_2 + 6x_5 + 6x_6))(5 + 6x_3 + 6x_4 - 6x_7)) + \frac{5x_7}{3} + \frac{8x_3x_7}{3} \\
 & + 2x_4x_7 - x_7^2 - \frac{1}{108}x_1(25 + 96x_1 + 120x_3 + 30x_4 + 30x_5 + 144x_3x_5 \\
 & + 36x_4x_5 + 120x_6 + 288x_3x_6 + 144x_4x_6 - 6x_2(5 + 24x_3 + 6x_4 - 6x_7) \\
 & - 30x_7 - 36x_5x_7 - 144x_6x_7) + (-\frac{5}{6} + x_2 - x_5 - x_6)(\frac{5}{6} - x_2 + x_1x_3 + x_5 + x_6 \\
 & + \frac{1}{6}x_6(2 + 6x_3^2 + x_3(5 + 6x_4 - 6x_7)) + (-\frac{5}{6} - x_3 - x_4 + x_7)(-\frac{x_1}{3} + (-\frac{5}{6} + x_2 \\
 & - x_5 - x_6)(-\frac{5}{6} - x_3 - x_4 + x_7)))
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
f_{29} = & \frac{11}{36} - \frac{5x_1}{3} - x_1^2 - x_3^2 + \frac{5x_4}{3} + 2x_1x_4 - x_4^2 - \frac{5x_3x_5}{3} - 2x_1x_3x_5 + 2x_3x_4x_5 - x_5^2 \\
& + \frac{1}{36}x_1(6x_1(-8 + x_5(-5 + 6x_2 - 6x_6))) + 6x_3(-5 + 6x_2 - 8x_5 - 6x_6) + (2 \\
& + 6x_5^2 + x_5(5 - 6x_2 + 6x_6))(-5 + 6x_4 - 6x_7)) - \frac{5x_7}{3} - 2x_1x_7 + 2x_4x_7 \\
& - 2x_3x_5x_7 - x_7^2 + \frac{1}{3}\left(\frac{1}{3}(-1 + x_3^2) + x_5\left(-\frac{5}{6} + x_2 - x_1x_3 - x_5 - x_6\right) - \frac{1}{36}(6x_1 \right. \\
& + x_3(5 - 6x_2 + 6x_5 + 6x_6))(5 + 6x_1 - 6x_4 + 6x_7)) + \left(-\frac{5}{6} + x_2 - x_5 - x_6\right)\frac{5}{6} \\
& - x_2 + x_1x_3 + x_5 + x_6 + (-x_1x_5 + \left(-\frac{5}{6} + x_2 - x_5 - x_6\right)\left(-\frac{5}{6} - x_1 + x_4 \right. \\
& \left. - x_7\right))\left(-\frac{5}{6} - x_1 + x_4 - x_7\right) + \frac{1}{18}(6x_5 + x_3(5 + 6x_1 - 6x_4 + 6x_7))
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
f_{30} = & \frac{1}{324}(-23 - 288x_3^2 + 60x_4 - 828x_4^2 - 78x_6 + 216x_4^2x_6 - 99x_6^2 - 540x_4x_6^2 + 324x_4^2x_6^2 \\
& + 36x_1^2(-23 + 6x_6 + 9x_6^2) - 60x_7 + 1656x_4x_7 - 432x_4x_6x_7 + 540x_6^2x_7 \\
& - 648x_4x_6^2x_7 - 828x_7^2 + 216x_6x_7^2 + 324x_6^2x_7^2 - 12x_1(40 + 45x_6 - 45x_6^2 \\
& + 24x_3(-1 + 3x_6) + 6x_4(-16 + 15x_6 + 9x_6^2) + 96x_7 - 90x_6x_7 - 54x_6^2x_7) \\
& + 12x_3(-25 + 6x_4(-11 + 3x_6) + 66x_7 - 3x_6(5 + 6x_7)))
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
f_{31} = & \frac{1}{81}(10 - 72x_1^2 - 141x_5 - 207x_5^2 + 9x_4^2(-23 + 6x_5 + 9x_5^2) + 3x_4(-47 - 75x_5 + 18x_5^2) \\
& - 6x_1(-19 - 33x_5 + x_4(-33 + 9x_5)))
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
