



**Benemérita  
Universidad Autónoma de Puebla**

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA  
COLEGIO DE INGENIERÍA EN MATERIALES

**“RETENCIÓN DE ÓXIDO NÍTRICO POR  
EL FULLERENO  $B_{36}N_{36}$ :  
UNA INVESTIGACIÓN POR SIMULACIÓN  
MOLECULAR”**

**TESIS**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
**LICENCIADA EN INGENIERÍA EN  
MATERIALES**

PRESENTA:

**MARISOL CHANTES DAZA**

MATRICULA:

201825828

DIRECTORES DE TESIS:

**DR. ERNESTO CHIGO ANOTA**

PROFESOR-INVESTIGADOR

CUERPO ACADÉMICO INGENIERÍA EN MATERIALES

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA-BUAP

**M.C.A. NOÉ BRIGIDO SALVADOR**

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA-BUAP

PUEBLA, PUE. OCTUBRE 2024



Oficio No. FIQ/AC/086/2024  
Asunto: Registro de Tema de Tesis.

**C. MARISOL CHANTES DAZA**  
PASANTE DE LA LICENCIATURA EN  
INGENIERÍA EN MATERIALES  
P R E S E N T E:

Por medio del presente me permito informarle, de la aprobación del Registro de Tema de Tesis de la Licenciatura en Ingeniería en Materiales cuyo título es el siguiente:

**“RETENCIÓN DE ÓXIDO NÍTRICO POR EL FULLERENO B36N36: UNA INVESTIGACIÓN POR SIMULACIÓN MOLECULAR”**

Con el siguiente contenido:

INTRODUCCIÓN

CAPÍTULO 1	ANTECEDENTES
CAPÍTULO 2	METODOLOGÍA
CAPÍTULO 3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CONCLUSIONES  
BIBLIOGRAFÍA

Director de Tesis: Dr. Ernesto Chigo Anota.  
Co-Director de Tesis: M.C.A. Noé Brígido Salvador.

Lo cual me permito comunicarle para su conocimiento y fines consiguientes aclarando que la vigencia de este tema será **UNICAMENTE POR UN AÑO**.

Atentamente  
"Pensar Bien, Para Vivir Mejor"  
H. Puebla de Z., a 24 de Abril de 2024.

**Dra. Valeria Jordana González Coronel**  
Secretaria Académica

C.c.p. Director de Tesis: Dr. Ernesto Chigo Anota.  
C.c.p. Co-Director de Tesis: M.C.A. Noé Brígido Salvador.  
C.c.p. Archivo.

Facultad  
de Ingeniería  
Química

Av. San Claudio s/n, Col. San  
Manuel, Ciudad Universitaria,  
Puebla, Pue. C.P. 72590  
01 (222) 229 55 00  
Exts. 7250 y 7251



**BUAP**

Oficio No. FIQ/DI/504/2024

Asunto: Modalidad de Titulación por Examen Profesional por Tesis.

**Mtro. Ricardo Valderrama Valdez**  
**Director de Administración Escolar de la BUAP**  
**Presente:**

At'n: Psic. Marcela Juárez Zenteno  
Jefa del Departamento de Titulación

Por este medio, me permito hacer de su conocimiento que la alumna:

Nombre completo de la alumna: **Marisol Chantes Daza**  
Matrícula: **201825828**  
Sustentante de la Carrera en: **Ingeniería en Materiales**  
Fecha de Examen Profesional: **viernes 25 de Octubre 2024 10:00 horas. Presencial.**

JURADO:

NOMBRE	CARGO
Dra. Alma Delia Ocotitla Muñoz	Presidente
Dra. María de Lourdes Ruiz Peralta	Secretario
Dr. Ernesto Chigo Anota	Vocal

**NOTA: ESTE DOCUMENTO TIENE VIGENCIA POR 6 MESES A PARTIR DE LA FECHA DE SU EXPEDICIÓN.**

Sin otro particular, le reitero las seguridades de mi atenta y distinguida consideración.

Atentamente  
"Pensar Bien, Para Vivir Mejor"  
H. Puebla de Z., a 25 de Septiembre de 2024

*T. Vázquez*  
**M.I.C. Ma. Gpe. Tita Vázquez Espinosa de los Monteros**  
**Directora**



C.c.p. Archivo

Facultad  
de Ingeniería  
Química

Av. San Claudio s/n, Col. San  
Manuel, Ciudad Universitaria,  
Puebla, Pue. C.P. 72590  
01 (222) 229 55 00  
Exts. 7250 y 7251

**Producto obtenido académicos obtenidos de la tesis de licenciatura:**

**A. programas**

**Haciendo Ciencia en la BUAP primavera 2023**, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, 21-23 junio de 2023, : “Retención de óxido nítrico por el fullereno de nitruro de boro B36N36”, M. Chantes Daza, E. Chigo Anota.



**B. Artículos de investigación**

Benemérita Universidad Autónoma de Puebla: “¿Es posible proteger al óxido nítrico por la estructura de nitruro de boro-B36N36?: Una investigación in silico”, M. Chantes Daza, E. Chigo Anota. Artículo enviado.

# ***AGRADECIMIENTOS***

¡Agradezco a todas aquellas personas que han estado presentes en mi vida y me han apoyado! ¡Significan mucho para mí!

Agradezco a mi asesor al Dr. Ernesto Chigo Anota por guiarme en todo este proceso, a mi co-asesor M.C.A. Noé Brigido Salvador por todo el gran apoyo brindado, a la Dra. Ma. de Lourdes Ruiz Peralta y a la Dra. Alma Delia Ocotitla Muñoz, por fungir como mis sinodales. A todos usted muchas gracias por sus enseñanzas. Por último, agradezco al Laboratorio Nacional de Supercómputo del Sureste de México de la Benemérita Universidad de Puebla (Proyecto:**202204078C**), por el soporte computacional brindado a lo largo de este tiempo.

Agradezco a mi familia Chantes-Daza y amigos por estar presentes en cada paso. Un especial agradecimiento a la familia Chandler Evans por el enorme apoyo que me brindan.

A la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla por otorgarme el espacio para continuar con mis estudios y a cada uno de los maestros que ahí laboran, gracias por todas sus enseñanzas y por creer en mí.

Infinitas gracias por todo su apoyo, amor y comprensión.

---

*Marisol Chantes Daza*

# Índice general

<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	11
<b>PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA</b> .....	12
<b>JUSTIFICACIÓN</b> .....	13
<b>OBJETIVO GENERAL</b> .....	14
<b>OBJETIVOS PARTICULARES</b> .....	14
<b>HIPÓTESIS</b> .....	14
<b>CAPÍTULO 1 ANTECEDENTES</b> .....	15
¿Qué es el Óxido Nítrico? .....	15
<b>Óxido Nítrico Sintasa</b> .....	15
<b>Bajos/altos niveles de concentraciones de NO en el cuerpo</b> .....	16
Nanoestructura de nitruro de boro .....	18
<b>Nanotubos B-N</b> .....	19
<b>Nanohojas de B-N</b> .....	21
<b>Fullerenos de B-N</b> .....	22
<b>Fullereno B<sub>36</sub>N<sub>36</sub></b> .....	23
Simulación computacional .....	24
<b>Métodos ab-initio</b> .....	26
<b>Teoría de Hartree-Fock (HF)</b> .....	27
<b>Métodos semiempíricos</b> .....	28
<b>Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT)</b> .....	29
<b>Energía de correlación e intercambio</b> .....	30
<b>Funcional HSEh1PBE</b> .....	31
<b>Funciones de base</b> .....	32
<b>Conjunto de base 6-311G (d,p)</b> .....	33
<b>Estado fundamental</b> .....	34
<b>Energía total del sistema</b> .....	35
Softwares .....	37
<b>Arguslab</b> .....	37
<b>Gaussian 09W</b> .....	37
<b>GaussView</b> .....	38

<b>CAPÍTULO 2 METODOLOGÍA</b> .....	39
Descripción general.....	39
Parámetros considerados .....	41
Elección del tipo de cálculo .....	42
Modelado computacional de la interacción entre el fullereno $B_{36}N_{36}$ y la molécula de NO.....	43
Descriptores cuánticos.....	45
<b>CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	49
<b>Complejo <math>B_{36}N_{36}</math> (prístino)–(NO)</b> .....	49
<b>en fase gas/acuosa</b> .....	49
<b>Complejo <math>B_{36}N_{36}</math> (modificado)–(NO)</b> .....	53
<b>en fase gas/acuosa</b> .....	53
<b>Complejo <math>B_{36}N_{36}</math> (prístino)–(NO)<sub>2</sub></b> .....	57
<b>en fase gas/acuosa</b> .....	57
<b>Complejo <math>B_{36}N_{36}</math> (modificado)– (NO)<sub>2</sub></b> .....	61
<b>en fase gas/acuosa</b> .....	61
<b>Complejo <math>B_{36}N_{36}</math> (prístino)– (NO)<sub>4</sub></b> .....	65
<b>en fase gas/acuosa</b> .....	65
<b>Complejo <math>B_{36}N_{36}</math> (modificado)–(NO)<sub>4</sub></b> .....	69
<b>en fase gas/acuosa</b> .....	69
<b>CAPÍTULO 4 CONCLUSIONES</b> .....	79
<b>REFERENCIAS</b> .....	80

# Índice de figuras

<b>Figura 1.</b> Nanotubo de boro-nitrógeno. Azul: Átomo de boro, Rojo: Átomo de nitrógeno. Kim et al., 2018. ....	19
<b>Figura 2.</b> Nanohojas de boro-nitrógeno. Azul: Átomo de boro, Rojo: Átomo de nitrógeno. Wang et al., 2021.....	21
<b>Figura 3.</b> Fullerenos de boro-nitrógeno. Azul: Átomo de nitrógeno, Rojo: Átomo de Boro. Wu H.S et al, 2005. ....	22
<b>Figura 4.</b> Estructura del fullereno $B_{36}N_{36}$ . Azul: Átomo de nitrógeno, Rojo: Átomo de Boro. Wu H.S et al, 2005. ....	23
<b>Figura 5.</b> Estructura del NO y el fullereno $B_{36}N_{36}$ prístino. ....	39
<b>Figura 6.</b> Enlaces homonucleares del fullereno $B_{36}N_{36}$ , caso modificado. a) Reemplazo de un átomo de boro por un átomo de Nitrógeno (átomo azul) en una cara cuadrada. b) Reemplazo de un átomo de boro por un átomo de Nitrógeno en una cara hexagonal. ....	40
 <b>Complejo <math>B_{36}N_{36}</math> (prístino)- (NO)n, n=1 en fase gas/acousa</b>	
<b>Figura 7.</b> Búsqueda del sistema de mínima energía.....	49
<b>Figura 8. a</b> Sistema BNF-NO de mínima energía optimizado. <b>b</b> Mapa del potencial electrostático, MEP (rojo: carga negativa) del sistema BNF-NO de mínima energía optimizado. <b>c</b> Cargas NBO del fullereno prístino inicial $B_{36}N_{36}$ y de la molécula de NO. <b>d</b> Cargas NBO del sistema BNF-NO de mínima energía optimizado. <b>e</b> Espectro IR del Complejo BNF-NO de mínima energía optimizado. ....	51
<b>Figura 9.</b> Sistema BNF-NO de mínima energía optimizado en fase acuosa. ...	52
 <b>Complejo <math>B_{36}N_{36}</math> (modificado)- (NO)n, n=1 en fase gas/acousa</b>	
<b>Figura 10.</b> Búsqueda del sistema de mínima energía. ....	53
<b>Figura 11. a</b> Sistema BNF-NO de mínima energía optimizado. <b>b</b> Mapa del potencial electrostático, MEP (rojo: carga negativa) del sistema BNF-NO modificado optimizado. <b>c</b> Cargas eléctricas según método NBO del complejo $B_{36}N_{36}$ (modificado) -NO en su geometría inicial. <b>d</b> Cargas NBO del sistema BNF-NO optimizado. <b>e</b> Espectro IR del complejo de mínima energía BNF-NO optimizado. ....	55
<b>Figura 12.</b> Sistema BNF-NO de mínima energía optimizado en fase acuosa..	56



### **Complejo B<sub>36</sub>N<sub>36</sub> (prístino)- (NO)<sub>n</sub>, n=2 en fase gas/acousa**

- Figura 13.** Búsqueda del sistema de mínima energía.....57
- Figura 14. a** Sistema BNF-(NO)<sub>2</sub> de mínima energía optimizado. **b** Mapa del potencial electrostático, MEP (rojo: carga negativa) del sistema BNF-(NO)<sub>2</sub> de mínima energía optimizado. **c** Cargas NBO del fullereno prístino inicial B<sub>36</sub>N<sub>36</sub> y (NO)<sub>2</sub>. **d** Cargas NBO del sistema BNF-(NO)<sub>2</sub> de mínima energía optimizado. **e** Espectro IR del Complejo BNF-(NO)<sub>2</sub> de mínima energía optimizado.....59
- Figura 15.** Sistema BNF-NO de mínima energía optimizado en fase acuosa. .60

### **Complejo B<sub>36</sub>N<sub>36</sub> (modificado)- (NO)<sub>n</sub>, n=2 en fase gas/acousa**

- Figura 16.** Búsqueda del sistema de mínima energía. ....61
- Figura 17. A** Sistema BNF-(NO)<sub>2</sub> de mínima energía optimizado. **B** Mapa del potencial electrostático, MEP (rojo: carga negativa) del sistema BNF-(NO)<sub>2</sub> modificado optimizado. **C** Cargas eléctricas según método NBO del complejo B<sub>36</sub>N<sub>36</sub>(modificado)-(NO)<sub>2</sub> en su geometría inicial. **D** Cargas NBO del sistema BNF-(NO)<sub>2</sub> optimizado. **E** Espectro IR del complejo de mínima energía BNF-(NO)<sub>2</sub> optimizado. ....63
- Figura 18.** Sistema BNF-NO de mínima energía optimizado en fase acuosa. .64

### **Complejo B<sub>36</sub>N<sub>36</sub> (prístino)- (NO)<sub>n</sub>, n=4 en fase gas/acousa**

- Figura 19.** Búsqueda del sistema de mínima energía .....65
- Figura 20. a** Sistema BNF-(NO)<sub>4</sub> de mínima energía optimizado. **b** Mapa del potencial electrostático, MEP (rojo: carga negativa) del sistema BNF-(NO)<sub>4</sub> de mínima energía optimizado. **c** Cargas NBO del fullereno prístino inicial B<sub>36</sub>N<sub>36</sub> y (NO)<sub>4</sub>. **d** Cargas NBO del sistema BNF-(NO)<sub>4</sub> de mínima energía optimizado. **e** Espectro IR del Complejo BNF-(NO)<sub>4</sub> de mínima energía optimizado. ....67
- Figura 21.** Sistema BNF-NO de mínima energía optimizado en fase acuosa. .68

### **Complejo B<sub>36</sub>N<sub>36</sub> (modificado)- (NO)<sub>n</sub>, n=4 en fase gas/acousa**

- Figura 22.** Búsqueda del sistema de mínima energía.....69
- Figura 23. A** Sistema BNF-(NO)<sub>4</sub> de mínima energía optimizado. **B** Mapa del potencial electrostático, MEP (rojo: carga negativa) del sistema BNF-(NO)<sub>4</sub> modificado optimizado. **C** Cargas eléctricas según método NBO del complejo B<sub>36</sub>N<sub>36</sub>(modificado)-(NO)<sub>4</sub> en su geometría inicial. **D** Cargas NBO del sistema

BNF-(NO) <sub>4</sub> optimizado. <b>E</b> Espectro IR del complejo de mínima energía BNF-(NO) <sub>4</sub> optimizado. ....	71
<b>Figura 24.</b> Sistema BNF-NO de mínima energía optimizado en fase acuosa ..	72
<b>Figura 25.</b> Búsqueda de sistemas de mínima energía finales. ....	73
<b>Figura 26.</b> Mapas de potencial electrostático finales. ....	74
<b>Figura 27.</b> Energías de adsorción finales.....	75
<b>Figura 28.</b> Momentos dipolares finales caso prístino (azul)/modificado (naranja). ....	76
<b>Figura 29.</b> Potenciales químicos finales caso prístino (azul)/modificado (naranja). ....	77
<b>Figura 30.</b> Funciones trabajo finales caso prístino(azul)/modificado (naranja). ....	77
<b>Figura 31.</b> Comportamiento eléctrico finales caso prístino(azul)/modificado (naranja). ....	78

# INTRODUCCIÓN

---

Con el nacimiento de las herramientas tecnológicas a lo largo de la historia, surge el poder de predecir, programar, simular, calcular y analizar sistemas y datos en un menor tiempo. Esto ha permitido principalmente la creación de diversos sistemas modelados matemáticamente con aproximaciones a los sistemas experimentales, lo que abre paso a la simulación molecular computacional que hoy en día conocemos.

La simulación computacional permite predecir o estudiar el comportamiento de un sistema molecular o atómico, debido a un cambio en la presión, temperatura, interacción con otros sistemas moleculares o atómicos, así como la sustitución de átomos o grupos funcionales en el sistema molecular.

El modelado computacional tiene como objetivo crear nuevos materiales o sistemas químicos con ciertas especificaciones puntuales, para ser utilizados en distintas áreas de la ingeniería, medicina, química y diseño de materiales, para mejorar de la calidad de la vida de las personas, medio ambiente y de los materiales. Todo esto se logra a través de distintos métodos, que tienen sus fundamentos en la química, física y matemáticas, por los cuales se van a predecir las propiedades de un material o sistema.

Estos métodos están implementados en distintos programas de química computacional, como lo es el programa Gaussian 09W, considerado en este trabajo de investigación. Este software de química computacional (Gaussian 09W) cuenta con distintos parámetros que describen al sistema, el cual permite realizar un análisis de sus propiedades y conocer el comportamiento del sistema cuando interactúa con otros sistemas moleculares/atómicos.

Por último, es importante conocer de manera clara y detallada el sistema molecular que se desea estudiar, como sus propiedades experimentales, las propiedades que se esperan en el sistema y su aplicación deseada. En la actualidad, se emplean de manera exitosa los métodos teóricos *ab initio* y la teoría del funcional de la densidad para estudiar los sistemas en fase gas o en disolución y para determinar los efectos entre la interacción de las distintas especies ([Senent, 2009](#)).

# PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El Óxido Nítrico (NO, por sus siglas en inglés *Nitric Oxide*) es un radical libre que se produce activamente en nuestro cuerpo y juega un papel importante en la transducción de señales vasculares y neurológicas, la contractilidad del músculo liso, la bioenergética, la adhesión y agregación plaquetaria, la inmunidad y las regulaciones de muerte celular ([Paolo, 2013](#)).

Debido a su gran importancia, la molécula de NO ha sido estudiada en los últimos años y diversos estudios han relacionado al NO con distintas enfermedades, además de acelerar los procesos de envejecimiento en el cuerpo ([Raju et al., 2005](#)). Por lo que los estudios sugieren que un control defectuoso de los niveles de NO provocan patologías ([Sharma et al., 2007](#)), como la hipertensión, disfunciones cardiovasculares, neurológicas, artritis, diabetes, shocks de asma e incluso esclerosis múltiple.

La contraparte del NO está en función a su concentración y la producción de peroxinitrito (interacción directa entre NO y el superóxido  $O_2^-$ ) en el cuerpo, así como los niveles de concentración de especies reactivas de oxígeno y nitrógeno ([Guzik et al., 2002](#)).

La disfunción en la producción de NO en el cuerpo se puede generar ya sea solo o en combinación con especies reactivas de oxígeno (ROS, por sus siglas en inglés *Reactive Oxygen Species*)/nitrógeno (RNS, por sus siglas en inglés *Reactive Nitrogen Species*), las cuales también contribuyen a una situación conocida como estrés nitrosativo (NS, por sus siglas en inglés *Nitrosative Stress*) y oxidativo (OS, por sus siglas en inglés *Oxidative Stress*) ([Guzik et al., 2002](#)).

De manera general, la disfunción en los niveles de NO en el cuerpo puede contribuir a las distintas patologías, ya sea al desacoplar electrones ([Pou et al., 1999](#)), reaccionar con ROS/RNS ([Guizik et al., 2002](#)), inactivar enzimas antioxidantes ([Dobashi et al., 1997](#)), o iniciar el proceso conocido como "apoptosis" ([Wang et al., 2021](#)).

# JUSTIFICACIÓN

El NO puede ser protector (actuar como antioxidante) o destructivo (actuar como oxidante) en el cuerpo, (según el contexto) (Andoh et al., 2000) e intervenir a diferentes enfermedades y patologías en función a sus niveles de concentración (Pacher et al., 2007). Por tanto, establecer mecanismos que regulen el equilibrio del NO es fundamental para obtener una mejor comprensión de las patologías cardiovasculares, neurológicas, diabetes, artritis, shocks de asma, hipertensión, esclerosis múltiple y procesos de envejecimiento (Raju et al., 2005).

Es por ello que en este trabajo de investigación se busca proteger a la molécula de óxido nítrico NO sobre la superficie de nitruro de boro  $B_{36}N_{36}$  prístina y con enlaces homonucleares generadas a la estructura por la permutación de átomos. Por su parte el fullereno de nitruro de boro  $B_{36}N_{36}$  es conocido por ser energéticamente y vibracionalmente estable (Simone et al., 1999). Adicionalmente, la geometría más estable de la nanoestructura  $B_{36}N_{36}$  prístina es la considerada en este trabajo de investigación, la cual está formada por anillos de seis F4 (*four-membered*) y 32 F6 (*six-membered*) (Wu et al., 2005).

Mas aún, tener una nanoestructura fullerenica de  $B_{36}N_{36}$  con enlaces homonucleares, hace que se genere un desorden en la nanoestructura y como consecuencia las cargas del fullereno  $B_{36}N_{36}$  se distribuyan de manera diferente, además de generar una inestabilidad en sus enlaces. Esto causa que los enlaces sean menos fuertes y por tanto se pueden generar enlaces en la nanoestructura de manera satisfactoria (Olivia, 2021).

Por otro lado, para su aplicación biológica es deseable que la nanoestructura posea una buena solubilidad en agua, por lo que se propone un estudio más para caracterizar la interacción entre el fullereno  $B_{36}N_{36}$  (prístina y con enlaces homonucleares) y la molécula de NO en fase acuosa.

# OBJETIVO GENERAL

Analizar la adsorción de la molécula de óxido nítrico (NO) sobre las nanoestructuras de boro-nitrógeno ( $B_{36}N_{36}$ ; prístina y con enlaces homonucleares) de acuerdo con el esquema proporcionado por la Teoría del Funcional de la Densidad.

# OBJETIVOS PARTICULARES

1. Encontrar la posición más estable de adsorción entre la molécula de óxido nítrico (1, 2 y 4) y las nanoestructuras de boro-nitrógeno ( $B_{36}N_{36}$  prístina y con enlaces homonucleares).
2. Obtener y analizar los descriptores cuánticos de los complejos de mínima energía  $B_{36}N_{36}-(NO)_n$ ;  $n=1,2,4$  y  $B_{36}N_{36}/$ Enlaces homonucleares $-(NO)_n$ ;  $n=1,2, 4$
3. Analizar la estabilidad de los complejos de mínima energía  $B_{36}N_{36}-(NO)_n$ ;  $n=1,2,4$  y  $B_{36}N_{36}/$ Enlaces homonucleares $-(NO)_n$ ;  $n=1,2, 4$ , utilizando una multiplicidad distinta y a través de los espectros IR.
4. Analizar el efecto del medio acuoso sobre los complejos estables  $B_{36}N_{36}-(NO)_n$ ;  $n=1,2,4$  y  $B_{36}N_{36}/$ Enlaces homonucleares $-(NO)_n$ ;  $n=1,2, 4$ .

# HIPÓTESIS

Es posible la adsorción de las moléculas de óxido nítrico por las nanoestructuras de boro-nitrógeno  $B_{36}N_{36}$  (prístina y caso modificado de enlaces homonucleares) debido a la naturaleza de su interacción (quimisorción), por lo que es viable proponerlos como protectores de dicha especie química.

# CAPÍTULO 1

## ANTECEDENTES

---

### ¿Qué es el Óxido Nítrico?

El Óxido Nítrico (NO) es un radical libre con un electrón desapareado en un orbital  $\pi^*$  de la molécula y está conformada por un átomo de oxígeno y nitrógeno. Éste juega un papel importante en la transducción de señales vasculares y neurológicas, la contractilidad del músculo liso, la bioenergética, la adhesión y agregación plaquetaria, la inmunidad y las regulaciones de muerte celular (Paolo, 2013). El NO puede ser clasificado tanto como una especie reactiva de oxígeno (ROS, Reactive Oxygen Species) como una especie reactiva de nitrógeno (RNS, Reactive Nitrogen Species) o de manera conjunta una especie reactiva de oxígeno y nitrógeno (RONS, *Reactive Oxygen and Nitrogen species*). El óxido nítrico es producido en nuestro cuerpo de diferentes formas a través de la enzima conocida como óxido nítrico sintasa, la cual se explica a continuación.

### Óxido Nítrico Sintasa

El Óxido Nítrico sintasa (NOS, por sus siglas en inglés: *Nitric Oxide Synthases*) produce Óxido Nítrico (NO) (Stuehr, 1997) utilizando una terminal de átomo de nitrógeno en la molécula L-arginina que posteriormente se transforma en citrulina. La palabra "Sintasa (*Synthases*, del inglés)" se refiere a la enzima que produce Óxido Nítrico en el cuerpo. Existen tres tipos de isoformas del NOSs (Paolo S., 2013) nombradas según el lugar donde se detectaron inicialmente. Las conocidas cNOSs (constitutive NOSs) están conformadas por:

- a) Las eNOS (endothelial NOS): se encuentran en las células endotelial.
- b) Las nNOS (neuronal NOS): se encuentran en el sistema nervioso.
- c) Las iNOS (endothelial NOS): se producen típicamente por la estimulación de las células inmunocomponentes.

Las eNOS son probablemente las isoformas fisiológicamente más dominantes de nuestro cuerpo y han sido detectadas con alta pureza (Bates et al., 1996) en las mitocondrias, las células rojas de la sangre, plaquetas y en el miocardio, probablemente en otras células y tejidos. Experimentalmente, la producción de NO puede ser estimulada y controlada farmacológicamente en las células a través de la activación /inhibición de las células NOS, a través de donadores de NO.

## Bajos/altos niveles de concentraciones de NO en el cuerpo

El óxido nítrico NO es una molécula esencial en el cuerpo humano, sin embargo, en ocasiones se genera un exceso de NO en el cuerpo humano, a esto se le conoce como estrés nitrosativo (Raju et al., 2005). El estrés nitrosativo se puede producir por una producción descontrolada de NO en el cuerpo o por su interacción constante con las especies reactivas presentes en el organismo, comúnmente conocidas como ROS, por sus siglas en inglés (*reactive oxygen species*) (Guzik et al., 2002). Por su parte, los átomos de nitrógeno poseen electrones de valencia desequilibrados, por lo que, son altamente reactivos y propensos a llenar su capa de valencia exterior con otros átomos o moléculas, lo que puede conducir a la producción de radicales libres secundarios como el peroxinitrito ( $\text{ONOO}^-$ ) y el anión hidróxido ( $\text{OH}^-$ ), así como la producción de no radicales tóxicos como lo son el peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), el dióxido de dinitrógeno ( $\text{N}_2\text{O}_2$ ) y ácido nitroso ( $\text{HNO}_2$ ) (Stykel & Ryan, 2022).

Estudios recientes han demostrado que el estrés nitrosativo juega un papel importante en los procesos fisiopatológicos de muerte celular. La muerte celular es una manifestación del cese irreversible y del fin de la vida, que ocurre ampliamente durante el desarrollo y los procesos patológicos en los seres vivos (Wang et al., 2021).



