

**CARACTERIZACIÓN MOLECULAR DE HETEROAGREGADOS
(ETANOL)_n-AGUA, n = 1 A 9**

SOL MILENA MEJÍA CHICA



**FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
POSGRADO EN CIENCIAS QUÍMICAS
Medellín
2011**

CARACTERIZACIÓN MOLECULAR DE HETEROAGREGADOS (ETANOL)_n-AGUA, n = 1 A 9

SOL MILENA MEJÍA CHICA

Tesis para optar al título de doctora en Ciencias Químicas

Director:

Dr. Fanor Mondragón Pérez

Coasesor:

Dr. Juan Fernando Espinal



**FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
Medellín
2011**



UNIVERSIDAD DE ANTIOQUIA
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
POSGRADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

ACTA NO. 51 DE LA DEFENSA DE LA
TESIS DE DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

Estudiante: SOL MILENA MEJÍA CHICA

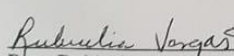
Título de la Tesis: "CARACTERIZACIÓN MOLECULAR DE HETEROAGREGADOS
(ETANOL)_n-AGUA, n = 1 a 9"

Fecha y Hora: 12 de agosto de 2011, 8:30 a.m.
Lugar: Sede de Investigación Universitaria, Auditorio No. 1

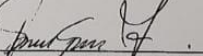
Director: FANOR MONDRAGÓN PÉREZ, Ph.D.
Co-Director: JUAN FERNANDO ESPINAL LÓPEZ, Ph.D.

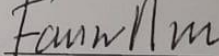
RESULTADO DE LA EVALUACION:

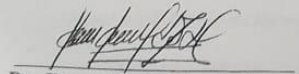
(x) ACEPTADO () INCOMPLETO () NO ACEPTADO


Dra. Rubicelia Vargas F.
JURADO


Dra. Martha Daza E.
JURADO


Dra. Doris Guerra T.
JURADO


Dr. Fanor Mondragón
DIRECTOR


Dr. Jhon Jairo Fernández H.
Coordinador de Investigación y
Posgrado en Ciencias Químicas

Medellín, 12 de agosto de 2011

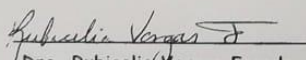
Título de la Tesis: "Caracterización molecular de heteroagregados
(etanol)_n-agua, n=1 a 9"

Candidata: Sol Milena Mejía Chica

En consideración a la evaluación y acto de defensa de la tesis de Doctorado en Ciencias Químicas arriba mencionada y sin detrimento de la normatividad de la Universidad de Antioquia, el jurado en su autonomía quiso exaltar lo siguiente:

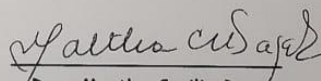
Unánimemente recomendamos se le otorgue la distinción Magna Cum Laude. Esta recomendación se basa en que los resultados contribuyen de manera original a la comprensión de un problema relevante en el campo de la química teórica con posible aplicación al problema tecnológico de la separación del azeótropo etanol-agua. Este aporte se evidencia en los artículos publicados en revistas científicas internacionales indexadas y en dos congresos científicos internacionales de alto impacto en la disciplina.

En la presentación oral la estudiante demostró dominio de múltiples enfoques teóricos utilizados para analizar la estabilización del azeótropo del estudio.


Dra. Rubicelia Vargas Fosada

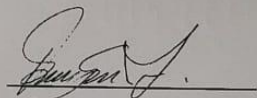
Universidad Autónoma Metropolitana

Iztapalapa-México
Jurado


Dra. Martha Cecilia Daza

Universidad Industrial de Santander

Bucaramanga-Colombia
Jurado


Dra. Doris Lucía Guerra

Universidad de Antioquia

Medellín-Colombia
Jurado

**CARACTERIZACIÓN MOLECULAR DE HETEROAGREGADOS
(ETANOL)_n-AGUA, n = 1 A 9**

SOL MILENA MEJÍA CHICA

“Prohibida la reproducción sin la autorización expresa del autor(a)”

**UNIVERSIDAD DE ANTIOQUIA
Medellín
2011**

*A mi mamá y a mi mamita por su amor, confianza y apoyo,
al profesor Fanor por seguir creyendo en mí
y tenerme una paciencia infinita*

AGRADECIMIENTOS

A mi familia por apoyarme y respetar cada una de mis decisiones a lo largo de mi vida. Por no dejarme sola, por alegrarse y sufrir conmigo durante mi doctorado. Por entender mi estilo de vida, uno totalmente diferente al que la familia conocía.

z

A mi asesor Fanor Mondragón por compartir conmigo sus valiosos consejos, tiempo y conocimiento. Por preocuparse por mi desarrollo académico y personal. Por permitirme hacer parte de un excelente grupo de investigación y alentarme cada día a explotar el potencial que vio en mí apoyando mis ideas y exigiéndome cada vez más y mejores resultados.

A mi coasesor Juan Fernando Espinal por orientarme con paciencia y dedicación. Por tolerar mis defectos enseñándome a superar mis limitaciones, por considerarme su amiga brindándome cariño y comprensión, por brindarme confianza para hacer un trabajo en equipo en donde mis opiniones contaron.

A los profesores Paul Popelier y Patricio Fuentealba que me guiaron durante las pasantías en Chile y Manchester, respectivamente. Por abrirme las puertas de sus grupos de investigación y querer conocer de mis necesidades académicas para aportar con mucha pertinencia al desarrollo de mi tesis. Por animarme a seguir adelante dejándome saber que puedo contar con ellos.

A Juan F. Orrego y Elizabeth Flórez por decidirse a trabajar en conjunto en partes importantes de esta investigación, por sus valiosos aportes y disposición permanente a la discusión e intercambio de ideas.

A COLCIENCIAS y a la Universidad de Antioquia por la beca doctoral y el apoyo para realizar pasantías y asistir a eventos académicos muy enriquecedores que me ayudaron a madurar y hacer cada vez mejor investigadora y persona.

A los profesores y estudiantes del grupo QUIREMA por hacerme sentir como en familia, por su colaboración y amistad. Por aguantar, y en la mayoría de las veces disfrutar, de mi forma de ser.

A mis amigos del alma por todas las alegrías, tristezas y logros que vivimos. Por ser tan buenos escuchando ya que no paro de hablar, por estar ahí cuando se necesitaba, por tenerme en cuenta para todas las celebraciones y para llorar juntos en los malos momentos.

RESUMEN

Recientemente los biocombustibles han tomado gran importancia debido a la alta demanda energética a nivel mundial y la necesidad de utilizar fuentes renovables que reduzcan la emisión de contaminantes generados durante el uso de combustibles fósiles, tales como el CO₂ considerado como uno de los principales gases de efecto invernadero. En muchos países, incluyendo a Colombia, el uso de biocombustibles es obligatorio o está en proceso de implementación, como es el caso del gasohol (E10: mezcla de gasolina con 10% de bioetanol), el cual presenta buenas propiedades de combustión. El etanol usado para esta mezcla debe ser anhidro para evitar problemas en los dispositivos de combustión. Sin embargo, la formación del azeótropo etanol-agua (95.63% de etanol y 4.37% de agua (%peso)) hace que la purificación del etanol por los métodos convencionales de separación (destilación extractiva y azeotrópica) sea energéticamente muy demandante. Por esta razón es necesario desarrollar métodos de purificación más eficientes, menos costosos y que sean aplicables a nivel industrial para lo cual es necesario tener una caracterización energética y estructural lo más detallada posible del sistema que se desea separar. Sin embargo, existe muy poca información a nivel molecular sobre el azeótropo etanol-agua (estructura/estabilidad). Es así como, de nuestro mejor conocimiento, los agregados del tipo (etanol)_n-agua más grandes que han sido caracterizados por métodos experimentales y computacionales corresponden a $n = 1$ y 2 . Por otro lado, es conocido que durante la producción de etanol se generan compuestos orgánicos volátiles entre los cuales el etanol, aldehídos y ácidos carboxílicos son los más importantes. Estas emisiones deben ser estudiadas, lo mismo que sus efectos en la salud con el fin de diseñar acciones de prevención y regulación puesto que constituyen un problema de índole ambiental. Por lo tanto el estudio de la interacción etanol-agua a nivel molecular en fase gaseosa también podría contribuir a mejorar nuestro entendimiento de la interacción etanol-agua en estas emisiones.

En los reportes experimentales se han propuesto las posibles estructuras de estos heterodímeros determinando que existen tanto heterodímeros con el etanol (confórmeros: *trans* y *gauche*) que pueden estar presentes como aceptores o como dadores de protón en puentes de hidrógeno (PH) del tipo O-H---O llamados PH primarios. Por métodos de estructura electrónica también se han estudiado los heterodímeros etanol-agua en fase gaseosa enfocándose en el análisis de datos geométricos, espectroscópicos, termodinámicos y topológicos, esto último con respecto al análisis del gradiente de la densidad electrónica, hallándose un buen acuerdo con datos experimentales. Entre los resultados más relevantes se tiene que el heterodímero etanol-agua más estable corresponde a aquel en el que el etanol es aceptor de protón debido al efecto inductivo de su parte alquílica y que la preferencia, tanto del agua como del etanol, por un comportamiento tanto aceptor como dador de protón en el heterotrímero cíclico se debe a los efectos cooperativos de los tres PH primarios mostrando entonces las mismas tendencias observadas en heteroagregados de metanol-agua. Adicionalmente, se ha planteado la formación de PH del tipo C-H---O llamados PH secundarios en el heterodímero etanol *gauche*-agua. Estos puentes son menos fuertes que los O-H---O pero podrían jugar un papel determinante a medida que el tamaño de estos heteroagregados aumenta, lo mismo que la posible formación de otras interacciones de capa cerrada

como las interacciones estabilizantes H---H que se han propuesto entre átomos de hidrógeno de carga similar para sistemas con átomos de carbono saturados e insaturados. Por otro lado, utilizando métodos de dinámica molecular se ha estudiado la mezcla etanol-agua en estado líquido confirmando que la estructura local está fuertemente influenciada por la formación de PH primarios. Sin embargo, no existe información sobre la variación de las propiedades de los heteroagregados etanol-agua a medida que aumenta el número de moléculas de etanol hasta llegar a la proporción azeotrópica.

En esta tesis se emplearon métodos de estructura electrónica para estudiar las interacciones entre moléculas de etanol y de agua en fase gaseosa de manera inductiva desde heterodímeros, hasta heteroagregados que den cuenta de la proporción mínima molecular de su azeótropo: 95.63% de etanol (%peso), lo cual es equivalente a tener aproximadamente 1 molécula de agua y 9 moléculas de etanol. Los heteroagregados (etanol)_n-agua, $n = 1$ a 9, se caracterizaron de acuerdo al análisis de datos termodinámicos, geométricos, poblacionales, topológicos, espectroscópicos, así como del análisis de orbitales atómicos y moleculares. Varias de las tendencias observadas son: para cada tamaño de heteroagregados las estructuras más estables son las cíclicas, con todas las moléculas actuando como aceptoras y dadoras de protón en PH primarios a las que les siguen las estructuras bicíclicas y finalmente los heteroagregados lineales y ramificados, con entalpías de interacción en el rango de -4.13 kcal/mol a -60.90 kcal/mol. Este ordenamiento energético fue explicado en gran medida teniendo en cuenta no solo el aumento en el número de PH primarios sino también la presencia de efectos cooperativos entre dichos PH y en menor grado la influencia de PH secundarios e interacciones H---H. Al analizar la fortaleza de los diferentes PH primarios en cada heteroagregado, se encuentra que son más fuertes los PH donde el etanol es el aceptor de protón debido al efecto inductivo de electrones de su parte alquílica en comparación de aquellos puentes donde el etanol es el dador de protón y que su fortaleza también es influenciada por la orientación de dicha parte alquílica del etanol. Se observan fortalecimientos en los PH primarios al aumentar el tamaño de los mismos. Se caracterizaron PH tan cortos como 1.658 Å, con “red-shifts” de la frecuencia de estiramiento del enlace O-H mayores a 500 cm⁻¹ debidos a alargamientos de dichos enlaces superiores a 0.026 Å, además de factores de cooperatividad de más de 3.5 indicando que en agregados de múltiples PH los puentes se fortalecen en más del triple en comparación de los observados en los correspondientes heterodímeros ubicándose en la categoría de PH moderados. Otro aspecto interesante es la correlación entre tendencias observadas a partir del análisis de orbitales moleculares y atómicos con otros criterios como los empleados en el análisis topológico del gradiente de la densidad, con lo cual se determinó que incluso a distancias O---O tan grandes como 4.8 Å las distribuciones electrónicas de los monómeros empiezan a afectarse entre sí de manera significativa. Paralelo al análisis de los heteroagregados (etanol)_n-agua se evaluaron agregados (etanol)_n y (metanol)_n, $n = 2$ a 10, así como heteroagregados (metanol)_n-agua, $n = 1$ a 9, para efectos de comparación ya que el metanol no forma ningún azeótropo con el agua. Se encontró similitud entre todos los parámetros analizados (magnitud, signo y tendencias) de todos los heteroagregados y agregados sin importar el tipo de moléculas constituyentes al mantenerse el mismo patrón geométrico.

Las estructuras de los heteroagregados se obtuvieron a partir de optimizaciones de puntos de partida generados por diferentes métodos: “annealing” simulado (AS), dinámica molecular ab initio (ADMP) así como de estructuras pensadas de manera intuitiva. Por lo tanto una parte significativa

de la presente investigación se dedicó a la determinación de los mejores parámetros de entrada para llevar a cabo dichos cálculos tales como el empleo de B3LYP para evaluar la energía de las diferentes configuraciones durante los corridos. B3LYP fue empleado también para los cálculos de optimización y frecuencias considerando que se ha demostrado su buen desempeño en la modelación de estructuras estabilizadas no solo por PH primarios sino también por PH secundarios además de los resultados obtenidos en un trabajo previo se que realizó con los heterotrímeros (etanol)₂-agua. Se halló que las superficies de energía potencial de estos heteroagregados son bastante planas, así por ejemplo, por medio de corridos de AS y ADMP se generaron 81 heteropentámeros (etanol)₄-agua clasificados en 15 patrones geométricos diferentes.

En cuanto al estudio del comportamiento dinámico de la mezcla líquida de etanol y agua a la proporción azeotrópica se realizaron corridos de dinámica molecular empleando el programa DL_MULTI, el cual hace uso de modelos electrostáticos de multipolos distribuidos. De las configuraciones obtenidas de estos corridos se extrajeron estructuras de heterononámeros (etanol)₉-agua para ser analizadas con base en la teoría QCT (Quantum Chemical Topology) lo cual permitió obtener una visión dinámica de la densidad electrónica de este sistema. A diferencia del caso de los agregados caracterizados en estado gaseoso, en estos heterononámeros se observó un importante e interesante comportamiento de los PH secundarios siendo incluso más fuertes que algunos PH primarios.

Resumiendo, la presente investigación contribuye a la caracterización de las interacciones responsables de las preferencias estructurales y energéticas de los heteroagregados (etanol)_n-agua, n = 1 a 9 y del comportamiento líquido de la mezcla azeotrópica de etanol y agua con base en datos teóricos que están en buen acuerdo con los datos experimentales disponibles hasta el momento.

Tabla de Contenido

LISTA DE TABLAS.....	XV
LISTA DE FIGURAS	XVII
LISTA DE ANEXOS	XXII
GLOSARIO	XXIII
 CAPITULO I.....	 1
MARCO TEÓRICO Y MOTIVACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN.....	1
1.1. SITUACIÓN ENERGÉTICA ACTUAL Y PERSPECTIVAS	1
1.2. BIOCOMBUSTIBLES	2
1.3. BIOETANOL	3
1.3.1. <i>Reglamentación y características generales de combustión</i>	3
1.3.2. <i>Azeótropo etanol-agua</i>	5
1.4. INTERACCIONES DE CAPA CERRADA	8
1.4.1. <i>Puentes de hidrógeno</i>	9
1.4.2. <i>Interacciones hidrógeno-hidrógeno</i>	15
REFERENCIAS	16
 CAPITULO II	 25
HIPÓTESIS Y OBJETIVOS.....	25
2.1. HIPÓTESIS	25
2.2. OBJETIVO GENERAL.....	25
2.3. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	25
2.3.1. <i>Explorar las superficies de energía potencial de los heteroagregados (etanol)_n-agua, n = 1 a 9</i>	25
2.3.2. <i>Caracterizar las interacciones de capa cerrada presentes en los heteroagregados (etanol)_n-agua, n = 1 a 9</i>	26
2.3.3. <i>Analizar el comportamiento dinámico de la mezcla líquida etanol-agua a la proporción azeotrópica</i>	26
2.3.4. <i>Comparar los heteroagregados (etanol)_n-agua, n = 1 a 9 con los siguientes tres sistemas: heteroagregados (metanol)_n-agua, n = 1 a 9 y agregados de (etanol)_n y (metanol)_n, n = 2 a 10</i>	26
 CAPITULO III.....	 27
METODOLOGÍA	27
3.1. DESCRIPCIÓN DE LOS MÉTODOS EMPLEADOS.....	27
3.1.1. <i>Exploración de las superficies de energía potencial</i>	27

3.1.2. Descomposición de la energía de interacción.....	32
3.1.3. Análisis topológico de funciones escalares electrónicas.....	36
3.1.4. Análisis de cargas atómicas.....	39
3.2. DETALLES COMPUTACIONALES.....	41
REFERENCIAS	43

CAPITULO IV 49

PATRONES GEOMÉTRICOS: ARREGLO ESPACIAL DE LOS PUENTES DE HIDRÓGENO

PRIMARIOS 49

RESUMEN	49
4.1. INTRODUCCIÓN	49
4.2. DETALLES COMPUTACIONALES	51
4.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	52
4.3.1. Heteroagregados (etanol) _n -agua, n = 1 a 3.....	52
4.3.2. Heteropentámeros (etanol) ₄ -agua.....	55
4.3.3. Heteroagregados (etanol) _n -agua, n = 5 a 9.....	61
4.3.4. Agregados (etanol) _n , (metanol) _n , n = 2 a 10 y (metanol) _n -agua, n = 1 a 9.....	64
4.4. CONCLUSIONES	66
REFERENCIAS	66

CAPITULO V..... 69

ANÁLISIS TERMODINÁMICO..... 69

RESUMEN	69
5.1. INTRODUCCIÓN	69
5.2. DETALLES COMPUTACIONALES	71
5.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	72
5.3.1. Efecto de las correcciones sobre la entalpía y la energía de interacción.....	72
5.3.2. Clasificación de los patrones geométricos con base en criterios energéticos	75
5.3.3. Análisis termodinámico de los agregados (etanol) _n , (metanol) _n , n = 2 a 10 y heteroagregados (metanol) _n -agua, n = 1 a 9.....	80
5.3.4. División de la energía de interacción.....	83
5.4. CONCLUSIONES	86
REFERENCIAS	87

CAPITULO VI 89

CARACTERIZACIÓN GEOMÉTRICA Y ESPECTROSCÓPICA DE PUENTES DE HIDRÓGENO

PRIMARIOS Y SECUNDARIOS. EFECTOS COOPERATIVOS..... 89

RESUMEN	89
6.1. INTRODUCCIÓN	89
6.2. DETALLES COMPUTACIONALES	91
6.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	92

6.3.1.	<i>Longitudes y órdenes de enlace de las interacciones débiles.....</i>	92
6.3.2.	<i>Efectos cooperativos en los heterotetrámeros.....</i>	95
6.3.3.	<i>Efectos cooperativos en heteropentámeros</i>	98
6.3.4.	<i>Efectos cooperativos en heteroagregados (etanol)_n-agua, n = 5 a 9.....</i>	100
6.4.	CONCLUSIONES	102
	REFERENCIAS	103

CAPITULO VII..... 105

CARACTERIZACIÓN TOPOLÓGICA DE LOS PUENTES DE HIDRÓGENO PRIMARIOS Y SECUNDARIOS E INTERACCIONES H---H..... 105

RESUMEN	105
7.1.	INTRODUCCIÓN 105
7.2.	DETALLES COMPUTACIONALES 106
7.3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN 107
7.3.1.	<i>Estabilidad topológica de los grafos moleculares..... 107</i>
7.3.2.	<i>Densidad electrónica y su Laplaciano evaluados en los puntos críticos de enlace..... 110</i>
7.3.3.	<i>Relaciones entre parámetros topológicos y otros parámetros empleados en la caracterización de PH..... 114</i>
7.4.	CONCLUSIONES 122
REFERENCIAS	 123

CAPITULO VIII 125

ANÁLISIS DE LOS PUENTES DE HIDRÓGENO DEL SISTEMA ETANOL-AGUA UTILIZANDO ORBITALES MOLECULARES, ATÓMICOS Y CARGAS ATÓMICAS 125

RESUMEN	125
8.1.	INTRODUCCIÓN 125
8.2.	DETALLES COMPUTACIONALES 127
8.3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN 128
8.3.1.	<i>Cambios en la forma y energía del orbital molecular más alto ocupado..... 128</i>
8.3.2.	<i>Población electrónica y energía de los orbitales atómicos de los heterodímeros y dímeros.....131</i>
8.3.3.	<i>Cambios en la población electrónica y la energía de los orbitales atómicos con respecto al tamaño de las estructuras..... 133</i>
8.3.4.	<i>Cambio de la carga atómica de los átomos de hidrógeno en los puentes de hidrógeno..... 138</i>
8.4.	CONCLUSIONES 140
REFERENCIAS	 141

CAPITULO IX 143

ANÁLISIS TOPOLÓGICO DEL COMPORTAMIENTO DINÁMICO DE LA MEZCLA LÍQUIDA ETANOL-AGUA A LA PROPORCIÓN AZEOTRÓPICA 143

RESUMEN	143
9.1. INTRODUCCIÓN	143

9.2.	DETALLES COMPUTACIONALES	144
9.2.1.	<i>Simulación</i>	144
9.2.2.	<i>Heterodecámeros (etanol)₉-agua</i>	147
9.3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	147
9.3.1.	<i>Análisis de la estructura local</i>	147
9.3.2.	<i>Distribución de puntos críticos de enlace</i>	150
9.3.3.	<i>Cambios en las propiedades atómicas</i>	155
9.4.	CONCLUSIONES	157
	REFERENCIAS	158
 CAPITULO X.....		159
CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS		159
10.1.	CONCLUSIONES GENERALES.....	159
10.2.	PERSPECTIVAS	161

Lista de Tablas

Tabla 1-1. Ventajas de la producción y uso de bioetanol.	4
Tabla 1-2. Desventajas de la producción y uso de bioetanol.	5
Tabla 1-3. Características del etanol carburante en Colombia.	5
Tabla 1-4. Azeótropos binarios formados por el agua (Punto de ebullición -PE-: 100 °C) y alcoholes alifáticos lineales formados por H, C y O [1-35, 36]. #M: número de moléculas.	6
Tabla 4-1. Clasificación en 15 PG de los mínimos obtenidos para los heteropentámeros a partir de corridos de AS y trayectorias de ADMP. Configuraciones iniciales: T = tetraedral, Ci = circular, Ca = cadena, Spg = sin patrón geométrico definido, Cpg = con patrón geométrico definido.	57
Tabla 4-2. Clasificación de los 24 mínimos en 13 PG en que fueron caracterizados los heterohexámeros a partir de corridos de AS (13 mínimos) y trayectorias de ADMP (11 mínimos). Configuraciones iniciales: Hex = hexámero, Pris = prisma y Spg =sin patrón geométrico definido.	62
Tabla 4-3. Clasificación en PG de los mínimos obtenidos para los heteroagregados (etanol) _n -agua, n = 6 a 9.	63
Tabla 4-4. Clasificación de los heteroagregados (metanol) _n -agua y agregados (metanol) _n y (etanol) _n de acuerdo al tamaño de n.	65
Tabla 5-1. Entalpías a 298 K (ΔH_{tet}) y energías a 0 K (ΔE_{tet}) de tetramerización en kcal/mol para heterotetrámeros (etanol) ₃ -agua. Cálculos puntuales de energía con MP2/6-311++G(d,p) sobre geometrías optimizadas con B3LYP/6-31+G(d)	73
Tabla 5-2. Efecto de las correcciones de la ZPE y counterpoise sobre la energía de interacción a 0 K en kcal/mol para heteroagregados (etanol) _n -agua.	74
Tabla 5-3. Entalpía de pentamerización relativa en kcal/mol.	75
Tabla 5-4. Entalpías a 298 K (ΔH_{int}) y energías a 0 K (ΔE_{int} , incluye las correcciones de la ZPE y de Counterpoise) de interacción en kcal/mol. Estructura más estable de cada PG de los heteroagregados (etanol) _n -agua, n = 1 a 9. Poblaciones isoméricas (%X _i).	79
Tabla 5-5. Termodinámica de los agregados caracterizados para efectos de comparación, kcal/mol.	82
Tabla 5-6. Descomposición de la energía de interacción del heterodímero agua-etanol (trans) calculados con HF (kcal/mol). Elec: energía electrostática. Rep-int: energía de repulsión e intercambio. Pol: energía de polarización. TC: energía de transferencia de carga.	83
Tabla 5-7. Descomposición de la ΔE_{int} con el nivel HF/6-31+G(d) de los heteroagregados más estables de (etanol) _n -agua y (metanol) _n -agua, n = 1 a 6 y 8. Elec: energía electrostática. Rep-int: energía de repulsión e	

intercambio. Pol: energía de polarización. TC: energía de transferencia de carga. E_{COOP} : energía cooperativa. $\%E_{\text{COOP}}$: porcentaje de la energía cooperativa. Valores en kcal/mol. 85

Tabla 6-1. Rango (R) y promedio (P) de la longitud (Å) y el orden de enlace ($OE \cdot 10^2$) de las interacciones débiles en los heteroagregados (etanol)_n-agua y (metanol)_n-agua, n = 1 a 9. 93

Tabla 6-2. Rango (R) y promedio (P) de la longitud (Å) y el orden de enlace ($OE \cdot 10^2$) de las interacciones débiles en los agregados (etanol)_n y (metanol)_n, n = 2 a 10. 94

Tabla 6-3. Índices de efectos cooperativos de algunos heterotetrámeros y tetrámeros de moléculas de etanol trans y metanol. Distancias O---O, d(O---O) en Å. Elongación, $\Delta r_d(\text{O-H})$ en Å y “red-shift” de las frecuencias de estiramiento de los enlaces O-H de las moléculas dadoras de protón, $\Delta \nu_d$ en cm^{-1} . Factor de cooperatividad, A_b 97

Tabla 7-1. ρ ($\times 10^{-2}$ ua) y $\nabla^2 \rho$ ($\times 10^{-2}$ ua) de los PCA y algunos PCE seleccionados del heterotrímero (etanol)₂-agua, ver Figura 7-1. También se muestra la elipticidad de dichos PCE. 110

Tabla 7-2. ρ ($\times 10^{-2}$ ua) y $\nabla^2 \rho$ ($\times 10^{-2}$ ua) de los PCE de las interacciones débiles en los heteroagregados (etanol)_n-agua y (metanol)_n-agua, n = 1 a 9. 111

Tabla 7-3. ρ ($\times 10^{-2}$ ua) y $\nabla^2 \rho$ ($\times 10^{-2}$ ua) de los PCE de las interacciones débiles en los agregados (etanol)_n y (metanol)_n, n = 2 a 10. 113

Tabla 8-1. Delta de la población electrónica (ΔPE , e) y energía (ΔE , kcal/mol) de los orbitales atómicos de los átomos del dímero **t2**. $\Delta PE_{\text{OA}} (\text{agregado}) = PE_{\text{OA-agregado}} - PE_{\text{OA-monómero}}$. $\Delta E_{\text{OA}} (\text{agregado}) = E_{\text{OA-agregado}} - E_{\text{OA-monómero}}$ 132

Tabla 8-2. Delta de la PE de los OA de los grupos hidroxilo en los heteroagregados (aX_n) lineales (etanol)_n-agua y (metanol)_n-agua, n = 1 a 4. X = t o m, ver Figura 8-4 para la nomenclatura: a, t_a (m_a), t_b (m_b), t_c (m_c) y t_d (m_d). Datos de los heteroagregados (metanol)_n-agua, n = 1 a 4, entre paréntesis. $\Delta PE_{\text{OA}} (\text{agregado}) = PE_{\text{OA-agregado}} - PE_{\text{OA-monómero}}$ 134

Tabla 8-3. Delta de la población electrónica (ΔPE_{OA} , e) y energía (ΔE_{OA} , kcal/mol) de los OA de los átomos del heterotrímero cíclico **cat2**. $\Delta PE_{\text{OA}} (\text{agregado}) = PE_{\text{OA-agregado}} - PE_{\text{OA-monómero}}$ y $\Delta E_{\text{OA}} (\text{agregado}) = E_{\text{OA-agregado}} - E_{\text{OA-monómero}}$ 137

Tabla 9-1. Algunas propiedades de los monómeros de etanol y agua optimizados con el nivel MP2/aug-cc-pVTZ. Los datos experimentales están entre paréntesis. 146

Tabla 9-2. Rango, valor promedio y desviación estándar de la ρ de los PCEs que pertenecen a las cinco interacciones de los heteroagregados (etanol)₉-agua, ver Figura 9-3 (distribución de PCE). 152

Tabla C-1. Delta de la PE de los OA de los grupos hidroxilo (O-H) en los agregados (ct_n) cíclicos (etanol)_n-agua, n = 3 a 7, además del dímero **t2**. Ver Figura 8-5 para la nomenclatura: t_a a t_g en las respectivas geometrías optimizadas. $\Delta PE_{\text{OA}} (\text{agregado}) = PE_{\text{OA-agregado}} - PE_{\text{OA-monómero}}$ 180

Tabla C-2. Delta de la E (kcal/mol) de los OA de los grupos hidroxilo (O-H) en los agregados (ct_n) cíclicos (etanol)_n-agua, n = 3 a 7 además del dímero **t2**. Ver Figura 8-5 para la nomenclatura: t_a a t_g en las respectivas geometrías optimizadas. $\Delta E_{\text{OA}} (\text{agregado}) = E_{\text{OA-agregado}} - E_{\text{OA-monómero}}$ 181

Lista de Figuras

Figura 1-1. Sector energético a nivel mundial. (a) Uso de energía comercial. (b) Consumo de combustibles líquidos por sector. (c) Uso de la energía en el sector del transporte. (d) Producción de líquidos convencionales por región.	2
Figura 1-2. Clasificaciones de los PH. En el grafico tipo búmeran, la intensidad en el color provee una escala visual de la energía [1-63]. La tabla reúne otros parámetros que han sido empleados para la clasificación de PH [1-58].	9
Figura 1-3. Espectro IR de la región de estiramiento del enlace O-H del ciclohexilcarbinol en CCL ₄ [1-75] y espectro de absorción en la región media del IR del ácido acético en estado gaseoso [1-56].	11
Figura 1-4. Esquemas de la transferencia de carga entre orbitales moleculares que originan el (a) “red-shift” y el (b) “blue-shift” de la frecuencia de estiramiento del enlace D-H [1-111].	14
Figura 3-1. Flujo de electrones entre los Orbitales Moleculares (OM) de un agregado AB para diferentes contribuciones a la energía de interacción [3-42].	35
Figure 3-2. Terminología empleada en QCT. (a) Campo vectorial del $\nabla\rho$ de la molécula de eteno. (b) Representación de la estructura local de la Hessiana en un PCE [3-24].	38
Figura 4-1. Esquemas de los PG de acuerdo al arreglo espacial de los PH primarios y el carácter aceptor y/o dador de protón de las moléculas en dichos puentes.	53
Figura 4-2. Perfiles de energía potencial para corridos de AS de heteropentámeros (etanol) ₄ -agua variando la opción de mover en cada iteración solo una o todas las moléculas al tiempo.	55
Figura 4-3. Perfil de energía potencial para un corrido de AS para un heteropentámero (etanol) ₄ -agua.	56
Figura 4-4. (a), (b) y (c) Trayectorias de ADMP empleando la estructura (d) como geometría inicial. (e), (f) y (g) Últimas configuraciones de cada trayectoria.	59
Figura 4-5. (a) y (b) Trayectorias de ADMP para la configuración inicial (d) cuyas últimas configuraciones se muestran en los recuadros (e) y (f). (c) Trayectoria ADMP para la configuración inicial (g) cuya última configuración se muestra en el recuadro (h). (i), (j) y (k) son estructuras estables que se optimizaron a partir de las configuraciones elegidas de la trayectoria (c).	60
Figura 4-6. Trayectoria de ADMP para un heteropentámero (etanol) ₄ -agua.	61

Figura 5-1. Entalpía de interacción de los heteroagregados (etanol)_n-agua, n = 1 a 9, evaluados en esta tesis. Estructuras menos estables (a) a (h) y estructuras más estables (i) a (q) de cada tamaño. Las líneas azules en cada estructura indican las distancias O---O de los PH primarios..... 78

Figura 5-2. Energía electrostática y de repulsión e intercambio (Elec-Rep-int), energía de polarización (Pol), energía de transferencia de carga (TC) y energía cooperativa (ECOOP, B3LYP/6-31+G(d)) con respecto al aumento en el tamaño de los heteroagregados (etanol)_n-agua y (metanol)_n-agua, n = 1 a 6 y 8 calculadas según el esquema RVS con el nivel HF/6-31+G(d). 86

Figura 6-1. Ilustración de la cooperatividad sigma entre cuatro interacciones débiles en un heteropentámero (etanol)₄-agua..... 90

Figura 6-2. Orden de enlace de los PH primarios (*10⁻²). ⁽ⁱ⁾⁽ⁱⁱ⁾ Datos correspondientes a siete heteropentámeros (etanol)₄-agua con el PG [I] y [XV], respectivamente (ver nomenclatura en la Tabla 5-3 del Capítulo V)..... 95

Figura 6-3. Correlación entre parámetros geométricos empleados para describir la fortaleza de los PH primarios de todos los heteroagregados y agregados mostrados en la Tabla 6-3 además de otros dos heterotetrámeros (etanol)₃-agua con el PG [II] (a, c), ver Anexo A. 98

Figura 6-4. Propiedades de los PH primarios de los heteropentámeros y pentámeros más estables con PG [I], [III] y [VI]. a, b y c Esquemas generales de los PG, ver Figura 4-1 en el Capítulo IV. 99

Figura 6-5. Espectros IR simulados para un heteropentámero con PG [I], el monómero de etanol trans y el monómero de agua. Intensidades en km/mol (0.2 debye²/(angstrom²*AMU)) y frecuencias en cm⁻¹.100

Figura 6-6. Propiedades de los PH primarios de los heterohexámeros y hexámeros con PG [I] y [XII]. a y b Esquemas generales de los PG, ver Figura 4-1 en el Capítulo IV.101

Figura 6-7. Distancia O---O de los PH primarios de los heteroagregados (etanol)_n-agua y (metanol)_n-agua, n = 6 a 9, y agregados (etanol-trans)_n y (metanol)_n, n = 7 a 10 con el PG más estable de cada tamaño. a, b, c y d Esquemas generales de los PG, ver Figura 4-1 en el Capítulo IV.102

Figura 7-1. Gráfico molecular de un heterotrímero (etanol)₂-agua optimizado con el nivel B3LYP/6-31+G(d). PCE: e1, e2, e3. PCA: a. CE: líneas punteadas. Distancias H---A en Å.108

Figura 7-2. Mapas de contorno de la |∇ρ| para el heterotrímero. (a) Plano: átomos H6 y O13 y la posición del correspondiente PCE con la base 6-311++G(2d,p). (b) El mismo plano que en (a) pero con B3LYP con varias bases. Los círculos resaltan la posición del PCE de interés.109

Figura 7-3. Relación entre la entalpía de interacción y la ρ total en los PCE en los heteroagregados (etanol)_n-agua, n = 1 a 9, considerando todas las interacciones débiles (Rombos rojos, línea de tendencia: línea continua roja) y considerando solo los PH primarios (Rombos rosados, línea de

tendencia: línea punteada azul). Línea continua azul: línea de tendencia para los datos de los dímeros (etanol)₂.....116

Figura 7-4. Relación entre la ρ en los PCE en los heteroagregados (etanol)_n-agua, $n = 1$ a 9, considerando todas las interacciones débiles (Rombos rojos, línea de tendencia: línea continua roja) y considerando solo los PH primarios (Rombos rosados, línea de tendencia: línea punteada azul) y sus distancias ($d_{H\cdots X}$). $X = O$ (para PH primarios y secundarios) o H (para las interacciones $H\cdots H$). Línea continua azul: línea de tendencia para los datos de los dímeros (etanol)₂.120

Figura 7-5. Relación entre la ρ del PCA generado por la formación del PG cíclico [I] con los PH primarios y la correspondiente sumatoria de la ρ evaluada en los PCE de dichos PH. Las estructuras escogidas son las más estables a cada tamaño de n : desde heterotrímeros (trímeros) a heteroheptámeros (heptámeros). a Esquemas generales de los PG, véase en el Capítulo IV una descripción de estos esquemas generales.122

Figura 8-1. Forma del HOMO de los heteroagregados (etanol)_n-agua, $n = 1$ a 6 y 8. ΔE_{HOMO} y ΔE_{int} en kcal/mol.129

Figura 8-2. Cambio de la forma y la energía del HOMO con respecto al incremento de las distancias $O\cdots O$. (a) Heterodímero **at**. (b) Heterohexámero **cat**₅.....129

Figure 8-3. ΔPE de los OA de los átomos del etanol en el heterodímero **ta** con respecto al aumento de la distancia $O\cdots O$. (a) Grafo molecular. (b), (c) y (d) Grafos de líneas de interacción atómica. $\Delta PE_{\text{OA}}(\text{agregado}) = PE_{\text{OA-agregado}} - PE_{\text{OA-monómero}}$131

Figura 8-4. (a) Delta de la PE de los OA del grupo hidroxilo ($O-H^*$) de la molécula de agua en los heteroagregados lineales (etanol)_n-agua y (metanol)_n-agua, $n = 1$ a 4. (b) Nomenclatura de cada molécula en los diferentes heteroagregados, en el caso de los heteroagregados (metanol)_n-agua, cámbiese **t** por **m** conservando las mismas posiciones. Se resalta el H del agua que se consideró para la gráfica (a) con el asterisco y con el círculo. $\Delta PE_{\text{OA}}(\text{agregado}) = PE_{\text{OA-agregado}} - PE_{\text{OA-monómero}}$. 135

Figura 8-5. (a) Delta de la PE de los OA del grupo hidroxilo de la molécula de etanol -**t_a**- (metanol -**m_a**-) en los agregados cíclicos (etanol)_n y (metanol)_n, $n = 3$ a 7, además de los dímeros **t₂** y **m₂**. Nótese que la posición **t_a** corresponde a la posición que ocuparía el agua en los heteroagregados (etanol)_n-agua en dichos PG. (b) Delta de la E de los OA del grupo hidroxilo de la molécula de etanol (**t_a**) en los agregados cíclicos (etanol)_n, $n = 3$ a 7, además del dímero **t₂**. (c) Nomenclatura: **t_a** a **t_g** en las respectivas geometrías optimizadas, en el caso de los agregados (metanol)_n, cámbiese **t** por **m** conservando las mismas posiciones. $\Delta PE_{\text{OA}}(\text{agregado}) = PE_{\text{OA-agregado}} - PE_{\text{OA-monómero}}$ y $\Delta E_{\text{OA}}(\text{agregado}) = E_{\text{OA-agregado}} - E_{\text{OA-monómero}}$136

Figure 8-6. ΔPE (valor por fuera del paréntesis, e) y ΔE (valor en el paréntesis, kcal/mol) del OA 1s de varios átomos de hidrógeno de los heteroagregados **at₄** y **Hn_at₈** y los agregados **t₄**, **ct₅** y **D_t₁₀**. $\Delta PE_{\text{OA}}(\text{agregado}) = PE_{\text{OA-agregado}} - PE_{\text{OA-monómero}}$ y $\Delta E_{\text{OA}}(\text{agregado}) = E_{\text{OA-agregado}} - E_{\text{OA-monómero}}$138

Figura 8-7. Cambio en la carga atómica (NBO) de los átomos de hidrógeno (ΔQ_H , e) involucrados en los PH de los heteropentámeros más estables de los PG [VII], [VIII], [IX] y [X].139

Figura 8-8. Ganancia de carga atómica (NBO) de los átomos de hidrógeno involucrados en los PH primarios (A, B, C, D y E) de los cuatro tipos de agregados con PG [I], [III] y [VI]. a, b y c Esquemas generales de los PG, ver Capítulo IV.....140

Figura 9-1. FDR para la mezcla etanol-agua y sus respectivos números de integración ($n(r)$). (a) $g_{OH}(r)$: $O_{Et}-H_A$. (b) $g_{OO}(r)$: $O_{Et}-O_A$. (c) $g_{C1O}(r)$: C_1-O_A . C_1 es el carbono enlazado al grupo hidroxilo. (c) $g_{C2O}(r)$: C_2-O_A . C_2 es el carbono del grupo CH_3148

Figura 9-2. Superposición de heterodímeros etanol-agua. Ubicación de la molécula de etanol vecina a (a) una sola molécula de agua (“Conjunto A”) y (b) el total de las siete moléculas de agua incluidas en la simulación de DM, todas superpuestas (“Conjunto B”).....149

Figura 9-3. Distribución de PCE de las interacciones en los heterodecámeros (etanol)₉-agua para el Conjunto B. (a), (b), (c), (d) y (e) Perspectivas de la distribución de PCE. (f) LIA, $O_A-H---O_{Et}$ (gris), $C-H---O_A$ (verde), $O_{Et}-H---O_A$ (naranja) y $C-H---H-O_A$ (azul). (g) Parte de un gráfico de LIA de un heterodecámero (etanol)₉-agua aclarando el color usado para la interacción $O_{Et}-H---H-O_A$ (amarillo encerrado por un círculo negro).....151

Figura 9-4. FDR para la mezcla etanol-agua. (a) Rótulos de los átomos de las moléculas de agua y etanol. (b) Distancia en donde es posible hallar LIA que correspondan a los PH primarios $O_{Et}-H---O_A$. (c), (d), (e), (f) y (g) Distancias en donde es posible hallar LIA que correspondan a los PH secundarios $C-H---O_A$.

Figura 9-5. Representaciones de la forma tri-dimensional del átomo de oxígeno en el agua. (a) Molécula de agua aislada. Oxígeno del agua dentro de heterodecámeros (etanol)₉-agua formando: (b) dos, (c) tres, (d) cuatro y (e) cinco interacciones $C-H---O$. $q(O)$ = carga atómica y $v(O)$ = volumen atómico del oxígeno en ua.156

Figura B-1. Relación entre la entalpía de interacción y el $\nabla^2\rho$ total en los PCE en los heteroagregados (etanol)_n-agua, $n = 1$ a 9 , considerando todas las interacciones débiles (Rombos rojos, línea de tendencia: línea continua roja) y considerando solo los PH primarios (Rombos rosados, línea de tendencia: línea punteada azul). Línea continua azul: línea de tendencia para los datos de los dímeros (etanol)₂.....173

Figura B-2. Relación entre el $\nabla^2\rho$ en los PCE en los heteroagregados (etanol)_n-agua, $n = 1$ a 9 , considerando todas las interacciones débiles (Rombos rojos, línea de tendencia: línea continua roja) y considerando solo los PH primarios (Rombos rosados, línea de tendencia: línea punteada azul) y sus distancias (d_{H---X}). $X = O$ (para PH primarios y secundarios) o H (para las interacciones $H---H$). Línea continua azul: línea de tendencia para los datos de los dímeros (etanol)₂.175

Figura C-1. GM clasificados de acuerdo a sus geometrías. (a) Heteroagregados (etanol)_n-agua, $n = 1$ a 6 , 8 . (b) Heteroagregados (metanol)_n-agua, $n = 1$ a 8 , agregados (etanol)_n, $n = 2$ a 7 , 10 y (metanol)_n, $n = 2$ a 8 , 10177

Figura C-2. Forma del HOMO de los heteroagregados (metanol)_n-agua, $n = 1$ a 8 y los agregados (etanol)_n, $n = 2$ a 7 y 10 , (metanol)_n, $n = 2$ a 8 y 10 . ΔE_{HOMO} y ΔE_{int} en kcal/mol.178

Figura C-3. Cambio de la forma y energía del HOMO con respecto al incremento de las distancias O---O. (a) Dímero **t**₂. (b) Dímero **m**₂. (c) Trímero **ct**₃. (d) Trímero **cm**₃.....179

Figura C-4. Delta de la energía de los orbitales atómicos de los átomos del etanol en el heterodímero **ta** con respecto al aumento de la distancia O---O. (a) Grafo molecular. (b), (c) y (d) Grafos de líneas de interacción atómica. $\Delta E_{OA}(\text{agregado}) = E_{OA-\text{agregado}} - E_{OA-\text{monómero}}$180

Figura D-1. Interacciones O_{Et}-H---O_A. (a) una, (b) dos, (c) tres y (d) cuatro. Los círculos azules indican los PCE de dichas interacciones. Los círculos rojos resaltan átomos que están involucrados en PH bifurcados.....183

Figure D-2. Interacciones C-H---O_A. (a) una, (b) dos, (c) tres, (d) cuatro, (e) cinco y (f) seis. Los círculos azules indican los PCE de dichas interacciones. Los círculos rojos resaltan átomos que están involucrados en PH bifurcados.183

Figura D-3. Interacciones C-H---H-O_A. (a) Cada átomo de hidrógeno del agua está involucrado en una interacción C-H---H-O_A, (b) un hidrógeno del agua está involucrado en dos C-H---H-O_A pero dicho hidrógeno no está involucrado en interacciones O_A-H---O_{Et}, (c) un hidrógeno del agua está formando dos C-H---H-O_A lo mismo que una interacción O_A-H---O_{Et}. Los círculos azules indican los PCE de dichas interacciones. Los círculos rojos resaltan átomos que están involucrados en PH bifurcados.184

Figura D-4. Interacciones O_{Et}-H---H-O_A. Los círculos azules indican los PCE de dichas interacciones. El círculo rojo resalta un átomo que está involucrado en un PH bifurcado.....184

Figura F-1. Partes de archivos de texto generados por el programa MORPHY98 en el cálculo de los grafos de líneas de interacción atómica y de sus propiedades topológicas. (a) Ejemplo de un **archivo.mif**. (b) Ejemplo de un **archivo.mout**.187

Figura F-2. (a) Partes del script escrito en Fortran para leer las ρ evaluadas en los PCE reunidos en los **archivos.mout** generados por el programa MORPHY98. (b) Ejemplo de un archivo de salida al correr el ejecutable del script mostrado en la parte (a) de la presente figura.....188

Figura F-3. (a) Partes del script escrito en Perl para leer las coordenadas cartesianas de los PCE y de la posición de los átomos de la molécula de agua reunidos en los **archivos.mif** generados por el programa MORPHY98. (b) Ejemplo de un archivo de salida al correr el ejecutable del script mostrado en la parte (a) de la presente figura.189

Lista de Anexos

Anexo A: Grafos moleculares	ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.
Anexo B: Relaciones entre el $\nabla^2\rho$ y otros parámetros empleados en la caracterización de puentes de hidrógeno.....	ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.
Anexo C: Información de soporte para el Capítulo VIII.....	ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.
Anexo D: Grafos de líneas de interacción atómica de heterodecámeros (etanol) ₉ -agua.....	ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.
Anexo E: VIDEO: Etanol-agua-mliquida-DM-QCT	ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.
Anexo F: Descripción de los scripts empleados para el análisis de datos del Capítulo IX.....	ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.
F.1. Densidad electrónica	ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.
F.2. Distribución de puntos críticos de enlace	ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.

Glosario

ADMP: Atom centered density matrix propagation molecular dynamics model (Modelo de dinámica molecular con propagación de la matriz de densidad con descripción centrada en los átomos)

AIM: Atoms in molecules theory (teoría de átomos en moléculas)

AIMALL: programa de química cuántica para el desarrollo comprensivo, cuantitativo y visual de los análisis QTAIM de sistemas moleculares

AMBER: Assisted model building with energy refinement (campo de fuerza para cálculos de dinámica molecular originalmente desarrollado por el grupo de Peter Kollman de la Universidad de California, San Francisco.

AN: Atractores nucleares

AS: “annealing” simulado. Técnica de exploración aleatoria de las superficies de energía potencial. Con traducción al español de recocido simulado

API: American petroleum institute (instituto Americano de petróleo)

AS: “Annealing “ simulado (con traducción al español como recocido simulado)

“Blue-shift”: corrimiento al azul (a números de onda mayores) de la frecuencia de estiramiento del enlace D-H en la molécula dadora de protón

BO: Born-Oppenheimer

BSSE: Basis Set Superposición Error (Error por superposición de bases)

B3LYP: Becke, three-parameter, Lee-Yang-Parr exchange-correlation functional (Funcional de correlación e intercambio híbrido con tres parámetros de Becke y Lee-Yang-Parr)

Ca: Geometría tipo cadena

CE: Camino de enlace

CHELP: Charges from Electrostatic Potential (cargas a partir de potenciales electrostáticos)

CHELPG: Charges from Electrostatic Potentials using a Grid method (cargas a partir de potenciales electrostáticos usando un método de cuadrícula)

Ci: Arreglo tipo circular

CP: Counterpoise (Corrección de counterpoise, con traducción conocida al español como corrección de contrapeso)

DFT: Density functional theory (teoría de funcionales de la densidad)

DL_MULTI: programas de DM desarrollados en el laboratorio Daresbury, Inglaterra, el cual hace uso de modelos electrostáticos de multipolos distribuidos.

