



**BENEMÉRITA UNIVERSIDAD
AUTÓNOMA DE PUEBLA**

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

T E S I S

**“USO DE LA COMPLEJIDAD LOCAL
COMO ÍNDICE DE REACTIVIDAD DE
AMINAS”**

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

QUÍMICO

PRESENTA:

SANDRA MEJÍA CABILDO

DIRECTOR DE TESIS:

DR. JULIO MANUEL HERNÁNDEZ FLORES

CO-ASESOR:

QUIM. ANDRÉS MAXIMILIANO CAMACHO IYAÑEZ

MAYO, 2015

Dedicatoria

El apoyo, confianza, fe, noches en vela, conversaciones, anécdotas, risas e incluso las reprimendas y críticas siempre serán motivo de reconocimiento por mi parte, no sólo a mi familia, sino también a mis amigos y profesores que con paciencia y dedicación me ayudaron en cada paso que di.

Gracias por estar allí, brindando un hombro o un minuto de valioso tiempo. A todos ustedes quiero decirles que esto no sólo es mi logro, es la suma de todas las pequeñas partes a lo largo de una vida y un ladrillo más en cualquier pared.

Y a ti que desearía estuvieras aquí, soportando a mi lado tormentas y tempestades.

*“...A veces escucho un eco divino
que envuelto en la brisa
parece decir...”*

CONTENIDO

Índice de Figuras	IV
Índice de Tablas	V
Índice de Gráficos	VI
Estructuras	VII
1. INTRODUCCIÓN	1
2. OBJETIVOS	3
3. MARCO TEÓRICO	4
3.1 Desequilibrio	5
3.2 Entropía de Shannon	6
3.3 Complejidad	8
3.3.1 Complejidad en sistemas cuánticos	9
3.4 Distribución de la densidad electrónica	11
3.5 Método de Frederick L. Hirshfeld	12
3.6 Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas	16
3.7 Una comparación de métodos	17
3.8 Método de Integración por Cuadratura	18
3.9 Cuadratura de Euler-McLaurin	20
3.10 Cuadratura de Levedev	21
4. METODOLOGÍA	23
4.1 Programas Prueba	23
4.1.1 Archivo WFN	23
4.1.2 MALLA.FOR	24
4.1.3 PROM01.FOR	27
4.1.4 DENTOTAL.FOR	29
4.1.5 DIFERENCIA.FOR	31
4.2 Programa principal	33
4.2.1 Entropy-Ato	33
5. RESULTADOS	36
5.1 Objeto de estudio: Aminas	36
5.2 Complejidad y ΔG	39

5.2.1	Método de Bader	40
5.2.2	Método de Hirshfeld	43
5.2.3	Método de Hirshfeld para moléculas aromáticas	46
5.3	Una relación de grupos	51
5.4	Análisis por sustituyente	53
5.3.1	Nitroanilina	54
5.3.2	Cloroanilina	55
5.3.3	Aminofenol	56
5.3.4	Metilanilina	57
5.3.5	Anisidina	58
6.	CONCLUSIÓN	59
	REFERENCIA	60

Índice de Figuras

3-1	Mapa de Contornos de la densidad electrónica del oxígeno atómico por método de Hirshfeld	13
3-2	Mapa de Contornos de la densidad electrónica del hidrógeno atómico por método de Hirshfeld	13
3-3	Mapa de Contornos de la densidad electrónica del oxígeno en la promolécula del agua	14
3-4	Mapa de Contornos de la densidad electrónica del oxígeno en la molécula de agua	15
3-5	Mapa de Contornos de la densidad electrónica de la molécula de agua por método de Bader	16
3-6	Se muestra, en los vértices del octaedro, la Figura (A) seis puntos, (B) ocho puntos en azul y (C) veinte puntos en color verde	21
4-1.	Archivo WFN del átomo de hidrógeno	24
4-2.	Subrutina "Puntos" donde se localiza la estructura del archivo .cub resultante del programa MALLA.FOR	25
4-3.	Archivo .cub del átomo de oxígeno (primera serie de puntos)	26
4-4.	Mapa de Contornos de la densidad del átomo de oxígeno libre	26
4-5.	Sumatoria para la creación de la promolécula	27
4-6.	Archivo .cub de la promolécula (primera serie de puntos)	28
4-7.	Mapa de Contornos de la densidad de la promolécula del agua	28
4-8.	Creación del archivo .cub de la densidad del átomo enlazado	29
4-9.	Archivo .cub de la densidad del átomo enlazado	30
4-10.	Mapa de Contornos de la densidad del átomo de oxígeno cuando se encuentra enlazado	30
4-11.	Creación del .cub de la diferencia de la molécula y la promolécula	31
4-12.	Archivo resultante de la resta de las densidades de la promolécula y la molécula	32
4-13.	Mapa de Contornos de la resta de las densidades de la molécula de agua y su promolécula	32
4-14.	Radio de Bragg	33
4-15.	Forma angular de los orbitales f	34
4-16.	Diagrama de flujo del programa Entropy-Ato	35
5-1.	Clasificación de las aminas	36
5-2.	Reacción de protonación de aminas	37
5-3.	Estructura de la 2-nitroanilina (frontal)	48
5-4.	Estructura de la 2-nitroanilina (plana)	48
5-5.	Estructuras de resonancia de la 2-nitroanilina	50
5-6.	Esquema del anillo y sus sustituyentes	51

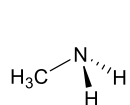
Índice de Tablas

3-1	Permutaciones de la Cuadratura de Levedev	22
5-1.	Resultados obtenidos con método de Bader	40
5-2.	Resultados obtenidos con método de Hirshfeld	43
5-3.	Resultados obtenidos con método de Hirshfeld para moléculas aromáticas	47
5-4.	Complejidad para R=NO ₂	52
5-5.	Complejidad para R=Cl	53
5-6.	Complejidad para R=OH	54
5-7.	Complejidad para R=CH ₃	55
5-8.	Complejidad para R=OCH ₃	56

Índice de Gráficos

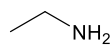
3-1	El producto del Desequilibrio y la Información dan como resultado la Complejidad	9
5-1.	ΔG vs Complejidad de aminas primarias (Método de Bader)	41
5-2.	ΔG vs Complejidad de aminas secundarias (Método de Bader)	41
5-3.	ΔG vs Complejidad de aminas aromáticas (Método de Bader)	42
5-4.	ΔG vs Complejidad de aminas primarias (Método de Hirshfeld)	44
5-5.	ΔG vs Complejidad de aminas secundarias (Método de Hirshfeld)	44
5-6.	ΔG vs Complejidad de aminas aromáticas (Método de Hirshfeld)	45
5-7.	ΔG vs Complejidad de aminas aromáticas (Método de Hirshfeld)	47
5-8.	Complejidad vs ΔG por grupo	51
5-9.	Diagrama energético para nitroanilina	54
5-10.	Diagrama energético para cloroanilina	55
5-11.	Diagrama energético para aminofenol	56
5-12.	Diagrama energético para metilamina	57
5-13.	Diagrama energético para anisidina	58

Estructuras



1

Metilamina



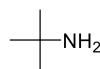
2

Etilamina



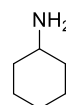
3

i-Propilamina



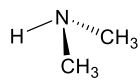
4

t-Butilamina



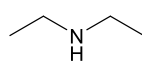
5

Ciclohexilamina



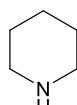
6

Dimetilamina



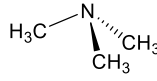
7

Dietilamina



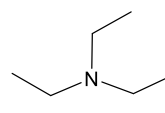
8

Piperidina



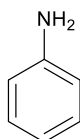
9

Trimetilamina



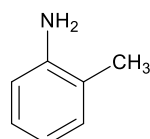
10

Trietilamina



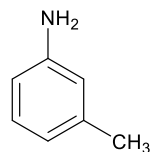
11

Anilina



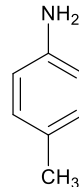
12

2-Metilnilina



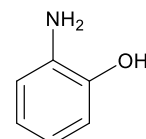
13

3-Metilnilina



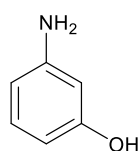
14

4-metilnilina



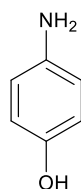
15

2-aminofenol



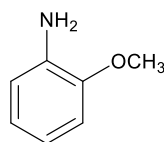
16

3-aminofenol



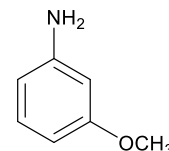
17

4-aminofenol



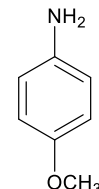
18

2-anisidina



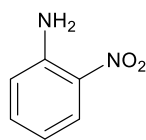
19

3-metoxianilina



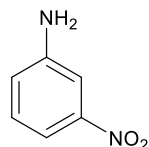
20

4-anisidina



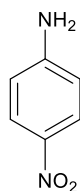
21

2-nitroanilina



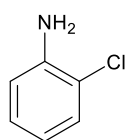
22

3-nitroanilina



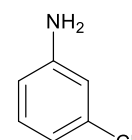
23

4-nitroanilina



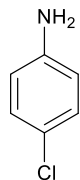
24

2-cloroanilina



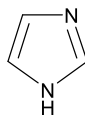
25

3-cloroanilina



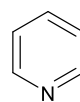
26

4-cloroanilina



27

Imidazol



28

Piridina

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

*Cuando las leyes de la matemática se refieren a la realidad, no son ciertas;
cuando son ciertas, no se refieren a la realidad.
Albert Einstein*

Para los científicos, el contar con índices de reactividad como la Energía de Gibbs (ΔG_R), Potenciales químicos (μ_R) o Entalpías de reacción (ΔH_R) es de gran importancia para describir un sistema y sus propiedades, así se puede hacer una predicción del comportamiento de éste cuando es sometido a cambios que alteran su estabilidad.

Al estudiar de forma teórica a un sistema se puede hacer uso de ciertos indicadores de propiedades químicas como lo son las funciones de Fukui, el potencial electrostático, orbitales frontera o los análisis de población, pero en los últimos años ha surgido un concepto que podría ser usado como un descriptor de reactividad: la *Complejidad*.

Sin embargo, dada la gran cantidad de medidas, definiciones y aplicaciones en diversas áreas del conocimiento, el término *Complejidad* aún no se encuentra generalizado.

En Química, la determinación de la estructura de un sistema requiere métodos estadísticos que permiten el análisis de los sistemas en términos de distribuciones de probabilidades. Esto se apega de buena manera a la fisicoquímica, donde ciertas propiedades y procesos pueden ser analizados en términos de funciones de distribución de probabilidad. Para el caso de un sistema molecular, las funciones de distribución de probabilidad pueden tomar la forma de la densidad electrónica.

Uno de los criterios de Complejidad más usado al analizar sistemas atómicos-moleculares es el propuesto por López-Ruiz, Mancini y Calbet, conocido como *Complejidad LMC* (C_{LMC}), que puede caracterizar directamente la densidad electrónica de una molécula.

Capítulo 1. INTRODUCCIÓN

En el presente trabajo, el análisis de la Complejidad se basa en la evaluación de la densidad electrónica de un átomo, el nitrógeno, cuando se encuentra en la molécula, concretamente una amina, y para ello se ha hecho uso del método de Frederick L. Hirshfeld, quien propone la división de la densidad electrónica molecular como contribuciones de los átomos individuales que dependen de las densidades de los átomos libres.

Ésta idea ha sido usada para el desarrollo de un programa de cómputo, el cual permite analizar la Complejidad Local del nitrógeno cuando se encuentra enlazado a un carbono formando una amina y emplear dicha cantidad como un índice de la reactividad, comparándola con parámetros termodinámicos, tales como la Energía de Gibbs y la Entalpía, para medir la disponibilidad del par libre de electrones.

Capítulo 2

OBJETIVOS

*Los científicos que formulan hipótesis deberían construir sobre ellas
grandes edificios que las alberguen.
Jean Piaget*

I. Objetivo General

Desarrollar de un programa de cómputo que permita determinar la complejidad local de átomos en moléculas y su posible aplicación como un índice de reactividad.

II. Objetivos Particulares

1. Desarrollar un programa en lenguaje FORTRAN bajo el método propuesto por Frederick L. Hirshfeld para la partición de la densidad electrónica de un átomo en una molécula.
2. Debido a la existencia de otro método para la partición de dicha densidad electrónica, planteada por Richard Bader, se propone la comparación de los resultados obtenidos con el programa desarrollado en este trabajo.
3. Analizar la complejidad en espacio posición sobre un grupo de aminas primarias, secundarias, terciarias, aromáticas y heterocíclicas aromáticas.
4. Buscar una relación entre la complejidad local y un índice de reactividad en las aminas.

Capítulo 3

MARCO TEÓRICO

Un científico debe tomarse la libertad de plantear cualquier cuestión, de dudar de cualquier afirmación, de corregir errores.
Julius Robert Oppenheimer

Cuando a la palabra “complejidad” se refiere, inmediatamente se piensa en elementos intrincados y difíciles de comprender o explicar, dado que no cumplen con los requisitos de algo considerado sencillo. En la actualidad, éste término ha sido usado para catalogar e intentar describir sistemas con comportamientos similares.

Para ello en la ciencia, se han presentado algunos criterios con los cuales se intenta medir el grado de complejidad de un sistema; sin embargo, la gran diversidad de ellos dependía del autor y algunas medidas de complejidad sólo eran variaciones de otras, por lo cual Seth Lloyd¹ propuso una agrupación de algunos criterios, la cual contiene tres principios para la clasificación de un objeto bajo estudio:

- a) ¿Qué tan difícil es describirlo?
Esta pregunta está íntimamente relacionada a la cantidad de conocimiento que se tiene acerca del sistema para poder definirlo.
- b) ¿Qué tan difícil es crearlo?
Aquí se involucra la dificultad de construcción o duplicación del sistema.
- c) ¿Cuál es su grado de organización?
Para ésta categoría existe una subdivisión: la dificultad de describir la estructura organizacional y la cantidad de información compartida entre las partes de un sistema como resultado de su estructura organizacional.

Dentro del segundo criterio, López-Ruiz, Mancini y Calbet² proponen un índice de complejidad de acuerdo a una función de densidad. Éste índice de complejidad está descrito por dos cantidades: el Desequilibrio y la Entropía de Shannon.

3.1 Desequilibrio

Para una distribución de probabilidad discreta ρ_i donde $0 \leq \rho_i \leq 1$ el desequilibrio se puede definir como el cuadrado de la distancia de la distribución de probabilidad ρ_i a la equiprobabilidad, es decir, cuando toda distribución tiene el mismo valor $1/N$:

$$D(\{\rho_i\}) = \sum_{i=1}^N \left(\rho_i - \frac{1}{N} \right)^2 \quad (3.1)$$

donde N es el número total de eventos.

En el caso continuo, en el intervalo $[-L, L]$, la función rectángulo $f(x) = 1/(2L)$, con $-L < x < L$, es la extensión de la distribución de equiprobabilidad del caso discreto. El desequilibrio puede ser definido como:

$$D^* = \int_{-L}^L \left(f(x) - \frac{1}{2L} \right)^2 dx = \int_{-L}^L f(x)^2 dx - \frac{1}{2L} \quad (3.2)$$

si se redefine D , omitiendo por practicidad el término constante en D^* , el desequilibrio se define entonces de la siguiente manera:

$$D(f(x)) = \int f^2(x) dx \quad (3.3)$$

$D > 0$ para cualquier distribución, siendo éste mínimo para la función rectángulo, que representa la equipartición. D también tiende a infinito cuando el ancho de $\rho(x)$ se estrecha significativamente y se vuelve agudo³.

El desequilibrio fue definido por Onicescu como energía de la información⁴, y ha sido identificado también como autosimilitud cuántica⁵ y entropía lineal⁶.

3.2 Entropía de Shannon

Cuando se refiere el concepto de “entropía” en el presente trabajo, el contexto cambia al de la Teoría de la Información, término propuesto por Claude E. Shannon, el cual nos permite medir la información contenida en un mensaje mediante una distribución de probabilidad, dado que la información es de carácter aleatorio.

Murray Gell-Mann explica que la entropía e información están estrechamente relacionadas; la entropía puede verse como una medida de la “falta de información”⁷ o “ignorancia”⁸. Cuando sólo se sabe que un sistema está en cierto macroestado, la entropía de dicho macroestado mide el grado de ignorancia del microestado en el que se encuentra, contando el número de bits de información adicional que se requieren para especificarlo, con todos los microestados tratados como igualmente probables.

Se concibe, entonces, como una medida de la incertidumbre, donde la información se ve involucrada con cualquier proceso que permite acortar, reducir o eliminar dicha incertidumbre⁹.

Ahora supóngase que se tiene un conjunto de posibles eventos con probabilidades de suceso conocidas; sin embargo, es todo lo que se conoce acerca del evento y su ocurrencia. ¿Se puede encontrar una función que mida la cantidad de posibilidades involucradas en la selección del evento o de lo incierto del resultado?

Shannon dice que esto puede lograrse y asumiendo que si tal función, denotada por $S(\rho_1 \dots \rho_n)$ existe, entonces es razonable esperar que tenga las siguientes propiedades^{10,11}:

1. S es continua en todas las ρ_i . La medida de la información debe ser continua, es decir, el cambio pequeño en una de las probabilidades de ocurrencia de uno de los elementos debe cambiar la entropía en la misma medida.
2. Si todas las ρ_i son iguales, entonces S debe tener un valor máximo y debe ser una función creciente de N , dado que todos los elementos son equiprobables en su ocurrencia.

Shannon demostró que la función que cumplía con estas condiciones es:

$$S = -k \sum_i^N \rho_i \log \rho_i \quad (3.4)$$

Capítulo 3. MARCO TEÓRICO

donde k es un factor escala, que puede tener un valor igual a 1 definiendo un bit de información, esto es, la cantidad de información obtenida eliminando la incertidumbre entre dos posibles resultados igualmente probables.

Extendiendo ésta definición al caso continuo tenemos:

$$S = - \int f(x) \ln f(x) dx \quad (3.5)$$

3.3 Complejidad

López-Ruiz y colaboradores² comienzan definiendo la complejidad aplicando dicho concepto a dos sistemas ampliamente conocidos: el *cristal perfecto* y el *gas ideal*, proponiendo una medida de complejidad estructural (C_{LMC}) como sistemas con “cero” complejidad. ¿Por qué estas dos estructuras?