Se ha informado que los pacientes con la enfermedad de Parkinson (EP) tienen especies reactivas de nitrógeno (RNS) elevadas en el líquido cefalorraquídeo (Santos et al., 2022) y en la sangre (Kouti et al., 2013), principalmente con altos niveles de nitrito/nitrato. Esto se debe a que los neutrófilos de los glóbulos blancos en los pacientes con EP tienen una mayor expresión de nNOS (por sus siglas en inglés, *neuronal nitric oxide synthase*) y, por tanto, una mayor capacidad para producir un exceso de NO (Gatto et al., 1999).

Por otro lado, la disfunción de óxido nítrico en el cuerpo también puede conducir y generar algo que se le conoce como estrés oxidativo, similar al estrés nitrosativo. Ambos en conjunto pueden provocar enfermedades cardiovasculares, neurológicas, hipertensión, diabetes, acelerar los procesos de envejecimiento, esclerosis múltiple, entre otras.

El estrés oxidativo es causado por un desequilibrio entre la producción y la acumulación de especies reactivas de oxígeno (ROS) en las células de los tejidos, también interviene en la capacidad de los sistemas biológicos para desintoxicar estos productos reactivos (Cooke et al., 2003), el cual puede intervenir el NO al producir especies reactivas en el cuerpo. Existe evidencia que demuestra que el estrés oxidativo puede ser responsable de la aparición y/o progresión de diversas enfermedades como cáncer, diabetes, trastornos metabólicos, aterosclerosis y enfermedades cardiovasculares (Taniyama et al., 2003). Las proteínas también pueden verse dañadas por el estrés oxidativo, sufriendo modificaciones conformacionales que podrían determinar una pérdida o un deterioro de su actividad enzimática (Halliwell, 2007; Frei, 1999). El cáncer puede ser impulsado y/o promovido por anomalías cromosómicas y activación oncogénica determinada por el estrés oxidativo (Valko et al., 2007). El estrés oxidativo también puede causar una variedad de modificaciones en la estructura del ADN, por ejemplo, lesiones de bases y azúcares, enlaces cruzados entre ADN y proteínas, roturas estándar y sitios libres de bases (Pizzino et al., 2014).

La confirmación de la aparición del estrés oxidativo en el cuerpo humano y en de los seres vivos, se dio de manera repentina. Por su parte, el estrés oxidativo fisiológico de bajo nivel es esencial para la señalización redox, mientras que el estrés oxidativo supra fisiológico de alto nivel puede ser perjudicial (Pizzino et al., 2017).

# Nanoestructura de nitruro de boro

---

Las nanoestructuras han sido objeto de estudio por toda la comunidad científica en los últimos años, especialmente la nanoestructura de nitruro de boro (Najafi, 2017). Estas nanoestructuras han sido propuestas en diferentes campos como el farmacéutico, la medicina y la industria (Priya et al., 2016), debido a su buena estabilidad química, vibracional y térmica, además de su gran resistencia a la oxidación (Zope et al., 2005).

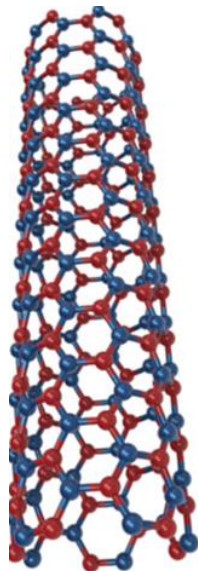
Las propiedades más relevantes de las nanoestructuras de nitruro de boro es que éstas no son citotóxicas e hidrofóbicas, por lo que pueden ser candidatos prometedores para diferentes aplicaciones biológicas y especialmente en los campos de la nanomedicina (Shakerzadeh et al., 2022). El nitruro de boro se informó como un material sintético en fase cúbica en 1957 (Dobrzhinetskaya et al., 2014) y se hizo bastante atractivo debido a su diversidad de estructuras a granel, como  $B_{12}N_{12}$ ,  $B_{16}N_{16}$  y  $B_{28}N_{28}$  (Stephan et al., 1998), estas geometrías están formadas por cuadrados, pentágonos y hexágonos. Estas estructuras incrementaron su interés por sus propiedades electrónicas y como consecuencia han sido propuestas como dispositivos optoelectrónicos, sensores y para la administración de fármacos (Paul et al., 2022).

En 2004, se reportó de manera experimental la nano jaula  $B_{36}N_{36}$  junto con otras estructuras (Oku et al., 2004), esto dio paso a la aparición de isómeros correspondientes a esta misma estructura como lo son el prístino (P), tetraedro (T), dodecágono (D) y un nuevo isómero spinner (S). La nanoestructura prístina presenta una mayor estabilidad química según su energía de cohesión en comparación con los otros isómeros bajo la siguiente tendencia  $P > T > D > S$ , lo que indica su posible aplicación relacionada con solventes como el agua (Salazar et al., 2023). Esta nano jaula  $B_{36}N_{36}$  prístina ha sido estudiada como una posible separación controlada por carga de nitrógeno del gas natural (Sun et al., 2014). Hay otros estudios de Nigam et al. que han purificado esta estructura P con partículas magnéticas para mejorar el proceso de oxidación del CO (Nigam & Majumder, 2008). Con respecto a la administración de medicamentos, Ganji et al. han informado la interacción entre la nanoestructura de P y el aminoácido glicina y establecieron que estos materiales pueden

formar enlaces a través del oxígeno carbonílico, por lo que esto se puede proponer en el campo médico (Ganji et al., 2010).

Los enlaces homonucleares han sido estudiados recientemente en las nanoestructuras de nitruro de boro y han demostrado mejorar la energía de adsorción entre el anión superóxido  $O^{-2}$  y el fullereno  $B_{12}N_{12}$  (Olivia, 2021), sin embargo, los efectos de los enlaces homonucleares sobre las nanoestructuras de nitruro de boro  $B_{36}N_{36}$  aún no han sido estudiados.

## Nanotubos B-N



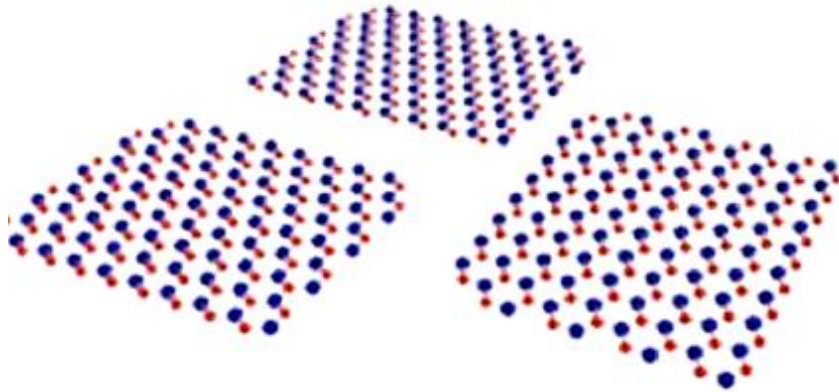
**Figura 1.** Nanotubo de boro-nitrógeno. Azul: Átomo de boro, Rojo: Átomo de nitrógeno. Kim et al., 2018.

Los nanotubos de boro-nitrógeno (Kim et al., 2018) (BNNTs, por sus siglas en inglés *Boro Nitride Nanotubes*) son materiales unidimensionales importantes de las últimas décadas, éstos fueron sintetizados por primera vez en 1995. Gracias a su nanoestructura (Maselugbo et al., 2022) los BNNTs tienen una gran resistencia mecánica, alta conductividad térmica, propiedades piezoeléctricas, gran resistencia a la oxidación, entre muchas más. Estas nanoestructuras tienen una geometría tubular parecida a los nanotubos de carbono (como los nanotubos de carbono de pared única o multi-pared). Los átomos de boro y nitrógeno dispuestos en una configuración hexagonal. Su reciente síntesis los ha hecho un candidato favorito para ser un material multifuncional.

Algunas de las características (Kim et al., 2018; Ma et al., 2024) que se destacan en los BNNTs son:

1. **Propiedades Mecánicas:** Los nanotubos de B-N son materiales con una alta resistencia mecánica. Son rígidos y tienen una gran tenacidad.
2. **Propiedades Eléctricas:** pueden conducir electricidad con eficacia y, en algunos casos, pueden actuar como semiconductores para aplicaciones en dispositivos electrónicos.
3. **Propiedades Ópticas:** Los nanotubos de B-N también pueden tener propiedades ópticas interesantes, incluyendo la absorción y emisión de luz en diferentes rangos del espectro.
4. **Estabilidad Térmica:** Los nanotubos de B-N son estables a altas temperaturas y tienen una buena resistencia al calor.
5. **Compatibilidad Química:** Los nanotubos de B-N son químicamente estables y pueden resistir la corrosión y la degradación en una variedad de entornos.

# Nanohojas de B-N



**Figura 2.** Nanohojas de boro-nitrógeno. Azul: Átomo de boro, Rojo: Átomo de nitrógeno. Wang et al., 2021.

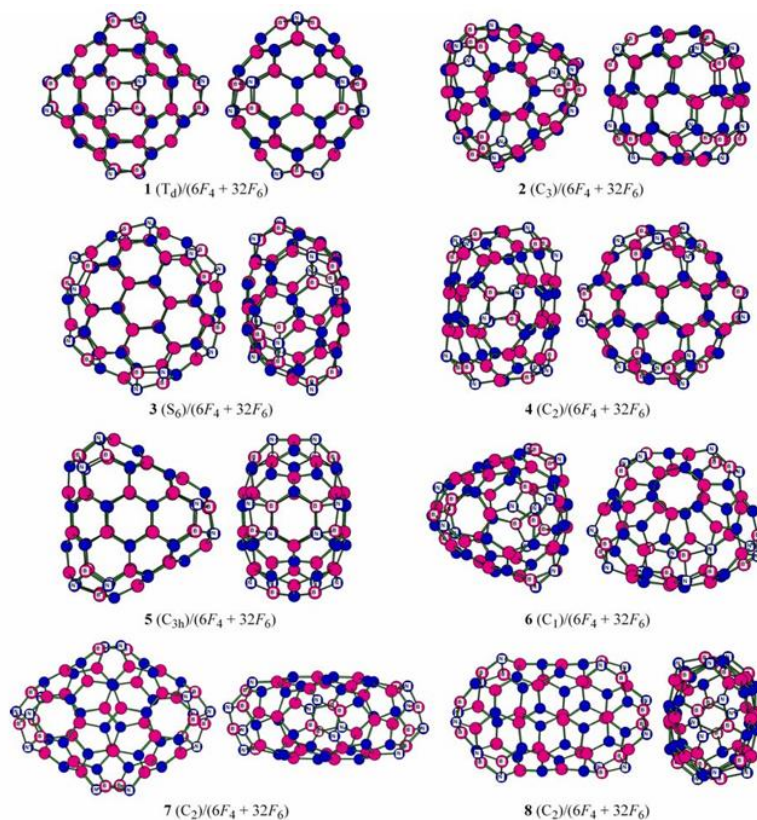
Las nanohojas de nitruro de boro (BN) ([Castelletto et al., 2020](#)) son materiales bidimensionales que consisten en capas de átomos de boro y nitrógeno dispuestas en una estructura hexagonal similar al grafeno. Estas nanohojas tienen diversas aplicaciones potenciales en campos como la electrónica, la nanotecnología, los materiales compuestos y la investigación biomédica. Por ejemplo, pueden utilizarse como componentes en dispositivos electrónicos de alta eficiencia energética o como refuerzo en materiales compuestos para mejorar su resistencia y conductividad térmica.

Tienen una serie de propiedades ([Viana et al., 2020](#); [Wang et al., 2021](#)) interesantes, que pueden incluir:

1. Buena estabilidad térmica y química: Las nanohojas de BN son altamente estables y pueden soportar altas temperaturas y ambientes químicos agresivos.
2. Alta conductividad térmica: A pesar de ser eléctricamente aislantes, las nanohojas de BN tienen una excelente conductividad térmica, lo que las hace útiles en aplicaciones que requieren disipación de calor.

- Alta resistencia mecánica: Son materiales muy fuertes y rígidos, lo que las hace útiles como refuerzo en materiales compuestos.
- Baja fricción y alta lubricidad: Las nanohojas de BN tienen propiedades de lubricación similares al grafito, lo que las hace adecuadas para aplicaciones en lubricación y recubrimientos.
- Buena transparencia óptica: Son transparentes en el espectro visible y tienen una banda prohibida ancha, lo que las hace útiles en aplicaciones ópticas.

## Fullerenos de B-N



**Figura 3.** Fullerenos de boro-nitrógeno. Azul: Átomo de nitrógeno, Rojo: Átomo de Boro. Wu H.S et al, 2005.

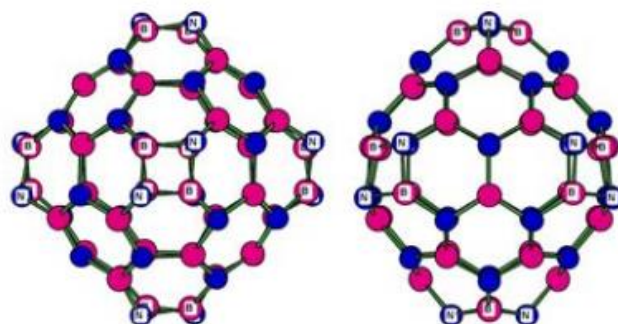
Los fullerenos de B-N (Stephan et al., 1998) son una clase especial de fullerenos que contienen átomos de boro (B) y nitrógeno (N) en su estructura molecular.

Estos compuestos son similares a los fullerenos de carbono (C), que son moléculas de forma esférica o elipsoidal compuestas principalmente de átomos de carbono dispuestos en patrones hexagonales y pentagonales.

Los fullerenos B-N tienen propiedades únicas debido a la presencia de átomos de boro y nitrógeno en su estructura, que pueden diferir significativamente de los fullerenos de carbono puro. Algunas de estas propiedades (Kroto et al., 1985; Rubio, 2019) y características incluyen:

1. Modulación de propiedades electrónicas: La incorporación de átomos de B y N puede alterar las propiedades electrónicas de los fullerenos, como la conductividad eléctrica y la estructura de bandas.
2. Estabilidad y reactividad controladas: Los fullerenos B-N pueden tener una mayor estabilidad térmica y química en comparación con los fullerenos de carbono puro, lo que los hace potencialmente útiles en diversas aplicaciones.
3. Potencial para aplicaciones en electrónica y catálisis: Las propiedades electrónicas y la reactividad de los fullerenos B-N pueden hacerlos adecuados para su uso en dispositivos electrónicos y como catalizadores en diversas reacciones químicas.

## Fullereno $B_{36}N_{36}$



**Figura 4.** Estructura del fullereno  $B_{36}N_{36}$ . Azul: Átomo de nitrógeno, Rojo: Átomo de Boro. Wu H.S et al, 2005.

El fullereno  $B_{36}N_{36}$  está compuesto por 36 átomos de boro (B) y 36 átomos de nitrógeno (N) dispuestos en una estructura esférica o elipsoidal. Esta molécula tiene una simetría icosaédrica y pertenece al grupo de los fullerenos, que son moléculas cerradas con estructura de jaula. Esta estructura se forma por 6 anillos cuadrados y 32 anillos hexagonales (ver figura 4) y es la geometría más estable (Wu et al., 2005) en comparación con los demás isómeros (tetraedro, dodecágono y spinner). Adicional a esto, ocurre un fenómeno de separación de carga que tiene lugar entre el Boro (B) y el Nitrógeno (N), en donde el átomo de boro actúa como una especie deficiente de electrones (ácido de Lewis) y el átomo de nitrógeno actúa como una especie rica en electrones (base de Lewis) (Hussian et al., 2020). Por otro lado, la longitud de enlace entre el átomo de B-N varía según la posición en la que se encuentre, ya sea que el enlace sea entre un anillo cuadrado y uno hexagonal o entre dos anillos hexagonales.

## Simulación computacional

---

Las súper computadoras aparecen en el mundo de la química en un tiempo relativamente reciente, sin embargo, debido al rápido aumento de su potencia, estos se han convertido en una herramienta de gran valor de estudio y comprensión para los sistemas químicos que hoy en día conocemos. La calidad de los resultados obtenidos ha permitido que las técnicas computacionales se estén generalizando en diversos campos de la química, biología y farmacología, debido a que las propiedades de cualquier material están directa o indirectamente relacionadas con su estructura molecular (Alemán et al., 2003). Es decir, que como consecuencia de la estructuración de las macromoléculas que constituyen a un sistema o material se conocen sus propiedades. De este punto surge el estudio de la estructura de un material, el cual nos permite comprender el origen de sus propiedades y la importancia del desarrollo de técnicas computacionales basadas en la simulación molecular. Los métodos de simulación molecular nos permiten obtener información microscópica de un sistema objeto de estudio, los cuales se pueden agrupar en dos grupos: los métodos clásicos y los métodos cuánticos.



Los métodos clásicos representan al sistema como un conjunto de partículas elementales, localizadas sobre los núcleos, en donde las interacciones son una sumatoria de los términos energéticos descritas mediante expresiones basadas en la mecánica clásica. Por otro lado, los métodos cuánticos, son descritos mediante un sistema molecular a través de un conjunto de núcleos y electrones, que siguen las leyes fundamentales de la mecánica cuántica.

Haciendo la comparación entre estos dos métodos computacionales, con el uso de los potenciales de carácter clásico tenemos una descripción menos rigurosa del sistema que se está estudiando, pero a su vez estos métodos clásicos también representan un menor gasto computacional.

Las técnicas computacionales basadas en la mecánica cuántica ofrecen una mayor confianza y rigurosidad, al momento de estudiar un sistema químico. Estos métodos permiten obtener propiedades fiables en la geometría o en la energía de los sistemas químicos, debido a que éstos consideran a los electrones de manera explícita y con esto se pueden cuantificar propiedades como la distribución de carga, momento dipolar, etc. Sin embargo, una de las desventajas que presenta este método a cambio de obtener resultados fiables, son los altos requerimientos computacionales que se necesitan para realizar estos cálculos, además de que los sistemas aplicados deben estar constituidos por pocos átomos.

Dentro de la mecánica cuántica se postula la existencia de una función de onda ( $\psi$ ) (Aleman & Muñoz, 2003) o también conocida como función de estado, en esta se contiene toda la información posible del sistema y para poder obtenerla es necesario resolver la ecuación de Schrödinger:

$$H\psi = E\psi \quad (1)$$

donde  $H$  es el operador Hamiltoniano que incluye la energía cinética y potencial de núcleos y electrones, y  $E$  es la energía del sistema. La solución analítica de esta ecuación solo es posible para sistemas de tipo hidrogenoide, es decir, con un solo electrón.

Con la finalidad de estudiar sistemas de mayor tamaño se introduce toda una serie de simplificaciones entre la que se destaca la famosa aproximación de Born-Oppenheimer (Aleman & Muñoz, 2003), en donde se considera, de forma

muy razonable, que el movimiento de los núcleos es mucho más lento que el de los electrones. Otra de las simplificaciones introducidas es la representación de la función de onda en término de los orbitales moleculares (aproximación orbital), los cuales son representados como una combinación lineal de los orbitales atómicos (aproximación MO-LCAO, *Molecular Orbital-Linear Combination of Atomic Orbitals*).

En la práctica existen tres metodologías básicas para la resolución de la ecuación de Schrödinger: los métodos ab initio, los métodos semiempíricos y la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) (Parr & Yang, 1989). Las bases de estas tres metodologías son completamente distintas.

## Métodos ab-initio

Los métodos ab initio fueron inicialmente desarrollados para el tratamiento de moléculas aisladas, posteriormente fueron utilizadas para analizar la interacción entre moléculas. Los métodos ab initio (Jensen, 2007) son técnicas utilizadas en química computacional y física teórica para resolver las ecuaciones de la mecánica cuántica y predecir las propiedades de sistemas moleculares o materiales desde cero, es decir, sin hacer suposiciones o utilizar datos experimentales previos específicos para el sistema en cuestión. "Ab initio" es una expresión en latín que significa "desde el principio" o "desde el primer principio", lo que indica que estos métodos se basan en principios físicos fundamentales y no en aproximaciones o parámetros ajustados a datos experimentales.

Los métodos ab initio resuelven las ecuaciones de Schrödinger para describir la distribución electrónica y calcular las energías y otras propiedades de los sistemas químicos. Estas ecuaciones son extremadamente difíciles de resolver de manera exacta para sistemas complejos debido a la cantidad de partículas y la complejidad de las interacciones, por lo que se recurre a diferentes aproximaciones y métodos numéricos para hacerlo. Dentro de estos métodos se emplean formulismos químicos cuánticos de manera rigurosa, en los cuales no se consideran parámetros empíricos (Sczabo & Ostlund, 1996). El método más sencillo entre los métodos ab initio, es el método del campo auto consistente o mejor conocido como la teoría de Hatree-Fock (HF), el cual está

basado en un principio variacional y pretende encontrar la función de onda que minimiza la energía del sistema ([Sherrill, 2000](#)).

Los métodos ab initio son altamente precisos y pueden proporcionar información detallada sobre estructuras moleculares, energías de enlace, espectros y otras propiedades. Sin embargo, también son computacionalmente intensivos y pueden ser prohibitivamente costosos para sistemas muy grandes, lo que ha llevado al desarrollo de métodos semiempíricos y la Teoría del Funcional de la Densidad. Por último, los métodos ab initio son comúnmente utilizados en experimentos en donde se considera moléculas en fase gas, obteniéndose resultados con una gran precisión ([Senent, 2009](#)).

## Teoría de Hartree-Fock (HF)

La teoría de Hartree-Fock es una pieza fundamental en la representación y estudio de sistemas moleculares que hoy en día conocemos como la teoría de la estructura electrónica. La teoría de Hartree-Fock representa la base del estudio de los orbitales moleculares, los cuales son construcciones matemáticas que se aproximan a la realidad, en esta teoría, se postula el movimiento de los electrones en un sistema, a través de descriptores, funciones, ecuaciones y operadores conocidos, como lo son las funciones de onda, el operador Hamiltoniano y la energía, las cuales forman parte de la ecuación de Schrödinger a resolver ([Sherrill, 2000](#)).

En un inicio, con el desarrollo de las matemáticas, se obtuvo de manera clara la solución a la ecuación de Schrödinger de un sistema de un solo núcleo con un solo electrón, el átomo de hidrógeno. Más tarde la teoría de Hartree-Fock (HF) fue desarrollada para tener una aproximación a la solución de la ecuación de Schrödinger de un sistema de varios electrones, obteniéndose de manera exitosa mediante un determinante de Slater ([Kent, 2023](#); [Randazzo, 2009](#)). La función de onda se calcula considerando que cada electrón se mueve en un campo debido a los núcleos y un campo promedio creado por todos los demás electrones.

Dentro del método HF no se incluye a los electrones de manera individual (correlación electrónica) y tampoco la interacción entre cada electrón, lo cual

provoca que se genere una sobreestimación de la repulsión electrónica. La correlación electrónica puede tratarse con el método de perturbaciones de MøllerPlesset (MP) ([Sherrill, 2000](#)).

Otra metodología para considerar la correlación electrónica es incluir un descriptor que represente la interacción de configuración (CI). Para lograr esto se representa el estado electrónico fundamental de la molécula a través de una mezcla de todos los estados electrónicos posibles (cálculos full-CI). En algunas ocasiones la expansión deber ser truncada a solo unos pocos estados electrónicos accesibles (cálculos truncated-CI) por el costo computacional ([Alemán & Muñoz-Guerra, 2003](#)).

## Métodos semiempíricos

Los métodos semi-empíricos son una parte importante del modelado químico computacional de los sistemas moleculares y de los materiales ([Urquhart & Tuttle, 2024](#)). Dentro de estos métodos computacionales se consideran elementos empíricos (datos experimentales) con elementos teórico (modelos matemáticos). Son especialmente útiles ([Hehre et al., 1986](#)) cuando los métodos puramente teóricos son demasiado complejos o costosos, pero los datos experimentales están disponibles para informar y validar el modelo. Un ejemplo común es en la predicción de propiedades físicas o químicas de moléculas, donde los métodos semiempíricos utilizan datos experimentales de moléculas similares para estimar propiedades de una molécula específica.

En estos métodos semi-empíricos la teoría Hatree-Fock (HF) y la teoría del funcional de la densidad (DFT) son modificados a través de los parámetros que tienen su base en la experimentación y son ajustados para mejorar la velocidad de cálculo computacional ([Christensen et al., 2016](#)). Estos métodos están basados en el diferencial modificado del principio de superposición (MNDO, por sus siglas en inglés *Modified Neglect of Differential Overlap*).

En este método, se asignan diferentes parámetros tipos atómicos y son ajustados para reproducir propiedades como el calor de formación, variables geométricas, momentos dipolares y energías de ionización. Los parámetros se dividen en clases según sus compuestos como los hidrocarburos que forman

parte de una clase, los sistemas CHO, los sistemas CHN, entre otros. Las últimas versiones del método MNDO se denominan AM1, PM3 y PM7 por mencionar algunas ([Ramachandran et al., 2008](#)).

## Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT)

La Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT) es una herramienta fundamental para los físicos, químicos e ingenieros teóricos modernos. Después de varias décadas de desarrollo, los diversos programas de cálculos de los primeros principios de la estructura electrónica ahora están disponibles a través de softwares de química computacional ([Nomura & Akashi, 2024](#)).

La Teoría del Funcional de Densidad (DFT) ([Kurth et al., 2005](#)) es una teoría desarrollada exitosamente para el cálculo de la estructura electrónica atómica, molecular y de los sólidos. Esta está fundamentada por los teoremas de Hohenberg-Kohn y Kohn-Sham y su objetivo principal radica en la comprensión cuantitativa de las propiedades de los materiales a partir de las leyes fundamentales de la mecánica cuántica. La teoría del funcional de densidad adopta un enfoque en el cual se utiliza la densidad de un cuerpo como variable fundamental en lugar de la función de onda de muchos cuerpos. Dado que la densidad  $\rho(r)$  está en función de tres coordenadas espaciales (en lugar de las 3 coordenadas  $N$  de la función de onda), la teoría del funcional de densidad es computacionalmente factible para sistemas con numerosos átomos.

En 1964, Hohenberg y Khon ([Hohenberg, 1964](#)) demostraron que el estado fundamental de la energía electrónica de un sistema de  $N$  electrones puede ser descrita completamente por la densidad electrónica  $\rho(r)$ .

Con la introducción satisfactoria de los orbitales en la teoría de los funcionales de la densidad se fundó la base para su aplicación en la química computacional. En esta teoría se calcula ([Atkins & Friedman, 2011](#)) la densidad de probabilidad electrónica molecular ( $\rho$ ), además de lograr mejores aproximaciones a las propiedades fisicoquímicas del sistema estudiado en comparación con la teoría Hatree-Fock.

La energía es calculada de la siguiente manera (W. John & L. J. Sham, 1965):

$$E_{\text{DFT}}(\rho) = T_s[\rho] + E_{\text{ne}}[\rho] + J[\rho] + E_{\text{xc}}[\rho] \quad (2)$$

Donde  $T_s[\rho]$  es la energía cinética del electrón,  $E_{\text{ne}}[\rho]$  es la energía potencial de interacción núcleo-electrón y  $J[\rho]$  es la energía potencial de la interacción electrón-electrón. El término  $E_{\text{xc}}[\rho]$ , es la energía de correlación e intercambio que es calculada con un funcional de correlación e intercambio. (Los corchetes “[ ]” representan la dependencia con la densidad electrónica). La palabra “Funcional” hace referencia a una función de una función. Por lo que el funcional de densidad involucra una función de una función debido a que la energía está en función de la densidad electrónica  $E(\rho)$  y, este a su vez está en función de la posición  $\rho(r)$ , es decir:  $E[\rho(r)]$  o  $E(\rho(r))$ .