DL_POLY: programas de DM desarrollados en el laboratorio Daresbury, Inglaterra

DM: Dinámica molecular

ECN: Energía cinética nuclear inicial

Elec: Energía electrostática

ELF: Electron localization function (función de localización electrónica)

EX: Mezcla de gasolina con X% de bioetanol

FDR: Función de distribución radial

Gamess: Paquete de química cuántica desarrollado por el grupo de investigación de Mark Gordon.

Gaussian: Paquete comercial de química cuántica

g₁: Conórmero de etanol gauche 1 (ángulo diedro CCOH de 60°)

g₂: Conórmero de etanol gauche 2 (ángulo diedro CCOH de -60°)

H: Hamiltoniano

HF: Hartree Fock

KM: Kitaura-Morokuma (Método para la descomposición de la energía de interacción)

LIA: Línea de interacción atómica

Mez: energía de Mezclado.

MK: Merz-Singh-Kollman (Método para el cálculo de cargas atómicas)

MP2: Second order Møller–Plesset theory (teoría de Møller–Plesset de segundo orden)

MON: Motor octane number (octanaje probado en un motor estático)

MORPHY: programa comercial para el análisis topológico de la distribución electrónica

NBO: Natural bond orbital (orbital natural de enlace)

NEDA: Natural energy decomposition analysis (análisis de descomposición de la energía natural)

NPT: en cálculos de dinámica molecular, NPT significa que las moles, la presión y la temperatura se mantienen constantes.

NVT: en cálculos de dinámica molecular, NVT significa que las moles, el volumen y la temperatura se mantienen constantes.

PC: Punto(s) crítico(s)

PCA: Punto(s) crítico(s) de anillo

PCC: Punto(s) crítico(s) de caja

PCE: Puntos(s) crítico(s) de enlace

PG: Patrón(es) geométrico(s)

PH: Puente(s) de hidrógeno

Pol: Energías de polarización

Puentes de hidrógenos primarios: O-H---O

Puentes de hidrógenos secundarios: C-H---O

QCT: Quantum chemical topology (topología química cuántica)

QTAIM: Quantum theory of atoms in molecules (teoría cuántica de átomos en moléculas)

“Red-shift”: corrimiento al rojo (a números de onda menores) de la frecuencia de estiramiento del enlace D-H en la molécula dadora de protón

Rep-int: Energía de repulsión e intercambio

Rep-Int: Energía de repulsión e intercambio

RON: Research octane number (octanaje medido en el laboratorio)

RVP: Reid vapor pressure (presión de vapor Reid)

RVS: Reduced Variational Space (Método del espacio variacional reducido)

SCF: Self-Consistent Field (Campo autoconsistente)

SEP: Superficie de energía potencial

SIA: Superficie interatómica

Spgx: Sin patrón geométrico definido para el corrido x.

t: Confórmero de etanol trans (ángulo diedro CCOH de 180°)

T: Geometría tetraédrica

TC: Energía de transferencia de carga

ZPE: Zero point energy (energía del punto cero)

ρ : Densidad electrónica

ΔE_{int} : Energía de interacción

ΔH_{int} : Entalpía de interacción

% X_i : Población isomérica

CAPITULO I

Marco teórico y motivación de la investigación

1.1. Situación energética actual y perspectivas

Las fuentes energéticas pueden ser divididas en dos categorías: agotables y renovables. Las fuentes agotables son aquellas que la naturaleza no puede reponer al mismo ritmo que hacemos uso de ellas como por ejemplo los combustibles fósiles (carbón, petróleo, gas natural). Otras fuentes pueden ser tanto reemplazadas o simplemente no son agotables, como la biomasa, la energía solar y la energía eólica [1-1]. De manera general, el uso mundial de la energía es liderado por las fuentes energéticas agotables como se presenta en la Figura 1-1(a) [1-2] en donde la decisión de qué tipo de energía debe ser utilizada depende de múltiples razones tanto económicas, políticas, ambientales, sociales y de seguridad.

Actualmente la demanda energética a nivel mundial es liderada por el sector del transporte y según las proyecciones esta demanda seguirá aumentando, véase la Figura 1-1(b) [1-3]. Esta demanda de energía se suple en su gran mayoría con combustibles fósiles (ver Figura 1-1(c) [1-2]), y entre estos se hace uso principalmente de los derivados del petróleo como la gasolina y el diesel [1-4]. El petróleo es una fuente energética no renovable cuyas proyecciones no son muy optimistas en cuanto a nuevos hallazgos de yacimientos importantes. Las mayores reservas y producción de combustibles líquidos convencionales se concentran en la región del Medio Oriente (ver Figura 1-1(d)). Como resaltan Asif y Muneer [1-5] en su compendio acerca del suministro de la energía mundial, esta situación pone en juego el suministro seguro de energía, ya que esta región atraviesa por épocas de inestabilidad geopolítica, como se evidencia por el gran número de conflictos que ha venido viviendo desde hace unas décadas.

Otro aspecto, además de las limitaciones en cuanto a los yacimientos de petróleo, que motiva la búsqueda de nuevas tecnologías más limpias como el uso de la biomasa, las energías geotérmica, solar, eólica y marina es el aspecto de la contaminación debida al uso de combustibles fósiles [1-1, 6, 7]. Durante el proceso de combustión de dichos combustibles se emiten al ambiente gases tóxicos como NO_x, SO_x y material particulado (la proporción depende del tipo de combustible fósil

y la tecnología empleada) además de ser la principal fuente de emisiones de CO₂. La gran preocupación con respecto a este último se basa en que el CO₂ se considera como uno de los agentes que más contribuye al efecto invernadero que a su vez incide en el cambio climático [1-6, 8].

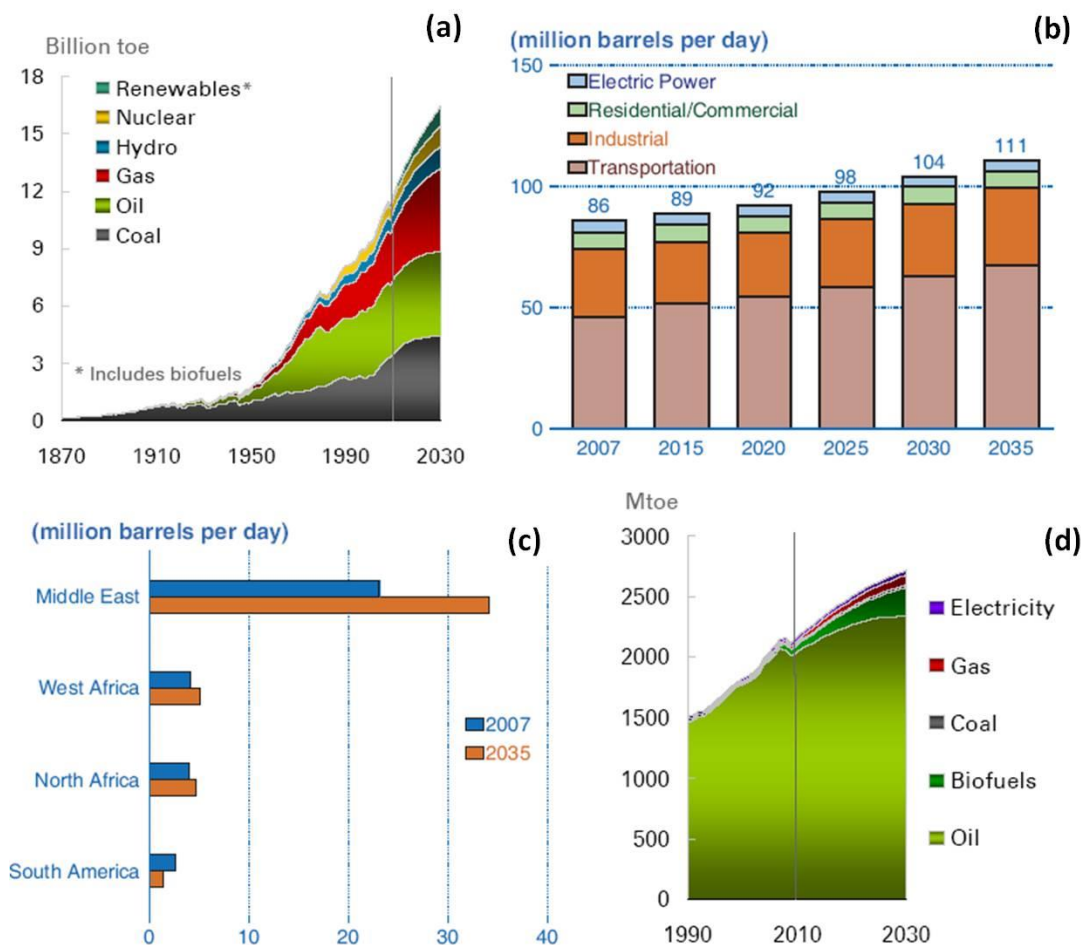


Figura 1-1. Sector energético a nivel mundial. (a) Uso de energía comercial [1-2]. (b) Consumo de combustibles líquidos por sector [1-3]. (c) Uso de la energía en el sector del transporte [1-2]. (d) Producción de líquidos convencionales por región [1-4].

1.2. Biocombustibles

De las fuentes energéticas renovables, la más promisoría para la producción sostenible de biocombustibles y materias primas químicas es la biomasa [1-1, 9]. En el caso específico de combustibles líquidos a partir de la biomasa se puede obtener alcoholes (etanol, metanol) y aceites (alquilésteres) así como también mezclas de aromáticos, alcanos, metil-tertrahidrofurfural, olefinas, parafinas, entre otros [1-1, 9]. La biomasa es un material hidrocarbonoso que consiste principalmente de carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno e incluso azufre y otras especies inorgánicas en pequeñas proporciones [1-10] dichas proporciones dependen del tipo de biomasa [1-6]. La biomasa es una materia prima muy abundante, pues incluye varios materiales naturales y

sus derivados, tales como: residuos de tala de bosques, especies herbáceas, residuos agrícolas e industriales, papel usado, aserrín, hierba, biosólidos, residuos del procesamiento de alimentos, residuos de animales, plantas acuáticas, algas, y ciertas cosechas como maíz y caña de azúcar, entre otros [1-11].

La transformación de la biomasa en energía se da principalmente por combustión directa, digestión anaerobia, fermentación alcohólica, pirólisis, licuefacción y gasificación [1-1, 9, 10], de los cuales la combustión directa es el método que más problemas plantea, así, por ejemplo la búsqueda de materia biológica (madera) para quemar puede afectar a los ecosistemas naturales hasta el punto de provocar la desaparición de bosques, de las fuentes de agua y por ende de su fauna y flora. Por otro lado la combustión de residuos orgánicos puede acarrear la emisión de determinados elementos tóxicos como dioxinas y furanos [1-12].

En el momento, los biocombustibles más empleados son el bioetanol (alcohol lineal alquílico) y el biodiesel (alquilésteres) descartándose el empleo de biometanol ya que su toxicidad limita su uso como combustible, de modo que por ejemplo en Estados Unidos se tiene la regulación de permitirse solo hasta un 0.3 % en volumen en mezclas con gasolina [1-9]. Adicionalmente se pueden emplear mezclas de biodiesel con bioetanol como un aditivo oxigenado [1-13], en recientes estudios se han reportado buenos resultados en cuanto a una disminución de material particulado [1-14] durante su combustión en comparación de la combustión del diesel sin dicho aditivo así como una disminución en las emisiones de NOx [1-15].

En el caso del bioetanol, su producción está liderada por la fermentación de maíz y caña de azúcar como la tecnología actualmente implementada a gran escala para la generación de combustibles líquidos a partir de la biomasa [1-16]. La producción de este biocombustible a partir de biomasa lignocelulósica se considera que será la más apropiada para la producción de bioetanol en el futuro cercano ya que presenta ventajas como alta disponibilidad y bajos costos sin entrar en competencia con cosechas para consumo humano [1-16]. Por ejemplo, se está considerando el uso del bagazo de la caña de azúcar no solo como fuente de energía térmica sino también como materia prima para la producción de bioetanol en países como Brasil, que tiene una gran disponibilidad de tierras que pueden ser empleadas para la cosecha de caña de azúcar sin influir negativamente la producción de alimentos consumidos por el hombre [1-17-19]. En la siguiente sección se ampliará la descripción del bioetanol como biocombustible.

1.3. Bioetanol

1.3.1. Reglamentación y características generales de combustión

El etanol obtenido de la biomasa (bioetanol) puede ser empleado como combustible o como aditivo oxigenante y antidetonante de la gasolina aumentando su octanaje (gasohol). Los mayores productores de este biocombustible son Estados Unidos a partir de cultivos de maíz y Brasil a partir de cultivos de caña de azúcar alcanzando producciones de más de 4 billones de galones anuales respectivamente lo que representa alrededor del 70% de la producción de bioetanol mundial [1-16]. Otros países como Australia, Tailandia, China, Nueva Zelanda, España y Francia están incrementando la producción de bioetanol, lo cual está en gran medida determinado por las leyes y

los subsidios o disminución de impuestos que se decreten por parte de los respectivos gobiernos para incentivar la producción de biocombustibles [1-7, 20]. En el caso específico de Colombia, se ha dado un ascenso de la producción y consumo de este combustible, ya que es obligatorio el uso de gasohol (E10: mezcla de gasolina con 10% de bioetanol) según la ley 693 de 2001 del Ministerio de Minas y Energía como fue estipulado desde el 23 de agosto de 1995 en la resolución No. 898 del Ministerio de Medio Ambiente [1-21]. Con el fin de servir como oxigenante en la gasolina, dicha norma empezó a regir a partir del año 2005 en centros urbanos de más de 500.000 habitantes y aunque se estima que la demanda energética colombiana en el sector del transporte para la gasolina disminuya debido a un aumentando en el consumo de diesel y la búsqueda de tecnologías más eficientes, la meta para el suministro de bioetanol a partir de 2012 se duplicó (E20) según el programa nacional de biocombustibles [1-22]. Como combustible algunas de las principales razones que hacen ventajosa la producción y combustión de bioetanol como fuente alternativa y renovable de energía son explicadas en la Tabla 1-1, lo mismo que algunas características que se consideran como desventajas en la Tabla 1-2 [1-7, 16, 23-25].

Tabla 1-1. Ventajas de la producción y uso de bioetanol.

Ventajas	
1	Reducción de CO: el uso de gasohol causa un 25 a 30% de reducción en las emisiones de monóxido de carbono con el 10% de etanol en el gasohol.
2	Reducción de CO ₂ : aunque el dióxido de carbono es liberado cuando se quema el etanol éste es recirculado en el ciclo geoquímico del carbono.
3	Reducción de NO _x : la temperatura de llama más baja del etanol produce menos NO _x que los combustibles fósiles. La producción de los NO _x durante el proceso de combustión es favorecida entre más altas sean las temperaturas empleadas.
4	Fuente renovable: el bioetanol producido a partir de cosechas como etanol y caña de azúcar. Además, los residuos celulósicos tienen un potencial muy grande en cuanto a materias primas de bajo costo, sin embargo esta tecnología aún está en desarrollo.
5	Reducción de emisiones de ozono: el uso de 10% de etanol en la mezcla con gasolina puede resultar en una reducción neta del ozono por la disminución de compuestos orgánicos volátiles en las emisiones totales.
6	En vehículos de gasolina al emplear 90% de gasolina y 10% de etanol en volumen, no se requiere ninguna modificación del motor.
7	Etanol como sustituto de la gasolina. Una mezcla de 85 % etanol y 15% gasolina (E85) es un combustible viable para vehículos ligeros, éstos pueden operar con cualquier proporción de etanol mezclado con gasolina, teniendo como límite 85%. Algunos autobuses y camiones con la adecuada modificación a sus motores diesel, pueden operar con etanol casi puro.
8	Es un combustible líquido y puede ser manejado tan fácilmente como la gasolina y el diesel ya que los límites de inflamabilidad del etanol en el aire (concentración: 3.3 - 19% v/v) son más altos que los de la gasolina (concentración: 1.1 - 7.6% v/v).
9	El etanol por ser un compuesto oxigenado tiene un índice de octano de 120 RON el cual es más alto que el de la gasolina común (92 RON), dando lugar al uso de una razón muy alta de compresión aumentándose la eficiencia térmica.
10	El cultivo de algunas materias prima da lugar a la creación de trabajos en áreas rurales.

Para garantizar que la combustión del bioetanol o el gasohol presente ventajas frente a la combustión de gasolina, el bioetanol debe presentar ciertas características, las cuales han sido estipuladas en la resolución 0447 de 2003 del Ministerio Colombiano del Medio Ambiente como se muestran en la Tabla 1-3. Se destaca entre dichas características que el etanol debe estar concentrado al 99.95% en peso. Para conseguir esa concentración se debe destruir el azeótropo etanol-agua de 95.63% de etanol y 4.37% de agua (%peso) [1-26], el cual limita la eficiencia del proceso de destilación de la mezcla etanol-agua altamente diluida que se obtiene luego del proceso

de fermentación de la biomasa con concentraciones que en general no superan el 12% (peso/volumen) lo cual está restringido en gran medida por los organismos fermentadores [1-16, 27, 28]. El paso de purificación es responsable en gran medida de los costos de producción de este combustible por lo que es una de las áreas en las que se enfoca principalmente la investigación con respecto a la producción de bioetanol [1-29, 30]. En la siguiente sección se tratará un poco más en detalle el problema de la formación de este azeótropo y las técnicas de separación.

Tabla 1-2. Desventajas de la producción y uso de bioetanol.

Desventajas	
1	Presenta un menor poder calorífico que la gasolina por lo cual se requiere una recarga más frecuente de combustible.
2	Disposición de las vinazas (material de residuo de la destilación del alcohol). Es un contaminante difícil de tratar, ya que provoca olores desagradables y aumenta la proliferación de insectos.
3	Genera emisiones de compuestos orgánicos volátiles durante la producción, tales como emisiones de etanol y aldehídos a la atmósfera, que causan olores desagradables. La emisión de etanol a la atmósfera puede tener un efecto invernadero de gran importancia. En la combustión la emisión de aldehídos puede disminuirse por ajustes en la relación de compresión del motor.
4	Presenta dificultades para encender en climas fríos. Posee un calor de vaporización mayor que el de la gasolina, por lo que el arranque del motor en frío es difícil. Este problema no es significativo para mezclas con gasolina de hasta un 20% de etanol.
5	Cuando se utiliza puro presenta problemas de corrosión de partes mecánicas y sellos.
6	Si se obtiene de cultivos comestibles podría aumentar drásticamente el precio de los mismos o sus derivados perjudicando la calidad de vida del consumidor.
7	Se observa que a pesar de que la presión de vapor Reid (RVP) del etanol es inferior a la de la gasolina, la RVP de la mezcla (gasohol) está por encima de los valores individuales, esto se debe al comportamiento no ideal de las mezclas gasolina/etanol, que está relacionado con la polaridad del etanol y los puentes de hidrógeno (PH) que éste forma y que hacen que tenga una baja volatilidad, pero cuando se mezcla con solventes no polares como la gasolina, los PH son debilitados y el etanol se comporta como una molécula de bajo peso molecular más volátil, dando como resultado un incremento en la presión de vapor, lo que implica pérdidas del combustible por evaporación.
8	Es más costoso que la gasolina, requiriendo para que sea rentable que existan reglamentaciones gubernamentales que lo apoyen con subsidios.

Tabla 1-3. Características del etanol carburante en Colombia.

Característica	Unidades	Valor
Densidad a 15°C	g/mL	0.79
Gravedad API (American Petroleum Institute) a 15.6°C		46.55
Índice de refracción a 20°C		1.3577
Contenido de agua	ppm	4083.6
Etanol	%vol	99.96
RVP (Reid vapor pressure) a 37.8°C	kPa	18.33
Azufre	%peso	0
Corrosión lámina de cobre a 50°C	Clasificación	1 ^a
RON (Research Octane Number)		120
MON (Motor Octane Number)		96
Poder calorífico	MJ/kg	29.62

1.3.2. Azeótropo etanol-agua

El uso del bioetanol como combustible requiere un alto grado de pureza del mismo ya que investigaciones al respecto han comprobado que el bioetanol anhidro, usado en mezclas con gasolina de hasta 20% de etanol, no exige ninguna modificación sustancial a los motores de gasolina, aunque si mejora el octanaje y la eficiencia de la misma [1-31]. Las mezclas etanol-

gasolina poseen una baja tolerancia al agua, la cual incrementa al aumentar el porcentaje de etanol y disminuye al disminuir la temperatura y al sobrepasarse la tolerancia se forman dos fases inmiscibles. Esto obliga el uso de alcohol anhidro (99.96%) además de la necesidad de agregar aditivos como el butanol que previene la formación de dos fases en las mezclas etanol-gasolina [1-25].

El problema al querer concentrar el bioetanol hasta lograr ser anhidro radica en la formación de la mezcla líquida acuosa al 95.63% (%peso) de etanol llamada azeótropo (ver Tabla 1-4), definida así por presentar desviación positiva respecto a la ley de Raoult y por lo tanto un mínimo en el punto de ebullición (78.2°C a una atmósfera de presión) al comparar éste valor con el punto de ebullición de las composiciones de las mezclas a su alrededor. Su característica principal es que no puede ser separado en sus dos componentes por destilación fraccionada en un intervalo particular de presión [1-32]. Se hace necesario entonces el empleo de métodos de separación altamente demandantes en términos energéticos tal como la destilación extractiva y la destilación azeotrópica que son técnicas de separación convencionales empleadas actualmente en la industria del bioetanol y que se seguirán utilizando en el futuro cercano [1-27, 31]. También se cuenta con otras técnicas de separación como la pervaporación y el uso de tamices moleculares las cuales resultan energéticamente menos costosas pero que a gran escala no son muy aplicadas [1-29, 33]. La destilación azeotrópica requiere del calentamiento de la mezcla durante todo el proceso de separación, estimándose que la mezcla de etanol-agua del 95% en peso de etanol usando dietiléter, benceno (el benceno ya no es utilizado en la industria de la destilación) o ciclohexano requiere de 1000 a 2000 kcal/kg para concentrarla a alcohol etílico al 99.2% [1-34]. Para la destilación extractiva hay una nueva propuesta en cuanto a emplear como solvente el bioglicerol por ser un solvente renovable, barato y biodegradable reemplazando así el uso del monoetilenglicol que es un solvente fósil y tóxico con similares requerimientos energéticos: 1057 kJ/kg [1-29].

Una de las posibles razones de que la destilación (extractiva y azeotrópica) siga siendo la técnica empleada en la obtención del bioetanol anhidro a pesar de sus altos requerimientos energéticos puede ser la falta de información a nivel molecular sobre la estructura y estabilidad del azeótropo etanol-agua. Dicho conocimiento podría generar nuevos desarrollos en los métodos de separación, ya sea con la implementación de nuevas técnicas y/o en el mejoramiento de las existentes. A continuación se presenta una descripción de algunas observaciones con respecto a la formación de azeótropos entre el agua y alcoholes alifáticos lineales que podría ayudar a determinar un punto de inicio para llevar a cabo un estudio a nivel molecular del sistema etanol-agua.

Tabla 1-4. Azeótropos binarios formados por el agua (Punto de ebullición -PE-: 100 °C) y alcoholes alifáticos lineales formados por H, C y O [1-35, 36]. #M: número de moléculas.

Alcohol	PE _{Alcohol} (°C)	PE _{Azeótropo} (°C)	% en peso _{Alcohol}	#M _{Agua}	#M _{Etanol}
Ethanol	78.32	78.17	95.63	1	9
n-Propanol	97.30	87.00	71.70	1	1
n-Butanol	117.40	92.70	57.50	3	1
n-Pentanol	137.80	95.80	46.50	6	1
n-Hexanol	157.10	97.80	32.80	12	1
n-Heptanol	176.15	98.70	17.00	32	1
n-Octanol	195.12	99.40	10.00	65	1

La información reunida en la Tabla 1-4 indica que, a excepción del metanol y hasta el n-octanol, el agua forma azeótropos con todos los alcoholes alifáticos de cadena lineal. El aumento en el tamaño del alcohol y por lo tanto de su hidrofobicidad determina el límite superior de ocho carbonos. El límite inferior es el etanol y no el metanol debido a que el metanol es estructuralmente más similar a la estructura del agua y por lo tanto se aproxima a un comportamiento de solución ideal. También se observa que así como hay un aumento en el punto de ebullición de los alcoholes al aumentar el número de átomos de carbono de la molécula también se observa un aumento en el punto de ebullición de los azeótropos de dichos alcoholes con el agua siendo todos del tipo de desviaciones positivas de la Ley de Raoult, es decir su punto de ebullición es menor que los correspondientes puntos de ebullición de sus componentes por separado. Sin embargo, este aumento es menos marcado para los azeótropos en comparación de sus respectivos alcoholes. Otra observación es que el porcentaje en peso del alcohol en el azeótropo va disminuyendo con el aumento del tamaño del alcohol y por lo tanto la proporción mínima a nivel molecular entre las moléculas de agua y alcohol también cambia. Para el caso del etanol-agua, hay una proporción mayor de moléculas de alcohol mientras en el azeótropo de propanol-agua el número de moléculas de alcohol es igual al número de moléculas de agua. En todos los demás casos el número de moléculas de agua es mayor con un aumento de alrededor del doble con cada aumento de 1 átomo de carbono. Con excepción del paso de hexanol a heptanol cuyo aumento es casi del triple ($32/12= 2.7$).

A partir de estas observaciones son varias las hipótesis que se podrían plantear tales como que a nivel molecular a medida que se aumenta el tamaño del alcohol y disminuye el porcentaje en peso del mismo en el azeótropo, la estructura local de los azeótropos se va pareciendo más a la estructura local del agua líquida. Es decir, a un arreglo tetraedral con el agua doblemente dadora y doblemente aceptora de protón en puentes de hidrógeno (PH) del tipo O-H---O llamados PH primarios. Dicho arreglo tetraedral es la imagen convencional más aceptada de la estructura local del agua [1-37], de ahí que el punto de ebullición de los azeótropos va aumentando hasta un valor de 99.4 °C, es decir un valor muy cercano al punto de ebullición del agua. Esto podría apoyarse en el hecho de que en estudios computacionales de mezclas de alcohol-agua se ha observado que a medida que el porcentaje de alcohol disminuye la estructura local de la mezcla se va asemejando más a la del agua [1-38, 39]. Esto último permite pensar que en gran medida las interacciones responsables de la formación de estos azeótropos son los PH primarios y que para cada caso el arreglo espacial de las moléculas es determinante y diferente respondiendo a marcadas diferencias en sus proporciones moleculares y al tamaño de sus cadenas alquílicas (Tabla 1-4). Es posible que estos PH primarios presenten un fortalecimiento inusual a nivel molecular que explique a nivel molar la estabilidad de esta mezcla frente al calentamiento en la destilación convencional. También es notorio el hecho de que solo el metanol no forme un azeótropo con el agua y esto podría sugerir que los PH del tipo C-H---O llamados PH secundarios así como otras interacciones de capa cerrada como las H---H también jueguen un papel importante en el sistema azeotrópico etanol-agua que no sea posible de observar en el sistema metanol-agua debido a una cadena alifática más pequeña del metanol en comparación del etanol. Teniendo en cuenta esto, en la siguiente sección se mostrarán las herramientas empleadas comúnmente en estudios de sistemas enlazados por PH y otras interacciones de capa cerrada dado que el centro de interés de la presente investigación es estudiar a nivel molecular el sistema etanol-agua, enfocándose en agregados de (etanol)_n-agua, n = 1 a 9 y en su comparación con agregados de (metanol)_n-agua, n=1 a 9, (etanol)_n y (metanol)_n, n = 2 a 10.

Adicionalmente, otro aspecto importante de la industria de producción del bioetanol es la generación de compuestos orgánicos volátiles, lo cual ha sido reportado por agencias gubernamentales estadounidenses (EPA: Environmental Protection Agency, MPCA: Minnesota Pollution Control Agency y PSD: U.S. Department of Justice for Violations of the Clean Air Act Prevention of Significant Deterioration) en una evaluación de los gases emitidos al ambiente de 12 plantas de producción de bioetanol en Minnesota [1-40]. La emisión de estos compuestos ocurre en diferentes unidades de las plantas de producción de este combustible: columnas de destilación, fermentadores, unidades de secado del residuo (por ejemplo grano de maíz húmedo). Entre estos gases se encuentran el etanol, además de acroleína, acetaldehído, furfuraldehído, formaldehído, ácido acético, ácido láctico y ácido fórmico como una mezcla con una humedad de hasta 50%. La emisión de estos compuestos a la atmósfera puede tener un efecto importante como gases de efecto invernadero similar a lo que ocurre con las moléculas de agua. Este es un aspecto que aún no está claramente identificado en la literatura científica. Por lo que se está poniendo especial interés en el diseño de protocolos para cuantificar y caracterizar estas emisiones de modo que se obtengan datos que podrían ser utilizados para evaluar los riesgos tanto a la salud humana como en el medio ambiente y de esta manera servir de fundamento para las acciones reguladoras. Por lo tanto, la caracterización de heteroagregados de etanol-agua a nivel molecular como componentes de esta mezcla gaseosa contribuye al entendimiento de su naturaleza.

1.4. Interacciones de capa cerrada

Se denominan interacciones de capa cerrada aquellas que se dan entre átomos (aislados o haciendo parte de un sistema molecular) con capas electrónicas de valencia llenas no cargados o con la misma carga nominal [1-41]. En general se ha hallado que las interacciones de capa cerrada son mucho más débiles que los enlaces covalentes, con contribución por parte de la energía de dispersión a la estabilidad de dichas interacciones además de la energía electrostática, el intercambio electrónico y la inducción. Dichos componentes energéticos no son estrictamente aditivos y un tratamiento exacto debe tener en cuenta términos de acoplamiento tales como inducción-dispersión o intercambio-dispersión [1-42]. Por lo cual, uno de los principales retos para estudiar desde el punto de vista computacional interacciones de capa cerrada es la determinación de niveles de teoría adecuados y eficientes en términos de costo computacional por lo que hay un gran interés en funcionales de la densidad o modificaciones de los mismos [1-43-47].

Las interacciones de capa cerrada pueden darse entre prácticamente todas las combinaciones de átomos [1-41]. Entre gases nobles por ejemplo las observadas en Xe---Xe, Rn---Rn y Xe---Rn, también se observan entre metales como Au---Au, Ag---Ag y Cu---Cu [1-41] y entre no metales: I---I, S---S, O---O, F---F, etc [1-41, 48, 49] así como entre no metales y metales o gases nobles: Ar---Cl₂, O---Au, S---Au [1-41-43]. Dentro de este amplio espectro de diferentes tipos de interacciones de capa cerrada también se cuentan todas aquellas interacciones que involucran átomos de hidrógeno haciendo parte de un sistema molecular como Ar---HCl y H₂O---H₂ [1-42], todos los PH [1-42, 44, 46, 50] y las interacciones H---H [1-49, 51]. Las siguientes secciones se enfocan en la descripción de estos dos últimos tipos de interacciones de capa cerrada ya que ellas son las que influyen nuestro sistema de interés: etanol-agua.

1.4.1. Puentes de hidrógeno

Los PH son las interacciones débiles direccionales más importantes en muchos campos de la ciencia como en la química orgánica e inorgánica, la biología, la química y la física del estado sólido, entre otras [1-52-55]. Por ejemplo, prácticamente todas las propiedades singulares del agua (alto punto de fusión y ebullición, gran tensión superficial) son resultado de su capacidad de formar PH intermoleculares [1-56]. Las propiedades de los polisacáridos, ácidos nucleicos y otras moléculas de la célula están fuertemente influenciadas por los PH. Así por ejemplo, el acomodo ordenado y repetitivo de PH en los polímeros determina su forma. Estas interacciones son también la clave para la especificidad de la transferencia de información genética, garantizando la naturaleza complementaria de la doble hélice del ADN. Además, son fundamentales en el estudio del fenómeno de solvatación, el cual se da en las mezclas azeotrópicas [1-57], como la obtenida entre el etanol y el agua, lo que ya fue resaltado en la sección anterior.

Por lo tanto, hoy casi 90 años después de su descubrimiento (que como resalta Steiner [1-58], su descubrimiento no puede ser atribuido a un solo autor, ni referenciarse por tanto un primer artículo, sin embargo Latimer, Rodebush, Huggins y Pauling desempeñaron papeles importantes en la elaboración de los primeros conceptos generales al respecto), los PH son el eje central de muchas investigaciones científicas. Sin embargo en ninguna de las áreas mencionadas anteriormente (química orgánica e inorgánica, la biología, la química y la física del estado sólido, entre otras), su naturaleza ha sido explorada satisfactoriamente y permanece como un tema un poco menos dilucidado de lo que se esperaba hace unas cuantas décadas como afirma Pacios [1-59] en su estudio topológico de dímeros con 1 y 2 PH. Históricamente se había considerado que los PH eran de carácter electrostático, pero hoy es claro que dependiendo de su fuerza (energía de interacción: 0.2 - 40 kcal/mol) su naturaleza debe ser variable [1-60-62]. En consecuencia no hay un consenso en cuanto a una definición, caracterización y clasificación adecuada que incluya todos los tipos diferentes de interacciones que se consideran PH (ver Figura 1-2).

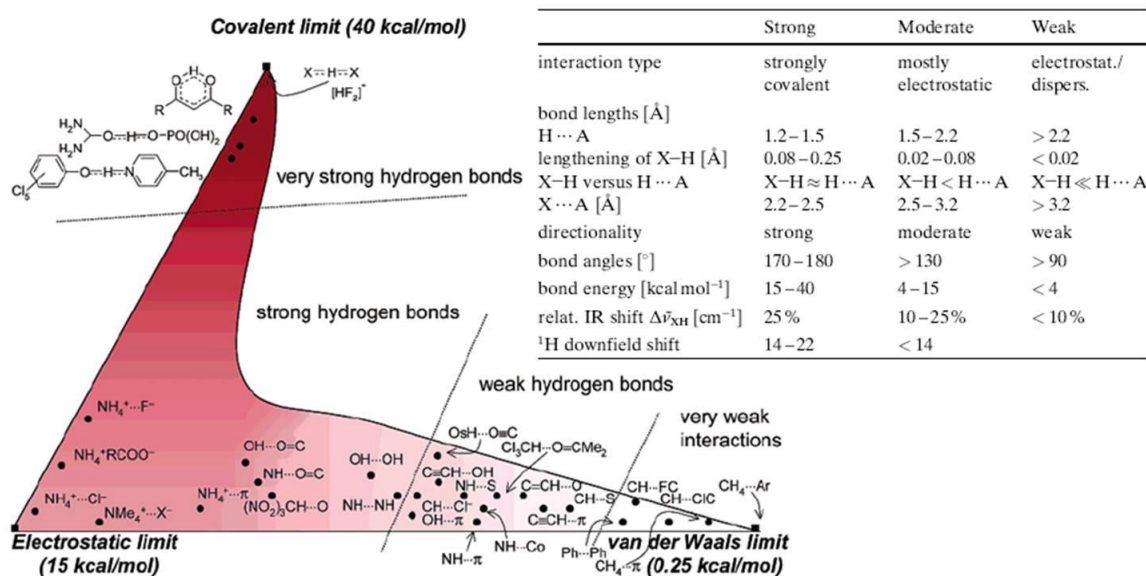


Figura 1-2. Clasificaciones de los PH. En el grafico tipo búmeran, la intensidad en el color provee una escala visual de la energía [1-63]. La tabla reúne otros parámetros que han sido empleados para la clasificación de PH [1-58].

Es posible que una definición adecuada para estas interacciones sea aquella propuesta por Desiraju [1-63]: un PH, D–H---A, es una interacción en la cual un átomo de hidrógeno es atraído por dos átomos, D y A, de modo que actúe como un puente entre ellos. En esta definición D = átomo dador de protón y A = átomo aceptor de protón. Una definición bastante general y aun así no incluye interacciones tan importantes como aquellas donde el aceptor de protón es una nube electrónica π [1-44, 64]. Si considera el término entidades y no átomos en la definición de PH como proponen Alkorta y colaboradores [1-50] se tiene una definición aún más general donde los PH bifurcados [1-61] no serían incluidos, lo mismo que los PH intramoleculares [1-65] que se darían entre diferentes átomos pero de una misma entidad molecular o por el contrario incluir los enlaces agósticos (R-C-H---Metal: en donde el hidrógeno presenta una ligera carga negativa y se enlaza a un átomo de metal de transición) [1-66] que no se consideran un tipo de PH [1-67]. Es decir, aún no hay un consenso acerca de una definición adecuada de PH [1-61]. En cuanto a la clasificación de dichas interacciones, se cuenta con algunas que discriminan los PH según su fortaleza como se muestra en la Figura 1-2 [1-58] o según los átomos que actúan como aceptores o dadores de protón, en PH convencionales (O, N, F y Cl, entre otros) y PH no convencionales (C, S, H, electrones π , entre otros) para energías de interacción menores a -15 kcal/mol [1-68].

1.4.1.1. Caracterización experimental

Para determinar la existencia de un puente de hidrógeno y caracterizarlo se han empleado varios parámetros geométricos, energéticos y espectroscópicos obtenidos tanto por técnicas experimentales como por aproximaciones computacionales. Técnicas espectroscópicas tales como la difracción de electrones [1-69], la difracción de rayos X [1-70] y la espectroscopia de microondas [1-71] permiten conocer parámetros geométricos como la distancia entre el átomo (A) de la molécula aceptora de protón y el átomo (D) en la molécula dadora de protón o el ángulo formado por dichos átomos con el átomo de hidrógeno. También ha sido empleada la técnica de resonancia magnética nuclear (RMN) principalmente de ^1H , además de ^{13}C , ^{14}N y ^{17}O , entre otras [1-72]. Por RMN se determina el desplazamiento químico a campos más bajos del hidrógeno envuelto en esta interacción debido al desapantallamiento que sufre al compartirse por dos átomos cuando se forma el puente de hidrógeno en los agregados en comparación de los monómeros aislados realizándose correlaciones de estos desplazamientos con otros parámetros como la distancia oxígeno-oxígeno en PH primarios en enzimas, que a su vez puede ser correlacionado con la fortaleza de los PH [1-73, 74].

Otra técnica espectroscópica muy empleada para caracterizar los PH es la espectroscopia infrarroja, considerada como la herramienta más poderosa para observar PH en muestras en estado sólido, líquido y gaseoso [1-56, 75]. Debido a que los PH alteran la constante de fuerza de los enlaces que forman el puente de hidrógeno en las moléculas dadoras yceptoras de protón, las frecuencias de sus diferentes modos vibracionales también son alteradas. La banda que corresponde al estiramiento del enlace D–H en la molécula dadora de protón generalmente se desplaza a frecuencias más bajas (mayores longitudes de onda), este cambio usualmente está acompañado por un incremento en la intensidad y en el ancho de banda. La frecuencia de estiramiento del grupo aceptor también disminuye pero en menor grado comparado con el cambio sufrido por dicha banda para el grupo dador de protón [1-56, 75]. Este fenómeno se conoce como corrimiento al rojo o “red-shift”. Ver Figura 1-3 para observar el “red-shift” generado durante la agregación por medio

de PH para el ciclohexilcarbinol y el ácido acético [1-56, 75]. En el caso del ciclohexilcarbinol el pico A se obtuvo a una concentración de 0.03M (celda de 0.406 mm) y el pico B a 1.00M (celda de 0.014 mm) mientras que para el ácido acético la presión y la temperatura fueron ajustadas de modo que la cantidad de monómeros fuera aproximadamente el doble que la de los dímeros. Es preciso resaltar en este punto que también ha sido observado experimental y computacionalmente un

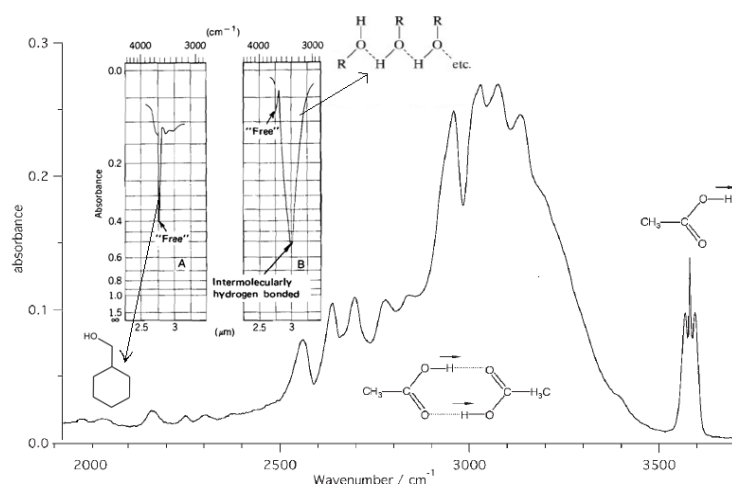


Figura 1-3. Espectro IR de la región de estiramiento del enlace O-H del ciclohexilcarbinol en CCL₄ [1-75] y espectro de absorción en la región media del IR del ácido acético en estado gaseoso [1-56].

corrimiento inusual hacia el azul (“blue-shift”) en algunos PH. Por ejemplo en sistemas del tipo C-H---O, C-H--- π , C-H---F [1-76, 77], lo que complica aún más el entendimiento de la naturaleza de los PH, ya que se ha concluido que tanto los PH que presentan “red-shift” como “blue-shift” son del tipo electrostáticos y que dicha divergencia se origina en las contribuciones diferentes de las energías de repulsión y/o de dispersión [1-78].

En cuanto al aumento en la intensidad de la banda que corresponde al estiramiento del enlace en la molécula dadora de protón, Maréchal [1-56] explica que esto es debido al desplazamiento relativamente pequeño de la densidad electrónica que acompaña al incremento de la distancia D-H. Este desplazamiento da lugar a un momento dipolar eléctrico importante. Además, las modificaciones grandes de la forma de la banda son atribuidas a una modulación anarmónica fuerte de la frecuencia de su vibración de estiramiento por los modos intermonoméricos. Esta modulación induce efectos anarmónicos secundarios tales como interacciones de resonancia de Fermi. Es importante entender esta modulación porque ha permitido comprender la dinámica del átomo de hidrógeno en los PH y provee argumentos que permiten establecer la estructura de la red de PH en el agua líquida.

En agregados con formación de múltiples PH se presentan efectos cooperativos entre ellos, los cuales pueden ocasionar un fortalecimiento o debilitamiento mutuo entre dichas interacciones. Un ejemplo del empleo de la espectroscopia IR en el análisis de efectos cooperativos fue el estudio realizado por Asbury et al. [1-79] en agregados de metanol, donde se observó un aumento en el número de bandas asignadas al estiramiento del enlace O-H en la molécula dadora de protón, con mayores “red-shifts”. Algo interesante es que solo las mismas tres bandas observadas en el trímero lineal de metanol se hallan en agregados de mayor tamaño. Las tres bandas están centradas a 2690 cm⁻¹ (aceptora de protón), 2600 cm⁻¹ (dadora de protón) y 2490 cm⁻¹ (aceptora y dadora de protón). Sin embargo, la banda a un menor número de onda se hace más intensa y más ancha con el aumento en el tamaño del agregado. Este hecho confirma que dicha banda corresponde al enlace de las moléculas que actúan como aceptoras y como dadoras de protón, donde los cambios en la forma de las bandas se asignan a interacciones armónicas entre bandas vecinas de otros estiramientos [1-80].

La espectroscopia IR también es una herramienta útil para estudiar termodinámicamente los agregados que presentan formación de PH. Generalmente se hace uso de la dependencia con respecto a la temperatura que presentan las constantes de equilibrio de agregación [1-80] o de la intensidad de la banda de absorción la cual decrece con el incremento de la temperatura [1-81]. Las energías de interacción han sido obtenidas experimentalmente también por otros métodos como aquellos basados en la calorimetría [1-82], el comportamiento del gas no ideal [1-83] y propiedades de transporte [1-84], con los cuales se obtienen valores de propiedades termodinámicas como entalpías y entropías de asociación. Por ejemplo, en el estudio de Frurip et al. [1-85] para vapores de metanol, etanol, isopropanol y t-butanol, se halló que la conductividad térmica en función de las isotermas de presión para los cuatro alcoholes mostraron curvaturas hacia arriba para las temperaturas más bajas y fueron casi lineales a temperaturas altas. Este comportamiento fue considerado como un indicativo de la asociación en dímeros y tetrámeros de las moléculas de alcohol [1-85]. En el caso específico de la interacción etanol-agua, de acuerdo a nuestra revisión bibliográfica, experimentalmente solo se han estudiado a nivel molecular heterodímeros (una molécula de agua y una molécula de etanol) aislados en matrices gaseosas de nitrógeno o argón [1-86, 87] y heterotrímeros [1-88] empleando espectroscopia Raman a diferencia de agregados de un solo tipo de moléculas, como los agregados de metanol de los cuales se reportan incluso entalpías de interacción de tetrámeros [1-89] y bandas de estiramiento en el IR de pentámeros [1-90]. Es posible que la poca información experimental de este sistema se deba principalmente a complicaciones tales como que tanto el etanol como el agua pueden ser aceptores y dadores de protón en diferentes PH a través del mismo tipo de enlace (enlace hidroxilo). Otra complicación puede resultar al considerar que la molécula de etanol posee más átomos que la molécula de agua o el metanol, lo que aumenta los modos vibracionales, además debido a su rotación libre del enlace C-O puede presentar múltiples confórmeros. Se ha determinado que el etanol existe mayoritariamente como tres confórmeros: etanol trans [1-91] y dos enantiómeros gauche [1-92, 93], en una proporción de 6:4 gauche/trans [1-94] que se diferencian por sus ángulos diedros CCOH de 180°, 60° y 60°, respectivamente. Estos confórmeros son muy cercanos en energía, siendo el más estable el trans por alrededor de $41.2 \text{ cm}^{-1} \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ ($0.119 \text{ kcal/mol} \pm 0.014 \text{ kcal/mol}$) como fue reportado por Kakar y Quade [1-95]. Adicionalmente, este sistema también tiene la posibilidad de formar PH no convencionales como los PH secundarios [1-96] que podrían llegar a contribuir a la estabilidad de las diferentes configuraciones posibles que se forman con el aumento del tamaño del agregado, sin olvidar que en gran medida la estabilidad de estos heteroagregados es influenciada por la cooperatividad de los puentes de hidrógeno como se espera por los resultados obtenidos en estudios de sistemas similares como agregados de metanol/agua [1-97-100] o se expuso en el heterotrímero [1-88].

Como ya se ha mencionado, el estudio de los PH también ha sido abordado desde el punto de vista de la química computacional, la cual es una herramienta útil para predecir tanto estos mismos parámetros geométricos, termodinámicos y espectroscópicos como nuevos descriptores topológicos y aproximaciones que sirvan para describir propiedades que no son observables físicamente como las cargas atómicas. Esta información sirve como ayuda para interpretar los resultados experimentales y permite un mejor acercamiento a nivel molecular y de la estructura electrónica de estos agregados. Por lo tanto es pertinente su uso para estudiar la naturaleza de los PH según se muestra en la siguiente sección.

1.4.1.2. Caracterización computacional

En la actualidad se cuenta con varios métodos y técnicas computacionales para llevar a cabo caracterizaciones de sistemas enlazados a través de PH, sin embargo, la presente descripción se enfoca en los métodos de estructura electrónica. La selección del método depende de su calidad para predecir la energía de interacción de los agregados y/u otros parámetros energéticos y datos espectroscópicos. En general se considera que es necesario emplear métodos que incluyan correlación electrónica tales como Møller–Plesset, sin embargo cuando el objetivo es estudiar sistemas relativamente grandes el empleo de estos métodos es muy demandante computacionalmente. Por lo tanto, la teoría de funcionales de la densidad (DFT) [1-101-104] es una buena alternativa. En la mayoría de los casos al compararse con datos experimentales o resultados obtenidos con MP2, los cálculos DFT con el funcional híbrido B3LYP proveen descripciones satisfactorias de estos sistemas. En cuanto a la base empleada, se ha demostrado la necesidad de incluir tanto funciones de polarización como difusas para obtener resultados razonables, por lo que se ha reportado la base 6-31+G(d) [1-61] como la mínima para estudiar estos sistemas.