Debido a que el cristal perfecto es un sistema completamente ordenado y los átomos están situados siguiendo reglas estrictas de simetría, la probabilidad de distribución para los estados accesibles están centradas alrededor de un estado prevaeciente de perfecta simetría. Es por ello que sólo es necesaria una pequeña pieza de “información” para describir a este sistema y así la información almacenada en éste pueda ser considerada como mínima, mientras que su desequilibrio será máximo.

Por otro lado, el gas ideal es un sistema completamente desordenado y los átomos se encuentran distribuidos de manera aleatoria. Por lo tanto cualquiera de sus estados accesibles tiene la misma probabilidad de ocurrencia y todas estas probabilidades contribuyen en igual medida a la información almacenada en él. Así, el gas ideal requiere un máximo de información y un mínimo de desequilibrio.

El producto de la información (H) y el desequilibrio (D) puede ser usado como una medida de complejidad, así que la complejidad se calcula como:

$$C = H * D \quad (3.6)$$

En el gráfico (3-1), se observa que la cantidad C muestra las características del índice que mide la complejidad, esto es, en los extremos donde se encuentran situados el cristal perfecto y el gas ideal, la complejidad adquiere un valor mínimo.

Así, para cualquier sistema real la complejidad es mayor que cero. Con ello, C nos permite estimar el grado de organización del sistema, relacionándolo con su grado estructural y correlación.

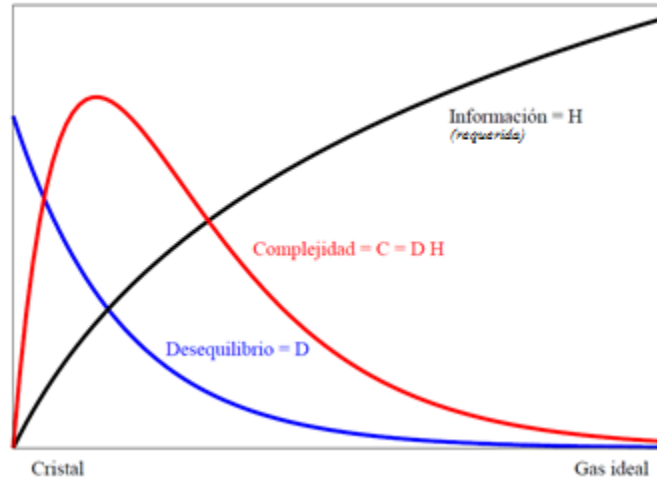


Gráfico 3-1. El producto del Desequilibrio y la Información dan como resultado la Complejidad

Una de las propiedades más importantes de la Complejidad C_{LMC} como medida es la de ser invariante bajo transformaciones de escala, ya que no se modifica la forma de la distribución. Por lo que la complejidad es constante.

3.1.1 COMPLEJIDAD EN SISTEMAS CUÁNTICOS

Para el caso de sistemas cuánticos, la función de distribución continua utilizada es $\rho(\mathbf{r})$ normalizada a la unidad. La entropía de Shannon es calculada entonces como:

$$S = - \int \rho(\mathbf{r}) \ln \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.7)$$

donde \mathbf{r} representa un vector en un sistema de tres coordenadas.

Sin embargo, si \mathbf{r} es tomada en regiones muy pequeñas del espacio es posible que tome un valor positivo; por lo tanto al evaluar la integral, la entropía de Shannon será negativa. Esto indica que la distribución está siendo confinada en una región tan pequeña que muy probablemente se está violando el Principio de Incertidumbre.

Este resultado no tiene sentido físico pero matemáticamente puede suceder. Para evitar esto la cantidad asociada con la información \mathbf{H} , López-Ruiz² la define de la siguiente manera:

$$H = e^S \quad (3.8)$$

esto es una solución matemática para garantizar que la complejidad siempre sea positiva, ya que por definición el mínimo de Complejidad es cero.

Para definir la complejidad en sistemas cuánticos, en la ecuación (3.6) se sustituyen los valores de las ecuaciones (3.3) y (3.8) obteniéndose la ecuación (3.9):

$$C = e^S * \int \rho^2(r) dr \quad (3.9)$$

Y reemplazando a su vez el valor de S de la expresión (3.7) en (3.9):

$$C = e^{-\int \rho(r) \ln \rho(r) dr} * \int \rho^2(r) dr \quad (3.10)$$

3.4 Distribución de la densidad electrónica

Una molécula es la unión de dos o más átomos, los cuales se combinan para formar un sistema estable y mantenerse unidos, de esta forma pierden sus propiedades individuales y obtienen nuevas cualidades como molécula.

Sin embargo, esto sólo puede ser comprobado al realizar un análisis de la densidad electrónica de los átomos que la conforman y es allí cuando surge una interrogante: ¿Cómo es un átomo dentro de la molécula y cómo se puede hacer una predicción de sus propiedades?

Para realizar una separación que corresponda a un “corte” del área ocupada por un átomo, el cual delimite la región que domina en la molécula se han propuesto diferentes modelos, los cuales se basan en elegir puntos en el espacio entre un núcleo y otro. Existen metodologías que analizan la población basada en la densidad electrónica y se les conoce como *Átomos en Moléculas (QTAIM)* cuyas siglas significan *Quantum Theory of Atoms in Molecules*^{12, 13}.

El método usado en este trabajo es el propuesto por Frederick L. Hirshfeld¹⁴, quien emplea la densidad de un átomo en una molécula calculada a partir de la densidad de una promolécula y aplicar la técnica de Richard Bader^{12, 13}, quien realiza un análisis topológico de la densidad, como una comparación de los resultados obtenidos.

En las siguientes secciones se definirán los conceptos y métodos de estos dos autores.

3.5 Método de Frederick L. Hirshfeld

Este método se basa en el uso de las densidades atómicas para dividir la densidad electrónica molecular de acuerdo con las contribuciones de la densidad promolecular, esto es, superposiciones de la densidad de los átomos como formas individuales o en su estado libre, centrados en la respectiva posición que ocuparían en la molécula.

Esta densidad atómica se determina a partir de una función de peso $w_A(\mathbf{r})$ ¹⁴:

$$w(\mathbf{r}) = \frac{\rho_A^0(\mathbf{r})}{\sum_A \rho_A^0(\mathbf{r})} = \frac{\rho_A^0(\mathbf{r})}{\rho^{pro}(\mathbf{r})} \quad (3.10)$$

donde ρ_A^0 se define como la densidad electrónica del átomo libre y ρ^{pro} de la densidad de la promolécula calculada como:

$$\rho^{pro}(\mathbf{r}) = \sum_A \rho_A^0(\mathbf{r}) \quad (3.11)$$

definiendo la densidad del átomo enlazado (A):

$$\rho_A(\mathbf{r}) = w(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) = \frac{\rho_A^0(\mathbf{r})}{\rho^{pro}(\mathbf{r})}\rho_{mol}(\mathbf{r}) \quad (3.12)$$

donde $\rho_{mol}(\mathbf{r})$ es la densidad de la molécula.

De esta forma se puede obtener las cargas atómicas:

$$q_A = Z_A - \int \rho_A(\mathbf{r})d(\mathbf{r}) \quad (3.13)$$

donde Z_A es el número atómico.

Capítulo 3. MARCO TEÓRICO

Para ejemplificar de una mejor manera el método de Hirshfeld, se ilustra un mapa de contorno de la densidad de dos átomos, oxígeno (*Figura 3-1*) e hidrógeno (*Figura 3-2*):

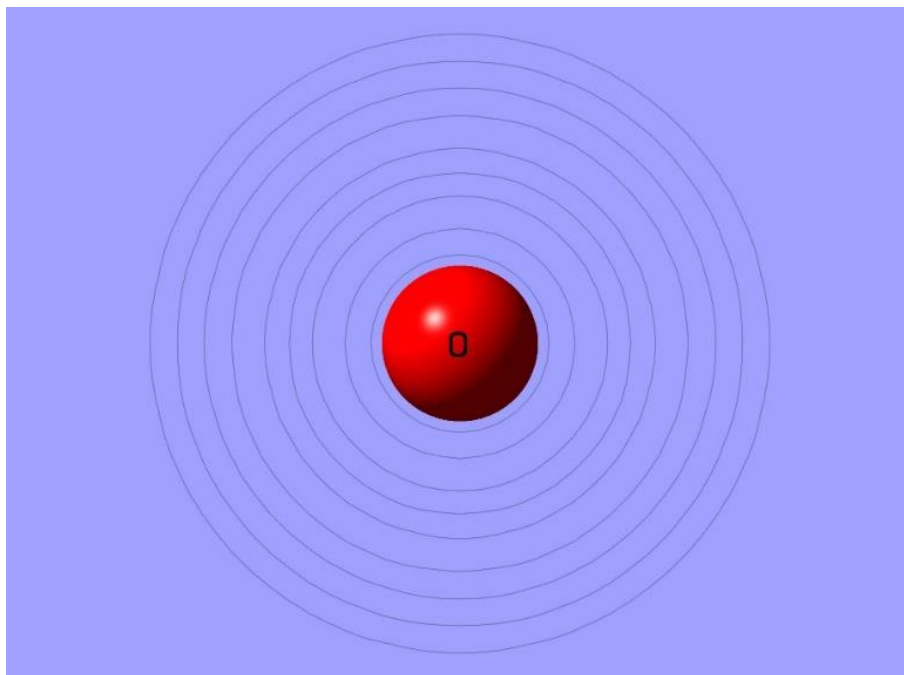


Figura 3-1. Mapa de contorno de la densidad electrónica del oxígeno atómico.

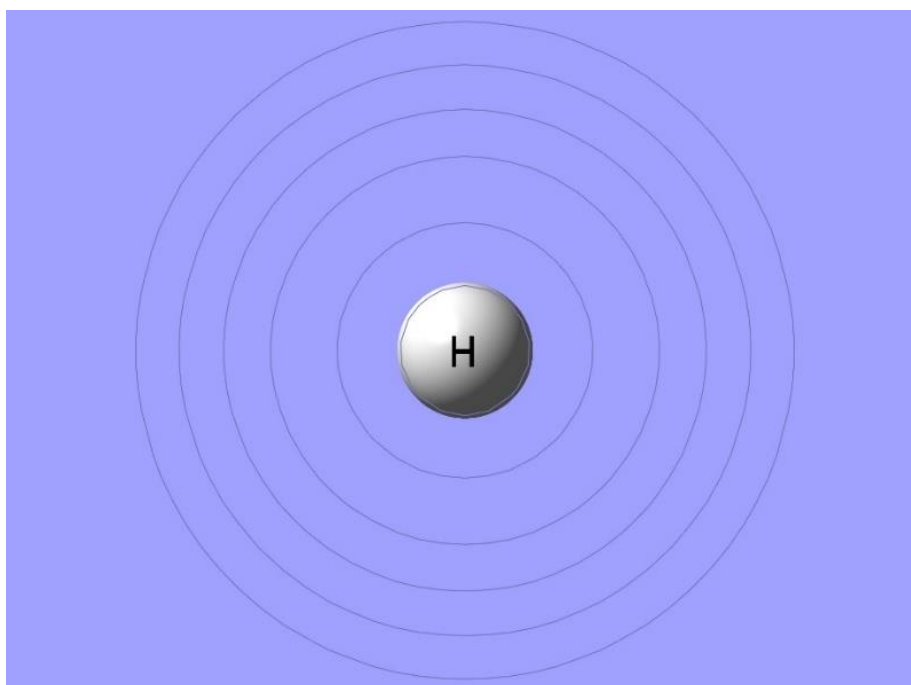


Figura 3-2. Mapa de contorno de la densidad electrónica del hidrógeno atómico.

Una vez teniendo los átomos con una densidad esférica, la *promolécula* se forma a partir de la superposición de las densidades de los átomos libres ocupando su respectiva posición dentro de la molécula, como se muestra en la Figura (3-3).

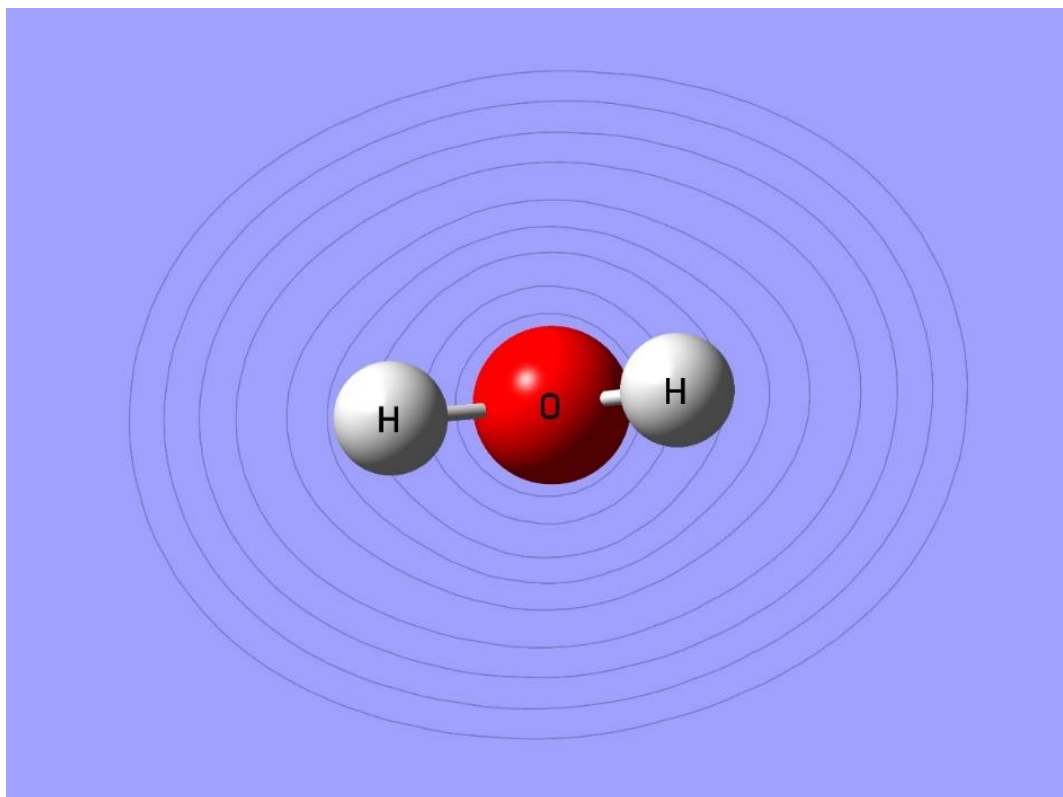


Figura 3- 3. Mapa de contorno de la densidad electrónica del oxígeno en la promolécula de agua

La diferencia entre la densidad de la promolécula y la de la molécula de agua (*Figura 3-4*) se muestra en los mapas de contorno con forma claramente distinta.

Capítulo 3. MARCO TEÓRICO

Para la primera, las líneas de contorno se muestran algo “achatasdas”, de forma prácticamente elipsoidal con ligeras alteraciones cerca de los átomos, mientras que en el mapa de contornos de la molécula de agua las líneas pierden la forma de elipse y se muestran muy cercanas a una forma circular.

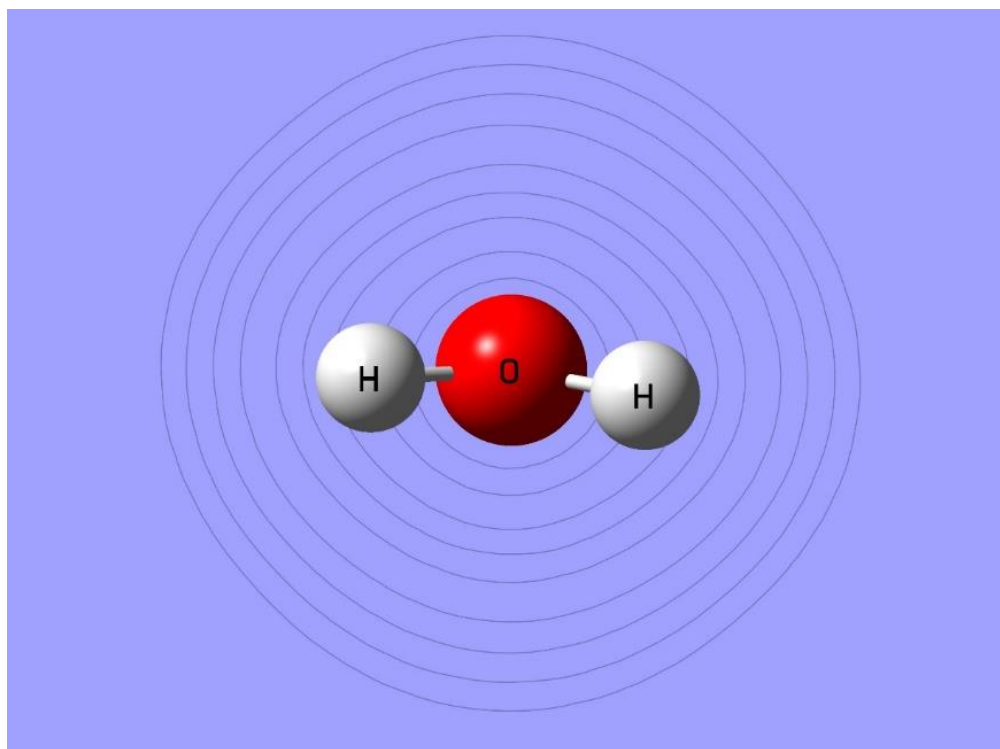


Figura 3- 4. Mapa de contorno de la densidad de la molécula de agua

3.6 Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas

Esta teoría propuesta por Richard Bader^{12, 13} se basa en el análisis de la topología de la densidad electrónica, sus propiedades moleculares tales como zonas espaciales asignables a cada átomo en una molécula, las líneas de enlace y la posición nuclear respectiva a cada átomo.

La densidad $\rho(\mathbf{r})$ es un observable, que se puede determinar de forma teórica y experimental. De una manera matemática, la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ es un campo escalar, y este puede ser analizado buscando puntos críticos.

Un punto crítico en la densidad electrónica es un punto en el espacio donde las primeras derivadas de la densidad son iguales a cero, tal como muestra la ecuación (3.14):

$$\vec{\nabla}\rho(\vec{r}_{cp}) = i \frac{\partial\rho}{\partial x} + j \frac{\partial\rho}{\partial y} + k \frac{\partial\rho}{\partial z} = 0 \quad (3.14)$$

Donde \mathbf{r}_{cp} es el vector de posición del punto crítico y el vector cero significa que cada derivada individual en el operador gradiente, ∇ es cero.

Los máximos pronunciados de la densidad electrónica en las posiciones de los núcleos dan lugar a una determinada topología, la cual genera una división física en el espacio molecular en regiones mononucleares aisladas (Ω), en cuencas perfectamente definidas, identificados como átomos en moléculas.