f_{32} = & \frac{1}{324}(-23 - 288x_1^2 - 78x_4 - 99x_4^2 + 36x_4^2(-23 + 6x_4 + 9x_4^2) - 60x_5 + 540x_4^2x_5 \\
& - 828x_5^2 + 216x_4x_5^2 + 324x_4^2x_5^2 - 480x_6 - 540x_4x_6 + 540x_4^2x_6 - 1152x_5x_6 \\
& + 1080x_4x_5x_6 + 648x_4^2x_5x_6 - 828x_6^2 + 216x_4x_6^2 + 324x_4^2x_6^2 - 12x_2(-5 \\
& - 138x_5 - 96x_6 + 18x_4(2x_5 + 5x_6) + 9x_4^2(5 + 6x_5 + 6x_6)) + 12x_1(-25 \\
& + 6x_2(-11 + 3x_4) + 66x_5 + 24x_6 - 3x_4(5 + 6x_5 + 24x_6))
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 f_{33} = & -\frac{17}{432} - \frac{5x_4}{36} - \frac{11x_4^2}{36} + x_2^2\left(-\frac{71}{36} + \frac{5x_4}{3} + x_4^2\right) + \frac{55x_5}{108} + 2x_4x_5 + \frac{5}{3}x_4^2x_5 - \frac{31x_5^2}{36} + 5x_4x_5^2 \\
 & + x_4^2x_5^2 - \frac{5x_6}{36} + \frac{23x_4x_6}{9} + \frac{5}{3}x_4^2x_6 + 2x_5x_6 + \frac{25}{3}x_4x_5x_6 + 2x_4^2x_5x_6 + 5x_5^2x_6 \\
 & + 2x_4x_5^2x_6 - \frac{11x_6^2}{36} + \frac{5}{3}x_4x_6^2 + x_4^2x_6^2 + \frac{5}{3}x_5x_6^2 + 2x_4x_5x_6^2 + x_5^2x_6^2 + x_1^2\left(-\frac{71}{36} \right. \\
 & + x_2^2 + \frac{5x_6}{3} + x_6^2 - \frac{1}{3}x_2(5 + 6x_6)) - \frac{1}{36}x_2(15 - 46x_6 + 12x_4^2(5 + 6x_5 + 6x_6)) \\
 & + 2x_5(-53 + 30x_6) + 4x_4(17 + 30x_6 + 6x_5(10 + 3x_6))) - \frac{1}{36}x_1(15 + 12x_2^2(5 \\
 & + 6x_4) - 106x_5 + 68x_6 + 240x_5x_6 + 60x_6^2 + 72x_5x_6^2 + 2x_4(-23 + 60x_6 \\
 & + 36x_6^2 + 6x_5(5 + 6x_6)) - 4x_2(-7 + 30x_6 + 9x_5(5 + 2x_6) + 6x_4(5 + 3x_5 \\
 & + 6x_6)))
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 f_{34} = & \frac{1}{324}(-23 - 288x_2^2 - 480x_4 - 828x_4^2 - 60x_5 - 1152x_4x_5 - 828x_5^2 - 78x_6 - 540x_4x_6 \\
 & + 216x_4^2x_6 + 1080x_4x_5x_6 + 216x_5^2x_6 - 99x_6^2 + 540x_4x_6^2 + 324x_4^2x_6^2 \\
 & + 540x_5x_6^2 + 648x_4x_5x_6^2 + 324x_5^2x_6^2 + 36x_1^2(-23 + 6x_6 + 9x_6^2) \\
 & - 12x_2(6x_5(-11 + 3x_6) + 24x_4(-1 + 3x_6) + 5(5 + 3x_6)) + 12x_1(5 + 138x_5 \\
 & - 36x_5x_6 - 45x_6^2 - 54x_5x_6^2 + 6x_2(-11 + 3x_6) - 6x_4(-16 + 15x_6 + 9x_6^2)))
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 f_{35} = & \frac{1}{81}(10 - 72x_2^2 - 141x_6 - 207x_6^2 + 9x_5^2(-23 + 6x_6 + 9x_6^2) + 3x_5(-47 - 75x_6 + 18x_6^2) \\
 & - 6x_2(-19 - 33x_6 + x_5(-33 + 9x_6)))
 \end{aligned}$$

Bibliografía

- [1] R. Dennington, T. A. Keith, and J. M. Millam. GaussView V. 5.0.8, 2000-2008.