A partir de los años 90 el desarrollo de nuevos enfoques teóricos, principalmente descriptores topológicos de la densidad electrónica, de los cuales hace uso la Teoría de Átomos en Moléculas (AIM) de Bader [1-105] y la función de potencial empleada en la Función de Localización Electrónica (ELF) de Becke y Edgecombe [1-106], han dado paso a nuevas perspectivas en el estudio más preciso de la naturaleza de los PH. En el caso de AIM, el gradiente y el Laplaciano de la densidad electrónica permiten definir un átomo en una molécula como la región cubierta por un “basin” con traducción aceptada al español como *cuenca*, permitiendo por lo tanto determinar propiedades atómicas, como el aumento en la energía, el aumento de la carga neta definida como la suma de la carga nuclear y la población electrónica del átomo (o pérdida de la carga electrónica) y la disminución del volumen del átomo de hidrógeno en una molécula dada cuando ésta ha formado un puente de hidrógeno en comparación con el hidrógeno en la molécula aislada. Los anteriores son tres criterios de los ocho propuestos por Popelier y Koch [1-107] según AIM para determinar la existencia de PH. En el capítulo de la metodología utilizada en esta tesis se encuentra una descripción de AIM (ver sección 3.1.3.1 del Capítulo III). Utilizando estos criterios se han confirmado interacciones diferentes tales como PH no convencionales dihidrógeno [1-108] o los PH inversos [1-109]. En estos últimos el átomo de hidrógeno que forma el puente de hidrógeno gana carga electrónica, a diferencia de lo generalmente reportado en sistemas con PH convencionales por diferentes métodos como las cargas de Mulliken, las cargas NBO, las cargas electrostáticas, entre otros [1-96, 110] (ver una descripción de estos métodos en la sección 3.1.4. del Capítulo III). Por ejemplo, la redistribución de carga atómica en un heterodímero de agua-amoniaco debida a la formación del PH del tipo O–H---N, se ha reportado que el átomo de hidrógeno involucrado directamente en el PH pierde 0.028935 e [1-110].

Otro tema de interés en la caracterización de PH es el análisis de orbitales moleculares. El complejo de orbitales moleculares puede ser considerado como una combinación de orbitales ocupados de un subsistema que interactúan con orbitales virtuales del otro subsistema. Esta interacción permite la transferencia de densidad electrónica que conlleva consecuencias estructurales diferentes según el puente de hidrógeno presente “red-shift” o “blue-shift” como ha

sido propuesto por Hobza y Havlas [1-111]. Estos autores sugieren que una posible explicación del inusual “blue-shift” es que la transferencia de carga desde los pares de electrones solos desde el aceptor de protón es principalmente dirigida a orbitales de antienlace (σ^*) de los enlaces en la parte remota de la molécula dadora de protón, lo cual causa la elongación del(los) enlace(s) en la parte remota de dicha molécula. Este primer efecto conlleva a una reorganización estructural, como puede ser una contracción del enlace D-H de la molécula dadora de protón y un “blue-shift” de su frecuencia de estiramiento. Cuando el proceso es en un solo paso los PH que presentan “red-shift”, es decir la transferencia de carga es directa desde los pares de electrones solos del aceptor de protón hacia un orbital de antienlace del enlace D-H provocando su elongación (ver Figura 1-4).

Cuando se pasa de dímeros a agregados de mayor tamaño enlazados por PH se ha evidenciado la

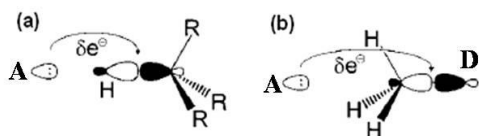


Figura 1-4. Esquemas de la transferencia de carga entre orbitales moleculares que originan el (a) “red-shift” y el (b) “blue-shift” de la frecuencia de estiramiento del enlace D-H [1-111].

presencia de efectos cooperativos no solo por técnicas espectroscópicas sino también con el empleo de herramientas computacionales, tales como el análisis de índices de cooperatividad [1-98] (por ejemplo: acortamiento de la distancia D---A, elongación del enlace D-H), el empleo de formalismos para la división de la energía de interacción total en sus componentes (electrostática, de polarización, repulsión de intercambio, transferencia de carga, entre otras)

[1-99, 112] o el análisis topológico de la densidad electrónica [1-97]. Algunos de los sistemas en los que se ha estudiado la cooperatividad son los agregados de agua [1-113, 114], etanol [1-115], metanol [1-116, 117], terbutanol [1-99] y algunos agregados de metanol/agua [1-97]. Generalmente, el reforzamiento inusual de estos agregados enlazados por PH se correlaciona con un aumento en la energía de interacción de los mismos a medida que crecen en tamaño [1-103], dichas energías de interacción solo pueden ser obtenidas si se considera además de las interacciones entre las moléculas, una expansión mayor de la energía de interacción. Por lo tanto, los efectos cooperativos no pueden ser descritos con modelos puramente electrostáticos, ya que la interacción Coulombica involucra solamente términos aditivos en parejas.

Dos maneras de entender cualitativamente el reforzamiento de los PH (o desfavorecimiento) son dadas por Mó et al. [1-118], teniendo en cuenta argumentos ácido/base, lo mismo que el cambio en la polarización de las moléculas que forman el agregado, como fue resaltado por Steiner [1-58] en su revisión acerca de los PH en estado sólido. Estas dos explicaciones predicen que la configuración más estable para este tipo de interacción es aquella donde las moléculas se comporten comoceptoras y dadoras de protón al mismo tiempo en patrones geométricos cíclicos aunque se pierda linealidad en los PH. Sin embargo, a diferencia de lo esperado por el comportamiento ácido/base y la polarización, un estudio de agregados de metanol de hasta 12 moléculas, ha mostrado que estas observaciones no se cumplen para todos los tamaños de agregados [1-103], ya que las estabildades de agregados con configuraciones lineales y agregados cíclicos a partir de más de seis moléculas no se diferencian mucho.

Un último aspecto acerca del estudio de agregados formados entre moléculas de diferente naturaleza con múltiples PH es que a medida que aumenta el número de moléculas son posibles

muchas configuraciones estables y se va haciendo inmanejable el número de agregados para un análisis detallado de su estructura electrónica. Esto puede ser debido a que la superficie de energía potencial de dichos sistemas es muy plana y hay muchos mínimos locales, los cuales son muy cercanos en energía [1-103, 113, 116]. Por lo tanto, un estudio sistemático de tales sistemas o una búsqueda de las estructuras más estables (mínimos globales) requiere el empleo de exploraciones estocásticas del espacio conformacional mas que del empleo de métodos analíticos (seguimiento del gradiente), para los cuales la estructura final que corresponde a un mínimo depende de la estructura de partida o el empleo de métodos de dinámica molecular. Los métodos analíticos no pueden saltar barreras energéticas por lo que su uso se limita al estudio de agregados pequeños. Los métodos estocásticos son generalmente aplicados a la exploración de la superficie de energía potencial de sistemas de tamaño relativamente grande, donde una de sus limitaciones es el costo computacional que demanda su aplicación, empleándose por lo general niveles de teoría bajos como los semiempíricos (ver la descripción del método de “annealing” simulado en la sección 3.1.1.1. del Capítulo III).

Con todo lo anterior, en cuanto a la caracterización de los PH, tanto desde el punto de vista experimental como computacional, que aportan desde diferentes perspectivas al entendimiento de la naturaleza de los PH, se puede destacar que en su gran mayoría las interpretaciones de los resultados se complementan entre sí y que debido a que la naturaleza de los PH no ha sido explicada totalmente, todas las herramientas existentes y los diferentes tipos de análisis que se llevan a cabo dan aportes importantes a este tema tan extensamente estudiado pero a la vez tan poco dilucidado.

1.4.2. Interacciones hidrógeno-hidrógeno

El otro tipo de interacciones de capa cerrada que se espera que se formen a algún tamaño de los agregados de etanol-agua son las interacciones H---H, es decir entre los hidrógenos de la parte alquílica de las moléculas de etanol, ya que estas interacciones se caracterizan por formarse entre hidrógenos que poseen las mismas cargas netas o similares, como ha sido demostrado con el análisis topológico de densidades electrónicas [1-49, 51, 119]. Las interacciones H---H son diferentes de los otros tres tipos de interacciones de capa cerrada en el que se comparte un átomo de hidrógeno:

1. PH: D-H---A, el hidrógeno es ácido y está siendo atraído por una base, A. Ver toda la información en la sección anterior (1.4.1).
2. PH di-hidrógeno: D-H---A, donde A también es otro átomo de hidrógeno pero ambos hidrógeno poseen diferentes cargas. Se ha demostrado que estas interacciones son en realidad un tipo especial de PH que cumple todas las características observadas en general para este tipo de interacciones [1-120, 121].
3. Enlace agóstico: R-H--Metal, en donde el hidrógeno presenta una ligera carga negativa y se enlaza a un átomo de metal de transición cuyas características son distintas de las observadas en los PH [1-66, 67].

Uno de los estudios más completos acerca de estas interacciones fue el llevado a cabo por Matta et al. [1-51] a través del análisis topológico de la distribución de carga calculadas de moléculas como el fenantreno, el 9,10-dihidrofenantreno y el bifenilo planar para estudiar la formación de estas

interacciones entre hidrógenos enlazados a átomos de carbono insaturados así como en el tetraterbutiltetraedrano, el tetraterbutilciclobutadieno y el tetraterbutillindaceno para estudiar estas interacciones entre hidrógenos enlazados a carbonos saturados. Ellos demostraron que estas interacciones entre átomos de hidrógenos con cargas similares no necesariamente resultan en una repulsión sino que en estos casos son estabilizantes, de acuerdo a sus resultados en cuanto a la obtención de grafos del virial idénticos a los respectivos grafos moleculares hallándose que cada camino de enlace asociado a interacciones H---H corresponde a una lineal del virial de mínima energía potencial (ver la descripción del análisis topológico de acuerdo a la teoría de Átomos en Moléculas en la sección 3.1.3 del Capítulo III). Adicionalmente, en este estudio se hizo un contraste entre estas interacciones H---H con los PH di-hidrógeno en cuanto a propiedades atómicas como poblaciones, volúmenes y energías, con lo que se mostró que las interacciones H---H no son un tipo especial de PH. Por ejemplo, en el dímero de agua el hidrógeno del PH pierde alrededor de 0.04 en población electrónica y presenta una disminución de su volumen de alrededor del 30 %. En contraste, los hidrógenos de interacciones H---H solo pierden 0.008 en población electrónica y disminuyen su volumen solo en un 5% [1-51].

Es importante resaltar que aunque para sistemas en equilibrio, es decir en donde todas las fuerzas sobre los núcleos se desvanecen, los caminos de enlace en general se consideran un indicador universal de interacciones enlazadas [1-122, 123] existe una controversia sobre la interpretación de caminos de enlace asociados especialmente con estas interacciones H---H. Algunos autores defienden la interpretación de estos caminos de enlace como indicadores de interacciones repulsivas [1-124-126] pero sus ideas han sido refutadas repetidamente por Bader [1-122, 123], quien enfatiza en la naturaleza estabilizante de esas interacciones. Por otro lado, aunque el concepto de camino de enlace solo se aplica a estructuras en equilibrio Pendás et al. [1-127] reportaron una interpretación fisicoquímica de las líneas de interacción atómica (una línea de interacción atómica se denomina camino de enlace en las estructuras en equilibrio). En este estudio se empleó el esquema para la descomposición de la energía basado en la teoría cuántica de átomos en moléculas llamado Átomos cuánticos que interactúan, por su sigla del nombre en inglés IQA: Interacting Quantum Atoms [1-128]. Los autores concluyen que la existencia de una línea de interacción atómica determina la presencia de un camino preferencial de correlación de intercambio mecánico-cuántico. Esta interpretación permite hacer discusiones acerca de líneas de interacción atómicas en sistemas fuera del equilibrio, lo cual es la característica de los líquidos a temperatura ambiente en donde las fuerzas atómicas están en constante flujo. Esta visión del comportamiento de los sistemas en estado líquido viene a ampliar la interpretación tradicional del enlace químico como fue resaltado en un comentario recientemente hecho en Nature [1-129]. Para finalizar, es importante resaltar que el estudio a nivel molecular de interacciones de capa cerrada ha mostrado ser adecuado a partir de métodos computacionales cuyos resultados están en buen acuerdo con datos experimentales y han permitido hacer predicciones que en efecto complementan nuevos estudios experimentales y el análisis de sus resultados.

Referencias

- 1-1. Cassedy, E. S., *Introduction to energy. Resources, technology, and society*. Second ed.; Cambridge University Press: Cambridge, 1990; p 427.

- 1-2. BP energy outlook 2030. BP statistical review 2011. <http://www.bp.com>.
- 1-3. International energy outlook 2010. U.S. Energy information administration. www.eia.doe.gov/oiaf/ieo/index.html.
- 1-4. International energy outlook 2007. U.S. energy information administration. www.eia.doe.gov/oiaf/ieo/index.html.
- 1-5. Asif, M.; Muneer, T., Energy supply, its demand and security issues for developed and emerging economies. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2007**, *11* (7), 1388-1413.
- 1-6. Demirbas, A., Potential applications of renewable energy sources, biomass combustion problems in boiler power systems and combustion related environmental issues. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2005**, *31* (2), 171-192.
- 1-7. Coelho, S. T.; Goldemberg, J., *Alternative transportation fuels: contemporary case studies*. 2004; Vol. 1, p 1-16.
- 1-8. Quadrelli, R.; Peterson, S., The energy–climate challenge: recent trends in CO₂ emissions from fuel combustion. *Energy Policy* **2007**, *35* (11), 5938-5952.
- 1-9. Huber, G. W., et al., Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalys, and engineering. *Chem. Rev.* **2006**, *106* (9), 4044-4098.
- 1-10. Yaman, S., Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. *Energy Convers. Manage.* **2004**, *45* (5), 651-671.
- 1-11. Chum, H. L.; Overend, R. P., Biomass and renewable fuels. *Fuel Process. Technol.* **2001**, *71* (1-3), 187-195.
- 1-12. Lopes, M. H., et al., Control of pollutants during FBC combustion of sewage sludge. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, *43* (18), 5540-5547.
- 1-13. Demirbas, A., Bioethanol from cellulosic materials: a renewable motor fuel from biomass. *Energy Sources Part A* **2005**, *27* (4), 327-337.
- 1-14. Corro, G.; Ayala, E., Bioethanol and diesel/bioethanol blends emissions abatement. *Fuel* **2008**, *87* (17-18), 3537-3542.
- 1-15. Torres-Jimenez, E., et al., Experimental investigation on injection characteristics of bioethanol-diesel fuel and bioethanol-biodiesel blends. *Fuel* **2011**, *90* (5), 1968-1979.
- 1-16. Balat, M., et al., Progress in bioethanol processing. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2008**, *34* (5), 551-573.
- 1-17. Gauder, M., et al., The impact of a growing bioethanol industry on food production in Brazil. *Appl. Energy* **2011**, *88* (3), 672-679.
- 1-18. Soccol, C. R., et al., Bioethanol from lignocelluloses: status and perspectives in Brazil. *Bioresour. Technol.* **2010**, *101* (13), 4820-4825.
- 1-19. Dias, M. O. S., et al., Production of bioethanol and other bio-based materials from sugarcane bagasse: Integration to conventional bioethanol production process. *Chem. Eng. Res. Des.* **2009**, *87* (9), 1206-1216.
- 1-20. Gnansounou, E., Production and use of lignocellulosic bioethanol in Europe: current situation and perspectives. *Bioresour. Technol.* **2010**, *101* (13), 4842-4850.
- 1-21. Montoya, M. I., et al., Evaluación económica del proceso de obtención de alcohol carburante a partir de caña de azúcar y maíz. *Revista Universidad EAFIT* **2005**, *41* (139), 76-87.
- 1-22. Producción, consumo y exportación de bioetanol en Colombia. Federación Nacional de Biocombustibles de Colombia. <http://www.fedebiocombustibles.com>.

- 1-23. Dodic, S. N., et al., Potential contribution of bioethanol fuel to the transport sector of Vojvodina. *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2009**, *13* (8), 2197-2200.
- 1-24. CORPODIB Informe final: determinacion de la contaminación ambiental debida al porcentaje de evaporacion en las gasolinas colombianas. www.corpodib.com.
- 1-25. Ocampo, A., Gasohol: un combustible limpio para Colombia. *Revista Facultad de Ingenieria* **1998**, (17), 60-66.
- 1-26. Standard reference material 1828. Ethanol-water solutions. <http://www.nist.gov/index.html>.
- 1-27. Dias, M. O. S., et al. In *Anhydrous bioethanol production using bioglycerol – simulation of extractive distillation processes*, 19th European Symposium on Computer Aided Process Engineering, Jeżowski, J.; Thullie, J., Eds. Elsevier: 2009.
- 1-28. Hahn-Hägerdal, B., et al., Bio-ethanol - the fuel of tomorrow from the residues of today. *Trends Biotechnol.* **2006**, *24* (12), 549-556.
- 1-29. Lipnizki, F., Membrane process opportunities and challenges in the bioethanol industry. *Desalination* **2010**, *250* (3), 1067-1069.
- 1-30. Cardona, C. A.; Sánchez, Ó. J., Fuel ethanol production: Process design trends and integration opportunities. *Bioresour. Technol.* **2007**, *98* (12), 2415-2457.
- 1-31. Luo, L., et al., Life cycle assessment and life cycle costing of bioethanol from sugarcane in Brazil. *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2009**, *13* (6-7), 1613-1619.
- 1-32. Levine, I. N., *Fisicoquímica*. Quinta ed.; McGraw Hill: Madrid, 2004; Vol. 1.
- 1-33. Schügerl, K., Integrated processing of biotechnology products. *Biotechnol. Adv.* **2000**, *18* (7), 581-599.
- 1-34. Kano, Y., et al. Process for the recovery of absolute ethanol by vapor compression extractive distillation. 5,294,304, March 15, 1994.
- 1-35. Weast, R. C., *CRC handbook of chemistry and physics*. 64th ed.; CRC Press: Florida, 1983-1984.
- 1-36. Horsley L, H., Table of azeotropes and nonazeotropes. In *Azeotropic Data-II*, American Chemical Society: 1973; pp 1-314.
- 1-37. Liem, S. Y.; Popelier, P. L. A., Properties and 3D structure of liquid water: a perspective from a high-rank multipolar electrostatic potential. *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4* (2), 353-365.
- 1-38. Zhang, C.; Yang, X., Molecular dynamics simulation of ethanol/water mixtures for structure and diffusion properties. *Fluid Phase Equilib.* **2005**, *231* (1), 1-10.
- 1-39. Laaksonen, A., et al., Three-dimensional structure in water-methanol mixtures. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101* (33), 5910-5918.
- 1-40. Brady, D.; Pratt, G. C., Volatile organic compound emissions from dry mill ethanol production. Agency, M. P. C., Ed. Environmental Bulletin: 2006; pp 1-18.
- 1-41. Pyykko, P., Strong closed-shell interactions in inorganic chemistry. *Chem. Rev.* **1997**, *97* (3), 597-636.
- 1-42. Chalasinski, G.; Szczesniak, M. M., Origins of structure and energetics of van der Waals clusters from ab Initio calculations. *Chem. Rev.* **1994**, *94* (7), 1723-1765.
- 1-43. Fang, H.; Wang, S.-G., Density functional study of closed-shell attraction on $X(ML)_3^+$ ($X = O, S, Se; M = Au, Ag, Cu$) systems. *J. Mol. Model.* **2007**, *13* (1), 255-265.
- 1-44. Zhao, Y., et al., How well can density functional methods describe hydrogen bonds to pi acceptors? *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (41), 19046-19051.

- 1-45. Zhao, Y.; Truhlar, D. G., Benchmark databases for nonbonded interactions and their use to test density functional theory. *J. Chem. Theory Comput.* **2005**, *1* (3), 415-432.
- 1-46. Zhao, Y.; Truhlar, D. G., Hybrid meta density functional theory methods for thermochemistry, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions: the MPW1B95 and MPWB1K models and comparative assessments for hydrogen bonding and van der Waals Interactions. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108* (33), 6908-6918.
- 1-47. Grimme, S., Accurate description of van der Waals complexes by density functional theory including empirical corrections. *J. Comput. Chem.* **2004**, *25* (12), 1463-1473.
- 1-48. Gibbs, G. V., et al., Shared and closed-shell O-O interactions in silicates. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112* (16), 3693-3699.
- 1-49. Matta, C. F., et al., Characterization of a closed-shell fluorine-fluorine bonding interaction in aromatic compounds on the basis of the electron density. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109* (16), 3669-3681.
- 1-50. Alkorta, I.; Elguero, J., Non-conventional hydrogen bonds. *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27* (2), 163-170.
- 1-51. Matta, C. F., et al., Hydrogen-hydrogen bonding: a stabilizing interaction in molecules and crystals. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9* (9), 1940-1951.
- 1-52. Silberberg, M. S., *Química general. La naturaleza molecular del cambio y la materia*. Segunda ed.; México, 2000; p 1192.
- 1-53. Nelson, D. L.; Cox, M., *Lehninger principles of biochemistry*. Third ed.; New York, 2000.
- 1-54. Fonseca, G. C., et al., Hydrogen bonding in DNA base pairs: reconciliation of theory and experiment. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122* (17), 4117-4128.
- 1-55. Kirk, R. E.; Othmer, D. F., *Enciclopedia de tecnología química*. Primera ed.; México, 1961; p 643-644.
- 1-56. Maréchal, Y., Infrared and related spectroscopies of H-bonded systems: experimental point of view. In *The hydrogen bond and the water molecule. The physics and chemistry of water, aqueous and bio media*, First ed.; Elsevier: Amsterdam, 2007; pp 77-111.
- 1-57. Lide, D. R., *CRC handbook of chemistry and physics*. 83rd ed.; New york, 2002.
- 1-58. Steiner, T., The hydrogen bond in the solid state. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41* (1), 48-76.
- 1-59. Pacios, L. F., Topological descriptors of the electron density and the electron localization function in hydrogen bond dimers at short intermonomer distances. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108* (7), 1177-1188.
- 1-60. Grabowski, S. J., What is the covalency of hydrogen bonding? *Chem. Rev.* **2011**, *111* (4), 2597-2625.
- 1-61. Rozas, I., On the nature of hydrogen bonds: an overview on computational studies and a word about patterns. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9* (22), 2782-2790.
- 1-62. Dannenberg, J. J., et al., Are hydrogen bonds covalent or electrostatic? A molecular orbital comparison of molecules in electric fields and H-bonding environments. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103* (35), 7083-7086.
- 1-63. Desiraju, G. R., Hydrogen bridges in crystal engineering: interactions without borders *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35* (7), 565-573.
- 1-64. Steiner, T.; Koellner, G., Hydrogen bonds with [pi]-acceptors in proteins: frequencies and role in stabilizing local 3D structures. *J. Mol. Biol.* **2001**, *305* (3), 535-557.

- 1-65. Wojtulewski, S., et al., Intramolecular hydrogen bonds in 2-iminoacetic acid and its derivatives - DFT calculations and 'Atoms In Molecules' analysis. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **2009**, 905 (1-3), 34-39.
- 1-66. Mitoraj, M. P., et al., On the nature of the agostic bond between metal centers and β -hydrogen atoms in alkyl complexes. An analysis based on the extended transition state method and the natural orbitals for chemical valence scheme (ETS-NOCV). *Organometallics* **2009**, 28 (13), 3727-3733.
- 1-67. Popelier, P. L. A.; Logothetis, G., Characterization of an agostic bond on the basis of the electron density. *J. Organomet. Chem.* **1998**, 555 (1), 101-111.
- 1-68. Grabowski, S. J., Ab initio calculations on conventional and unconventional hydrogen bonds-study of the hydrogen bond strength *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105 (47), 10739-10746.
- 1-69. Lowrey, A. H., et al., Structure of acetylacetone by electron diffraction. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93 (24), 6399-6403.
- 1-70. Schilf, W., The spectroscopic study of hydrogen bonding in some 3,3'-derivatives of 2,2'-bipyridyl. *Spectrochim. Acta, Part A* **2004**, 60 (12), 2695-2701.
- 1-71. Baughcum, S. L., et al., Microwave spectroscopic study of malonaldehyde (3-hydroxy-2-propenal). 2. Structure, dipole moment, and tunneling. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103 (21), 6296-6303.
- 1-72. Cheng, F., et al., A solid state ^{13}C NMR, crystallographic, and quantum chemical investigation of chemical shifts and hydrogen bonding in histidine dipeptides. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127 (36), 12544-12554.
- 1-73. Harris, T. K., et al., NMR studies of strong hydrogen bonds in enzymes and in a model compound. *J. Mol. Struct.* **2000**, 552 (1-3), 97-109.
- 1-74. Xiang, S., et al., ^1H NMR and DFT studies of steric effects on intermolecular $\text{C}-\text{H} \cdots \text{O}$ hydrogen bonding in solution. *J. Mol. Struct.* **2006**, 789 (1-3), 43-51.
- 1-75. Silverstein, R. M., et al., Infrared spectrometry. In *Spectrometric identification of organic compounds*, Seventh ed.; 2005; pp 72-126.
- 1-76. Scheiner, S., The $\text{CH} \cdots \text{O}$ hydrogen bond: a historical account. In *Theory and applications of computational chemistry: the first forty years*, Dykstra, Ed. Elsevier: New York, 2005; pp 831-857.
- 1-77. Li, X., et al., On the physical origin of blue-shifted hydrogen bonds. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124 (32), 9639-9647.
- 1-78. Scheiner, S.; Kar, T., Red- versus blue-shifting hydrogen bonds: Are there fundamental distinctions? *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106 (9), 1784-1789.
- 1-79. Asbury, J. B., et al., Hydrogen bond breaking probed with multidimensional stimulated vibrational echo correlation spectroscopy. *J. Chem. Phys.* **2003**, 119 (24), 12981-12997.
- 1-80. Asfin, R. E., et al., The infrared spectra and enthalpies of strongly bound dimers of phosphinic acids in the gas phase. $(\text{CH}_2\text{Cl})_2\text{POOH}$ and $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{POOH}$. *J. Mol. Struct.* **2002**, 603 (2-3), 161-168.
- 1-81. Barnes, A. J., et al., Vapor phase infrared studies of alcohols. I. Intramolecular interactions and self-association. *Proc. R. Soc. Lond. A.* **1973**, 335 (1600), 97-111.
- 1-82. Barrow, G. M., Heat capacity, gas imperfection, infrared spectra, and internal rotation barriers of ethyl alcohol. *J. Chem. Phys.* **1952**, 20 (11), 1739-1744.

- 1-83. Kretschmer, C. B.; Wiebe, R., Pressure-volume-temperature relationships of alcohol vapors. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76 (9), 2579-2583.
- 1-84. Curtiss, L. A.; Blander, M., Thermodynamic properties of gas-phase hydrogen-bonded complexes. *Chem. Rev.* **1988**, 88 (6), 827-841.
- 1-85. Frurip, D. J., et al., Thermal conductivity measurements and molecular association in a series of alcohols vapors: methanol, ethanol, isopropanol, and t-butanol. *Int. J. Thermophys.* **1981**, 2 (2), 115-132.
- 1-86. Coussan, S., et al., Hydrogen bonding in ROH:R'OH (R, R' = H, CH₃, CH₂CH₃) heterodimers: matrix-dependent structure and infrared-induced isomerization. *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108 (35), 7331-7338.
- 1-87. Katrib, Y., et al., Experimental uptake study of ethanol by water droplets and its theoretical modeling of cluster formation at the interface. *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106 (29), 7237-7245.
- 1-88. Nedic, M., et al., Raman spectroscopic evidence for the most stable water/ethanol dimer and for the negative mixing energy in cold water/ethanol trimers. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, 10 (39), 5953-5956.
- 1-89. Weltner, W.; Pitzer, K. S., Methyl alcohol: the entropy, capacity and polymerization equilibria in the vapor, and potential barrier to internal rotation. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73 (6), 2606-2610.
- 1-90. Larsen, R. W., et al., Hydrogen-bonded OH stretching modes of methanol clusters: a combined IR and Raman isotopomer study. *J. Chem. Phys.* **2007**, 126 (19), 194307-194307.
- 1-91. Takano, M., et al., Microwave spectrum of ethyl alcohol. The trans rotamer. *J. Mol. Spectrosc.* **1968**, 26 (2), 157-162.
- 1-92. Fang, H. L.; Swofford, R. L., Molecular conformers in gas-phase ethanol: a temperature study of vibrational overtones. *Chem. Phys. Lett.* **1984**, 105 (1), 5-11.
- 1-93. Coussan, S., et al., Rotational isomerism of ethanol and matrix isolation infrared spectroscopy. *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102 (29), 5789-5793.
- 1-94. Shaw, R. A., et al., Vibrational optical activity of (S)-1-d-ethanol. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112 (14), 5401-5410.
- 1-95. Kakar, R. K.; Quade, C. R., Microwave rotational spectrum and internal rotation in gauche ethyl alcohol. *J. Chem. Phys.* **1980**, 72 (8), 4300-4307.
- 1-96. Oliveira, B. G.; Vasconcellos, M. L. A. A., Hydrogen bonds in alcohols:water complexes: A theoretical study about new intramolecular interactions via CHELPG and AIM calculations. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **2006**, 774 (1-3), 83-88.
- 1-97. Mandal, A., et al., Ab Initio and DFT studies on methanol-water clusters. *J. Phys. Chem. A* **2010**, 114 (6), 2250-2258.
- 1-98. González, L., et al., High level ab initio and density functional theory studies on methanol-water dimers and cyclic methanol(water)₂ trimer. *J. Chem. Phys.* **1998**, 109 (1), 139-150.
- 1-99. Masella, M.; Flament, J.-P., A many-body model for alcohols: applications to the cyclic methanol/water hetero trimers, and to the (methanol)_n, (ethanol)_n and (t-butanol)_n cyclic clusters (n = 2-6). *Mol. Phys.* **1998**, 95 (1), 97-106.
- 1-100. Masella, M.; Flament, J. P., Relation between cooperative effects in cyclic water, methanol/water, and methanol trimers and hydrogen bonds in methanol/water, ethanol/water, and dimethylether/water heterodimers. *J. Chem. Phys.* **1998**, 108 (17), 7141-7151.

- 1-101. Rozas, I., et al., Unusual hydrogen bonds: H---pi interactions. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101* (49), 9457-9463.
- 1-102. Kim, K.; Jordan, K. D., Comparison of density functional and MP2 calculations on the water monomer and dimer. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98* (40), 10089-10094.
- 1-103. Boyd, S. L.; Boyd, R. J., A density functional study of methanol clusters. *J. Chem. Theory Comput.* **2007**, *3* (1), 54-61.
- 1-104. Johnson, E. R.; Dilabio, G. A., Structure and binding energies in van der Waals dimers: comparison between density functional theory and correlated ab initio methods. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *419* (4-6), 333-339.
- 1-105. Bader, R. F. W., *Atoms in molecules: a quantum theory*. Oxford University Press: Oxford, 2003.
- 1-106. Becke, A. D.; Edgecombe, K. E., A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems. *J. Chem. Phys.* **1990**, *92* (9), 5397-5403.
- 1-107. Koch, U.; Popelier, P. L. A., Characterization of C-H-O hydrogen bonds on the basis of the charge density *J. Phys. Chem.* **1995**, *99* (24), 9747-9754.
- 1-108. Popelier, P. L. A., Characterization of a dihydrogen bond on the basis of the electron density. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102* (10), 1873-1878.
- 1-109. Rozas, I., et al., Inverse hydrogen-bonded complexes. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101* (23), 4236-4244.
- 1-110. Kollman, P. A.; Allen, L. C., The theory of the hydrogen bond. *Chem. Rev.* **1972**, *72* (3), 283-303.
- 1-111. Hobza, P.; Havlas, Z., Blue-shifting hydrogen bonds. *Chem. Rev.* **2000**, *100* (11), 4253-4264.
- 1-112. Umeyama, H.; Morokuma, K., The origin of hydrogen bonding. An energy decomposition study. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99* (5), 1316-1332.
- 1-113. Pérez, J. F., et al., Structural studies of the water tetramer *Int. J. Quantum Chem.* **2008**, *108* (10), 1653-1659.
- 1-114. Xantheas, S. S.; Dunning, T. H., Ab initio studies of cyclic water cluster (H₂O)_n, n=1-6. I. Optimal structures and vibrational spectra. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99* (11), 8774-8792.
- 1-115. González, L., et al., Density functional theory study on ethanol dimers and cyclic ethanol trimers. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111* (9), 3855-3861.
- 1-116. David, J., et al., Structural characterization of the (methanol)₄ potential energy surface. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113* (38), 10167-10173.
- 1-117. Mandado, M., et al., On the structures of the methanol trimer and their cooperative effects. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *381* (1-2), 22-29.
- 1-118. Mó, O., et al., Cooperative (nonpairwise) effects in water trimers: an ab initio molecular orbital study. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97* (9), 6628-6638.
- 1-119. Matta, C. F., et al., Extended weak bonding interactions in DNA: pi-stacking (base-base), base-backbone, and backbone-backbone interactions. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *110* (1), 563-578.
- 1-120. Robertson, K. N., et al., C-H...H-C interactions in organoammonium tetraphenylborates: another look at dihydrogen bonds. *Can. J. Chem.* **2003**, *81* (6), 727-743.
- 1-121. Grabowski, S. J., High-level ab initio calculations of dihydrogen-bonded complexes. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104* (23), 5551-5557.

- 1-122. Bader, R. F. W., Bond paths are not chemical bonds. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113* (38), 10391-10396.
- 1-123. Bader, R. F. W., A bond path: a universal indicator of bonded interactions. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102* (37), 7314-7323.
- 1-124. Grimme, S., et al., When do interacting atoms form a chemical bond? Spectroscopic measurements and theoretical analyses of dideuteriophenanthrene. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48* (14), 2592-2595.
- 1-125. Poater, J., et al., Hydrogen–hydrogen bonding in planar biphenyl, predicted by atoms-in-molecules theory, does not exist. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12* (10), 2889-2895.
- 1-126. Cioslowski, J.; Mixon, S. T., Universality among topological properties of electron density associated with the hydrogen–hydrogen nonbonding interactions. *Can. J. Chem.* **1992**, *70* (2), 443-449.
- 1-127. Pendás, A. M., et al., Bond paths as privileged exchange channels. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13* (33), 9362-9371.
- 1-128. Blanco, M. A., et al., Interacting quantum atoms: A correlated energy decomposition scheme based on the quantum theory of atoms in molecules. *J. Chem. Theory Comput.* **2005**, *1* (6), 1096-1109.
- 1-129. Ball, P., Beyond the bond. *Nature* **2011**, *469* (7328), 26-28.

CAPITULO II

Hipótesis y objetivos

2.1. Hipótesis

La presencia de puentes de hidrógeno tanto convencionales del tipo O–H---O (primarios) como no convencionales del tipo C–H---O (secundarios) así como de otras interacciones de capa cerrada estabilizadas con el aumento del tamaño de heteroagregados (etanol)_n-agua podría explicar la formación de una(s) configuración(es) de gran estabilidad que pueda(n) explicar el comportamiento inusual de la mezcla azeotrópica etanol-agua.

2.2. Objetivo general

Caracterizar a nivel molecular las interacciones presentes en el sistema (etanol)_n-agua variando el número de moléculas de etanol hasta llegar a la proporción azeotrópica.

2.3. Objetivos específicos

Los objetivos específicos de esta investigación fueron clasificados en los siguientes cuatro bloques.

2.3.1. Explorar las superficies de energía potencial de los heteroagregados (etanol)_n-agua, n = 1 a 9

- a. Evaluar el efecto de las configuraciones de partida en las estructuras representativas de heteroagregados (etanol)_n-agua, n = 1 a 9.
- b. Establecer relaciones entre el ordenamiento energético de los heteroagregados (etanol)_n-agua, n = 1 a 9 y las preferencias geométricas de los mismos.

2.3.2. Caracterizar las interacciones de capa cerrada presentes en los heteroagregados (etanol)_n-agua, n = 1 a 9

- a. Determinar la contribución de los diferentes componentes con significado físico a la formación y fortaleza de los puentes de hidrógeno por medio de la descomposición de la energía de interacción.
- b. Correlacionar diferentes parámetros tales como: parámetros geométricos, criterios topológicos, forma y energía de orbitales moleculares y datos espectroscópicos en la identificación y descripción de las interacciones débiles.
- c. Evaluar a nivel electrónico los cambios generados por la formación de las interacciones de capa cerrada en el sistema de interés analizando cambios en la población electrónica y energía de ciertos orbitales atómicos así como la cuantificación por varios métodos de la carga atómica del hidrógeno del puente de hidrógeno.

2.3.3. Analizar el comportamiento dinámico de la mezcla líquida etanol-agua a la proporción azeotrópica

- a. Examinar la estructura local promedio que adquieren las moléculas de etanol y agua en fase líquida a la concentración azeotrópica a través del análisis de funciones de distribución radial.
- b. Estudiar topológicamente la distribución de las diferentes interacciones de capa cerrada que se presentan en el sistema líquido etanol-agua a la proporción azeotrópica buscando la obtención de una estructura promedio.

2.3.4. Comparar los heteroagregados (etanol)_n-agua, n = 1 a 9 con los siguientes tres sistemas: heteroagregados (metanol)_n-agua, n = 1 a 9 y agregados de (etanol)_n y (metanol)_n, n = 2 a 10

- a. Optimizar y clasificar energéticamente estructuras representativas de dichos tres sistemas con geometrías similares a las caracterizadas para los heteroagregados (etanol)_n-agua, n = 1 a 9.
- b. Aplicar la metodología desarrollada para el estudio de las interacciones de capa cerrada en los heteroagregados (etanol)_n-agua, n = 1 a 9 en los tres sistemas analizados para efectos de comparación.

CAPITULO III

Metodología

3.1. Descripción de los métodos empleados

3.1.1. Exploración de las superficies de energía potencial

Desde el punto de vista de la mecánica cuántica, se puede conocer toda la información de un sistema, por ejemplo la energía, por medio de la solución de la ecuación de Schrödinger ($H\Psi = E\Psi$). Sin embargo, no se conoce la solución exacta de dicha ecuación para sistemas de más de un electrón. Para hallar una solución aproximada cuando se tiene más de un electrón es necesario hacer varias simplificaciones al sistema. Una de ellas es la aproximación de Born-Oppenheimer (BO). Esta aproximación permite calcular la energía total a partir de la energía debida a la interacción entre los núcleos más la energía electrónica, ya que considera la posición de los núcleos fija frente al movimiento mucho más rápido de los electrones, cuyas masas son varios órdenes de magnitud más livianos. Para calcular la energía total se emplean principalmente cuatro tipos de métodos: los métodos semiempíricos, los métodos ab initio, el método de funcionales de la densidad y el método de mecánica molecular. Los métodos semiempíricos usan un Hamiltoniano (H) más simple que el Hamiltoniano molecular correcto y emplean parámetros cuyos valores se ajustan para concordar con los datos experimentales o con los resultados de cálculos ab initio. Por ejemplo AM1, PM3 y MNDO. En cambio, en los métodos ab initio sí se usa el Hamiltoniano correcto y solo se emplean los valores de las constantes físicas fundamentales. Por ejemplo Hartree Fock, MP2 y CCSD. El método de funcionales de la densidad no intenta calcular la función de onda molecular sino que calcula la densidad de probabilidad electrónica molecular y calcula la energía electrónica molecular a partir de ella. Ejemplos de este método son los funcionales puros BLYP y BPW91 y los funcionales híbridos B3LYP y *m*PW1PW. Finalmente, en el método de la mecánica molecular, el cual no es un método mecánico-cuántico y por tanto no usa un operador Hamiltoniano o una función de onda molecular, se toma la molécula como un conjunto de átomos que se mantienen

unidos por enlaces y expresa la energía en términos de constantes de fuerzas para la flexión y tensión de dichos enlaces [3-1, 2].

Estos cálculos permiten obtener una tabla de datos o una función multidimensional para la energía electrónica de cualquier configuración específica de los núcleos, es decir una superficie de energía potencial (SEP). La SEP es la descripción más completa de todos los conformeros, isómeros y todos los movimientos energéticamente accesibles de un sistema. Los mínimos sobre dicha superficie corresponden a las geometrías optimizadas sin frecuencias vibracionales imaginarias (negativas), en donde el mínimo de más baja energía se denomina mínimo global [3-2].

El cálculo de una SEP de manera sistemática para sistemas grandes es una tarea complicada, impráctica e ineficiente porque el número de mínimos crece típicamente de manera exponencial con el número de variables, tales como el número de enlaces que pueden rotar y generar diferentes conformeros. En el caso específico de heteroagregados formados entre moléculas de diferente naturaleza con múltiples PH como los formados entre el agua y el ácido glicólico [3-3], el agua y el ácido formohidroxámico [3-4] y por supuesto el agua y el etanol [1-88], entre otros, a medida que se incrementa el tamaño del mismo, se generan muchos posibles mínimos locales dentro de un rango pequeño de energía correspondiente a diferentes patrones geométricos haciendo literalmente imposible la exploración sistemática de sus respectivas SEP. Para este tipo de sistemas se busca la forma de perturbar alguna geometría desde un mínimo local a otro mínimo, a lo que se denomina muestreo conformacional o muestreo configuracional, según sea el caso de una molécula o de agregados. Algunas técnicas disponibles para llevar a cabo estos muestreos son aproximaciones Monte Carlo y en malla, algoritmos genéticos y de distancia-geometría, “annealing” simulado (AS) y dinámica molecular (DM) [3-5]. A continuación se describirán solo las dos últimas técnicas debido a que se emplearon en la presente investigación.

Es importante resaltar que la DM es una simulación del comportamiento dependiente del tiempo de un sistema molecular que requiere el cálculo de la energía del sistema ya sea a través de potenciales predeterminados (basados tanto en datos empíricos y/o en cálculos independientes de estructura electrónica) o por medio de cálculos de estructura electrónica. Según sea la expresión de la energía se calculan las fuerzas que actúan sobre los átomos a medida que la simulación transcurre [3-5, 6]. En el primer caso se denomina DM clásica y en el segundo DM ab initio, DM mecánica cuántica, DM Hellmann-Feynman, DM de potencial-libre o simplemente DM cuántica, entre otros [3-7]. Por consiguiente, siendo más específicos, para desarrollar un muestreo configuracional de heteroagregados (etanol)_n-agua en estado gaseoso de diferente tamaño, se empleó un tipo de DM ab initio (ADMP) [3-8] y adicionalmente se llevó a cabo una simulación de la mezcla líquida etanol-agua empleando un método de DM clásica con el programa DL_MULTI [3-9] adaptándole el potencial no empírico: Potencial QCT (Quantum Chemical Topology) [3-10], del cual se extrajo un gran número de configuraciones de heterodecámeros (etanol)₉-agua.

3.1.1.1. AS: “Annealing” Simulado

El AS es un algoritmo que permite generar de manera aleatoria nuevas configuraciones sobre la SEP de acuerdo a la distribución de probabilidad de Boltzmann basándose en una analogía con el proceso de “annealing” para el crecimiento de cristales [3-11]. En dicho proceso, se calienta un

sólido hasta un valor máximo de temperatura en el que todas las partículas del sólido se rearreglan de manera aleatoria en la fase líquida y luego se enfría el sistema a través de una disminución lenta de la temperatura permitiendo que a cada valor de temperatura el sólido alcance un equilibrio térmico caracterizado por una probabilidad de estar en un estado con una energía E dada por la distribución de Boltzmann, Ecuación (3-1):

$$Pr(E) = \frac{1}{Z(T)} * \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \quad (3-1)$$

en donde $Z(T)$ es un factor de normalización conocido como la función de partición que depende de la temperatura, k_B y $\exp(-E/k_B T)$ son la constante y el factor de Boltzmann, respectivamente. Cuando la temperatura decrece, la distribución de Boltzmann se concentra en los estados con las energías más bajas hasta llegar a los estados de mínima energía ya que cuando la temperatura se aproxima a cero solamente estos estados tienen una probabilidad significativa de existir. De esta manera, se explica que todas las partículas alcanzan el rearreglo del estado más estable, un estado cristalino. Sin embargo, si el enfriamiento es muy rápido, lo cual no permite que se alcance el equilibrio térmico a cada temperatura, se da lugar a la aparición de defectos en el sólido obteniéndose estructuras amorfas metaestables [3-5]. En el algoritmo de AS, generalmente se calcula la evolución al equilibrio térmico para un valor fijo de la temperatura generando las secuencias de estados a través del empleo del método de Metrópolis [3-12]. Si seguimos considerando el crecimiento de cristales, el proceso es iniciado aplicando una pequeña perturbación tal como un pequeño desplazamiento de alguna de las partículas escogida aleatoriamente sobre cierto estado de un sólido, caracterizado por las posiciones de sus partículas. Si el estado perturbado tiene una menor energía, entonces el proceso continúa a partir de dicho nuevo estado, en caso contrario la probabilidad de aceptar el estado perturbado se da de acuerdo a cierta comparación con el factor de Boltzmann, lo cual se denomina *Criterio de Metrópolis* [3-12]. Esto permite que el sistema eventualmente evolucione al equilibrio térmico después de un número suficiente de perturbaciones, permitiendo que la distribución de probabilidad de los estados se aproxime a la distribución de probabilidad de Boltzmann.

En esta investigación se hizo empleo del algoritmo de AS que fue acoplado al programa Gaussian 03 [3-13] para calcular la energía de heteroagregados (etanol)_n-agua con métodos de estructura electrónica. Algunas características generales y parámetros de entrada de dicho algoritmo son: las moléculas fueron confinadas en un cubo de lado fijo permitiéndoles movimientos intermoleculares más no intramoleculares, es decir que las perturbaciones consistieron en desplazamientos y rotaciones de las moléculas como un todo. Se determinó el rango de temperatura y un cierto porcentaje de disminución de la misma, así como el número máximo de pasos y de iteraciones a cada temperatura. Dado que la energía de los heteroagregados se calculó con métodos de estructura electrónica, otro parámetro de entrada fue la combinación Hamiltoniano/base. El aspecto crucial en este algoritmo son los criterios de aceptación. Las nuevas configuraciones fueron aceptadas porque eran más estables que su correspondientes predecesoras (criterio de menor energía) o porque la función de distribución de probabilidad de Boltzmann (Ecuación 3-1) era mayor que un número generado aleatoriamente entre 0 y 1 (criterio de probabilidad). De otro modo, la nueva configuración era rechazada y se permitían nuevas perturbaciones sobre la estructura. Por lo tanto, la configuración inicial se consideró como otro parámetro de entrada.

3.1.1.2. ADMP: “Atom Centered Density Matrix Propagation”

El método de propagación de la matriz de densidad, por su sigla del nombre en inglés ADMP: “Atom Centered Density Matrix Propagation”, es un tipo de DM ab initio que pertenece a la aproximación del Lagrangiano extendido, en donde los elementos de la matriz de densidad (en vez de los orbitales moleculares) son propagados junto con los grados nucleares de libertad de modo que no se realizan cálculos de convergencia de la estructura electrónica a cada paso de la dinámica para obtener información de la SEP de interés [3-8, 14-16]. Los cálculos de ADMP se caracterizan porque emplean masas ficticias para los grados de libertad electrónicos de modo que es una aproximación alternativa al método original de Car-Parrinello [3-17] en donde se emplean orbitales moleculares para representar los grados de libertad electrónicos y usualmente su descripción se hace a través de una base de ondas planas [3-8].

Dentro de los parámetros de entrada comunes a todos los cálculos de DM requeridos para que este cálculo genere una trayectoria (una serie de puntos correlacionados en el tiempo en cierto espacio fásico) se cuentan: el tamaño de paso, el número máximo de pasos, las energías cinéticas nucleares iniciales y la geometría inicial. Adicionalmente, se debe determinar el nivel de teoría para calcular la energía potencial durante la trayectoria. En la versión implementada en el paquete de programas Gaussian 03, los cálculos de ADMP pueden ser desarrollados con métodos semiempíricos, con Hartree Fock y con funcionales de la Teoría de Funcionales de la Densidad tanto puros como híbridos [3-13]. Otras ventajas específicas de este método incluye [3-8, 14-16]: permite tratar de manera rigurosa todos los electrones del sistema o usar pseudopotenciales, no hay necesidad de sustituir los átomos de hidrógeno por deuterio, las masas ficticias para los grados de libertad electrónicos son ajustadas automáticamente de modo que sean lo suficientemente pequeñas para no requerir ningún termostato que garantice que la energía se conserve, tiene la capacidad de tratar sistemas moleculares y agregados tanto cargados como neutros. En comparación con el modelo de DM BO [3-18, 19], ADMP presenta buena eficiencia computacional (tres a cuatro veces más rápido) debido al uso de bases más pequeñas por átomo, pasos de tiempo más largos y a que el tiempo computacional incrementa de manera asintótica con el tamaño del sistema. En términos de precisión, se ha encontrado que las trayectorias de ADMP muestran buen acuerdo con las calculadas con métodos BO aunque en ADMP la estructura electrónica es propagada y no convergida mostrando desviaciones que son directamente proporcionales a la magnitud de las masas ficticias.

Otra característica importante es que la base de funciones Gaussianas que emplea ADMP son centradas en el átomo, es decir, no son una variable dinámica como si es el caso no solo de los centros sino también de las amplitudes y los coeficientes de los orbitales Gaussianos cuando estos se emplean en el esquema de Car-Parrinello [3-7, 20]. El empleo de bases Gaussianas centradas en el átomo no da lugar a ambigüedades en la representación de la estructura electrónica del sistema molecular ya que la densidad electrónica sigue al fragmento nuclear y no se presentan problemas con sistemas que involucran muchos electrones o que sufren reacciones químicas para las cuales podría ser difícil conocer de antemano cuales regiones podrían variar o tengan contribuciones importantes a la densidad durante el curso de la simulación.