Para ilustrar con mayor claridad esta explicación, el mapa de contorno de la densidad electrónica del agua (Figura 3-5) es “cortado” en las regiones donde $\vec{\nabla}\rho = 0$.

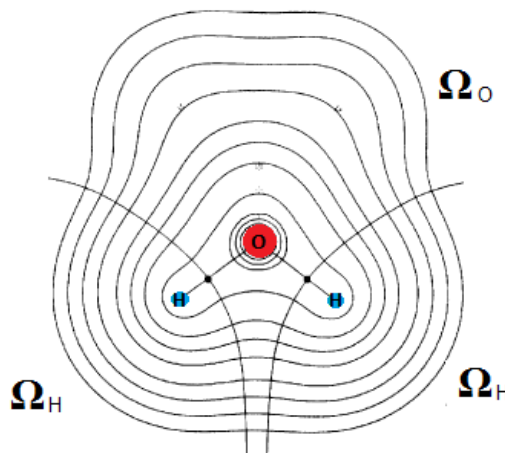


Figura 3- 5. Mapa de contorno de la densidad electrónica de la molécula de agua por método de Bader

3.7 Una Comparación de Métodos

Para entender con mayor claridad el presente trabajo, es necesario conocer qué estudia cada método y qué información proporciona.

Usando el método de Átomos en Moléculas de Bader, se estudian los cambios de la densidad en regiones delimitadas. Para calcular la carga atómica se emplea la fórmula:

$$q = Z_A - \int_{\Omega} \rho_{mol} d\tau$$

Esto significa que la densidad de una molécula se encuentra localizada en una región denominada “cuenca atómica”, es decir, las contribuciones mayoritarias a la densidad molecular se encuentran en los átomos que poseen mayor densidad atómica.

Mientras que con el método de Hirshfeld, se emplea el concepto de promolécula y la densidad del átomo enlazado será el resultado de:

$$\rho_A = \frac{\rho_A^0(r)}{\rho^{pro}(r)} \rho_{mol}(r)$$

la cuál se utilizará para la fórmula:

$$q = Z_A - \int \rho_A d\tau$$

Así, la densidad de un átomo enlazado se encuentra deslocalizada en toda la molécula, con una mayor concentración en las cercanías de los núcleos que la conforman.

3.8 Método de Integración por Cuadratura

Debido a la forma tan complicada que puede tomar la densidad electrónica $\rho(\vec{r})$, la integral:

$$I = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.15)$$

no puede ser evaluada de manera analítica. El método de cuadratura es un método de integración numérica empleado en la aproximación de dicha ecuación usando una combinación lineal de valores del integrando, calculando la abscisa \vec{r}_i ponderada por ω_i para una malla de l puntos.

$$I = \sum_{i=1}^l \omega_i f(\vec{r}_i) \quad (3.16)$$

donde f es una función de densidad. Sin embargo, una pequeña área cerca del núcleo presenta una condición llamada Cúspide de Kato²⁴, donde se establece que para los potenciales de Coulomb generalizados, la densidad de electrones tiene un máximo en la posición de los núcleos, por lo cual se podrían necesitar más puntos en la malla para mejorar el resultado; entonces se requiere de una malla molecular no uniforme, pero esto es impráctico.

Una manera más simple es la participación de la molécula en *celdas*, mejor conocidas como *fragmentos atómicos superpuestos*, así una integral de N-centros es separada en muchas integrales de un solo centro.

Una función molecular¹⁸ $F(\mathbf{r})$ se descompone como:

$$F(\mathbf{r}) = \sum_n F_n(\mathbf{r}) \quad (3.17)$$

donde:

$$F_n(\mathbf{r}) = w_n(\mathbf{r})F(\mathbf{r}) \quad (3.18)$$

Se asume que la función de *peso relativo* $w_n(\mathbf{r})$ puede ser asignada a cada núcleo n en el sistema, tal que:

$$\sum_n w_n(\mathbf{r}) = 1 \quad (3.19)$$

Así, para cada núcleo del sistema, tenemos:

$$I = \sum_n I_a \quad (3.20)$$

Donde¹⁹:

$$I_a = \int f_a(r) d^3r = \int f_a(r, \Omega) d^3r \quad (3.21)$$

Donde la integral:

$$I_a = \int_0^\infty f_a(r) d^3r \quad (3.22)$$

se evalúa usando el método de cuadratura. En este caso la malla de integración es el producto directo de una malla radial y otra angular:

$$I_a = \sum_g w_g f_a(r_g) = \sum_a \sum_b w_a w_b f_a(r_a, \theta_b, \varphi_b) \quad (3.23)$$

Para resolver la parte angular se aplican las cuadraturas de Gauss-Legendre o Levedev, ésta última es comúnmente la más aceptada como método de evaluación más eficiente, mientras que la parte radial es resuelta aplicando la fórmula de Euler-McLaurin.

3.9 Cuadratura de Euler-McLaurin

INTEGRACIÓN EN LA PARTE RADIAL

Generalmente para evaluar la parte radial de la ecuación (3.23), el intervalo infinito $[0, \infty]$ es transformado a un intervalo finito $[0, 1]$ usando el cambio de variable de la ecuación (3-22) para r :

$$r = \alpha \left(\frac{q}{1 - q} \right)^m \quad (3.24)$$

entonces la integración en q , que es ahora la nueva variable, se aproxima por la fórmula de Euler-McLaurin. De acuerdo con ésta fórmula, la integral de una función general $f(x)$ definida en el intervalo $[m, n]$:

$$I = \int_m^n f(x) dx$$

puede ser aproximada por la serie:

$$S = f(m + 1) + \dots * f(n - 1) + f(n)$$

Empíricamente se ha demostrado que elegir $m = 2$, en la ecuación (3.24) conduce a los mejores resultados, y α depende del radio atómico²³. El i -ésimo nodo de la malla se calcula como:

$$r_i = R \left(\frac{i}{N + 1 - i} \right)^2 \quad (3.25)$$

y tiene un peso de:

$$w_i = \frac{2R^2(N + 1)i^5}{(N + 1 - i)^7}$$

donde R se toma como un medio del radio de Bragg del átomo en el cual está centrada la malla, excepto para el hidrógeno, en cuyo caso R es igual al radio de Bohr. N es el número total de puntos en la malla. La ecuación (3.25) produce una mayor cantidad de puntos cerca del origen.

3.10 Cuadratura de Levedev

INTEGRACIÓN EN LA PARTE ANGULAR

Es una aproximación de la integral de superficie de una función sobre una esfera, para ello se usa una “malla” que posee rotación octaédrica y simetría de inversión.

El número y la localización de los puntos de esta malla corresponden a un conjunto de funciones de peso en la integración que se determinan mediante la aplicación de la integración exacta de polinomios (equivalentemente los armónicos esféricos) hasta un orden dado, lo que lleva a una secuencia de redes cada vez con más densas que son análogas al esquema dimensional Gauss-Legendre¹⁸.

Así, la malla tiene conjuntos de seis, ocho, doce o veinticuatro puntos equivalentes.

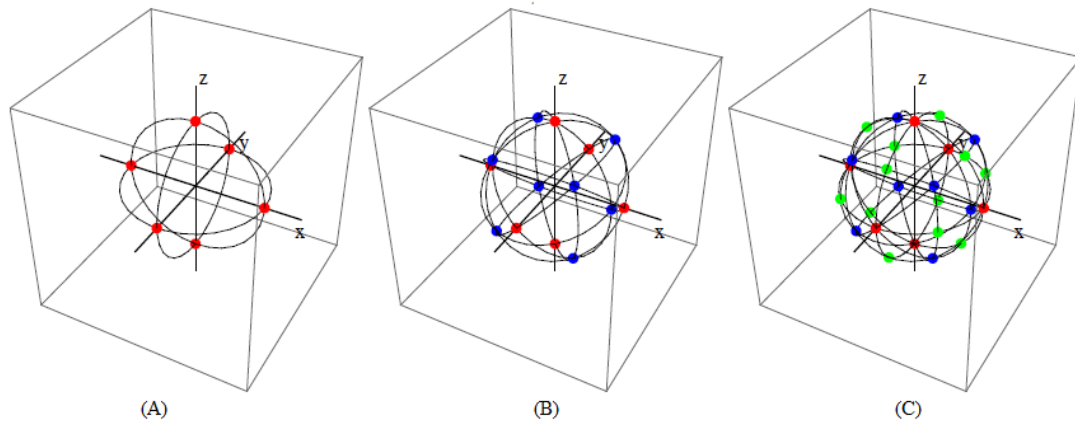


Figura 3- 6. Se muestra, en los vértices del octaedro, la figura (A) seis puntos, (B) ocho puntos en azul y (C) veinte puntos en color verde.

CONSTRUCCIÓN

Basada en la simetría de un grupo octaédrico, la cuadratura de Levedev evalúa la integral de una función sobre una “esfera unidad”.

Los puntos a lo largo de la superficie de la esfera son construidos sobre un conjunto de circunferencias con dimensiones iguales, situados en las bisectrices de los planos que son equivalentes bajo las operaciones de rotación y de inversión del grupo octaédrico.

El más pequeño de estos conjuntos se construye a partir de seis permutaciones de $(\pm 1, 0, 0)$, dando lugar a un esquema de integración:

$$\tilde{I}_6[f] = A_1 \sum_{i=1}^6 f(a_i^1)$$

Geoméricamente, estos puntos corresponden a los vértices de un octaedro regular cuando se alinean con los ejes cartesianos. Si tomamos los puntos correspondientes a los centros y los vértices del octaedro, tenemos entonces las ocho permutaciones de $\frac{1}{\sqrt{3}}(\pm 1, \pm 1, \pm 1)$ y las doce permutaciones de $\frac{1}{\sqrt{2}}(\pm 1, \pm 1, 0)$.

Así, se propone la tabla A:

	Elemento	Restricción	Número de Puntos
a^1	$(1, 0, 0)$		6
a^2	$\frac{1}{\sqrt{2}}(1, 1, 0)$		12
a^3	$\frac{1}{\sqrt{3}}(1, 1, 1)$		8
b^k	(l_k, l_k, m_k)	$2l_k^2 + m_k^2 = 1$	24
c^k	$(p_k, q_k, 0)$	$p_k^2 + q_k^2 = 1$	24
d^k	(r_k, S_k, W_k)	$r_k^2 + S_k^2 + W_k^2 = 1$	48

Tabla 3-1. Permutaciones de la Cuadratura de Levedev

Capítulo 4

METODOLOGÍA

El científico no busca un resultado inmediato. No espera que sus ideas avanzadas sean fácilmente aceptadas. Su deber es sentar las bases para los que vendrán, señalar el camino.
Nicolás Tesla

En esta sección se explicará el diseño del programa en lenguaje de programación FORTRAN para el cálculo de la Complejidad C_{LMC} bajo el método de Frederick L. Hirshfeld¹⁴ y su comparación con la Metodología de R. Bader^{12,13}, previamente creada por el grupo de investigación del Laboratorio de Fisicoquímica Teórica²⁰.

Para comenzar, se escribieron los códigos de los programas *MALLA.FOR*, *PROM01.FOR*, *DENTOTAL.FOR* y *DIFERENCIA.FOR*, a los cuales se catalogaron como programas “prueba”.

4.1 Programas Prueba

4.1.1 ARCHIVO WFN

El primer paso de este trabajo fue el cálculo de los archivos de entrada que contiene la información de la molécula, como: coordenadas del sistema, número de primitivas, número de orbitales moleculares, número de núcleos, los exponentes, el número de ocupación del orbital, etc., esto es el archivo wfn.

Todos los archivos wfn fueron construidos a partir del programa Gaussian 09²¹ usando la base B3LYP/6-311++G**, para posteriormente llevarlos a cálculo en el servidor “Tierra” propiedad de la institución. Una vez realizado el cálculo obtenemos un archivo como el que se muestra a continuación (*Figura 4-1*):

Capítulo 4. METODOLOGÍA

```

ihidrogeno 6-311++G**
GAUSSIAN          1 MOL ORBITALS          9 PRIMITIVES          1 NUCLEI
H      1      (CENTRE 1)  0.00000000  0.00000000  0.00000000  CHARGE =  1.0
CENTRE ASSIGNMENTS  1  1  1  1  1  1  1  1  1
TYPE ASSIGNMENTS   1  1  1  1  1  1  2  3  4
EXPONENTS  0.3386500D+02  0.5094790D+01  0.1158790D+01  0.3258400D+00  0.1027410D+00
EXPONENTS  0.3600000D-01  0.7500000D+00  0.7500000D+00  0.7500000D+00
MO      1      MO 0.0      OCC NO =  1.0000000  ORB. ENERGY =  -0.124998
  0.60604204D-01  0.10932134D+00  0.16116847D+00  0.15565473D+00  0.48528844D-01
  0.49271568D-03  0.00000000D+00  0.00000000D+00  0.00000000D+00
END DATA
TOTAL ENERGY =  -0.499817915630  THE VIRIAL(-V/T)=  2.00091087

```

Figura 4-1. Archivo WFN del átomo de hidrógeno

4.1.2 MALLA.FOR

Obtenidos los archivos wfn de los átomos, se ideó una manera de crear un programa que leyera dichos archivos y transformara los datos que contenía.

Pero ¿Cómo se usarían estos datos en la construcción de una función de densidad?

Las funciones gaussianas representadas como:

$$\varphi = (x - Rx)^{ax} (y - Ry)^{ay} (z - Rz)^{az} e^{-\alpha|r-R|^2} \quad (4.1)$$

Estas funciones facilitan el cálculo de las integrales moleculares y se emplean como funciones de base, recibiendo el nombre de *primitivas*²³ y a partir de ellas se puede formar combinaciones lineales para representar funciones de mayor complejidad, tal como la ecuación (4.2):

$$\Psi_i(\vec{r}) = \sum_{\alpha=1}^{n.prim} C_{i\alpha} \varphi_{\alpha} \quad (4.2)$$

El resultado de ésta ecuación es el *iésimo* orbital molecular, y una combinación de ellos son la función ρ (Rho):

$$\rho(\hat{r}) = \sum_i^{n.orb} OCC_i |\Psi_i(r)|^2 \quad (4.3)$$

donde OCC_i es el número de ocupación del orbital molecular i . Dentro de la teoría de los funcionales de la densidad, éste número es igual a cero ($OCC_i=0$) o dos ($OCC_i=2$) para los sistemas de capa cerrada.

Capítulo 4. METODOLOGÍA

Estas ecuaciones fueron programadas en lenguaje FORTRAN (*Figura 4-2*) tal que los resultados obtenidos fueran una representación gráfica de la densidad (usando el programa GaussView 5.0), por lo tanto el archivo creado a partir de *MALLA.FOR* es un archivo tipo *.cub*²⁵ (*Figura 4-3*) cuya representación gráfica es un mapa de contornos (*Figura 4-4*).

```
SUBROUTINE PUNTOS
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
DIMENSION F(100,100,100),NA(20),NATOMICO(150)
CHARACTER*3 SYMBOL(20)
character*5 atomname(150)
character*80 title
dimension coord(3,5000),znuc(5000)
dimension alpha(5000),occ(5000),cprim(5000,5000)
dimension icenter(5000),itype(5000)
common/wfnr/coord,znuc,alpha,occ,cprim
common/wfni/natommax,nprimmax,norb,nprim,natom,icenter,itype
common/wfna/atomname,title
DATA SYMBOL/' H ',' HE ',' LI ',' BE ',' B ',' C ',' &
           ' N ',' O ',' F ',' NE ',' NA ',' MG ',' AL ',' &
           ' SI ',' P ',' S ',' CL ',' AR ',' K ',' CA '/
DATA NA/1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17,18,19,20/
OPEN(4,FILE='MALLA.CUB')
WRITE(4,*)'ARCHIVO CUBE DEL PROGRAMA MALLA'
write(4,100) title
100   Format(a)

DO I=1,3
  DO J=1,NATOM
    IF(COORD(I,J).LT.XMAX) XMAX=COORD(I,J)
  END DO
END DO
IF (ABS(XMAX).LT.3.0) XMAX=3.0
NX=100
NY=100
NZ=100
XI=-ABS(2.0*XMAX)
YI=XI
ZI=XI
HX=ABS(2.0*XI/NX)
HY=ABS(2.0*YI/NY)
HZ=ABS(2.0*ZI/NZ)
```

Figura 4-2. Subrutina “Puntos” dónde se localiza la escritura del archivo .cub resultante del programa MALLA.FOR

Capítulo 4. METODOLOGÍA

Un archivo .cub consta de las coordenadas atómicas, carga total del sistema así como los números atómicos y los valores de la propiedad estudiada (*Figura 4-3*)

```
ARCHIVO CUBE DEL PROGRAMA MALLA
oxigeno
  1 -6.000000 -6.000000 -6.000000
 100  0.120000  0.000000  0.000000
 100  0.000000  0.120000  0.000000
 100  0.000000  0.000000  0.120000
   8  8.000000  0.000000  0.000000  0.000000
0.98909E-11  0.12138E-10  0.14815E-10  0.17983E-10  0.21709E-10  0.26064E-10
0.31120E-10  0.36952E-10  0.43633E-10  0.51237E-10  0.59829E-10  0.69473E-10
0.80218E-10  0.92104E-10  0.10515E-09  0.11937E-09  0.13475E-09  0.15123E-09
0.16877E-09  0.18727E-09  0.20660E-09  0.22662E-09  0.24716E-09  0.26802E-09
0.28898E-09  0.30981E-09  0.33025E-09  0.35005E-09  0.36898E-09  0.38677E-09
0.40322E-09  0.41812E-09  0.43131E-09  0.44267E-09  0.45211E-09  0.45960E-09
0.46516E-09  0.46887E-09  0.47084E-09  0.47125E-09  0.47031E-09  0.46826E-09
0.46537E-09  0.46193E-09  0.45822E-09  0.45453E-09  0.45110E-09  0.44818E-09
0.44596E-09  0.44456E-09  0.44409E-09  0.44456E-09  0.44596E-09  0.44818E-09
0.45110E-09  0.45453E-09  0.45822E-09  0.46193E-09  0.46537E-09  0.46826E-09
0.47031E-09  0.47125E-09  0.47084E-09  0.46887E-09  0.46516E-09  0.45960E-09
0.45211E-09  0.44267E-09  0.43131E-09  0.41812E-09  0.40322E-09  0.38677E-09
0.36898E-09  0.35005E-09  0.33025E-09  0.30981E-09  0.28898E-09  0.26802E-09
0.24716E-09  0.22662E-09  0.20660E-09  0.18727E-09  0.16877E-09  0.15123E-09
0.13475E-09  0.11937E-09  0.10515E-09  0.92104E-10  0.80218E-10  0.69473E-10
0.59829E-10  0.51237E-10  0.43633E-10  0.36952E-10  0.31120E-10  0.26064E-10
0.21709E-10  0.17983E-10  0.14815E-10  0.12138E-10
```

Figura 4-3. Archivo .cub del átomo de oxígeno (primera serie de puntos)

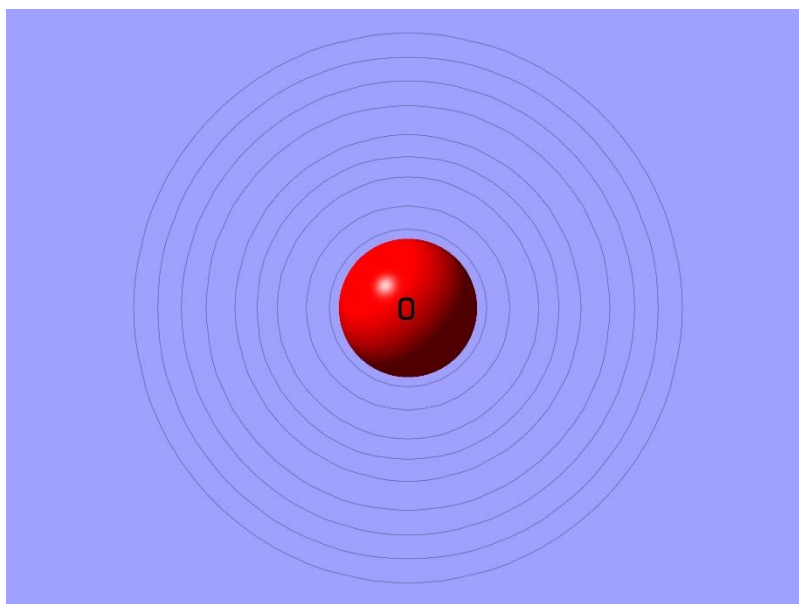


Figura 4.4. Mapa de contornos de la densidad del átomo de oxígeno libre

4.1.3 PROM01.FOR

Un detalle importante de los programas “prueba” (*MALLA.FOR*, *PROM01.FOR*, *DENTOTAL.FOR* y *DIFERENCIA.FOR*) es que en todos se obtienen archivos .cub en cada paso.