## Energía de correlación e intercambio

La energía de correlación e intercambio ( $E_{\text{xc}}[\rho]$ ), es la diferencia entre la energía exacta del sistema y la energía calculada de todas las contribuciones. Esto se hace al acoplar un sistema de electrones en interacción cero ( $\lambda = 0$ ) y de interacción total ( $\lambda = 1$ ). Expresándose de la siguiente manera (Langreth & Perdew, 1975):

$$E_{\text{xc}} = \frac{1}{2} \int d\vec{r} d\vec{r}' n(\vec{r}) \int d\vec{r}'' d\vec{r}''' \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}''|} n_{\text{xc}}(\vec{r}, \vec{r}'' - \vec{r}') \quad (3)$$

donde

$$n_{\text{xc}} = \frac{1}{2} (g(\vec{r}, \vec{r}') - 1) = n(\vec{r}') \int_0^1 d\lambda (g(\vec{r}, \vec{r}', \lambda) - 1) \quad (4)$$

donde  $g(\vec{r}, \vec{r}')$  es la función par de correlación y  $n_{\text{xc}}$  es el *hueco de intercambio y correlación* (efecto que tiene un electrón en el punto  $\vec{r}$  al encontrar otro electrón en el punto  $\vec{r}'$ ).  $E_{\text{xc}}$  es resultado de la interacción entre un electrón y su hueco de intercambio y correlación, para calcularla son necesarias diferentes aproximaciones (LDA, LSDA, GGA, (Perdew et al., 2005), definidos por John. P.

Perdew, las cuales se pueden clasificar a de acuerdo con la escalera de Jacob ([Perdew & Schmidt, 2001](#)).

## Funcional HSEh1PBE

El funcional HSEh1PBE se considera en este estudio para el análisis y la obtención de los resultados de la interacción entre la estructura B36N36 y la molécula de Óxido Nítrico (NO), este funcional forma parte de la teoría de los funcionales de la densidad, la cual está disponible en el software de química computacional GAUSSIAN 09.

La utilización de funcionales es indispensable para la realización de los cálculos de química computacional, debido a que estos consideran a la densidad ( $\rho$ ) de electrones. El funcional HSEh1PBE es un funcional híbrido, que fue desarrollado por Heyd-Scuseria-Enzerhof, este funcional está basado en la aproximación de gradientes generalizados y considera el intercambio-correlación entre las interacciones no covalentes, interacciones de dispersión y de largo alcance ([Heyd & Scuseria, 2004](#)), este se basa en un potencial de Coulomb.

Un funcional híbrido combina una fracción del intercambio Hatree-Fock (HF) y el intercambio de correlación DFT, por tanto, incluye teoría HF y teoría DFT en un mismo funcional ([Gaussian, 2024](#)). Un funcional híbrido ( $E_{xc}^{Hybrid}$ ) matemáticamente se puede definir de la siguiente manera:

$$E_{xc}^{Hybrid} = E_x^{HF} + E_c^{DFT} \quad (5)$$

Donde  $E_x^{HF}$  es la energía de intercambio Hatree-fock y  $E_c^{DFT}$  es la energía de intercambio-correlación DFT.

La energía de interacción Hatree-Fock exacta es expresada a través de los orbitales de Kohn-Fock en lugar de la densidad, por otra parte, el intercambio Hatree-fock con hibridación proporciona un esquema simple para mejorar los cálculos de algunas propiedades moleculares que tienden a ser mal descritas por los funcionales ab-initio simples ([Bickelhaupt & Baerends, 2000](#)).

El funcional HSEh1PBE (Krukau et al., 2006) combina el funcional intercambio-correlación PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) con una fracción del intercambio Hatree-Fock, por lo que la energía total es expresada como la suma de los términos de intercambio-correlación, incluyendo la contribución de intercambio Hatree-Fock. Dentro de este funcional se incluye el 25% de la energía de intercambio exacta de Hatree-Fock y un 75% del intercambio-correlación DFT (Gaussian, 2024). El funcional híbrido HSEh1PBE se define de la siguiente manera (Krukau et al., 2006):

$$E_{xc}^{HSEh1PBE} = \alpha E_x^{HF, SR}(\omega) + (1 - \alpha) E_x^{PBE, SR}(\omega) + E_x^{PBE, LR}(\omega) + (1 - \alpha) E_c^{PBE}, \quad (6)$$

donde  $E_x^{HF, SR}$  es la energía de intercambio Hatree-Fock de corto alcance,  $E_x^{PBE, SR}$  es la energía de intercambio PBE de corto alcance,  $E_x^{PBE, LR}$  es la energía de intercambio PBE de largo alcance y  $E_c^{PBE}$  es la energía de correlación PBE. El parámetro  $\alpha = 1/4$  (constante de combinación Hatree-Fock) derivada de la teoría de la permutación. En el funcional HSEh1PBE no hay una energía de intercambio Hatree-Fock de largo alcance, únicamente de corto alcance,  $\omega$  es un parámetro de apantallamiento, el cual define la separación de alcances. Cuando  $\omega = 0$ , el funcional híbrido HSEh1PBE se reduce al funcional híbrido PBEh (conocido en la literatura como PBE0 y cuando  $\omega \rightarrow \infty$ , el funcional híbrido HSEh1PBE se reduce al funcional híbrido PBE.

Por otra parte, numerosos estudios han evaluado el rendimiento de los resultados del funcional en una variedad de moléculas, demostrándose mejores resultados con el funcional HSEh1PBE (Heyd & Scuseria, 2004; Henderson et al., 2009). Por tanto, aplicar el funcional HSEh1PBE para el análisis del sistema  $B_{36}N_{36}-(NO)_n$ ;  $n=1,2,4$ , permite describir de manera adecuada la estabilidad estructural, energética y propiedades electrónicas del sistema (Reyes et al, 2021).

## Funciones de base

Las funciones de base también conocidas como conjunto de base, son representaciones matemáticas de los orbitales moleculares de una molécula



dada y en éstas se establecen restricciones para cada electrón en una región en particular del espacio (Sarangi et al., 2020). A medida que el conjunto de base sea mayor, las restricciones en los electrones serán menores. Por tanto, un mayor conjunto de base en un sistema se aproximará mejor a la forma real de los orbitales moleculares, pero a su vez requerirá un mayor gasto computacional. Existen distintas funciones de base, las bases más utilizadas se muestran a continuación (Zeng, 2010):

- a) La función de tipo Slater (Slater Type Orbits, STO): son funciones no ortogonales que presentan una rápida convergencia. Representadas de la siguiente manera:

$$\chi_{\zeta,n,l,m} = N r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_{l,m}(\Theta, \Phi), \quad (7)$$

donde el exponente orbital  $\zeta$ , es un parámetro determinado por las reglas de Slater de forma variacional, N es la constante de normalización y  $Y_{l,m}$  son las funciones armónicas.

- b) La función de tipo Gaussiana (Gaussian Type Orbits, GTO): son funciones ortogonales introducidas por Boys y se representan de la siguiente manera:

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \Theta, \Phi) = N r^{2n-2-1} e^{-\zeta r} Y_{l,m}(\Theta, \Phi) \quad (8)$$

## Conjunto de base 6-311G (d,p)

El conjunto de base 6-311G(d,p) se considera en este estudio para el análisis y la obtención de los resultados de la interacción entre la estructura B<sub>36</sub>N<sub>36</sub> y la molécula de Óxido Nítrico (NO), esta paquetería está disponible en el software de química computacional GAUSSIAN 09.

El conjunto de base 6-311G (d,p) (Timothy et al., 1983) es un conjunto de base utilizado comúnmente en cálculos de estructura y energía en química computacional. Este conjunto de base es especialmente adecuado para describir moléculas orgánicas y sistemas biológicos debido a su capacidad para

describir tanto la valencia interna (d) como la valencia de polarización (p) de los electrones. Esta es una base de triple valencia que está dividida con una doble polarización. El conjunto de base describe bien los dos enlaces conjugados en hibridación  $sp^2$  en las interacciones B-C, N – C, B – B y N – N (Kang et al., 2012). Por lo que, la función de base describirá de manera adecuada las interacciones dentro del sistema  $B_{36}N_{36}-NO_n$ ,  $n=1,2$  y 4.

La notación "6-311G (d,p)" (Hehre et al., 1972) proporciona información sobre la cantidad y el tipo de funciones de onda gaussiana utilizadas para aproximar la función de onda de una molécula.

- "6": Indica el número de funciones de onda gaussiana primitivas utilizadas para describir los electrones de valencia interna de los átomos ligados. En este caso, se utilizan seis funciones de onda gaussianas para los electrones internos.
- "3": Representa el número de funciones de onda gaussianas utilizadas para describir los electrones de valencia de los átomos ligados. En este conjunto, se utilizan tres funciones de onda gaussianas para los electrones de valencia.
- "11": Indica el número de funciones de onda gaussianas utilizadas para describir la valencia de polarización.
- "G": Indica que las funciones de onda gaussiana utilizadas están generalizadas.
- "(d,p)": Este término específico indica que se están utilizando funciones de onda para describir tanto la valencia interna (d) como la valencia de polarización (p).

## Estado fundamental

Una pieza importante en la simulación química cuántica es el conocido estado fundamental de un sistema molecular, en el cual se hace referencia al nivel mínimo de energía del sistema, también conocido como el estado de equilibrio

o el estado fundamental de un sistema. El estado fundamental es el estado en el cual un sistema se encuentra de manera natural en la naturaleza, es decir, es la energía preferida de un sistema para mantenerse en reposo a una temperatura y presión específica (Requena et al., 2015). En el contexto de la mecánica cuántica (Griffiths, 2004), el estado fundamental de un sistema cuántico es aquel en el que las partículas que lo componen (átomos, moléculas, etc.) ocupan los niveles de energía más bajos disponibles. Estos niveles de energía más bajos corresponden con los estados de menor energía permitidos por las leyes de la mecánica cuántica, y el estado fundamental representa el estado de energía más bajo posible para el sistema en cuestión.

Desde el punto de vista de un átomo, el estado fundamental corresponde al estado en el que todos los electrones ocupan los niveles de energía más bajos posibles, conocidos como niveles de energía "fundamentales" o "niveles de energía base". Cualquier excitación adicional de los electrones a niveles de energía más altos resultaría en un estado de energía más alto que el estado fundamental.

Por otra parte, el estado fundamental de la energía de un sistema en los métodos ab initio se minimiza a través de la teoría de Hartree-Fock mediante el conocido proceso iterativo llamado campo de auto consistencia (SCF, por sus siglas en inglés *Self-Consistent Field*), optimizado por medio de una matriz Hamiltoniana, con la finalidad de minimizar la energía del sistema molecular (Randazzo, 2009).

El estado fundamental en un sistema molecular es indispensable, debido a las condiciones requeridas para su aplicación en las distintas áreas con las propiedades y características específicas para su uso (Rahimi & Solimannejad, 2019). En resumen, el estado fundamental es el estado de energía más bajo que un sistema puede tener y es crucial para comprender el comportamiento y las propiedades de sistemas físicos y químicos desde una perspectiva cuántica.

## Energía total del sistema

Uno de los objetivos fundamentales en este proyecto es la obtención de la energía total de cada uno de los sistemas modelados a través de la teoría DFT

(implementado en Gaussian 09), por lo que a continuación se habla de la energía total del sistema.

La energía total de un sistema permite conocer la naturaleza de la interacción del complejo que se está estudiando y este varía según en las condiciones en las que se encuentra. La energía total del sistema en situaciones no-relativistas se puede aproximar a través de la sumatoria de las formas de energía en un sistema (Jaramillo, 2007). Existen cuatro tipos de manifestaciones de la energía; la cinética  $E_k$ , la energía potencial  $E_p$ , la energía interna representada por una  $U$  y la energía inherente de la masa representada de la siguiente manera  $E_m$  (Sonntag et al., 2002).

Por lo que, la energía total de un sistema ( $E_T$ ) es la sumatoria de la energía inherente a la masa  $E_m$ , la energía cinética  $E_k$ , la energía potencial  $E_p$  y la energía interna  $U$ .

Por su parte, la energía potencial  $E_p$  depende de los campos externos a los que está sometido el sistema y está dada en términos de la posición (Abbott & Vanness, 1991). La energía interna  $U$  considera la energía de las partículas que constituyen el sistema y las interacciones a corta distancia (Callen, 1985). Por lo que, la energía total de un sistema ( $E_T$ ) se representa de la siguiente manera:

$$E_T = E_m + E_k + E_p + U \quad (9)$$

En resumen, la energía total del sistema es una medida global de todas las formas de energía presentes en el sistema, y su comprensión es fundamental para el análisis y la descripción del comportamiento de sistemas físicos y químicos (Tuckerman, 2010). Por tanto, con la energía total del complejo, se puede conocer e interpretar la afinidad de interacción que se tiene entre sistemas moleculares. En este caso particular, la molécula de  $(NO)_n$  para  $n=1, 2, 4, 6$  cuando esta se encuentra interactuando con el fullereno de nitruro de boro  $B_{36}N_{36}$  prístino/modificado (Carreto et al., 2019).

# Softwares

---

## Arguslab

ArgusLab es un software de química computacional comúnmente utilizado para el modelado de moléculas en tres dimensiones (3D), además de permitir el cálculo de propiedades a nivel molecular, de la mecánica cuántica y empleando métodos semiempíricos. ArgusLab es compatible con sistemas operativos Windows y Linux, este programa puede ser descargado de manera gratuita a través de su página oficial [www.arguslab.com](http://www.arguslab.com). Los archivos generados a través del programa ArgusLab 4.0.1 son compatibles también con GAUSSIAN 09. Proporciona herramientas para la visualización de estructuras moleculares en 3D, así como para la optimización de la geometría molecular, el cálculo de energías y la predicción de propiedades químicas.

## Gaussian 09W

John Pople y Walter Kohn fueron los creadores del programa Gaussian, fueron galardonados con el premio Nobel de Química, por dicho mérito en 1998, dicho programa implementa diferentes metodologías para el estudio de los sistemas moleculares como métodos ab-initio, métodos semiempíricos y métodos basados en la teoría de los funcionales de la densidad (DFT) (Senent, 2009; Aleman et al., 2003). Actualmente se le ha dado el nombre a la simulación o modelado computacional como laboratorio virtual, haciendo una analogía de un laboratorio común en donde se realiza investigación, básica y profesional. De manera general el programa Gaussian hace uso de herramientas computacionales, como el software y hardware, además de hacer uso de conceptos de las ciencias exactas como las matemáticas, la física, la biología y la química (Rendazzo, 2009). Por último, Gaussian es un paquete de química computacional que cuenta con distintos métodos para calcular propiedades de sistemas moleculares, usando descriptores mecánico-cuánticos para las funciones de onda o de densidad electrónica, para más información consultar <https://www.gaussian.com/>.

# GaussView

Por otro lado, GaussView ([Gaussian, 2024](#)) es el visualizador del programa Gaussian, en el que se ofrece un amplio conjunto de capacidades de construcción y visualización. En este programa pueden construirse y manipularse las estructuras moleculares. Permite abrir y manipular una gran cantidad de archivos con diferentes extensiones como PDB, mol, sdf, cif, etc. Tiene diferentes opciones de visualización de espectros y superficies. También se pueden guardar y exportar imágenes en diferentes formatos y es desarrollado por Gaussian, Inc., la misma compañía que produce el software Gaussian. Es ampliamente utilizado para realizar cálculos de química cuántica. GaussView ofrece una interfaz gráfica de usuario (GUI) intuitiva que facilita la visualización de estructuras moleculares en 3D, la manipulación de geometrías moleculares, la interpretación de resultados de cálculos y la preparación de archivos de entrada para cálculos posteriores.

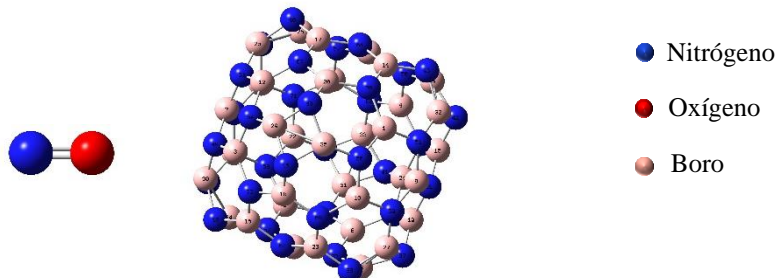
# CAPÍTULO 2

# METODOLOGÍA

---

## Descripción general

Se realizan cálculos computacionales de las interacciones de las moléculas de óxido nítrico  $(\text{NO})_n$ ,  $n = 1, 2, 4$  y el fullereno  $\text{B}_{36}\text{N}_{36}$  (ver figura 5), mediante el software de química computacional Gaussian 09W a través de la teoría de los funcionales de la densidad DFT, utilizando el funcional híbrido HSEh1PBE con un conjunto de base 6-311G (d, p).

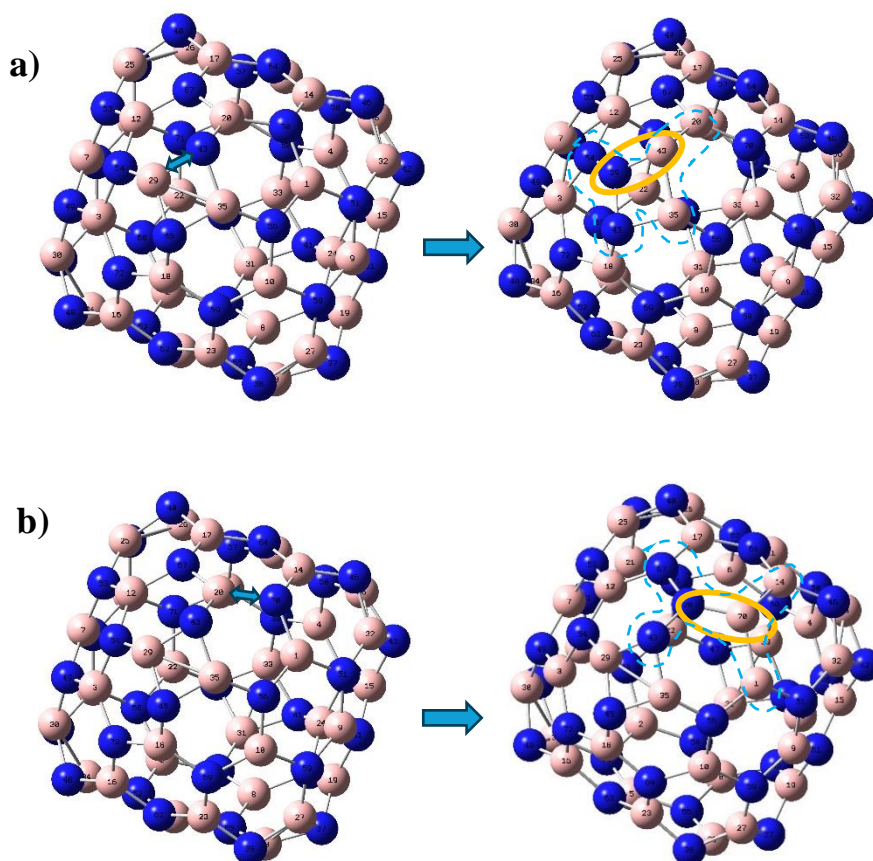


**Figura 5.** Estructura del NO y el fullereno  $\text{B}_{36}\text{N}_{36}$  prístino.

Se inicia con una búsqueda de sitios estructurales para  $\text{B}_{36}\text{N}_{36}$  (prístino/modificado)- $(\text{NO})_n$ ,  $n = 1, 2, 4$  y se modela a través de ArgusLab 4.01, posteriormente se optimizan los complejos en Gaussian 09W con un conjunto de base menor (6-31G(d)) con el objetivo de reducir el tiempo de cálculo computacional, seguido de esto los complejos  $\text{B}_{36}\text{N}_{36}$ - $(\text{NO})_n$ ,  $n = 1, 2, 4$  de mínima energía se re-optimiza con un conjunto de base 6-311G (d, p) y finalmente se obtienen los siguientes descriptores cuánticos: la energía de adsorción, potencial químico, la diferencia de energía entre los orbitales de

frontera |HOMO – LUMO|, además de las distancias de enlaces, momentos dipolares y los espectro IR de cada uno de los complejos  $(B_{36}N_{36}-(NO)_n$ ,  $n=1,2,4$ ).

En el caso de la estructura  $B_{36}N_{36}$  modificada con enlaces homonucleares, se inicia con la optimización de dos isómeros con enlaces homonucleares con un conjunto de base 6-31G(d) utilizando el funcional híbrido HSEh1PBE. En el primer isómero se reemplaza un átomo de boro por un átomo de nitrógeno localizado en una cara tetragonal del fullereno  $B_{36}N_{36}$  prístino (ver figura 6a) y en el segundo isómero se reemplaza un átomo de boro por un átomo de nitrógeno en una cara hexagonal del fullereno  $B_{36}N_{36}$  prístino (localizada cerca de la cara tetragonal considerada en el primer caso) (ver figura 6b), con ello se crearán enlaces B-B y N-N de manera estequiométrica. Posteriormente la estructura de mínima energía se considera como  $B_{36}N_{36}$  modificada en este estudio.



**Figura 6.** Enlaces homonucleares del fullereno  $B_{36}N_{36}$ , caso modificado. a) Reemplazo de un átomo de boro por un átomo de Nitrógeno (átomo azul) en una cara cuadrada. b) Reemplazo de un átomo de boro por un átomo de Nitrógeno en una cara hexagonal.



Por último, la geometría del fullereno  $B_{36}N_{36}$  prístino/modificado y la molécula de óxido nítrico (NO) se optimizan de manera individual con el funcional híbrido HSEh1PBE con un conjunto de base 6-311G (d, p), de manera que puedan ser comparables y utilizados para el análisis de las propiedades estructurales del sistema  $B_{36}N_{36}$  (prístino/modificado)–(NO) $_n$ ,  $n= 1,2,4$ .

Los cálculos computacionales se realizan a través del Laboratorio Nacional de Supercómputo del Sureste de México (LNS), BUAP, (Proyecto:202204078C).

## Parámetros considerados

### Fase gas

Se consideran 30, 16, 32 configuraciones geométricas para analizar la interacción entre el fullereno de nitruro de boro  $B_{36}N_{36}$  (prístino y modificado) y la molécula de óxido nítrico (NO) $_n$  para  $n=1, 2, 4$  respectivamente.

Las disposiciones geométricas en donde las moléculas de óxido nítrico NO se sitúan para el caso de  $n= 2$  y  $4$ , están en función a las zonas más electronegativas del fullereno  $B_{36}N_{36}$ , las cuales se obtienen del análisis estructural del fullereno  $B_{36}N_{36}$  –(NO) (optimizado) para  $n=2$  y  $B_{36}N_{36}$  –(NO) $_2$  (optimizado) para  $n=4$ . Para las disposiciones geométricas para el caso  $n=1$  se consideran sitios en las caras cuadradas y hexagonales del fullereno  $B_{36}N_{36}$ .

En cada caso se consideran sistemas neutros ( $Q=0$ ), con valores de multiplicidad ( $M= 2S_T + 1$ ;  $S_T=$  espín total) 2 y 4 para los sistemas  $B_{36}N_{36}$  –(NO) $_n$  para  $n= 1, 1$  y 3 para los sistemas  $B_{36}N_{36}$  –(NO) $_n$  para  $n= 2, 4$ . La optimización de la geometría completa para el fullereno de nitruro de boro ( $B_{36}N_{36}$ ) en interacción con la molécula de óxido nítrico (NO) $_n$ ,  $n=1, 2$  y  $4$  en caso prístino y modificado en fase gas se realiza con el funcional híbrido HSEh1PBE a través de la teoría de los funcionales de la densidad DFT, con un conjunto de base 6-31G (d) para la búsqueda de las estructuras geométricas de mínima energía, posteriormente se refinan los resultados de mínima energía con un conjunto de base 6-311G (d, p) con el mismo nivel de teoría DFT y funcional híbrido para ambos casos (prístino/modificado).

## Fase acuosa

Con el fin de modelar un sistema biológico, se determinarán las propiedades estructurales y electrónicas de este sistema en medio acuoso de manera implícita, con una constante dieléctrica de 78.4. Las estructuras de mínima energía  $B_{36}N_{36}$  (prístino/modificado)– $(NO)_n$ ,  $n= 1,2,4$  optimizadas con el conjunto de base 6-31G (d) y el funcional híbrido HSEh1PBE en fase gas, se utilizan como archivo de entrada para introducir la constante dieléctrica 78.4 con el fin de simular la fase acuosa y se re-optimizan con conjunto de base mayor 6-311G (d, p) utilizando el mismo funcional híbrido (HSEh1PBE), con el objetivo de obtener resultados con un margen de error menor.

## Elección del tipo de cálculo

Los programas que son utilizados en la química computacional tienen su base en los distintos métodos de la química cuántica y clásica, mencionados anteriormente. Dentro de estos métodos se utilizan distintos parámetros empíricos o semiempíricos, o bien se pueden llevar a cabo dichos cálculos a partir únicamente de constantes físicas, como es el caso de los métodos ab initio para el estudio de un sistema molecular.

Los métodos semiempíricos se basan en una serie de aproximaciones experimentales, en los que se emplean parámetros que son obtenidos de manera empírica, es decir, son el resultado de pruebas experimentales. Sin embargo, los métodos semiempíricos presentan una menor precisión en sus resultados. Con base a lo anterior, se decide emplear la teoría de los funcionales de densidad, en los cuales se obtiene una mayor precisión en sus resultados, en comparación a los métodos semiempíricos ([Randazzo, 2009](#); [Herrera-Zuñiga, 2016](#)).

Dentro de este tipo de cálculos se encuentran distintos conjuntos de base y funcionales, en los que se consideran distintos parámetros. El funcional empleado en este trabajo de investigación es un funcional híbrido en el cual considera tanto como la interacción Hatree-Fock como la correlación-

interacción DFT, por lo cual los complejos  $B_{36}N_{36}-(NO)_n$ ,  $n= 1,2, 4$  serán adecuadamente descritos, además de que el conjunto de base (6-311G (d,p)) describe bien los dos enlaces conjugados en hibridación  $sp^2$  en las interacciones B-C, N – C, B – B y N – N.

En este proyecto se emplea la base 6-31G (d) primeramente para analizar las distintas configuraciones geométricas del fullereno  $B_{36}N_{36}$  en interacción con la molécula de óxido nítrico (NO), posteriormente se emplea la base 6-311G (d,p) para re-optimizar las geometrías de mínima energía para la obtención de resultados con mayor precisión, la cual está implementada en el programa Gaussian09, que es considerado para la realización de las simulaciones computacionales.