- [2] S. Rowe and C. Rozeik. The uses of cyclododecane in conservation. *Studies in Conservation*, 53(sup2):17–31, 2008.
- [3] Tomoyuki Ishimatsu. Anisotropic conductive adhesive (patentes CN-1369531-A, JP-2002184487-A, US-6827880-B2 y WO-2012086278).
- [4] N. L. Allinger, K. Chen, and J-H Lii. An improved force field (MM4) for saturated hydrocarbons. *J. Comput. Chem.*, 17(5-6):642–668, 1996.
- [5] A. Baeyer. Ueber Polyacetylenverbindungen. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 18(2):2269–2281, 1885.
- [6] O. B. Ramsay. Why did Adolf Baeyer propose a planar, strained cyclohexane ring? *J. Chem. Educ.*, 54(9):563, 1977.
- [7] A. Stein, C. W. Lehmann, and P. Luger. Crystal structure of cyclobutane at 117 K. *J. Am. Chem. Soc.*, 114(20):2269–2281, 7684-7687.
- [8] H. Sachse. Ueber die geometrischen Isomeren der Hexamethylenderivate. *Chem. Ber.*, 23(1):1363–1370, 1890.
- [9] E. Mohr. Die Baeyersche Spannungstheorie und die Struktur des Diamanten. *J. Prakt. Chem.*, 98(1):315–353, 1918.
- [10] L. J. Oosterhoff. *Restricted free rotation and cyclic molecules*. PhD thesis, RIJKS Universiteit Te Leiden, 1949.

- [11] J. Boeseken. *Bull. Soc. Chim.*, 53:1332, 1933.
- [12] P. H. Hermans. Zur Stereochemie der Böeseken'schen Sauren Borsäureverbindungen der Diole. *Recl Trav. Chim. Pays-Bas*, 57(3):333–341, 1938.
- [13] J. B. Hendrickson. Molecular Geometry. IV. The Medium Rings. *J. Am. Chem. Soc.*, 86(22):4854–4866, 1964.
- [14] M. Bixon and S. Lifson. Potential functions and conformations in cycloalkanes. *Tetrahedron*, 23(2):769–784, 1967.
- [15] Nobuhiro Gō and Harold A. Scheraga. Ring Closure and Local Conformational Deformations of Chain Molecules. *Macromolecules*, 3(2):178–187, 1970.
- [16] H. M. Pickett and H. L. Strauss. Symmetry and Conformation of the Cycloalkanes. *J. Chem. Phys.*, 55(1):324–334, 1971.
- [17] T. F. Havel and I. Najfeld. Applications of geometric algebra to the theory of molecular conformation 2. The local deformation problem. *J. Mol. Struct.*, 336(2):175–189, 1995.
- [18] R. L. Hilderbrandt, J. D. Wieser, and Lawrence K. Montgomery. Conformations and structures of cyclodecane as determined by electron diffraction and molecular mechanics calculations. *J. Am. Chem. Soc.*, 95(26):8598–8605, 1973.
- [19] B. M. Rode. On the relative stability of cycloalkanes. *Monatsh. Chem.*, 112(8):911–916, 1981.
- [20] J. A. Boatz, M. S. Gordon, and R. L. Hilderbrandt. Structure and bonding in cycloalkanes and monosilacycloalkanes. *J. Am. Chem. Soc.*, 110(2):352–358, 1988.