Para este caso, una vez obtenidos los archivos .cub de cada uno de los átomos y de la molécula a partir de *MALLA.FOR*, el programa *PROM01* lee los archivos resultantes (*Figura 4-3*) para, posteriormente, sumar cada punto de cada archivo .cub y escribirlo en un nuevo archivo (*Figura 4-5*), dando así origen a un nuevo .cub: el de la promolécula (*Figura 4-6*) que se muestra en la *Figura (4-7)*.

```

DO 1 I=1,N
  READ(I,2) TITLE
  READ(I,2) TITLE1(I)
  READ(I,*) K,XL,YL,ZL
  READ(I,*) NX,HX,ZZ,ZZ
  READ(I,*) NY,ZZ,HY,ZZ
  READ(I,*) NZ,ZZ,ZZ,HZ
1  READ(I,*) NA(I),CA(I),X(I),Y(I),Z(I)
  WRITE(44,2) 'SUMATORIA DE LA DENSIDAD DE LA PROMOLECULA'
  WRITE(44,3) (TITLE1(I),I=1,N)
  WRITE(44,100),N,XL,YL,ZL
  WRITE(44,100)NX,HX,ZZ,ZZ
  WRITE(44,100)NY,ZZ,HY,ZZ
  WRITE(44,100)NZ,ZZ,ZZ,HZ
100 FORMAT(I5,3(F12.6))
  DO I=1,N
  write(44,101) na(I),ca(I),x(i),y(i),z(i)
  ENDDO
101 FORMAT(I5,4(F12.6))
  DO K=1,10000
  DO 20 I=1,N
20  READ(I,*) (B(I,J),J=1,100)
!20  WRITE(*,*) (B(I,J),j=1,100)
  DO 30 I=1,100
  A(I)=0.0
  DO 30 J=1,N
30  A(I)=A(I)+B(J,I)
  WRITE(44,102) (A(I),I=1,100)
102 FORMAT(6(D13.5))
  ENDDO
  END

```

Figura 4-5. Sumatoria para la creación de la promolécula

Capítulo 4. METODOLOGÍA

```

SUMATORIA DE LA DENSIDAD DE LA PROMOLECULA
oxigeno          ihidrogeno  6-311++  ihidrogeno  6-311++
 3 -6.000000    -6.000000  -6.000000
100 0.120000     0.000000  0.000000
100 0.000000     0.120000  0.000000
100 0.000000     0.000000  0.120000
 8 8.000000     0.000000  0.000000  0.221210
 1 1.000000     0.000000  1.442969  -0.884842
 1 1.000000     0.000000  -1.442969  -0.884842
0.12565E-08  0.14348E-08  0.16376E-08  0.18679E-08  0.21290E-08  0.24245E-08
0.27582E-08  0.31342E-08  0.35567E-08  0.40303E-08  0.45596E-08  0.51490E-08
0.58032E-08  0.65265E-08  0.73231E-08  0.81968E-08  0.91507E-08  0.10187E-07
0.11308E-07  0.12514E-07  0.13804E-07  0.15176E-07  0.16627E-07  0.18151E-07
0.19742E-07  0.21390E-07  0.23085E-07  0.24815E-07  0.26566E-07  0.28322E-07
0.30066E-07  0.31781E-07  0.33446E-07  0.35042E-07  0.36551E-07  0.37954E-07
0.39230E-07  0.40364E-07  0.41338E-07  0.42141E-07  0.42759E-07  0.43183E-07
0.43410E-07  0.43433E-07  0.43253E-07  0.42874E-07  0.42303E-07  0.41545E-07
0.40614E-07  0.39523E-07  0.38287E-07  0.36925E-07  0.35453E-07  0.33892E-07
0.32259E-07  0.30575E-07  0.28858E-07  0.27126E-07  0.25396E-07  0.23684E-07
0.22003E-07  0.20366E-07  0.18782E-07  0.17262E-07  0.15811E-07  0.14435E-07
0.13138E-07  0.11922E-07  0.10788E-07  0.97349E-08  0.87622E-08  0.78674E-08
0.70477E-08  0.62996E-08  0.56193E-08  0.50030E-08  0.44462E-08  0.39446E-08
0.34940E-08  0.30904E-08  0.27295E-08  0.24077E-08  0.21212E-08  0.18666E-08
0.16408E-08  0.14409E-08  0.12641E-08  0.11080E-08  0.97027E-09  0.84900E-09
0.74229E-09  0.64850E-09  0.56615E-09  0.49390E-09  0.43058E-09  0.37512E-09
0.32660E-09  0.28416E-09  0.24707E-09  0.21468E-09

```

Figura 4-6. Archivo .cub de la promolécula (primera serie de puntos)

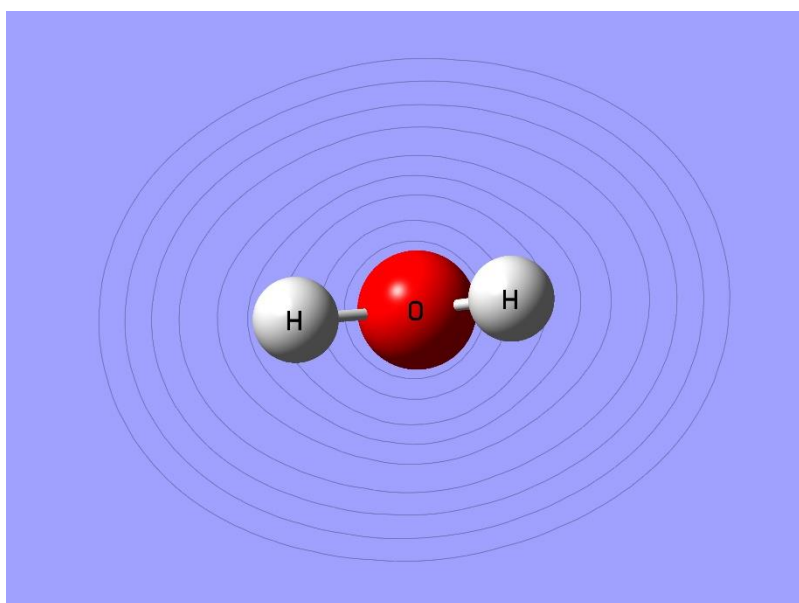


Figura 4-7. Mapa de contornos de la densidad de la promolécula del agua

4.1.4 DENTOTAL.FOR

Una vez que se tienen los archivos .cub correspondientes a la promolécula, los átomos libres y la molécula, se puede calcular la densidad del átomo enlazado (Figura 4-8) a partir de la ecuación (4.4):

$$\rho_{a.u.} = \frac{\rho_{a.l.}}{\rho_{promolécula}} \rho_{molécula} \quad (4.4)$$

Ésta expresión ha sido definida anteriormente en la ecuación (3.12).

```

DO 10 I=1,N
10  OPEN(I,FILE=FILE(I))
    OPEN(4,FILE='DENS-TL.CUB')
    DO 20 I=1,N
        READ(I,2)TITLE
        READ(I,2)TITLE1(I)
        READ(I,*)K,XL,YL,ZL
        READ(I,*)NX,HX,ZZ,ZZ
        READ(I,*)NY,ZZ,HY,ZZ
        READ(I,*)NZ,ZZ,ZZ,HZ
        JJ=1
        IF(I.EQ.3) JJ=M
        DO 20 J=JJ,M
20  READ(I,*)NA(J),CA(J),X(J),Y(J),Z(J)
        WRITE(4,2)'Densidad del atomo enlazante'
        WRITE(4,33)(TITLE1(I),I=1,N)
33  FORMAT(100(A))
        WRITE(4,100)1,XL,YL,ZL
        WRITE(4,100)NX,HX,ZZ,ZZ
        WRITE(4,100)NY,ZZ,HY,ZZ
        WRITE(4,100)NZ,ZZ,ZZ,HZ
100  FORMAT(I5,3(F12.6))
        WRITE(4,101)NA(3),CA(3),X(3),Y(3),Z(3)
101  FORMAT(I5,4(F12.6))
        DO 7 K=1,10000
            DO 200 I=1,3
200  READ(I,*)(B(I,J),J=1,100)
            DO 30 I=1,100
30  A(I)=B(3,I)/B(2,I)*B(1,I)
7  WRITE(4,102)(A(I),I=1,100)
102  FORMAT(6(D13.5))
    END

```

Figura 4-8. Creación del archivo .cub de la densidad del átomo enlazado

Capítulo 4. METODOLOGÍA

Densidad del átomo enlazante						
Molécula de agua	oxígeno		oxígeno			
1	-6.000000	-6.000000	-6.000000			
100	0.120000	0.000000	0.000000			
100	0.000000	0.120000	0.000000			
100	0.000000	0.000000	0.000000	0.120000		
8	8.000000	0.000000	0.000000	0.221210		
0.11041E-10	0.13233E-10	0.15765E-10	0.18666E-10	0.21974E-10	0.25719E-10	
0.29934E-10	0.34652E-10	0.39901E-10	0.45711E-10	0.52102E-10	0.59102E-10	
0.66724E-10	0.74984E-10	0.83890E-10	0.93441E-10	0.10363E-09	0.11446E-09	
0.12590E-09	0.13790E-09	0.15046E-09	0.16350E-09	0.17698E-09	0.19083E-09	
0.20496E-09	0.21931E-09	0.23374E-09	0.24819E-09	0.26252E-09	0.27663E-09	
0.29044E-09	0.30380E-09	0.31663E-09	0.32886E-09	0.34037E-09	0.35112E-09	
0.36108E-09	0.37022E-09	0.37858E-09	0.38618E-09	0.39311E-09	0.39947E-09	
0.40539E-09	0.41106E-09	0.41668E-09	0.42246E-09	0.42864E-09	0.43548E-09	
0.44324E-09	0.45216E-09	0.46249E-09	0.47441E-09	0.48813E-09	0.50373E-09	
0.52131E-09	0.54086E-09	0.56230E-09	0.58548E-09	0.61015E-09	0.63597E-09	
0.66257E-09	0.68942E-09	0.71603E-09	0.74172E-09	0.76592E-09	0.78801E-09	
0.80724E-09	0.82306E-09	0.83488E-09	0.84221E-09	0.84464E-09	0.84196E-09	
0.83392E-09	0.82056E-09	0.80196E-09	0.77836E-09	0.75013E-09	0.71777E-09	
0.68189E-09	0.64309E-09	0.60208E-09	0.55959E-09	0.51629E-09	0.47293E-09	
0.43008E-09	0.38830E-09	0.34812E-09	0.30993E-09	0.27404E-09	0.24066E-09	
0.20994E-09	0.18195E-09	0.15668E-09	0.13408E-09	0.11403E-09	0.96397E-10	
0.81008E-10	0.67685E-10	0.56231E-10	0.46457E-10			

Figura 4-9. Archivo .cub de la densidad del átomo enlazado

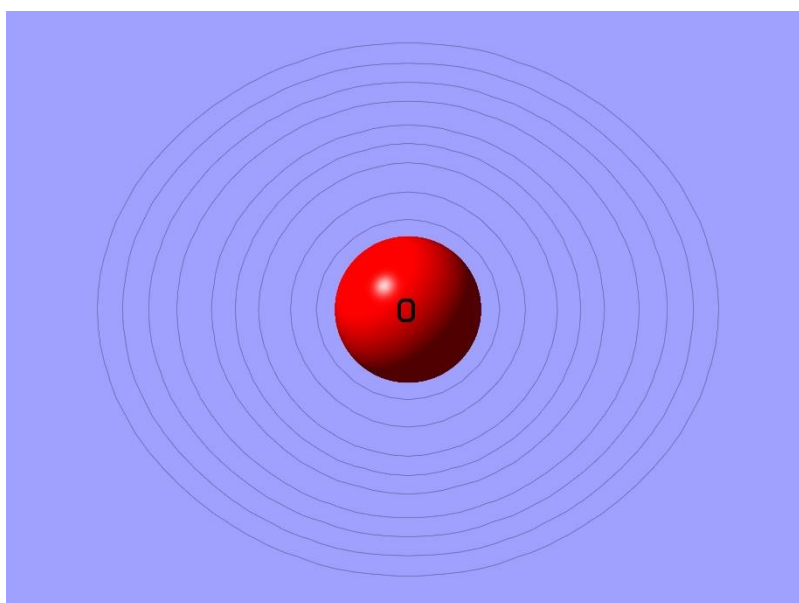


Figura 4-10. Mapa de Contornos de la densidad del átomo de oxígeno cuando se encuentra enlazado

La Figura (4-10) muestra el mapa de contornos para la densidad del átomo de oxígeno cuando se encuentra dentro de la molécula de agua (Figura 4-9) y en comparación de la Figura (4.4) se observa una deformación en las líneas de contorno, pero no se puede apreciar cuáles son los cambios o afectaciones que se tienen en dicha densidad cuando se presentan las densidades de los átomos faltantes en la molécula analizada.

4.1.5 DIFERENCIA.FOR

Para analizar qué cambios se presentaban en la densidad de un átomo cuando se encuentra en una molécula, se creó el programa *DIFERENCIA.FOR* (Figura 4-11) que realiza la operación de restar los archivos .cub de la molécula y de la promolécula, dando entonces el .cub del átomo enlazado (Figura 4-12) y su mapa de contornos en la Figura (4-13).

```

10  OPEN(I, FILE=FILE(I))
    OPEN(4, FILE='RESTA.CUB')
    DO 20 I=1, N
    READ(I, 2) TITLE
    READ(I, 2) TITLE1(I)
    READ(I, *) K, XL, YL, ZL
    READ(I, *) NX, HX, ZZ, ZZ
    READ(I, *) NY, ZZ, HY, ZZ
    READ(I, *) NZ, ZZ, ZZ, HZ
    JJ=1
    IF(I.EQ.3) JJ=M
    DO 20 J=JJ, M
20  READ(I, *) NA(J), CA(J), X(J), Y(J), Z(J)
    WRITE(4, 2) 'Diferencia'
    WRITE(4, 33) (TITLE1(I), I=1, N)
33  FORMAT(100(A))
    WRITE(4, 100) M, XL, YL, ZL
    WRITE(4, 100) NX, HX, ZZ, ZZ
    WRITE(4, 100) NY, ZZ, HY, ZZ
    WRITE(4, 100) NZ, ZZ, ZZ, HZ
100  FORMAT(I5, 3(F12.6))
    DO I=1, M
    WRITE(4, 101) NA(I), CA(I), X(I), Y(I), Z(I)
    ENDDO
101  FORMAT(I5, 4(F12.6))
    DO 7 K=1, 10000
        DO 200 I=1, 2
200  READ(I, *) (B(I, J), J=1, 100)
    DO 30 I=1, 100
30  A(I)=B(1, I)-B(2, I)
7  WRITE(4, 102) (A(I), I=1, 100)
102  FORMAT(6(D13.5))
    END

```

Figura 4-11. Creación del .cub de la diferencia de la molécula y la promolécula

Capítulo 4. METODOLOGÍA

Diferencia					
agua	ihidrogeno		6-311++		
3	-6.000000	-6.000000	-6.000000		
100	0.120000	0.000000	0.000000		
100	0.000000	0.120000	0.000000		
100	0.000000	0.000000	0.120000		
1	1.000000	0.000000	1.442969	-0.884842	
8	8.000000	0.000000	0.000000	0.221210	
1	1.000000	0.000000	-1.442969	-0.884842	
0.18794E-08	0.20022E-08	0.21229E-08	0.22393E-08	0.23493E-08	0.24502E-08
0.25392E-08	0.26130E-08	0.26684E-08	0.27015E-08	0.27085E-08	0.26858E-08
0.26291E-08	0.25348E-08	0.23989E-08	0.22182E-08	0.19883E-08	0.17090E-08
0.13760E-08	0.98800E-09	0.54700E-09	0.52000E-10	-0.49400E-09	-0.10890E-08
-0.17270E-08	-0.24030E-08	-0.31080E-08	-0.38360E-08	-0.45750E-08	-0.53140E-08
-0.60420E-08	-0.67470E-08	-0.74130E-08	-0.80280E-08	-0.85790E-08	-0.90560E-08
-0.94440E-08	-0.97340E-08	-0.99160E-08	-0.99850E-08	-0.99340E-08	-0.97610E-08
-0.94690E-08	-0.90550E-08	-0.85260E-08	-0.78900E-08	-0.71570E-08	-0.63350E-08
-0.54400E-08	-0.44850E-08	-0.34850E-08	-0.24580E-08	-0.14180E-08	-0.38300E-09
0.63500E-09	0.16190E-08	0.25570E-08	0.34360E-08	0.42480E-08	0.49830E-08
0.56360E-08	0.62020E-08	0.66800E-08	0.70670E-08	0.73670E-08	0.75800E-08
0.77120E-08	0.77670E-08	0.77510E-08	0.76711E-08	0.75338E-08	0.73476E-08
0.71183E-08	0.68534E-08	0.65617E-08	0.62470E-08	0.59178E-08	0.55792E-08
0.52360E-08	0.48927E-08	0.45535E-08	0.42213E-08	0.38991E-08	0.35891E-08
0.32928E-08	0.30114E-08	0.27460E-08	0.24968E-08	0.22641E-08	0.20479E-08
0.18476E-08	0.16631E-08	0.14935E-08	0.13384E-08	0.11968E-08	0.10681E-08
0.95120E-09	0.84554E-09	0.75021E-09	0.66438E-09		