El funcional HSEh1PBE (Krukau et al., 2006) combina el funcional intercambio-correlación PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) con una fracción del intercambio Hatree-Fock, por lo que la energía total es expresada como la suma de los términos de intercambio-correlación, incluyendo la contribución de intercambio Hatree-Fock. Dentro de este funcional se incluye el 25% de la energía de intercambio exacta de Hatree-Fock y un 75% del intercambio-correlación DFT

## **Modelado computacional de la interacción entre el fullereno $B_{36}N_{36}$ y la molécula de NO**

En este trabajo se utilizó el programa Gaussian09W para el cálculo de los sistemas y el programa GaussView 5.0.9 como visualizador. Se estudió la afinidad que tiene la estructura fullerénica  $B_{36}N_{36}$  para atrapar y retener moléculas de óxido nítrico (NO), con la posibilidad de ser utilizadas para corregir la disfunción de los niveles de óxido nítrico en el cuerpo humano, el cual contribuye y genera distintas enfermedades neuronales, cardiovasculares, diabetes, entre muchas más. De manera metodológica se siguieron los siguientes pasos:

1. Modelado estructural del fullereno  $B_{36}N_{36}$  prístino y la molécula de Óxido nítrico a través de ArgusLab. Una vez modeladas las nanoestructuras se optimizaron en Gaussian con un conjunto de base 6-31G (d) utilizando el funcional híbrido HSEh1PBE de manera individual cada uno.
2. Como segundo paso se realizó la permutación de un átomo de boro por un átomo de nitrógeno en una cara cuadrada y una cara hexagonal (ver figura 6) para obtener el fullereno  $B_{36}N_{36}$  modificado. Una vez modelada la nanoestructura se optimiza en Gaussian con un conjunto de base 6-31G (d) utilizando el funcional híbrido HSEh1PBE de manera individual.
3. Se realizó una búsqueda de los posibles sitios estructurales en donde la molécula de NO puede ser situada en el  $B_{36}N_{36}$  prístino/modificado.
4. Se modelaron las distintas disposiciones geométricas en donde la molécula de NO puede ser situada en el  $B_{36}N_{36}$  prístino/modificado.
5. Se optimiza el sistema  $B_{36}N_{36}$  (prístino/modificado) – NO con el conjunto de base 6-31G (d) utilizando el funcional híbrido HSEh1PBE.
6. Una vez optimizados, los sistemas de mínima energía se re-optimizan con el conjunto de base 6-311G (d,p) con el funcional híbrido HSEh1PBE para la fase gas y para la fase acuosa se añade una constante dieléctrica de 78.4 para simular el medio acuoso, de igual manera se re-optimiza con el mismo conjunto de base y funcional híbrido.

En cada caso se consideran sistemas neutros ( $Q=0$ ), con valores de multiplicidad ( $M= 2S_T + 1$ ;  $S_T=$  espín total) 2 y 4 para los sistemas  $B_{36}N_{36}$  (prístino/modificado)–(NO)<sub>n</sub> para n= 1, 1 y 3 para los sistemas  $B_{36}N_{36}$  (prístino/modificado)–(NO)<sub>n</sub> para n= 2, 4.

7. Se obtienen los espectros IR y los descriptores cuánticos para cada uno de los sistemas  $B_{36}N_{36}$  (prístino/modificado)–NO.
8. Se analizan y discuten cada uno de los resultados de cada uno de los sistemas  $B_{36}N_{36}$  (prístino/modificado)–NO.

Estos pasos se repiten para  $B_{36}N_{36}-(NO)_n$ ,  $n=2$  y  $4$ . La molécula de NO se sitúan en las zonas más electronegativas del fullereno  $B_{36}N_{36}$  (prístino/modificado), esta zona se obtiene analizando al sistema  $B_{36}N_{36}-(NO)_{n-1}$ , para  $n=1, 2$  y  $4$ .

## Descriptores cuánticos

Todo el análisis en esta investigación se realiza en términos de los parámetros cuánticos, los cuales están contenidos dentro del marco de la teoría de los funcionales de la densidad (DFT).

- a. Dentro de este marco, la diferencia de energía ( $\Delta E_{HOMO-LUMO}$ ) entre los orbitales de frontera |HOMO-LUMO| se representan matemáticamente de la siguiente manera:

$$LHGap \text{ spin up} = (\epsilon_{LUMO \uparrow} - \epsilon_{HOMO \uparrow}) / 2 \approx \epsilon_{LUMO \uparrow} - \epsilon_{HOMO \uparrow} \quad (10)$$

$$LHGap \text{ spin down} = (\epsilon_{LUMO \downarrow} - \epsilon_{HOMO \downarrow}) / 2 \approx \epsilon_{LUMO \downarrow} - \epsilon_{HOMO \downarrow} \quad (11)$$

en donde  $\epsilon_{LUMO}$  es la energía de orbital molecular desocupado de menor energía del sistema estudiado y  $\epsilon_{HOMO}$  es la energía del orbital molecular ocupado de mayor energía del sistema estudiado. La diferencia  $\Delta E_{HOMO-LUMO}$  nos permite conocer el comportamiento electrónico de un sistema y se interpreta de la siguiente manera (Blanco et al, 2018):

- Cuando  $\Delta E_{HOMO-LUMO} > 5 \text{ eV}$ , el sistema se comportará como aislante.
- Si se cumple  $0.5 \text{ eV} < \Delta E_{HOMO-LUMO} < 5 \text{ eV}$ , el sistema se comportará como semiconductor.
- Cuando  $0 \text{ eV} < \Delta E_{HOMO-LUMO} < 0.5 \text{ eV}$ , el sistema se comportará como semi-metal.
- Si  $\Delta E_{HOMO-LUMO} = 0$ , el sistema se comporta como conductor.

- b. El potencial químico (Ríos et al., 2016) ( $\mu$ ) o también conocida como la electronegatividad de Mulliken, está asociada con la viabilidad de un sistema para intercambiar densidad electrónica y se aproxima mediante el siguiente promedio aritmético matemático (Koopmans, 1934):

$$\mu \approx [(\epsilon_{\text{HOMO}} \uparrow + \epsilon_{\text{HOMO}} \downarrow) / 2 + (\epsilon_{\text{LUMO}} \uparrow + \epsilon_{\text{LUMO}} \downarrow) / 2] / 2 \quad (12)$$

para el caso de un gas de electrones libres, este será igual al nivel de Fermi y se considera como el centro de la brecha de energía.

- c. La energía de adsorción (Riaz et al., 2020) del sistema para cada uno de los complejos  $\text{B}_{36}\text{N}_{36} - (\text{NO})_n$ ,  $n=1,2,4$  en fase gas y acuosa, en caso prístino y modificado, en las distintas disposiciones geométricas, se definieron de la siguiente manera:

$$E_{\text{Ads}} = (E_{\text{T}}[\text{B}_{36}\text{N}_{36} + (\text{NO})_n] - E_{\text{T}}[\text{B}_{36}\text{N}_{36}] - n E_{\text{T}}[\text{NO}]) / n \quad (13)$$

en donde  $n$  es el número de moléculas de óxido nítrico (NO) y  $E_{\text{T}}$  es la energía total del sistema para la molécula de óxido nítrico, el fullereno de nitruro de boro  $\text{B}_{36}\text{N}_{36}$  y el complejo  $\text{B}_{36}\text{N}_{36} - (\text{NO})_n$ ,  $n=1,2,4$ . La adsorción es la adhesión de átomos, iones o moléculas de un gas, líquido o sólido a una superficie.

- d. El momento dipolar (Raymond & John, 2018) de enlace, también es conocido como el momento dipolar química y este es la magnitud de la polaridad de enlace. Cuando dos átomos o moléculas interactúan entre ellos se pueden generar enlaces. Cuando dos átomos o moléculas se enlazan químicamente y sus electronegatividades son distintas, el átomo/molécula de mayor electronegatividad atraerá a los electrones hacia él y como consecuencia se da lugar a dos cargas opuestas de enlace (Dugdale, 1993). Matemáticamente el momento dipolar se define de la siguiente manera:

$$M_d = q \cdot d \quad (14)$$

en donde  $q$  es el porcentaje de las cargas compartidas que son atraídas por el átomo en más electronegativo y  $d$  es la distancia entre ellas. Este parámetro también nos permite conocer que tan soluble es un sistema es en agua, entre mayor valor tenga mejor solubilidad tendrá.

- e. La función trabajo ([Bergveld et al., 1998](#)) es otro parámetro a considerar para este estudio. La función trabajo  $\varphi$  representa la barrera de energía necesaria para que un electrón sea extraído de un sistema o la energía necesaria para mover un electrón del nivel de energía de Fermi al vacío. Este se define de la siguiente manera ([Bernal-Texa et al., 2017](#)):

$$\varphi = \varepsilon_{\text{HOMO}} - \mu \quad (15)$$

Del mismo modo, se obtienen los descriptores cuánticos para el sistema  $\text{B}_{36}\text{N}_{36} - (\text{NO})_n$ ,  $n=1,2,4$  en fase acuosa. Por último, se analiza la estabilidad del sistema  $\text{B}_{36}\text{N}_{36} - (\text{NO})_n$ ,  $n=1,2,4$  en fase gas y acuosa, mediante los valores reales del cálculo vibracional, para ambos casos (prístino y modificado).

- f. El análisis de orbitales de enlace natural (NBO) ([Reed et al., 1988](#)) describen los efectos de covalencia en las moléculas, a través de transformación de la función de onda deslocalizada en una función localizada similar a la estructura de Lewis (enlaces químicos individuales, pares solitarios de los enlaces y reactividad) ([Scheiner, 2021](#); [Dunnington & Schmidt, 2012](#)). Por tanto, con ello se puede predecir el momento dipolar, las polarizaciones moleculares, la distribución de carga y muchas propiedades cuánticas de los sistemas moleculares ([Salami & Shokri, 2021](#)). La distribución de carga atómica determina los pares de donantes y aceptores, incluida la transferencia de carga en la molécula. El NBO también conduce a orbitales que no están ocupados en la estructura de Lewis formal y que, por lo tanto, pueden usarse para describirlos efectos de no covalencia.

- g. La espectroscopia infrarroja (IR) ([Henshel et al., 2020](#)) teórica es una técnica que usa cálculos o simulaciones para extraer información de los espectros IR. La espectroscopia IR se basa en la idea de que las moléculas absorben frecuencias de luz específicas que son características de su estructura. Los espectros IR son gráficos de frecuencias transmitidas o absorbidas en función de la intensidad de transmisión o absorción. El eje *x* muestra las frecuencias en centímetros inversos (números de onda) y el eje *y* muestra las intensidades como porcentajes. Ciertas regiones del espectro también pueden indicar la presencia de grupos específicos, como protones intercambiables, grupos alquinos o nitrilos.



# CAPÍTULO 3

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Complejo $B_{36}N_{36}$ (prístino)–(NO) en fase gas/acuosa

Se consideraron 30 configuraciones geométricas para analizar la interacción entre el fullereno de nitruro de boro ( $B_{36}N_{36}$  prístino) y la molécula de óxido nítrico (NO). Esta molécula se dirigió a zonas cuadradas, hexagonales rodeadas por hexágonos y zonas hexagonales rodeadas por cinco hexágonos y un cuadrado.

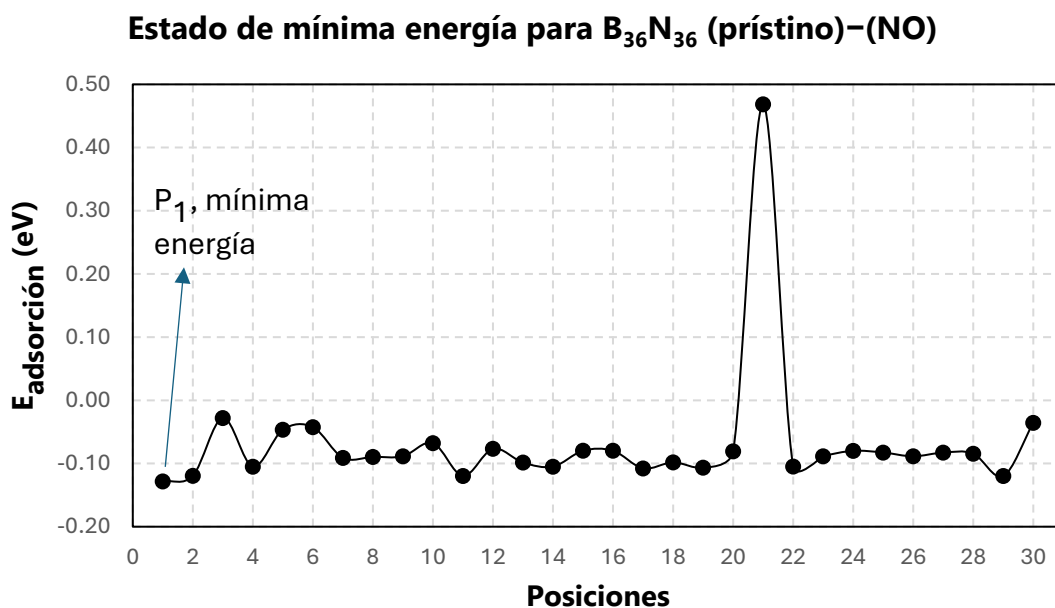
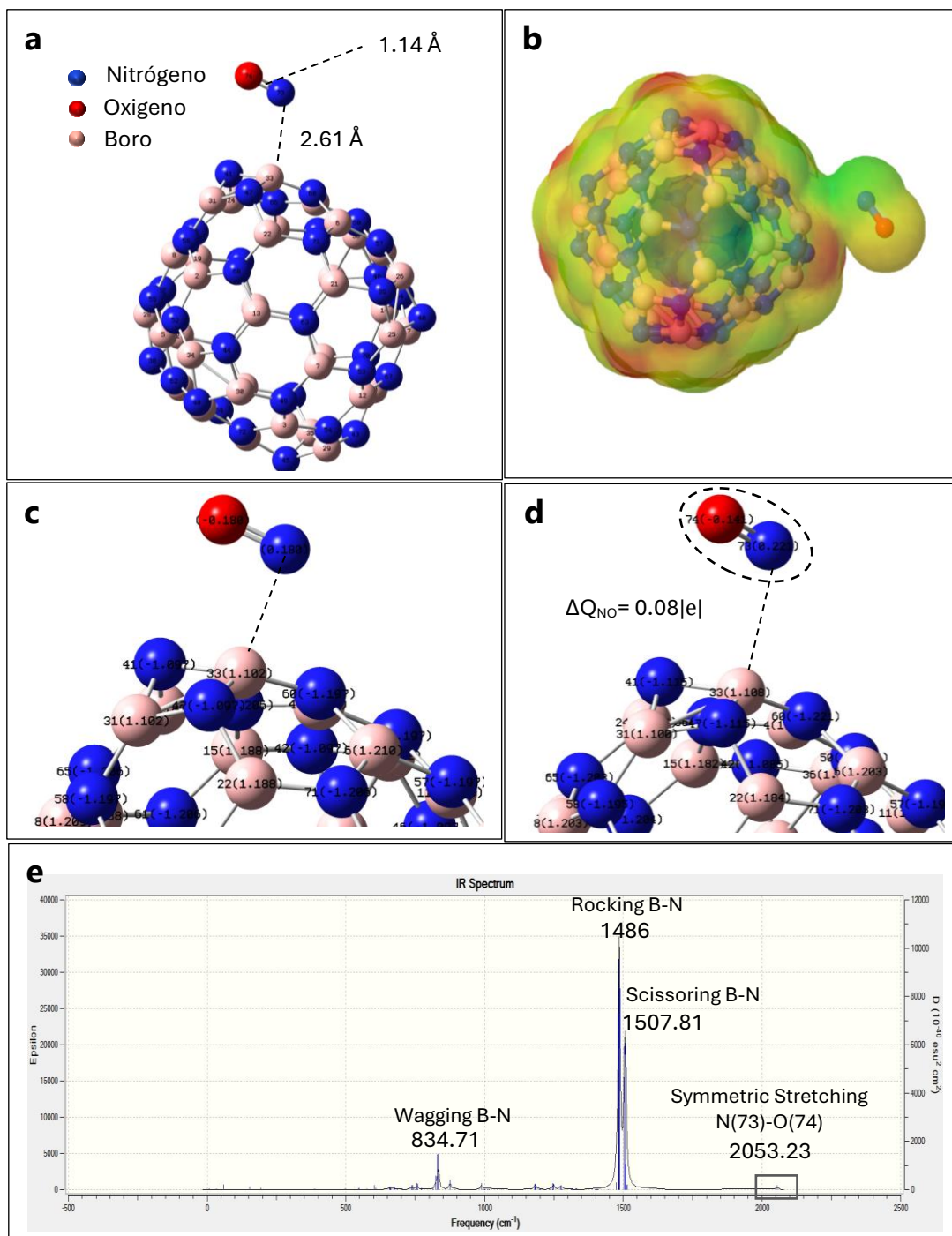


Figura 7. Búsqueda del sistema de mínima energía

Los resultados obtenidos con el conjunto de base 6-311G (d, p), muestran que el estado fundamental para el sistema  $B_{36}N_{36}$  prístino–NO se encontró para multiplicidad de doblete ( $M= 2$ ) con carga neutra ( $Q= 0$ ). De acuerdo con las configuraciones geométricas analizadas con el conjunto de base 6-31G (d) para una sola molécula de óxido nítrico (NO), se observa en la figura 7 que la configuración  $P_1$  exhibe la mínima energía del sistema de las 30 posiciones analizadas. Las diferencias de energía de cada uno de los complejos con respecto al de mínima energía se encuentran dentro de un intervalo de 0.10-0.60 eV. Una vez realizada la re-optimización (6-311G (d,p)) de la configuración  $P_1$  que exhibe la mínima energía del sistema, se tienen los siguientes resultados: la distancia entre la molécula de NO y el BNF prístino es de 2.61 Å (con respecto al átomo de boro cercano) y la longitud de enlace del N–O es de 1.14 Å, lo cual indica que la longitud de enlace del N–O se acota un 0.01 Å, según el dato experimental reportado (1.15 Å) (ver Figura 8a).

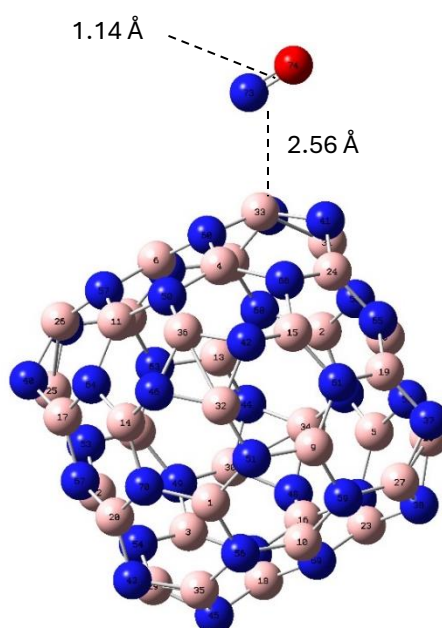
Por su parte, la distancia entre la molécula de NO y el BNF prístino aumento, siendo 2 Å la distancia inicial, lo cual representa un aumento del 0.61 Å en la distancia. Estos resultados muestran no hay una interacción significativa para la molécula de óxido nítrico (NO) en interacción con fullereno de nitruro de boro ( $B_{36}N_{36}$  prístino). La energía de interacción del sistema  $B_{36}N_{36}$  prístino–NO en la configuración  $P_1$  es del -0.12 eV, mostrando una interacción física (fisorción), con lo que se corroboran los resultados previamente discutidos. De esta manera, se exhibe una interacción débil del NO y el BNF. El análisis NBO (por sus siglas en inglés, *Natural Bond Orbital*) muestra una transferencia de carga de manera intramolecular de la molécula de NO hacia el fullereno  $B_{36}N_{36}$  prístino ( $\Delta Q_{NO} = -0.08|e|$ ), ilustrado en la Figura 8 c y d. Se concentra la mayor carga negativa en el átomo de nitrógeno 60 (-1.221) del fullereno  $B_{36}N_{36}$  próximo al átomo de boro; esto se corrobora a través del mapa MEP (ver Figura 8b). La estabilidad del sistema BNF–NO prístino optimizado se comprobó mediante valores reales en el cálculo vibracional. Los picos principales correspondientes a movimientos de flexión, con valores en  $cm^{-1}$  de 834.71 (Wagging), 1486 (Rocking), 1507.81 (Scissoring) para B-N y 2053.23 (Symetric stretching) para N-O (ver Figura 8e). El sistema tiene un comportamiento de semiconductor con una diferencia de energía |HOMO-LUMO| promedio de 2.96 eV. Se exhibe una buena afinidad de intercambio de electrones para el sistema  $B_{36}N_{36}$ –NO, con un potencial químico promedio de -6.13 eV. Por último, se presenta un momento dipolar de 1.00 Debye y una función trabajo promedio de 1.48 eV, lo cual indica una buena solubilidad en el agua.



**Figura 8.** **a** Sistema BNF-NO de mínima energía optimizado. **b** Mapa del potencial electrostático, MEP (rojo: carga negativa) del sistema BNF-NO de mínima energía optimizado. **c** Cargas NBO del fullereno prístino inicial B<sub>36</sub>N<sub>36</sub> y de la molécula de NO. **d** Cargas NBO del sistema BNF-NO de mínima energía optimizado. **e** Espectro IR del Complejo BNF-NO de mínima energía optimizado.

## Efecto en medio acuoso

Con el fin de modelar un sistema biológico, se determinaron las propiedades estructurales y electrónicas de este sistema en medio acuoso de manera implícita, con una constante dieléctrica de 78.4. Una vez llevado a cabo el proceso de re-optimización (6-311G (d,p)) para el sistema  $B_{36}N_{36}$  prístino–NO en fase acuosa, se encontró el estado fundamental para una multiplicidad de doblete ( $M= 2$ ) con carga neutra ( $Q = 0$ ) para la configuración  $P_1$ .

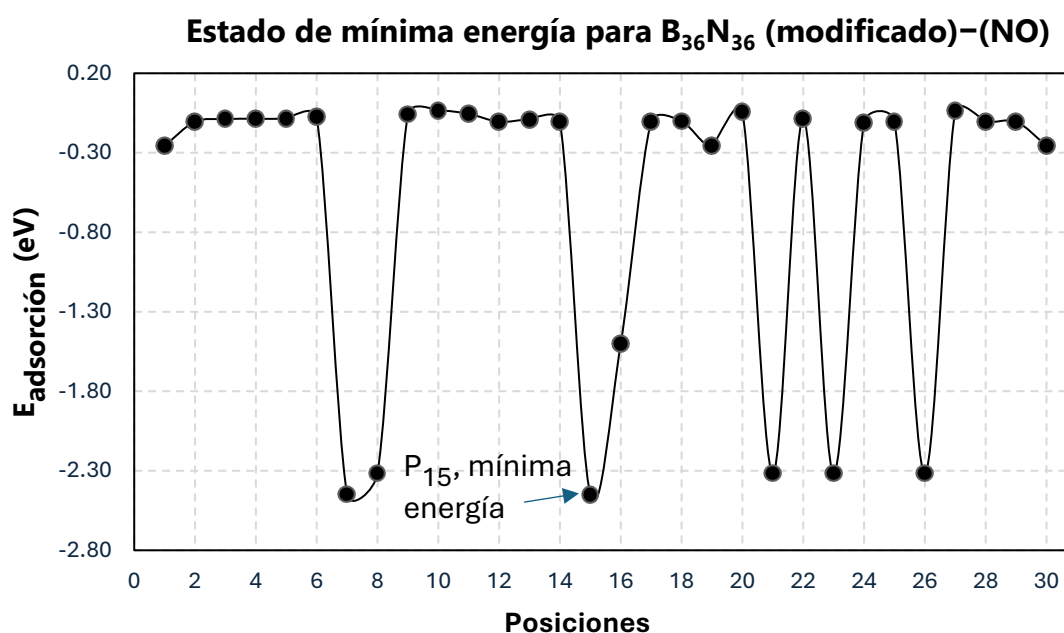


**Figura 9.** Sistema BNF-NO de mínima energía optimizado en fase acuosa.

La diferencia de energía  $|HOMO-LUMO|$  promedio, la distancia BNF–NO, la longitud de enlace del N–O, el potencial químico promedio y la función de trabajo promedio se mantuvieron sin cambios notorio en fase acuosa obteniendo los mismos resultados que en la fase gas (ver figura 9). El único cambio significativo se obtuvo para la energía de adsorción, obteniéndose un valor de  $-0.10$  eV con un momento dipolar de 1.26 Debye. Lo que indica que la molécula de óxido nítrico (NO) se encuentra a una distancia significativa del fullereno de nitruro de boro ( $B_{36}N_{36}$ ), en la que apenas es percibida por el fullereno, por tanto, cuando se encuentra en medio acuoso no se alteran los enlaces.

## Complejo $B_{36}N_{36}$ (modificado)–(NO) en fase gas/acuosa

Se consideraron 30 configuraciones geométricas para analizar la interacción entre el fullereno de nitruro de boro ( $B_{36}N_{36}$  modificado) y la molécula de óxido nítrico (NO). Esta molécula se dirigió principalmente a zonas cercanas a los enlaces homonucleares del fullereno  $B_{36}N_{36}$ .



**Figura 10.** Búsqueda del sistema de mínima energía.

Los resultados obtenidos con el conjunto de base 6-311G (d, p), muestran que el estado fundamental para el sistema  $B_{36}N_{36}$  modificado-NO se encontró para multiplicidad de doblete ( $M= 2$ ) con carga neutra ( $Q= 0$ ).

De acuerdo con las configuraciones geométricas analizadas con el conjunto de base 6-31G (d) para una sola molécula de óxido nítrico (NO), se observa que la configuración  $P_{15}$  exhibe la mínima energía del sistema de las 30 posiciones analizadas (ver figura 10). Las diferencias de energía de cada uno de los complejos con respecto al de mínima energía se encuentran dentro de un intervalo de 0.13-2.41 eV.

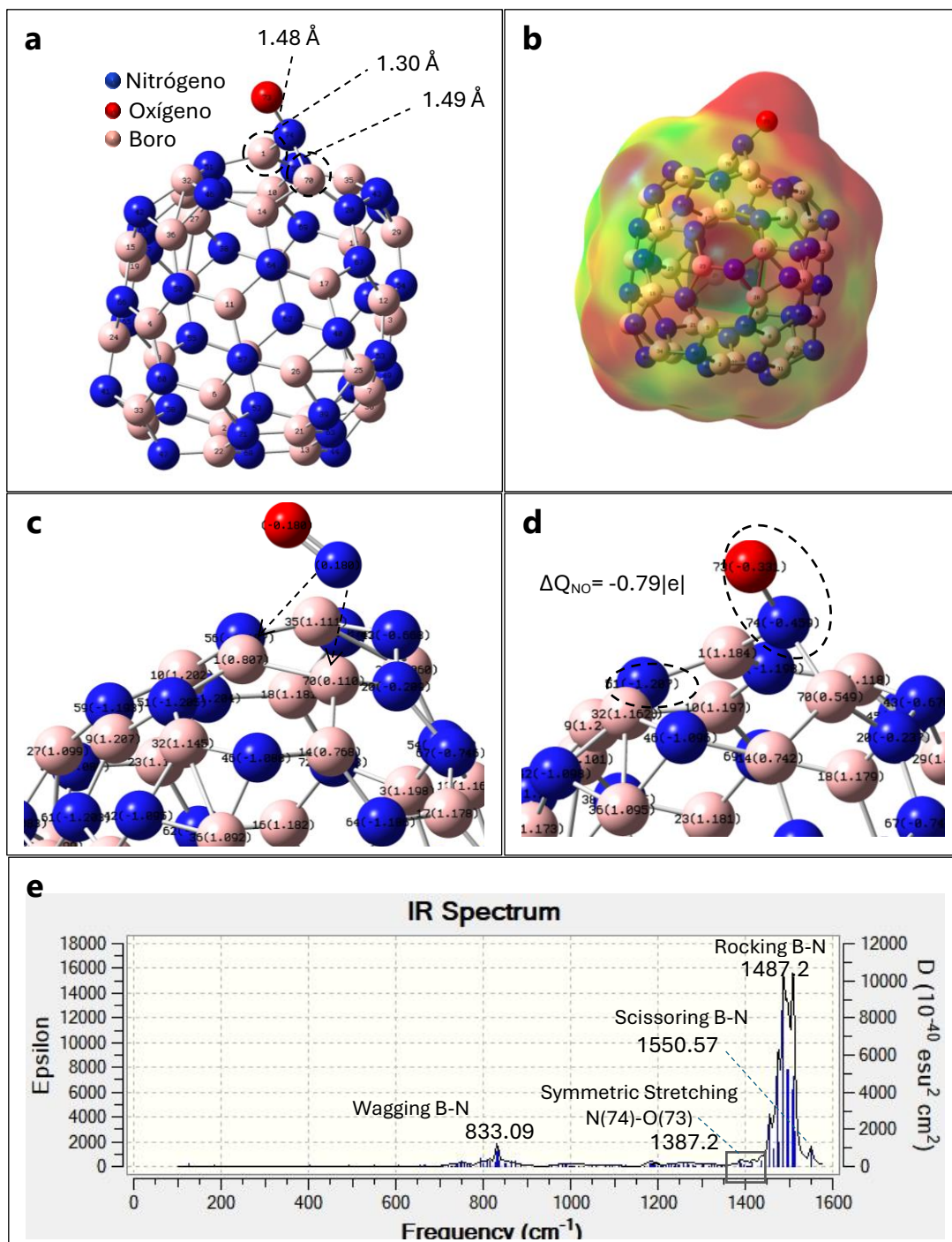
Una vez realizada la re-optimización (6-311G (d,p)) de la configuración  $P_{15}$  que exhibe la mínima energía del sistema de las 30 posiciones analizadas se presentan los siguientes resultados: La distancia entre la molécula de NO y el BNF modificado es de 1.48 Å con respecto al boro 1 y 1.49 Å con respecto al boro 70, por su parte, la longitud de enlace del N–O es de 1.30 Å, lo cual indica que la longitud de enlace del N–O se modificó, según el dato experimental reportado (1.15 Å) (ver Figura 11a).