3.1.1.3. Potencial basado en topología química cuántica. “Quantum Chemical Topology” (QCT)

En esta investigación se empleó el programa de simulación de DM DL_MULTI [3-9], el cual es una versión modificada del código DL_POLY (programas de DM desarrollados en el laboratorio Daresbury, Inglaterra) para modelar fases condensadas. La descripción de las interacciones electrostáticas entre moléculas rígidas se realiza con modelos de multipolos distribuidos en donde la distribución de carga de cada molécula se representa por un conjunto de multipolos atómicos derivados de la densidad de carga *ab initio* de cada molécula. Se ha reportado que estos modelos multipolares describen mejor las fuerzas electrostáticas anisotrópicas que resultan de la presencia de pares de electrones libres y densidades electrónicas π , entre otros y por tanto permiten predecir adecuadamente la direccionalidad de los PH y de otras interacciones intermoleculares [1-37][3-9, 21, 22]. La característica más notoria de DL_MULTI es la derivación e implementación de una suma de Ewald para ir más allá de cargas puntuales hasta momentos multipolares de alto rango. La suma de Ewald consiste de un término para describir interacciones de corto rango que se calcula en el espacio real (espacio r) y de un segundo término para describir interacciones de largo rango que se calcula en el espacio de Fourier (espacio k). El parámetro denominado κ o η , es el que controla la relación entre las dos partes. Su valor se escoge de modo de que la interacción de la parte r entre un par de partículas sea cero a la distancia de corte escogida. Por tanto, la suma de Ewald reproduce exactamente la energía electrostática si no hay error en la escogencia del parámetro κ (η) versus la distancia de corte y se incluyen suficientes términos en la sumatoria de la parte k [3-23].

El potencial que se implementó en el programa DL_MULTI fue un potencial basado en la topología química cuántica, por su sigla del nombre en inglés QCT: “Quantum Chemical Topology” [3-10]. La descripción del método QCT se encuentra en la sección 3.1.3.1. de este capítulo. El método QCT se empleó específicamente para generar los multipolos atómicos hasta el momento hexadecapolar con los cuales se describe la energía electrostática. Los multipolos atómicos se obtuvieron a través de la integración sobre el “basin” atómico de la expresión geométrica apropiada ponderada por la densidad electrónica, $\rho(r)$ (ver sección 3.1.3.1. de este capítulo). La expresión geométrica apropiada, por ejemplo para el momento dipolar (de rango $l = 1$), es un vector de tres componentes (x , y y z) centrado en el núcleo del átomo. El primer momento mide la amplitud, la dirección y el sentido del desplazamiento de la nube de carga electrónica del átomo con respecto al núcleo. Una descripción matemática más completa de los momentos multipolares así como su interpretación física ha sido dada por Paul Popelier [3-24].

A continuación se muestra una breve descripción de cómo hallar la energía electrostática del sistema en términos de dichos multipolos con base en la interacción entre un par de moléculas de agua [1-37][3-22]:

La energía potencial total (E_{pot}) entre un par de moléculas de agua está dada por la Ecuación (3-2), así:

$$E_{\text{pot}} = E_{\text{elec}} + 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{\text{OO}}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{\text{OO}}} \right)^6 \right] \quad (3-2)$$

donde E_{elec} es la energía electrostática, r_{OO} es la distancia entre dos núcleos de oxígeno, ϵ y σ son los parámetros del potencial de Lennard-Jones, los cuales son los únicos dos parámetros ajustables

del potencial QCT. En el caso específico de esta investigación, se emplearon parámetros previamente ajustados de Lennard-Jones para las interacciones entre átomos de moléculas de agua [3-22] y se tomaron dichos parámetros para las interacciones entre átomos de etanol desde el campo de fuerza AMBER [3-25]. La energía electrostática puede evaluarse con la Ecuación (3-3):

$$E_{elec} = \frac{1}{2} \sum_A \sum_{B \neq A} E_{elec}(A, B) \quad (3-3)$$

donde A y B corresponden a los átomos de oxígeno e hidrógeno, respectivamente, de diferentes moléculas de agua. La Ecuación (3-3) puede ser reexpresada en términos de la expansión multipolar como se muestra en la Ecuación (3-4) (ver la derivación matemática en el reporte acerca de la convergencia de la interacción electrostática basada en los átomos topológicos de Popelier et al. [3-26]), así:

$$E_{elec}(A, B) = \sum_{l_A l_B m_A m_B} T_{l_A l_B m_A m_B}(\mathbf{R}_{AB}) Q_{l_A m_A}(\Omega_A) Q_{l_B m_B}(\Omega_B) \quad (3-4)$$

donde $T_{l_A l_B m_A m_B}$ es un tensor de interacción puramente geométrica, sus elementos dependen de la distancia entre los dos átomos y de su orientación relativa. Un tensor es una entidad geométrica que generaliza los conceptos de escalar, vector y operador lineal de manera que sea independiente de cualquier marco de la referencia elegida. $\mathbf{R}_{AB}$ es un vector que conecta las dos posiciones nucleares y Q_{lm} son los momentos multipolares $2l + 1$ de rango l con respecto al fragmento local centrado en cada núcleo.

Finalmente, para determinar el orden de la interacción electrostática se define el parámetro L como se muestra en la Ecuación (3-5),

$$L = l_A + l_B + 1 \quad (3-5)$$

donde l_A y l_B representan el rango de los momentos multipolares de los átomos A y B, respectivamente. Por ejemplo si $L = 5$, la interacción incluye términos de: monopolos ($l_A = 0$) – hexadecapolo ($l_B = 4$), dipolo ($l_A = 1$) – octopolo ($l_B = 3$), cuadrupolo ($l_A = 2$) – cuadrupolo ($l_B = 2$), octopolo ($l_A = 3$) – dipolo ($l_B = 1$) y hexadecapolo ($l_A = 4$) – monopolos ($l_B = 0$). Por consiguiente, si se dice que la interacción electrostática es descrita hasta el rango 5 ($L = 5$), esto indica que se está teniendo en cuenta todos los términos de menor rango $L = 4, L = 3, L = 2$ y $L = 1$.

3.1.2. Descomposición de la energía de interacción

En general las interacciones débiles son de naturaleza variada. Así por ejemplo, se ha mostrado que los PH tienen carácter electrostático con variaciones entre: gran carácter covalente (los llamados PH muy fuertes) y predominante carácter del tipo van der Waals (PH débiles) [1-58, 63]. De tal manera, que todos estos diferentes tipos de interacciones no son explicadas de manera satisfactoria teniendo en cuenta una naturaleza netamente electrostática [1-62].

Una herramienta que ha ayudado a entender la naturaleza de las interacciones débiles es la división de la energía de interacción total en componentes con sentido físico, tales como: la energía electrostática, la energía de intercambio, la energía de polarización, la energía de transferencia de

carga, entre otras. Estos componentes pueden entenderse físicamente de la siguiente manera [1-112]:

La energía electrostática es la que resulta de la interacción electrostática (Coulombica) entre las distribuciones electrónicas sin distorsionar de los monómeros que interactúan entre sí. Esta contribución incluye la interacción de todas las cargas permanentes y de los multipolos, siendo entonces atractiva o repulsiva. La energía de intercambio, que como su nombre lo dice es la debida al intercambio de los electrones de los monómeros interactuantes. Es decir, es una repulsión a corto rango debida al solapamiento de las distribuciones electrónicas de dichos monómeros. La energía de polarización es siempre una interacción atractiva entre la distorsión de la distribución electrónica de un monómero debido a la nube electrónica de otro monómero y viceversa, además de acoplamientos de mayor orden que resultan de tales distorsiones. La energía de transferencia de carga corresponde a la interacción causada por la transferencia de carga de los orbitales moleculares ocupados de un monómero a los virtuales de otro monómero. De acuerdo a esta forma de entender físicamente las diferentes contribuciones a la energía de interacción, es posible esquematizar sus respectivas direcciones del flujo de los electrones bajo el esquema del Orbital Molecular, como se muestra en la Figura 3-1.

Se debe tener en cuenta que no hay operadores mecánico cuánticos asociados a estas diferentes contribuciones a la energía, de ahí que su significado y su valor sean tan reales o tan arbitrarios como el esquema con el que se calculen. Por ejemplo, la energía electrostática que se obtiene con el formalismo de Hartree Fock (HF) [3-6] está limitada por la aproximación de la partícula independiente, es más, una división de la energía bajo este formalismo no incluye la energía de dispersión que resulta de las excitaciones múltiples dentro de un monómero acopladas con las excitaciones múltiples del otro. Por lo tanto, esta misma arbitrariedad ha dado lugar a que se propongan diferentes esquemas para la división de la energía de interacción, entre los que se cuentan: el esquema de Kitaura-Morokuma (KM) [3-27], el método del espacio variacional reducido, por su sigla del nombre en inglés RVS: “Reduced Variational Space” [3-28], el análisis de descomposición de la energía natural, por su sigla del nombre en inglés NEDA: “Natural Energy Decomposition Analysis” [3-29], el método de átomos cuánticos que interactúan [1-128], el modelo para la descomposición de la energía de muchos-cuerpos [1-99], entre otros. En esta investigación se hizo uso del esquema más comúnmente empleado: el esquema de KM y de un esquema alternativo, el método RVS, debido a que se han obtenido buenas divisiones de la energía de sistemas enlazados por PH con dichos métodos [1-97][3-28, 30-32]. A continuación se describe brevemente estos dos esquemas.

3.1.2.1. Esquema de Kitaura-Morokuma

Tomando como referencia la energía de interacción de un dímero entre A y B, en este esquema primero se calculan las funciones de onda de las dos subunidades del complejo, ψ_A° y ψ_B° . Luego se toma este par de funciones como el punto de inicio para el cálculo de HF del complejo con la Ecuación (3-6).

$$\psi_1 = \psi_A^\circ \psi_B^\circ \quad (3-6)$$

Por lo tanto, los electrones de A son antisimetrizados dentro de ψ_A° y similarmente para los electrones de B en ψ_B° . Sin embargo, no se permite el intercambio entre los electrones de A y B en $\psi_A^\circ \psi_B^\circ$. La energía calculada al principio de la primera iteración del procedimiento del campo autoconsistente, por su sigla del nombre en inglés SCF: “Self-Consistent Field”, difiere de la energía total del par de subunidades aisladas por una cantidad llamada la energía electrostática, ya que resulta de permitir que el campo de cada monómero interactúe con la densidad electrónica del compañero sin perturbar. La energía de intercambio se extrae al empezar de nuevo el procedimiento SCF pero a esta vez permitiendo el intercambio de electrones entre A y B, indicado por el operador $\mathcal{A}_{AB}$ en la Ecuación (3-7).

$$\psi_2 = \mathcal{A}_{AB}[\psi_A^\circ \psi_B^\circ] \quad (3-7)$$

La diferencia entre la energía asociada a ψ_2 y la asociada a ψ_1 es entonces a lo que se define energía de intercambio debida al intercambio de electrones dentro de la función de onda. Por otro lado, empezando desde la función de onda 1 y aplicando la restricción de no haber intercambio entre los electrones de A y B, la convergencia del procedimiento iterativo SCF permite que los electrones se relajen en cada subunidad en presencia del campo del compañero. La estabilización extra que se gana con esta relajación se asocia con la energía de polarización. Una relajación similar de la función de onda 2 con el proceso SCF pero permitiendo la antisimetrización completa de todos los electrones provee una energía que es más baja que la anterior por una cantidad que se asocia a la transferencia de carga entre A y B. Finalmente, estos cuatro términos no reproducen todos los efectos asociados con la formación del agregado, así que todos los efectos que no se tienen en cuenta en este esquema además de aquellos que resultan de la separación artificial que se hace son reunidos en un último término: la energía de mezclado, la cual no cuenta con un significado físico asociado y crece desproporcionadamente con la fortaleza de las interacciones. Teniendo en cuenta que este método está basado en cálculos SCF una de sus limitaciones es que no incluye ninguna descripción para la energía de dispersión [3-27].

Otro problema de este esquema es que varios componentes de la energía de interacción son incluso más sensibles ante la elección de la base que la misma energía de interacción como un todo como se obtuvo para la división de la energía de interacción del dímero de agua [1-112]. Para dicho agregado se reportó una energía electrostática de -4.2 kcal/mol, -8.9 kcal/mol y -7.5 kcal/mol con las bases STO-3G, 4-31G y 6-31G(d,p), respectivamente. Esta variación se adjudica en gran parte al efecto del error por superposición de base, por su sigla del nombre en inglés BSSE: “Basis Set Superposición Error”, cuya corrección en el cálculo de la energía de interacción de diferentes tipos de agregados ha motivado muchas investigaciones [1-118][3-33-38]. El BSSE surge por el empleo de una base efectivamente ampliada de cada monómero en el agregado al darse un solapamiento de las funciones de los monómeros entre sí generando un grado de flexibilidad adicional de los electrones, que según el principio variacional, permite una disminución artificial de la energía y que no es cancelada en el cálculo de la energía de interacción ya que dicho solapamiento no ocurre cuando se calcula la energía de los monómeros por separado al estar completamente aislados. El método más comúnmente empleado para corregir este error en el cálculo de la energía de interacción total es la Corrección de Counterpoise (CP) propuesta por Boys and Bernardi [3-39], en el cual la energía de cada monómero se recalcula usando las bases combinadas de ambos

monómeros. Para el caso específico de la división de la energía con el esquema KM, Cammi et al. [3-40] propuso una manera de incluir la corrección de CP para cada componente de la energía la cual está actualmente implementada en el programa que se empleó para estos cálculos y los llevados a cabo con el método RVS: Gamess 09 [3-41].

3.1.2.2. Método RVS: “Reduced Variational Space”

El método RVS es similar al esquema KM pero en este caso los orbitales de un fragmento se optimizan en el campo de los orbitales congelados de su compañero empleando el procedimiento de ortogonalización de Gramm-Schmidt asegurando con esto que los orbitales del monómero congelado permanezcan invariantes frente al resultado de su cálculo en la molécula aislada. La evaluación de las componentes de polarización, transferencia de carga y el BSSE se realiza a través del truncamiento del espacio variacional al borrar los orbitales no ocupados de un compañero o del otro. La naturaleza de este método permite emplear una corrección modificada de CP en la cual la magnitud del BSSE es determinada por medio de la combinación de la base de un monómero con solamente los orbitales no ocupados del otro monómero ya que los orbitales no ocupados del segundo monómero no contribuyen al BSSE al estar congelados en los cálculos del agregado [3-28]. En este método la energía de interacción solo se divide en tres (o cuatro) componentes: la energía debida a la interacción combinada de Coulomb e intercambio (o estos dos términos por separado), la energía por la polarización y la energía como resultado de la transferencia de carga. A diferencia del esquema de KM, en este esquema no se habla de un término de mezclado. Una característica importante de este método es que el efecto del BSSE sobre estos tres diferentes componentes es mínimo, como se ha reportado en el caso del análisis de aductos de metano con complejos de metales de transición [3-42].

Es importante destacar, que este método en particular ha permitido entender un poco más los

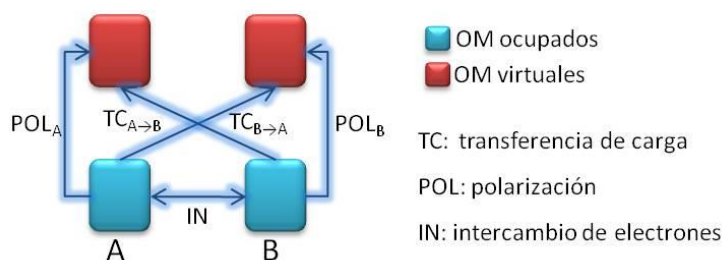


Figura 3-1. Flujo de electrones entre los Orbitales Moleculares (OM) de un agregado AB para diferentes contribuciones a la energía de interacción [3-42].

efectos cooperativos debido a la formación de múltiples interacciones débiles dentro de un mismo agregado [1-97][3-43], lo cual vale la pena mencionar que es una característica del sistema en particular que se estudió en este trabajo. Así por ejemplo, cuando este esquema se aplicó al dímero de agua como un prototipo

de sistemas enlazados por PH primarios, el término dominante fue el de Coulomb e intercambio y los efectos de la transferencia de carga y polarización mostraron magnitudes similares [3-28]. Sin embargo, este ordenamiento cambia cuando se tiene la formación de múltiples PH como se observó con agregados de metanol [1-97]. En el caso del trímero cíclico de metanol de nuevo la contribución dominante fue la debida a la interacción combinada de Coulomb e intercambio pero al

analizar el tetrámero cíclico, las contribuciones dominantes fueron la energía de polarización y transferencia de carga.

3.1.3. Análisis topológico de funciones escalares electrónicas

Recientemente Philip Ball [1-129] realizó una publicación titulada “más allá del enlace”, donde plantea que el concepto de enlace es una “ficción conveniente”, pero que mantiene el campo de la química unido. El concepto de enlace ha sido explicado con base en varias teorías, las comúnmente empleadas son: la teoría del enlace de valencia y la teoría del orbital molecular [3-44]. Si bien de estas teorías podría decirse que se complementan, no permiten explicar completamente el enlazamiento en sistemas de capa cerrada ya que estos no se ajustan al modelo del par electrónico de Lewis o su modelo análogo expresado en términos del solapamiento de orbitales atómicos ocupados. Por otro lado, un tercer método ampliamente empleado para determinar y caracterizar los diferentes tipos de enlazamiento incluyendo aquellos entre sistemas de capa cerrada, es el análisis topológico de la química cuántica, por su sigla del nombre en inglés QCT: “Quantum Chemical Topology” [3-10]. QCT es un término bajo el que se reúnen todos aquellos análisis de funciones electrónicas locales, dentro de los cuales se encuentra la función de localización electrónica, identificada por las siglas del nombre en inglés como ELF: “Electron Localization Function” de Becke y Edgecombe [1-106] y la teoría de átomos en moléculas, por su sigla del nombre en inglés AIM: “Atoms In Molecules” de Bader [3-45]. Nótese que la teoría de AIM luego fue redefinida como la teoría cuántica de átomos en moléculas [3-45], por su sigla del nombre en inglés QTAIM: “Quantum Theory of Atoms In Molecules”, la cual realiza un análisis directamente sobre la densidad de carga electrónica como su función electrónica local a investigar.

La ELF enmarcada en la teoría de funcionales de la densidad por Silvi y Savin [3-46], puede entenderse físicamente como una medida del exceso local de energía cinética debido a la repulsión de Pauli, cuyo campo escalar básico es la función de Becke and Edgecombe [1-106] que toma valores entre 0 y 1. Entre mayor sea su valor, mayor es la probabilidad de hallar pares de electrones con espines opuestos a un cierto punto dado. Esta función es definida como se muestra en las Ecuaciones (3-8 y 3-9) [3-47, 48]:

$$\eta(r) = (1 + (D_{\sigma}(r)/D_{\sigma}^{\circ}(r))^2)^{-1} \quad (3-8)$$

donde $D_{\sigma}^{\circ}(r) = C_F \rho(r)^{5/3}$, es el factor de escalamiento y C_F es la constante de Fermi y para la función de un determinante, $D_{\sigma}(r)$ se define como sigue:

$$D_{\sigma}(r) = 1/2 \sum |\text{grad}\varphi_i(r)|^2 - 1/8 |\text{grad}\rho(r)|^2/\rho(r) \quad (3-9)$$

Dicho exceso local de energía da lugar al estudio de sistemas químicos desde el punto de vista del tipo de enlace responsable de su estabilidad al revelar el espacio dominado por electrones del “core”, electrones de valencia o electrones de pares libres [3-49].

A nivel general, varios estudios de PH con la ELF aportan información que también puede ser interpretada a partir de los resultados obtenidos con AIM en términos de su presencia y fortaleza [3-50, 51]. Así por ejemplo, un estudio de PH en un rango de energías de interacción de -9 kcal/mol a

-2 kcal/mol mostró que la posición de los puntos críticos de enlace hallados por AIM correspondían a las mismas posiciones de los mínimos hallados entre el núcleo de hidrógeno y la nube electrónica aceptora de protón empleados por la ELF para determinar la presencia de PH y su fortaleza [3-52]. Otro punto importante es que Pacios [3-53] mostró a partir de su estudio de varios dímeros de agua y de metanol-agua a distancias intermoleculares diferentes a las de equilibrio que no hay una relación cuantitativa clara entre los descriptores de la ELF, tales como el volumen y la población de los átomos involucrados en los PH y la fuerza de los mismos en estructuras que no correspondan a mínimos. En contraste, la teoría AIM ya ha sido exitosamente empleada en el estudio del comportamiento dinámico del agua líquida hallando buenas relaciones entre sus descriptores y la fortaleza de los PH [3-54].

Por lo tanto, en el marco de este trabajo en el que no solo se estudiaron mínimos sobre la SEP de agregados de etanol-agua sino también el comportamiento dinámico de la mezcla líquida etanol-agua, solo se empleó la teoría de AIM. Es importante mencionar que el término QCT se empleará de manera equivalente a si se empleara AIM o QTAIM haciendo la claridad que el nombre QCT se refiere a un programa que se origina de la investigación en la teoría de AIM desarrollada por Bader [3-45] de la cual se da a continuación una descripción algo detallada para asegurar que se entienda más fácilmente muchos de los resultados que se presentarán en los siguientes capítulos.

3.1.3.1. QCT: “Quantum Chemical Topology”

QCT tiene su fundamento en la mecánica cuántica que dice que la función de onda contiene toda la información de un sistema, información tal como la densidad electrónica, ρ . Ésta se define como una integral múltiple y determina la probabilidad de hallar cualquiera de los N electrones dentro de un elemento de volumen con espín arbitrario mientras los otros N-1 electrones tienen posiciones y espín arbitrarios en el estado representado por la función de onda considerada. Como consecuencia, la ρ o más precisamente la densidad de probabilidad de carga electrónica es una cantidad física con un valor definido en cada punto del espacio porque es un campo escalar no arbitrario dominado por las fuerzas de atracción que ejercen los núcleos sobre él, hallándose posiciones máximas de la densidad en las posiciones de los núcleos y desvaneciéndose rápidamente al alejarse de los núcleos. Así que, la ρ puede ser analizada en términos de máximos, mínimos y las posiciones intermedias entre estos. Para lograr esto, el primer paso es analizar la topología de la ρ por medio del cálculo de su gradiente, $\nabla\rho$, es decir, sus primeras derivadas e identificar las posiciones en donde se haga cero ya que en tales posiciones es en donde se hallan los puntos críticos (PC).

En dos dimensiones, existen solamente tres tipos de PC: un máximo, un mínimo o un punto de silla. En contraste, en tres dimensiones puede existir más de un tipo de PC de silla. La caracterización de los diferentes PC se logra a través del cálculo de la matriz Hessiana, la cual se compone de las segundas derivadas de la ρ con respecto a todas las posibles combinaciones de las coordenadas espaciales. Al ser ésta evaluada en la posición de los PC y luego de ser diagonalizada se obtiene tres valores propios (dos negativos y uno positivo) denotados así: λ_i ($i = 1, 2, 3$). Por convención $\lambda_1 \leq \lambda_2 < 0$ y $\lambda_3 > 0$. Adicionalmente, los vectores propios de la Hessiana vienen a ser mutuamente ortogonales y coinciden con los llamados ejes de curvatura. Con base en la existencia de los valores propios y sus signos se denotan los PC empleando los conceptos de rango y firma: (r, f), r = rango y f = firma. El rango de un PC se refiere al número de valores propios diferentes de cero y la firma se

refiere a la suma de los signos de los valores propios. Usualmente, se encuentran solamente PC de rango 3, es decir aquellos para los cuales los valores propios de la Hessiana son estrictamente diferentes de cero, lo que lleva a 4 PC: (3, -3), (3, -1), (3, +1) y (3, +3).

En la terminología empleada en esta teoría, las posiciones de los núcleos (3, -3) se denominan atractores nucleares, AN, (la ρ es máxima en todas las direcciones), se habla de puntos críticos de caja (3, +3), PCC, (la ρ es mínima en todas las direcciones), de puntos críticos de enlace (3, -1), PCE, y puntos críticos de anillo (3, +1), PCA, (puntos de silla). Para los PCE la ρ es máxima en la superficie descrita por los vectores propios λ_1 y λ_2 y mínima con respecto al tercer vector propio mientras que para los PCA la ρ es máxima con respecto al tercer vector propio y mínima en la descrita por los vectores propios λ_1 y λ_2 .

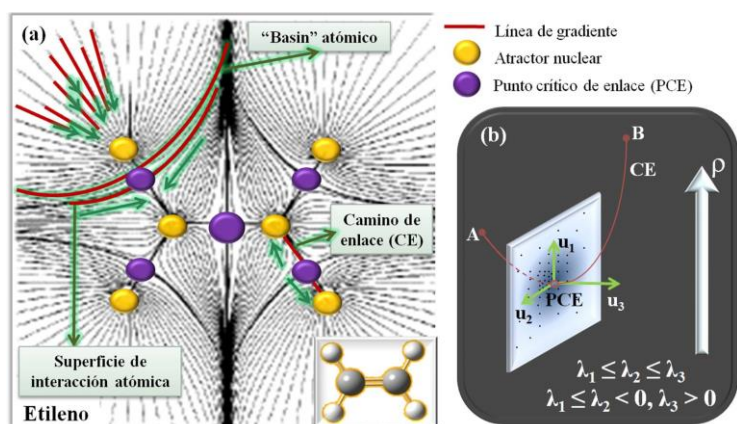


Figure 3-2. Terminología empleada en QCT. (a) Campo vectorial del $\nabla\rho$ de la molécula de eteno. (b) Representación de la estructura local de la Hessiana en un PCE [3-24].

Dado que el $\nabla\rho$ es único en cada punto del espacio es posible construir sus trayectorias evaluándolo en algún punto y siguiendo su vector en un rango muy pequeño en donde es evaluado de nuevo y así sucesivamente hasta hallar un punto crítico. Este proceso da lugar a construir mapas del campo vectorial del $\nabla\rho$ como el grupo de todas las trayectorias de la ρ de cualquier átomo o molécula. Un ejemplo de un

mapa del campo vectorial del $\nabla\rho$ en el que se esquematizan varias de sus características se muestra en la Figura 3-2a, tales como la posición de los AN y de un “basin” atómico. Se denomina un “basin” a toda la región que es atravesada por todas las trayectorias que terminan en un cierto atractor. A la unión de un “basin” y su correspondiente AN es a lo que se denomina un átomo en una molécula. Los PCE se sitúan entre dos AN y hacia ellos se dirigen una serie de trayectorias que empiezan en el infinito y en vez de ser atraídas a cualquier átomo convergen en dichos PCE. Este conjunto de caminos del gradiente que no se asocian a un átomo en específico forman una superficie, la cual se denomina la superficie interatómica (SIA) que separa los “basines” de dos átomos que están interactuando. La SIA se describe por los vectores propios asociados con los dos valores propios negativos mientras que el tercer valor propio y su vector propio asociado definen un único par de trayectorias del gradiente de la densidad que se originan en los PCE y terminan en los AN vecinos. Este par de trayectorias definen una línea a través del espacio a lo largo de la cual la densidad es un máximo con respecto a cualquier línea vecina. De manera general esta línea se designa como una línea de interacción atómica (LIA). En las geometrías de estructuras en estados de equilibrio independientemente de su naturaleza, esto es: interacciones de capa compartida e interacciones de capa cerrada las LIA toman el nombre de camino de enlace (CE). Al conjunto de todos los caminos de enlace para una molécula dada se conoce como su grafo molecular.

Adicionalmente, para determinar a qué tipo de interacción pertenecen los diferentes puntos críticos y sus caminos de enlace se calcula el Laplaciano de la densidad, $\nabla^2\rho$. El $\nabla^2\rho$ es la suma de los valores propios de la Hessiana. Al evaluarse la Hessiana en la posición de cierto punto crítico, los vectores propios son ortogonales como se muestran en el esquema general para el camino de enlace entre dos átomos que interactúan. Véase en la Figura 3-2b una representación de la estructura local de la Hessiana en un PCE en donde $\mathbf{u}_1$ y $\mathbf{u}_2$ (vectores propios) determinan un plano propio que es tangencial a la SIA y sobre el cual el PCE es un máximo con respecto a la ρ como se representa con los puntos. El vector propio $\mathbf{u}_3$ es tangencial al CE entre A y B. El PCE es mínimo en la dirección de $\mathbf{u}_3$, lo cual se representa por su posición con respecto al eje “ ρ ”. λ_1 , λ_2 y λ_3 son los valores propios de la Hessiana. Por lo tanto, el signo del Laplaciano determina la curvatura dominante en el área del enlace. Cuando el signo es negativo, esto significa que la carga electrónica se concentra en la región internuclear y por lo tanto es compartida por los dos núcleos y se define como una interacción compartida. En caso contrario, el Laplaciano es positivo y caracteriza las interacciones de capa cerrada en donde la curvatura dominante es la correspondiente al tercer valor propio y entonces la ρ se contrae hacia afuera de la superficie interatómica acercándose a los núcleos. Finalmente, dado que se definen átomos en una molécula, se calculan propiedades atómicas tales como la carga, el volumen o la energía atómica a través de la integración de la ρ o la propiedad correspondiente sobre los “basines” atómicos de interés como se muestra en la Ecuación (3-10).

$$A(\Omega) \equiv \langle A \rangle = \int_{\Omega} d\tau' \rho_A(r) \quad (3-10)$$

donde $A(\Omega)$ es el promedio atómico de un observable A , Ω es el “basin” atómico.

3.1.4. Análisis de cargas atómicas

Una propiedad interesante en la caracterización de interacciones débiles, es el cambio en la carga atómica que sufren los átomos involucrados en dichas interacciones. En el caso particular de los PH se ha mostrado que hay una ganancia de carga atómica (es decir pérdida de carga electrónica) sobre los átomos de H involucrados en dichos puentes y una pérdida de carga atómica en los átomos electronegativos tales como O y N [3-55]. El empleo de esta observación se ha incluido en una serie de ocho criterios considerados necesarios y suficientes para determinar la presencia de todo tipo de PH basados en el método QCT [3-56-58]. Sin embargo, dado que la carga atómica no es un observable experimental, existe una amplia gama de varios procedimientos para calcularlas sobre los cuales no se tiene un consenso respecto a cual es mejor. Dentro de los procedimientos más comúnmente usados se tiene [3-5, 6]: el método de Mulliken, el análisis del orbital natural de enlace, por su sigla del nombre en inglés NBO: “Natural Bond Orbital”, cálculo de propiedades atómicas con base en el método QCT, métodos de cálculo de cargas electrostáticas tales como Merz-Singh-Kollman (MK), CHELP: “Charges from Electrostatic Potential” y CHELPG: “Charges from Electrostatic Potentials using a Grid method”. Teniendo en cuenta los buenos resultados obtenidos con varios de estos métodos en el estudio de diferentes interacciones intermoleculares [3-55, 59, 60] y con el objetivo de determinar cual método podría describir específicamente la pérdida de carga de los átomos de hidrógeno por la formación de los PH en heteroagregados (etanol)_n-agua, se realizaron cálculos de cargas atómicas con los métodos de Mulliken, NBO y CHELPG, los cuales se describen a continuación sin entrar en detalles matemáticos.

3.1.4.1. Método de Mulliken

En este método se considera que los orbitales de átomos diferentes contribuyen de igual manera al solapamiento de los mismos. Sin embargo, la regla de que todos los electrones compartidos pudieran ser divididos de manera igual entre los átomos sobre los cuales residen las bases ignora el hecho de diferentes electronegatividades de dichos átomos. En general las cargas de Mulliken son muy dependientes del tamaño de la base de modo que la comparación entre cargas obtenidas con niveles de teoría diferentes no tiene sentido, además con el empleo de bases muy completas, las cargas de Mulliken tienden a ser demasiado grandes. A pesar de todas estas desventajas, es ampliamente utilizado cuando el propósito es más un análisis cualitativo que uno cuantitativo [3-5].

3.1.4.2. NBO: Natural bond orbital analysis

El análisis de NBO corresponde a un grupo completo de técnicas de análisis poblacional. Uno de ellos es el análisis poblacional natural, por su sigla del nombre en inglés NPA: “Natural Population Analysis” propuesto por Reed, Weinstock and Weinhold [3-61]. Con este esquema se puede determinar cuántos electrones son asignados a cada átomo y por supuesto se pueden calcular las cargas atómicas. En general como una práctica común entre muchos investigadores se emplea la sigla NBO haciendo referencia a NPA. Sin entrar en los detalles matemáticos, el análisis no se lleva a cabo en la base original de orbitales atómicos sino sobre orbitales transformados por medio de un proceso de ortogonalización de cuatro pasos de modo que la densidad electrónica al rededor de cada átomo se encuentre lo más compacta posible y luego se lleva a cabo un proceso de diagonalización para asegurarse que la forma de los orbitales fuertemente ocupados sea lo más grande posible. Los orbitales transformados pueden ser clasificados en orbitales enlazantes, antienlazantes, del “core” (los mas internos) y de Rydberg [3-62, 63].

La característica más importante de este esquema es que las cargas convergen efectivamente a un valor estable con el incremento del tamaño de la base [3-64]. Sin embargo, esto también indica que los resultados de este esquema son dependientes de la base pero un poco menos que los resultados hallados con el esquema de Mulliken. En comparación con los otros métodos, las cargas calculadas con este esquema tienden a presentar las mayores magnitudes. Por tanto, como fue señalado para el esquema de Mulliken, podría ser más beneficioso también con este método un análisis de tendencias más que sobre el valor absoluto de las cargas.

3.1.4.3. CHELPEG: “Charges from electrostatic potentials using a grid based method”

Este método pertenece a los esquemas de ajustes de carga para reproducir potenciales electrostáticos. En estos algoritmos, típicamente se selecciona un número grande de puntos espaciados en una red cúbica rodeando la superficie de van der Waals de la molécula. Para asegurarse que haya una invariancia rotacional, se requiere de una densidad de puntos razonable. CHELPG, propuesto por Breneman y Wiberg [3-65], específicamente es el algoritmo de este tipo más ampliamente usado. En general, es una modificación del algoritmo CHELP de Chirlian y Franci [3-66] diseñado para mejorar la estabilidad de las cargas. Un problema notorio del esquema CHELPG es que las cargas varían cuando la conformación de las moléculas cambia.

3.2. Detalles computacionales

En esta sección se describe de manera general la metodología empleada en la presente investigación. Sin embargo, una descripción más detallada de los parámetros empleados y/o los ensayos realizados para determinarse dichos parámetros serán explicados en el capítulo correspondiente en donde se discuten los resultados obtenidos con cada técnica. El rango de tamaños (n) de los heteroagregados (etanol) $_n$ -agua se eligió teniendo en cuenta que la proporción mínima de moléculas de este sistema es 9 moléculas de etanol por cada molécula de agua a la concentración azeotrópica, como se mencionó en el Capítulo I. Por ende, se estudiaron agregados desde los heterodímeros ($n = 1$) hasta los heterodecámeros ($n = 9$) considerando que dichos sistemas no habían sido reportados más que hasta el tamaño de heterodímeros [3-67-69]. Durante el transcurso de esta investigación se publicó un estudio experimental para el tamaño de $n = 2$ [1-88].

Por un lado, se optimizaron estructuras de todos estos heteroagregados en estado gaseoso tomando como puntos de partida estructuras planteadas de manera intuitiva para el tamaño de $n = 1$ a 3. En este caso se tuvo en cuenta la capacidad dadora y aceptora de protón tanto del agua como del etanol para la posible formación de PH primarios, así como los tres conformeros de etanol: trans, gauche 1 y gauche 2 [3-70]. Sin embargo, para realizar una mejor exploración de las SEP para agregados de mayor tamaño, de modo que se hallaran geometrías con alta probabilidad de existencia y por ende aportaran de manera significativa a estos sistemas, se acudió al empleo de dos métodos para el muestreo configuracional. El AS y el ADMP como aproximaciones que han dado buenos resultados en el muestreo de sistemas enlazados por interacciones débiles [3-8, 71]. Las estructuras más promisorias de los resultados de estos corridos se llevaron al proceso de optimización de geometría y cálculo de frecuencias para garantizar que las estructuras finales correspondieran a mínimos sobre dichas SEP. Las estructuras más promisorias para el caso del AS fueron aquellas en donde todas las moléculas estuvieran interactuando de alguna manera, es decir que no se hubiera dado una fragmentación en agregados más pequeños. En el caso de ADMP, se tomaron las estructuras más bajas en energía para cada trayectoria. El proceso de optimización de parámetros para estas dos técnicas aplicadas al muestreo de heteroagregados (etanol) $_n$ -agua se llevó a cabo principalmente al tamaño de $n = 4$, así por ejemplo solo a este tamaño se hicieron corridos con diferentes niveles de teoría de lo cual se decidió usar B3LYP/STO-3g para el AS y B3LYP/3-21G(d) para los corridos de ADMP. Para todos los demás cálculos, tales como optimizaciones, frecuencias, análisis poblacionales y cálculos de orbitales se empleó B3LYP/6-31+G(d) con el paquete de programas Gaussian 03 [3-13]. Este nivel de teoría también se empleó para el cálculo de las funciones de onda empleadas el análisis topológico de la ρ que se llevó a cabo con una versión modificada del programa MORPHY98 [3-72, 73]. B3LYP/6-31+G(d) fue escogido después de un análisis sistemático del efecto del Hamiltoniano y el aumento de la base sobre la energía de interacción y parámetros geométricos de un heterotrímero cíclico [3-74] además de lo reportado en la literatura científica acerca de su buen desempeño para la descripción de interacciones débiles [3-75-78]. Adicionalmente, se realizaron ciertos cálculos y ensayos para corroborar que este nivel seguía siendo válido para el estudio de heteroagregados de mayor tamaño no solo con respecto a parámetros energéticos y geométricos sino también con respecto a otros parámetros como los estudiados en el análisis topológico de la ρ .

Una vez determinadas las geometrías optimizadas, estas fueron analizadas en términos energéticos por medio del cálculo de la energía y entalpía de interacción. Se tuvo en cuenta las correcciones de la energía del punto cero y del BSSE por medio de la corrección de CP propuesta por Boys and Bernardi [3-39] sobre la energía de interacción considerando que se ha reportado que dichas correcciones son necesarias para sistemas enlazados por PH [1-118][3-79]. Esto permitió evaluar qué efecto tienen estos errores en el sistema específico de heteroagregados (etanol)_n-agua, n = 1 a 9. Adicionalmente, se llevó a cabo sobre ciertas estructuras representativas de cada tamaño de los heteroagregados cálculos de la división de la energía de interacción con los métodos de KM [3-27] y RVS [3-28] empleando el nivel HF/6-31+G(d) corrigiendo los diferentes componentes de la energía por el BSSE de acuerdo a los métodos de corrección implementados para cada caso en el paquete de programas Gamess 09 [3-41]. La elección de HF fue dirigida por la limitación inherente de la implementación de estos esquemas en el paquete de programas Gamess 09 que no permite el uso de niveles de teoría más altos. Un tercer dato energético que reportamos son las poblaciones isoméricas calculadas según la probabilidad de distribución de Boltzmann [3-71, 80]. Con base en este análisis energético se clasificaron todas las estructuras realizando una correlación con las preferencias geométricas enfocándose en el número de PH primarios, el carácter aceptor, dador o doblemente aceptor o doblemente dador de protón de las moléculas, entre otros.

La determinación de la formación de las diferentes interacciones (PH primarios, PH secundarios e interacciones H---H) y su caracterización se llevó a cabo por medio del análisis de diferentes parámetros que han sido ampliamente usados en la caracterización de agregados con PH y con base en los cuales Jeffrey [3-81] propuso una clasificación de los mismos en términos de su fortaleza y naturaleza. Parámetros geométricos como distancias, ángulos, elongaciones de enlaces, entre otros. Parámetros a partir de análisis poblacionales como órdenes de enlace (calculadas con el programa NBO: “Natural Bond Orbital” [3-82] implementado en el paquete de programas Gaussian 03 [3-13]) y cargas atómicas (calculadas con los esquemas de Mulliken, NBO y CHELPG [3-5]). Parámetros topológicos a partir del análisis de la ρ con el método QCT [3-10, 24] tales como el valor de la ρ y su Laplaciano en los PCE. También se analizaron los espectros IR calculados de estos agregados en términos del corrimiento al rojo sufrido por la frecuencia asociada al estiramiento del enlace O-H de las moléculas dadoras de protón y el aumento de su intensidad al darse la formación de PH primarios como ha sido estudiada desde resultados experimentales y por medio de descripciones teóricas en diferentes sistemas enlazados por estos tipos de PH [3-83]. También se llevó a cabo un análisis de orbitales moleculares y orbitales atómicos para evaluar los cambios sufridos sobre la estructura electrónica de los átomos al involucrarse en interacciones débiles y su correlación con los otros parámetros. Adicionalmente, la presencia de los efectos cooperativos [1-58][3-81] y su influencia sobre la fortaleza de los PH y por ende en el ordenamiento energético de los diferentes mínimos fue estudiada en términos de estos mismos parámetros con respecto a sus tendencias frente al aumento del tamaño de los heteroagregados y las preferencias geométricas de los mismos.

Por otro lado, con el objetivo de realizar un análisis comparativo con otros sistemas enlazados con PH y que pudieran ayudar a entender el por qué de la proporción azeotrópica para el sistema etanol-agua y que además no se forma un azeótropo entre el metanol y el agua, se aplicó la misma metodología en el análisis de agregados de (etanol)_n, (metanol)_n, n = 2 a 10 y heteroagregados (metanol)_n-agua, n = 1 a 9, donde las optimizaciones se realizaron tomando como punto de partida

las geometrías optimizadas de los heteroagregados (etanol)_n-agua, n = 1 a 9. Finalmente, también se analizaron heteronónmeros (etanol)₉-agua extrayendo las geometrías de una simulación de DM del sistema etanol-agua líquido a la proporción azeotrópica. Para esta simulación se empleó el programa DL_MULTI [3-9] con el campo de fuerza QCT [3-10]. Se realizó un análisis topológico de la ρ de dichos agregados obtenida a partir de sus funciones de onda también calculadas con B3LYP/6-31+G(d) para lograr una perspectiva dinámica de la formación y rompimiento de las diferentes interacciones que gobiernan este sistema en el estado líquido. Para este análisis topológico también se empleó el método QCT implementado en la versión modificada del programa MORPHY98 de la cual se hizo uso [3-72, 73].

Referencias

- 3-1. Levine, I. N., Tratamientos ab initio y del funcional de la densidad de moléculas. In *Química cuántica*, Quinta ed.; Prentice Hall: Madrid, 2001; pp 467-468.
- 3-2. Hratchian, H. P.; Schlegel, H. B., Finding minima, transition states, and following reaction pathways on ab initio potential energy surfaces. In *Theory and applications of computational chemistry: the first forty years*, Dykstra, C. E., et al., Eds. Elsevier B.V.: Amsterdam, 2005; pp 195-250.
- 3-3. Roy, A. K., et al., Clusters of glycolic acid and 16 water molecules. *Chem. Phys. Lett.* **2007**, 434 (4-6), 176-181.
- 3-4. Senthikumar, L.; Kolandaivel, P., Molecular interaction study of formohydroxamic acid (FHA) with water. *J. Mol. Struct.* **2006**, 791 (1-3), 149-157.
- 3-5. Young, D. C., *Computational chemistry: A practical guide for applying techniques to real-world problems*. John Wiley & Sons: New York, 2001.
- 3-6. Cramer, C. J., *Essentials of computational chemistry. theories and models*. John Wiley & Sons, Ltd: New York, 2002.
- 3-7. Dominik, M., An introduction to ab initio molecular dynamics simulations. In *Computational nanoscience: do it yourself*, Grotendorst, J., et al., Eds. John von neumann institute for computing: Jülich, 2006; Vol. Volume 31, pp 195-244.
- 3-8. Schlegel, H. B., et al., Ab initio molecular dynamics: propagating the density matrix with Gaussian orbitals. *J. Chem. Phys.* **2001**, 114 (22), 9758-9763.
- 3-9. Leslie, M., DL_MULTI---A molecular dynamics program to use distributed multipole electrostatic models to simulate the dynamics of organic crystals. *Mol. Phys.* **2008**, 106 (12-13), 1567-1578.
- 3-10. Popelier, P. L. A., Quantum chemical topology: on bonds and potentials. In *Intermolecular forces and clusters*, Wales, D. J., Ed. Springer-Verlag Berlin: Germany, 2005; Vol. 115, pp 1-56.
- 3-11. Laarhoven, P. J. M. v.; Aarts, E. H. L., *Simulated annealing: theory and applications*. Kluwer Academic Publishers: The Netherlands, 1988.
- 3-12. Metropolis, N., et al., Equation of state calculations by fast computing machines. *J. Chem. Phys.* **1953**, 21 (6), 1087-1092.
- 3-13. Frisch, M. J., et al. *Gaussian 03, Revision C.02*, Gaussian, Inc.: Wallingford CT, 2004.

- 3-14. Schlegel, H. B., et al., *Ab initio* molecular dynamics: propagating the density matrix with Gaussian orbitals. III. Comparison with Born-Oppenheimer dynamics. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117* (19), 8694-8704.
- 3-15. Iyengar, S. S., et al., *Ab initio* molecular dynamics: propagating the density matrix with gaussian orbitals. IV. Formal analysis of the deviations from born-oppenheimer dynamics. *Isr. J. Chem.* **2002**, *42* (2-3), 191-202.
- 3-16. Iyengar, S. S., et al., *Ab initio* molecular dynamics: propagating the density matrix with Gaussian orbitals. II. Generalizations based on mass-weighting, idempotency, energy conservation and choice of initial conditions. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115* (22), 10291-10302.
- 3-17. Car, R.; Parrinello, M., Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory. *Phys. Rev. Lett.* **1985**, *55* (22), 2471-2474.
- 3-18. Uggerud, E.; Helgaker, T., Dynamics of the Reaction $\text{CH}_2\text{OH}^+ \rightarrow \text{CHO}^+ + \text{H}_2$. Translational Energy-Release from *ab initio* Trajectory Calculations. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114* (11), 4265-4268.
- 3-19. Helgaker, T., et al., Integration of the classical equations of motion on *ab initio* molecular potential energy surfaces using gradients and Hessians: application to translational energy release upon fragmentation. *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *173* (2-3), 145-150.
- 3-20. Martyna, G., et al., Electronic states and dynamical behavior of LiXe_n and CsXe_n clusters. *J. Chem. Phys.* **1991**, *95* (2), 1318-1336.
- 3-21. Price, S. L., et al., Applications of DL_poly and DL_multi to organic molecular crystals. *Mol. Simul.* **2006**, *32* (12-13), 985 - 997.
- 3-22. Liem, S. Y., et al., Simulation of liquid water using a high-rank quantum topological electrostatic potential. *Int. J. Quantum Chem.* **2004**, *99* (5), 685-694.
- 3-23. Schneider, R., et al., Introduction to molecular dynamics. In *Computational many-particle physics*, Fehske, H., et al., Eds. Springer-Verlag Berlin Heidelberg: New York, 2008; Vol. 739, p 30.
- 3-24. Popelier, P. L. A., *Atoms in Molecules. An introduction*. Pearson Education: Harlow, 2000.
- 3-25. Cornell, W. D., et al., A second generation force field for the simulation of proteins, nucleic acids, and organic molecules. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *117* (19), 5179-5197.
- 3-26. Popelier, P. L. A., et al., Convergence of the electrostatic interaction based on topological atoms. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105* (35), 8254-8261.
- 3-27. Kitaura, K.; Morokuma, K., A new energy decomposition scheme for molecular interactions within the Hartree-Fock approximation. *Int. J. Quantum Chem.* **1976**, *10* (2), 325-340.
- 3-28. Stevens, W. J.; Fink, W. H., Frozen fragment reduced variational space analysis of hydrogen bonding interactions. Application to the water dimer. *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *139* (1), 15-22.
- 3-29. Glendening, E. D., Natural energy decomposition analysis: extension to density functional methods and analysis of cooperative effects in water clusters. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109* (51), 11936-11940.
- 3-30. Gu, Y., et al., Fundamental properties of the $\text{CH}\cdots\text{O}$ interaction: is it a true hydrogen bond? *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121* (40), 9411-9422.
- 3-31. Morokuma, K., Molecular orbital studies of hydrogen bonds. III. $\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$ hydrogen bond in $\text{H}_2\text{CO}\cdots\text{H}_2\text{O}$ and $\text{H}_2\text{CO}\cdots 2\text{H}_2\text{O}$. *J. Chem. Phys.* **1971**, *55* (3), 1236-1244.