Figura 4-12. Archivo resultante de la resta de las densidades de la promolécula y la molécula

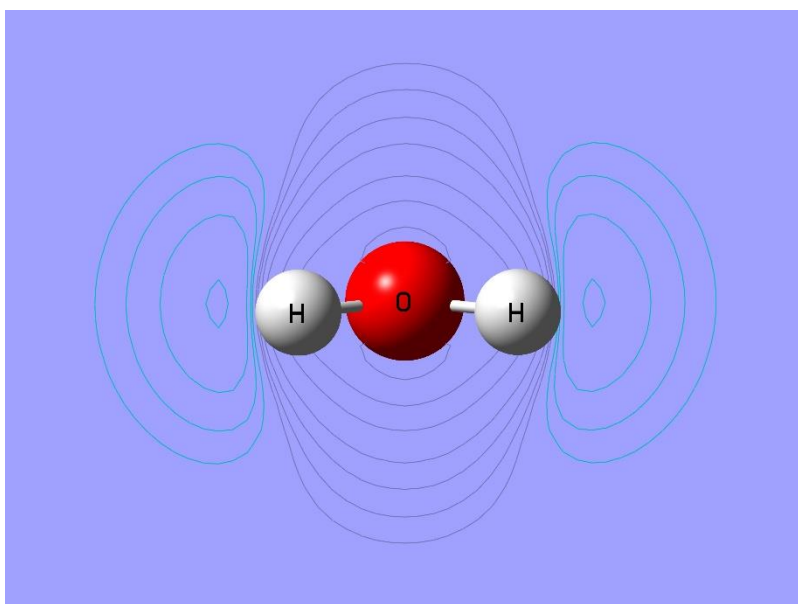


Figura 4-13. Mapa de contornos de la resta de densidades de la molécula de agua y su promolécula

Sin embargo, aun cuando estos programas son de mucha utilidad visual, el resultado de ellos son densidades y como bien se ha visto en el capítulo anterior esas densidades deben ser integradas para obtenerse las propiedades tales como la Entropía de Shannon (S), el Desequilibrio (D) y la Complejidad (C).

Por lo tanto, esta integración debía ser programada, pero los archivos .cub no podían ser utilizados, así que el nuevo programa debía comenzar una vez más desde la

lectura de los archivos wfn, calcular la densidad para cada especie (átomos, molécula y promolécula) e integrarla.

4.2 Programa Principal

4.2.1 ENTROPY-ATO

El programa fue creado para llevar a cabo:

1. Leer el número de átomos y el nombre del archivo de entrada de la molécula.
2. Leer el archivo de entrada del átomo (interna).
3. Calcular la malla radial de Euler-MacLaurin y la malla angular de Levedev.
4. Calcular la función **Rho** para:
 - a) Átomo
 - b) Molécula
 - c) Promolécula
5. Calcular la función **Rho_{ae}** de la región atómica en toda la molécula.
6. Calcular **H**, **D** y **C**.
7. Imprimir los datos relevantes de los átomos individuales y los resultados.

Una característica importante de este nuevo programa es el hecho de contar con una “biblioteca de átomos”, esto es, una base de datos interna que contiene datos tales como el radio de Bragg (*Figura 4-14*), que ayudan en el aumento del número de puntos de la malla en las cercanías del átomo cuando se encuentra enlazado:

```
popleradii = (/ 1.0000, 0.5882, 3.0769, 2.0513, 1.5385, 1.2308,      &  
              1.0256, 0.8791, 0.7692, 0.6839, 4.0909, 3.1579,      &  
              2.5714, 2.1687, 1.8750, 1.6514, 1.4754, 1.3333 /)
```

Figura 4-14. Radio de Bragg

Capítulo 4. METODOLOGÍA

Transformación de los orbitales f de la forma cartesiana a la forma angular (*Figura 4-15*):

```
!           ...cartesian angular up to f orbitals
carang =  reshape((/ 0, 0, 0, 1, 0, 0, 0, 1, 0, 0, 0, 1, 2, 0, 0, &
                    0, 2, 0, 0, 0, 2, 1, 1, 0, 1, 0, 1, 0, 1, 1, &
                    3, 0, 0, 0, 3, 0, 0, 0, 3, 2, 1, 0, 2, 0, 1, &
                    0, 2, 1, 1, 2, 0, 1, 0, 2, 0, 1, 2, 1, 1, 1 /), (/3,20/))
```

Figura 4-15. Forma angular de los orbitales f

La siguiente figura (*Figura 4-16*) muestra el diagrama de flujo que ilustra la anterior descripción:

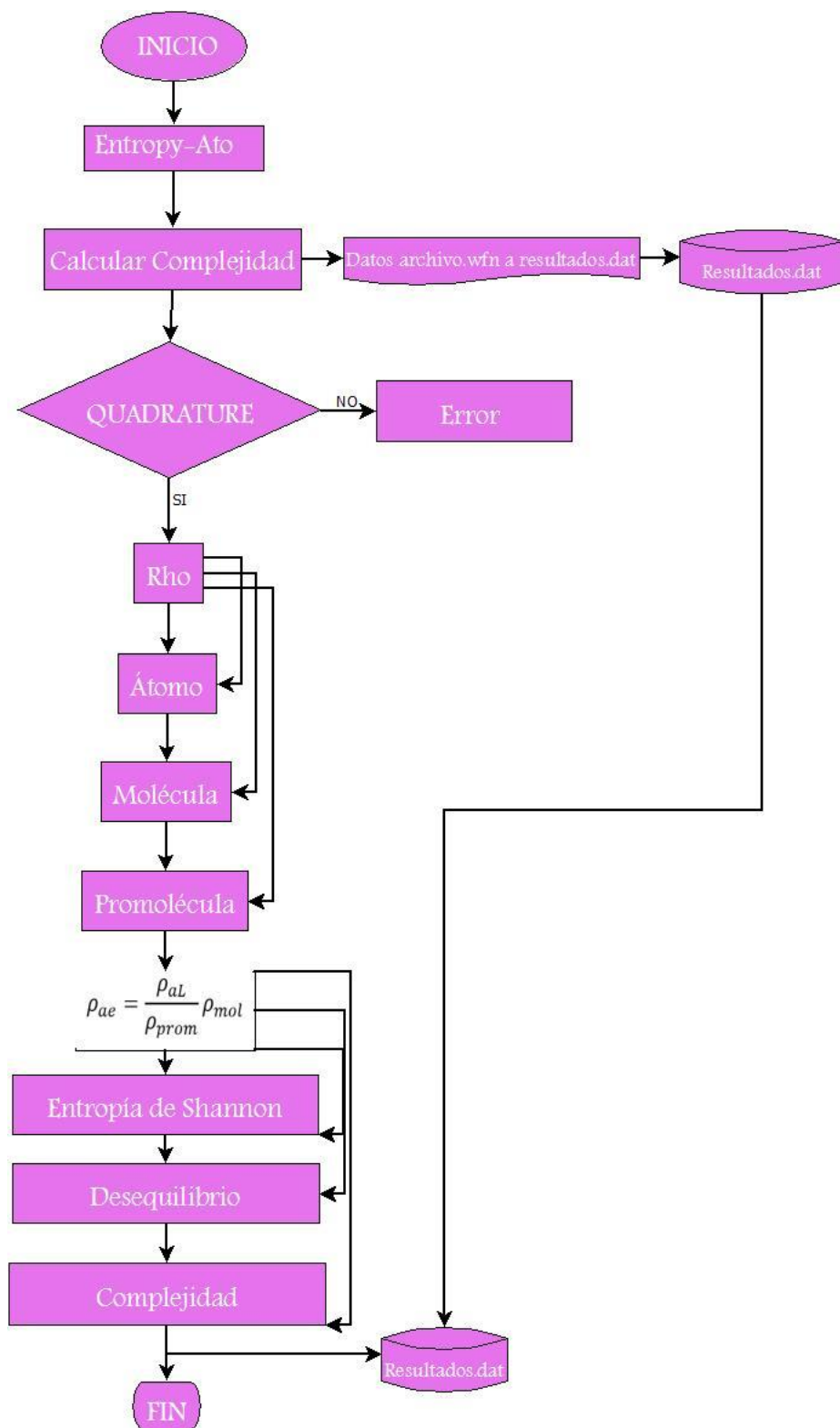


Figura 4-16. Diagrama de flujo del programa Entropy-Ato

Capítulo 5

RESULTADOS

Las matemáticas son el alfabeto con el cual Dios ha escrito el Universo
Galileo Galilei

5.1 Objeto de estudio: Aminas

Las aminas son compuestos químicos orgánicos, considerados derivados del amoníaco y son resultado de la sustitución de los hidrógenos de la molécula por grupos alquilo. Dependiendo de la cantidad de sustituyentes de las aminas pueden ser primarias, secundarias o terciarias como se muestra en la Figura (5-1):

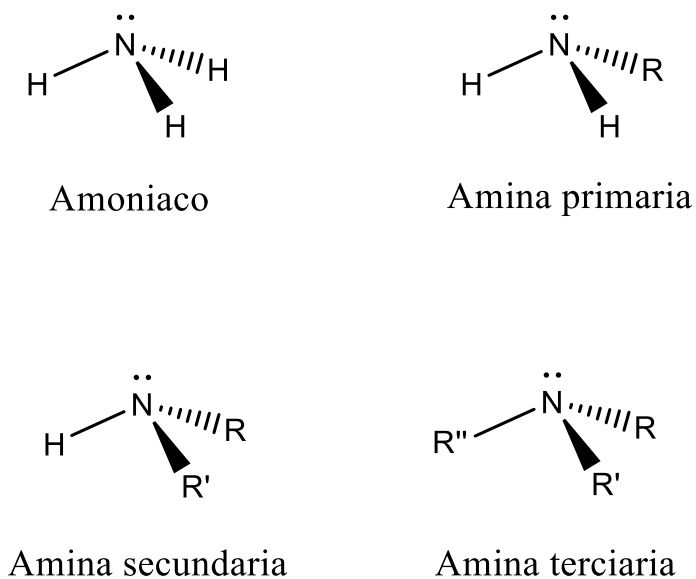
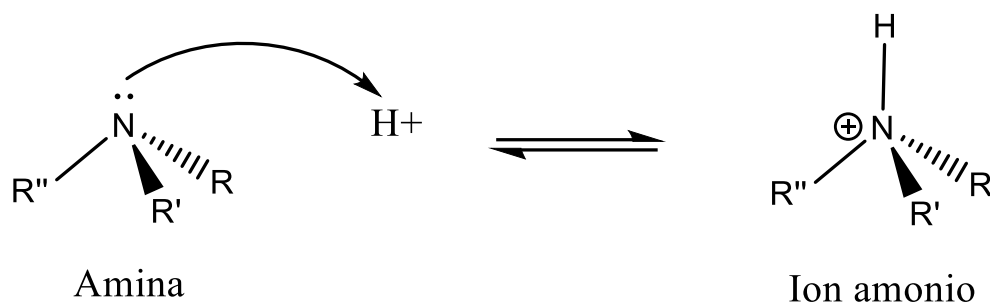


Figura 5-1. Clasificación de las aminas

En fase gaseosa, la tendencia de basicidad es:



Las aminas pueden actuar como bases al donar el par de electrones libre a un aceptor adecuado. La fuerza de dicha basicidad se determina por medio de la reacción de protonación (Figura 5-2):



$R, R', R'' = H, \text{Met}, \text{Et}, \text{etc}$

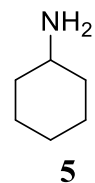
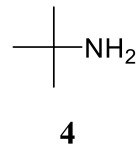
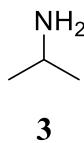
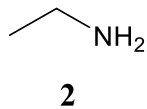
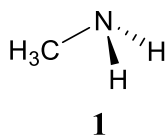
Figura 5- 2. Reacción de protonación de aminas

Debido a esto, en el presente trabajo se aborda el estudio de la disponibilidad del par electrónico del nitrógeno de la amina bajo el cálculo de la complejidad local como un índice de reactividad.

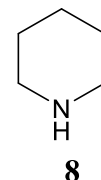
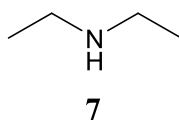
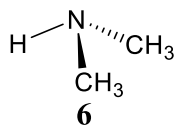
Así, las aminas analizadas se clasificaron en los siguientes grupos:

- a) Primarias
- b) Secundarias
- c) Terciarias
- d) Aromáticas
- e) Heterocíclicas aromáticas

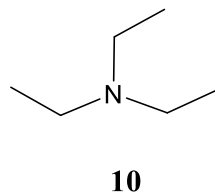
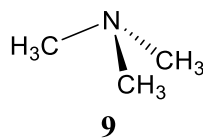
AMINAS PRIMARIAS



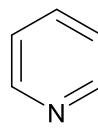
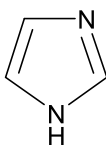
AMINAS SECUNDARIAS



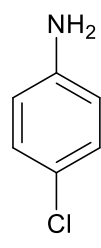
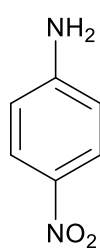
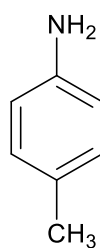
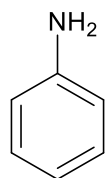
AMINAS TERCIARIAS



AMINAS HETEROCÍCLICAS AROMÁTICAS



AMINAS AROMÁTICAS



5.2 Complejidad y ΔG

La ΔG usada en las comparaciones de la Complejidad basada en las densidades propuestas por Bader y Hirshfeld, fueron obtenidas teóricamente a partir del cálculo de las frecuencias sobre la geometría de mínima energía, donde se obtiene la suma de las energías electrónicas y de punto cero:

$$E_{elec} + ZPE = U \quad (5.1)$$

usando la 1° Ley de la Termodinámica para un proceso reversible, la entalpía se define como:

$$H = U + PV \quad (5.2)$$

y para el sistema estudiado que se encuentra en fase gaseosa:

$$PV = nRT \quad (5.3)$$

por lo tanto, a 1 mol de sustancia y 0 K, la ecuación (5.3) se sustituye en (5.2):

$$H = U + RT \quad (5.4)$$

Para el sistema a 298 K, la entalpía toma la forma:

$$H_{298} = E_{elec} + ZPE + RT + U_{298} \quad (5.5)$$

donde $U_{(298)}$ es la corrección a la energía interna debido a la temperatura. De la termodinámica clásica, se tiene:

$$G = H - TS \quad (5.6)$$

El ΔG es obtenido a partir de la resta de la G del ion amonio menos la G de la amina (Figura 5-2), bajo el concepto:

$$\Delta G = G_{prod} - G_{react} \quad (5.7)$$

5.2.1 MÉTODO DE BADER

La Tabla (5-1) muestra los datos obtenidos bajo el método de Bader, anteriormente creado en el grupo de investigación²⁰ (cabe recordar que la ΔG es consecuencia de la diferencia de energía para la amina y su respectiva forma protonada), se obtuvieron los siguientes resultados:

Primarias	Complejidad	$\Delta G/$ (kJ/mol)
<i>ciclohexilamina</i>	13.959	-937.577
<i>tertbutilamina</i>	13.996	-931.346
<i>isopropilamina</i>	14.065	-920.406
<i>etilamina</i>	14.135	-907.567
<i>metilamina</i>	14.180	-890.123
Secundarias	Complejidad	$\Delta G/$(kJ/mol)
<i>piperidina</i>	13.431	-948.816
<i>dietilamina</i>	13.461	-947.955
<i>dimetilamina</i>	13.474	-920.185
Terciarias	Complejidad	$\Delta G/$ (kJ/mol)
<i>trietilamina</i>	12.882	-983.990
<i>trimetilamina</i>	12.913	-939.853
Aromáticas	Complejidad	$\Delta G/$ (kJ/mol)
<i>4-nitroanilina</i>	13.815	-810.536
<i>4-cloroanilina</i>	13.895	-860.920
<i>anilina</i>	13.909	-876.899
<i>4-metilanilina</i>	13.925	-888.007
Heterocíclicas aromáticas	Complejidad	$\Delta G/$ (kJ/mol)
<i>imidazol</i>	13.066	-726.752
<i>piridina</i>	14.095	-927.009

Tabla 5- 1. Resultados obtenidos con método de Bader

Para determinar una posible correlación entre la Complejidad y la energía libre de Gibbs se obtuvieron las Gráficas (5-1), (5-2) y (5-3).