La distancia entre la molécula de NO y el BNF modificado se redujo, siendo 2 Å la distancia inicial, lo cual representa una disminución de 0.52 Å en la distancia. Estos resultados muestran hay una interacción significativa para la molécula de óxido nítrico (NO) en interacción con fullereno de nitruro de boro ( $B_{36}N_{36}$  modificado). La energía de interacción del sistema  $B_{36}N_{36}$  modificado–NO en la configuración  $P_{15}$  es de -2.38 eV, mostrando una interacción química (quimisorción), con lo que se corroboran los resultados previamente discutidos. De esta manera, se exhibe una interacción fuerte del NO y el BNF.

El análisis NBO muestra que existe una transferencia de carga de manera intramolecular del fullereno  $B_{36}N_{36}$  modificado ( $\Delta Q_{NO} = 0.79|e|$ ) hacia la molécula de NO (ver en la figura 11 c y d). Se concentra la mayor carga negativa en el átomo de nitrógeno 51 del fullereno  $B_{36}N_{36}$  próximo al átomo de boro enlazado; esto se corrobora a través del mapa MEP (ver figura 11b).

La estabilidad del sistema BNF–NO modificado optimizado se comprobó mediante valores reales en el cálculo vibracional. Los picos principales correspondientes a movimientos de flexión, con valores en  $\text{cm}^{-1}$  de 833.09 (Wagging), 1487.20 (Rocking), 1550.57 (Scissoring) para B–N y 1387.23 (Symetric stretching) para N–O (ver figura 11e).

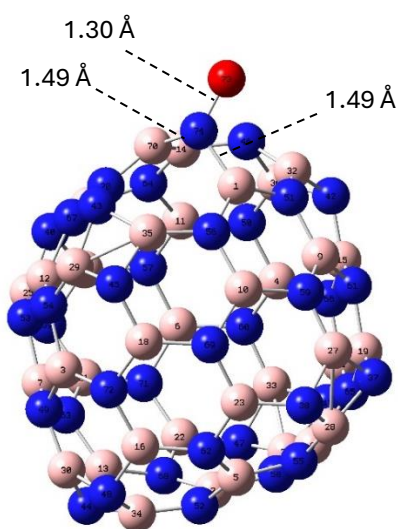
Por otro lado, de acuerdo con los descriptores cuánticos, se observa que este sistema tiene un comportamiento de semiconductor, con un valor de diferencia de energía |HOMO-LUMO| promedio de 1.71 eV. Se exhibe una buena afinidad de intercambio de electrones para el sistema  $B_{36}N_{36}$ –NO, con un potencial químico promedio de -6.78 eV. Por último, se presenta un momento dipolar de 0.30 Debye y una función trabajo promedio de 0.86 eV, por su parte este sistema no tiene una buena solubilidad en el agua.



**Figura 11.** **a** Sistema BNF-NO de mínima energía optimizado. **b** Mapa del potencial electrostático, MEP (rojo: carga negativa) del sistema BNF-NO modificado optimizado. **c** Cargas eléctricas según método NBO del complejo  $B_{36}N_{36}$ (modificado) -NO en su geometría inicial. **d** Cargas NBO del sistema BNF-NO optimizado. **e** Espectro IR del complejo de mínima energía BNF-NO optimizado.

## Efecto en medio acuoso

Con el fin de modelar un sistema biológico, se determinaron las propiedades estructurales y electrónicas de este sistema en medio acuoso de manera implícita, con una constante dieléctrica de 78.4. Una vez llevado a cabo el proceso de re-optimización (6-311G (d,p)) para el sistema  $B_{36}N_{36}$  modificado-NO en fase acuosa, se encontró el estado fundamental para una multiplicidad de doblete ( $M= 2$ ) con carga neutra ( $Q= 0$ ) para la configuración  $P_{15}$ .



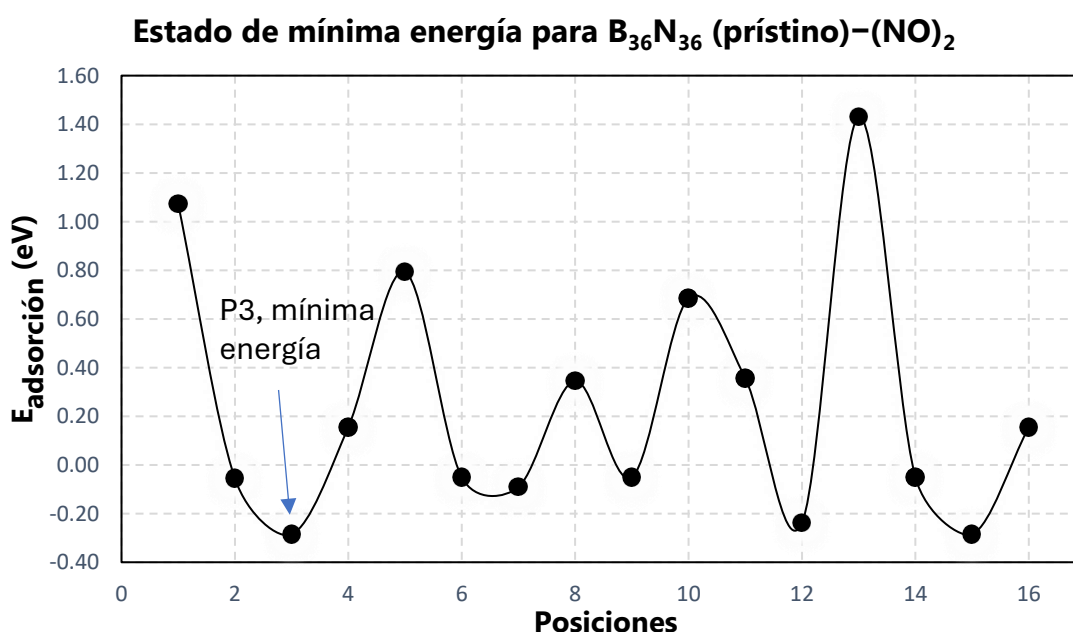
**Figura 12.** Sistema BNF-NO de mínima energía optimizado en fase acuosa.

La diferencia de energía  $|\text{HOMO-LUMO}|$  promedio, la distancia BNF-NO, la longitud de enlace del N-O, el potencial químico promedio y la función de trabajo promedio se mantuvieron sin cambios notorios en fase acuosa obteniendo los mismos resultados que en la fase gas (ver figura 12). El único cambio significativo se obtuvo para la energía de adsorción, obteniéndose un valor de  $-2.51$  eV con un momento dipolar de 6.10 Debye. Lo que indica que la molécula de óxido nítrico (NO) y el fullereno de nitruro de boro ( $B_{36}N_{36}$ ), interaccionan de manera favorable y que además el medio acuoso mejora de manera considerable la adsorción de la molécula de NO sobre el fullereno  $B_{36}N_{36}$ .



## Complejo $B_{36}N_{36}$ (prístino)– $(NO)_2$ en fase gas/acuosa

Se consideraron 16 configuraciones geométricas para analizar la interacción entre el fullereno de nitruro de boro ( $B_{36}N_{36}$  prístino) y las dos moléculas de óxido nítrico (NO). Esta molécula se dirigió a zonas cuadradas, hexagonales rodeadas por hexágonos y zonas hexagonales rodeadas por cinco hexágonos y un cuadrado.



**Figura 13.** Búsqueda del sistema de mínima energía.

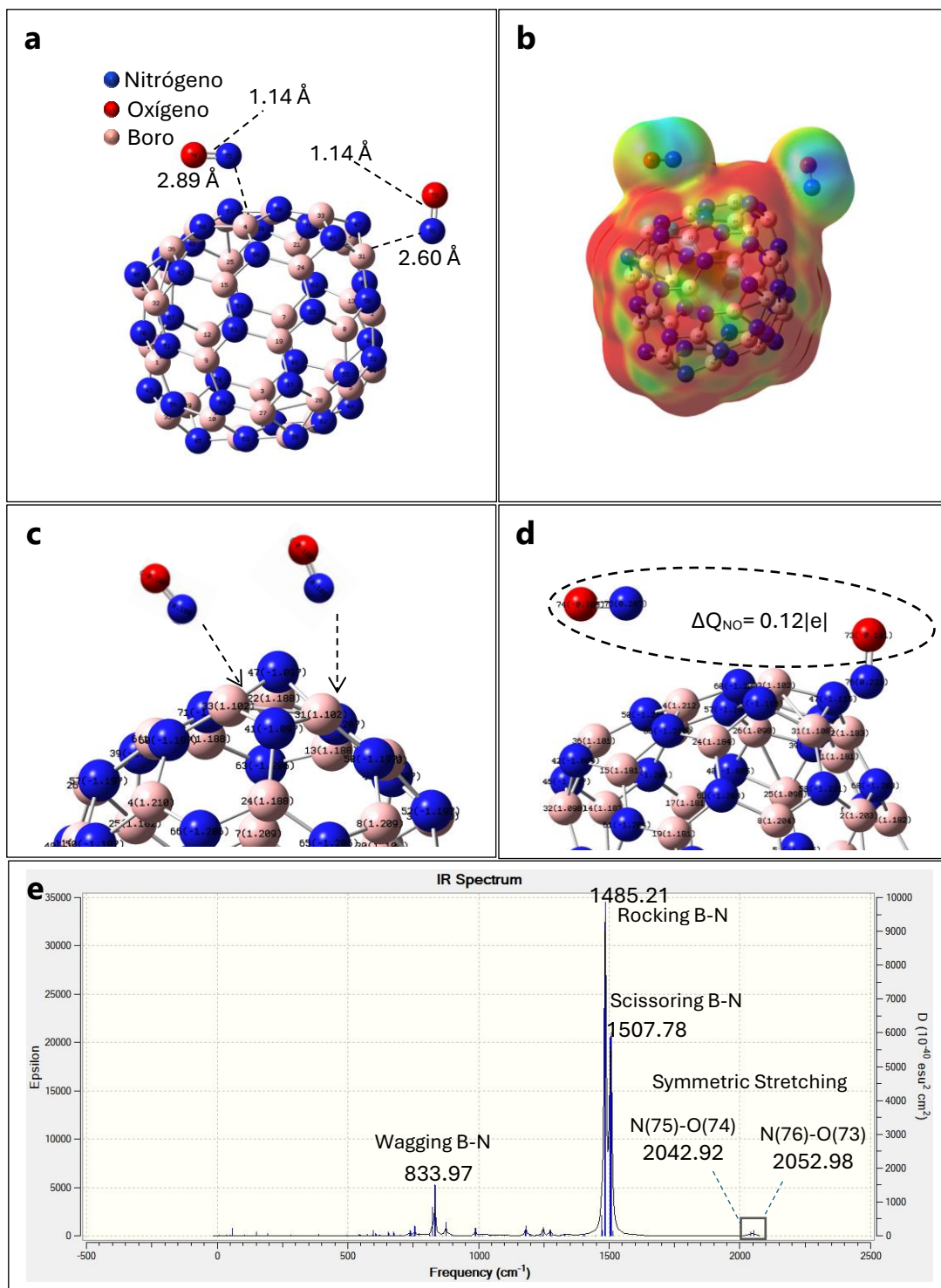
Los resultados obtenidos con el conjunto de base 6-311G (d,p), muestran que el estado fundamental para el sistema  $B_{36}N_{36}$  prístino–NO se encontró para multiplicidad de singulete ( $M= 1$ ) con carga neutra ( $Q= 0$ ). De acuerdo con las configuraciones geométricas analizadas con el conjunto de base 6-31G (d) para dos moléculas de óxido nítrico (NO), se observa que la configuración  $P_3$  exhibe la mínima energía del sistema de las 16 posiciones analizadas (ver figura 13). Por otro lado, las diferencias de energía de cada uno de los complejos con respecto al de mínima energía se encuentran dentro de un intervalo de 0.19-1.71 eV. Por otro lado, una vez realizada la re-optimización (6-311G (d,p)) de la configuración  $P_3$  que exhibe la mínima energía del sistema de las 16 posiciones analizadas se exhiben los siguientes resultados: La distancia entre la molécula

de NO y el BNF prístino es de 2.89 Å con respecto al boro 4 y 2.60 Å respecto al boro 31, por su parte la longitud de enlace del N–O es de 1.14 Å para ambas moléculas, lo cual indica que la longitud de enlace del N–O se modificó un 0.01 Å, según el dato experimental reportado (1.15 Å) (ver figura 14a). Por su parte, la distancia entre la molécula de NO y el BNF prístino aumentó, siendo 2 Å la distancia inicial, lo cual representa un aumento del 0.89 Å en la distancia respecto al boro 4 y 0.6 Å respecto al boro 31. Estos resultados muestran que no hay una interacción significativa entre las moléculas de óxido nítrico (NO) y el fullereno de nitruro de boro ( $B_{36}N_{36}$  prístino).

Por otro lado, las moléculas se repelen entre sí alejándose una de otra y por su parte también los átomos de boro del fullereno ( $B_{36}N_{36}$  prístino) se sienten atraídos por estas moléculas, sin embargo, al repelerse estas dos moléculas no se puede generar una adecuada adsorción y como consecuencia resulta más difícil que se genere un enlace de manera satisfactoria. Por tanto, la interacción entre la molécula de NO y el fullereno ( $B_{36}N_{36}$  prístino) no es tan satisfactoria.

La energía de interacción del sistema  $B_{36}N_{36}$  prístino–NO en la configuración  $P_3$  es de -0.20 eV, mostrando una interacción física (fisisorción), con lo que se corroboran los resultados previamente discutidos. De esta manera, se exhibe una interacción débil del NO y el BNF. El análisis NBO muestra que existe una transferencia de carga se de manera intramolecular del fullereno  $B_{36}N_{36}$  prístino ( $\Delta Q_{NO} = -0.012|e|$ ) hacia la molécula de NO, ilustrado en la figura 14 c y d. Se concentra la mayor carga negativa en el átomo de nitrógeno 58 que forma parte del fullereno  $B_{36}N_{36}$  próximo al átomo de boro; esto se corrobora a través del mapa MEP (ver figura 14b).

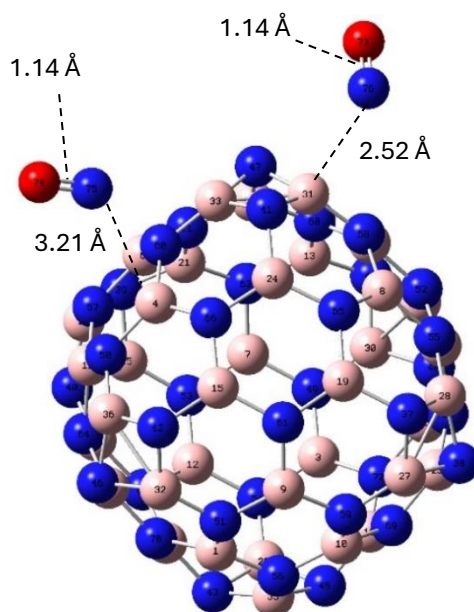
La estabilidad del sistema BNF – NO prístino optimizado se comprobó mediante valores reales en el cálculo vibracional. Los picos principales correspondientes a movimientos de flexión, con valores en  $cm^{-1}$  de 833.97 (Wagging), 1485.21 (Racing), 1507.78 (Scissoring) para B-N y 2042.92, 2052.98 (Symetric stretching) para N-O (ver figura 14e). Por otro lado, de acuerdo con los descriptores cuánticos se observa que el sistema se comporta como un semimetal, con un valor de diferencia de energía  $|HOMO-LUMO|$  de 0.45 eV. Se exhibe una buena afinidad de intercambio de electrones para el sistema  $B_{36}N_{36}$ –NO, con un potencial químico de -4.68 eV. Por último, se presenta un momento dipolar de 1.19 Debye y una función trabajo promedio de 0.22 eV, lo cual indica una buena solubilidad del sistema en el agua.



**Figura 14.** **a** Sistema BNF-(NO)<sub>2</sub> de mínima energía optimizado. **b** Mapa del potencial electrostático, MEP (rojo: carga negativa) del sistema BNF-(NO)<sub>2</sub> de mínima energía optimizado. **c** Cargas NBO del fullereno prístino inicial B<sub>36</sub>N<sub>36</sub> y (NO)<sub>2</sub>. **d** Cargas NBO del sistema BNF-(NO)<sub>2</sub> de mínima energía optimizado. **e** Espectro IR del Complejo BNF-(NO)<sub>2</sub> de mínima energía optimizado.

## Efecto en medio acuoso

Con el fin de modelar un sistema biológico, se determinaron las propiedades estructurales y electrónicas de este sistema en medio acuoso de manera implícita, con una constante dieléctrica de 78.4. Una vez llevada a cabo el proceso de re-optimización (6-311G (d,p)) para el sistema  $B_{36} N_{36}$  prístino-NO en fase acuosa, se encontró el estado fundamental para una multiplicidad de singlete ( $M= 1$ ) con carga neutra ( $Q= 0$ ) para la configuración  $P_3$ .



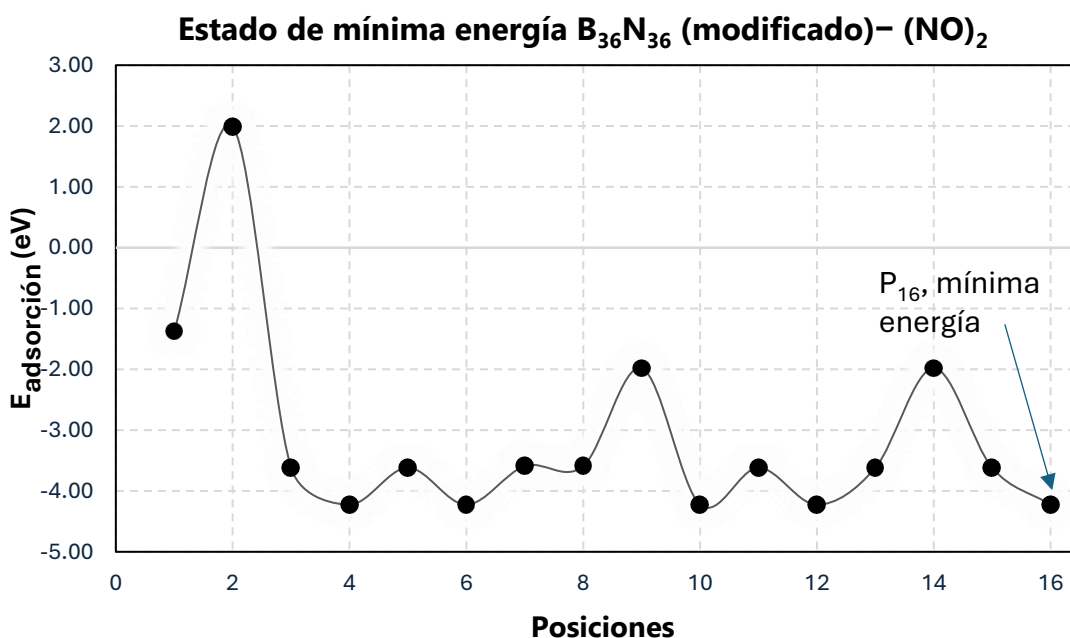
**Figura 15.** Sistema BNF-NO de mínima energía optimizado en fase acuosa.

La longitud de enlace N–O, la distancia BNF–NO, el potencial químico, la función de trabajo y la diferencia de energía  $|\text{HOMO-LUMO}|$  se modificaron en fase acuosa, obteniendo los siguientes resultados: la distancia BNF–NO respecto al boro 31 presenta una distancia de 2.52 Å, el cual representa un aumento de 0.52 Å. Con respecto al nitrógeno 4 (ver figura 15) se tuvo un aumento de 1.21 Å, siendo 2 Å la distancia inicial. La longitud de enlace N(75)–O(74) y N(76)–O(73) es 1.14 Å, los cuales representan una reducción de 0.01 Å en comparación con la distancia experimental (1.15 Å). La diferencia de energía  $|\text{HOMO-LUMO}|$  muestra que se comporta como un semiconductor con un valor de 2.75 eV con una función trabajo de 1.38 eV y un potencial químico de -6.05 eV. Lo cual indica que se necesita de más energía para que se realice el trabajo de adsorción en el medio acuoso. Por otro lado, la energía de adsorción se obtuvo un valor de -0.12 eV con un momento dipolar de 3.52

Debye. Por tanto, el medio acuoso no favorece la adsorción de las moléculas de NO en el fullereno  $B_{36}N_{36}$  prístino, manteniendo una interacción física (fisorción). De esta manera, se exhibe una interacción débil del NO y el BNF.

## Complejo $B_{36}N_{36}$ (modificado)– $(NO)_2$ en fase gas/acuosa

Se consideraron 16 configuraciones geométricas para analizar la interacción entre el fullereno de nitruro de boro ( $B_{36}N_{36}$  modificado) y las dos moléculas de óxido nítrico (NO). Esta molécula se dirigió principalmente a zonas cercanas a los enlaces homonucleares del fullereno  $B_{36}N_{36}$ .



**Figura 16.** Búsqueda del sistema de mínima energía.

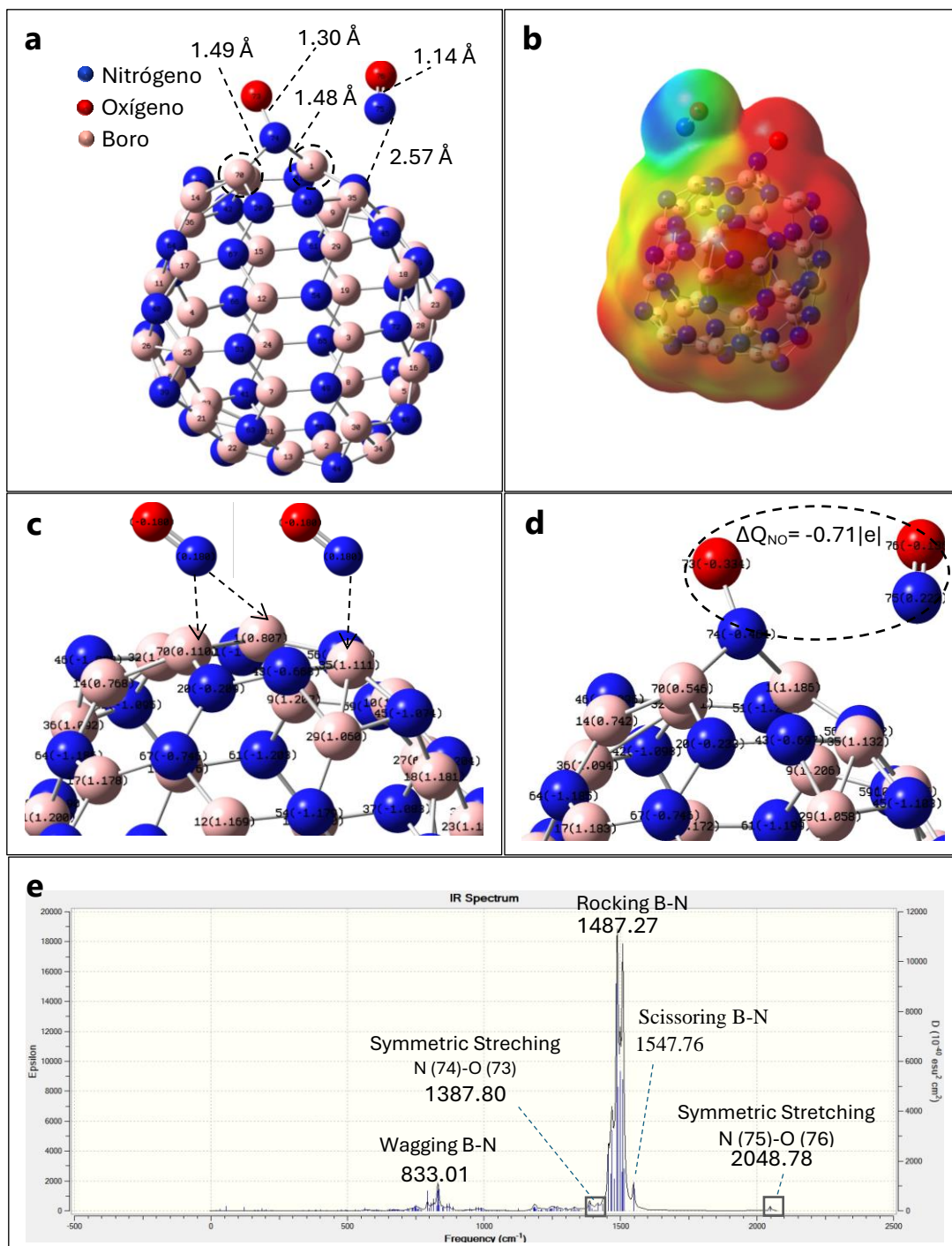
Los resultados obtenidos con el conjunto de base 6-311G (d, p), muestran que el estado fundamental para el sistema  $B_{36}N_{36}$  modificado–NO se encontró para multiplicidad de singulete ( $M=1$ ) con carga neutra ( $Q= 0$ ). De acuerdo con las configuraciones geométricas analizadas con el conjunto de base 6-31G (d) para una dos moléculas de óxido nítrico (NO), se observa que la configuración  $P_{16}$  exhibe la mínima energía del sistema de las 16 posiciones analizadas (ver figura 16). Por otro lado, las diferencias de energía de cada uno de los complejos con respecto al de mínima energía se encuentran dentro de un intervalo de 0.61–2.24 eV. Por otro lado, una vez realizada la re-optimización (6-311G (d,p))

de la configuración  $P_{16}$  que exhibe la mínima energía del sistema de las 16 posiciones analizadas se exhiben los siguientes resultados: La distancia entre la molécula de NO y el átomo de boro 35 es de 2.57 Å. La segunda molécula de NO presenta una distancia de 1.48 Å respecto al boro 1 y 1.49 Å respecto al boro 70. Por su parte, la longitud de enlace del N(75)–O(76) es de 1.14 Å y con respecto N(74)–O(73) es de 1.30 Å, lo cual indica que la longitud de enlace del N–O se modificó, según el dato experimental reportado (1.15 Å) (ver figura 17a).