- 3-32. Morokuma, K.; Pedersen, L., Molecular-orbital studies of hydrogen bonds. An *Ab Initio* calculation for dimeric H₂O. *J. Chem. Phys.* **1968**, *48* (7), 3275-3282.
- 3-33. Kim, K. H., et al., Effect of basis set superposition error on the MP2 relative energies of gold cluster Au₆. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2009**, *30* (4), 794-796.
- 3-34. van Mourik, T., Basis set superposition error effects cause the apparent nonexistence of the ethene/benzenium ion complex on the MP2 potential energy surface. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112* (44), 11017-11020.
- 3-35. Daza, M. C., et al., Basis set superposition error-counterpoise corrected potential energy surfaces. Application to hydrogen peroxide...X (X = F⁻, Cl⁻, Br⁻, Li⁺, Na⁺) complexes. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110* (24), 11806-11813.
- 3-36. Sadlej, J.; Edwards, W. D., A study of the weak interaction in SCO/He and SCO/N₂ systems. *Int. J. Quantum Chem.* **1993**, *46* (5), 623-634.
- 3-37. Cook, D. B., et al., Some comments on the counterpoise correction for the basis set superposition error at the correlated level. *Int. J. Quantum Chem.* **1993**, *48* (6), 375-384.
- 3-38. Bonaccorsi, R., et al., Counterpoise corrections to the components of bimolecular energy interactions: an examination of three methods of decomposition. *Int. J. Quantum Chem.* **1986**, *29* (3), 373-378.
- 3-39. Boys, S. F.; Bernardi, F., The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors. *Mol. Phys.* **1970**, *19* (4), 553 - 566.
- 3-40. Cammi, R., et al., Counterpoise corrections to the interaction energy components in bimolecular complexes. *Theor. Chem. Acc.* **1985**, *68* (4), 271-283.
- 3-41. Schmidt, M. W., et al., General atomic and molecular electronic structure system. *J. Comput. Chem.* **1993**, *14* (11), 1347-1363.
- 3-42. Cundari, T. R.; Klinckman, T. R., Reduced variational space analysis of methane adducts. *Inorg. Chem.* **1998**, *37* (20), 5399-5401.
- 3-43. Vijay, D., et al., On the cooperativity of cation-pi and hydrogen bonding interactions. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112* (30), 8863-8867.
- 3-44. Chang, R., *Chemistry*. Septima ed.; McGraw-Hill: Mexico, 2002.
- 3-45. Bader, R. F. W., *Atoms in molecules. A quantum theory*. Oxford Univ. Press: Oxford, Great Britain, 1990.
- 3-46. Silvi, B.; Savin, A., Classification of chemical bonds based on topological analysis of electron localization functions. *Nature* **1994**, *371* (6499), 683-686.
- 3-47. Bil, A.; Latajka, Z., The examination of the hydroperoxy radical and its closed-shell "analogues" by means of topological methods of quantum chemistry: AIM and ELF. *Chem. Phys.* **2004**, *303* (1-2), 43-53.
- 3-48. Fuentealba, P.; Savin, A., Bonding analysis of hydrogenated lithium clusters using the electron localization function. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105* (51), 11531-11533.
- 3-49. Noury, S., et al., Analysis of the delocalization in the topological theory of chemical bond. *J. Mol. Struct.* **1998**, *450* (1-3), 59-68.
- 3-50. Gutiérrez-Oliva, S., et al., Bridging the gap between the topological and orbital description of hydrogen bonding : The case of the formic acid dimer and its sulfur derivatives. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110* (15), 5102-5107.

- 3-51. Alikhani, M. E., et al., What can tell the topological analysis of ELF on hydrogen bonding? *Struct. Chem.* **2005**, *16* (3), 203-210.
- 3-52. Navarrete-López, A. M., et al., Relationship between the critical points found by the electron localization function and atoms in molecules approaches in adducts with hydrogen bonds. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111* (43), 11147-11152.
- 3-53. Pacios, L. F., Topological descriptors of the electron density and the electron localization function in hydrogen bond dimers at short intermonomer distances. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108* (7), 1177-1188.
- 3-54. Lu, H., et al., Hydrogen-bond network and local structure of liquid water: An atoms-in-molecules perspective. *J. Chem. Phys.* **2008**, *129* (12), 124512.
- 3-55. Kollman, P. A.; Allen, L. C., The theory of the hydrogen bond. *Chem. Rev.* **1972**, *72* (3), 283-303.
- 3-56. Raghavendra, B.; Arunan, E., Hydrogen bonding with a hydrogen bond: the methane–water complex and the penta-coordinate carbon. *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *467* (37-38), 37-40.
- 3-57. Zárate, X., et al., Hydrogen bonds C-H---O in superoxide anion radical - 1,4-pentadiene complexes. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **2009**, *893* (1-3), 77-83.
- 3-58. El Firdoussi, A., et al., Density functional theory study of the hydrogen bond interaction between lactones, lactams, and methanol *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109* (40), 9141-9148.
- 3-59. Li, Q., et al., An unconventional halogen bond with carbene as an electron donor: an ab initio study. *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *469* (1-3), 48-51.
- 3-60. Oliveira, B., et al., Uncommon hydrogen bonds between a non-classical ethyl cation and π hydrocarbons: a preliminary study . *Struct. Chem.* **2009**, *20* (1), 81-90.
- 3-61. Reed, A. E., et al., Natural population analysis. *J. Chem. Phys.* **1985**, *83* (2), 735-746.
- 3-62. Reed, A. E.; Weinhold, F., Natural localized molecular orbitals. *J. Chem. Phys.* **1985**, *83* (4), 1736-1740.
- 3-63. Reed, A. E., et al., Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint. *Chem. Rev.* **1988**, *88* (6), 899-926.
- 3-64. Reed, A. E., et al., Natural bond orbital analysis of molecular interactions: theoretical studies of binary complexes of HF, H₂O, NH₃, N₂, O₂, F₂, CO, and CO₂ with HF, H₂O, and NH₃. *J. Chem. Phys.* **1986**, *84* (10), 5687-5705.
- 3-65. Breneman, C. M.; Wiberg, K. B., Determining atom-centered monopoles from molecular electrostatic potentials. The need for high sampling density in formamide conformational analysis. *J. Comput. Chem.* **1990**, *11* (3), 361-373.
- 3-66. Chirlian, L. E.; Francl, M. M., Atomic charges derived from electrostatic potentials: a detailed study. *J. Comput. Chem.* **1987**, *8* (6), 894-905.
- 3-67. Fileti, E. E., et al., Relative strength of hydrogen bond interaction in alcohol-water complexes. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *400* (4-6), 494-499.
- 3-68. Coussan, S., et al., Hydrogen bonding in ROH:R'OH (R, R' = H, CH₃, C₂H₅) heterodimers: matrix-dependent structure and infrared-induced isomerization. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108* (35), 7331-7338.
- 3-69. Katrib, Y., et al., Experimental uptake study of ethanol by water droplets and its theoretical modeling of cluster formation at the interface. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106* (29), 7237-7245.

- 3-70. Sekine, M.; Nakata, M., REinvestigation of the energy difference between anti and gauche ethanol in low-temperature argon and xenon matrices. *Chem. Phys. Lett.* **2011**, *508* (1-3), 33-37.
- 3-71. Pérez, J. F., et al., Structural studies of the water tetramer. *Int. J. Quantum Chem.* **2008**, *108* (10), 1653-1659.
- 3-72. Popelier, P., L.A.; Program MORPHY with a contribution from Bone, R. G. A. *MORPHY98*, UMIST: Manchester, UK, 1998.
- 3-73. Popelier, P. L. A., MORPHY, a program for an automated "Atoms In Molecules" analysis. *Comput. Phys. Commun.* **1996**, *93* (2-3), 212-240.
- 3-74. Mejía, S. M., et al., Molecular interaction of (ethanol)₂-water heterotrimers. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111* (33), 8250-8256.
- 3-75. Ciunik, Z., et al., New aspects of weak C---H... π bonds: intermolecular interactions between alicyclic and aromatic rings in crystals of small compounds, peptides and proteins. *J. Mol. Struct.* **1998**, *442* (1-3), 125-134.
- 3-76. Johnson, E. R.; DiLabio, G. A., Structure and binding energies in van der Waals dimers: comparison between density functional theory and correlated ab initio methods. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *419* (4-6), 333-339.
- 3-77. Kar, T.; Scheiner, S., Comparison of cooperativity in CH---O and OH---O hydrogen bonds. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108* (42), 9161-9168.
- 3-78. Lozynski, M., et al., Hydrogen bonding and density functional calculations: the B3LYP approach as the shortest way to MP2 results. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102* (17), 2899-2903.
- 3-79. van Duijneveldt, F. B., et al., State of the art in counterpoise theory. *Chem. Rev.* **1994**, *94* (7), 1873-1885.
- 3-80. Pérez, J. F., et al., Stochastic search of the quantum conformational space of small lithium and bimetallic lithium-sodium clusters. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112* (25), 5749-5755.
- 3-81. Jeffrey, G. A., *An introduction to hydrogen bonding*. Oxford: New York, 1997.
- 3-82. Gendening, E. D., et al., *NBO 3.0 Program Manual*. University of Wisconsin: Wisconsin.
- 3-83. Maréchal, Y., *The hydrogen bond and the water molecule. The physics and chemistry of water, aqueous and bio media*. First ed.; Elsevier: Amsterdam, 2007.

CAPITULO IV

Patrones geométricos: arreglo espacial de los puentes de hidrógeno primarios

Resumen

La obtención de heteroagregados $(\text{etanol})_n\text{-agua}$, $n = 1$ a 9 , se llevó a cabo a través de la exploración de las respectivas superficies de energía potencial empleando “Annealing” simulado (AS), ADMP y posibles arreglos espaciales propuestos de manera intuitiva. Se evaluaron varios parámetros de entrada para los diferentes corridos de AS y ADMP tales como configuraciones iniciales y nivel de teoría para estimar la energía de las configuraciones generadas durante los corridos, se determinó que B3LYP es adecuado para ambos tipos de cálculos. A partir de las estructuras seleccionadas de dichos corridos se obtuvieron 298 mínimos locales. Para cada tamaño de heteroagregado se realizó una clasificación de las respectivas estructuras en diferentes patrones geométricos teniendo en cuenta el carácter aceptor y dador de protón de las diferentes moléculas así como de la configuración cíclica, bicíclica, ramificada o lineal que adoptaron los puentes de hidrógeno primarios (O-H---O) en dichas estructuras. Esto permitió diferenciar 2, 5, 3, 15, 13, 11, 13, 8 y 1 patrones geométricos para los tamaños de $(\text{etanol})_n\text{-agua}$ con $n = 1$ a 9 , respectivamente. Adicionalmente, en este capítulo se hace una descripción de las estructuras de $(\text{etanol})_n$, $(\text{metanol})_n$, $n = 2$ a 10 y $(\text{metanol})_n\text{-agua}$, $n = 1$ a 9 , con base en las cuales se hacen comparaciones en los siguientes capítulos de resultados.

4.1. Introducción

La caracterización de agregados enlazados por puentes de hidrógeno (PH) de tamaños pequeños es importante porque se ha observado que pentámeros de metanol [1-103] y de agua [4-1] de ciertas geometrías pueden explicar el comportamiento de sus fases líquidas. Los estudios de sistemas en estado líquido como el agua, el metanol, el etanol y las mezclas de estos alcoholes con el agua en general coinciden en la propuesta de estructuras cíclicas [1-88][4-2-5] y en menor grado de

agregados tipo cadena o lineales [4-2, 6, 7]. Wendt et al. [4-4] encontraron preferencia por la formación de pentámeros y hexámeros cíclicos en el metanol líquido. Sin embargo, en un estudio reportado cuatro años más tarde [4-2] se concluyó que hay presencia de cadenas en el metanol líquido así como de estructuras cíclicas de 6 y 8 monómeros. En este mismo estudio [4-2] se encontró que en las mezclas metanol-agua, el agua rompe las cadenas de metanol para formar geometrías cíclicas. En cuanto al etanol, se propone la formación de hexámeros, pentámeros y tetrámeros cíclicos [4-3, 8] aunque también hay reportes en los que se observa una preferencia por agregados lineales [4-7]. Es decir, no se ha alcanzado un consenso en cuanto a la estructura local de los alcoholes líquidos y sus mezclas con el agua, siendo el sistema etanol-agua el sistema acerca del cual hay menos claridad como resaltaron Liu et al. [4-6] en su estudio por espectroscopia fluorescente de agregados de etanol-agua. Ellos proponen la presencia de estructuras tipo cadena formadas por dos moléculas de agua y una de etanol mientras que esta misma proporción de moléculas mostró preferencia por una geometría cíclica en un estudio por RMN [1-88]. La consideración de métodos computacionales para estos estudios estructurales facilita la interpretación de los resultados experimentales ya que se permite el análisis de agregados con ciertos tamaños y geometrías deseados. Para lograr tener una visión amplia de las diferentes configuraciones que puede adoptar un sistema y así caracterizar las geometrías más estables y abundantes de dichos agregados, se necesita hacer exploraciones de las superficies de energía potencial (SEP).

La exploración de la SEP de los agregados enlazados por PH se complica al aumentar el tamaño de los agregados porque el número de configuraciones posibles incrementa exponencialmente con el aumento del número de moléculas. Por ejemplo, Roy y Thakkar [4-9-11] estudiaron agregados de (ácido fórmico)_n, $n = 3$ a 5 , con la aproximación B3LYP/pc1 a partir de estructuras propuestas de manera intuitiva. En dichos estudios se caracterizaron 33, 75 y 205 mínimos locales para los trímeros, tetrámeros y pentámeros, respectivamente. En particular, para los heteroagregados etanol-agua hay otra variable a considerar y es la existencia de varios confórmeros de etanol (trans: t , gauche 1: g_1 y gauche 2: g_2) [4-12] además del comportamiento dual del etanol y el agua como aceptores y como dadores de protón en PH primarios además de poder ser ambos aceptores en PH secundarios (C-H---O) [3-74]. Adicionalmente, en la literatura se reportan resultados acerca del análisis estructural de la agregación en mezclas etanol-agua que muestran conflictos entre sí [1-38][4-13]. Este es el caso de los resultados de Zhang and Yang [1-38] en un estudio de dinámica molecular (DM) a presión atmosférica y temperatura ambiente para un amplio rango de concentraciones en donde se estableció la existencia de estructuras locales de agua, de etanol y de etanol-agua hasta un valor de 0.88 en la fracción molar de etanol. Para valores superiores a 0.88, los agregados de agua desaparecen mientras el número de agregados de etanol y etanol-agua continúa aumentando. Sin embargo, Noskov et al. [4-13] contradijeron este hallazgo. Ellos demostraron la presencia de agregados de agua hasta una fracción molar de etanol de 0.90, indicando que el 2% de moléculas de agua forman tetrámeros, el 5% trímeros y el 22% dímeros.

El propósito de este capítulo es la búsqueda configuracional por varios métodos computacionales de heteroagregados de varias moléculas de etanol y una de agua y su comparación con agregados de etanol, también optimizados en la presente investigación, para los cuales se propone que existen a concentraciones altas de etanol en sus mezclas con agua. Adicionalmente, se describen los

agregados de metanol y metanol-agua que fueron también optimizados para efectos de comparación.

4.2. Detalles computacionales

Como se explicó en la metodología (Capítulo III), la exploración de la SEP de los heteroagregados (etanol)_n-agua, $n = 1$ a 9, se llevó a cabo proponiendo posibles arreglos espaciales de ambos tipos de moléculas debido a la formación de PH primarios combinando de manera sistemática los tres conformeros de etanol (t , g_1 y g_2) hasta el tamaño de $n = 3$. A partir de $n = 4$ se emplearon los métodos de AS [3-5] y de ADMP [3-8]. La discusión de resultados del presente capítulo se basa en los detalles en cuanto a la evaluación de diferentes parámetros de entrada para ambos métodos. Una explicación detallada de los fundamentos de cada método y de los diferentes parámetros de entrada así como de los criterios de aceptación de las estructuras generadas durante los diferentes corridos de AS está disponible en las Secciones 3.1.1.1 y 3.1.1.2 del capítulo de metodología.

Una vez generadas las estructuras en los corridos de AS (en algunos casos cientos de estructuras) y obtenidas las 5000 estructuras correspondientes a cada paso en los cálculos de ADMP, se escogieron solo algunas de ellas para cálculos de optimización total. Las consideraciones para escoger dichas estructuras fueron las siguientes: por ejemplo se tomaron aquellas correspondientes a las energías más bajas en las trayectorias de DM de ADMP. De las generadas en los corridos de AS se descartaron aquellas que consistieran de varios agregados más pequeños en los que no todas las moléculas estaban interactuando sino que por ejemplo en el caso de los heteropentámeros se observaron estructuras aceptadas en donde se dio la formación de un dímero y un heterotrímero. Además, se tuvo en cuenta que los heteroagregados mostraran diferencias significativas en las geometrías ya que arreglos similares probablemente convergerían durante el proceso de optimización al mismo mínimo. Esto último también se tuvo en cuenta para escoger los puntos de partida entre las estructuras de más baja energía de cada trayectoria de ADMP. Nótese que no se estableció un punto de corte como tomar todas aquellas estructuras por debajo de cierta energía ya que se observó en varios cálculos de AS que incluso tomando estructuras generadas desde los primeros pasos del corrido y correspondientes a energías altas llevaron a estructuras estables e interesantes que en muchos casos no fueron obtenidas con la optimización de puntos de partida de menor energía, de acuerdo al fundamento estocástico al que da lugar el criterio de aceptación de probabilidad para la aceptación de estructuras (ver Sección 3.1.1.1 del Capítulo III).

Las estructuras optimizadas correspondientes a mínimos sobre sus respectivas SEP de acuerdo a los cálculos de frecuencia con el nivel B3LYP/6-31+G(d) fueron clasificadas en diferentes patrones geométricos (PG). Los criterios para escoger dicha aproximación fueron en parte explicados en el capítulo de metodología (Sección 3.2 del Capítulo III), además de ciertos cálculos adicionales que se consideraron para confirmar que éste es un nivel adecuado para el estudio del sistema etanol-agua a diferentes tamaños. Algunos de dichos cálculos fueron la evaluación de las energías y entalpías de interacción de diferentes heterotetrámeros (etanol)₃-agua a partir de cálculos puntuales de energía con MP2/6-311++G(d,p) sobre geometrías optimizadas con B3LYP/6-31+G(d) y la determinación del efecto de las correcciones ZPE y de Counterpoise sobre las energías de interacción. Los resultados de estos cálculos son objeto de discusión en el Capítulo V. Los PG fueron determinados con base en la formación de PH primarios. La enumeración de los PG se

realizó siguiendo el orden de estabilidad de los mismos, es decir, los PG [I] reúnen las estructuras más estables mientras que los últimos PG reúnen las estructuras menos estables a cada tamaño de heteroagregado. El análisis termodinámico de los diferentes PG se describe en el Capítulo V. Los esquemas generales de los diferentes PG caracterizados para cada tamaño de heteroagregado se muestran en la Figura 4-1. Nótese que algunos PG aparentemente no reúnen el número total de moléculas para ciertos tamaños de heteroagregados o que cierto heteroagregado fuera en realidad dos heteroagregados más pequeños, esto se debe a que las moléculas no solo interactúan a través de PH primarios sino también por PH secundarios. Dos ejemplos particulares son el PG [X] de los heterohexámeros que es una geometría tipo pentágono y el PG [VIII] de los heteroheptámeros en donde se observa la formación de una geometría formada por un ciclo tipo triángulo y otro tipo cuadrado y que no están interactuando entre sí por ningún PH primario. El conjunto de todas las estructuras más estables de cada PG a cada tamaño de heteroagregado y de otras que se consideraron convenientes de incluir para ejemplificar la formación de no solo PH primarios sino también de PH secundarios y de interacciones H---H (grafos moleculares) se muestra en el Anexo A, en donde además se señala el tipo de confórmero que es cada molécula de etanol. Véase una descripción de lo que se entiende por grafos moleculares en la Sección 3.1.3.1 del Capítulo III.

4.3. Resultados y discusión

4.3.1. Heteroagregados (etanol)_n-agua, n = 1 a 3

La exploración de la SEP de heteroagregados (etanol)_n-agua hasta n = 3 por medio de la optimización de estructuras de partida propuestas de manera intuitiva llevó a obtener 6 heterodímeros, 37 heterotrímeros y 111 heterotetrámeros. En los heterodímeros se observó la formación de solo un PH primario, por lo tanto se habla de solo un PG en el que una de las moléculas es dadora de protón y la otra aceptora de protón. Los 6 diferentes heterodímeros resultan de la combinación del agua con los tres confórmeros de etanol ya sea como aceptora o como dadora de protón. Los heterotrímeros fueron clasificados en cinco PG: dos cíclicos y tres lineales con la formación de 3 y 2 PH respectivamente. Vale la pena aclarar que los PG [I] y [III] podrían estar en uno solo si se señala que en dos esquinas del triángulo (ver Figura 4-1) las moléculas serían aceptoras y dadoras de protón a la vez o que en una de esas posiciones estaría el agua doblemente dadora de protón y por lo tanto en la otra esquina se ubicaría un etanol como doblemente aceptor de protón. Sin embargo, dada la gran diferencia energética que se observa entre los heteroagregados pertenecientes a cada uno de estos dos PG (adjudicado a los efectos cooperativos, ver Capítulos V y VI), en este caso, así como con los PG [II], [IV] y [V] que podrían reunirse también en un solo PG, se hizo esta excepción. Una vez obtenidos cada uno de los PG, se variaron los confórmeros de etanol, lo cual permitió obtener 9 heterotrímeros con el PG [I], 12 con el PG [II] entre los cuales 7 de ellos tienen el agua como la molécula aceptora y dadora de protón y en los otros 5 el agua actúa como dadora de protón. Solo tres mínimos convergieron con el PG [III] ubicando en la posición de la molécula de etanol doblemente aceptora de protón un confórmero trans y en la otra posición un gauche 1, un gauche 2 y otro trans, respectivamente. Los dos PG restantes agruparon cada uno 6 estructuras. En cada uno de estos la molécula de agua se ubicó en la posición intermedia, es decir, como doblemente dadora de protón en el PG [IV] y como doblemente aceptora de protón en el PG [V]. Ver Figura 4-1 y el Anexo A.

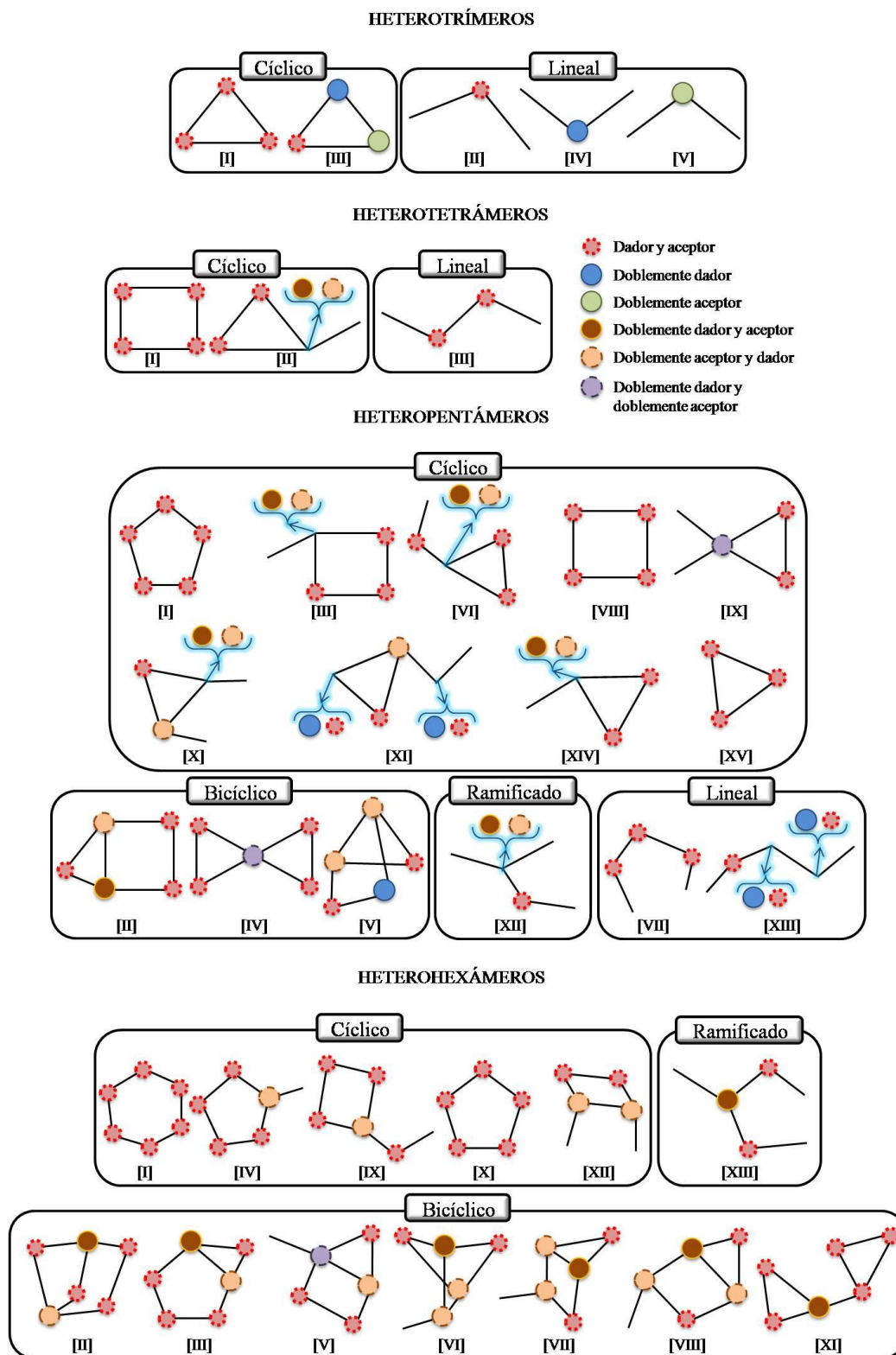


Figura 4-1. Esquemas de los PG de acuerdo al arreglo espacial de los PH primarios y el carácter aceptor y/o dador de protón de las moléculas en dichos puentes.

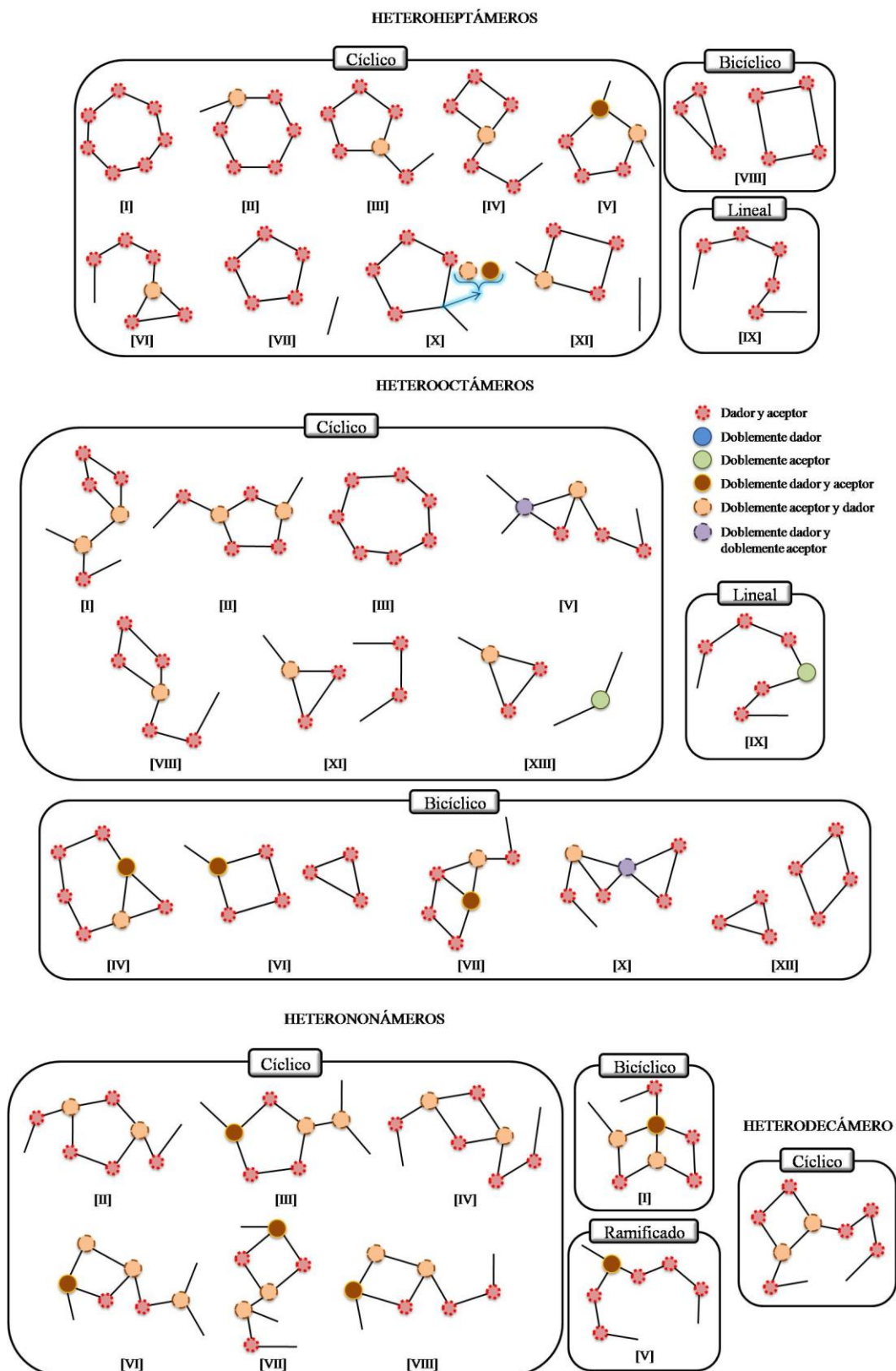


Figura 4-1 (continuación). Esquemas de los PG de acuerdo al arreglo espacial de los PH primarios y el carácter aceptor y/o dador de protón de las moléculas en dichos puentes.

El mayor número de estructuras estables para un mismo tamaño de agregado se obtuvo para $n = 3$ e interesantemente solo fueron clasificados en tres PG, dos cíclicos (4 PH) y uno lineal (3 PH). Se logró optimizar 27 heterotetrámeros con el PG [I] debido a que todos los cálculos con todas las posibles combinaciones en un agregado tipo cuadro de los tres conformeros de etanol fueron exitosos, mientras que solo convergieron 11 estructuras con el PG [III] en las que el agua actuó como una de las dos moléculas aceptora y dadora de protón. En el PG [II] se reúnen los restantes 73 heterotetrámeros para todos los cuales la molécula de agua es la molécula involucrada en tres de los cuatro PH primarios. En 27 de ellos el agua actúa como doblemente dadora y aceptora de protón y en los otros 46 como doblemente aceptora y dadora de protón. Ver Figura 4-1 y el Anexo A.

4.3.2. Heteropentámeros (etanol)₄-agua

Con el objeto de generar diferentes PG que reunieran mínimos con diferentes combinaciones de los conformeros de etanol de una manera más eficiente, se evaluó el desempeño de AS y ADMP a partir del tamaño de $n = 4$. Por lo tanto, la presente sección se centra en el trabajo llevado a cabo sobre los heteropentámeros (etanol)₄-agua, porque con base en estos resultados también se eligieron los criterios empleados en los corridos de ADMP y AS para los heteroagregados de mayor tamaño.

Las principales diferencias entre los corridos de AS que se consideraron y llevaron a influenciar significativamente los resultados fueron la aproximación usada para evaluar la energía de las configuraciones generadas durante las simulaciones y la configuración inicial. En algunos de los corridos la energía fue estimada con AM1 y en otros con B3LYP/STO-3G. El nivel semiempírico

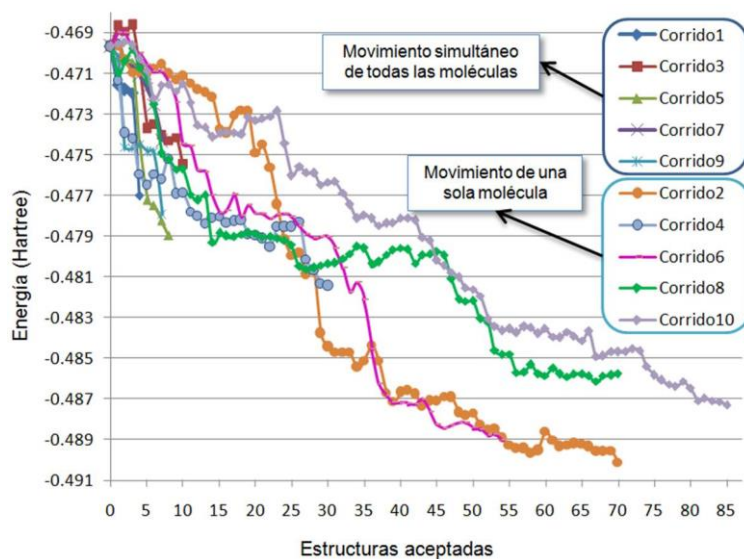


Figura 4-2. Perfiles de energía potencial para corridos de AS de heteropentámeros (etanol)₄-agua variando la opción de mover en cada iteración solo una o todas las moléculas al tiempo.

AM1 fue escogido porque se ha reportado que éste describe correctamente la fuerza de los PH aunque con mala orientación de los mismos [3-5], lo cual podría ser corregido durante los cálculos de optimización total. Como es de esperarse, los corridos con AM1 tardaron un tiempo corto (menos de diez horas) y aquellos con B3LYP en general, excedieron 4 días, para lo que se tuvo cuidado de conservar el mismo número máximo de pasos y el mismo número máximo de iteraciones a cada paso, ya

que el tiempo de cálculo está influenciado por estos otros parámetros. La desventaja de un tiempo de cálculo más largo para corridos con B3LYP en comparación de AM1 fue compensada durante los cálculos de optimización porque las estructuras tomadas del AS estaban más cercanas a los

mínimos hallados al nivel de teoría empleado: B3LYP/6-31+G(d). En otros corridos se evaluaron otros parámetros de entrada tales como: el tamaño de caja, la temperatura inicial, la elección del movimiento simultáneo de todas las moléculas del sistema o de solo una molécula elegida al azar a cada paso de la simulación, entre otros. Con respecto a esto último, se destaca el caso de la evaluación del movimiento de las moléculas graficando la energía de las estructuras aceptadas durante 10 corridos de AS variando únicamente este parámetro, ver Figura 4-2. Se halló que para el método de AS empleado en esta investigación, la generación de más estructuras aceptadas y más estables se favorecía al determinar que a cada paso de la simulación solo se permitiera el movimiento de una molécula y no de todas simultáneamente.

En general, los corridos de AS tuvieron buen desempeño porque algunas estructuras fueron aceptadas no por ser más estables que sus predecesoras sino por el criterio de probabilidad, del modo como se describió en el capítulo de metodología (Capítulo III, Sección 3.1.1.1). En la Figura 4-3 se grafica la energía para las estructuras aceptadas durante un corrido de AS evaluada con el nivel AM1 con los siguientes parámetros de entrada: temperatura inicial: 400 K; máximo número de pasos: 400; número de iteraciones a cada paso: 30; tamaño de caja: 11 Å; disminución de la temperatura: 2%; máximo desplazamiento: 0.800 Å y máximo ángulo de rotación: 0.200 rad. El cálculo tomó casi 7 horas. En la Figura 4-3 se muestra la configuración de dos estructuras aceptadas: una de ellas fue aceptada por el criterio de energía y la otra por el criterio de probabilidad, es decir, efectivamente se exploró la SEP de manera aleatoria.

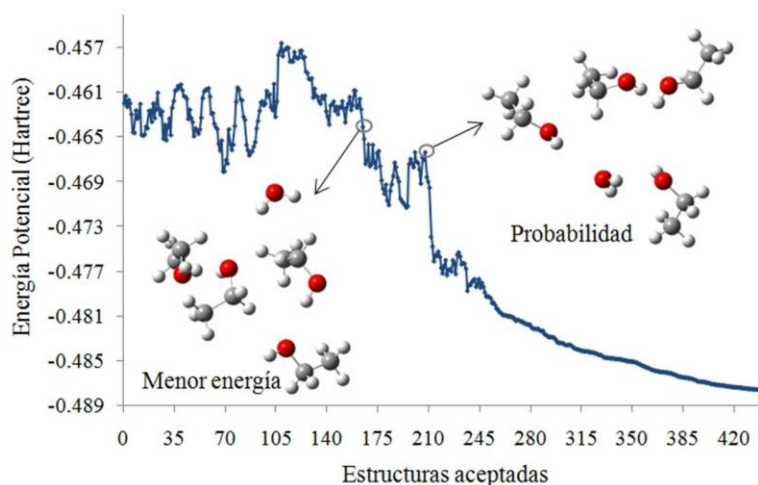


Figura 4-3. Perfil de energía potencial para un corrido de AS para un heteropentámero (etanol)₄-agua.

Durante el proceso de optimización se obtuvieron 46 mínimos, los cuales se enumeran en la Tabla 4-1. Es importante notar que el algoritmo de AS idealmente debería ser ergódico pero el número máximo de pasos limita esta característica y por lo tanto, se varió la configuración inicial. Algunos corridos empezaron con una configuración inicial tipo geometría tetraédrica (T) con el agua en el centro, otros corridos comenzaron

con un arreglo tipo circular (Ci) y una tercera opción fue una configuración en donde las cinco moléculas formaron una geometría tipo cadena (Ca). Los datos en la Tabla 4-1 indican que el método de AS permitió la exploración de diferentes pozos sobre la SEP con los mismos parámetros de entrada. Fue posible caracterizar 21 estructuras pertenecientes a 14 PG diferentes a partir de cuatro corridos con la configuración inicial T. La configuración inicial Ci llevó a 6 estructuras pertenecientes a 4 PG diferentes y con la geometría Ca como configuración inicial se generaron otras 19 estructuras que se clasificaron en 9 PG. Los datos en la Tabla 4-1 pueden ser entendidos como sigue: el número 2 en la línea perteneciente a T3 significa que este corrido de AS generó dos

heteropentámeros (etanol)₄-agua con el mismo PG [XIV] y en este caso con los mismos confórmeros de etanol pero en posiciones diferentes con respecto a la molécula de agua. En total, a partir de los cálculos de AS y de ADMP se generaron 46 y 35 heteropentámeros estables, respectivamente para un gran total de 81 estructuras.

Tabla 4-1. Clasificación en 15 PG de los mínimos obtenidos para los heteropentámeros a partir de corridos de AS y trayectorias de ADMP. Configuraciones iniciales: T = tetraedral, Ci = circular, Ca = cadena, Spg = sin patrón geométrico definido, Cpg = con patrón geométrico definido.

AS	Patrón Geométrico														
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV
T1							1	1	1						1
T2	1	2	1		1	1					1				
T3											1			2	
T4		1	1	1					2	1		1			
Ci1			1			2									
Ci2						1							1	1	
Ca1	2		1		1	1	1								
Ca2			1				1					1			
Ca3	1					1									
Ca4	1	1					1				2		1		
Ca5						1	1								
TOTAL	5	4	5	1	1	8	5	1	3	1	4	2	2	3	1
ADMP ^a	Patrón Geométrico														
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV
Spg1				2											
Spg2	1		1					1							
Spg3						2				1					
Spg4	1		3				1								
Spg5				3											
Spg6			2												
Spg7	1	1	1	4											
Spg8	1			1		1			1						
Cpg1	3														
Cpg2		2													
Cpg3							1	1							
TOTAL	7	3	7	10		3	1	2	1	1					

^a Energía cinética nuclear inicial: 1000 μ Hartrees (Spg1 a Spg4) y 2000 μ Hartrees (Spg5 a Spg8). Las cuatro configuraciones iniciales de Spg5 a Spg8 son las mismas que se emplearon respectivamente de Spg1 a Spg4.

Aunque se llevaron a cabo otros corridos, no se muestran los resultados en la Tabla 4-1 porque algunos de ellos generaron los mismos heteropentámeros (etanol)₄-agua obtenidos en corridos previos. En algunos casos, dichos corridos llevaron a otros mínimos que no están reunidos en la Tabla 4-1, ya que solo presentaban pequeñas diferencias geométricas entre ellos. En estos casos se optó por tener en cuenta el mínimo más estable. La consideración de mínimos con igual PG y combinación de confórmeros de etanol pero diferencias en la orientación de sus cadenas alquílicas solo determina pequeñas diferencias a nivel geométrico y energético como se observó entre los heterotrimeros y heterotetrámeros (ver Capítulos V y VI). Esto también ha sido reportado en la literatura científica para agregados de (metanol)_n-(agua)_m, $n + m \leq 4$, $n = 0$ a 4 y $m = 0$ a 4, en los cuales se hizo diferenciación de varios mínimos con la terminología u (up: hacia arriba) y d (down: hacia abajo) para indicar que la parte alquílica de las moléculas de metanol iban hacia uno u otro

lado con respecto al “plano” determinado por los átomos de oxígeno en PG cíclicos [1-97]. En dicho estudio se analizaron no solo datos geométricos y energéticos sino también espectroscópicos, topológicos y de NBO para los cuales también se encontraron pequeñas diferencias debidas a esta consideración [1-97].

A pesar de los buenos resultados obtenidos con AS, este esquema es deficiente porque el programa usado no permite movimientos intramoleculares y durante el proceso de optimización, los conformeros de etanol casi nunca cambiaron. Entre cientos de procesos de optimización que se llevaron a cabo, solamente se dieron dos casos en los que la configuración de una de las moléculas de etanol cambió de trans a gauche. Este es un comportamiento razonable ya que los conformeros de etanol son muy similares en estabilidad [1-95] y las configuraciones aceptadas a partir de los corridos de AS estuvieron lo suficientemente cerca de los mínimos finales. Esta apreciación fue una de las razones para explorar la SEP de los heteropentámeros (etanol)₄-agua con un esquema adicional para búsquedas configuracionales en donde las moléculas no se tratan como entes rígidos durante los corridos. Por lo tanto, se escogió el esquema ADMP el cual satisface ese requerimiento y es adecuado para estudiar agregados moleculares a un tiempo computacional razonable [3-8].

En los primeros corridos de ADMP se probó su desempeño para este sistema. Se realizaron varias pruebas con un heteropentámero estable (tipo pentágono, el PG más estable que reportamos en este estudio para este tamaño de heteroagregado, ver Capítulo V). Por ejemplo, dos corridos de DM con BPW91 y B3LYP con la base 3-21G(d), respectivamente, tomaron el mismo tiempo de cálculo (2 días 23 horas 11 min) y las trayectorias no fueron significativamente diferentes (Figura 4-4(a) y (b)). Este resultado es lógico ya que en este método, los elementos de la matriz de densidad son propagados junto con los grados nucleares de libertad sin que haya a cada paso una convergencia del campo autoconsistente (SCF) [3-8]. Por lo tanto, se decidió tener una consistencia con el nivel de teoría empleado en los cálculos de optimización (B3LYP). También la energía cinética nuclear inicial (ECN) fue variada desde valores de 800 a 3000 μ Hartrees (ver Figura 4-4(b) y (c)). Se halló que 1000 y 2000 μ Hartrees proveen trayectorias interesantes generando configuraciones muy diferentes desde los primeros pasos de la DM.

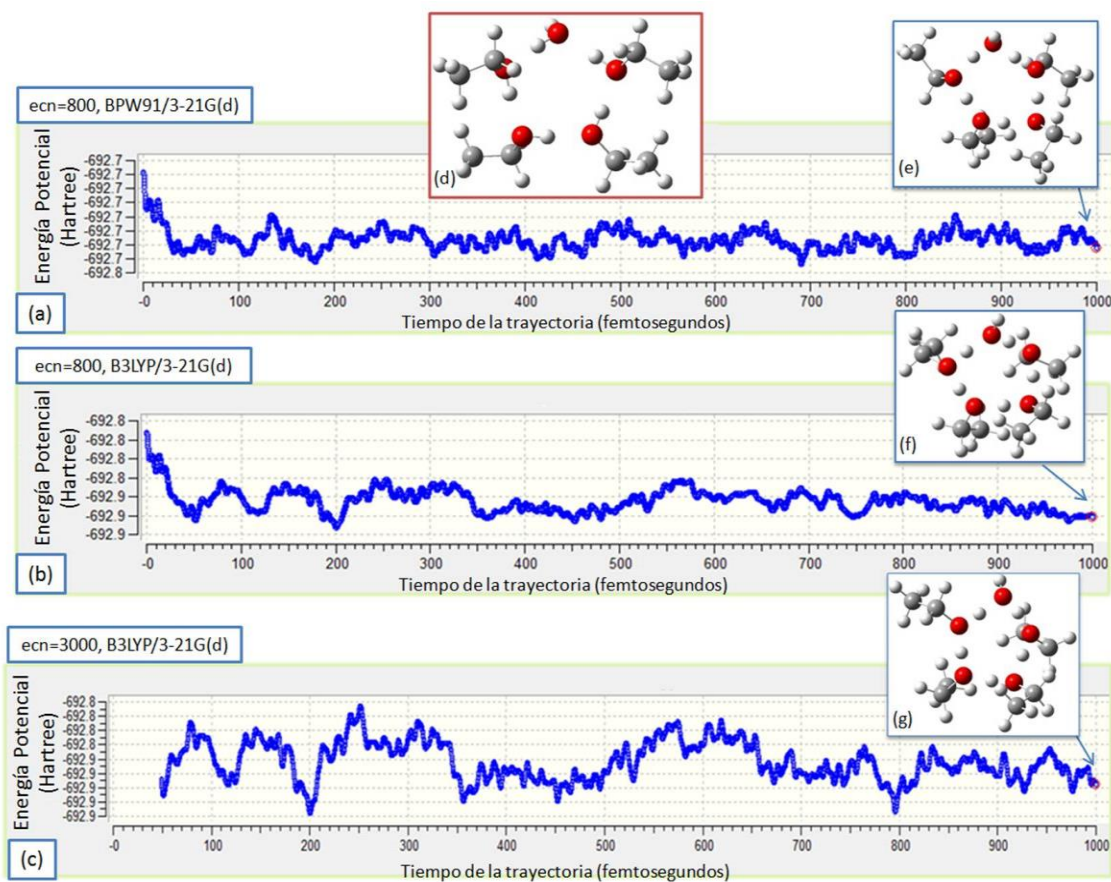


Figura 4-4. (a), (b) y (c) Trayectorias de ADMP empleando la estructura (d) como geometría inicial. (e), (f) y (g) Últimas configuraciones de cada trayectoria.

Algunos corridos de ADMP empezaron con configuraciones estables obtenidas a partir de AS y otros comenzaron con alguna configuración inicial sin ningún PG determinado, tales cálculos tomaron entre 3 y 4 días (número máximo de pasos: 5000 y tamaño de paso = 0.2 fs). Como se esperaba, la Figura 4-5(a) y (b) demuestran que las trayectorias no son similares aunque sean generadas a partir de los mismos parámetros de entrada y una misma configuración inicial (para este caso puntual, una sin ningún PG determinado) si se emplean diferentes ECN iniciales.

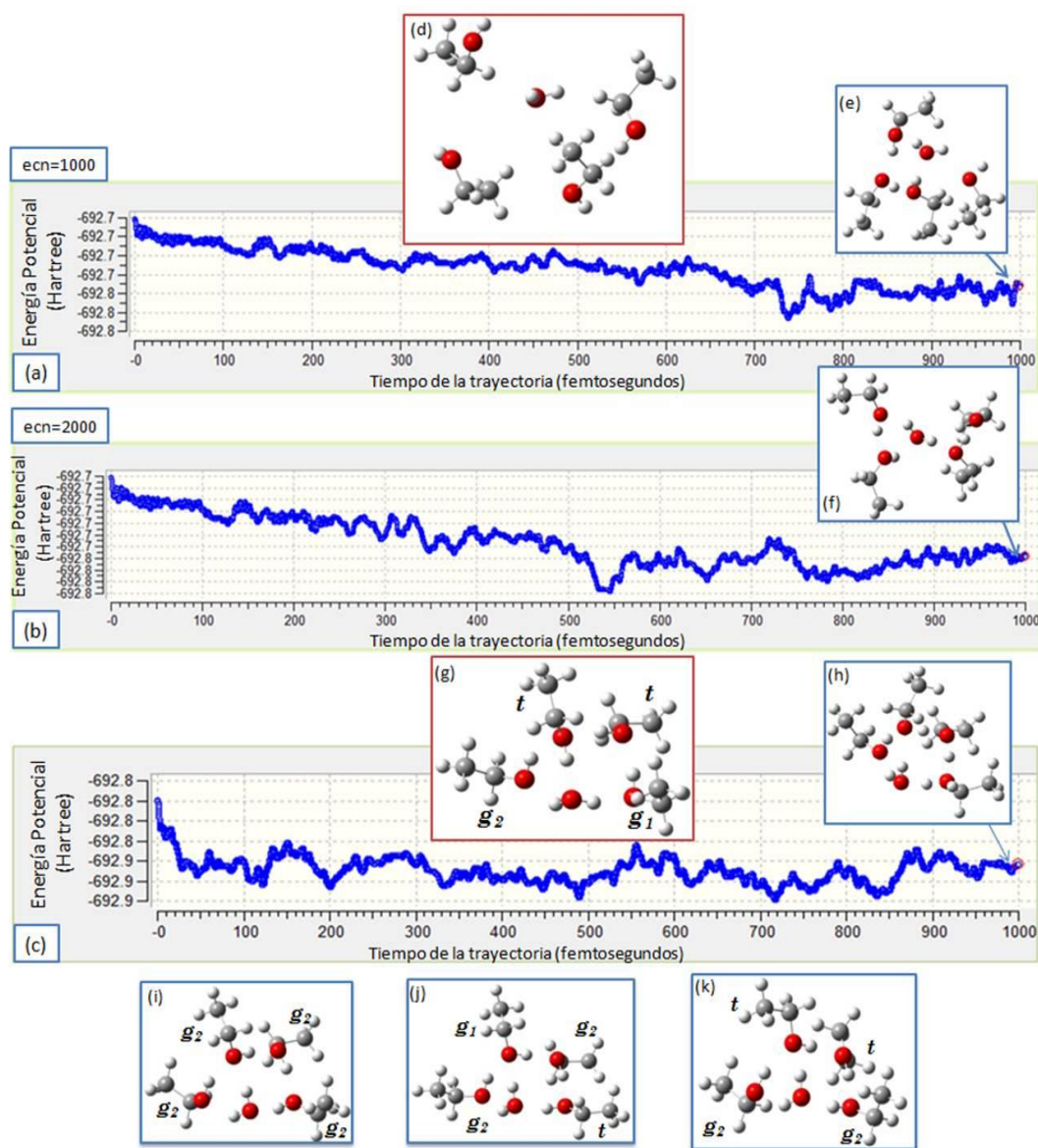


Figura 4-5. (a) y (b) Trayectorias de ADMP para la configuración inicial (d) cuyas últimas configuraciones se muestran en los recuadros (e) y (f). (c) Trayectoria ADMP para la configuración inicial (g) cuya última configuración se muestra en el recuadro (h). (i), (j) y (k) son estructuras estables que se optimizaron a partir de las configuraciones elegidas de la trayectoria (c).