- [21] D. M. Ferguson and D. J. Raber. A new approach to probing conformational space with molecular mechanics: random incremental pulse search. *J. Am. Chem. Soc.*, 111(12):4371–4378, 1989.
- [22] G. Chang, W. C. Guida, and W. C. Still. An internal-coordinate Monte Carlo method for searching conformational space. *J. Am. Chem. Soc.*, 111(12):4379–4386, 1989.
- [23] I. Kolossváry and W. C. Guida. Comprehensive conformational analysis of the four-

- to twelve-membered ring cycloalkanes: identification of the complete set of interconversion pathways on the MM2 potential energy hypersurface. *J. Am. Chem. Soc.*, 115(6):2107–2119, 1993.
- [24] K. B. Wiberg. The C7-C10 Cycloalkanes Revisited. *J. Org. Chem.*, 68(24):9322–9329, 2003. PMID: 14629153.
- [25] F. D. Suvire, L. N. Santagata, J. A. Bombasaro, and R. D. Enriz. Dynamics of flexible cycloalkanes. Ab initio and DFT study of the conformational energy hypersurface of cyclononane. *J. Comput. Chem.*, 27(2):188–202, 2005.
- [26] J. M. Porta, L. Ros, F. Thomas, F. Corcho, J. Cantó, and J. J. Pérez. Complete maps of molecular-loop conformational spaces. *J. Comput. Chem.*, 28(13):2170–2189, 2007. erratum: <https://doi.org/10.1002/jcc.20863>.
- [27] J. Hernández Peña. Análisis conformacional de cicloalcanos y derivados heterocíclicos mediante la teoría del funcional de la densidad y métodos *ab initio*. Influencia de la longitud del ciclo sobre los métodos de cálculo. Tesis de licenciatura, Facultad de Ciencias Químicas, UANL, 2012.
- [28] E. J. Saavedra, S. A. Andujar, F. D. Suvire, M. A. Zamora, M. L. Freile, and R. D. Enriz. Multistep conformational interconversion mechanism of cyclododecane. A simple and fast analysis using potential energy curves. *Int. J. Quantum Chem.*, 112(11):2382–2391, 2012.
- [29] J. D. Dunitz and H. M. M. Shearer. Die Strukturen der mittleren Ringverbindungen III. Die Struktur des Cyclododecans. *Helv. Chim. Acta*, 43(1):18–35, 1960.
- [30] P. Groth. Crystal Structure of Cyclotetradecane at -157 degrees C. *Acta Chem. Scand.*, 30A(2):155–156, 1976.
- [31] P. Groth. The Crystal Conformations of Cyclotetraeicosane and Cyclohexaeicosane at -160 degrees C. *Acta Chem. Scand.*, 33A:199–201, 1979.
- [32] R. E. Marsh. Space group *Cc*: an update. *Acta Cryst. B*, 60(2):252–253, 2004.
- [33] H. F. Kay and B. A. Newman. The crystal and molecular structure of cyclotetatriacontane [CH₂]₃₄. *Acta Cryst. B*, 24(5):615–624, 1968.

-
- [34] Thomas Trzebiatowski, Martin Dräger, and Gert R. Strobl. Die kristallstruktur von cycloalkanen. *Makromol. Chem.*, 183(3):731–744, 1982.
- [35] A. H. M. Levelt. The Cycloheptane Molecule: A Challenge to Computer Algebra. In *Proceedings of the 1997 International Symposium on Symbolic and Algebraic Computation*, ISSAC '97 Kihei, Maui, Hawaii, USA, ACM, New York, NY, USA, 1997.
- [36] J. von zur Gathen and J. Gerhard. *Modern Computer Algebra*. Cambridge University Press, 3 edition, 2013.
- [37] A. González Parra. Bases de Gröbner: Eliminación y programación lineal entera. Tesis de grado, Facultad de Matemáticas, Universidad de Sevilla, 2015.