Por su parte, la distancia de BNF–N(75)O(76) modificado aumentó, siendo 2 Å la distancia inicial, lo cual representa un aumento del 0.57 Å en la distancia. En el caso de la molécula BNF–N(74)O(73) modificado se redujo un 0.52 Å. Estos resultados muestran que hay una interacción significativa solo para una sola molécula de óxido nítrico (N(74)–O(76)) con fullereno de nitruro de boro ( $B_{36}N_{36}$  modificado).

La energía de interacción del sistema  $B_{36}N_{36}$  modificado–NO en la configuración  $P_{16}$  es del -2.50 eV, mostrando una interacción química (quimisorción), con lo que se corroboran los resultados previamente discutidos. De esta manera, se exhibe una interacción fuerte del NO y el BNF. El análisis NBO, muestra que existe una transferencia de carga se de manera intramolecular del fullereno  $B_{36}N_{36}$  modificado ( $\Delta Q_{NO} = 0.71|e|$ ) hacia la molécula de NO, ilustrado en figura 17 c y d. Se concentró la mayor carga negativa en el átomo de nitrógeno 56 del fullereno  $B_{36}N_{36}$ ; esto se corrobora a través del mapa MEP (ver figura 17b).

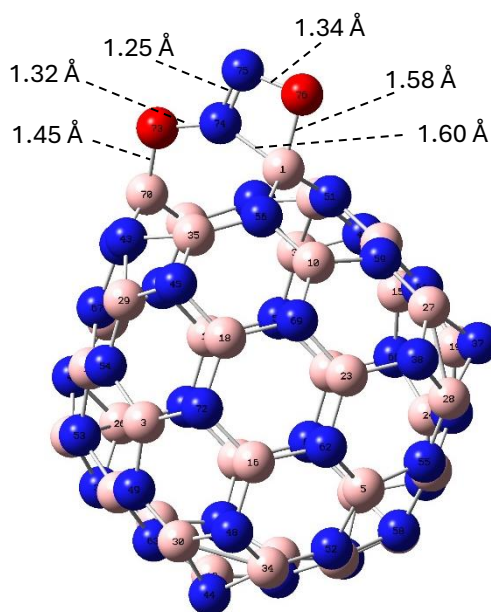
La estabilidad del sistema BNF–NO modificado optimizado se comprobó mediante valores reales en el cálculo vibracional. Los picos principales correspondientes a movimientos de flexión, con valores en  $cm^{-1}$  de 833.01 (Wagging), 1487.27 (Rocking), 1547.76 (Scissoring) para B-N y 1387.80/2048.78 (Symetric stretching) para N-O (ver figura 17e). Por otro lado, de acuerdo con los descriptores cuánticos el sistema presenta un comportamiento de semiconductor con un valor de diferencia de energía |HOMO-LUMO| de 2.19 eV. Se exhibe una buena afinidad de intercambio de electrones para el sistema  $B_{36}N_{36}$ –NO, con un potencial químico de -5.97 eV. Por último, se presenta un momento dipolar de 3.20 Debye y una función trabajo promedio de 1.10 eV, lo cual indica que el sistema tiene una buena solubilidad en agua.



**Figura 17. A** Sistema BNF-(NO)<sub>2</sub> de mínima energía optimizado. **B** Mapa del potencial electrostático, MEP (rojo: carga negativa) del sistema BNF-(NO)<sub>2</sub> modificado optimizado. **C** Cargas eléctricas según método NBO del complejo B<sub>36</sub>N<sub>36</sub>(modificado)-(NO)<sub>2</sub> en su geometría inicial. **D** Cargas NBO del sistema BNF-(NO)<sub>2</sub> optimizado. **E** Espectro IR del complejo de mínima energía BNF-(NO)<sub>2</sub> optimizado.

## Efecto en medio acuoso

Con el fin de modelar un sistema biológico, se determinaron las propiedades estructurales y electrónicas de este sistema en medio acuoso de manera implícita, con una constante dieléctrica de 78.4. Una vez llevado a cabo la re-optimización (6-311G (d,p)) para el sistema  $B_{36}N_{36}$  modificado–NO en fase acuosa, se encontró el estado fundamental para una multiplicidad de singulete ( $M= 1$ ) con carga neutra ( $Q= 0$ ) para la configuración  $P_{16}$ .



**Figura 18.** Sistema BNF-NO de mínima energía optimizado en fase acuosa.

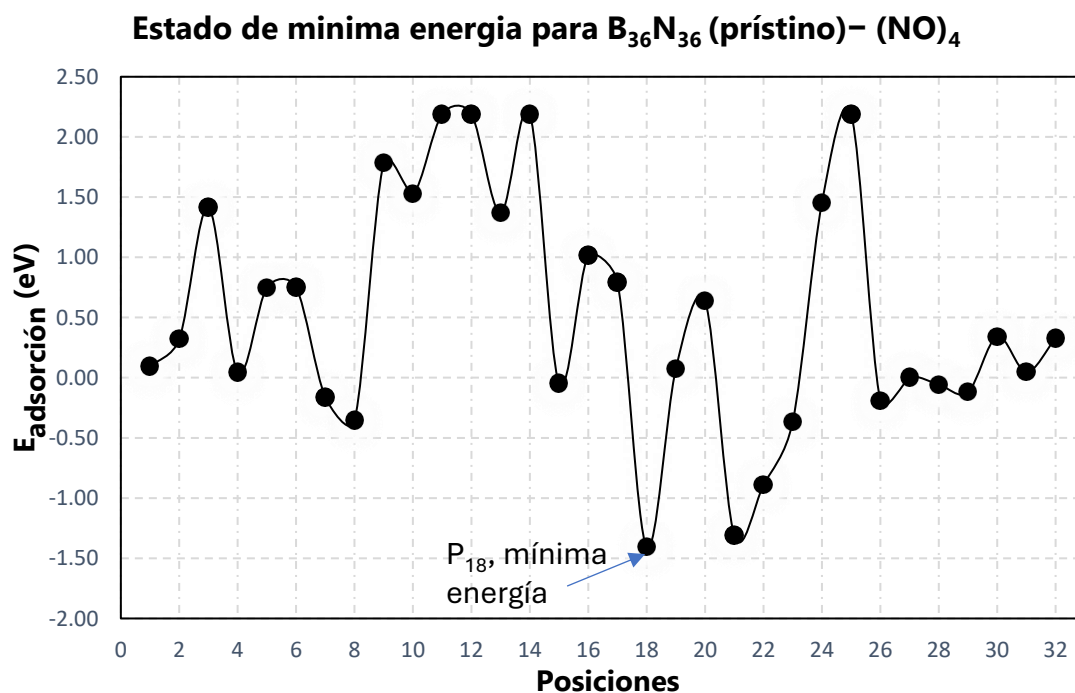
La longitud de enlace N–O, la distancia BNF–NO, el potencial químico, la función de trabajo y la diferencia de energía |HOMO-LUMO| se modificaron en fase acuosa, obteniendo los siguientes resultados: la distancia BNF–NO respecto al boro 70 presenta una distancia de 1.45 Å, este representa una reducción de 0.55 Å. Respecto al nitrógeno 1 (ver figura 18) se tuvo una reducción de 0.42 Å, siendo 2 Å la distancia inicial. Las moléculas N(74)–O(73) y N(75)–O(76) se enlazó, el enlace se generó entre los átomos de nitrógenos (N(74)–O(75)) con una distancia de enlace de 1.25 Å. El átomo de nitrógeno 74 se enlazó con el átomo de boro 1 (perteneciente al fullereno  $B_{36}N_{36}$  modificado) con una distancia de enlace de 1.60 Å. Por su parte, la longitud de enlace N(75)–O(76) es 1.34 Å, respecto N(74)–O(74) es de 1.32 Å, los cuales representan un aumento de 0.19 Å y 0.17 Å respectivamente en comparación con la distancia experimental (1.15 Å). La diferencia de energía |HOMO-LUMO| muestra que se comporta como un semiconductor con un valor de 3.05 eV con una función trabajo de 1.53 eV y un potencial químico de -6.30 eV. Esto indica



que se necesita de más energía para que se realice el trabajo de adsorción en el medio acuoso. En la energía de adsorción se obtuvo  $-4.00$  eV con un momento dipolar de  $4.54$  Debye. Por tanto, el medio acuoso mejora de manera significativa la adsorción de las dos moléculas de NO en el fullereno  $B_{36}N_{36}$  modificado, manteniendo una interacción química (quimisorción). De esta manera, se exhibe una interacción fuerte del NO y el BNF, a través de los enlaces generados.

## Complejo $B_{36}N_{36}$ (prístino)– $(NO)_4$ en fase gas/acuosa

Se consideraron 32 configuraciones geométricas para analizar la interacción entre el fullereno de nitruro de boro ( $B_{36}N_{36}$  prístino) y la molécula de óxido nítrico (NO). Esta molécula se dirigió a zonas cuadradas, hexagonales rodeadas por hexágonos y zonas hexagonales rodeadas por cinco hexágonos y un cuadrado.

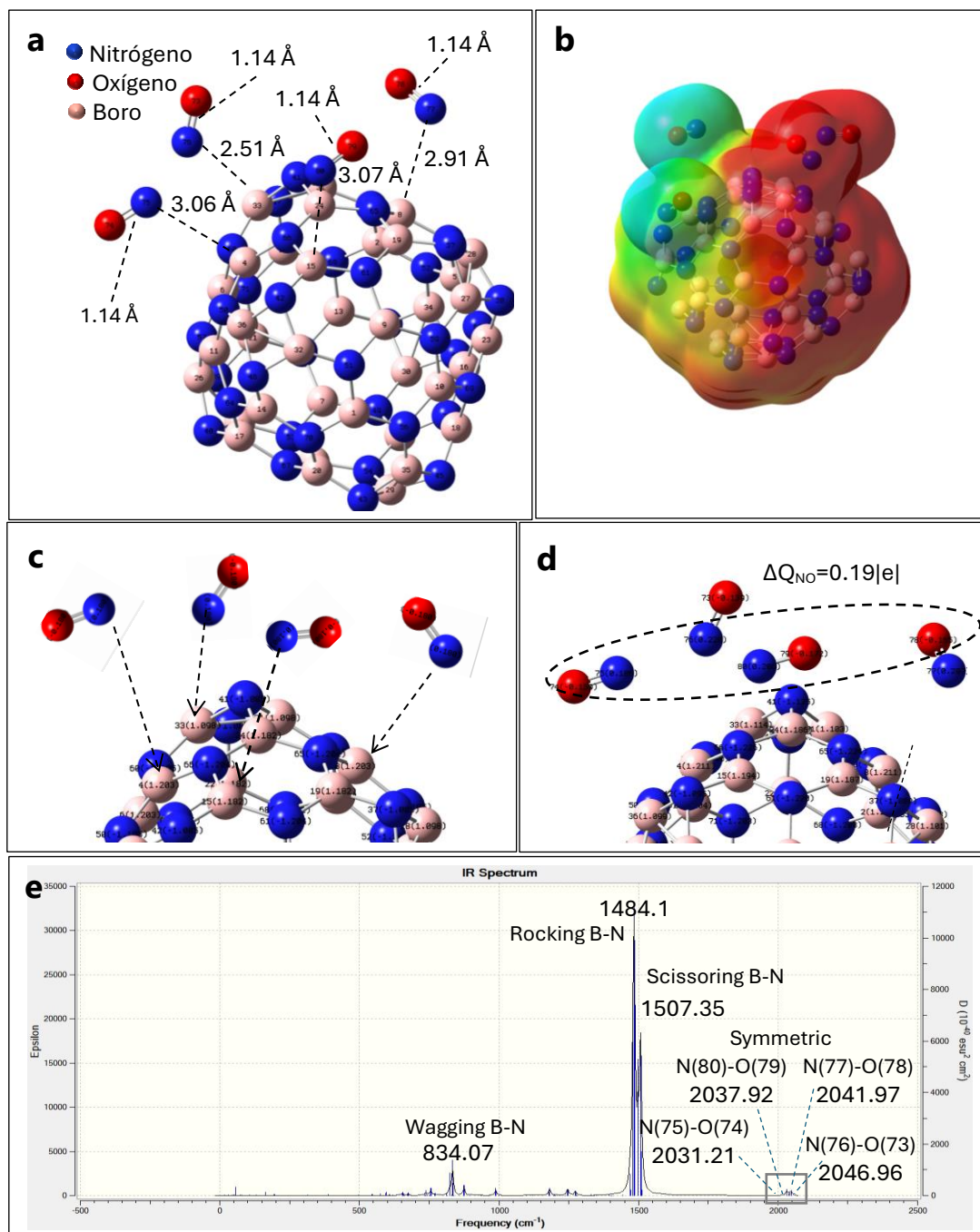


**Figura 19.** Búsqueda del sistema de mínima energía

Los resultados obtenidos con el conjunto de base 6-311G (d,p), muestran que el estado fundamental para el sistema  $B_{36}N_{36}$  prístino–NO se encontró para multiplicidad de singulete ( $M=1$ ) con carga neutra ( $Q=0$ ). De acuerdo con las configuraciones geométricas analizadas con el conjunto de base 6-31G (d) para

cuatro moléculas de óxido nítrico (NO), se observa que la configuración  $P_{18}$  exhibe la mínima energía del sistema de las 32 posiciones analizadas (ver figura 19). Las diferencias de energía de cada uno de los complejos con respecto al de mínima energía se encuentran dentro de un intervalo de 0.10–3.60 eV. Por otro lado, una vez realizada la re-optimización (6-311G (d, p)) de la configuración  $P_{18}$  que exhibe la mínima energía del sistema, se exhiben los siguientes resultados: La distancia entre la molécula de NO y el BNF prístino es de 3.06 Å con respecto al boro 4, 2.51 Å con respecto al boro 33, 3.07 Å respecto al boro 15 y 2.91 Å con respecto al boro 8. Por su parte la longitud de enlace del N–O es de 1.14 Å para las cuatro moléculas de NO, lo cual indica que la longitud de enlace del N–O se modificó un 0.01 Å, según el dato experimental reportado (1.15 Å) (ver figura 20a). Por su parte, la distancia entre la molécula de NO y el BNF prístino aumentó, siendo 2 Å la distancia inicial, lo cual representa un aumento de 1.06 Å en la distancia respecto al boro 4, 0.51 Å respecto al boro 33, 1.07 Å respecto al boro 15 y 0.91 Å respecto al boro 8. Las moléculas se repelen entre sí alejándose una de otra y por su parte también los átomos de boro del fullereno ( $B_{36}N_{36}$  prístino) se sienten atraídos por estas moléculas, sin embargo, al repelerse estas dos moléculas no se puede generar una adecuada adsorción, como consecuencia resulta más difícil que se genere un enlace de manera satisfactoria. Pero al ser más de una molécula se mantiene una adsorción física entre ellas. Por tanto, la interacción entre la molécula de NO y el fullereno ( $B_{36}N_{36}$  prístino) no es significativa. La energía de interacción del sistema  $B_{36}N_{36}$  prístino–NO en la configuración  $P_{18}$  es del -0.35 eV, mostrando una interacción física (fisorción), con lo que se corroboran los resultados previamente discutidos. De esta manera, se exhibe una interacción débil del NO y el BNF. El análisis NBO muestra que existe una transferencia de carga de manera intramolecular del fullereno  $B_{36}N_{36}$  prístino ( $\Delta Q_{NO} = -0.19|e|$ ) hacia las moléculas de NO, ilustrado en la figura 20 c y d. Se concentra la mayor carga negativa en el átomo de nitrógeno 66 del fullereno  $B_{36}N_{36}$ ; esto se corrobora a través del mapa MEP (ver figura 20b). La estabilidad del sistema BNF–NO prístino optimizado se comprobó mediante valores reales en el cálculo vibracional. Los picos principales correspondientes a movimientos de flexión, con valores en  $\text{cm}^{-1}$  de 834.07 (Wagging), 1484.11 (Rocking), 1507.35 (Scissoring) para B–N y 2031.21, 2037.92, 2041.97, 2046.96 (Symetric stretching) para N–O (ver figura 20e). Por otro lado, de acuerdo con los descriptores cuánticos el sistema tiene un comportamiento de semiconductor con un valor de diferencia de energía |HOMO–LUMO| de 0.06 eV. Se exhibe una buena

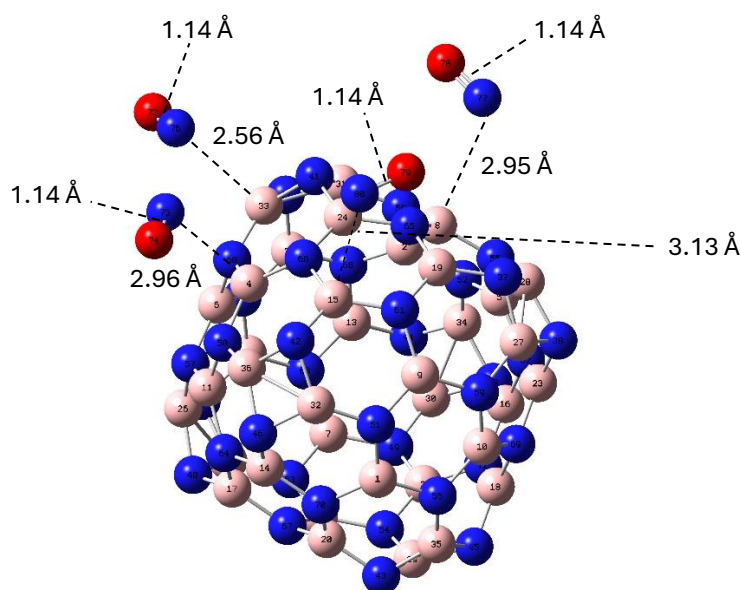
afinidad de intercambio de electrones para el sistema  $B_{36}N_{36}-NO$ , con un potencial químico de  $-4.71$  eV. Por último, se presenta un momento dipolar de  $1.76$  Debye y una función trabajo promedio de  $0.03$  eV.



**Figura 20.** **a** Sistema BNF-(NO)<sub>4</sub> de mínima energía optimizado. **b** Mapa del potencial electrostático, MEP (rojo: carga negativa) del sistema BNF-(NO)<sub>4</sub> de mínima energía optimizado. **c** Cargas NBO del fullereno prístino inicial  $B_{36}N_{36}$  y (NO)<sub>4</sub>. **d** Cargas NBO del sistema BNF-(NO)<sub>4</sub> de mínima energía optimizado. **e** Espectro IR del Complejo BNF-(NO)<sub>4</sub> de mínima energía optimizado.

## Efecto en medio acuoso

Con el fin de modelar un sistema biológico, se determinaron las propiedades estructurales y electrónicas de este sistema en medio acuoso de manera implícita, con una constante dieléctrica de 78.4. Una vez llevado a cabo la re-optimización (6-311G (d,p)) para el sistema  $B_{36}N_{36}$  prístino–NO en fase acuosa, se encontró el estado fundamental para una multiplicidad de singulete ( $M= 1$ ) con carga neutra ( $Q= 0$ ) para la configuración  $P_{18}$ .



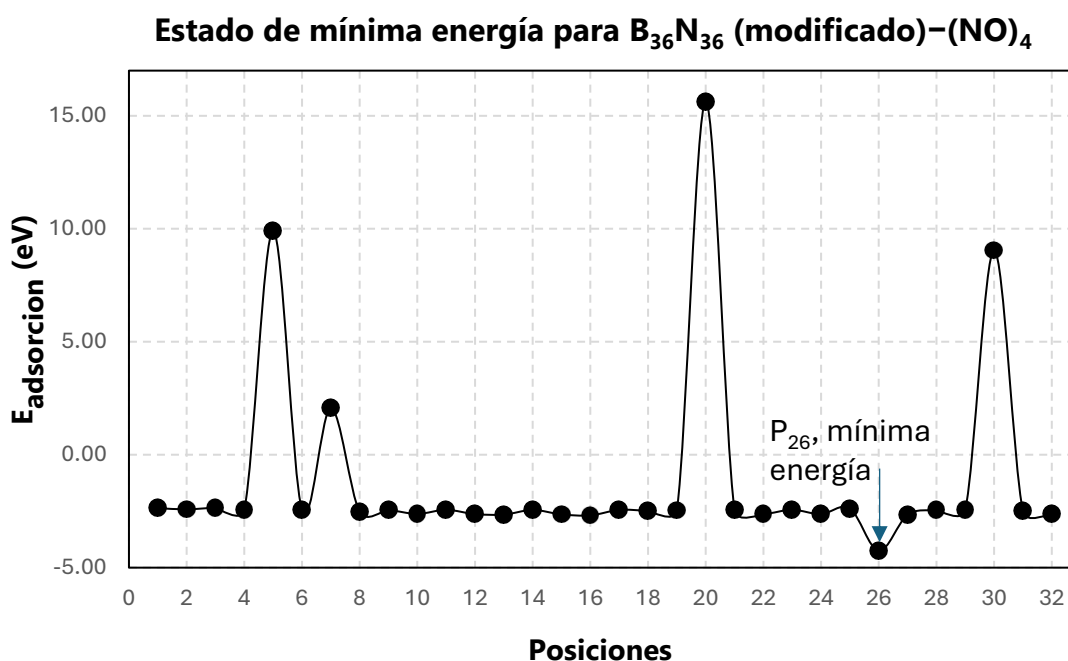
**Figura 21.** Sistema BNF-NO de mínima energía optimizado en fase acuosa.

La longitud de enlace N–O, la distancia BNF–NO, el potencial químico, la función de trabajo y la diferencia de energía  $|HOMO-LUMO|$  se modificaron en fase acuosa, obteniendo los siguientes resultados: la distancia BNF–NO respecto al nitrógeno 75/76 presenta una distancia de 2.96/2.56 Å respecto al boro 4/33 el cual representa un aumento de 0.96/0.56 Å. Respecto al boro 15/8 (ver figura 21) se tuvo un aumento de 1.13/0.95 Å, siendo 2 Å la distancia inicial. Por su parte, la longitud de enlace N(80)–O(79), N(75)–O(74), N(76)–O(73) y N(77)–O(78) es de 1.14 Å los cuales representan una reducción de 0.01 Å en comparación con la distancia experimental (1.15 Å). La diferencia de energía  $|HOMO-LUMO|$  muestra un comportamiento de semiconductor con un valor de 0.18 eV con una función trabajo de 0.09 eV y un potencial químico de -4.70 eV. Esto indica que se necesita de menos energía para que se realice el trabajo de adsorción en el medio acuoso. En la energía de adsorción se obtuvo un valor de -0.30 eV con un momento dipolar de 2.09 Debye. Por tanto, el medio acuoso

no favorece la adsorción de las moléculas de NO en el fullereno  $B_{36}N_{36}$  prístino, manteniendo una interacción física (fisorción). De esta manera, se exhibe una interacción débil del NO y el BNF, a través de los enlaces generados.

## Complejo $B_{36}N_{36}$ (modificado)– $(NO)_4$ en fase gas/acuosa

Se consideraron 32 configuraciones geométricas para analizar la interacción entre el fullereno de nitruro de boro ( $B_{36}N_{36}$  modificado) y la molécula de óxido nítrico (NO). Esta molécula se dirigió principalmente a zonas cercanas a los enlaces homonucleares del fullereno  $B_{36}N_3$ .



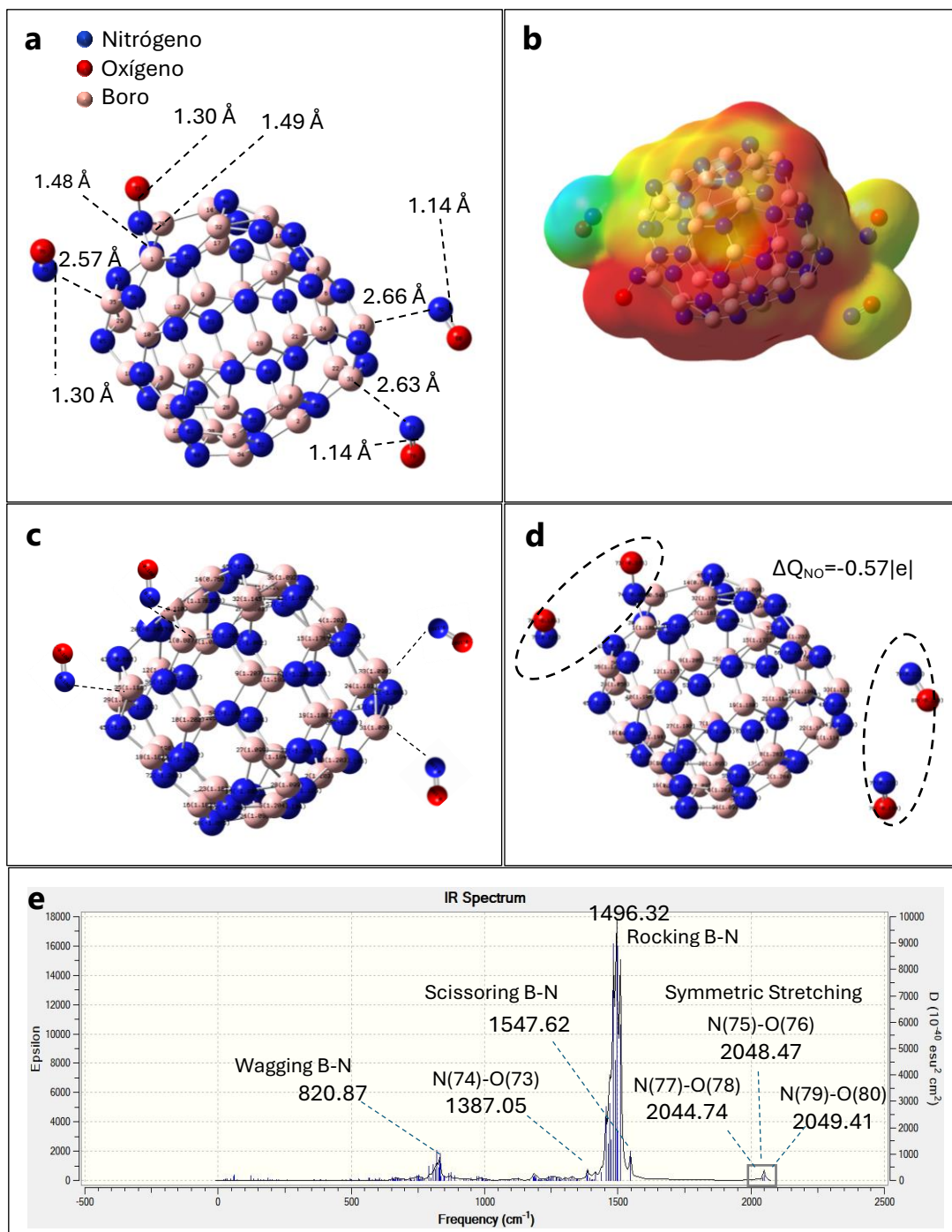
**Figura 22.** Búsqueda del sistema de mínima energía.

Los resultados obtenidos con el conjunto de base 6-311G (d,p), muestran que el estado fundamental para el sistema  $B_{36}N_{36}$  modificado–NO se encontró para multiplicidad de singulete ( $M= 1$ ) con carga neutra ( $Q= 0$ ). De acuerdo con las configuraciones geométricas analizadas con el conjunto de base 6-31G (d) para cuatro moléculas de óxido nítrico (NO), se observa que la configuración  $P_{26}$  exhibe la mínima energía del sistema de las 32 posiciones analizadas (ver figura 22). Las diferencias de energía de cada uno de los complejos con respecto al de mínima energía se encuentran dentro de un intervalo de 1.57-1.90 eV. Por otro lado, una vez realizada la re-optimización (6-311G (d,p)) de la configuración  $P_{26}$  que exhibe la mínima energía del sistema, se exhiben los

siguientes resultados: La distancia entre la molécula de NO y el BNF modificado es de 1.48/1.49 Å con respecto al boro 70/1, 2.66 Å con respecto al boro 33, 2.63 Å respecto al boro 31 y 2.57 Å con respecto al boro 35. Por su parte la longitud de enlace del N–O es de 1.14 Å para N(79/77)–O(80/78) y 1.30 Å para N(74/75)–O(73/76), lo cual indica que la longitud de enlace del N–O se modificó 0.01 Å y 0.15 Å respectivamente, según el dato experimental reportado (1.15 Å) (ver figura 23a).