Capítulo 5. RESULTADOS

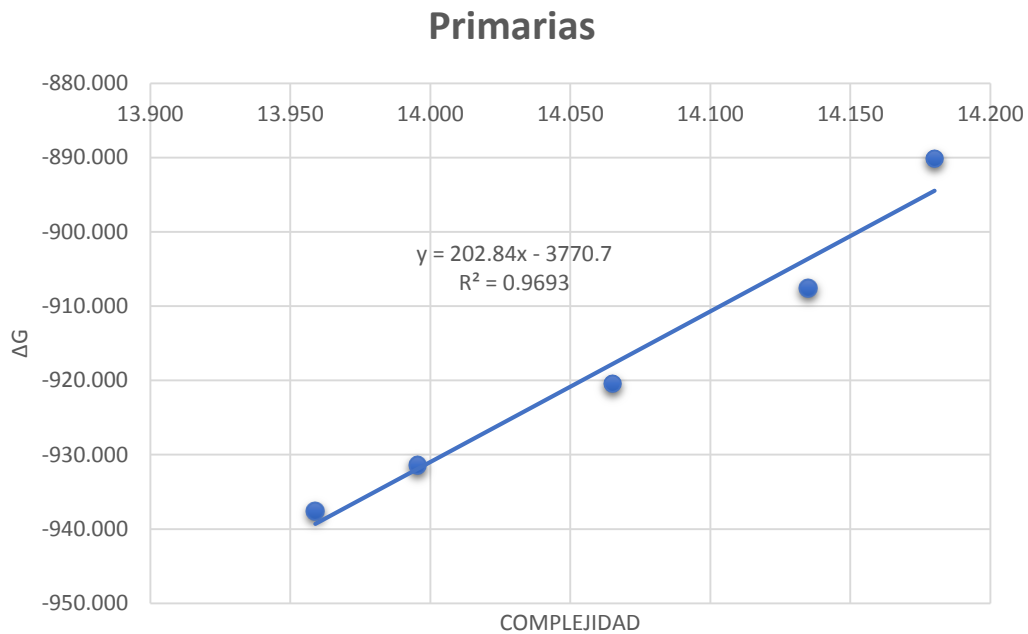


Gráfico 5- 1. ΔG vs Complejidad de aminas primarias (Método de Bader)

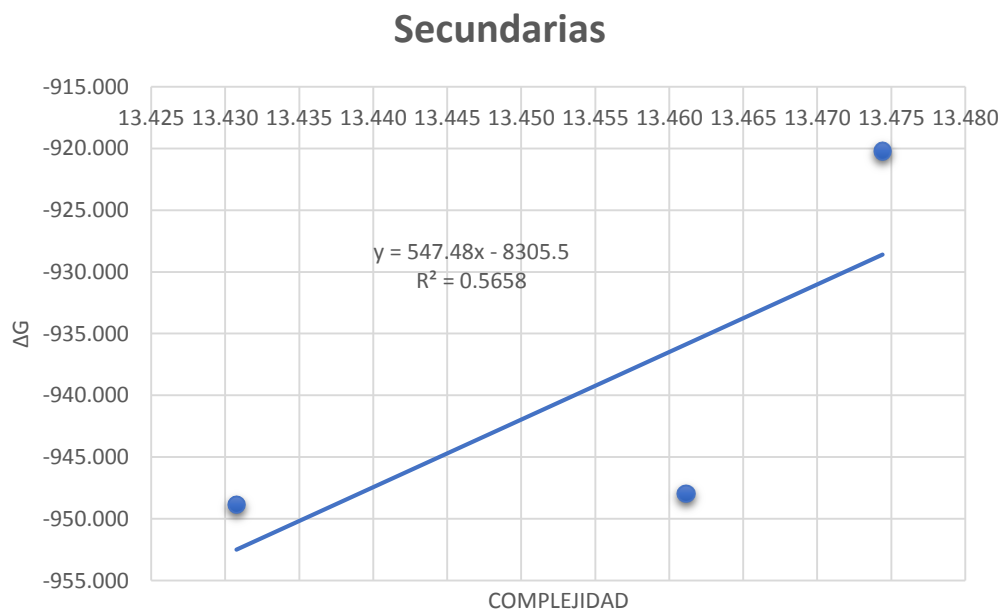


Gráfico 5- 2. ΔG vs Complejidad de aminas secundarias (Método de Bader)

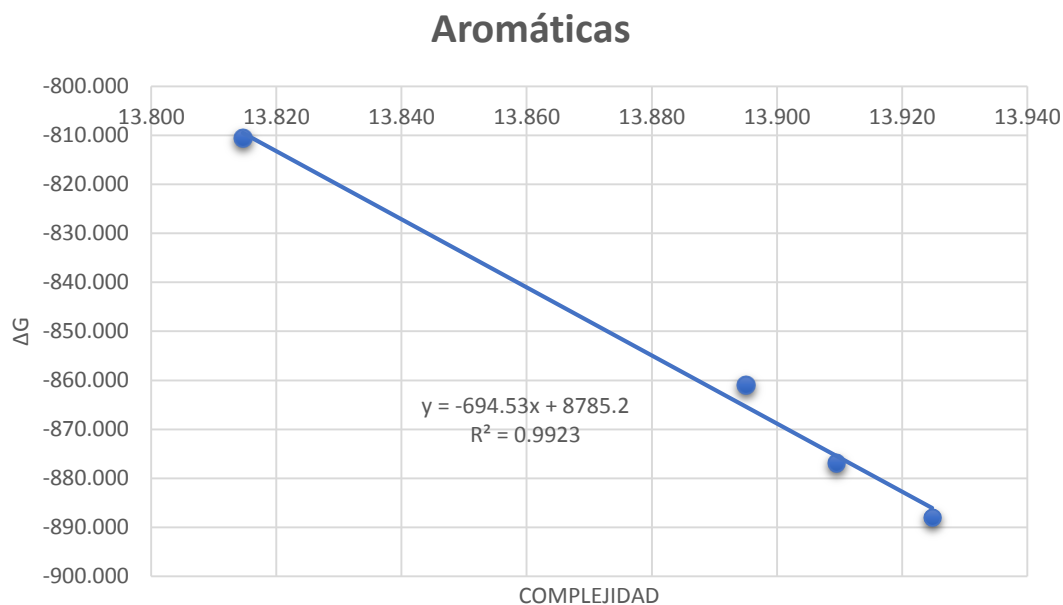
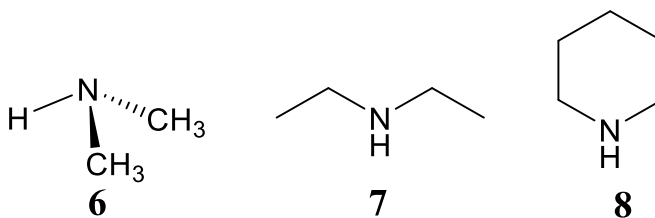


Gráfico 5- 3. ΔG vs Complejidad de aminas aromáticas (Método de Bader)

Los índices de correlación para las aminas primarias y aromáticas son muy cercanos a uno, por lo que se puede comparar con los resultados obtenidos bajo el método de Hirshfeld que ha sido programado en *Entropy-Ato*.

Sin embargo, para el caso de las aminas secundarias es muy bajo (cerca del 0.5), esto probablemente se deba a la forma de la división de la densidad bajo el método de Bader. Recordando que en éste, las “cuencas” delimitan a los átomos dentro de la molécula, y el estudio del cambio de la densidad en dichas regiones delimitadas puede volverse difícil si toma en cuenta la forma de las Estructuras (6, 7 y 8) y la posible posición de las regiones mononucleares aisladas.



5.2.2 MÉTODO DE HIRSHFELD

La Tabla (5-2) muestra los datos obtenidos bajo el método de Hirshfeld, usando el programa *Entropy-Ato*, el obteniéndose los siguientes resultados:

Primarias	Complejidad	$\Delta G/$ (kJ/mol)
<i>ciclohexilamina</i>	16.397	-937.577
<i>tertbutilamina</i>	16.501	-931.346
<i>isopropilamina</i>	16.518	-920.406
<i>etilamina</i>	16.519	-907.567
<i>metilamina</i>	16.543	-890.123
Secundarias	Complejidad	$\Delta G/$ (kJ/mol)
<i>dietilamina</i>	16.536	-947.955
<i>piperidina</i>	16.573	-948.816
<i>dimetilamina</i>	16.615	-920.185
Terciarias	Complejidad	$\Delta G/$ (kJ/mol)
<i>trietilamina</i>	16.63	-983.99
<i>trimetilamina</i>	16.761	-939.853
Aromáticas	Complejidad	$\Delta G/$ (kJ/mol)
<i>4-nitroanilina</i>	16.136	-810.536
<i>4-cloroanilina</i>	16.259	-860.92
<i>anilina</i>	16.283	-876.899
<i>4-metilnilina</i>	16.304	-888.007
Heterocíclicas aromáticas	Complejidad	$\Delta G/$ (kJ/mol)
<i>imidazol</i>	16.345	-726.752
<i>piridina</i>	17.073	-927.009

Tabla 5- 2. Resultados obtenidos con método de Hirshfeld

Después de haber obtenido estos valores se obtuvieron las gráficas correspondientes a cada grupo de aminas (*Gráfico 5-4*, *Gráfico 5-5* y *Gráfico 5-6*):

Primarias

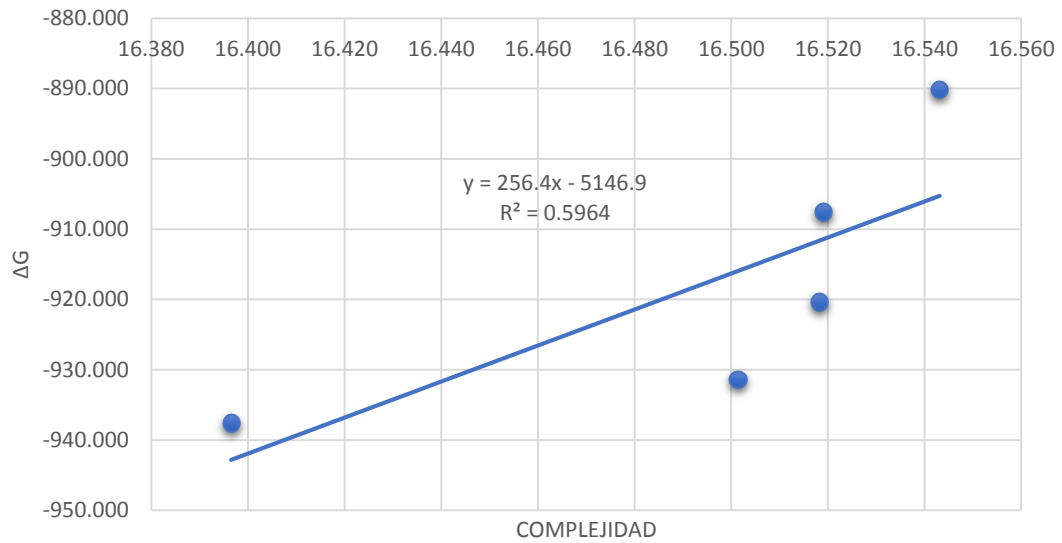


Gráfico 5- 4. ΔG vs Complejidad en aminas primarias (Método de Hirshfeld)

Secundarias

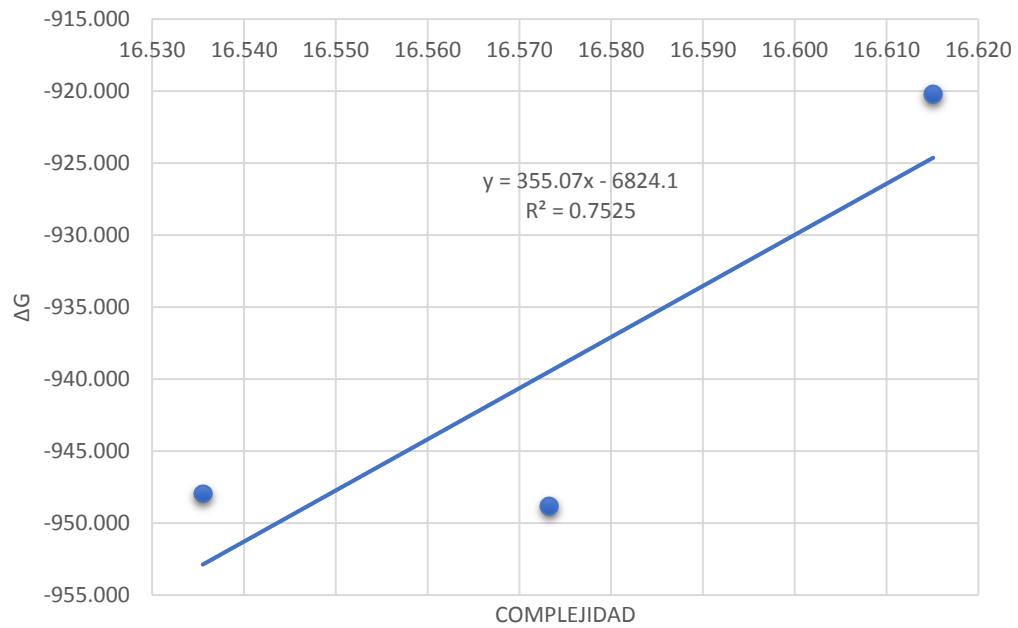


Gráfico 5- 5. ΔG vs Complejidad en aminas secundarias (Método de Hirshfeld)

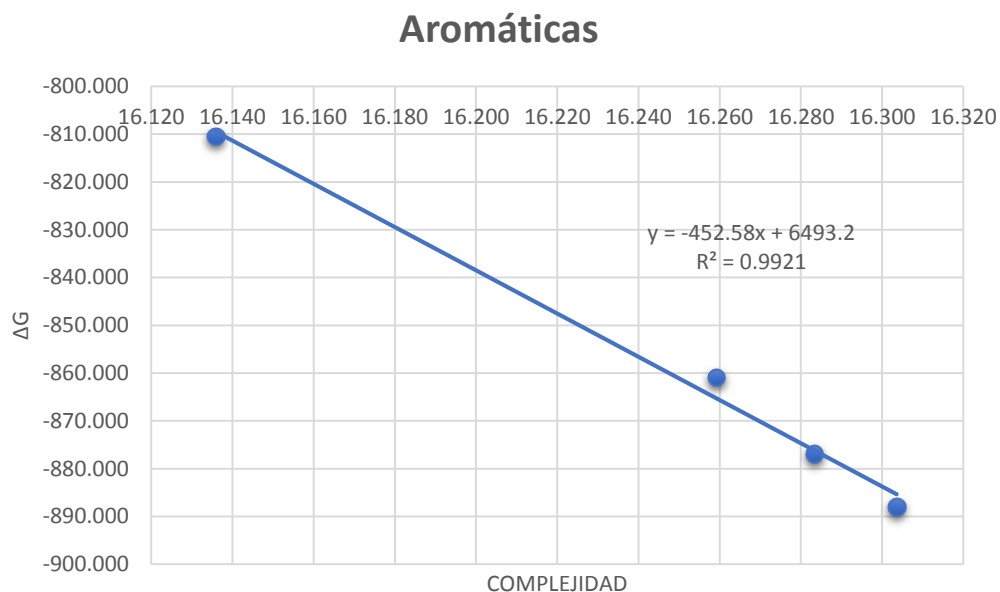


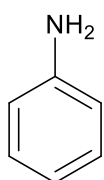
Gráfico 5- 6. ΔG vs Complejidad de aminas aromáticas (Método de Hirshfeld)

El método de Bader funciona correctamente para los sistemas donde la densidad se encuentra localizada (es el caso de las aminas primarias) y deslocalizada (aminas aromáticas).

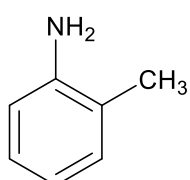
Bajo esta base, al realizar una comparación con el método de Hirshfeld, los resultados indican que al presentarse moléculas con densidad localizada el método no describe de una manera satisfactoria el sistema, mientras que cuando se presenta la deslocalización sobre toda la molécula, el método de Hirshfeld describe al sistema con una buena aproximación.

5.2.3 MÉTODO DE HIRSHFELD PARA MOLÉCULAS AROMÁTICAS

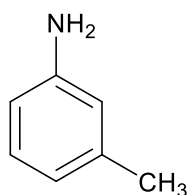
Una de las primeras observaciones que se encuentran al graficar los grupos es que para las aminas lineales, el índice de correlación es muy pequeño y nada favorable, mientras que en el caso de las aminas aromáticas el índice de correlación tiene un valor muy cercano a 1, es por ello que se decidió ampliar el número de aminas aromáticas (*Estructuras 11-26*) y centrar el trabajo en el estudio de su complejidad.



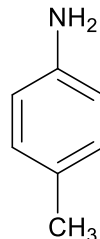
11



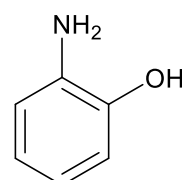
12



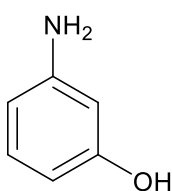
13



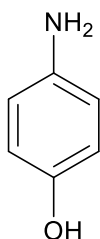
14



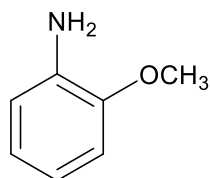
15



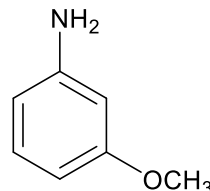
16



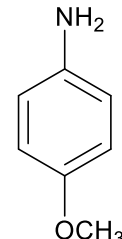
17



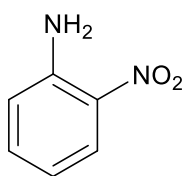
18



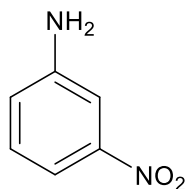
19



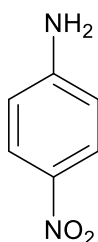
20



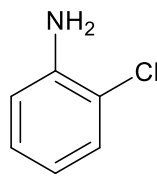
21



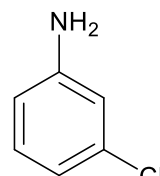
22



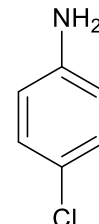
23



24



25



26

Capítulo 5. RESULTADOS

Así, usando los datos de la Tabla (5-3) se obtienen la Gráfica (5-7):

Aromáticas	Complejidad	$\Delta G/$ (kJ/mol)
2-nitroanilina	16.116	-833.709
4-nitroanilina	16.136	-810.536
3-nitroanilina	16.197	-826.883
3-cloroanilina	16.24	-857.105
4-cloroanilina	16.259	-860.92
3-aminofenol	16.268	-879.33
2-cloroanilina	16.273	-861.526
3-metoxianilina	16.281	-888.495
anilina	16.283	-876.899
3-metilanilina	16.291	-886.702
2-metilanilina	16.292	-886.148
2-aminofenol	16.302	-893.434
4-metilanilina	16.304	-888.007
2-anisidina	16.315	-904.122
4-aminofenol	16.327	-889.997
4-anisidina	16.331	-897.399

Tabla 5- 3. Resultados obtenidos con método de Hirshfeld para moléculas aromáticas

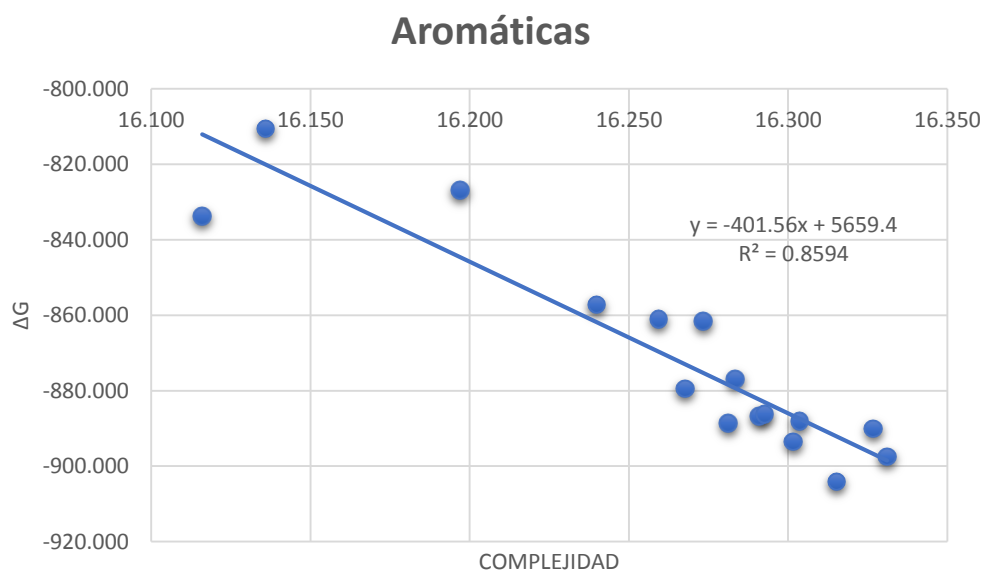


Gráfico 5- 7. Complejidad de aminas aromáticas (Método de Hirshfeld)

Capítulo 5. RESULTADOS

En esta ocasión el índice de correlación disminuye debido a un punto en el cual la complejidad es pequeña pero su ΔG es grande con respecto a aminas con complejidad mayor.