La Figura 4-6 muestra una trayectoria de ADMP en la cual se observa que durante la dinámica no solamente la posición de las moléculas cambia sino también la estructura interna de cada molécula. Por lo tanto, los ángulos diedros CCOH de los conformeros de etanol se desvían de los valores iniciales de 180° , 60° y -60° como se indica en las dos configuraciones mostradas en la Figura 4-5. Esto permitió obtener cambios intramoleculares en cada conformero de etanol, los cuales fueron significativos cuando la configuración inicial fue una estructura estable porque durante la DM, el PG fue perturbado pero no roto y después de los cálculos de optimización de las configuraciones seleccionadas de las trayectorias, el PG permaneció pero con diferentes conformeros de etanol. Un ejemplo en el cual la configuración inicial para el cálculo de ADMP fue tomada a partir de AS (una

estructura con PG [II]) se muestra en la Figura 4-5(c), así como las trayectorias obtenidas para el heteropentámero tipo pentágono mostradas en la Figura 4-4.

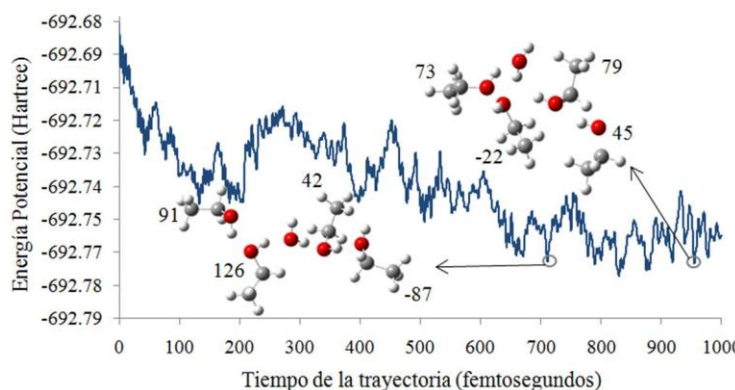


Figura 4-6. Trayectoria de ADMP para un heteropentámero (etanol)₄-agua.

En la Tabla 4-1 se reúnen los datos correspondientes a los 35 mínimos generados a partir de las estructuras seleccionadas de las trayectorias de ADMP. Para ADMP, nosotros también corrimos más trayectorias que las que están enumeradas en dicha tabla, pero los resultados no se tabularon ya que en algunos casos, las estructuras generadas fueron las mismas que se obtuvieron a partir de los cálculos de AS. Los 35

mínimos pertenecen solo a los primeros diez PG excepto el PG [V]. Dado que nuestro principal propósito fue identificar la fortaleza de este método en comparación del AS, se resalta que algunos cálculos con ADMP generaron para ciertos PG 4 ó 3 mínimos diferentes que no fueron observados con AS. Véase en la primera parte de la Figura 4-6 los diferentes PG para este tamaño de heteroagregados, entre los cuales se observa no solo PG cíclicos y lineales sino también bicíclicos y ramificados. El máximo número de PH primarios es de 4 para los lineales y para el PG ramificado, mientras que para los cíclicos y bicíclicos se observan hasta 5 y 6 PH primarios, respectivamente. También debe llamarse la atención sobre los PG [VI] y [XI] que podrían reunirse también en un solo PG pero debido a la gran diferencia energética entre estos se decidió hacer esta excepción para estas estructuras y clasificarlas en dos PG diferentes, una vez mas esta diferencia fue explicada con base en los efectos cooperativos entre los PH que dependen no solo del número de estos y su disposición geométrica sino del carácter aceptor o dador de protón de las moléculas entre las que se forman (ver Capítulos V y VI).

4.3.3. Heteroagregados (etanol)_n-agua, n = 5 a 9

La exploración de la SEP de los heteroagregados (etanol)_n-agua de n = 5 a 9 por medio del empleo de AS se llevó a cabo en términos generales a través de diez corridos (dos por cada tamaño) a partir de configuraciones iniciales sin ningún PG definido. Específicamente, la estructura de partida para todos los casos fue un heteroagregado del tamaño correspondiente sin ningún PG definido combinando, de ser posible, los tres conformeros de etanol en la misma proporción. Por ejemplo, en el corrido del heteroheptámero en donde seis de las moléculas son conformeros de etanol, 2 de ellos eran trans, dos gauche 1 y los otros dos gauche 2. En caso contrario, la proporción de conformeros trans fue mayor sobre los conformeros gauche considerando que éste es el conformero más estable [1-95]. Otros parámetros de entrada fueron: temperatura inicial: 175 K; máximo número de pasos: 200; número de iteraciones a cada paso: 50; tamaño de caja: 50 Å; disminución de la temperatura: 0.6 %; máximo desplazamiento: 0.8 Å; máximo ángulo de rotación: 1.070 rad y nivel de teoría: B3LYP/STO-3G. Dada la naturaleza del algoritmo en cuya duración depende no

solo del número de pasos sino de la rapidez con que se acepte o no una nueva configuración a cada paso, no necesariamente con el aumento del tamaño del agregado debe haber un aumento en el tiempo de cálculo, así que en general estos corridos para todos los tamaños de heteroagregados no superaron los 11 días. Podría pensarse que este tiempo de cálculo es algo excesivo debido al empleo de DFT para evaluar la energía, ya que luego hay que tener en cuenta el cálculo para la optimización de las estructuras aceptadas, sin embargo, algunos casos fueron realmente eficientes y esto siguió justificando el empleo de B3LYP como había sido sugerido a partir de los resultados con los heteropentámeros. Por ejemplo, a partir del corrido de AS Spg2 de los heterohexámeros que tomó 6 días y que solo arrojó 14 estructuras aceptadas se obtuvieron 8 mínimos con PG diferentes en cálculos de optimización que tardaron entre 6 horas y 3 días (ver Tabla 4-2).

Tabla 4-2. Clasificación de los 24 mínimos en 13 PG en que fueron caracterizados los heterohexámeros a partir de corridos de AS (13 mínimos) y trayectorias de ADMP (11 mínimos). Configuraciones iniciales: Hex = hexámero, Pris = prisma y Spg = sin patrón geométrico definido.

AS	Patrón Geométrico												
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII
Hex													
Pris													
Spg1	1	1		2		1							
Spg2				1	1		1	1	1	1		1	1
TOTAL	1	1		3	1	1	1	1	1	1		1	1
ADMP	Patrón Geométrico												
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII
Hex	3												
Pris											1		
Spg			3	4									
TOTAL	3		3	4							1		

Adicionalmente para el tamaño de $n = 5$ se corrieron cálculos de AS a partir de configuraciones iniciales con geometrías con PG tipo hexágono y tipo prisma, basándose en que estos PG hacen parte de los más estables para hexámeros de agua [4-14]. Sin embargo, los resultados obtenidos no fueron satisfactorios y por lo tanto en la Tabla 4-2 no se enumera ningún mínimo a partir de estos corridos de AS (Hex y Pris). En el Capítulo V se especifican casos en los que los heteroagregados de etanol/agua se comportan diferente a los de agua como por ejemplo que para el tamaño de $n = 5$ el PG cíclico tipo hexágono si es el más estable para el sistema (etanol)₅-agua. Por lo tanto, el objetivo de reportar esto es justificar porque a partir del tamaño de $n = 6$ no se consideraron corridos de AS con configuraciones iniciales con algún PG definido aunque se cuente con reportes en donde se han caracterizado los PG favorecidos para agregados de agua hasta el máximo tamaño de nuestro interés ($n = 10$) [4-15-17]. Dichos PG podrían haber servido de punto de partida considerando que es un sistema enlazado por PH cuyos PG para agregados pequeños son también adoptados por el sistema etanol-agua tal como una preferencia por agregados cíclicos hasta el tamaño de $n = 5$ [1-100, 113][4-1]. Es posible pensar que el carácter doblemente dador de protón del agua a medida que aumenta el tamaño de los agregados inflencie bastante la adopción de ciertos PG que no pueden ser adoptados por los heteroagregados (etanol)_n-agua. En los cálculos de ADMP para este tamaño de heteroagregados, también se consideraron estas dos configuraciones

iniciales y en acuerdo a lo observado en los heteropentámeros, el resultado más relevante fue generar mínimos con el mismo PG pero diferente combinación de los confórmeros de etanol.

Por otra parte, la exploración de las SEP de los heteroagregados (etanol)_n-agua de n = 5 a 9 por medio del empleo de ADMP se llevó a cabo a través de siete cálculos de ADMP (3 para n = 5, contando las configuraciones iniciales tipo hexágono y tipo prisma mencionadas arriba). Se emplearon los mismos valores que se usaron en los corridos de los heteropentámeros para los parámetros de máximo número de pasos (5000), tamaño de paso (0.2 fs) y de la masa electrónica ficticia (2 uma) pero la ECN se aumentó hasta 6000 μ Hartrees. El nivel de teoría también fue B3LYP/3-21G(d). Las configuraciones iniciales fueron las mismas empleadas en los respectivos cálculos de AS. Como era de esperarse el tiempo de cálculo aumentó con el aumento en el tamaño del heteroagregado, sin embargo dicho aumento fue de alrededor de dos días, permitiendo considerar dichos cálculos prácticos en términos de costo computacional, aun para heteroagregados tan grandes como los heterodecámeros (etanol)₉-agua. El tiempo de cálculo para dichos 4 corridos de ADMP fue de 5 días 23 horas 36 min, 7 días 7 horas 53 min, 10 días 6 horas 36 min y 12 días 6 horas 55 min, respectivamente. También para estos casos los cálculos de optimización no superaron los 3 días e incluso algunos fueron de horas para el caso de los heterohexámeros.

Tabla 4-3. Clasificación en PG de los mínimos obtenidos para los heteroagregados (etanol)_n-agua, n = 6 a 9.

n = 6	Patrón Geométrico												
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI		
AS1	1	2											
AS2			1				1	1		2	1		
ADMP	1			3	1	1			1				
TOTAL	2	2	1	3	1	1	1	1	1	2	1		
n = 7	Patrón Geométrico												
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII
AS1			1	1		1	1						
AS2		1			1					1	1	1	1
ADMP	1							1	1				
TOTAL	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
n = 8	Patrón Geométrico												
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII					
AS1		1						1					
AS2	1		1										
ADMP					1		2	1					
TOTAL	1	1	1		1	1	2	1					
n = 9	Patrón Geométrico												
	I												
ADMP	1												

El número de mínimos obtenidos para estos heteroagregados se reúnen en la Tabla 4-2 para el tamaño de n = 5 y para el resto en la Tabla 4-3 indicando cuales se originaron de los resultados de cálculos de AS y de ADMP. En dichas tablas se clasifican en 13, 11, 13, 8 y 1 PG, respectivamente los 24 heterohexámeros, 16 heteroheptámeros, 13 heterooctámeros, 9 heterononámeros y 1 heterodecámero caracterizados en esta tesis.

La SEP de los heterodecámeros no fue fácil de explorar, debido a su tamaño. Por lo tanto, se decidió tomar como representativo un solo PG que fue exitosamente optimizado considerando que

este tamaño es el centro del análisis de los resultados del estudio por DM del sistema etanol-agua en estado líquido (Capítulo IX). Los esquemas de los PG de estos heteroagregados se muestran en la segunda parte de la Figura 4-1 ($n = 6$ a 9) y en la parte inferior de la primera parte de dicha figura ($n = 5$). Hay varias características que vale la pena resaltar acerca de los PG. Por ejemplo, hay una preferencia marcada por los PG cíclicos y bicíclicos sobre los ramificados y lineales. No hay PG lineales en los heterohexámeros ni en los heterononámeros mientras en los heteroheptámeros y los heterooctámeros no hay PG ramificados. Con excepción de las moléculas involucradas en tres o cuatro PH (esto último para el caso del agua como doblemente dadora y doblemente aceptora de protón: PG [IV] para $n = 4$, PG [V] para $n = 5$, PG [V] y [X] para $n = 7$), también hay una tendencia para las moléculas involucradas en dos PH por actuar comoceptoras y dadoras de protón a la vez. Solamente hasta el tamaño de heteroheptámeros se halló un PG cíclico que involucra todas las moléculas del sistema en donde dichas moléculas actúan comoceptoras y dadoras de protón al mismo tiempo. El aumento del tamaño de los heteroagregados permitió la formación de PG de hasta 10 PH primarios y de PG de no menos de 5, 6, 7 y 8 PH primarios para los tamaños de $n = 5$ a 8, respectivamente.

4.3.4. Agregados (etanol)_n, (metanol)_n, $n = 2$ a 10 y (metanol)_n-agua, $n = 1$ a 9

Después de clasificar los heteroagregados (etanol)_n-agua en diferentes PG, se conservó la orientación de los grupos hidroxilo y se cambiaron las moléculas de etanol y/o agua por moléculas de etanol o metanol para obtener los agregados (etanol)_n, (metanol)_n, $n = 2$ a 10 y heteroagregados (metanol)_n-agua, $n = 1$ a 9 , con PG similares a los mostrados en la Figura 4-1. No fue posible obtener estructuras con cada uno de los PG observados en los heteroagregados (etanol)_n-agua debido a que en el caso de los agregados de etanol y metanol no es posible obtener PG en donde alguna molécula se comporte como doblemente dadora de protón (comportamiento presentado por el agua en varios PG) y porque se realizó una optimización total, es decir, sin restringir ningún grado de libertad, así que muchos puntos de partida convergen a los PG más estables en vez de los indicados inicialmente. Adicionalmente, para el rango de tamaños de 7 a 10 moléculas se decidió reducir la comparación a solo los PG más estables de cada tamaño con base en que estos mostraron ser también los más abundantes (ver Capítulo V). Además, se consideró que las principales conclusiones obtenidas por el análisis de más PG a cada tamaño de heteroagregado del modo como se había hecho hasta el tamaño de seis moléculas podría ser en gran medida logrado tomando solamente dichos PG más estables según las tendencias observadas hasta los heterohexámeros (ver Capítulos V y VI).

En el caso de los agregados de (etanol)_n se evaluó el efecto de la combinación de los confórmeros de etanol del siguiente modo. Se optimizaron los nueve posibles dímeros: *tt*, *tg₁*, *tg₂*, *g₁g₁*, *g₁t*, *g₁g₂*, *g₂g₂*, *g₂t* y *g₂g₁*, porque es interesante observar el comportamiento como aceptor o como dador de protón de los tres confórmeros de etanol en el tamaño de dímeros. Experimentalmente, dicho comportamiento de las dos moléculas en el dímero de etanol, una como aceptor y otra como dadora de protón, se ha empleado para explicar la estructura de su espectro vibracional [4-12]. Además, todos estos dímeros son necesarios para la comparación energética y geométrica de los heteroagregados (etanol)_n-agua con respecto al aumento de n porque en estos se combinaron los tres confórmeros de etanol. Al pasar al tamaño de $n = 3$ y 4 se optimizó con el etanol trans el trímero con PG [I] y tres tetrámeros con cada uno de los tres PG en los que se caracterizaron los

heterotetrámeros (etanol)₃-agua, ver esquemas generales en la Figura 4-1. El hecho de considerar solo el etanol trans se basó en que en el estudio sistemático de los heterotrímeros y heterotetrámeros (etanol)_n-agua, aunque se evaluaron las diferentes combinaciones de los conformeros de etanol en cada PG, no se obtienen cambios significativos en las tendencias observadas considerando solo aquellas estructuras con solo el conformero trans (ver análisis energético y geométrico en los Capítulos V y VI).

Por otro lado, ya que en el caso de los heteropentámeros y heterohexámeros (etanol)_n-agua se emplearon los métodos de AS y ADMP, donde no se realizó una búsqueda sistemática de todas las posibles combinaciones de los conformeros de etanol en cada PG, para la obtención de los agregados de etanol se tuvo en cuenta que la proporción de los tres conformeros es prácticamente la misma [1-94]. Por lo tanto, solo se cambió la molécula de agua en los heteropentámeros y heterohexámeros (etanol)_n-agua por un conformero de etanol de modo que se siguiera dicha proporción. Por ejemplo, los hexámeros de etanol tienen dos trans, dos gauche 1 y dos gauche 2. Aunque también se optimizaron para el pentámero y el hexámero con los respectivos PG más estables las geometrías con solo conformeros trans de modo que se pudiera hacer el análisis con respecto al aumento del tamaño del agregado ya que como se indicó arriba para el rango de tamaño de 7 a 10 moléculas la comparación se basó solo en los respectivos PG más estables. Con esto se buscó minimizar el número de variables en dicha comparación incluyendo solo conformeros de etanol trans, véase por ejemplo, el análisis de orbitales atómicos y moleculares en el Capítulo VIII.

En resumen el número de estructuras caracterizadas en esta tesis para los heteroagregados (metanol)_n-agua y agregados (metanol)_n y (etanol)_n es de 34, 19 y 20, respectivamente. En la Tabla 4-4 se muestra una clasificación de estas estructuras de acuerdo al tamaño del heteroagregado o agregado.

Tabla 4-4. Clasificación de los heteroagregados (metanol)_n-agua y agregados (metanol)_n y (etanol)_n de acuerdo al tamaño de n.

Tipo de estructura	n									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
(Metanol) _n -agua	2	2	4	11	12	1	1	1		
(Metanol) _n		1	1	4	5	5	1	1		1
(Etanol) _n		1	1	3	7	6	1			1

El Anexo A reúne los grafos moleculares de todas las estructuras clasificadas en la Tabla 4-4 junto con las estructuras seleccionadas de los heteroagregados (etanol)_n-agua, n = 1 a 9. Es importante recordar el hecho de que los resultados están en buen acuerdo con lo reportado para los sistemas de etanol y metanol para los que se ha reportado la existencia de geometrías cíclicas así como también tipo cadena [4-2-5, 7, 8]. Para el análisis energético de todas las estructuras, los PG cíclicos además de ser los más estables, también son los más abundantes (ver Capítulo V). Es entonces probable que, dada la similitud en todos los parámetros analizados en este estudio entre los homoagregados y heteroagregados respectivos, se pueda esperar que estudios más exhaustivos de las mezclas de etanol-agua y metanol-agua también muestren preferencia por dichos PG cíclicos a la hora de darse la agregación. Así por ejemplo, resultados previos [3-74] predijeron que el heterotrímero más estable es aquel con un PG cíclico formado por tres PH primarios con todas las moléculas actuando

como aceptoras y dadoras de protón simultáneamente. Este resultado fue corroborado posteriormente por un estudio experimental de la mezcla etanol-agua empleando RMN [1-88].

4.4. Conclusiones

El aumento en el tamaño de los heteroagregados (etanol)_n-agua, $n = 1$ a 9, junto con la consideración de los tres principales conformeros de etanol (trans, gauche 1 y gauche 2) hace que las respectivas SEP sean cada vez mas planas, lo cual motivó el empleo de dos herramientas para la exploración de dichas superficies: “annealing” simulado y ADMP además de la propuesta de estructuras a partir de la intuición química. Con esta metodología se obtuvieron 298 heteroagregados (etanol)_n-agua que fueron clasificados en 1, 5, 3, 15, 13, 11, 13, 8 y 1 grupos diferentes para los tamaños de $n = 1$ a 9, respectivamente.

Los grupos en los que se clasificaron las diferentes estructuras a cada tamaño de heteroagregado fueron denominados patrones geométricos (PG). Los PG se determinaron con base en el arreglo espacial de los PH primarios, lo que permitió plantear esquemas generales de los mismos para facilitar su análisis. Se observaron PG cíclicos, bicíclicos, ramificados y lineales. Adicionalmente, dentro de cada PG se señalaron todas las posibles combinaciones de aceptor y/o dador de protón entre las moléculas de los heteroagregados que adoptaron dichos PG. Se eligió ordenar los PG con respecto a su estabilidad (ver Capítulo V). Vale la pena resaltar, que esta forma de clasificar las estructuras facilita la caracterización de las mismas a partir de diferentes tipos de análisis (estructurales, energéticos, topológicos, entre otros) hallando correspondencias interesantes entre ellos (ver Capítulos V, VI y VII).

Se halló la presencia de un PG cíclico en el que todas las moléculas estuvieran interactuando entre sí por PH primarios en los que ellas actuaran tanto como dadoras así como aceptoras de protón solo hasta el tamaño de $n = 6$. En términos generales, se pudo optimizar un número representativo para todos los tamaños de las estructuras deseadas de los agregados de (etanol)_n, (metanol)_n, $n = 2$ a 10 y heteroagregados (metanol)_n-agua, $n = 1$ a 9 con los PG previamente caracterizados para el sistema etanol/agua.

En cuanto a las dos metodologías empleadas (AS y ADMP), se observó que sus resultados fueron complementarios. Por ejemplo, al evaluar ciertos PG ya caracterizados a partir de los resultados de AS como configuraciones iniciales en algunos cálculos con ADMP se generaron diferentes mínimos que no fueron hallados con AS. En general, ADMP permitió exploraciones más detalladas sobre las SEP enfocándose en la vecindad de cierto mínimo mientras que los corridos de AS permitieron explorar muchos diferentes mínimos en acuerdo con su fundamento estocástico.

Referencias

- 4-1. Liu, K., et al., Vibration-rotation tunneling spectra of the water pentamer: structure and dynamics. *Science* **1996**, 271 (5245), 62-64.
- 4-2. Guo, J. H., et al., Molecular structure of alcohol-water mixtures. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, 91 (15), 157401.

- 4-3. Murdoch, K. M., et al., Infrared spectroscopy of ethanol clusters in ethanol--hexane binary solutions. *J. Phys. Chem.* **2002**, *116* (13), 5717-5724.
- 4-4. Wendt, M. A., et al., The temperature dependence of the deuterium quadrupole coupling constant and the molecular rotational correlation time in liquid methanol. *Mol. Phys.* **1999**, *97* (6), 753-756.
- 4-5. Wendt, M. A.; Farrar, T. C., An indirect method for the measurement of deuterium quadrupole coupling constants in liquids. *Mol. Phys.* **1998**, *95* (6), 1077-1081.
- 4-6. Liu, Y., et al., Studies on molecular structure of ethanol-water clusters by fluorescence spectroscopy. *Opt. Rev.* **2006**, *13* (5), 303-307.
- 4-7. Schwager, F., et al., Determination of self-association equilibrium constants of ethanol by FTIR spectroscopy. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100* (50), 19268-19272.
- 4-8. Ludwig, R., et al., Quantum cluster equilibrium theory of liquids: molecular clusters and thermodynamics of liquid ethanol. *Mol. Phys.* **1999**, *97* (4), 465-477.
- 4-9. Roy, A. K.; Thakkar, A. J., Pentamers of formic acid. *Chemical Physics* **2005**, *312* (1-3), 119-126.
- 4-10. Roy, A. K.; Thakkar, A. J., Structures of the formic acid trimer. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *386* (1-3), 162-168.
- 4-11. Roy, A. K.; Thakkar, A. J., Formic acid tetramers: a structural study. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *393* (4-6), 347-354.
- 4-12. Ehbrecht, M.; Huisken, F., Vibrational spectroscopy of ethanol molecules and complexes selectively prepared in the gas phase and adsorbed on large argon clusters. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101* (42), 7768-7777.
- 4-13. Noskov, S. Y., et al., Molecular dynamics study of hydration in ethanol-water mixtures using a polarizable force field. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (14), 6705-6713.
- 4-14. Liu, K., et al., Characterization of a cage form of the water hexamer. *Nature* **1996**, *381* (6582), 501-503.
- 4-15. Maeda, S.; Ohno, K., Structures of water octamers (H₂O)₈: exploration on ab Initio potential energy surfaces by the scaled hypersphere search method. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111* (20), 4527-4534.
- 4-16. Buck, U., et al., Structure and spectra of three-dimensional (H₂O)_n clusters, n=8,9,10. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *80* (12), 2578-2581.
- 4-17. Jensen, J. O., et al., Theoretical study of water clusters: heptamers. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *241* (3), 253-260.

CAPITULO V

Análisis termodinámico

Resumen

El análisis termodinámico de todas las estructuras estables sobre sus respectivas superficies de energía potencial caracterizadas en el presente trabajo se basó principalmente en los parámetros energéticos de la energía (0 K) y entalpía (298 K) de interacción. También se calculó y analizó la población isomérica. Las estructuras fueron clasificadas según sus entalpías de interacción las cuales estuvieron en buen acuerdo con los datos experimentales disponibles en la literatura científica. Las poblaciones isoméricas predicen que aquellos patrones geométricos (PG) más probables son los que han sido observados a nivel experimental. La evaluación de varios parámetros sobre el cálculo de las energías de interacción, tales como los efectos de las correcciones de Counterpoise y de la energía del punto cero así como el nivel de teoría y la combinación de los diferentes conformeros de etanol, mostró que ambas correcciones sobre las energías de interacción son importantes. En términos generales, las tendencias energéticas no son afectadas considerablemente si se varían los diferentes conformeros de etanol sobre un mismo PG o incluso si se consideran solo moléculas de metanol o etanol. A partir de la descomposición de la energía de interacción en componentes con sentido físico se establece que aunque la energía electrostática es en gran medida cancelada por la componente de repulsión e intercambio ésta aumenta con el aumento del tamaño del agregado al igual que la energía de polarización y de transferencia de carga las cuales tienen contribuciones significativas en la energía de interacción.

5.1. Introducción

Los puentes de hidrógeno (PH) y las estructuras que involucran múltiples PH como las principales interacciones responsables de sus estabilidades termodinámicas y la adopción de ciertas geometrías

han sido clasificados y caracterizados de acuerdo a su entalpía y/o energía de interacción [1-50, 56, 63][3-81]. Es posible hallar PH en dímeros en fase gaseosa con energías de interacción tan altas como -39.87 kcal/mol [(F---H---F)] o tan pequeñas como -1.05 kcal/mol (HCCH--- π) [1-68]. Este amplio rango para la energía de interacción ha permitido que se propongan diferentes clasificaciones de los PH según su estabilidad. Por ejemplo Maréchal [1-56] habla de PH débiles, de fuerza media y fuertes con entalpías de interacción < 4.8 kcal/mol, de 4.8 kcal/mol a 9.6 kcal/mol y > 9.6 kcal/mol, respectivamente. Por su parte Jeffrey [3-81] propone rangos más definidos considerando energías de interacción para sus categorías débil, moderado y fuerte: < 4 kcal/mol, de 4 kcal/mol a 15 kcal/mol y de 14 kcal/mol a 40 kcal/mol, respectivamente. Una tercera clasificación fue propuesta por Alkorta et al. [1-50] indicando que hasta 5.0 kcal/mol en energía de interacción se podría hablar de PH débiles, entre 5 kcal/mol y 10 kcal/mol estarían los PH de fuerza media, mientras que las energías de interacción de más de 10 kcal/mol definirían los PH fuertes o muy fuertes. Por otro lado, Desiraju [1-63] no habla de PH moderados o de fuerza media sino de PH débiles, fuertes y muy fuertes en estos respectivos rangos de energía de interacción: < 4.0 kcal/mol, de 4.0 kcal/mol a 15.0 kcal/mol y > 15 kcal/mol.

Las diferencias energéticas de los diferentes PH pueden ser explicadas considerando otra clasificación de los PH: convencionales y no-convencionales de acuerdo a la naturaleza de las entidades que se comportan como aceptoras y/o dadoras de protón [1-68]. Si se ilustra un PH como D-H---A, los PH convencionales son aquellos en donde D y A son átomos electronegativos tales como O, N, F, Cl: O-H---O, N-H---O o F-H---O, entre otros. Los PH no-convencionales pueden ser a su vez clasificados en 4 subgrupos: aquellos con dadores (D) no-convencionales como por ejemplo enlaces C-H, aquellos con aceptores no-convencionales como electrones π en sistemas aromáticos o enlaces múltiples, aquellos tanto con aceptores como dadores no-convencionales (C-H--- π) y PH dihidrógeno D-H---H-M en donde D es usualmente uno de los dadores de protón típicos pero el átomo aceptor de protón es otro hidrógeno enlazado a un metal (M). También se pueden observar diferencias energéticas no solo para PH entre diferentes moléculas sino dentro de un mismo tipo debido a un reforzamiento de dichas interacciones por la presencia de efectos cooperativos al aumentar el tamaño de los agregados [1-97, 99, 103] [5-1, 2]. Indicando esto que la naturaleza de los PH es más compleja que solo considerarlos como interacciones netamente electrostáticas. Por lo tanto, para conocer más en detalle la naturaleza de estas interacciones se han empleado cálculos de descomposición de la energía de interacción, poniendo especial interés en el análisis de estos componentes en estructuras con múltiples PH con respecto a la presencia de efectos cooperativos [1-97, 99][5-3].

El objetivo del presente capítulo es determinar a nivel molecular la estabilidad termodinámica de las estructuras enumeradas en el Capítulo IV, determinando la relación entre el patrón geométrico (PG) y la estabilidad de dichas estructuras de acuerdo al número de PH primarios (O-H---O), las moléculas involucradas (agua, etanol y/o metanol) y su comportamiento como aceptoras y/o dadoras de protón. Adicionalmente, también se realizaron cálculos de descomposición de la energía de interacción para determinar qué componentes contribuyen significativamente y cómo varían esas contribuciones al aumentar el tamaño de los heteroagregados.

5.2. Detalles computacionales

Las estructuras estables caracterizadas en este estudio fueron totalmente optimizadas y confirmadas como mínimos por cálculos de frecuencias vibracionales con el nivel de teoría B3LYP/6-31+G(d). Los datos termodinámicos reportados son la energía (0 K) y entalpía (298 K) de interacción calculadas como sigue:

$$\Delta E_{int}(\text{alcohol})_{n-\text{agua}} = (E_{(\text{alcohol})_{n-\text{agua}}}^* + \text{ZPE}) - ((E_{\text{agua}} + \text{ZPE}) + n(E_{\text{monómero}} + \text{ZPE})) \quad (5-1a)$$

$$\Delta E_{int}(\text{alcohol})_n = (E_{(\text{alcohol})_n}^* + \text{ZPE}) - n(E_{\text{monómero}} + \text{ZPE}) \quad (5-1b)$$

$$\Delta H_{int}(\text{alcohol})_{n-\text{agua}} = (H_{(\text{alcohol})_{n-\text{agua}}}) - ((H_{\text{agua}}) + n(H_{\text{monómero}})) \quad (5-2a)$$

$$\Delta H_{int}(\text{alcohol})_n = (H_{(\text{alcohol})_n}) - n(H_{\text{monómero}}) \quad (5-2b)$$

donde E^* : incluye la corrección de counterpoise. ZPE: energía del punto cero y n : depende del tipo y número de monómeros de etanol o moléculas de metanol que haya en cada caso. ΔE_{int} (0 K) y ΔH_{int} (298 K) en kcal/mol.

Dado que se ha reportado que para los sistemas enlazados por PH la corrección de la ZPE es significativa [1-118] y que se obtienen enlazamientos excesivamente fuertes con el uso de bases pequeñas debido al error por superposición de bases (BSSE) [3-79], las energías de interacción fueron corregidas incluyendo la ZPE y empleando la corrección de Counterpoise propuesta por Boys and Bernardi [3-39] del modo como dicha corrección está implementada en el paquete de programas Gaussian 03 y 09. Con el objeto de evaluar el efecto de las correcciones sobre la energía de interacción en este sistema específico se evaluaron sus contribuciones de manera separada y en conjunto sobre la energía de interacción para algunos heteroagregados de cada tamaño, véase su análisis en la primera parte de la sección de resultados, Sección 5.3.1.1.

La selección de la aproximación computacional (B3LYP/6-31+G(d)) se basó en dos criterios. Primero, se ha mostrado en varias investigaciones que varios funcionales de la densidad, especialmente B3LYP, son adecuados para describir sistemas enlazados por puentes de hidrógeno [1-103, 104][3-77,78][5-4]. En particular, el funcional híbrido B3LYP [1-104][3-77, 78][5-4] es altamente eficiente y confiable para el estudio de dichos sistemas y Rozas [1-61] ha resaltado el hecho de que 6-31+G(d) podría ser la base mínima para acompañar dicho funcional. Segundo, en un trabajo previo de heterotrímeros de (etanol)₂-agua, fue hallado que B3LYP/6-31+G(d) produce el mejor compromiso entre la precisión y el costo computacional obteniendo resultados en buen acuerdo con MP2/6-311++G(d,p) [3-74]. Las poblaciones isoméricas (%X_i) para cada superficie de energía potencial se calcularon de acuerdo a la función de distribución de probabilidad de Boltzmann empleando la siguiente ecuación:

$$\%X_i = \frac{g_i e^{-E_i/k_B T}}{\sum_i g_i e^{-E_i/k_B T}} \times 100 \quad (5-3)$$

donde g_i es el número de simetría para el isómero i (su degeneración) y E_i es su correspondiente energía [1-113].

En cuanto a los cálculos de la descomposición de la energía de interacción se tomó la estructura más estable de cada tamaño hasta los heteroheptámeros: (etanol)₆-agua y (metanol)₆-agua, con el objeto de evaluar la influencia del aumento en el tamaño en un PG cíclico con todas las moléculas como aceptoras y dadoras de protón así como el efecto de la naturaleza de la molécula de alcohol. Teniendo en cuenta que para heteroagregados de mayor tamaño no se obtuvo este tipo de PG, se tomaron los heterononámeros respectivos ya que presentan el mayor número de PH primarios con un PG interesante en donde no solo se observan efectos cooperativos positivos sino también negativos (efectos anticooperativos [1-58] o competitivos [5-5]). Se evaluó el efecto de la base (6-31+G(d), 6-31+G(d,p) y 6-31++G(d)) sobre estos cálculos evaluando el heterodímero (etanol-trans)-agua. Se emplearon los esquemas Kitaura-Moromuma (KM) [3-32] y Reduced Variational Space (RVS) [3-28] que del modo como están implementados en el conjunto de programas Gamess 09 [3-41] permiten solo el empleo del método Hartree-Fock. Se eligió la base 6-31+G(d) para el resto de cálculos de este tipo. Dentro de esta sección se reportan las energías cooperativas (en kcal/mol) de las estructuras seleccionadas calculadas según la Ecuación 5-4, en donde el segundo término es la sumatoria de todas las energías de dimerización de todos los posibles dímeros y heterodímeros en los que podría dividirse cada estructura. Así por ejemplo, la energía cooperativa del heterotrímero (etanol)₂-agua (monómeros de etanol trans -*t*- y gauche 1 -*g*₁-) se determina como su energía de interacción calculada como se muestra en la Ecuación 5-1a menos la sumatoria de las energías de dimerización de los heterodímeros *at* y *g₁a* y el dímero *tg₁* (véase el recuadro j de la Figura 5-1).

$$E_{COOP} = E_{int} - \sum_{\substack{i=1 \\ j>i}} \Delta E_{i,j} \quad (5-4)$$

5.3. Resultados y discusión

5.3.1. Efecto de las correcciones sobre la entalpía y la energía de interacción

5.3.1.1. Nivel de teoría: método/base

Teniendo en cuenta que B3LYP/6-31+G(d) es adecuado para estudiar los heterotrímeros (etanol)₂-agua [3-74], puede suponerse que esta aproximación también sería adecuada para el estudio de heteroagregados de mayor tamaño porque, como se mostrará más adelante, los PH son fortalecidos con el aumento del tamaño de los heteroagregados. Según la clasificación de los PH de Jeffrey [3-81] al hacerse estas interacciones más fuertes tienen un mayor carácter electrostático y covalente, y menor carácter dispersivo. Por lo tanto, esto justifica el uso de B3LYP para este sistema, ya que aunque se ha demostrado que B3LYP falla para describir interacciones con alto carácter dispersivo [1-44] también se ha demostrado que este método describe la contribución desde la energía electrostática en buen acuerdo con métodos correlacionados avanzados [5-6]. Sin embargo, se realizaron unos cálculos adicionales con los cuales se confirmó esta suposición. Como ejemplo puntual se muestran los resultados para los heterotetrámeros empleando como referencia la

aproximación MP2/6-311++G(d,p) para cálculos puntuales de energía en geometrías previamente optimizadas con la aproximación B3LYP/6-31+G(d), ver Tabla 5-1. Las energías y entalpías de tetramerización se calcularon para cinco heterotetrámeros (etanol)₃-agua con los tres PG en los que fueron clasificadas estas estructuras, tres de ellos con el PG [II]. En la Tabla 5-1, el [II]a indica un heterotetrámero con PG [II] en el que el agua actúa como doblemente dadora de protón mientras que en [II]b y [II]c el agua actúa como dadora y aceptora de protón con diferentes orientaciones de la parte alquílica de las moléculas de etanol usando conformeros trans (ver esquemas generales de los PG en la Figura 4-1 y los grafos moleculares de estructuras con dichos PG en el Anexo A). Los parámetros termodinámicos (ΔE_{tet} y ΔH_{tet}) obtenidos con B3LYP son hasta 8% menos exotérmicos que los calculados con MP2 y en algunos casos la diferencia fue menor al 1%. El orden de estabilidad de los tres PG obtenido con MP2 se conserva con B3LYP: [I] > [II] > [III]. Por lo tanto, basado en la comparación de las energías y entalpías de tetramerización, es posible obtener resultados energéticos confiables con B3LYP/6-31+G(d) para este sistema en particular enlazado por PH.

Tabla 5-1. Entalpías a 298 K (ΔH_{tet}) y energías a 0 K (ΔE_{tet}) de tetramerización en kcal/mol para heterotetrámeros (etanol)₃-agua. Cálculos puntuales de energía con **MP2/6-311++G(d,p)** sobre geometrías optimizadas con **B3LYP/6-31+G(d)**.

Heterotetrámero	MP2/6-311++G(d,p)		B3LYP/6-31+G(d)		% Desviación^b	
	ΔE_{tet}^a	ΔH_{tet}	ΔE_{tet}^a	ΔH_{tet}	ΔE_{tet}	ΔH_{tet}
[I]	-27.20	-28.31	-25.81	-26.40	5.1	6.7
[II]a	-19.02	-19.98	-18.96	-19.66	0.3	1.6
[II]b	-19.00	-19.85	-18.85	-19.52	0.8	1.7
[II]c	-20.26	-21.21	-18.65	-19.63	8.0	7.4
[III]	-18.98	-19.53	-17.71	-18.71	6.7	4.2

^a ΔE_{tet} : incluye las correcciones de la ZPE y de counterpoise.

^b % Desviación = $[(\Delta E_{tet(MP2)} - \Delta E_{tet(B3LYP)})/\Delta E_{tet(MP2)}]*100$, en la misma manera para ΔH_{tet} .

5.3.1.2. Energía del punto cero y corrección de Counterpoise

En la Tabla 5-2 se reporta la energía de interacción sin ninguna corrección (ΔE) y teniendo en cuenta de forma independiente las correcciones consideradas (ΔE_{ZPE} y ΔE_c) y sus porcentajes de desviación con respecto al valor de ΔE_{int} para las estructuras más estables pertenecientes al primer y último PG a cada tamaño de heteroagregado, es decir a los PG más y menos estables a cada tamaño como se detallará en la siguiente sección de resultados (Sección 5.3.2). Se encontraron porcentajes de desviación de hasta 107% al no tener en cuenta ninguna corrección, para lo cual el error generado por la ZPE aporta entre 15% y 41% mientras el BSSE entre 24% y 66%. A cada tamaño de heteroagregado son mayores los porcentajes de desviación para las estructuras menos estables. Hay una disminución significativa de estos porcentajes de desviación cuando se pasa de los heterodímeros (donde no hay efectos cooperativos) y el heterotrímero con PG [V] (solo tiene efectos cooperativos negativos) hacia los heteroagregados de mayor tamaño e incluso al mismo heterotrímero con PG [I] donde se presentan solo efectos cooperativos positivos (ver Capítulo VI). Por lo tanto, hay una relación geométrica entre el tipo de PG y el BSSE, es decir, entre más simétrico y con el mayor número de PH favorecidos por efectos cooperativos menor es su BSSE. De acuerdo a estos resultados, se corrobora la necesidad de emplear las correcciones de ZPE y Counterpoise sobre la energía de interacción de heteroagregados enlazados con PH, específicamente

en este caso para la interacción entre moléculas de etanol y agua. Si dichas correcciones no se hacen se sobreestima la energía de interacción hasta en un 107% bajo la aproximación empleada: B3LYP/6-31+G(d) (ver Tabla 5-2).

5.3.1.3. Efecto de la combinación de los conformeros de etanol

Para un análisis del efecto de ubicar en posiciones diferentes de un mismo PG los conformeros de etanol (trans -*t*-, gauche 1 -*g*₁- y gauche 2 -*g*₂-) se consideraron doce estructuras de heteropentámeros, seis de ellas con el PG [I] y las otras seis con el PG [XV], ver Tabla 5-3. Estos dos PG fueron escogidos por ser los casos extremos en cuanto a la estabilidad termodinámica a este tamaño de heteroagregado como se mostrará más adelante en la Sección 5.3.2.

Tabla 5-2. Efecto de las correcciones de la ZPE y counterpoise sobre la energía de interacción a 0 K en kcal/mol para heteroagregados (etanol)_n-agua.

n	PG ^a	ΔE^b	ΔE_{ZPE}^c	ΔE_c^d	ΔE_{int}^e	%Desviación ^f		
						ΔE	ΔE_{ZPE}	ΔE_c
1	at ^g	-6.63	-4.50	-5.57	-3.44	-92.81	-30.94	-61.87
	ta ^g	-5.97	-4.14	-4.76	-2.93	-103.87	-41.47	-62.41
2	[I]	-18.44	-14.08	-16.07	-11.69	-57.77	-20.49	-37.55
	[V]	-10.31	-7.04	-8.24	-4.97	-107.44	-41.66	-65.78
3	[I]	-32.12	-25.84	-27.56	-21.28	-50.92	-21.41	-29.51
	[III]	-22.81	-17.71	-19.30	-14.19	-60.78	-24.79	-35.99
4	[I]	-41.95	-34.55	-37.16	-29.69	-41.29	-16.38	-25.17
	[XV]	-19.94	-14.83	-18.36	-13.07	-52.55	-13.44	-40.45
5	[I]	-51.37	-42.53	-45.63	-36.78	-39.68	-15.63	-24.05
	[XIII]	-39.16	-30.82	-34.10	-25.76	-52.04	-19.65	-32.39
6	[I]	-58.86	-48.77	-50.53	-40.44	-45.54	-20.60	-24.94
	[XI]	-46.28	-37.00	-39.09	-29.81	-55.23	-24.11	-31.12
7	[I]	-61.21	-49.59	-53.06	-41.44	-47.69	-19.66	-28.03
	[XIII]	-38.12	-29.02	-32.86	-23.77	-60.38	-22.11	-38.27
8	[I]	-74.03	-59.80	-62.54	-48.31	-53.24	-23.78	-29.46
	[VIII]	-56.48	-44.41	-47.20	-35.13	-60.75	-26.42	-34.33
9	[I]	-76.82	-62.22	-64.70	-50.10	-53.35	-24.19	-29.15

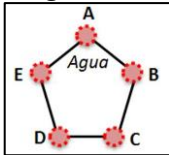
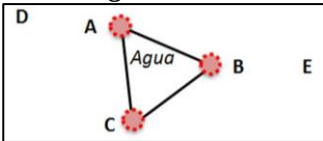
^a Patrón Geométrico. ^b ΔE : no incluye ninguna corrección. ^c ΔE_{ZPE} : incluye la corrección de la ZPE. ^d ΔE_c : incluye la corrección de counterpoise. ^e ΔE_{int} : incluye la corrección de la ZPE y la corrección de counterpoise. ^f %Desviación = $\left| (\Delta E_{int} - \Delta E) / \Delta E_{int} \right| * 100$, las desviaciones para ΔE_{ZPE} y ΔE_c se calcularon de la misma forma. ^g at = heterodímero agua-etanol con el agua como dador de protón en el PH primario y ta = heterodímero etanol-agua con el agua como aceptor de protón en el PH primario.

En la Tabla 5-3 se muestran las entalpías relativas para estos doce heteropentámeros, según su PG, con respecto a los heteropentámeros denominados (a). En el heteropentámero (a) con el PG [I] se definió como A la posición de la molécula de agua mientras que siguiendo en este PG (ciclo tipo pentágono) la dirección de las manecillas del reloj se tiene en las posiciones B y D un *g*₂ y en las posiciones C y E un *t*. Por lo tanto, el agua es dadora de protón en un PH con un etanol *g*₂ y aceptora de protón en un PH con un etanol *t*. En el resto de heteropentámeros con PG [I] se variaron los conformeros de etanol en todas las posiciones con excepción de la posición A en donde siempre se ubicó la molécula de agua. De igual modo se clasificaron los heteropentámeros con el PG [XV], en donde las posiciones A, B y C fueron ocupadas por las tres moléculas que formaron los tres PH primarios en su ciclo característico, siendo la posición B ocupada por la molécula de

etanol aceptora de protón en el PH con el agua como dadora de protón, ver los esquemas generales de los dos PG en la Tabla 5-3. Nótese que las otras dos moléculas interactúan con las del ciclo a través de PH secundarios (C-H---O) como se indicará más adelante y se muestra en los grafos moleculares mostrados en el Anexo A.

Las diferencias entre las entalpías de pentamerización relativas de la Tabla 5-3 son menores de 0.5 kcal/mol entre las estructuras con el PG [I] y [XV], respectivamente. Por lo tanto, esta similitud en la estabilidad termodinámica evidencia que el ordenamiento espacial y el tipo de confórmero de etanol no afectan significativamente el ordenamiento de acuerdo a la estabilidad aunque se aumente el tamaño del heteroagregado siempre que se conserve cierto PG. Esta apreciación concuerda con los resultados reportados previamente para los heterotrímeros [3-74] y aquellos que se mostrarán en la siguiente sección para el caso específico de los heterotetrámeros y para los casos de los heteroagregados de mayor tamaño en donde se obtuvieron estructuras con el mismo PG pero diferentes combinaciones de los confórmeros de etanol. Esto puede ser debido al hecho de que los tres confórmeros de etanol se diferencian energéticamente solo por 0.119 ± 0.014 kcal/mol como fue determinado por Kakar, R. y Quade, C. [1-95] a nivel experimental empleando espectroscopia de microondas y por 0.1 kcal/mol según nuestra aproximación empleada (B3LYP/6-31+G(d)) siendo levemente más estable el monómero trans. Por lo tanto, para los heteroagregados de más de cuatro moléculas no se buscó garantizar que para cada PG se caracterizaran todas las posibles combinaciones de los monómeros de etanol.

Tabla 5-3. Entalpía de pentamerización relativa en kcal/mol.

Patrón geométrico [I] ^a		Patrón geométrico [XV] ^a	
	ΔH_{rel}		ΔH_{rel}
(a) AaBg ₂ CtDg ₂ Et ^b	0.00 (-34.19) ^c	(a) AaBtCtDg ₂ Eg ₂ ^b	0.00 (-13.97) ^c
(b) AaBg ₂ CtDg ₁ Et	-0.28	(b) AaBg ₁ CtDg ₂ Eg ₂	0.09
(c) AaBg ₂ CtDg ₂ Eg ₁	0.07	(c) AaBtCtDg ₁ Eg ₂	0.04
(d) AaBg ₂ CtDg ₁ Eg ₁	-0.02	(d) AaBg ₁ CtDg ₁ Eg ₂	0.06
(e) AaBtCtDtEt	-0.09	(e) AaBtCtDtEt	-0.22
(f) AaBg ₁ Cg ₁ Dg ₁ Eg ₁	0.16	(f) AaBg ₁ Cg ₁ Dg ₁ Eg ₁	-0.22
(g) AaBg ₂ Cg ₂ Dg ₂ Eg ₂	0.42	(g) AaBg ₂ Cg ₂ Dg ₂ Eg ₂	-0.22

^a Esquemas generales de los PG, ver Capítulo IV. ^b Ubicación (-Aa-, B, C, D y E) de los confórmeros de etanol trans (t), gauche 1 (g₁) y gauche 2 (g₂) en las respectivas estructuras consideradas con los PG [I] y [XV]. ^c Los valores entre los paréntesis son las respectivas entalpías de interacción de los pentámeros de referencia.