Por su parte, la distancia entre la molécula de NO y el BNF modificado aumentó, siendo 2 Å la distancia inicial, lo cual representa un aumento del 0.66 Å en la distancia respecto al boro 33, 0.63 Å respecto al boro 31, 0.57 Å respecto al boro 35 y una disminución del 0.52/0.51 Å en la molécula de NO enlazada (boro 70/1). Las moléculas se repelen entre si alejándose una de otra y por su parte los átomos de boro del fullereno ( $B_{36}N_{36}$  modificado) se sienten atraídos por estas moléculas, sin embargo, al repelerse estas dos moléculas no se puede generar una adecuada adsorción. Se mantiene una adsorción química/física entre ellas. Por tanto, la interacción entre la molécula de NO y el fullereno ( $B_{36}N_{36}$  modificado) es significativa, además de que las moléculas no se alejan tanto. La energía de interacción del sistema  $B_{36}N_{36}$  modificado–NO en la configuración  $P_{26}$  es del -2.72 eV, mostrando una interacción química (quimisorción), con lo que se corroboran los resultados previamente discutidos. De esta manera, se exhibe una interacción fuerte del NO y el BNF.

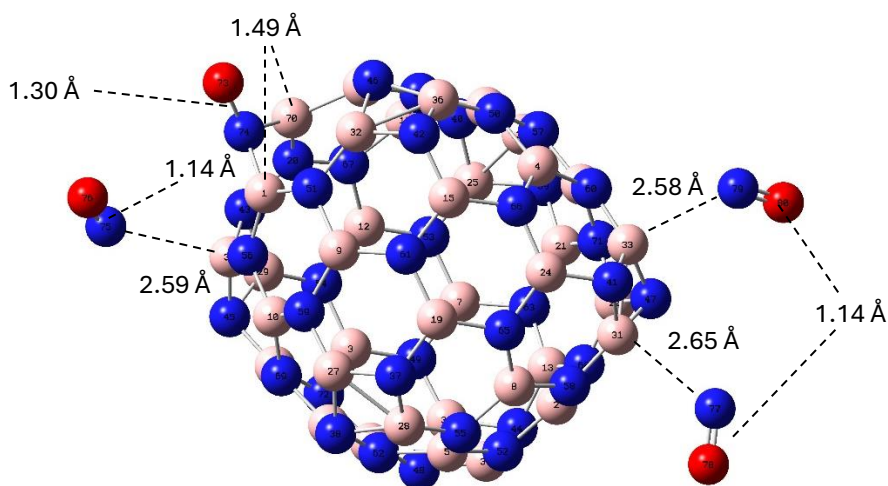
El análisis NBO, muestra que existe una transferencia de carga de manera intramolecular del fullereno  $B_{36}N_{36}$  modificado ( $\Delta Q_{NO}=0.57|e|$ ) hacia las moléculas de NO, ilustrado en la figura 23 c y d. Se concentra la mayor carga negativa en el átomo de nitrógeno 56 del fullereno  $B_{36}N_{36}$ ; esto se corrobora a través del mapa MEP (ver figura 23b). La estabilidad del sistema BNF-NO modificado optimizado se comprobó mediante valores reales en el cálculo vibracional. Los picos principales correspondientes a movimientos de flexión, con valores en  $cm^{-1}$  en 820.87 (Wagging), 1496.32 (Rocking), 1547.62 (Scissoring) para B–N y 1387.05, 2044.74, 2048.47, 2049.41 (Symetric stretching) para N–O (ver figura 23e). Por otro lado, de acuerdo con los descriptores cuánticos, se observa que este sistema tiene un comportamiento semi-metal con un valor de diferencia de energía |HOMO-LUMO| de 0.01 eV. Se exhibe una buena afinidad de intercambio de electrones para el sistema  $B_{36}N_{36}$ –NO, con un potencial químico de -4.88 eV. Por último, se presenta un momento dipolar de 4.13 Debye y una función trabajo promedio de 0.01 eV, el cual indica que el sistema es muy soluble en agua.



**Figura 23.** **A** Sistema BNF-(NO)<sub>4</sub> de mínima energía optimizado. **B** Mapa del potencial electrostático, MEP (rojo: carga negativa) del sistema BNF-(NO)<sub>4</sub> modificado optimizado. **C** Cargas eléctricas según método NBO del complejo B<sub>36</sub>N<sub>36</sub>(modificado)-(NO)<sub>4</sub> en su geometría inicial. **D** Cargas NBO del sistema BNF-(NO)<sub>4</sub> optimizado. **E** Espectro IR del complejo de mínima energía BNF-(NO)<sub>4</sub> optimizado.

## Efecto en medio acuoso

Con el fin de modelar un sistema biológico, se determinaron las propiedades estructurales y electrónicas de este sistema en medio acuoso de manera implícita, con una constante dieléctrica de 78.4. Una vez llevada a cabo la re-optimización (6-311G (d,p)) para el sistema  $B_{36}N_{36}$  modificado–NO en fase acuosa, se encontró el estado fundamental para una multiplicidad de singulete ( $M= 1$ ) con carga neutra ( $Q= 0$ ) para la configuración  $P_{26}$ .

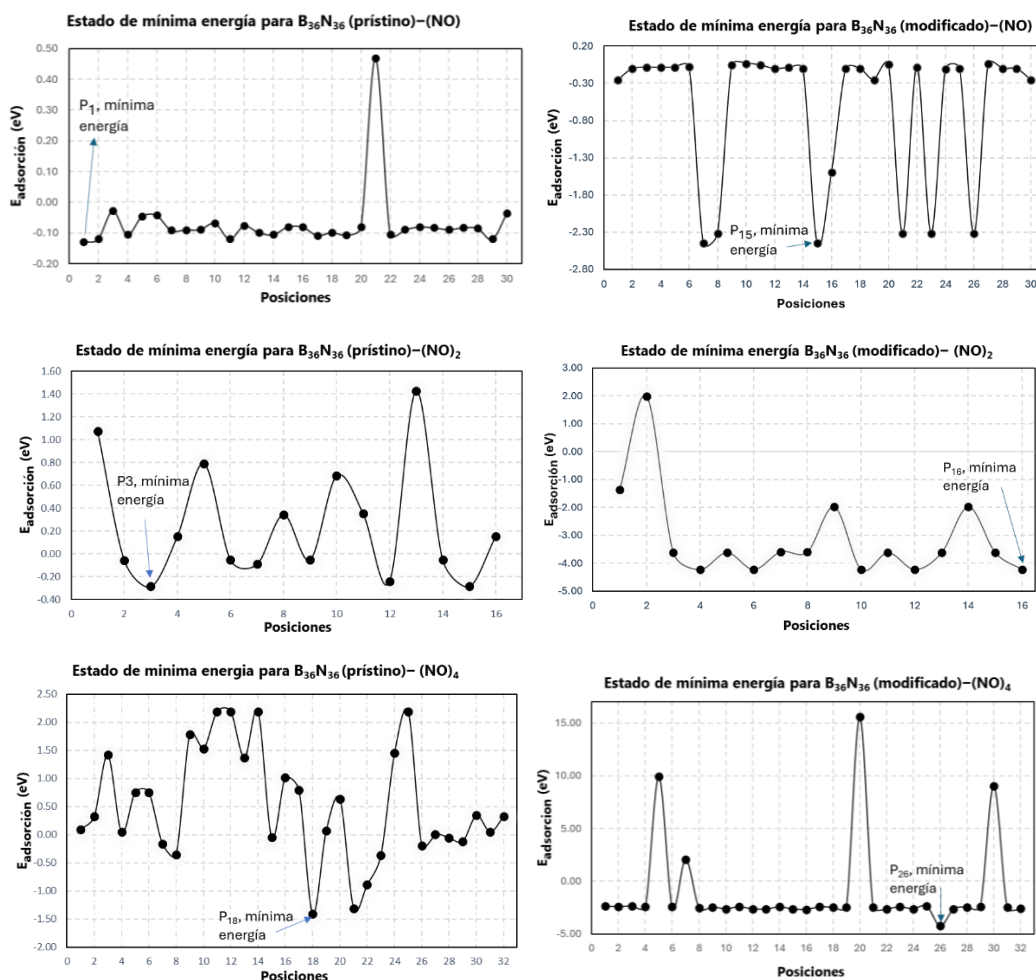


**Figura 24.** Sistema BNF-NO de mínima energía optimizado en fase acuosa.

La longitud de enlace N–O, la distancia BNF–NO, el potencial químico, la función de trabajo y la diferencia de energía  $|\text{HOMO-LUMO}|$  se modificaron en fase acuosa, obteniendo los siguientes resultados: la distancia BNF–NO respecto al nitrógeno 74 presenta una distancia de 1.49 Å, 2.59 Å respecto al boro 35 representando una reducción de 0.51 Å y un aumento de 0.59 Å. Con respecto al boro 33/31 (ver figura 24) se tuvo un aumento de 0.58/0.65 Å, siendo 2 Å la distancia inicial. La longitud de enlace N(80)–O(79), N(77)–O(78) y N(75)–O(76) es 1.14 Å y respecto N(74)–O(73) es de 1.30 Å, los cuales representan una reducción 0.01 Å y un aumento de 0.15 Å, respectivamente en comparación con la distancia experimental (1.15 Å). La diferencia de energía  $|\text{HOMO-LUMO}|$  muestra un comportamiento de semi-metal con un valor de 0.37 eV con una función trabajo de 0.19 eV y un potencial químico de -4.58 eV. Esto indica que se necesita de menos energía para que se realice el trabajo de adsorción en el medio acuoso. En la energía de adsorción se obtuvo -4.73 eV con un momento dipolar de 8.36 Debye. Por tanto, el medio acuoso favorece la adsorción de las moléculas de NO en el fullereno  $B_{36}N_{36}$  modificado, manteniendo una interacción química (quimisorción). De esta manera, se exhibe una interacción fuerte del NO y el BNF, a través de los enlaces generados.



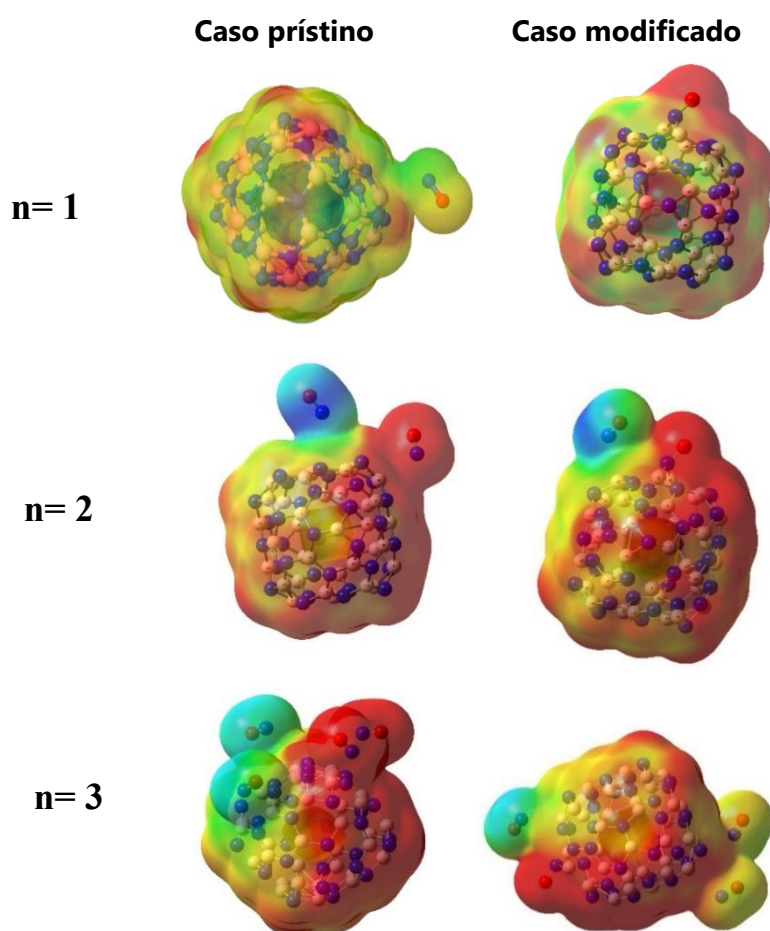
# Discusión general



**Figura 25.** Búsqueda de sistemas de mínima energía finales.

Se obtuvieron 30, 16 y 32 disposiciones geométricas para el sistema  $B_{36}N_{36}$ (prístino/modificado)– $NO_n$ ,  $n=1, 2$  y 4 para la fase gas/acuosa con carga neutra ( $Q=0$ ), con estados fundamentales en una multiplicidad de doblete ( $M=2$ ) para una sola molécula de óxido nítrico para el caso prístino/modificado, una multiplicidad de singulete ( $M=1$ ) para dos/cuatro moléculas de óxido nítrico en interacción con el fullereno  $B_{36}N_{36}$  modificado para ambas fases y una multiplicidad para dos/cuatro moléculas de óxido nítrico de triplete ( $M=3$ ) en fase gas/acuosa, excepto el sistema  $B_{36}N_{36}$ (prístino)– $NO_4$  en fase gas, el cual presente una multiplicidad de singulete ( $M=1$ ). En la figura 25 se muestran los resultados obtenidos para cada uno de los sistemas conforme se satura al fullereno  $B_{36}N_{36}$  en interacción con 1, 2 y 4 moléculas de óxido nítrico. Los resultados muestran una distribución de carga uniforme para el sistema  $B_{36}N_{36}$ (prístino)–NO, conforme se satura de moléculas de óxido nítrico su distribución cambia a una más puntual. Por su parte el para el sistema

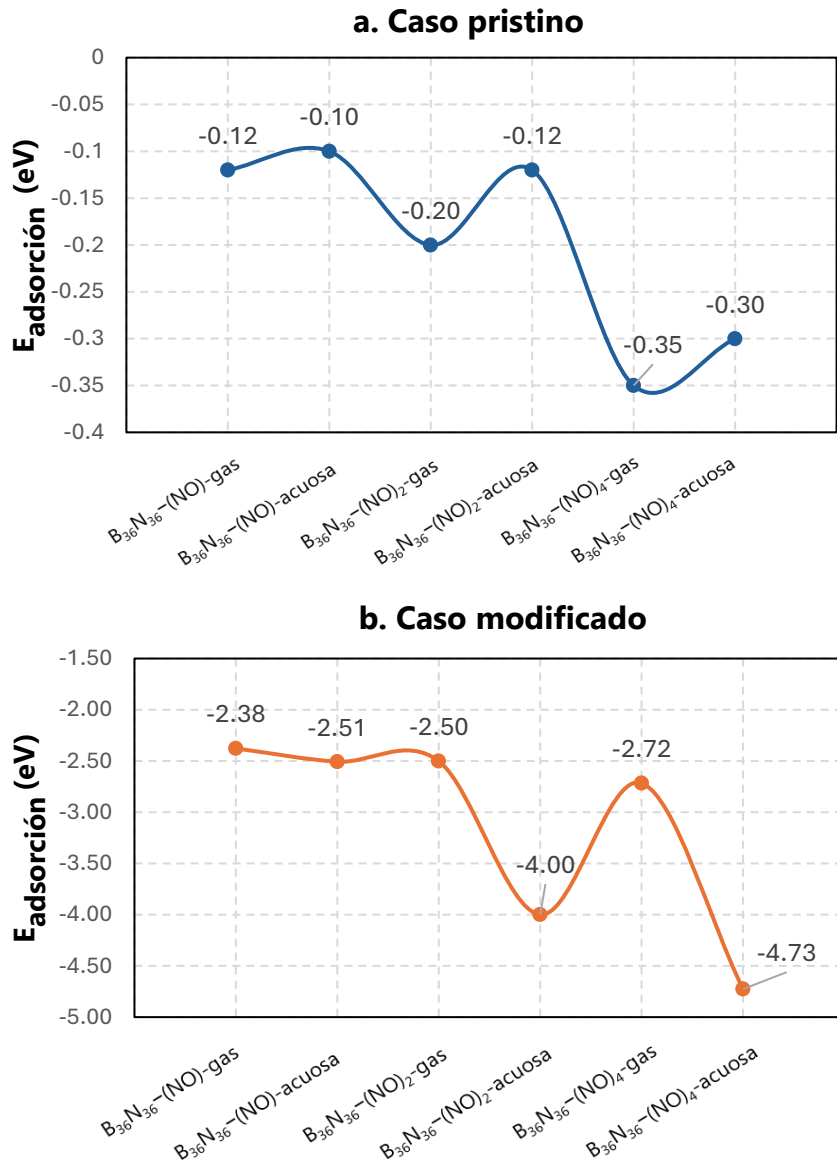
$B_{36}N_{36}(\text{modificado})-\text{NO}$ , su distribución de carga y los sitios de adsorción son más puntuales en comparación con el caso prístino, también se observa que conforme se satura al fullereno  $B_{36}N_{36}$  modificado la estructura y la distribución de carga se vuelve más uniforme. Los mapas de potencial electrostático (ver figura 26) colaboran lo anteriormente dicho. Los enlaces homonucleares juegan un papel muy importante para la adsorción de las moléculas de óxido nítrico en el sistema, estos generan una inestabilidad en el sistema al principio y por tanto una alteración de la distribución de las cargas del sistema. A medida que las moléculas saturan a la nanoestructura  $B_{36}N_{36}$ , esta se va estabilizando con ellas. Por su parte la estructura fullerenica  $B_{36}N_{36}$  en caso prístino es una estructura estable, la cual se desestabiliza conforme se satura a la nanoestructura  $B_{36}N_{36}$  con moléculas de óxido nítrico.



**Figura 26.** Mapas de potencial electrostático finales.

La energía de adsorción para el sistema  $B_{36}N_{36}(\text{prístino})-\text{NO}_n$ ,  $n=1, 2$  y  $4$  en fase gas exhiben  $-0.12, -0.20$  y  $-0.35$  eV respectivamente y el medio acuoso presenta  $-0.10, -0.12$  y  $-0.30$  eV para  $n=1, 2$  y  $4$  (ver figura 27a). Presentando

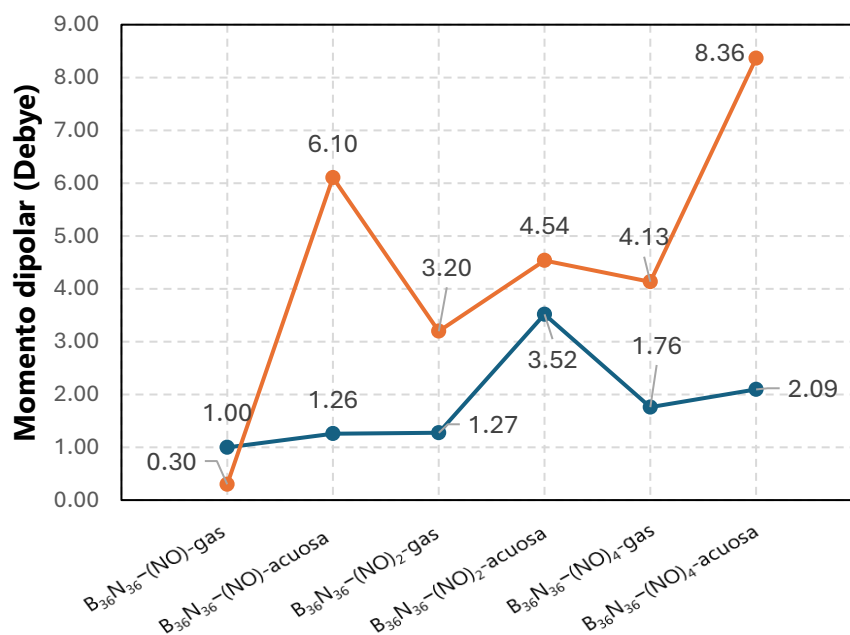
una fisorción para ambos casos. Por su parte, la energía de adsorción para el sistema  $B_{36}N_{36}(\text{modificado})-N_n$ ,  $n=1, 2, 4$  en fase gas exhiben -2.38, -2.50 y -2.72 eV respectivamente y el medio acuoso presento -2.51, -4.00 y -4.73 eV para  $n=1, 2$  y 4 (ver figura 27b). Presentando una quimisorción para ambos casos. La mayor energía de absorción en caso prístino es de -0.35 eV (gas) y -0.30 eV (acuosa). Para el caso modificado la mayor energía de absorción es de -2.72 eV (gas) y 4.73 eV (acuosa).



**Figura 27.** Energías de adsorción finales.

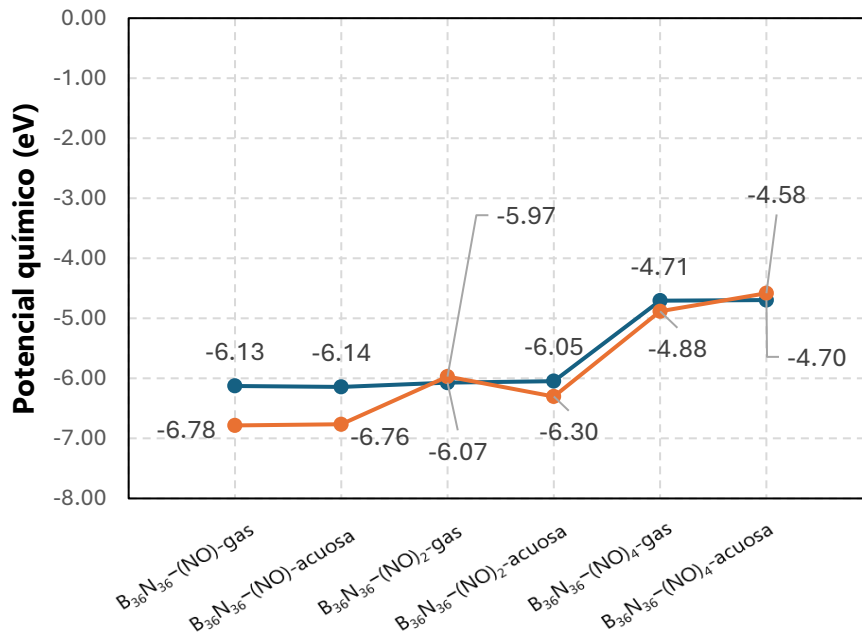
Los resultados muestran que la fase acuosa disminuye la adsorción de las moléculas de NO en el fullereno  $B_{36}N_{36}$  prístino para el sistema  $B_{36}N_{36}(\text{prístino})-NO_n$ ,  $n=1, 2$  y 4, por tanto, las moléculas se absorberán bien

mientras se encuentren en la fase gas y una vez se encuentren en el medio acuoso su adsorción será más débil, presentando una interacción física (fisorción) en todos los casos. Caso contrario al caso modificado, en donde el medio acuoso aumenta la adsorción de las moléculas de NO en el fullereno  $B_{36}N_{36}$  modificado, por tanto, las moléculas se absorberán bien en la fase gas y una vez se encuentren en el medio acuoso su adsorción aumenta, presentando una interacción química (quimisorción) para el sistema  $B_{36}N_{36}(\text{modificado})-\text{NO}_n$ ,  $n=1, 2$  y  $4$ . La fase acuosa aumenta el momento dipolar para el sistema  $B_{36}N_{36}(\text{prístino/modificado})-\text{NO}_n$ ,  $n=1, 2$  y  $4$  (ver figura 28), exhibiendo 1.26, 3.52, 2.09 Debye, siendo 1.00, 1.27, 1.76 Debye para la fase gas en caso prístino y 6.10, 4.54, 8.36 Debye, siendo 0.30, 3.20, 4.13 Debye para la fase gas en caso modificado. Se obtienen valores de momento dipolar altos mayores a cero, lo cual indica el material presenta una buena solubilidad en el agua, esta propiedad es indispensable para esta aplicación.



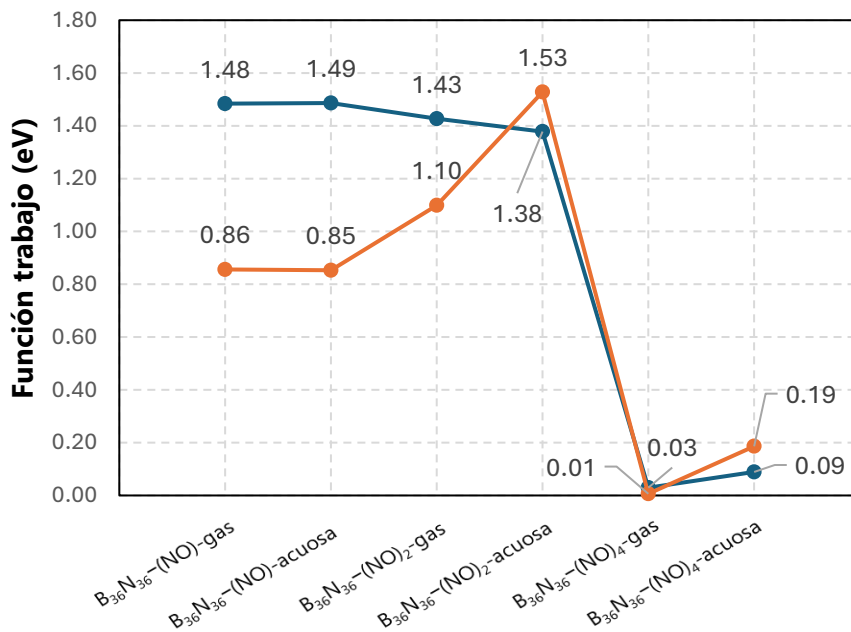
**Figura 28.** Momentos dipolares finales caso prístino (azul)/modificado (naranja).

Por su parte, el potencial químico presenta valores inferiores a cero (ver figura 29), exhibiendo en fase gas  $-6.13, 6.07, -4.71$  eV y  $-6.14, -6.05, 4.70$  eV en medio acuoso para el caso prístino y  $-6.78, -5.97, -4.88$  eV en fase gas y  $-6.76, -6.30, 4.58$  eV en medio acuoso para el caso modificado, los cuales indican que el sistema  $B_{36}N_{36}(\text{prístino/modificado})-\text{NO}_n$ ,  $n=1, 2$  y  $4$  en fase gas y acuosa, van a participar menos en las reacciones moleculares de su entorno y como consecuencia el sistema se va a mantener estable.



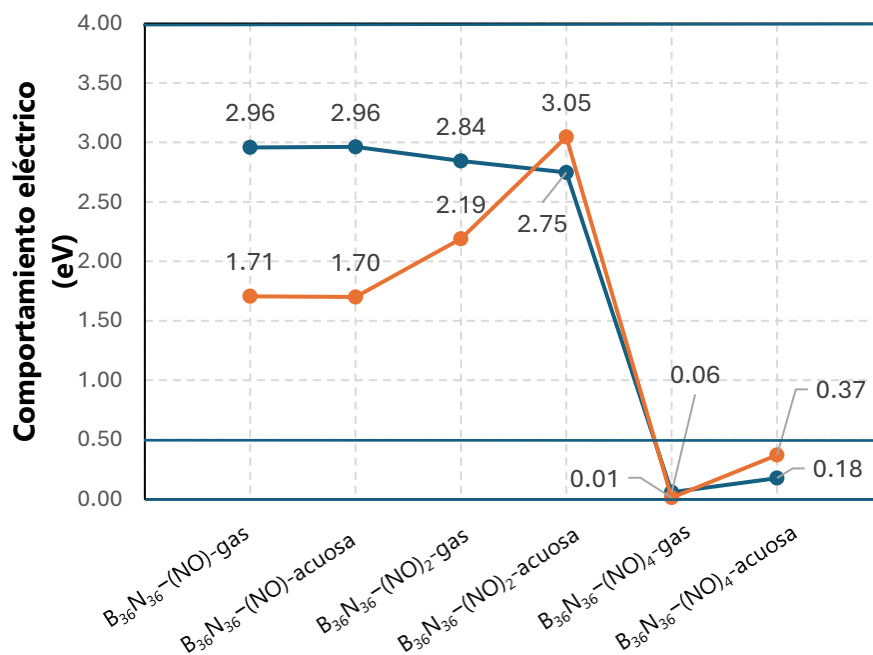
**Figura 29.** Potenciales químicos finales caso prístino (azul)/modificado (naranja).