Este punto corresponde a la 2-nitroanilina la cual, a temperatura ambiente y presión atmosférica, es un sólido naranja. ¿Cuál es la razón de que su complejidad adquiera un valor “tan pequeño” y su ΔG sea “grande”?

La primera idea que se tenía era acerca de su conformación espacial, ya que probablemente el grupo nitro se encontraba fuera del plano por la forma en cómo interactuaban los átomos de oxígeno del grupo nitro con los átomos de hidrógeno de la amina y podrían hacer que la molécula tendiera a adquirir una estructura poco favorable energéticamente hablando, pero al analizar las estructuras se encontró que ésta idea es incorrecta.

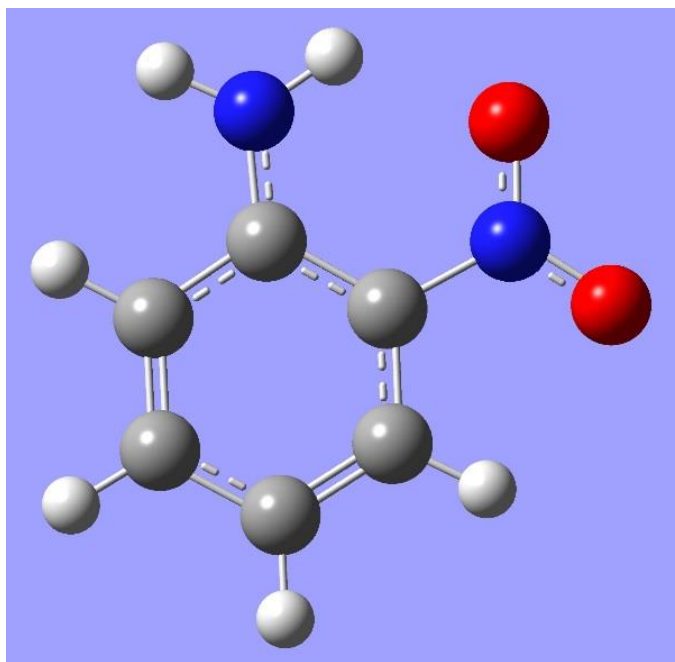


Figura 5- 3. Estructura de la 2-nitroanilina (frontal)

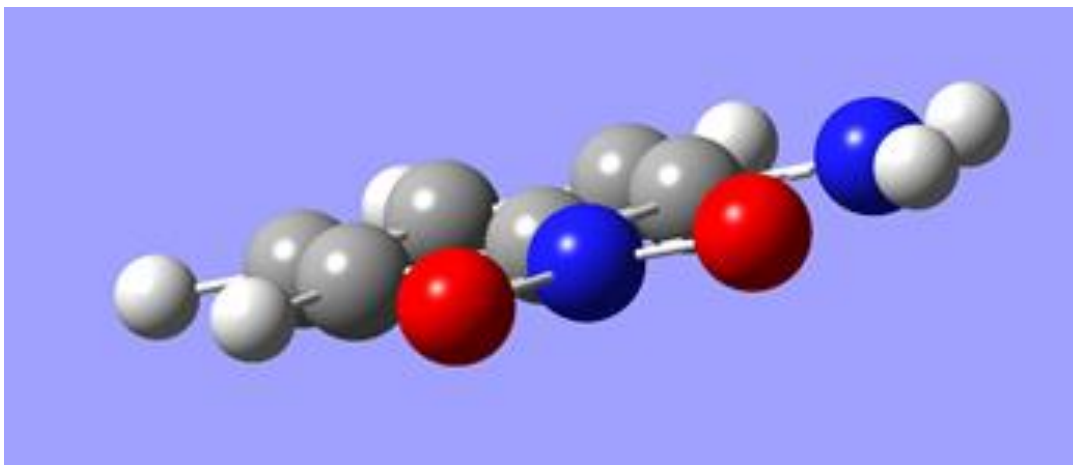


Figura 5- 4. Estructura de la 2-nitroanilina (plana)

La Figura (5-3) y Figura (5-4) muestran que el grupo *nitro* se encuentra en el mismo plano que el anillo aromático, por lo que la primera explicación del comportamiento con base en la relación Complejidad/ ΔG debida al acomodo de los sustituyentes fuera de un plano es inconsistente con el resultado. Cabe destacar que la Complejidad depende de la estructura tridimensional de la molécula.

Otra explicación para el resultado obtenido puede ser la naturaleza de los sustituyentes (el grupo nitro es un desactivador del anillo y director de la posición *meta*, mientras que el grupo amino es un activador del anillo y director *orto-para*), sus estructuras de resonancia (Figura 5-5), la disponibilidad de los electrones en ambos átomos de nitrógeno, los enlaces π del grupo nitro y del anillo aromático.

Como se puede apreciar en la Figura (5-3), en el grupo nitro existe una deslocalización de los electrones para el enlace π entre los átomos O-N-O, esto es porque dicho enlace se encuentra en resonancia. Debido a ello la complejidad en la densidad de esta molécula se ve minimizada ya que es “fácil” el describir y reproducir la densidad, que aun cuando se encuentra deslocalizada sobre toda la estructura de la molécula, a causa de su planaridad, la malla calculada en ella probablemente no presenta grandes cambios.

Usando los términos de Desequilibrio (D) e Información (H) para explicar el párrafo anterior, se necesita una mínima cantidad de datos o puntos en la malla situados en las cercanías a los átomos y sobre los enlaces para poder describir al sistema. Sin embargo, el desequilibrio tendrá un valor mayor, ya que al presentarse las estructuras de resonancia, la cantidad de estados accesibles para la estructura podrían tener la misma probabilidad de suceso.

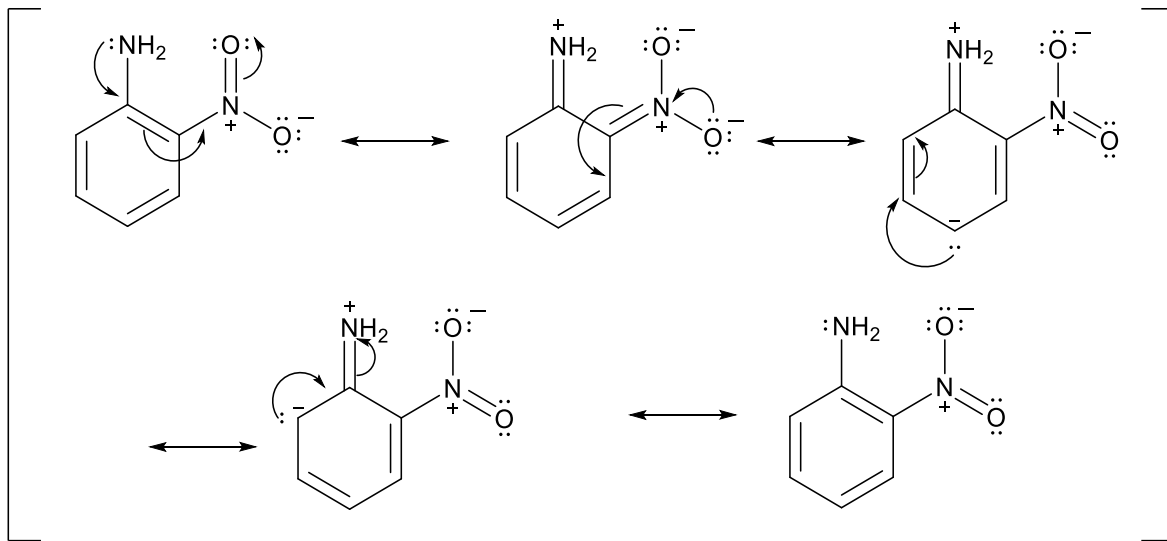


Figura 5- 5. Estructuras de resonancia de la 2-nitroanilina

5.3 Una relación de grupos

Cuando se observa el Gráfico (5-7) se puede notar la tendencia lineal que presentan las aminas aromáticas, puesto que la relación entre su complejidad y la ΔG_R se ajusta a la línea recta.

Sin embargo, ¿Qué sucede con respecto a los grupos activadores y desactivadores del anillo? Se ha hecho un análisis breve del comportamiento de la 2-nitroanilina en la sección anterior dado que el punto correspondiente a ésta es identificable desde el primer momento, pero los demás puntos en la gráfica de una manera combinada no esclarecen del todo el panorama de la relación de “nuestro” índice de reactividad con respecto al parámetro termodinámico elegido.

Para resolver esta cuestión, la gráfica anterior (Gráfico 5-7) fue dividida en grupos, y se presenta ésta división en la Gráfica (5-8).

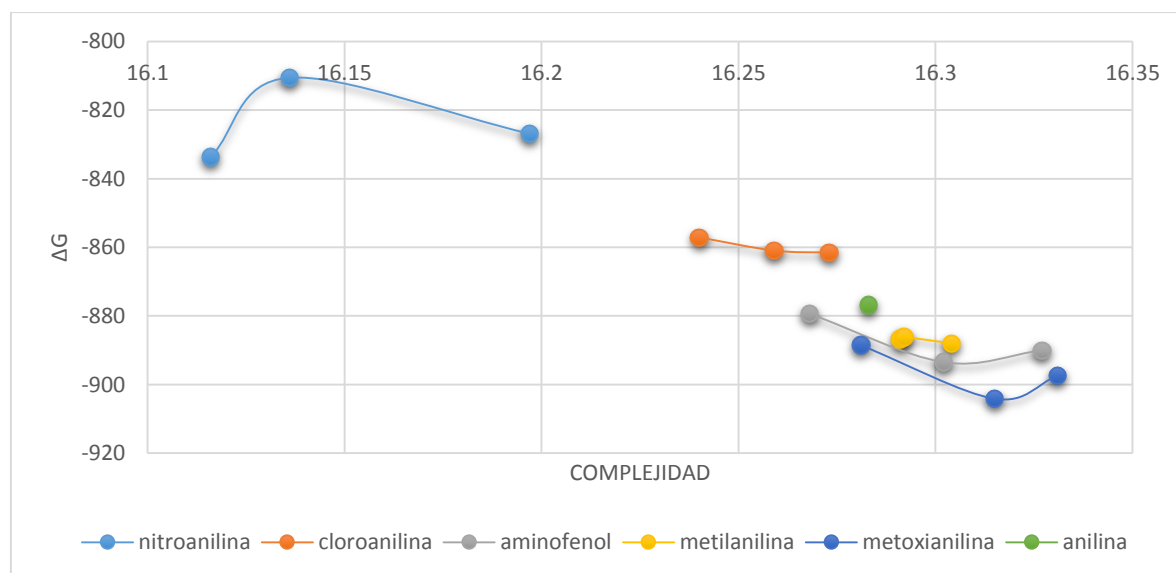
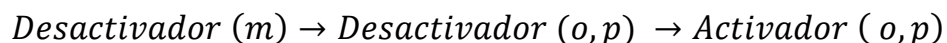


Gráfico 5- 8. Complejidad vs ΔG por grupo

En el Gráfico (5-8) la naturaleza de cada sustituyente muestra una tendencia de su Complejidad y su Energía de Gibbs. Puede notarse que la posición que ocupan está en la forma:



Siendo el desactivador-director *meta* la nitroanilina, como desactivador-director *orto/para* está la cloroanilina y los activadores-directores *orto/para* son la serie del aminofenol, la anisidina (metoxianilina) y la metilanilina.

Capítulo 5. RESULTADOS

Esto quiere decir que los grupos activadores del anillo son los que tienen una mayor propensión a la protonación, y su Complejidad aumenta debido a la estructura que adopta la densidad electrónica.

En el caso de la cloroanilina, se encuentra bastante cerca de la serie de los activadores y algo “alejada” del desactivador, pero se debe recordar que los halógenos son directores de las posiciones *orto* y *para*, por ello, si se propone a la anilina como el punto de referencia, la serie de la cloroanilina se encuentra en la parte de los desactivadores pero también cerca de los directores *orto/para*.

Mientras que los activadores se encuentran todos después del punto de referencia (anilina) y aquí se observa la misma concordancia²⁶ $-OCH_3 > -CH_3$.

Un sustituyente dador de electrones por efecto inductivo tal como los éteres y los alquilos aumenta la basicidad de la anilina, mientras que los sustituyentes electroattractores, en este caso el grupo nitro y el halógeno analizado, disminuyen la basicidad.

Esto se debe a que un sustituyente electrodonador tiende a dispersar la carga positiva del ion anilinio, con lo que éste se estabiliza en relación con la amina; en cambio, un sustituyente electroattractor tiende a intensificar la carga positiva de la amina protonada, con lo que éste se desestabiliza en relación a la anilina.

5.4 Análisis por sustituyente

Una vez visto el comportamiento de la 2-nitroanilina, se decidió hacer un estudio con respecto a la posición del sustituyente en el anillo aromático, esto se representa en la Figura (5-6):

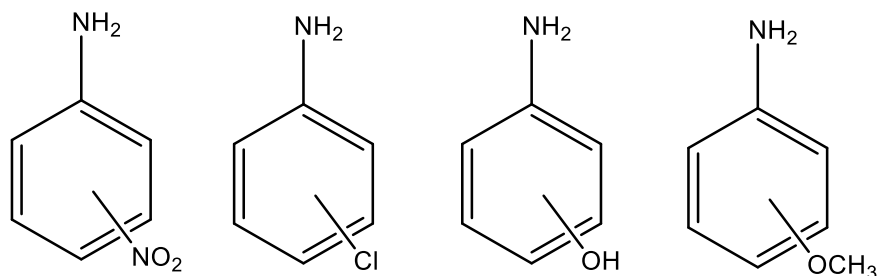


Figura 5- 6. Esquema del anillo y sus sustituyentes

Este análisis se hizo con la finalidad de conocer que tan compleja es la distribución de la densidad, sabiendo que aun cuando todas presentan un grupo amino que es un sustituyente que dona densidad al anillo, todas presentan otro grupo de distinta naturaleza y que influye de manera diferente al cálculo de esta complejidad.

Además de que el hecho de que el anillo tenga dos sustituyentes iguales no significa que tendrán la misma energía y características, lo mismo sucede con la Complejidad.

La posición de los sustituyentes influye en la densidad electrónica y ésta, al ser integrada, presentará distintos índices de Información (H) y Entropía de Shannon (S), por lo cual la Complejidad para los isómeros será distinta.

Pero ¿Qué tan diferente puede ser entre los mismo isómeros? ¿Se presenta en el orden *orto-meta-para* o a la inversa? ¿Qué puede significar el que los isómeros presenten un orden creciente o decreciente?

Las siguientes secciones responden a estas preguntas.

5.4.1 NITROANILINA

El sustituyente que causó un inmediato desconcierto por el resultado fue el grupo $R=NO_2$, por lo cual se decidió ahondar en el estudio de la complejidad cuando se encuentra el cambio de posición en el anillo aromático, obteniéndose la Tabla (5-3) y la Gráfica (5-8).

Aromáticas	Complejidad	ΔG (kJ/mol)
2-nitroanilina	16.116	-833.709
4-nitroanilina	16.136	-810.536
3-nitroanilina	16.197	-826.883

Tabla 5- 4. Complejidad para $R=NO_2$

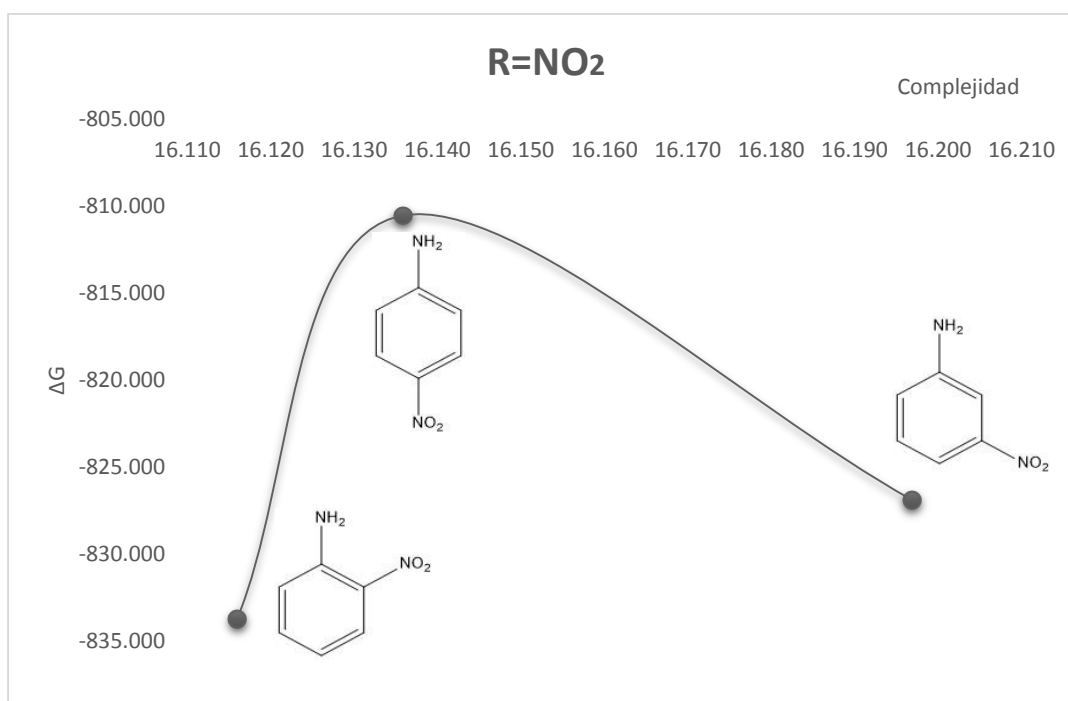


Gráfico 5- 9. Diagrama energético para nitroanilina

Este gráfico muestra que el equilibrio de la reacción de protonación de la amina tiene mayor probabilidad de suceso en las posiciones *orto* y *meta*, mientras que para el compuesto en *para* la estabilidad es mayor y la protonación no sucede con la misma facilidad.