5.3.2. Clasificación de los patrones geométricos con base en criterios energéticos

El orden de estabilidad de acuerdo a las entalpías de interacción de todos los heteroagregados (etanol)_n-agua, n = 1 a 9, caracterizados en esta tesis se grafican en la Figura 5-1. Se puede observar que a medida que aumenta el número de moléculas de etanol los heteroagregados se hacen más estables pasando de entalpías de dimerización no mayores a -4.81 kcal/mol hasta la entalpía de decamerización de -60.9 kcal/mol. Esta misma observación puede ser hecha teniendo en cuenta los

resultados de Masella y Flament [1-99] quienes mostraron que la estabilidad incrementa con el número de moléculas para los agregados cíclicos de 2 a 6 moléculas de metanol, etanol y terbutanol, respectivamente.

Es importante reiterar que la combinación de los diferentes conformeros de etanol manteniendo un mismo PG no genera diferencias energéticas apreciables. Por ejemplo, todos los heterodímeros con el etanol como aceptor de protón presentan una entalpía de dimerización de -4.8 kcal/mol, es decir, son más estables que aquellos con el etanol como dador de protón que no superaron las 4.2 kcal/mol (ver Tabla 5-4). La mayor estabilidad de los heterodímeros *at*, *ag₂* y *ag₁* sobre los *ta*, *g_{1a}* y *g_{2a}* se puede explicar teniendo en cuenta el efecto inductivo de electrones de la parte alquílica de la molécula de etanol que hace más disponible la nube electrónica sobre su átomo de oxígeno, lo cual no se presenta en la molécula de agua como aceptora de protón. Esto ha sido observado para otros heterodímeros del tipo alcohol-agua como los heterodímeros metanol-agua [1-97, 100][5-7].

Un caso notorio de la similitud energética de los heteroagregados con igual PG y diferentes conformeros de etanol se obtuvo para los heterotetrámeros con PG [I] en donde al variar en las tres posiciones diferentes a la posición del agua los tres conformeros de etanol se dio lugar a los 27 heterotetrámeros estables (ver el recuadro k en la Figura 5-1), los cuales están en un rango estrecho de entalpía de tetramerización de -24.9 a -26.4 kcal/mol. En el caso de todos los heteroagregados de mayor tamaño la situación es similar y dichas diferencias no superaron los 0.6 kcal/mol. Por lo tanto, se consideró representativo para cada PG indicar solamente los parámetros termodinámicos de las estructuras más estables de cada uno de ellos en la Tabla 5-4.

Como ejemplos de las geometrías optimizadas de heteroagregados (etanol)_n-agua, n = 1 a 9, se incluyeron en la Figura 5-1 el heteroagregado más estable y el menos estable a cada valor de n. Es decir, un heteroagregado perteneciente al primer PG y uno perteneciente al último PG para cada caso, ya que las estructuras fueron clasificadas de acuerdo a su PG y estos fueron ordenados según su estabilidad. Los esquemas generales de los PG se mostraron en la Figura 4-1 del Capítulo IV y los datos termodinámicos para las estructuras más estables de cada PG se reúnen en la Tabla 5-4.

Teniendo en cuenta la información mostrada en la Figura 5-1, la mayor estabilidad de estos heteroagregados al aumentar en tamaño no solo responde a un mayor número de moléculas sino a otros factores, a saber: un número más alto de PH primarios (reforzados por efectos cooperativos, ver Capítulos VI y VII), una preferencia por un patrón cíclico o bicíclico que pueda ser formado por dichas interacciones y por ende al comportamiento como aceptor y/o dador de protón de las moléculas de agua y etanol. Por ejemplo, los heterotrímeros con PG [III] (el agua es doblemente dadora de protón) aunque también formaron tres PH primarios al igual que las estructuras con PG [I] (todas las moléculas aceptoras y dadoras de protón al mismo tiempo), son alrededor de 6 kcal/mol menos estables que las estructuras con PG [I] e incluso los heterotrímeros con PG [II] con solo dos PH primarios son más estables que los heterotrímeros con PG [III]. Otro ejemplo es que para los heterohexámeros el PG más estable presenta seis PH primarios aunque se obtuvieron PG con siete PH como el PG [XI] en donde a diferencia del PG [I] no todas las moléculas son aceptoras y dadoras de protón. La diferencia en entalpía de hexamerización en este caso es de alrededor de 9 kcal/mol.

Las energías de interacción reproducen en gran medida el orden de estabilidad de acuerdo a las entalpías de interacción de los PG a cada tamaño de n con algunas pequeñas excepciones (ver Tabla 5-4). Por ejemplo, en los heteropentámeros si se tuviera en cuenta la energía de interacción en lugar de la entalpía el PG [XIV] (PG cíclico, 4 PH) sería más estable que el PG [XIII] (PG lineal, 4 PH) y en los heterohexámeros el PG [XI] (PG bicíclico, 7 PH) sería más estable que el PG [X] (PG cíclico, 5 PH). Sin embargo, en ambos casos la diferencia energética es inferior a 0.3 kcal/mol aunque los PG son bastante diferentes. Por lo tanto, el orden en estabilidad es prácticamente el mismo considerando tanto las energías como las entalpías de interacción y se puede decir que a pesar de que los PG pueden ser bastante diferentes no implican diferencias grandes en las estabilidades indicando que estas superficies de energía potencial son muy planas.

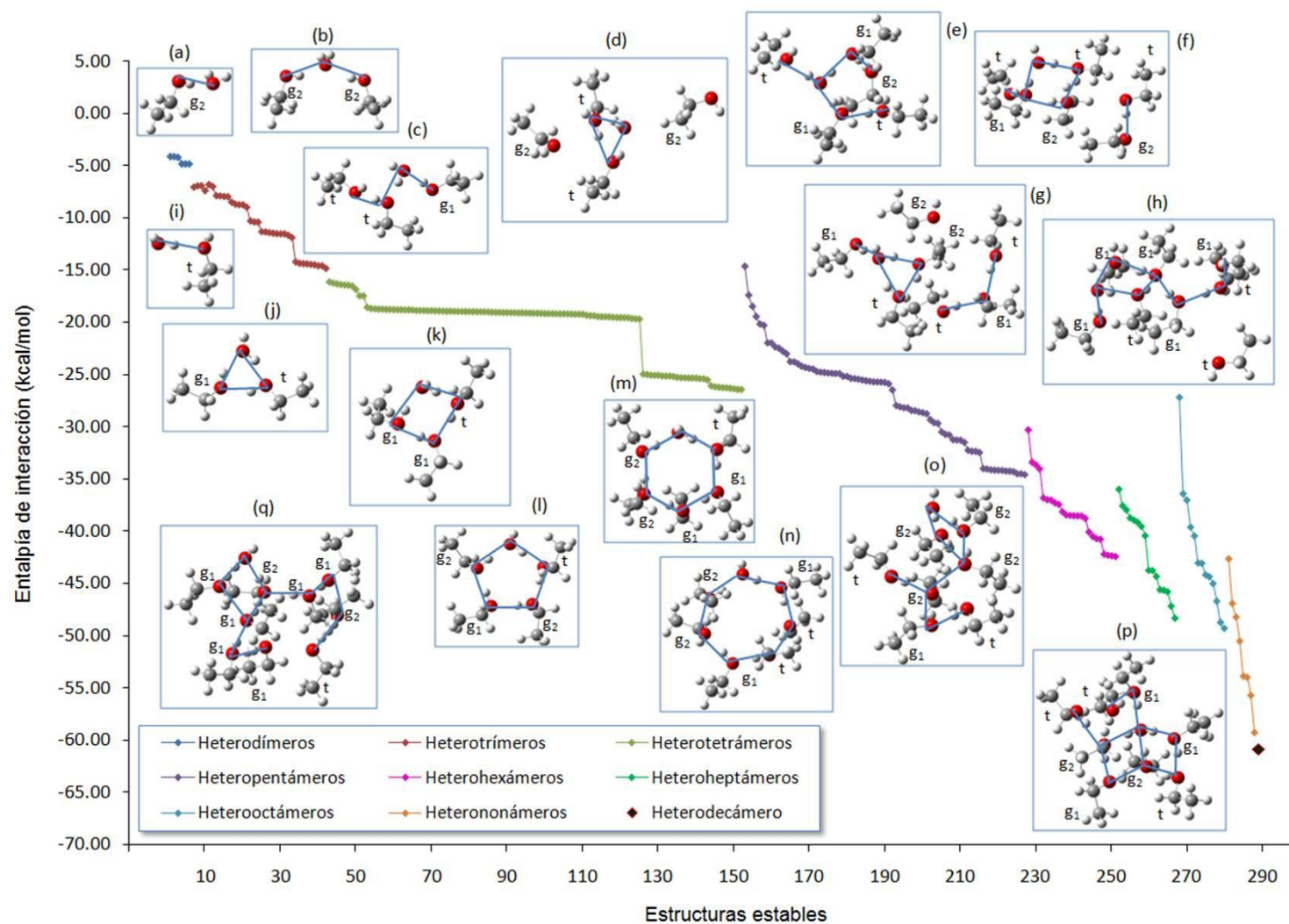


Figura 5-1. Entalpía de interacción de los heteroagregados (etanol)_n-agua, $n = 1$ a 9, evaluados en esta tesis. Estructuras menos estables (a) a (h) y estructuras más estables (i) a (q) de cada tamaño. Las líneas azules en cada estructura indican las distancias O---O de los PH primarios.

Tabla 5-4. Entalpías a 298 K (ΔH_{int}) y energías a 0 K (ΔE_{int} , incluye las correcciones de la ZPE y de Counterpoise) de interacción en kcal/mol. Estructura más estable de cada PG de los heteroagregados (etanol)_n-agua, n = 1 a 9. Poblaciones isoméricas (% X_i).

	(Etanol)-agua			PG	(Etanol) ₂ -agua			(Etanol) ₃ -agua		
	ΔH_{dim}	ΔE_{dim}	% X_i		ΔH_{trim}	ΔE_{trim}	% X_i	ΔH_{tet}	ΔE_{tet}	% X_i
<i>at</i>	-4.81	-3.44	27.2	[I]	-14.57	-11.69	99.7	-26.40	-21.28	100
<i>ag₂</i>	-4.79	-3.56	27.1	[II]	-11.89	-8.97	0.3	-19.66	-15.39	≈0.0
<i>ag₁</i>	-4.79	-3.56	27.1	[III]	-9.01	-6.46	≈0.0	-18.71	-14.19	≈0.0
<i>ta</i>	-4.20	-2.93	7.0	[V]	-8.76	-6.24	≈0.0			
<i>g_{1a}</i>	-4.13	-2.87	5.8	[V]	-7.44	-5.05	≈0.0			
<i>g_{2a}</i>	-4.13	-2.86	5.8							
PG	(Etanol) ₄ -agua				(Etanol) ₅ -agua			(Etanol) ₆ -agua		
	ΔH_{pen}	ΔE_{pen}	% X_i		ΔH_{hex}	ΔE_{hex}	% X_i	ΔH_{hep}	ΔE_{hep}	% X_i
[I]	-34.60	-29.69	96.6		-42.46	-36.78	90.1	-47.16	-38.99	85.8
[II]	-32.46	-27.34	3.0		-40.80	-33.64	3.2	-45.78	-37.76	1.1
[III]	-31.50	-26.45	0.3		-40.74	-34.70	6.4	-45.59	-39.00	12.9
[IV]	-28.74	-24.81	0.1		-38.79	-33.07	0.2	-44.32	-36.61	0.2
[V]	-26.47	-22.14	≈0.0		-37.46	-32.11	0.1	-40.41	-32.75	≈0.0
[VI]	-25.87	-22.12	≈0.0		-37.31	-31.12	≈0.0	-39.52	-32.77	≈0.0
[VII]	-25.72	-21.50	≈0.0		-37.05	-30.89	≈0.0	-39.12	-32.64	≈0.0
[VIII]	-25.70	-22.77	≈0.0		-37.00	-31.40	≈0.0	-38.92	-33.93	≈0.0
[IX]	-25.44	-21.97	≈0.0		-36.84	-31.24	≈0.0	-38.70	-32.09	≈0.0
[X]	-24.69	-21.00	≈0.0		-34.06	-29.22	≈0.0	-37.93	-31.64	≈0.0
[XI]	-22.99	-19.60	≈0.0		-33.67	-29.41	≈0.0	-35.96	-29.81	≈0.0
[XII]	-22.33	-19.25	≈0.0		-33.42	-28.52	≈0.0			
[XIII]	-20.26	-17.05	≈0.0		-30.32	-25.76	≈0.0			
[XIV]	-20.14	-17.36	≈0.0							
[XV]	-13.97	-12.06	≈0.0							
PG	(Etanol) ₇ -agua				(Etanol) ₈ -agua			(Etanol) ₉ -agua		
	ΔH_{oct}	ΔE_{oct}	% X_i		ΔH_{non}	ΔE_{non}	% X_i	ΔH_{dec}	ΔE_{dec}	
[I]	-49.33	-41.44	49.4		-59.33	-48.31	99.6	-60.90	-50.10	
[II]	-48.77	-41.33	46.7		-55.76	-45.85	0.33			
[III]	-46.74	-40.76	3.6		-54.04	-44.55	≈0.0			
[IV]	-45.06	-38.06	≈0.0		-53.93	-44.27	≈0.0			
[V]	-44.40	-38.16	0.1		-50.56	-44.59	≈0.0			
[VI]	-44.22	-38.02	0.1		-48.27	-39.33	≈0.0			
[VII]	-43.11	-35.92	0.0		-46.95	-37.74	≈0.0			
[VIII]	-43.08	-36.09	≈0.0		-42.68	-35.13	≈0.0			
[IX]	-40.50	-33.56	≈0.0							
[X]	-39.65	-34.59	≈0.0							
[XI]	-37.07	-31.18	≈0.0							
[XII]	-36.46	-32.43	≈0.0							
[XIII]	-27.24	-23.77	≈0.0							

Es interesante notar que la comparación entre la energía y la entalpía de interacción de la misma estructura está en el rango de 1.2 kcal/mol a 11.0 kcal/mol hallándose las menores diferencias para los PG menos estables de cada tamaño de heteroagregado. Las diferencias promedio para cada

tamaño de heteroagregado (de $n = 1$ a 9) son de 1.27 kcal/mol, 2.65 kcal/mol, 4.64 kcal/mol, 3.72 kcal/mol, 6.86 kcal/mol, 6.94 kcal/mol, 6.17 kcal/mol, 8.79 kcal/mol y 10.80 kcal/mol, respectivamente. Esto sugiere que de manera general esta diferencia es dependiente del número de PH primarios.

Adicionalmente, el análisis de las poblaciones isoméricas muestra que las estructuras que pertenecen a los PG más estables contribuyen significativamente a los diferentes heteroagregados (ver Tabla 5-4). Las contribuciones de los heterodímeros con el agua como dador de protón representan el 81% de la población isomérica con prácticamente la misma proporción para los tres heterodímeros de este tipo. En efecto se ha observado experimentalmente que se prefiere el etanol como aceptor de protón en el heterodímero y que la geometría más estable que adoptarían dos moléculas de etanol y una de agua sería la de un ciclo con todas las moléculas como aceptoras y dadoras de protón [1-88]. En general, la gran preferencia por el PG con todas las moléculas como aceptoras y dadoras de protón es evidente obteniéndose poblaciones isoméricas de 99.7%, 100%, 96.6%, 90.1%, 85.8% para los tamaños de $n = 2$ a 6 , respectivamente. En el caso de los heterooctámeros ($n = 7$) en donde no se caracterizó dicho PG las estructuras con los PG [I] y [II] presentan poblaciones isoméricas muy similares sumando el 96%, lo cual puede deberse a que en cierto grado son PG similares: cíclicos con todas sus moléculas tanto aceptoras como dadoras de protón con excepción de dos de ellas que son doblemente aceptoras y dadoras de protón. Para los heterononámeros ($n = 8$) también se halló una gran preferencia por el PG [I] ($X_i = 99.6\%$), lo que también puede deberse a que es el único PG bicíclico para este tamaño y con el máximo número de PH primarios, ver esquemas generales de los PG en la Figura 4-1.

Nótese que hasta el tamaño de los heteropentámeros el comportamiento de estos heteroagregados es semejante al sistema con solo moléculas de agua en cuanto a una preferencia por el PG cíclico con todas las moléculas como aceptoras y dadoras de protón [4-1]. Pero para los tamaños de heterohexámeros y heteroheptámeros nosotros también reportamos las estructuras tipo hexágono y heptágono como los PG más estables y probables entre los otros PG caracterizados a dichos tamaños. Sin embargo, para agregados de 6 moléculas de agua este sistema prefiere un PG (tipo prisma) diferente al cíclico [4-14][5-1]. Al parecer con el aumento del tamaño del agregado la parte alquílica de las moléculas de etanol empiezan a prevenir la adopción de PG bastante simétricos y de máxima eficiencia en términos del número de PH que son obtenidos en los agregados de agua, como por ejemplo en el caso de los octámeros de agua en donde se reportan estructuras tipo cubo con formación de 12 PH primarios [4-15, 16].

5.3.3. Análisis termodinámico de los agregados (etanol) $_n$, (metanol) $_n$, $n = 2$ a 10 y heteroagregados (metanol) $_n$ -agua, $n = 1$ a 9

En la Tabla 5-5 se reúnen las $\%X_i$, ΔH_{int} y ΔE_{int} a cada tamaño de agregado para las estructuras caracterizadas en esta tesis para efectos de comparación. El orden de estabilidad y las contribuciones de los diferentes PG a las $\%X_i$ de estos agregados siguen las mismas tendencias observadas en los heteroagregados (etanol) $_n$ -agua, $n = 1$ a 9 . En estos agregados también se observa que el heterodímero metanol-agua con el metanol como aceptor de protón es más estable que aquel con el metanol como dador de protón y las estructuras con los PG [I] son las más estables y con las mayores $\%X_i$. Por ejemplo, el PG I es el más probable para hallar tetrámeros de etanol, metanol y

heterotetrámeros metanol-agua. Nótese que Larsen et al. [1-90] proponen para el tamaño de cuatro moléculas de metanol la adopción de un PG cíclico con simetría S_4 de tetrámeros a través de un estudio en el que se analizaron resultados de IR y Raman comparándose con predicciones computacionales. En el caso de los agregados de 5 y 6 moléculas, los PG [I] a [IV] contribuyen significativamente a sus poblaciones, siendo la principal contribución para todos los casos aquellas estructuras con los respectivos PG [I]. Esta observación está de acuerdo con los reportes para el etanol y el metanol líquido a través de estudios experimentales [4-3, 4, 8], en donde fue hallado que se forman un gran número de agregados de 4, 5 y 6 moléculas, donde sus geometrías deben corresponder a arreglos cíclicos como se resaltó en el Capítulo IV.

Para determinar el orden de estabilidad al comparar los diferentes tipos de agregados entre sí, se calculó la entalpía de interacción relativa de los otros agregados con respecto a la ΔH_{int} de los respectivos heteroagregados (etanol)_n-agua, $n = 1$ a 9. El cálculo es como sigue: $\Delta H_{rel} = \Delta H_{int(a)} - \Delta H_{int(b)}$, en donde a significa un heteroagregado (etanol)_n-agua y b significa un agregado (etanol)_n, (metanol)_n o heteroagregado (metanol)_n-agua con el mismo PG que a . Por lo tanto, ΔH_{rel} negativo significa que el heteroagregado (etanol)_n-agua es más estable que el otro agregado con el cual está siendo comparado y viceversa. Las magnitudes de las ΔH_{rel} van desde valores tan pequeños como -0.07 kcal/mol (PG [I], (metanol)₃-agua) a valores de 4.31 kcal/mol (PG [I], (metanol)₆-agua) sin superar las 3 kcal/mol hasta el tamaño de seis moléculas. Es interesante que se hallen diferencias significativas a los tamaños de agregados más grandes, así por ejemplo, el decámero (metanol)₁₀ es 4.19 kcal/mol más estable que el heterodecámero (etanol)₉-agua. Para algunos tamaños de agregado como aquellos formados por 5 y 6 moléculas se aprecia incluso el siguiente ordenamiento en estabilidad: (metanol)_n-agua > (metanol)_n > (etanol)_n-agua > (etanol)_n. En el caso de los heteropentámeros hay ΔH_{rel} negativos entre -0.69 y -2.13 kcal/mol solamente para pentámeros (etanol)₅ pero los pentámeros (metanol)₅ y heteropentámeros (metanol)₄-agua presentan ΔH_{rel} positivos entre los rangos de 0.33 kcal/mol a 2.14 kcal/mol y 0.44 kcal/mol a 2.37 kcal/mol, respectivamente. La única excepción es el pentámero (metanol)₅ que pertenece al PG [X]. Por lo tanto, los heteropentámeros (etanol)₄-agua son un poco más estables que los pentámeros (etanol)₅ pero ellos son un poco menos estables que los agregados con las moléculas de metanol. Además, es posible apreciar que en general los valores de ΔH_{rel} para los heteropentámeros (metanol)₄-agua son un poco más grandes que esos valores de los pentámeros (metanol)₅ al compararse cada PG por separado completándose así dicha secuencia de estabilidad. Similarmente, el ΔH_{rel} de los hexámeros (etanol)₆ están en el rango de -0.29 a -0.90 kcal/mol mientras que los ΔH_{rel} de los hexámeros (metanol)₆ y heterohexámeros (metanol)₅-agua están en los rangos de 1.35 kcal/mol a 2.73 kcal/mol y 1.10 kcal/mol a 2.39 kcal/mol, respectivamente.

Nuestras entalpías de interacción están en buen acuerdo con los datos recopilados para agregados (etanol)_n, $n = 2$ y 4 y (metanol)_n, $n = 2$ y 4 por Curtiss y Blander [1-84] en su reporte acerca de las propiedades termodinámicas de complejos enlazados por PH en fase gaseosa. Las energías de dimerización están entre -2.6 kcal/mol y 6.2 kcal/mol, rango que incluye nuestros valores que están entre 4.2 kcal/mol y 4.5 kcal/mol, ver Tabla 5-5. Las entalpías de tetramerización del etanol están entre -18.0 kcal/mol y 26.0 kcal/mol, rango dentro del cual se ubican las entalpías de las estructuras con PG [I] y [II] de las cuales se propone que aquellas con PG [I] deben ser las más probables.

Tabla 5-5. Termodinámica de los agregados caracterizados para efectos de comparación, kcal/mol.

(Etanol) ₂	ΔH_{dim}	ΔE_{dim}	% <i>X</i> _i	Agregado	ΔH_{int}	ΔE_{int}			
<i>tt</i>	-4.34	-3.65	11.8	(metanol) ₂	-4.52	-3.65			
<i>tg</i> ₁	-4.49	-3.88	14.3	(metanol)-agua	-4.37	-2.96			
<i>tg</i> ₂	-4.49	-3.97	14.4	Agua-(metanol)	-4.75	-3.31			
<i>g</i> ₁ <i>g</i> ₁	-4.39	-3.75	11.0	(etanol) ₃ [I]	-14.11	-12.20			
<i>g</i> ₁ <i>t</i>	-4.16	-3.45	8.0	(metanol) ₃ [I]	-14.73	-12.18			
<i>g</i> ₁ <i>g</i> ₂	-4.28	-3.68	9.5	(metanol) ₂ -agua [I]	-14.86	-11.52			
<i>g</i> ₂ <i>g</i> ₂	-4.30	-3.71	9.7	(metanol) ₂ -agua [IV]	-7.96	-5.75			
<i>g</i> ₂ <i>t</i>	-4.29	-3.59	9.6						
<i>g</i> ₂ <i>g</i> ₁	-4.42	-3.76	11.6						
PG	(Etanol) ₄			(Metanol) ₄			(Metanol) ₃ -agua		
	ΔH_{tet}	ΔE_{tet}	% <i>X</i> _i	ΔH_{tet}	ΔE_{tet}	% <i>X</i> _i	ΔH_{tet}	ΔE_{tet}	% <i>X</i> _i
[I]	-25.80	-22.83	100.0	-26.04	-21.07	100.0	-26.33	-21.29	100.0
[II]	-18.65	-16.68	≈0.0	-19.93	-17.14	≈0.0	-19.84	-16.25	≈0.0
[III]	-16.36	-14.09	≈0.0	-17.28	-15.00	≈0.0	-17.51	-14.25	≈0.0
PG	(Etanol) ₅			(Metanol) ₅			(Metanol) ₄ -agua		
	ΔH_{pen}	ΔE_{pen}	% <i>X</i> _i	ΔH_{pen}	ΔE_{pen}	% <i>X</i> _i	ΔH_{pen}	ΔE_{pen}	% <i>X</i> _i
[I]	-33.81	-29.74	99.6	-35.60	-30.21	99.7	-35.85	-29.37	94.1
[II]							-33.67	-27.39	5.6
[III]	-30.04	-26.52	0.4	-31.83	-26.89	0.3	-31.94	-26.06	0.3
[IV]							-29.61	-24.35	≈0.0
[V]							-27.66	-22.06	≈0.0
[VI]	-25.18	-19.94	≈0.0	-26.39	-22.46	≈0.0	-26.75	-21.94	≈0.0
[VII]	-24.48	-21.94	≈0.0						≈0.0
[VIII]	-24.91	-22.40	≈0.0						≈0.0
[IX]							-26.11	-16.68	≈0.0
[X]				-24.38	-20.78	≈0.0	-26.34	-21.51	≈0.0
[XI]							-23.72	-19.32	≈0.0
[XII]				-24.47	-20.88	≈0.0	-24.70		≈0.0
[XIII]							-21.93	-17.78	≈0.0
[XIV]	-18.01	-17.40	≈0.0						≈0.0
[XV]	-13.33	-13.57	≈0.0						≈0.0
PG	(Etanol) ₆			(Metanol) ₆			(Metanol) ₅ -agua		
	ΔH_{hex}	ΔE_{hex}	% <i>X</i> _i	ΔH_{hex}	ΔE_{hex}	% <i>X</i> _i	ΔH_{hex}	ΔE_{hex}	% <i>X</i> _i
[I]	-41.56	-35.54	97.6	-44.01	-38.20	99.8	-44.24	-37.02	77.5
[II]							-43.11	-34.98	14.9
[III]							-42.71	-35.06	7.5
[IV]	-38.41	-33.24	1.9	-41.12	-34.50	0.2			
[V]							-38.65	-31.77	≈0.0
[VI]							-39.08	-31.60	≈0.0
[VII]							-38.65	-30.74	≈0.0
[VIII]							-38.32	-31.40	≈0.0
[IX]	-36.12	-32.24	0.4	-38.30	-32.44	≈0.0	-38.45	-31.55	≈0.0
[X]	-34.61	-30.22	≈0.0	-36.79	-31.11	≈0.0	-36.45	-30.12	≈0.0
[XI]							-34.76	-28.82	≈0.0
[XII]	-33.12	-28.83	≈0.0	-34.77	-29.10	≈0.0	-34.86	-28.34	≈0.0
[XIII]							-31.47	-25.82	≈0.0
	n	(Etanol) _n		(Metanol) _n		n	(Metanol) _n -agua		
		ΔH_{int}	ΔE_{int}	ΔH_{int}	ΔE_{int}		ΔH_{int}	ΔE_{int}	
	7	-47.61	-40.35	-51.24	-42.98	6	-51.47	-42.12	
	8			-51.23	-41.38	7	-50.83	-38.40	
	9					8	-63.23	-50.33	
	10	-61.29	-50.98	-65.09	-53.05	9			

Las entalpías de trimerización y octamerización para agregados de metanol de -14.7 kcal/mol y -51.2 kcal/mol, respetivamente (ver Tabla 5-5) se alejan de dichos datos recopilados en este reporte [1-84] de -12.53 ± 0.12 kcal/mol y -67.8 ± 0.28 kcal/mol, respectivamente. Esto puede ser debido a que para estos casos no se hizo una búsqueda rigurosa de los posibles PG que pudieran adoptar estos agregados y que pudieran presentar entalpías de interacción más cercanas a lo reportado por Curtiss y Blander [1-84]. Por otro lado, es interesante resaltar que los dímeros de etanol presentan entalpías y energías de dimerización similares con mayor contribución desde los dímeros con el etanol trans como la molécula dadora de protón. Sin embargo, como fue mostrado por Emmeluth et al. [5-8] el ordenamiento en estabilidad de estos agregados es bastante dependiente la aproximación empleada y en el caso de este reporte el dímero más estable no incluye el confórmero trans.

5.3.4. División de la energía de interacción

Los resultados de los cálculos de la descomposición de la energía de interacción para el heterodímero etanol-agua con las bases 6-31+G(d), 6-31+G(d,p) y 6-31++G(d) con los dos esquemas KM y RVS se muestran en la Tabla 5-6. En el caso de KM se obtiene una descomposición de la energía de interacción en cinco componentes: energía electrostática (Elec), de repulsión e intercambio (Rep-int), de polarización (Pol), de transferencia de carga (TC) y de Mezclado (Mez). Estas mismas componentes son las que se obtienen con el esquema RVS con excepción de la energía Mez, en el Capítulo III se hizo una breve descripción de estos métodos. En algunos casos los métodos no lograron describir de manera lógica algunos de los componentes de la energía y por lo tanto se ubicó un guión en sus respectivas casillas.

Tabla 5-6. Descomposición de la energía de interacción del heterodímero agua-etanol (trans) calculados con HF (kcal/mol). Elec: energía electrostática. Rep-int: energía de repulsión e intercambio. Pol: energía de polarización. TC: energía de transferencia de carga.

Componente	6-31+G(d)		6-31+G(d,p)		6-31++G(d)	
	KM ^a	RVS ^b	KM	RVS	KM	RVS
Elec	-11.63	-11.63	-	-	-11.70	-11.70
Rep-int	9.31	9.31	9.49	9.49	9.43	9.43
Pol	-1.80	-1.31	-1.81	-1.28	-1.91	-1.33
TC	-2.35	-1.40	-2.34	-	-2.38	-1.34

^a Kitaura-Morokuma. ^b Reduced Variational Space.

Haciendo una comparación entre los datos disponibles de la Tabla 5-6, los valores con KM y RVS son muy similares tanto en magnitud como en signo mostrando que de manera cualitativa se pueden hallar las mismas tendencias con la base 6-31+G(d) en comparación de aquellas con una función difusa de más o una de polarización p. Por lo tanto, para el resto de cálculos de descomposición de la energía de interacción se empleó esta base que fue la misma utilizada para los cálculos de optimización de dichas estructuras. También se observa que en gran medida la contribución Elec es cancelada por la energía de Rep-int, pero el resultado aún es del mismo orden de magnitud que las componentes de polarización y transferencia de carga, de modo que estas dos últimas componentes también aportan de manera significativa a la fortaleza de este PH. Vale la pena resaltar que desde el tamaño de los heterodímeros los PH en el sistema etanol-agua tienen una influencia significativa desde la energía de Pol, incluso mayor que desde la TC a diferencia de lo reportado para el dímero de agua según la división de su energía de interacción empleando el esquema KM con las bases

STO-3G, 4-31G y 6-31G(d,p) en donde se halló que la energía Pol presenta la menor contribución para todas las bases empleadas [1-112].

En la Tabla 5-7 se reúnen los resultados para todos los heteroagregados (etanol)_n-agua y (metanol)_n-agua seleccionados para llevar a cabo este tipo de análisis junto con sus respectivas energías de interacción y energías cooperativas calculadas con los resultados de los cálculos de optimización y frecuencias con B3LYP/6-31+G(d). Con respecto a esto último vemos que para todas las estructuras consideradas hay presencia de efectos cooperativos positivos globales entre los PH primarios ya que la energía de interacción no corresponde a la sumatoria de las respectivas energías de dimerización, obteniéndose en todos los casos un valor más exotérmico. La energía cooperativa crece con el aumento del tamaño para ambos tipos de heteroagregados con excepción del tamaño de $n = 8$ (ver los esquemas generales de los diferentes PG en el Capítulo IV). Dicha excepción puede deberse a un mutuo debilitamiento entre los PH donde el agua es doblemente dadora de protón así como en donde ella y dos de las moléculas de alcohol son doblemente aceptoras de protón (en el Capítulo VI se dará una explicación más detallada de los efectos cooperativos caracterizándolos de manera individual para cada interacción). En el caso del heteroheptámero (etanol)₆-agua la energía cooperativa también disminuye y esto podría ser explicado teniendo en cuenta que aunque se forma un PG cíclico con todas las moléculas actuando como aceptoras y dadoras de protón, este no es tan simétrico como en las demás estructuras de menor tamaño con dicho PG. Esto puede ser debido a la influencia de la parte alquílica de las moléculas de etanol y lo cual no es tan determinante en el caso del heteroheptámero (metanol)₆-agua en el cual sus cadenas alquílicas son más cortas. Adicionalmente, en términos del porcentaje de la energía cooperativa, observamos la gran importancia que tienen los efectos cooperativos en el fortalecimiento de las estructuras hallándose porcentajes de hasta 42%.

Los resultados de la descomposición de la energía de interacción reunidos en la Tabla 5-7 muestran que son varios los casos en los que no se obtuvo una descripción lógica de algunos componentes ni con KM ni con RVS para los heteroagregados (etanol)_n-agua, véase por ejemplo las columnas para la componente TC. Sin embargo una información un poco más completa se pudo obtener para los heteroagregados (metanol)_n-agua, hallándose con ambos métodos y todos los tamaños los componentes Elec, Rep-int y Pol aunque el componente TC no fue descrito satisfactoriamente a todos los valores de n . En este último caso al comparar los resultados de KM y RVS se observa que RVS mostró un mejor desempeño. Además, como se mencionó para el heterodímero, para el resto de heteroagregados se observa que los valores de las respectivas componentes halladas con KM y RVS son similares en magnitud y sentido.

Teniendo en cuenta lo anterior se graficaron los valores calculados con RVS para ambos tipos de heteroagregados en la Figura 5-2. Para facilitar el análisis de los resultados en la Figura 5-2 se reunió en un solo término los componentes Elec y Rep-int (Elec-Rep-int). Es evidente que no hay diferencias significativas para ambos tipos de heteroagregados lo que permite inferir el comportamiento de las componentes que no pudieron ser bien descritas para los heteroagregados (etanol)_n-agua observando las tendencias mostradas por los heteroagregados (metanol)_n-agua. Las curvas en la Figura 5-2 indican que en general con el aumento del tamaño del heteroagregado y de sus estabilidades casi todos los componentes de la energía de interacción también aumentan en más o menos las mismas proporciones. Para todos los casos la componente Pol es mayor que la

componente TC y a pesar de la contribución significativa de parte de la componente Rep-int ésta no logra cancelar en su totalidad la atracción electrostática de modo que también con el aumento en el tamaño del heteroagregado la componente total Elec-Rep-int también aumenta. Además se observa que aunque hay una disminución de la energía cooperativa al tamaño de $n = 8$ esto no afectó las tendencias observadas. Esto indica que hay una dependencia de los valores de los componentes en los que fue dividida la energía de interacción con respecto al aumento del número de moléculas, es decir, con respecto al aumento en la estabilidad total de los heteroagregados. Sin embargo, esta dependencia no permite hacer una diferenciación con respecto a la fortaleza individual de las interacciones y de sus geometrías.

Tabla 5-7. Descomposición de la ΔE_{int} con el nivel HF/6-31+G(d) de los heteroagregados más estables de (etanol)_n-agua y (metanol)_n-agua, $n = 1$ a 6 y 8. Elec: energía electrostática. Rep-int: energía de repulsión e intercambio. Pol: energía de polarización. TC: energía de transferencia de carga. E_{COOP} : energía cooperativa. % E_{COOP} : porcentaje de la energía cooperativa. Valores en kcal/mol.

(Etanol) _n -agua								
n	Elec		Rep-int		Pol		TC	
	KM ^a	RVS ^b	KM	RVS	KM	RVS	KM	RVS
1	-11.63	-11.63	9.31	9.31	-1.80	-1.31	-2.35	-1.40
2	-	-	19.26	19.26	-	-	-	-
3	-59.95	-59.95	56.45	56.45	-14.26	-10.93	-	-
4	-78.30	-78.30	74.94	74.94	-19.33	-15.62	-	-
5	-	-	90.85	90.85	-24.11	-19.63	-	-
6	-	-	103.68	103.68	-27.96	-22.58	-	-
8	-	-	127.76	127.76	-	-	-	-
(Metanol) _n -agua								
n	Elec		Rep-int		Pol		TC	
	KM	RVS	KM	RVS	KM	RVS	KM	RVS
1	-11.48	-11.48	9.14	9.14	-1.62	-1.21	-2.23	-1.27
2	-34.09	-34.09	30.04	30.04	-7.34	-4.79	-	-4.17
3	-58.95	-58.95	55.93	55.93	-13.25	-10.41	-	-8.74
4	-79.28	-79.28	75.65	75.65	-18.31	-15.64	-	-
5	-96.91	-96.91	92.44	92.44	-23.06	-19.83	-	-
6	-110.85	-110.85	105.27	105.27	-26.89	-23.04	-	-16.38
8	-142.45	-142.45	132.76	132.76	-31.74	-25.46	-	-21.08
(Etanol) _n -agua				(Metanol) _n -agua				
n	ΔE_{int}	E_{COOP}	% E_{COOP}	N	ΔE_{int}	E_{COOP}	% E_{COOP}	
1	-3.44	0.00	0.00	1	-3.31	0.00	0.00	
2	-11.69	-1.50	12.82	2	-11.52	-1.60	13.89	
3	-21.28	-7.33	34.47	3	-21.30	-7.73	36.29	
4	-29.69	-11.98	40.37	4	-29.37	-12.15	41.37	
5	-36.78	-15.45	42.02	5	-36.27	-15.40	42.46	
6	-38.99	-14.20	36.42	6	-42.12	-17.60	41.79	
8	-48.31	-12.76	26.41	8	-50.33	-15.89	31.57	

^a Kitaura-Morokuma. ^b Reduced Variational Space.

Los resultados están de acuerdo con lo reportado para los agregados de hasta cuatro moléculas de agua, de metanol y todas sus combinaciones empleando el esquema RVS [1-97] en donde se halló el siguiente orden: Pol > TC > Elec-Rep-int. Además, la observación hecha para el heterodímero de que la componente Pol es significativa e incluso mayor en comparación de la componente energética TC se cumple para todos los tamaños y es una característica que vale la pena resaltar como una diferencia entre estos heteroagregados y los agregados de agua. Se ha propuesto que la estabilización de agregados de agua de más de dos moléculas se debe tanto a la TC como a la Pol cooperativas [1-113][3-29], siendo mucho menor la contribución desde la Pol en comparación de la TC. Así que puede decirse que la parte alquílica de las moléculas de alcohol contribuyen al aumento de la componente de polarización como explicó Mandal et al. [1-97]. Sin embargo dada

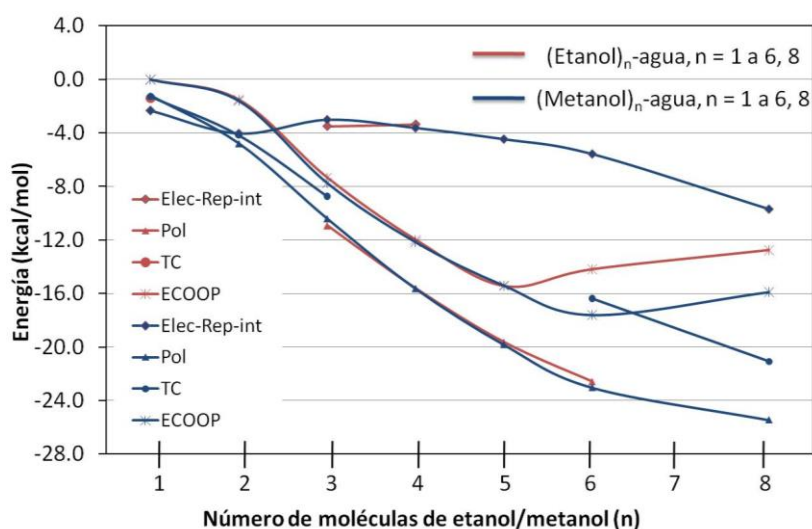


Figura 5-2. Energía electrostática y de repulsión e intercambio (Elec-Rep-int), energía de polarización (Pol), energía de transferencia de carga (TC) y energía cooperativa (ECOOP, B3LYP/6-31+G(d)) con respecto al aumento en el tamaño de los heteroagregados (etanol)_n-agua y (metanol)_n-agua, n = 1 a 6 y 8 calculadas según el esquema RVS con el nivel HF/6-31+G(d).

nuestra similitud entre los resultados para ambos tipos de heteroagregados, este efecto es significativo al pasar de agua a metanol pero no tanto al pasar de metanol a etanol del modo como fueron estudiados (en fase gaseosa y hasta el tamaño de n = 8). Es posible esperar diferencias significativas entre los resultados (en cuanto a magnitud y no con respecto a tendencias) si se compararan heteroagregados con alcoholes de cadenas alquílicas más largas o ramificadas en acuerdo a lo observado por Masella y Flament [1-99]. Estos autores estudiaron agregados cíclicos de hasta seis moléculas de metanol, etanol y ter-butanol hallando que la polarización cooperativa aumenta con el tamaño del agregado y también depende del tipo de monómero. Los agregados de agua presentaron la menor polarización cooperativa y la mayor contribución de este tipo se observó en los agregados de ter-butanol mientras que las contribuciones desde la polarización cooperativa para los agregados de metanol y etanol fueron del mismo orden.

5.4. Conclusiones

El análisis de la entalpía de interacción permitió clasificar los diferentes PG según su estabilidad a cada tamaño de n, el cual responde no solo al número de PH primarios sino a sus preferencias geométricas. El orden de estabilidad fue en general seguido también por la energía de interacción para la cual se determinó el efecto de varias correcciones sobre su valor a todos los tamaños de n considerados. La entalpía de interacción aumentó de -4.8 kcal/mol a -60.9 kcal/mol mientras que la

energía de interacción pasó de -3.4 kcal/mol a -50.1 kcal/mol hallándose correcciones por el efecto de la temperatura entre 1.2 kcal/mol y 11.0 kcal/mol, es decir que la diferencia entre las respectivas energías y entalpías de interacción aumenta con el número de PH primarios. La población isomérica predice que hay una mayor probabilidad de hallar heterodímeros con el agua como dadora de protón en el PH primario, también se observa que al aumentar el tamaño de los heteroagregados la mayor probabilidad de existencia la presentan las estructuras con el respectivo PG más estable lo que indica una preferencia por PG cíclico sobre los lineales o ramificados. El orden de estabilidad y las preferencias geométricas reflejan la existencia de los efectos cooperativos entre los PH primarios. La comparación entre todos los tipos de heteroagregados y agregados analizados en esta tesis indica que, aunque algunas diferencias son tan pequeñas como 0.07 kcal/mol, en algunos casos se halló el siguiente orden de estabilidad: (metanol)_n-agua > (metanol)_n > (etanol)_n-agua > (etanol)_n, de 2 a 10 moléculas.

La descomposición de la energía de interacción mostró la misma naturaleza para las interacciones en ambos tipos de heteroagregados, ya que se obtuvieron valores similares y el mismo comportamiento para las diferentes componentes de la energía de interacción. Se halló una contribución significativa desde los componentes de la energía de polarización y la transferencia de carga las cuales aumentan con el aumento del tamaño del heteroagregado aunque la energía cooperativa disminuya. En resumen, se observa gran similitud energética (incluso en algunos casos una mayor estabilidad de las estructuras con moléculas de metanol) de todos los heteroagregados y agregados caracterizados en la presente tesis hasta el tamaño de 10 moléculas considerando únicamente los PH primarios. Por lo tanto, esto no permite determinar por qué se observa a la proporción aproximada de 9 a 1 entre etanol y agua el comportamiento especial de la formación de un azeótropo y motivan la búsqueda de la relación entre la fortaleza de los PH secundarios y las interacciones H---H con sus estabilidades (Capítulos VI y VII).

Referencias

- 5-1. Hincapié, G., et al., Structural studies of the water hexamer. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114* (29), 7809.
- 5-2. Sum, A. K.; Sandler, S. I., Ab initio calculations of cooperativity effects on clusters of methanol, ethanol, 1-propanol, and methanethiol. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104* (6), 1121-1129.
- 5-3. Masella, M., et al., A theoretical study of nonadditive effects in four water tetramers. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1998**, *94* (18), 2745-2753.
- 5-4. Wang, Y.; Balbuena P. B., Associations of alkyl carbonates: intramolecular C-H---O interactions. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105* (43) 9972-9982.
- 5-5. Lutz, H. D., Structure and strength of hydrogen bonds in inorganic solids. *J. Mol. Struct.* **2003**, *646* (1-3), 227-236.
- 5-6. Volkov, A., et al., Dependence of the intermolecular electrostatic interaction energy on the level of theory and the basis set. *J. Chem. Theory Comput.* **2005**, *2* (1), 81-89.
- 5-7. Gonzalez, L., et al., High level ab initio and density functional theory studies on methanol--water dimers and cyclic methanol(water)₂ trimer. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109* (1), 139-150.

- 5-8. Emmeluth, C., et al., Combined jet relaxation and quantum chemical study of the pairing preferences of ethanol. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7 (5), 991-997.

CAPITULO VI

Caracterización geométrica y espectroscópica de puentes de hidrógeno primarios y secundarios. Efectos cooperativos

Resumen

En el presente capítulo se caracterizan los tipos de interacciones débiles (O-H---O, C-H---O y H---H) que se encontraron en los cuatro sistemas analizados en esta tesis por medio del análisis de sus longitudes y órdenes de enlace. La formación de dichas interacciones se evidenció a través de la observación de los caminos de enlace en sus respectivos grafos moleculares. El análisis de estos dos parámetros permitió determinar que los efectos cooperativos son significativos solo entre los PH primarios (O-H---O) generando un fortalecimiento o un debilitamiento de los mismos. A pesar del fortalecimiento de la mayoría de los PH, incluso los PH más cortos siguen perteneciendo a la categoría de PH moderados al igual que los PH secundarios (C-H---O) que en general fueron más largos y menos fuertes que PH primarios. Esto fue confirmado con el análisis de otra serie de indicadores de cooperatividad como las distancias O---O y elongaciones de los enlaces O-H con respecto al aumento en el tamaño de las estructuras. Se encontró que el orden de estabilidad de los diferentes patrones geométricos en los que fueron clasificadas las estructuras responde a una preferencia por configuraciones en las que la mayoría de los PH estén favorecidos por efectos cooperativos más que por el tipo de moléculas que los conformen.

6.1. Introducción

Como un resultado de las pocas investigaciones disponibles en la literatura científica respecto al sistema molecular (etanol)_n-agua, los efectos cooperativos no han sido evaluados en este sistema, aunque cuentan con gran reconocimiento en sistemas enlazados por puentes de hidrógeno (PH) tales

como agregados de agua [1-113][6-1, 2], etanol [1-115], metanol [1-117], terbutanol [1-99] y algunos agregados de metanol/agua [1-97][5-7].

Se han caracterizado dos tipos de cooperatividad entre los PH: cooperatividad π y cooperatividad σ [3-81]. La cooperatividad π se da cuando el PH se forma entre moléculas con varios enlaces π conjugados, lo cual se designa como interacción de PH asistida por resonancia. Un ejemplo de esta cooperatividad son los PH intramoleculares estudiados por Gilli et al. [6-3, 4] en β -dicetonas y β -enaminonas. Para el caso específico de esta tesis, la cooperatividad de interés es la cooperatividad σ observada en agregados con formación de más de un PH formando cadenas o ciclos en los que los grupos funcionales que forman dichas interacciones presentan propiedades como aceptores y dadores de protón así como doblemente dadores y/o doblemente aceptores de protón.

Una de la explicaciones cualitativas de estos efectos es la propuesta por Mó et al. [1-118] en términos del comportamiento ácido/base de las moléculas, la cual es una aproximación que ha proporcionado buenos resultados no solo en trímeros de agua sino también en trímeros de metanol y heterotrímeros metanol/agua [1-100]. Estos autores hallaron que la estabilidad relativa de los diferentes PH obedece a dicho esquema ácido/base en acuerdo con el análisis experimental de Huyskens [6-5] en donde el carácter ácido (o básico) decrece cuando la molécula de agua se comporta como doblemente dadora de protón (o como doblemente aceptora de protón). Otra explicación de estos efectos es la propuesta en términos de la polarización mutua entre las moléculas que forman el agregado, como fue resaltado por Steiner [1-58] en su revisión acerca de los PH en estado sólido y que nosotros aplicamos al caso particular de las interacciones en el sistema etanol-agua, como se detalla a continuación.