Se presentan valores superiores a cero para la función trabajo para el sistema  $B_{36}N_{36}$ (prístino/modificado)- $NO_n$ ,  $n=1, 2$  y  $4$  (ver figura 30), exhibiendo en fase gas 1.48, 1.43, 0.03 eV y 1.49, 1.38, 0.09 eV en medio acuoso para el caso prístino y 0.86, 1.10, 0.03 eV en fase gas y 0.85, 1.53, 0.19 eV en medio acuoso para el caso modificado, indicando, la fácil expulsión de electrones de la superficie del material, lo cual podría provocar que el material sea un poco reactivo.



**Figura 30.** Funciones trabajo finales caso prístino (azul)/modificado (naranja).

Finalmente, para para el comportamiento eléctrico se presentan valores altos superiores a cero valores para el sistema  $B_{36}N_{36}$ (prístino/modificado)- $NO_n$ ,  $n=1, 2$  y  $4$  en fase gas y acuosa (ver figura 31), presentando valores en fase gas de 2.96, 2.84, 0.06 eV y 2.96, 2.75, 0.18 eV en medio acuoso para el caso prístino y 1.71, 2.19, 0.01 eV y 1.70, 3.05, 0.37 eV en medio acuoso para el caso modificado, los cuales indican que el comportamiento eléctrico aumenta considerablemente al saturar con moléculas de NO a la nanoestructura  $B_{36}N_{36}$ , por tanto se va a tener un buen material conductor.



**Figura 31.** Comportamiento eléctrico finales caso prístino(azul)/modificado (naranja).

La estabilidad del sistema BNF-NO modificado/prístino en fase gas/acuosa optimizados se comprobaron mediante los valores reales en el cálculo vibracional, en donde no se presentaron valores negativos de frecuencia ( $cm^{-1}$ ), por tanto, el sistema  $B_{36}N_{36}$ (prístino/modificado)- $NO_n$ ,  $n=1, 2$  y  $4$  en fase gas/acuosa son vibracionalmente estables y corresponden a mínimos de la superficie potencial.

# CAPÍTULO 4

## CONCLUSIONES

---

Se consideraron 30, 16, 32 configuraciones geométricas para estudiar la interacción del sistema  $B_{36}N_{36}$ (prístino/modificado)– $(NO)_n$ ,  $n=1, 2, 4$  en fase gas/acuosa, con el objetivo de analizar la adsorción de la molécula de óxido nítrico (NO) sobre las nanoestructuras de boro-nitrógeno ( $B_{36}N_{36}$ ; prístina y con enlaces homonucleares) de acuerdo con el esquema proporcionado por la teoría del funcional de la densidad. Dicha molécula (NO) provoca patologías ([Sharma et al., 2007](#)) en el cuerpo según su concentración.

Los resultados obtenidos de las distintas disposiciones geométricas muestran una mejora significativa en la adsorción conforme se satura a la nanoestructura  $B_{36}N_{36}$  con moléculas de óxido de nítrico NO en fase gas para el caso prístino y modificado. La fase acuosa aumenta la adsorción conforme se satura a la nanoestructura  $B_{36}N_{36}$  modificado con moléculas de óxido de nítrico NO. Por tanto, el fullereno de nitruro de boro  $B_{36}N_{36}$  es un buen candidato para adsorber en su superficie moléculas de óxido de nítrico NO, debido a lo que ya se ha discutido previamente. El fullereno  $B_{36}N_{36}$  modificado adsorbe mejor a la molécula de óxido nítrico NO, gracias a su naturaleza y el desorden estructural de cargas generadas por los enlaces homonucleares en su estructura, el cual aumentan considerablemente la adsorción de la molécula de óxido nítrico en el fullereno  $B_{36}N_{36}$ , además de ser un buen candidato para aplicaciones biológicas en donde el medio acuoso es abundante. Con ello se cumple la hipótesis planteada al inicio de esta investigación. Cabe recalcar que este trabajo de investigación es solo una parte del análisis y estudio de la retención de óxido nítrico sobre el fullereno de nitruro de boro.

# REFERENCIAS

---

- Abbott M.M. & Vanness H.C. (1991). *Termodinámica*. 2a. ed. México: McGraw-Hill
- Callen, H.B., (1985): *Thermodynamics*. New York: Wiley & Sons.
- Alemán C. & Muñoz-Guerra S. (2003). Aplicaciones de los Métodos Computacionales al Estudio de la Estructura y Propiedades de Polímeros. *Polímeros: Ciencia e Tecnología*, vol. 13, num.4, p. 250-264.
- Andoh T., Lee S.Y., Chiueh C. C. (2000). Preconditioning regulation of bcl-2 and p66shc by human NOS1 enhances tolerance to oxidative stress. *FASEB J.* 14, 2144-2146.
- Atkins P.W. & Friedman R. S. (2011). *Molecular quantum mechanics*. Oxford university press.
- Bates T.E., Loesch A., Burnstock G. and Clark J.B. (1996). Mitochondrial nitric oxide synthase: a ubiquitous regulator of oxidative phosphorylation?. *Biochemical and Biophysical Research Communications* 218(1): 40–44.
- Bergveld P., Hendrikse J. y Olthuis W. (1998). Theory and application of the material work function for chemical sensors based on the field effect principle. En: *Measurement science and technology* 9.11, pág. 1801.
- Bernal-Texa F.G., Chigo-Anota. E., Tepech-Carillo L., Castro M. (2017). A DFT study of the electronic and magnetic properties of C<sub>36</sub>Si<sub>24</sub> fullerenes. *Computational and Theoretical Chemistry* 1103, págs. 1-10.
- Bickelhaupt F. M. & Baerends E. J. (2000). Kohn-Sham density functional theory: predicting and understanding chemistry. *Reviews in computational chemistry*, 15. págs. 1-86.
- Blanco-Acuña E. F., Pérez-Hincapié L., Pérez-Gamboa A., Castellar-Ortega G., Cely-Bautista M. (2018). Estudio computacional conformacional, espectroscópico, ONL, HOMO–LUMO y reactividad de 1,3,5-trifenilpirazol. *rev.ion.* 2018;31(2):51-66. doi:10.18273/revion.v31n2-2018004
- Callen, H.B., (1985): *Thermodynamics*. New York: Wiley & Sons
- Carreto-Escobar J., Salazar -Villanueva M., Bautista-Hernández A., Cortés-Arriagada D., Chigo-Anota E. (2019). Interactions of B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> fullerenes on graphene and boron nitride nanosheets: A DFT study. *Journal of Molecular Graphics and Modelling* Volume 86, 27-34. <https://doi.org/10.1016/j.jmgm.2018.10.003>.



- Christensen A. S., Kubař T., Cui Q., & Elstner M. (2016). Semiempirical Quantum Mechanical Methods for Noncovalent Interactions for Chemical and Biochemical Applications. *Chemical Reviews*, 116(9), 5301–5337. doi:10.1021/acs.chemrev.5b00584
- Cooke M.S., Evans M.D., Dizdaroglu M., Lunec, J.(2003). Oxidative DNA damage: mechanism, mutation, and disease. *FASEB J.* 17, 1195-1214.
- Castelletto S., Inam F. A., Sato S. I., & Boretti A. (2020). Hexagonal boron nitride: a review of the emerging material platform for single-photon sources and the spin-photon interface. *Beilstein journal of nanotechnology*, 11, 740–769. <https://doi.org/10.3762/bjnano.11.61>
- David Dugdale (1993). Essentials of electromagnetism. Macmillan International Higher Education.
- Dobashi K., Pahan K., Chahal A., Singh I. (1997). Modulation of endogenous antioxidant enzymes by nitric oxide in rat C6 glial cells. *J. Neurochem.* 68, 1896-1903
- Dobrzhinetskaya, L. F., Wirth, R., Yang, J., Green H. W., Hutcheon, I. D.; Weber, P. K.; Grew E. S. (2014). Qingsongite, natural cubic boron nitride: The first boron mineral from the Earth's mantle. *American Mineralogist*, 99(4), 764–772. <https://doi.org/10.2138/am.2014.4714>.
- Dunnington, B. D., & Schmidt, J. R. (2012). Generalization of Natural Bond Orbital Analysis to Periodic Systems: Applications to Solids and Surfaces via Plane-Wave Density Functional Theory. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 8(6), 1902–1911. doi:10.1021/ct300002t
- Frei B. (1997). Reactive Oxygen Species and Antioxidant Vitamins. *Linus Pauling Institute, Oregon State University*. <http://lpi.oregonstate.edu/f-w97/reactive.html>.
- Ganji, M. D., Yazdani, H., Mirnejad, A. (2010). B36N36 fullerene-like nanocages: A novel material for drug delivery. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, 42(9), 2184–2189. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2010.04.018>.
- Gaussian (2024). Hybrid functionals. Density Functional Theory (DFT) Methods. <https://gaussian.com/dft/>
- Griffiths D. J. (2004). Introduction to Quantum Mechanics. *Pearson 2004*, ISBN: 978-0131118928
- Guzik T. J., West N. E., Pillai R., Taggart D. P., Channon K. M. (2002). Nitric oxide modulates superoxide release and peroxynitrite formation in human blood vessels. *Hypertension* 39, 1088-1094.

- Halliwell B. (2007). Biochemistry of oxidative stress. *Biochemical Society Transactions*, vol. 35, pp. 1147–1150.
- Hehre, W. J., Ditchfield, R., & Pople, J. A. (1972). Self-consistent molecular orbital methods. XII. Further extensions of Gaussian-type basis sets for use in molecular orbital studies of organic molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 56(5), 2257–2261. <https://doi.org/10.1063/1.1677527>
- Hehre W. J., Radom L., Schleyer P. v.R., Pople J. A. (1986). Ab initio molecular orbital theory. *John Wiley & Sons*. Wiley-Interscience; 1era edicion, 1986, ISBN: 978-0-471-81241-8
- Henderson, T. M., Izmaylov, A. F., Scalmani, G., & Scuseria, G. E. (2009). Can shortrange hybrids describe long-range-dependent properties? *The Journal of Chemical Physics*, 131(4), 044108. <https://doi.org/10.1063/1.3185673>
- Henschel, H., Andersson, A. T., Jaspers, W., Ghahremanpour, M. M., & van der Spoel, D. (2020). Theoretical Infrared Spectra – Quantitative Similarity Measures and Force Fields. *Journal of Chemical Theory and Computation*. doi:10.1021/acs.jctc.0c00126
- Herrera-Zúñiga J. (2016). Simulación computacional con dinámica molecular: ovillamiento de sistemas polielectrolitos aniónicos como reservorio del metronidazol. Tesis, Licenciatura. Departamento de ciencias naturales Cali. [https://repository.icesi.edu.co/biblioteca\\_digital/bitstream/10906/80945/3/herrera\\_simulacion\\_computacional\\_2016.pdf](https://repository.icesi.edu.co/biblioteca_digital/bitstream/10906/80945/3/herrera_simulacion_computacional_2016.pdf)
- Heyd, J., & Scuseria, G. E. (2004). Efficient hybrid density functional calculations in solids: Assessment of the Heyd–Scuseria–Ernzerhof screened Coulomb hybrid functional. *The Journal of Chemical Physics*, 121(3), 1187–1192. <https://doi.org/10.1063/1.1760074>
- Heyd J. & Scuseria G. E. (2004). Assessment and validation of a screened Coulomb hybrid density functional. *The Journal of chemical physics* 120(16). págs. 7274–7280.
- Hohenberg P. (1964). Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* 136.3B (1964), B864–B871. ISSN: 0031-899X
- Hussain S., Hussain R., Mehboob M. Y., Chatha S. A. S., Hussain A. I., Umar A., ... Ayub K. (2020). Adsorption of Phosgene Gas on Pristine and Copper-Decorated B12N12 Nanocages: A Comparative DFT Study. *American Chemical Society, ACS Omega*, 5(13), 7641–7650. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c00507>
- Irrera N., Pizzino G., Cucinotta M., Pallio G., Mannino F., Arcoraci V., Squadrito F., Altavilla D., Bitto A. (2017). Oxidative Stress: Harms and Benefits for Human Health.

- Jaramillo-Salgado O.A. (2007). Primera Ley de la Termodinámica, Centro de Investigación en Energía. Departamento de Sistemas Energéticos, Universidad Nacional Autónoma De México.
- Jensen F. (2007). Introduction to Computational Chemistry. John Wiley & Sons, 2da edición. ISBN: 978-0470011870.
- Kang K. K. y col. (2012). Synthesis of monolayer hexagonal boron nitride on Cu foil using chemical vapor deposition. *Nano letters* 12.1 págs. 161-166.
- Kent P. (2023). Electronic structure methods, Hartree Fock theory. Laboratorio Nacional de Oak Ridge (ORNL), Centro de Simulación Predictiva de Materiales Funcionales.
- Kim J. H., Pham T. V., Hwang J. H., Kim C. S., & Kim M. J. (2018). Boron nitride nanotubes: synthesis and applications. *Nano Convergence*, 5(1). doi:10.1186/s40580-018-0149-y
- Koopmans T. (1934). Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den Einzelnen Elektronen Eines Atoms. *Physica*. doi: 10.1016/S0031-8914(34)90011-2.
- Kouti L. et al. (2013). Nitric oxide and peroxynitrite serum levels in Parkinson's disease: correlation of oxidative stress and the severity of the disease. *Eur. Rev. Med. Pharmacol. Sci.* 17, 964–970
- Kroto, H., Heath, J., O'Brien, S. et al. (1985). C60: Buckminsterfullerene. *Nature* 318, 162–163. <https://doi.org/10.1038/318162a0>
- Krukau A. V., Vydrov O. A., Izmaylov A. F., & Scuseria G. E. (2006). Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functionals. *The Journal of Chemical Physics*, 125(22), 224-106. doi:10.1063/1.2404663
- Kurth S., Marques M. A. L., Gross E. K. U. (2005). Density-Functional Theory. *Encyclopedia of condensed matter physics*, pag. 395-402. <https://doi.org/10.1016/B0-12-369401-9/00445-9>
- Langreth D.C. y Perdew J.P. (1975). The exchange-correlation energy of a metallic surface. En: *Solid State Commun.* 17.11(1975), págs.1425-1429. ISSN:00381098.
- Ma, C., Ma, C., Liu, C. et al. (2024). Strong chiroptical nonlinearity in coherently stacked boron nitride nanotubes. *Nature Nanotechnology*. <https://doi.org/10.1038/s41565-024-01685-3>
- Maselugbo A.O, Harrison H. B., Alston J. R., (2022). oron nitride nanotubes: A review of recent progress on purification methods and techniques. *Journal of materials research*. doi:10.1557/s43578-022-00672-

- Najafi M. (2017). Theoretical investigation of properties of boron nitride nanocages and nanotubes as anode with high performance for Lithium-ion batteries. *Canadian Journal of Chemistry*, *cjc-2017-0070*. doi:10.1139/cjc-2017-0070
- Nomura Y. & Akashi R. (2024). Density functional theory. *Encyclopedia of Condensed Matter Physics*, 2da edición. Volume 1, 2024, Pages 867-878. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-90800-9.00148-7>
- Nigam S. & Majumder C. (2008). CO Oxidation by BN-Fullerene Cage: Effect of Impurity on the Chemical Reactivity. *ACS Nano* 2 (7) (2008) 1422–1428. <https://doi.org/10.1021/nn8001455>.
- Oku T., Narita I., Nishiwaki A., Mater. (2004). Synthesis, Atomic Structures, and Electronic States of Boron Nitride Nanocage Clusters and Nanotubes. *Materials and Manufacturing Processes* 19(6), 1215–1239. <https://doi.org/10.1081/AMP-200035336>
- Olivia E. V.C. (2021). Efecto de los enlaces heteronucleares y homonucleares en el fullereno B<sub>12</sub>B<sub>12</sub> sobre la Adsorción de O<sub>2</sub>. [Tesis de maestría, Benemérita Universidad Autónoma De Puebla]. *Oxidative Medicine and Cellular Longevity*, 2017(), 1–13. <https://doi.org/10.1155/2017/8416763>.
- Pacher P., Beckman J. S., & Liaudet L. (2007). Nitric Oxide and Peroxynitrite in Health and Disease. *Physiological Reviews*, 87(1), 315–424. doi:10.1152/physrev.00029.2006
- Parr R. G. & Yang, W. (1989). Density Functional Theory of Atoms and Molecules; Oxford Univ.
- Paul V. Z., Tamafo F, A. D., Bikélé M. D., Numbonui G. J., Abdoul N. R. (2022). Ability of B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> fullerene like nano-cage for sensing and improving the antioxidant activity of juglone and its derivative: Density functional theory investigation. *Quantum Chemistry* 122 e26843. <https://doi.org/10.1002/qua.26843>.
- Pizzino G., Bitto A., Interdonato M. et al. (2014). Oxidative stress and DNA repair and detoxification gene expression in adolescents exposed to heavy metals living in the Milazzo Valle del Mela area (Sicily, Italy). *Redox Biology*, vol. 2, pp. 686–693.
- Pizzino, G., Irrera, N., Cucinotta, M., Pallio, G., Mannino, F., Arcoraci, V., Squadrito, F., Altavilla, D., & Bitto, A. (2017). Oxidative Stress: Harms and Benefits for Human Health. *Oxidative medicine and cellular longevity*. <https://doi.org/10.1155/2017/8416763>

- Paolo S. (2013). Nitric Oxide in Human Health and Disease. *Encyclopedia of Life Sciences, John Wiley & Sons*.  
<https://doi.org/10.1002/9780470015902.a0003390.pub2>
- Perdew J. P y col. (2005). Prescription for the design and selection of density functional approximations: More constraint satisfaction with fewer fits. *The Journal of chemical physics* 123(6).
- Perdew J. P. & Schmidt k. (2001). Jacob's ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy. AIP Conference Proceedings. Vol. 577. 1. American Institute of Physics. págs. 1-20.
- Pou S., Keaton L., Surichamorn W., Rosen G. M. (1999). Mechanism of superoxide generation by neuronal nitric-oxide synthase. *J. Biol. Chem.* 274, 9573-9580.
- Priya V. S., Akkini D. . T., Amaladhas, T. P.(2016). Antioxidant, antimicrobial and cytotoxic activities of silver and gold nanoparticles synthesized using Plumbago zeylanica bark. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 6(3), 247–260. doi:10.1007/s40097-016-0198-x
- Rahimi R., & Solimannejad M. (2019). Electronic properties of B12N12 fullerene-like nanoclusters functionalized with Schiff bases: a DFT study. *Structural Chemistry, Springer Science+Business Media*, 30, 979–987. <https://doi.org/10.1007/s11224-018-1246-6>
- Raju S. V. Y., Barouch L.A., Hare J.M. (2005). Nitric Oxide and Oxidative Stress in Cardiovascular Aging. *Science of aging knowledge environment, volume 2005 no. 21*. DOI: 10.1126/sageke.2005.21.re4
- Randazzo J. M. (2009). Método ab-initio para el problema de tres cuerpos. Tesis, Doctorado en física.
- Ramachandran K. I., Gopakumar D., Namboori K. (2008). *Computational Chemistry and Molecular Modeling. Springer*. ISBN: 978-3-540-77304-7
- Raymond A. S., y Jewett W. J. (2018). Physics for scientists and engineers. Cengage learning.
- Reed, A. E., Curtiss, L. A., & Weinhold, F. (1988). Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint. *Chemical Reviews*, 88(6), 899–926. doi:10.1021/cr00088a005
- Requena A., Cruz C., Bastida A. y Zúñiga J. (2015). The Laser Adventure, Energy States Levels, Chapter 2.1, pp. 2.
- Reyes, H. N. & Acosta-A., Manuel y Chigo A. E. (2021). Quantum-mechanical assessment of the adsorption of nitric oxide molecules on the magnetic carbon nitride (C36N24)- fullerene. *Structural Chemistry*. 32. 10.1007/s11224-021-01736-8.

- Riaz H., Muhammad S. y Mehboob (2020). Density functional theory study of palladium cluster adsorption on a graphene support. *RSC Advances* 10, 35 págs. 20595-20607.
- Ríos-Gutiérrez L. R. Domingo, M., and P. Pérez. (2016). Applications of the conceptual density functional theory indices to organic chemistry reactivity. *Molecules*, vol. 21, no. 6. doi: 10.3390/molecules21060748.
- Rubio Girón, R. M. (2019). Stereoselective synthesis on fullerenes: properties and photoelectrochemical applications. *Universidad Complutense de Madrid*.
- Sarangi, R., Vidal, M. L., Coriani, S., & Krylov, A. I. (2020). On the basis set selection for calculations of core-level states: different strategies to balance cost and accuracy. *Molecular Physics*, 118(19–20), e1769872. <https://doi.org/10.1080/00268976.2020.1769872>
- Salazar V. M., Bautista H. A., Shakerzadeh E., Chigo A. E. (2023). Effect of global charge on stability and electronic properties of B<sub>36</sub>N<sub>36</sub> cage and isomers. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures. Physica E 152 (2023) 115758*. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2023.115758>
- Santos-Lobato B. L. et al. (2022). Levodopa-induced dyskinesias in Parkinson's disease increase cerebrospinal fluid nitric oxide metabolites' levels. *J. Neural. Transm. (Vienna)* 129, 55–63
- Sczabo A. & Ostlund N.S. (1996). Introduction to advanced electronic structure theory. *Modern Quantum Chemistry*, Dover Publications. Inc, New York.
- Scheiner, S. (2021). Insights into the nature of non-covalent bonds accessible by quantum calculations. *Intra- and Intermolecular Interactions Between Non-Covalently Bonded Species*, 39–70. doi:10.1016/b978-0-12-817586-6.00002-5
- Senent M.L. (2009). El rol fundamental de los métodos ab initio en Astroquímica. *An.Quim.* 2009, 105(4), 257-264.
- Shakerzadeh E., Zborowski K.K., Chigo A, E., Tho N. M. (2022). Pristine and alkali and alkaline earth metals encapsulated B<sub>36</sub>N<sub>36</sub> nanoclusters as prospective delivery agents and detectors for 5-fluorouracil anticancer drug. *Applied Organometallic Chemistry Volume 36, Issue 7 e6721*. <https://doi.org/10.1002/aoc.6721>
- Sharma J. N., Al-Omran A., & Parvathy S. S. (2007). Role of nitric oxide in inflammatory diseases. *Inflammopharmacology*, 15(6), 252–259. doi:10.1007/s10787-007-0013-x
- Sherrill D. C. (2000). An Introduction to Hartree-Fock Molecular Orbital Theory. School of Chemistry and Biochemistry. Georgia Institute of Technology.

- Shokri A. & Ghaedi M. (2021). Electronic structure of solids and molecules. *Interface Science and Technology*, vol. 32. Pages 325-373
- Simone S. A., Mazzoni M. S. C., Chacham H. (1999). Stability, geometry, and electronic structure of the boron nitride B<sub>36</sub>N<sub>36</sub> fullerene. *Applied Physics Letters* 75(1), 61–0. <https://doi.org/10.1063/1.124277>
- Sonntag R. E., Borgnakke C., Van-Wylen G. J. (2002). Fundamentals of Thermodynamics. Wiley 6th edition. USA. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818806-4.00002-4>
- Stephan O., Bando Y., Loiseau A., Willaime F., Shramchenko N., Tamiya T., Sato T. (1998). Formation of small single-layer and nested BN cages under electron irradiation of nanotubes and bulk material. *Applied Physics A*. 67(1), 107–111. <https://doi.org/10.1007/s003390050745>.
- Stuehr D. J. (1997). Structure–function aspects in the nitric oxide synthases. *Annual Review of Pharmacology and Toxicology* 37:339–359.
- Stykel M.G., Ryan S.D. (2022). Nitrosative stress in Parkinson’s disease. *npj Parkinsons Dis*. 8, 104. <https://doi.org/10.1038/s41531-022-00370-3>
- Sun Q., Sun C., Du A., Li Z. (2014). Charged-Controlled Separation of Nitrogen from Natural Gas Using Boron Nitride Fullerene. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(51), 30006–30012. <https://doi.org/10.1021/jp510387h>.
- Taniyama Y. and Griendling K. K. (2003). Reactive oxygen species in the vasculature. *Hypertension*, vol. 42, pp. 1075–1081.
- Timothy Clark, Chandrasekhar J., Spitznagel G. W., and Schleyer P. V. R.(1983). Efficient diffuse function-augmented basis-sets for anion calculations. 3. The 3-21+G basis set for 1st-row elements, Li-F. *J. Comp. Chem.*, 4 (1983) 294-301. doi: 10.1002/jcc.540040303
- Tuckerman M. E. (2010). Statistical Mechanics: Theory and Molecular Simulation. *Oxford University Press*, 2da edicion. ISBN: 978-0198525264
- Urquhart R. J. & Tuttle T. (2024). Computational Modeling of 4d and 5d Transition Metal Catalysts. *Comprehensive Computational Chemistry*, Vol.1. Pag.601-621. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821978-2.00065-9>
- Valko M., Leibfritz D., Moncola J., Cronin M. D., Mazur M., and Telser J. (2007) Free radicals and antioxidants in normal physiological functions and human disease," *The International Journal of Biochemistry & Cell Biology*, vol. 39, pp. 44–84.
- Viana, G.E.D., Silva, A.M., Barros, F.U.d.C. et al. (2020). Thermal stability and electronic properties of boron nitride nanoflakes. *Journal of Molecular Modeling*. Vol. 26, 100. <https://doi.org/10.1007/s00894-020-4321-z>

- W. Kohn and L. J. Sham (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.* doi: 10.1103/PhysRev.140.A1133.
- Wang F., Yuan Q., Chen F., Pang J., Pan C., Xu F. and Chen Y. (2021) Fundamental Mechanisms of the Cell Death Caused by Nitrosative Stress. *Front. Cell Dev. Biol.* 9:742483. Doi: 10.3389/fcell.2021.742483
- Wang, L., Bai, Y., Ma, Z. et al. (2021). Tribological performances of hexagonal boron nitride nanosheets via surface modification with silane coupling agent. *SN Applied Science*. vol 3, 368. <https://doi.org/10.1007/s42452-021-04390-1>
- Wu H.S., Xu X. H., Strout D. L; Jiao H. (2005). The structure and stability of B<sub>36</sub>N<sub>36</sub> cages: a computational study. *Journal of Molecular Modeling* 12(1), 1–8. <https://doi.org/10.1007/s00894-005-0275-4>.
- Zeng H. y col.(2010). White graphenes: boron nitride nanoribbons via boron nitride nanotube unwrapping. *Nano letters* 10(12). págs. 5049-5055
- Zope R.R., Baruah T., Pederson M. R., Dunlap, B. I. (2005). Theoretical infra-red, Raman, and Optical spectra of the B<sub>36</sub>N<sub>36</sub> cage. *Physical Review A*, 71(2), 025201. doi:10.1103/PhysRevA.71.025201