En cuanto a la Complejidad, la descripción del sistema es que las posiciones *orto* y *para* tienen una estructura de densidad electrónica con un menor grado de dificultad.

5.4.2 CLOROANILINA

En el estudio de la Complejidad cuando el sustituyente es R=Cl, se obtuvo la Tabla (5-4) y su correspondiente Gráfica (5-9).

Aromáticas	Complejidad	ΔG (kJ/mol)
3-cloroanilina	16.240	-857.105
4-cloroanilina	16.259	-860.920
2-cloroanilina	16.273	-861.526

Tabla 5- 5. Complejidad para R=Cl

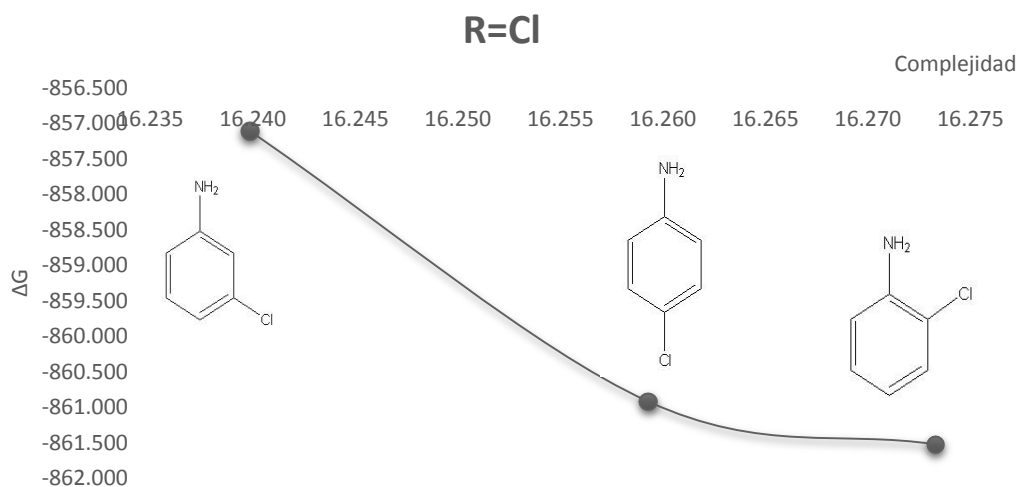


Gráfico 5- 10. Diagrama energético para cloroanilina

De manera análoga al Gráfico (5-8), aquí se puede notar que el isómero *orto* es el que mayor tendencia a la reacción de protonación tiene, sin embargo la complejidad es mayor debido a la “complicada” forma que adopta su densidad, debido a que la mayor parte de ella debe estar localizada en el átomo de cloro.

La naturaleza del cloro como sustituyente en un anillo aromático es desactivadora, además de ser un director *orto-para*, esto aunado a la naturaleza de la anilina que posee la misma dirección de dichas posiciones pero es un activante del anillo, probablemente la complejidad que toma la densidad se ve afectada aumentando su energía más que las otras posiciones.

5.4.3 AMINOFENOL

En el caso del R=OH, los resultados se expresan en la Tabla (5-5) y su Gráfica (5-10).

Aromáticas	Complejidad	ΔG (kJ/mol)
3-aminofenol	16.268	-879.330
2-aminofenol	16.302	-893.434
4-aminofenol	16.327	-889.997

Tabla 5- 6. Complejidad para R=OH

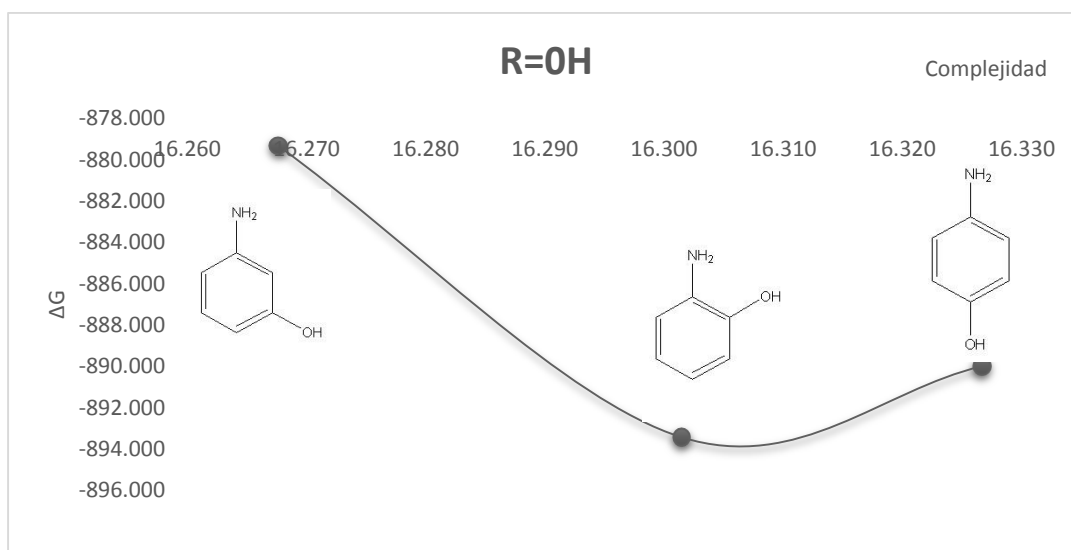


Gráfico 5- 11. Diagrama energético para aminofenol

En el caso del $-OH$ el orden cambia teniendo al sustituyente en la posición *para* como la molécula con mayor complejidad pero menor energía comparada con su isómero *orto*, siendo la naturaleza de este sustituyente la misma que el grupo *amino*.

Puede pensarse que esto provoca que la Complejidad se vea afectada al grado de obtener los resultados de la gráfica (5-10), donde los isómeros *orto-para* son los que mayor energía y complejidad tienen.

5.4.4 METILANILINA

Al cambiar el sustituyente por un $R=CH_3$, los valores para la Complejidad se muestran en la Tabla (5-6) y la Gráfica (5-11).

Aromáticas	Complejidad	ΔG (kJ/mol)
3-metilanilina	16.291	-886.702
2-metilanilina	16.292	-886.148
4-metilanilina	16.304	-888.007

Tabla 5- 7. Complejidad para $R=CH_3$

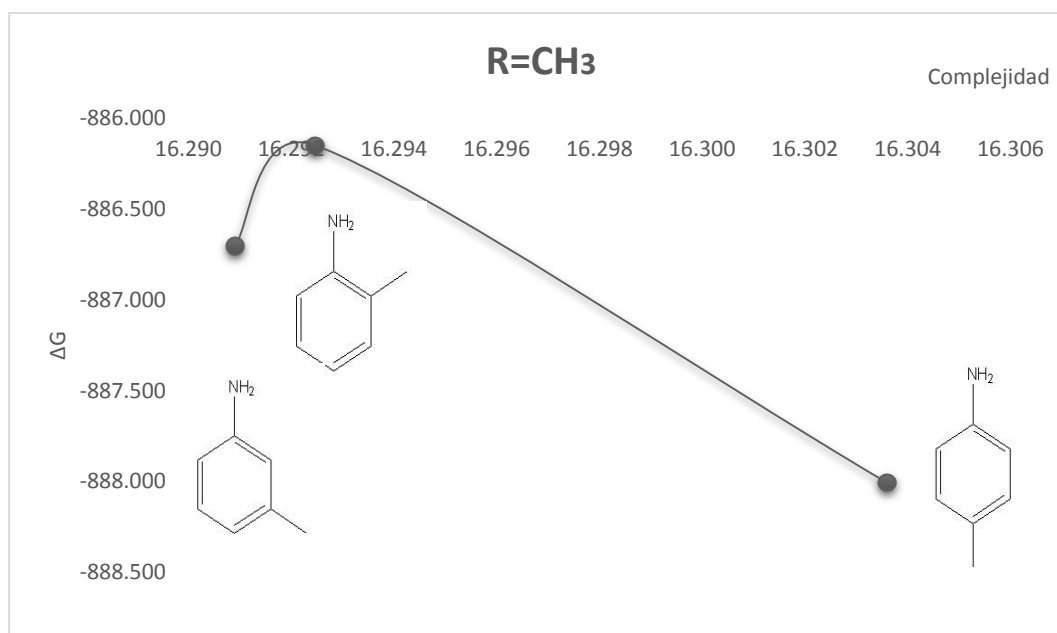


Gráfico 5- 12. Diagrama energético para metilanilina

El gráfico vuelve a presentar un comportamiento similar al obtenido en la nitroanilina, aunque el orden de los sustituyentes es diferente.

Esta vez, el grupo *metil* en la posición *para* es el que presenta un mayor favorecimiento para la protonación de la amina, esto probablemente es debido a la estabilidad de la estructura y al menor impedimento estérico, pero se puede observar que su complejidad es muy grande.

El grupo *alquil* cuando está presente como sustituyente en el anillo aromático actúa como un activante y director *orto-para*, lo mismo que el grupo *amino* y su comportamiento podría parecerse al presentado por el grupo $-OH$.

5.4.5 ANISIDINA

Usando un éter como sustituyente, en éste caso $R=OCH_3$, los valores conseguidos se expresan en la Tabla (5-7) y en la Gráfica (5-12).

Aromáticas	Complejidad	ΔG (kJ/mol)
3-metoxianilina	16.281	-888.495
2-anisidina	16.315	-904.122
4-anisidina	16.331	-897.399

Tabla 5- 8. Complejidad para $R=OCH_3$

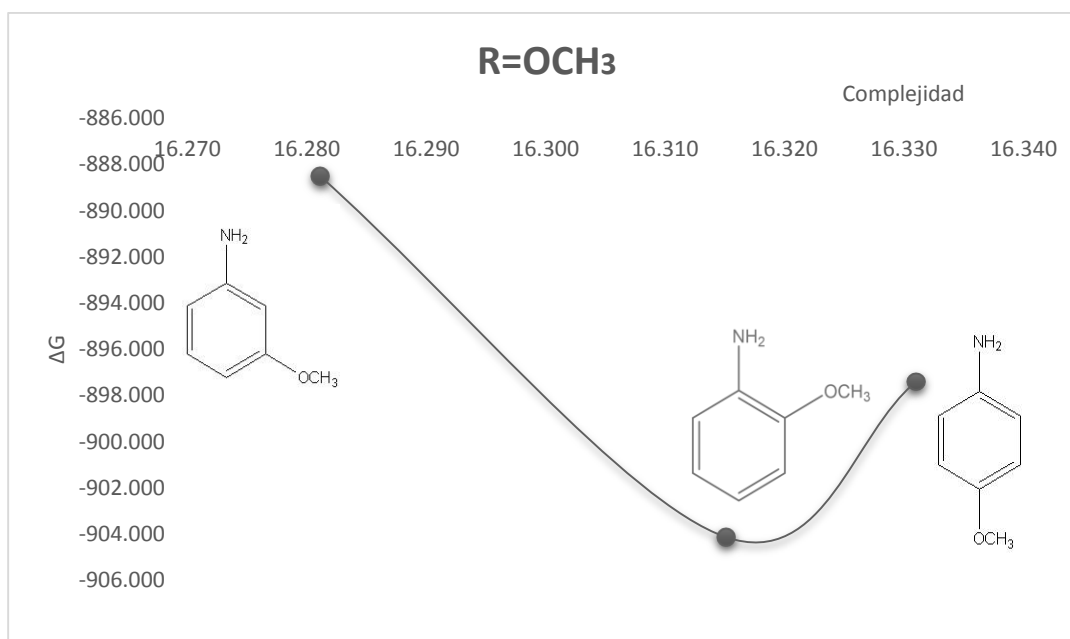


Gráfico 5- 13. Diagrama energético para anisidina

Para el caso del éter, se repite la tendencia 3-2-4 en el orden de los sustituyentes pero ésta vez la gráfica (Gráfico 5-12) es diferente que la anterior (Gráfico 5-11), puesto que aquí se presenta una energía mayor en el compuesto *orto* y también se puede apreciar que a complejidad de éste y de su isómero en *para* es muy cercana, mientras que en la molécula anterior se encuentran alejados.

Con respecto a la naturaleza de los sustituyentes se repite una vez más la tendencia activante, pero se puede mencionar que el orden de “importancia” es: $-OR > -NHCOR > -R$, y con ello se encuentra una mayor correlación de cómo las posiciones de los sustituyentes y su naturaleza se ven reflejados en el cálculo de la Complejidad.

Capítulo 6

CONCLUSIÓN

*En el fondo, los científicos somos gente con suerte: podemos jugar a lo que queramos durante toda la vida.
Lee Smolin.*

Este trabajo ha estado centrado principalmente en la división de la densidad molecular a partir del método de Frederick L. Hirshfeld para calcular propiedades de átomos en moléculas como la entropía de Shannon, Desequilibrio y Complejidad.

Como se ha visto en el Capítulo 5, usando la teoría de Hirshfeld se logran resultados bastante satisfactorios cuando se aplica a sistemas en los cuales la densidad se encuentra deslocalizada sobre toda la molécula como en los sistemas aromáticos, donde al estudiar la Complejidad Local se puede explicar características del sistema que intervienen en su reactividad.

Así, al desarrollar por primera vez el programa computacional usado en este estudio (*Entropy-Ato*), se observó una buena correlación entre la Complejidad obtenida y parámetros termodinámicos, en este caso la energía de Gibbs, usando la comparación con el método de Bader anteriormente desarrollado por el equipo del Laboratorio de Físicoquímica Teórica²⁰, corroborándose el funcionamiento del programa creado y su empleo para el cálculo de la Complejidad.

Una vez obtenidos los valores de la Complejidad en sistemas aromáticos, se comprobó que es un descriptor de propiedades químicas, puesto que la relación obtenida con respecto a la energía de Gibbs en una reacción de protonación, nos indica la disponibilidad de los pares electrónicos del átomo de nitrógeno de la amina, lo cual muestra la reactividad de dicha molécula.

Un ejemplo de la Complejidad como índice de reactividad, es el análisis de los sustituyentes de una amina aromática, dónde se pudo demostrar una tendencia con respecto a su naturaleza como activadores y desactivadores de anillo, y el hecho de encontrar siempre a las posiciones *orto* y *para* muy cercanas en la gráfica, teniendo a la posición *meta* por encima o por debajo de éstas posiciones, en dependencia con la naturaleza del sustituyente.

REFERENCIA

- [1] Lloyd S., *IEEE Control Systems Magazine* (2009).
- [2] López-Ruiz R., Mancini H. L., Calbet X., *Phys. Lett. A* **209**, 321 (1995).
- [3] Catalán R. G., Garay J., López-Ruiz R., *Phys. Rev. E* **66**, 011102 (2002).
- [4] Onicescu O., *C. R. Acad. Sci. Paris A* **263**, 25 (1966).
- [5] Carbo R., Leyda L., Arnau M., *Int. J. Quantum Chem.* **17**, 1185 (1980).
- [6] Pennini F., Plastino A., *Phys. Lett. A* **365**, 263 (2007).
- [7] Ben-Naim A., *Entropy demystified. The Second Law Reduced to Plain Common Sense*. World Scientific (2007).
- [8] Gell-Mann M., *The Quark and the Jaguar*, Little Brown, Londres. (1994)
- [9] Rodríguez-Caballero C. V., *Entropía y Teoría de la Información, Econometría I*. <http://sistemas.fciencias.unam.mx/~curc/files/stnl.pdf> (Abril 22, 2015, 10 hrs)
- [10] Shannon C. E., *The Bell System Technical Journal*. **27**, 379 (1948).
- [11] Bein-Naim A., *A farewell to Entropy: statistical termodinamics based of information*. World Scientific (2008).
- [12] Bader, R. F. W., *Atoms in Molecules*, Oxford University Press, 1990.
- [13] Bader R. F. W., *A Quantum Theory of Molecular Structure and Its Applications*, Chem Rev.
- [14] Hirshfeld F. L., *Theor. Chem. Acc.* **44**, 129 (1977).
- [15] Ayers P. W., *J. Chem. Phys.* **133**, 10886 (2000).
- [16] Parr R. G., Ayers P. W., Nalewajski R. F., *J. Phys. Chem. A* **109**, 3957 (2005).
- [17] Parr R. G., Nalewajski R. F., *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A* **97**, 8879 (2000).
- [18] Atkinson, K. *J. Austral. Math. Soc. (Series B)* **23**, 332, (1982).
- [19] Bažant, Z. P.; Oh, B. H. *Numerical Integration on the Surface of a Sphere. Zeitschrift für angewandte Mathematik und Mechanik (ZAMM)* **66**(1), 37 (1986).
- [20] Monterrosas-Pérez L., *Caracterización del Enlace Químico Usando Complejidad Local CLMC*. Tesis Maestría BUAP, 2014.
- [21] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, P. Salvador, J. J. Dannenberg, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz,

- I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople, *Gaussian 98* (Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1998).
- [22] Sánchez-Márquez J., *Combinación De Métodos Cuasimontecarlo y Desarrollos Gaussianos Para El Cálculo De Integrales Atómicas y Moleculares*. Tesis Doctorado Universidad de Cádiz.
- [23] C.W. Murray, N. Handy and G.J. Laming. *Mol. Phys.* **78**, 997 (1993)
- [24] Kato T., *On the eigenfunctions of many-particle systems in quantum mechanics*. Commun. Pure. Appl. Math. Vol 10, **151** (1957)
- [25] <http://paulbourke.net/dataformats/cube/> (Abril 13, 2015, 20 hrs)
- [26] Morrison R. T., Boyd R. N., *Química Orgánica*. Fondo Educativo Interamericano, S. A. (1976)