En la Figura 6-1 se muestra un esquema de una molécula de agua interactuando con cuatro moléculas de etanol a través de cuatro PH con el fin de facilitar la descripción del concepto de los efectos cooperativos, específicamente la cooperatividad σ . En dicha figura se muestra el agua como

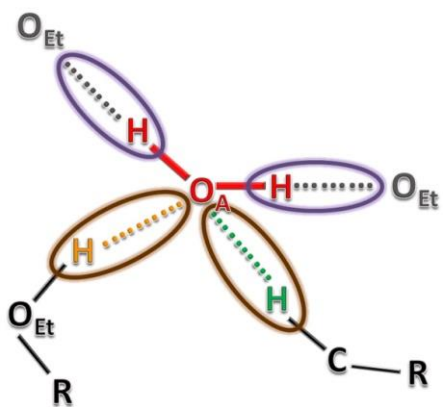


Figura 6-1. Ilustración de la cooperatividad sigma entre cuatro interacciones débiles en un heteropentámero (etanol)₄-agua.

doblemente dadora de protón en dos PH primarios ($O_A-H \cdots O_{Et}$: líneas punteadas grises) en donde O_{Et} representan los oxígenos de dos de las moléculas de etanol, el resto de estructura molecular de dichas moléculas de etanol se omite. La molécula de agua también actúa como doblemente aceptora de protón formando un PH primario ($O_{Et}-H \cdots O_A$: línea punteada naranjada) y un PH secundario ($C-H \cdots O_A$: línea punteada verde). En el caso del PH primario $O_{Et}-H \cdots O$, se representa explícitamente el grupo hidroxilo de la molécula de etanol involucrada como $O_{Et}-H$ y el resto de la estructura molecular de dicha molécula de etanol se representa como R. Para el PH secundario, se resalta que el H del PH es uno de la

parte alquílica de la molécula de etanol involucrada mostrando su enlace con un carbono y el resto de estructura molecular de dicha molécula se representa como R.

Si un grupo $D^{\delta-}-H^{\delta+}$ forma un PH, $D^{\delta-}-H^{\delta+}---A^{\delta-}$, este PH adquiere más polaridad. Por ejemplo, en la Figura 6-1 los enlaces O_A-H en el agua se tornan más polares al formar cada uno una interacción representada por la línea punteada gris. Similarmente, si un grupo $D^{\delta-}-H^{\delta+}$ forma un PH, $Y^{\delta-}-H^{\delta+}---D^{\delta-}-H^{\delta+}$, este PH también adquiere más polaridad. Por ejemplo, en la Figura 6-1 los enlaces O_A-H en el agua se polarizan por la formación de interacciones representadas por las líneas punteadas naranjada y verde con moléculas de etanol. Por lo tanto, al formarse una cadena con dos PH del tipo $Y-H---D-H---A$, ambos PH se fortalecen mutuamente. De nuevo refiriéndonos a la Figura 6-1, lo anterior se ejemplifica con la cadena $R-O_{Et}-H---O_A-H---O_{Et}$ la cual tiene una fortaleza mayor a la sumatoria de los dos PH que la forman. Así, una secuencia de un PH donde el agua actúa como un aceptor de protón (óvalo café) seguido de un PH en donde el agua actúa como un dador de protón (óvalo morado) expresa un efecto cooperativo. Nótese que además de esta secuencia pueden darse según este esquema otros tres tipos de secuencias: óvalo café - óvalo morado, ya que el agua está siendo aceptora de protón en dos PH diferentes (hidrógeno de la parte hidróxílica del etanol e hidrógeno de la parte alquílica de la molécula de etanol). Por otro lado, la secuencia de dos PH donde el agua actúa como doblemente aceptora de protón (óvalos cafés) y la secuencia de dos PH donde el agua actúa como doblemente dadora de protón (óvalos morados) en la Figura 6-1 ejemplifican casos en los que dichas interacciones se debilitan entre sí, lo cual es llamado por algunos autores efectos anticooperativos o competitivos [1-58][5-5]. En resumen, la formación de los PH provoca cambios en las posiciones nucleares y con esto una redistribución de la densidad electrónica de cada sistema y por lo tanto en la polarizabilidad de las moléculas.

En este capítulo se presenta la caracterización en términos de datos geométricos y espectroscópicos de los PH primarios formados en los heteroagregados y agregados reportados en esta tesis explicando los resultados en términos de la cooperatividad o anticooperatividad que hay entre ellos. No se observaron efectos cooperativos entre los otros tipos de interacciones débiles formadas en estos agregados (PH secundarios e interacciones $H---H$).

6.2. Detalles computacionales

La evaluación de los efectos cooperativos se llevó a cabo principalmente por medio del análisis de los cambios en las distancias $H---O$ y $O---O$, el “red-shift” del modo de estiramiento del enlace $O-H$ en las moléculas dadoras de protón, al igual que su elongación para cada PH. Ver en el Capítulo I, Secciones 1.4.1.1 y 1.4.1.2 una descripción del concepto de “red-shift” así como algunos ejemplos. También se calculó el factor de cooperatividad A_b , definido como $A_b = (\Delta\nu_{OH})/(\Delta\nu'_{OH})$ [6-5, 6] donde se relaciona el “red-shift” de la frecuencia de estiramiento de cada enlace $O-H$ de las moléculas dadoras de protón en el heteroagregado o agregado ($\Delta\nu_{OH}$) con el correspondiente “red-shift” en el heterodímero o dímero ($\Delta\nu'_{OH}$). Este parámetro se considera un indicativo de la influencia de un primer PH sobre la formación de un segundo PH. Valores de A_b mayores a la unidad indican un fortalecimiento en el PH del heteroagregado o agregado con respecto a los heterodímeros o dímeros y valores menores a la unidad indican un debilitamiento de estas interacciones.

El “red-shift” de la frecuencia de estiramiento del enlace $O-H$ en la molécula dadora de protón debido a la formación de un PH primario se calculó como la diferencia entre su frecuencia armónica del modo de estiramiento y la frecuencia del mismo modo para el monómero aislado. En el caso de

PH primarios formados con la molécula de agua, el cálculo del “red-shift” se hizo con respecto al valor promedio entre las frecuencias de estiramiento simétrica y asimétrica de sus enlaces O-H en el monómero aislado, como fue sugerido por Sauer et al. [6-7] y probado por Koch y Holthausen [6-8] con B3LYP en dímeros de agua. Adicionalmente, como un indicativo de la fortaleza de los PH, tanto primarios como secundarios, así como de las interacciones H---H se calcularon los órdenes de enlace con el programa NBO [3-82] que está implementado en el paquete de programas Gaussian.

6.3. Resultados y discusión

6.3.1. Longitudes y órdenes de enlace de las interacciones débiles

En las Tablas 6-1 y 6-2 se reúnen los rangos y valores promedio de las distancias y órdenes de enlace de las interacciones O-H---O, C-H---O y H---H para los cuatro tipos de sistemas analizados en esta tesis. Tabla 6-1: heteroagregados (etanol)_n-agua y (metanol)_n-agua, n = 1 a 9. Tabla 6-2: agregados (etanol)_n y (metanol)_n, n = 2 a 10. De la información organizada en dichas tablas se puede observar que el aumento en el tamaño de los agregados permitió: la formación de otras interacciones adicionales a los PH primarios observados en los heterodímeros, es decir PH secundarios e interacciones H---H y el fortalecimiento o debilitamiento de los PH primarios. Esto último no se observó en el caso de los PH secundarios los cuales presentan distancias entre 2.225 Å y 3.382 Å con órdenes de enlace entre $0.10 \cdot 10^{-2}$ y $1.82 \cdot 10^{-2}$ sin una dependencia clara con respecto al tamaño del agregado. Por su parte, los PH primarios en los heterodímeros presentan una distancia promedio de 1.900 Å con un orden de enlace promedio de $3.99 \cdot 10^{-2}$. Notoriamente, se encuentran PH primarios tan cortos como 1.658 Å con órdenes de enlace de $10.09 \cdot 10^{-2}$ así como PH primarios tan largos como 2.271 Å con órdenes de enlace tan pequeños como $1.20 \cdot 10^{-2}$. Además, es interesante que esta tendencia de obtener PH más cortos con el aumento del tamaño del heteroagregado también se puede asociar específicamente con el aumento en el tamaño del PG [I] en el que todas las moléculas forman un ciclo con todas las moléculas actuando como aceptoras y dadoras de protón, es decir, hasta el tamaño de heteroheptámeros y heptámeros. Esto a su vez está asociado con un mayor grado de cooperatividad y mayor simetría entre los PH que adoptan esta geometría.

En segundo lugar, las interacciones H---H se encuentran incluso a longitudes de hasta más de 4 Å, pero debido a su naturaleza (interacción entre dos hidrógenos de carga similar), el método NBO no proporciona una descripción de los mismos. Nótese que en varios casos no hay orden de enlace asociado con dichas interacciones. Esto es un indicativo de que la naturaleza de estas interacciones H---H no es del mismo tipo que los PH como ya ha sido indicado por Matta et al. [1-51]. En el caso de los PH, a pesar de ser interacciones débiles y en este caso específico aunque se observó la formación de PH secundarios (no convencionales), estos últimos presentan valores entre $0.10 \cdot 10^{-2}$ y $1.18 \cdot 10^{-2}$ para sus órdenes de enlace, los cuales mostraron la tendencia de aumentar con la disminución de la distancia del PH.

Con esto en mente, la caracterización de las interacciones H---H y su influencia en la estabilización de las estructuras se muestra en el Capítulo VII enfocándose en datos topológicos lo mismo que para ambos tipos de PH.

Tabla 6-1. Rango (R) y promedio (P) de la longitud (Å) y el orden de enlace (OE*10²) de las interacciones débiles en los heteroagregados (etanol)_n-agua y (metanol)_n-agua, n = 1 a 9.

(Etanol) _n -agua							
n		O-H---O		C-H---O		H---H	
		Longitud	OE	Longitud	OE	Longitud	OE
1	R	1.881 - 1.924	3.69 - 4.35	-	-	-	-
	P	1.900	3.99				
2	R	1.805 - 2.271	1.20 - 5.84	2.448 - 2.878	0.27 - 1.16	3.37 - 4.23	0.01 - 0.02
	P	1.910	4.36	2.588	0.82	3.79	0.02
3	R	1.738 - 2.096	2.12 - 7.95	2.682 - 3.382	0.26 - 0.95	2.626 - 3.013	0.02 - 0.07
	P	1.836	5.93	2.912	0.69	2.850	0.04
4	R	1.698 - 2.293	1.62 - 10.33	2.247 - 3.749	0.10 - 1.28	1.782 - 4.061	0.01 - 0.10
	P	1.848	5.83	2.814	0.54	3.182	0.04
5	R	1.686 - 2.049	2.93 - 10.92	2.393 - 3.600	0.17 - 1.13	2.624 - 3.895	0.00 - 0.09
	P	1.804	6.74	2.820	0.57	3.144	0.03
6	R	1.658 - 1.993	3.58 - 10.09	2.397 - 3.453	0.18 - 1.29	2.521 - 3.860	0.00 - 0.13
	P	1.773	7.18	2.786	0.59	2.996	0.05
7	R	1.707 - 2.128	2.43 - 9.00	2.225 - 3.450	0.15 - 1.82	2.445 - 4.112	0.00 - 0.19
	P	1.825	6.17	2.750	0.61	3.111	0.04
8	R	1.671 - 2.037	2.46 - 10.13	2.366 - 3.185	0.22 - 1.39	2.491 - 4.009	0.00 - 0.09
	P	1.819	6.31	2.689	0.75	3.185	0.04
9	R	1.739 - 1.747	5.66 - 7.80	2.399 - 3.131	0.27 - 1.09	2.757 - 3.702	0.02 - 0.07
	P	1.794	6.75	2.714	0.63	3.005	0.04
(Metanol) _n -agua							
1	R	1.880 - 1.913	3.79 - 4.21	-	-	-	-
	P	1.896	4.00				
2	R	1.848 - 1.933	3.55 - 5.56	-	-	-	-
	P	1.898	4.50				
3	R	1.741 - 2.112	1.97 - 8.62	2.671 - 2.926	0.44 - 0.70	-	-
	P	1.839	6.04	2.799	0.57		
4	R	1.688 - 2.038	2.67 - 9.48	2.410 - 3.378	0.21 - 0.96	3.142	0.03
	P	1.837	6.06	2.718	0.68		
5	R	1.677 - 2.062	2.85 - 11.21	2.331 - 2.918	0.34 - 1.30	3.466 - 3.997	0.01 - 0.02
	P	1.817	6.54	2.683	0.65	3.731	0.015
6	R	1.712 - 1.739	7.56 - 8,20		-	-	-
	P	1.727	7.96				
7	R	1.719 - 1.861	5.38 - 8.44	2.364 - 3.029	0.20 - 1.40	-	-
	P	1.778	7.10	2.740	0.67		
8	R	1.715 - 1.887	4.60 - 9.04	2.462 - 2.982	0.51 - 0.74	-	-
	P	1.793	6.87	2.634	0.91		

Se decidió enfocar el análisis de los efectos cooperativos solo entre los PH primarios, lo que está de acuerdo con los resultados reportados por Kar y Scheiner [3-77] acerca de la comparación de la cooperatividad entre PH primarios y secundarios, respectivamente. En este reporte, el análisis de los cambios en las longitudes de ciertos enlaces así como de los desplazamientos químicos en espectros de resonancia magnética nuclear del hidrógeno del PH, entre otras propiedades, sugieren

que los PH secundarios son mucho menos cooperativos que los PH primarios. Esta comparación la realizaron analizando agregados tipo cadena de $(\text{H}_2\text{CO})_n$ y $(\text{HFCO})_n$ para los PH secundarios y agregados de agua para los PH primarios. En esta investigación es aun menos factible la cooperatividad entre PH secundarios porque los PG caracterizados mostraron preferencia por la formación de PH primarios en ciertas secuencias (cíclicos, lineales y ramificados), mientras que los PH secundarios se formaron en la medida en que las distribuciones de las partes alquílicas de las moléculas de etanol lo permitieron, lo mismo que para las interacciones H---H (ver Anexo A).

Tabla 6-2. Rango (R) y promedio (P) de la longitud (Å) y el orden de enlace ($\text{OE} \cdot 10^2$) de las interacciones débiles en los agregados $(\text{etanol})_n$ y $(\text{metanol})_n$, $n = 2$ a 10 .

(Etanol)_n						
n	O-H---O		C-H---O		H---H	
	Longitud	OE	Longitud	OE	Longitud	OE
2	R	1.888 - 1.906	4.24 - 4.43			
	P	1.896	4.35	-	-	-
3	R	1.868 - 1.897	4.99 - 5.51			
	P	1.879	5.29	-	-	-
4	R	1.960 - 1.960	4.06 - 7.78		3.590 - 3.622	0.01 - 0.03
	P	1.960	6.29	2.722	0.94	3.606
5	R	1.723 - 1.977	3.82 - 8.84	2.453 - 2.856	0.33 - 1.03	2.697 - 4.121
	P	1.816	6.52	2.666	0.658	3.102
6	R	1.696 - 1.920	4.21 - 9.49	2.564 - 3.082	0.31 - 0.87	2.846 - 3.520
	P	1.777	7.27	2.823	0.52	3.093
7	R	1.745 - 1.752	7.58 - 8.01			3.262 - 3.989
	P	1.748	7.82	-	-	3.541
10	R	1.707 - 1.848	5.57 - 9.45	2.452 - 3.306	0.17 - 1.00	2.647 - 3.266
	P	1.791	7.08	2.768	0.64	2.901
(Metanol)_n						
2	R					
	P	1.888	4.35	-	-	-
3	R	1.846 - 1.899	5.02 - 5.62			
	P	1.880	5.38	-	-	-
4	R	1.754 - 2.059	2.96 - 7.84	2.65 - 2.83	0.50 - 0.65	
	P	1.847	5.82	2.737	0.56	-
5	R	1.707 - 1.981	3.73 - 9.28	2.445 - 3.355	0.21 - 1.01	
	P	1.791	7.03	2.841	0.56	-
6	R	1.682 - 1.689	4.21 - 10.21	2.585 - 3.072	0.25 - 0.69	
	P	1.762	7.56	2.785	0.51	2.672
7	R	1.723 - 1.732	7.69 - 8.17			
	P	1.726	8.02	-	-	-
8	R	1.726 - 1.884	4.66 - 8.51	2.365 - 3.057	0.36 - 1.39	
	P	1.791	6.87	2.750	0.72	-
10	R	1.704 - 1.829	5.99 - 9.35	2.798 - 3.780	0.18 - 0.48	
	P	1.780	7.01	3.289	0.33	2.964

Según el criterio de la distancia del PH, a pesar de la disminución en la distancia de los PH primarios con el aumento del tamaño de n y del tipo de geometría adoptada, como se enfatiza en las

siguientes secciones, se ubican en la categoría de interacciones de fortaleza moderada según la clasificación de Jeffrey [3-81] así como los PH secundarios.

En general, la amplitud de los rangos de las Tablas 6-1 y 6-2 está dada por los diferentes PG, ya que dentro de un mismo PG las interacciones de las diferentes estructuras son muy similares, en acuerdo a la gran similitud observada en términos de estabilidad termodinámica. Por ejemplo, en la Figura 6-2 se comparan los órdenes de enlace de los PH primarios, de manera separada para dos PG ([I] y

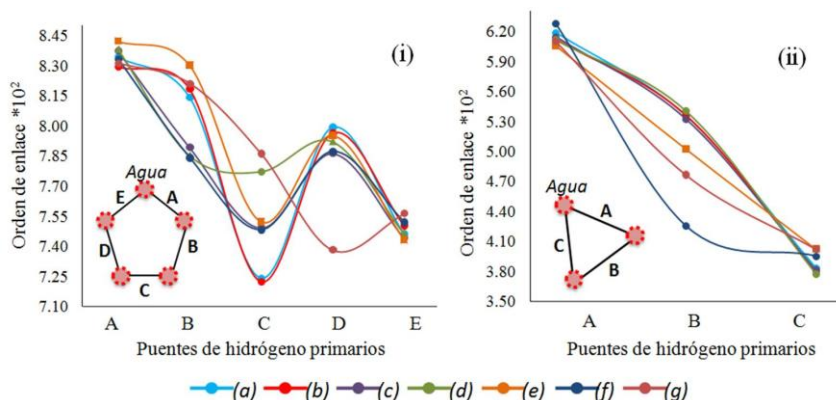


Figura 6-2. Orden de enlace de los PH primarios ($\cdot 10^{-2}$). ⁽ⁱ⁾⁽ⁱⁱ⁾ Datos correspondientes a siete heteropentámeros (etanol)₄-agua con el PG [I] y [XV], respectivamente (ver nomenclatura en la Tabla 5-3 del Capítulo V).

[XV]), de las estructuras de heteropentámeros reportadas en la Tabla 5-3 en el Capítulo V. Los PH primarios son prácticamente iguales en su fortaleza, con diferencias que no superan en orden de enlace $0.7 \cdot 10^{-2}$ (9%) para el gráfico (i) y $1.1 \cdot 10^{-2}$ (20%) para el gráfico (ii) (ver Figura 6-2). Las

diferencias más pronunciadas se observan en los PH formados entre dos moléculas de etanol (gráfico (i): B, C y D, gráfico (ii): B), mientras que aquellos PH donde el agua se comporta como dadora o aceptora de protón (gráfico (i): A y E, gráfico (ii): A y C) son prácticamente invariantes ante el cambio en el tipo de confórmers de etanol. Este hecho sugiere que la disposición de la parte alquílica de las moléculas de etanol desfavorece o favorece ligeramente la formación de dichas interacciones, lo cual puede explicar las pocas diferencias entre las entalpías de pentamerización que se reportan en la Tabla 5-3 en el Capítulo V, al comparar las estructuras con un mismo PG.

Una caracterización más detallada de los PH primarios respecto a los diferentes PG y al aumento en el tamaño de n así como la comparación entre los diferentes heteroagregados y agregados reportados en esta tesis se presenta en las siguientes secciones, tomando como ejemplo principalmente heterotetrámeros, heteropentámeros, en menor grado los heterohexámeros y heteroagregados de mayor tamaño.

6.3.2. Efectos cooperativos en los heterotetrámeros

En esta sección los efectos cooperativos son evidenciados por medio del análisis de algunos datos geométricos y espectroscópicos tales como las distancias O---O y el “red-shift” de las frecuencias de estiramiento de los enlaces O-H en las moléculas dadoras de protón como se muestra en la Tabla 6-3. Se tomaron los heterotetrámeros entre el agua y tres moléculas de etanol trans con los tres PG en los que se clasificaron estas estructuras. Para hacer su comparación con los otros tipos de heteroagregados y agregados se incluyeron en esta comparación los tetrámeros (metanol)₄, (etanol-

trans)₄ y el heterotetrámero (metanol)₃-agua con el PG I, por ser el más estable. Adicionalmente, en la Tabla 6-3 se muestran los valores correspondientes de los parámetros estructurales de los heterodímeros y dímeros de etanol (con el monómero trans) y metanol así como de los monómeros.

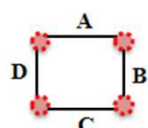
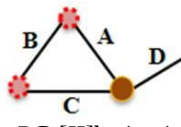
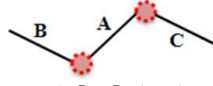
El análisis de los primeros tres índices mostrados en la Tabla 6-3 (distancias O---O, “red-shift” y elongación de los enlaces O-H) muestran que los PH de los heterotetrámeros y tetrámeros tienen distancias O---O más cortas, elongaciones O-H más grandes y mayores “red-shifts” comparados con los PH en los heterodímeros y dímeros. Estos hechos confirman la presencia de efectos cooperativos. Se llega a la misma conclusión a partir del análisis del factor de cooperatividad, cuyos valores en casi todos los casos son mayores a la unidad, es decir se ven fortalecidos. Para las estructuras seleccionadas, este factor está en el rango de 2.2 a 3.1 para el PG [I], 1.0 a 3.2 para el PG [II] y de 1.3 a 1.9 para el PG [III]. Este hecho se observa en todos los casos con excepción de los PH A y D en el heterotetrámero (etanol)₃-agua con PG [II]b (ver el gráfico molecular en el Anexo A). En este caso la molécula de agua es doblemente dadora de protón, lo cual decrece la fortaleza de dichos PH ya que estas interacciones se pueden representar como dos dipolos aproximadamente paralelos que se repelen entre sí, como ha sido reportado por Steiner [1-58]. Sin embargo, el factor de cooperatividad no es menor que la unidad lo que puede ser debido a la presencia del PH C en donde el agua es la molécula aceptora de protón favoreciéndole su capacidad dadora de protón.

Comparando los índices entre todas las estructuras seleccionadas, se observa que los PH son favorecidos en donde todas las moléculas sonceptoras y dadoras de protón al mismo tiempo. Por consiguiente, hay más cooperatividad en agregados con 4 PH en un patrón cíclico (PG [I]) con dicha configuración en comparación a un agregado con un PG lineal (PG [III]). En el PG [I], dicha disposición cíclica contribuye a la estabilización de estos agregados, ya que cada par de PH opuestos puede ser pensado como dipolos antiparalelos atrayéndose los unos a los otros. La situación de dipolos antiparalelos que se atraen no se presenta en el PG [III] por ser del tipo lineal. Además, un PG cíclico (PG [II]) formado por tres PH con una molécula actuando como doblemente dadora de protón, con un cuarto PH por fuera de dicho ciclo tiene una cooperatividad menor que la del PG [I] pero mayor que la del PG [III]. Esto es consistente con el orden en la estabilidad de los tres PG en los cuales se clasifican los heterotetrámeros y tetrámeros.

Una comparación gráfica entre dos parámetros geométricos (elongación del enlace O-H y la distancia O---O) se muestra en la Figura 6-3. Se observa que efectivamente hay una correlación lineal inversamente proporcional ($\Delta r_d(\text{O-H}) = -0,103 d(\text{O---O}) + 0,304$, $r = 0,970$) entre estos dos parámetros al graficar sus valores para los PH primarios tanto de los heteroagregados con etanol y metanol y los agregados de etanol y metanol considerados para la organización de los datos de la Tabla 6-3 junto con otros dos heterotetrámeros (etanol)₃-agua con el PG [II] (a, c), ver Anexo A. La correlación de la Figura 6-3 está de acuerdo con los resultados de Ramos et al. [6-9] en su estudio teórico de la influencia de campos eléctricos sobre PH en dímeros neutros y cargados. Los heteroagregados y agregados con etanol y metanol, son sistemas neutros que al igual que los estudiados por Ramos et al. [6-9] muestran un desplazamiento gradual del hidrógeno del PH hacia el centro de tal interacción acompañado por una contracción del sistema a medida que se fortalece esta interacción. En el presente estudio, el fortalecimiento de los PH es debido al aumento en el tamaño del agregado que da lugar a la presencia de efectos cooperativos que se pueden entender en

términos del cambio de la polarizabilidad de las moléculas en forma similar a lo observado por Ramos et al. [6-9], quienes no variaron el tamaño de los agregados pero afectaron la polarizabilidad de los mismos con campos eléctricos.

Tabla 6-3. Índices de efectos cooperativos de algunos heterotetrámeros y tetrámeros de moléculas de etanol trans y metanol. Distancias O---O, $d(\text{O}---\text{O})$ en Å. Elongación, $\Delta r_d(\text{O}-\text{H})$ en Å y “red-shift” de las frecuencias de estiramiento de los enlaces O-H de las moléculas dadoras de protón, $\Delta \nu_d$ en cm^{-1} . Factor de cooperatividad, A_b .

Estructura	PH	$d(\text{O}---\text{O})$	$\Delta r_d(\text{O}-\text{H})$	$\Delta \nu_d$	A_b
 PG [I], (attt)	A	2.726	0.025	495	2.4
	B	2.760	0.020	338	2.2
	C	2.748	0.021	377	2.5
	D	2.764	0.019	308	2.7
 PG [II]b, (attt)	A	2.844	0.009	212	1.0
	B	2.739	0.020	361	3.2
	C	2.777	0.015	253	1.7
	D	2.859	0.010	212	1.0
 PG [III], (attt)	A	2.770	0.019	364	1.8
	B	2.817	0.012	199	1.3
	C	2.820	0.012	217	1.9
PG [I], (ammm)	A	2.722	0.025	499 ^a	2.5
	B	2.747	0.021	344 ^b	2.4
	C	2.736	0.022	357 ^a	2.6
	D	2.758	0.019	313 ^b	2.7
PG [I], (tttt)	A	2.744	0.022	334 ^c	2.2
	B	2.743	0.021	458 ^c	3.0
	C	2.743	0.022	371 ^a	2.5
	D	2.744	0.022	370 ^b	2.4
PG [I], (mmmm)	A	2.733	0.022	326 ^c	2.2
	B	2.747	0.021	450 ^c	3.1
	C	2.733	0.022	370 ^a	2.6
	D	2.747	0.021	353 ^b	2.4
Heterodímeros ^d and dímeros				Monómeros	
	$d(\text{O}---\text{O})$	$\Delta r_d(\text{O}-\text{H})$	$\Delta \nu_d$	$r(\text{O}-\text{H})$	N
ta	2.888	0.007	114	Ethanol trans(<i>t</i>)	3758
at	2.854	0.010	206	Metanol (<i>m</i>)	3762
ma	2.884	0.007	115	Agua (<i>a</i>)	3796 ^d
am	2.853	0.010	198		
tt	2.868	0.009	151		
mm	2.862	0.008	145		

^a Frecuencia dominante para el estiramiento simultáneo de los PH A y C

^b Frecuencia dominante para el estiramiento simultáneo de los PH B y D.

^c Frecuencia dominante para el estiramiento simultáneo de todos los PH

^d Media aritmética ($\nu_s + \nu_{as}$)/2 de la frecuencia de estiramiento simétrica (3735 cm^{-1}) y asimétrica (3858 cm^{-1}).

6.3.3. Efectos cooperativos en heteropentámeros

Del mismo modo observado para los heterotetrámeros, los efectos cooperativos definen la estabilidad de los PG para los heteropentámeros, porque no solo el número de PH primarios determina el orden de estabilidad sino que también es necesario considerar el arreglo espacial de los mismos para entender las preferencias geométricas del sistema. Ver en el Anexo A los grafos moleculares de un grupo representativo de heteropentámeros (etanol)₄-agua. Por ejemplo, el PG más estable ([I]) corresponde a las estructuras con geometría tipo pentágono. En estas estructuras

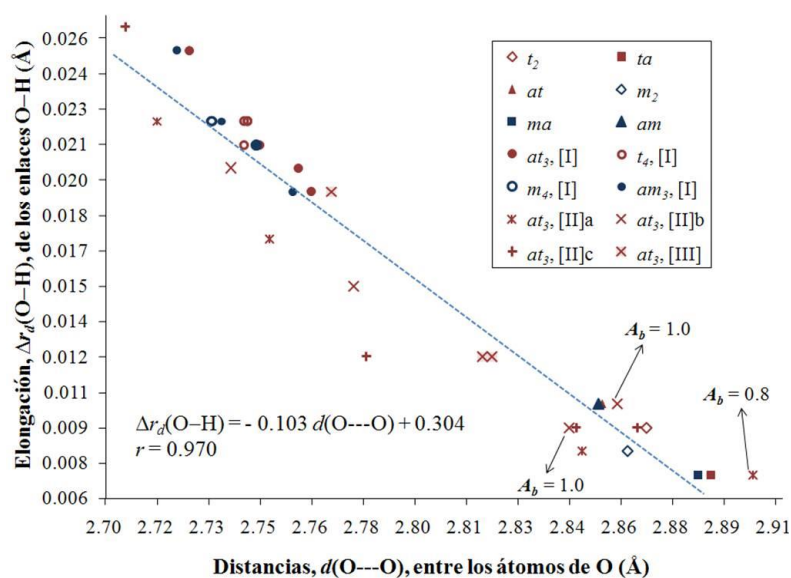


Figura 6-3. Correlación entre parámetros geométricos empleados para describir la fortaleza de los PH primarios de todos los heteroagregados y agregados mostrados en la Tabla 6-3 además de otros dos heterotetrámeros (etanol)₃-agua con el PG [II] (a, c), ver Anexo A.

solo se formaron 5 PH en comparación de los 6 PH de otros PG ([II], [IV] y [V]). Sin embargo, las 5 interacciones en el PG [I] están reforzadas por efectos cooperativos con un factor de cooperatividad promedio de 2.6. En contraste, las estructuras que pertenecen a los PG [II] y [V] en donde una molécula actúa como doblemente dadora y aceptora o doblemente aceptora y dadora de protón, algunos PH están reforzados con factores de cooperatividad mayores a 3.0 pero otras están debilitados con factores menores a 1. Las estructuras que pertenecen al PG [IV] son un caso especial en donde la molécula de agua actúa como doblemente aceptora y dadora de protón. Por lo tanto los PH están reforzados pero el factor de cooperatividad es menor a 2. Otros casos interesantes en donde los factores cooperativos pueden ser analizados fácilmente son las estructuras con PG [VII] y PG [XIII]. Ambos PG son lineales formados por 4 PH primarios pero las estructuras del PG [VII] son alrededor de 6 kcal/mol más estables que las del PG [XIII]. La diferencia crucial es que en el PG XIII, los PH con la molécula de agua como doblemente dadora de protón se desfavorecen entre si lo que no ocurre en el PG [VII].

En la Figura 6-4 se muestran las gráficas para cuatro propiedades usadas en la caracterización de los PH primarios comparando los heteropentámeros y pentámeros más estables pertenecientes a los PG [I], [III] y [VI]. Se escogieron dichos tres PG porque solamente en esos tres casos fue posible optimizar las estructuras de los cuatro tipos de sistemas reportados en esta tesis para el tamaño de los heteropentámeros. Los grafos muestran el comportamiento esperado entre estas propiedades para todos los PH. Los PH más largos dentro de cada PG presentan los órdenes de enlace, “red-shifts” y factores de cooperatividad más pequeños.

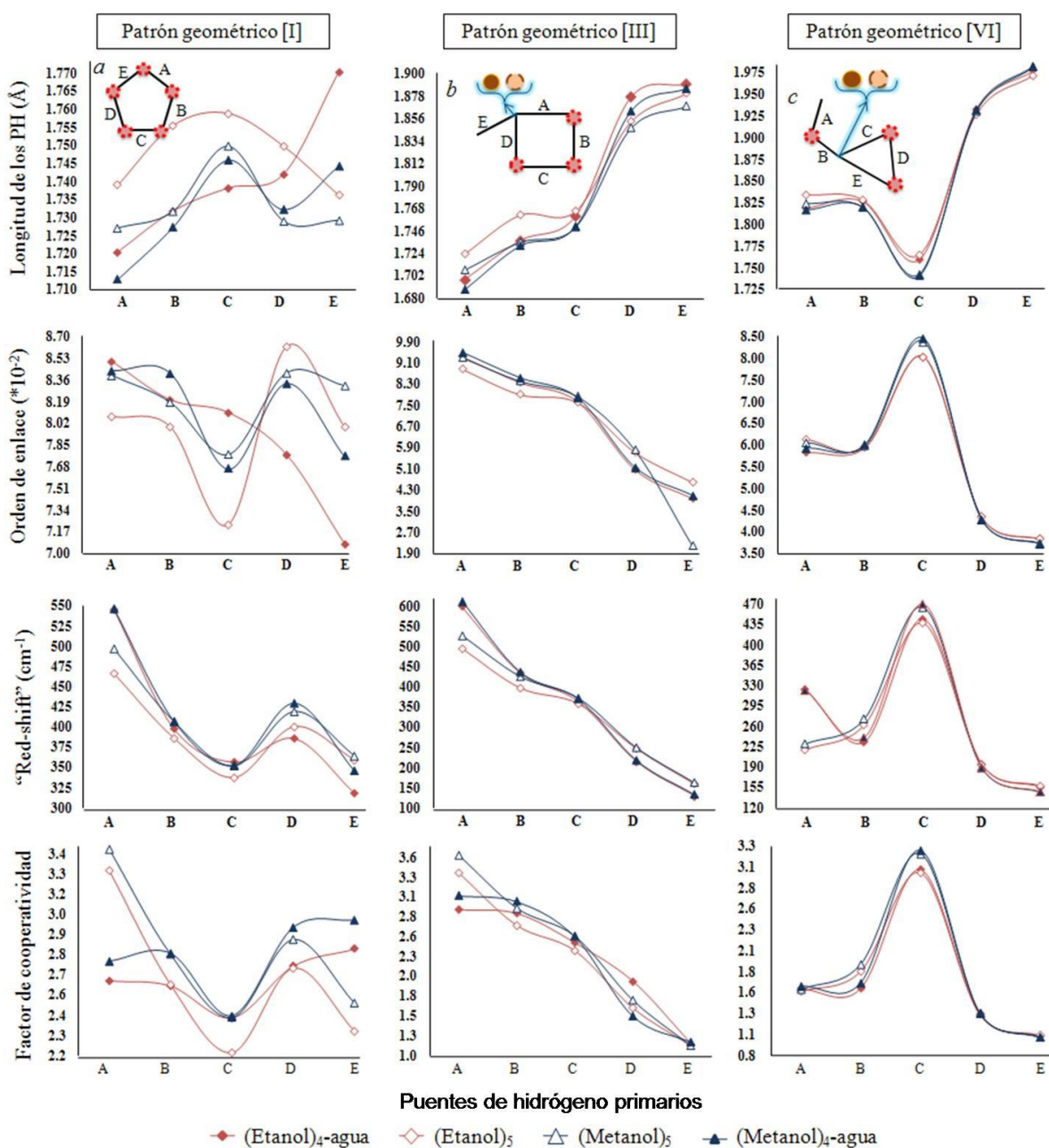


Figura 6-4. Propiedades de los PH primarios de los heteropentámeros y pentámeros más estables con PG [I], [III] y [VI]. *a, b y c* Esquemas generales de los PG, ver Figura 4-1 en el Capítulo IV.

La gran similitud entre los datos de los diferentes sistemas indica que los efectos cooperativos entre los PH explican las preferencias geométricas, no solo entre los heteropentámeros (etanol)₄-agua, sino entre los pentámeros (metanol)₅ y (etanol)₅ así como entre los heteropentámeros (metanol)₄-agua. Por ejemplo, en las estructuras con el PG [III], el PH A y en las estructuras con PG [VI], el PH C son los más reforzados por efectos cooperativos. En estos casos, las moléculas dadoras de protón están formando otros dos PH donde actúan como moléculasceptoras de protón. El PH E es el menos reforzado por la presencia del PH D para estructuras con PG [III] y por la presencia del PH B para estructuras con el PG [VI]. La comparación de los heteropentámeros con PG [I] es

interesante porque demuestra que el efecto inductivo tanto de la molécula de etanol como de la molécula de metanol, ambas actuando como aceptoras de protón, explica la mayor fortaleza del PH A. Adicionalmente, la ausencia de una molécula de agua en dos tipos de pentámeros con el PG [I] es una de las razones para obtener diferentes perfiles en cada curva de los grafos del PG [I] en la Figura 6-4. La otra razón es la disposición de la parte alquílica de las moléculas de etanol con respecto al “plano” formado por los átomos de oxígeno. En general se observó que los PH son favorecidos cuando la parte alquílica de las moléculas están distribuidas a diferentes lados de dicho plano de manera alternada. La preferencia por localizar el resto de átomos en forma alternada para arreglos cíclicos formados por PH se puede inferir a partir de los resultados de un estudio computacional acerca de tetrámeros de agua [1-113].

En este caso particular de heteropentámeros (etanol)₄-agua, el aumento en la intensidad de las señales de las frecuencias de estiramiento de los enlaces O-H en las moléculas dadoras de protón es significativo, ya que llegan incluso a superar las intensidades de las demás señales en el espectro IR, lo cual es notorio al hacer una comparación con los espectros de los monómeros aislados. En la

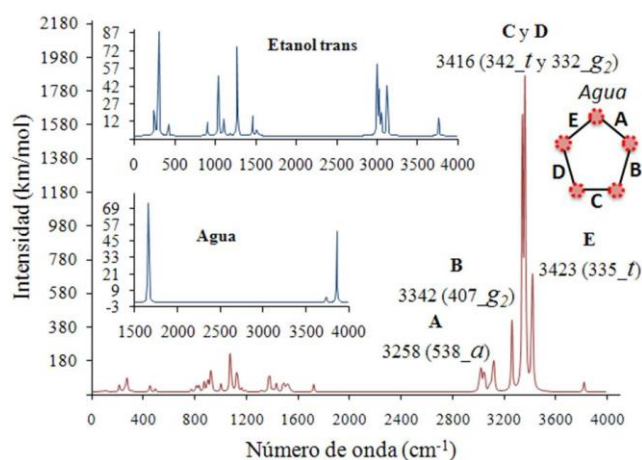


Figura 6-5. Espectros IR simulados para un heteropentámero con PG [I], el monómero de etanol trans y el monómero de agua. Intensidades en km/mol ($0.2 \text{ debye}^2/(\text{angstrom}^2 \cdot \text{AMU})$) y frecuencias en cm^{-1} .

Figura 6-5 se muestra el espectro IR simulado para un heteropentámero con el PG [I] (agua, gauche 2, trans, guache 2 y trans) y para los monómeros de etanol trans y agua.

En el espectro del heteropentámero se indican las frecuencias de las cinco vibraciones de la zona del estiramiento de los enlaces O-H de las moléculas dadoras de protón y entre paréntesis se reporta el “red-shift” con respecto a la frecuencia de estiramiento del enlace O-H en el correspondiente monómero aislado. Por ejemplo, en esta figura se puede observar la señal asociada con la vibración del estiramiento de los enlaces

O-H que forman los PH C y D a 3416 cm^{-1} , la cual tiene una intensidad 125 veces más intensa que lo observado en el monómero aislado de etanol trans, cuya frecuencia se ubica a 3762 cm^{-1} y 36 veces más intensa que la señal para el estiramiento asimétrico en la molécula de agua aislada, la cual se ubica a 3858 cm^{-1} , como se puede observar en sus respectivos espectros IR en la Figura 6-5.

6.3.4. Efectos cooperativos en heteroagregados (etanol)_n-agua, n = 5 a 9

Para el tamaño de los heterohexámeros las preferencias geométricas y energéticas también están de acuerdo con la presencia de efectos cooperativos entre los PH primarios. En la Figura 6-6 se grafican los datos de distancias O---O de los PH primarios y elongaciones de los enlaces O-H en las moléculas dadoras de protón para los heterohexámeros (etanol)₅-agua, (metanol)₅-agua y hexámeros (etanol)₆, (metanol)₆ más estables con el PG [I]. En la Figura 6-6 también se comparan las estructuras más estables con PG [XII] con respecto al “red-shift” y el factor de cooperatividad de

sus respectivos PH primarios. Con respecto al PG [I], es notorio que los 6 PH del hexámero (metanol)₆ son prácticamente iguales con respecto a sus distancias O---O y las elongaciones sufridas en sus enlaces hidroxílicos.

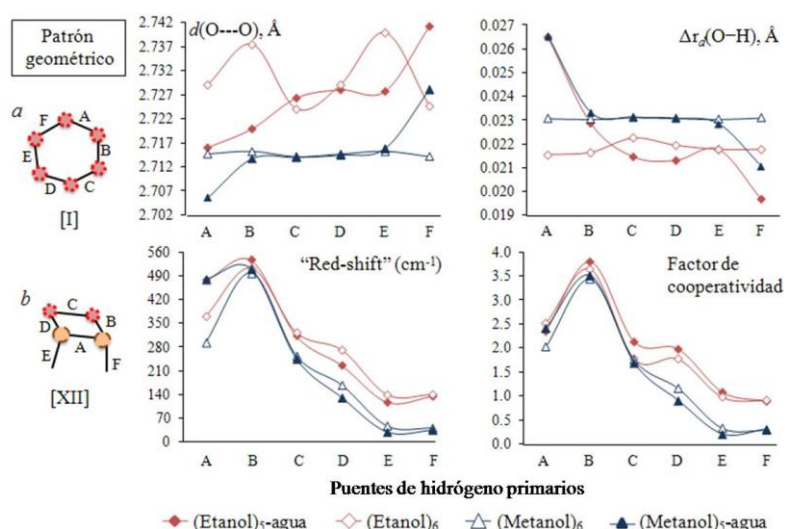


Figura 6-6. Propiedades de los PH primarios de los heterohexámeros y hexámeros con PG [I] y [XII]. *a* y *b* Esquemas generales de los PG, ver Figura 4-1 en el Capítulo IV.

una distancia O---O de 2.728 Å con una elongación del enlace O-H de 0.021 Å para el PH F, mientras que los otros PH (B, C, D, y E) tienen una distancia O---O promedio de 2.714 Å con una elongación promedio del enlace O-H de 0.023 Å. Se observaron mayores variaciones en las curvas rojas de dichos gráficos, las cuales corresponden al (etanol)₅-agua. Esto se asocia a la inclusión de las moléculas de etanol con partes alquílicas más largas, en comparación del metanol, que afectan la simetría de la estructura. La fortaleza de los PH en las estructuras con PG [XII] se comporta según lo esperado con respecto a la cooperatividad que hay entre ellos. Por ejemplo, el PH B es el más fortalecido frente a los PH en los dímeros y heterodímeros con un factor de cooperatividad promedio de 3.6 y un “red-shift” promedio de 515.39 cm⁻¹, ver Figura 6-6. La capacidad dadora de protón del etanol gauche 1 o de la molécula de metanol se ve aumentada por su participación como aceptores de protón en los PH A y F (ver grafos moleculares en el Anexo A).

Finalmente, observando las estructuras más estables con el correspondiente PG [I] desde los heteroheptámeros y heptámeros hasta el heterodecámero y decámeros que se optimizaron para los cuatro tipos de sistemas analizados en esta tesis, en la Figura 6-7 se grafican las distancias O---O de sus PH primarios. Una característica notoria de estas gráficas es que en general las curvas azules (heteroagregados y agregados con moléculas de metanol) están por debajo de las curvas rojas (heteroagregados y agregados con moléculas de etanol), lo que indica que los PH primarios son un poco más cortos y por ende más fuertes en los heteroagregados y agregados con moléculas de metanol en comparación de aquellos con moléculas de etanol. Considerando entonces estos PH primarios como las principales interacciones responsables de la estabilidad de estos heteroagregados y agregados, se observa que efectivamente estas estructuras con moléculas de metanol son más estables que aquellas con las moléculas de etanol (ver Anexo A). Además se sigue

Las diferencias en las gráficas del PG [I] se presentan al incluir la molécula de agua en dicho PG, es decir en los PH A y F fortaleciéndose el PH A al ser la molécula de metanol la aceptora de protón y debilitándose el PH F con la molécula de agua actuando como la aceptora de protón. Esto es, en el heterohexámero (metanol)₅-agua se observa una distancia O---O de 2.706 Å con una elongación del enlace O-H de 0.026 Å para el PH A y

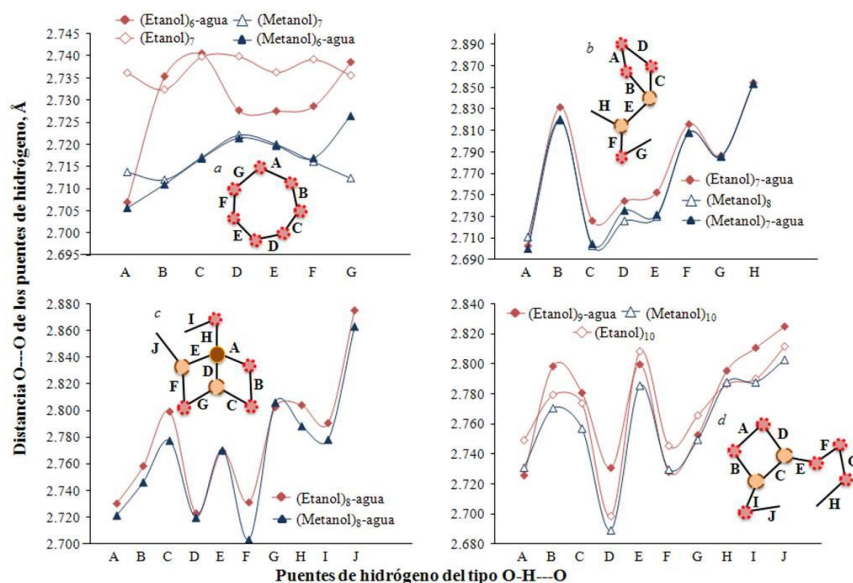


Figura 6-7. Distancia O...O de los PH primarios de los heteroagregados $(\text{etanol})_n\text{-agua}$ y $(\text{metanol})_n\text{-agua}$, $n = 6$ a 9 , y agregados $(\text{etanol-trans})_n$ y $(\text{metanol})_n$, $n = 7$ a 10 con el PG más estable de cada tamaño. *a*, *b*, *c* y *d* Esquemas generales de los PG, ver Figura 4-1 en el Capítulo IV.

al igual que se observó en los heteropentámeros y heterohexámeros con geometrías tipo pentágono y hexágono, respectivamente.

En resumen, a pesar del acortamiento y fortalecimiento de la mayoría de los PH primarios con el aumento del tamaño de n y del tipo de geometría adoptada, ni los PH mas fuertes superan una fortaleza moderada según la clasificación de Jeffrey [1-99] según todos los índices de cooperatividad analizados, este resultado está en acuerdo a lo concluido a partir del criterio de la distancia de dichas interacciones. Es decir, las longitudes de los PH no fueron inferiores a $1.05 \text{ \AA}$, ni las elongaciones de los enlaces O-H superaron los $0.08 \text{ \AA}$, ni las distancias O...O estuvieron por debajo de $2.5 \text{ \AA}$ como para lograr ubicarse en la categoría de PH fuertes. En contraste, algunos de los PH por estar desfavorecidos por efectos anticooperativos si presentaron por ejemplo longitudes mayores a los $2.2 \text{ \AA}$ ubicándose en la categoría de PH débiles (ver Tabla 6-1).

6.4. Conclusiones

Por medio del análisis de parámetros geométricos y espectroscópicos empleados comúnmente para la caracterización de PH se observó y se cuantificó la existencia de efectos cooperativos para todos los agregados de más de dos moléculas, principalmente entre los PH primarios. Dichos efectos pueden cualitativamente ser explicados en términos de la polarización y el carácter ácido-base de las moléculas entre las cuales se forman los PH. Por ejemplo, dichos efectos se reflejaron en longitudes y distancias oxígeno-oxígeno menores de muchos de los PH, lo mismo que en elongaciones mayores del enlace O-H en la molécula dadora de protón con “red-shifts” mayores en los heteroagregados en comparación de los heterodímeros y dímeros así como una tendencia porque dichos cambios son mayores a medida que el tamaño de las estructuras aumenta.

cumpliendo que, con excepción de las curvas en la gráfica de los heteroheptámeros y heptámeros, las curvas en cada una de las otras tres gráficas presentan perfiles similares. Este resultado está asociado con el hecho de que el PG [I] tipo heptágono es bastante compacto siendo evidentemente influenciado por la parte alquílica de las moléculas de etanol

La comparación de los heteroagregados (etanol)_n-agua, con los otros sistemas caracterizados en este estudio, muestra una gran similitud en todos los parámetros analizados, lo que indica que los efectos cooperativos son fuertemente dependientes del PG adoptado por las estructuras más que de la naturaleza de los monómeros que las conforman. Interesantemente, se observó una mayor fortaleza de los PH primarios en las estructuras con moléculas de metanol en comparación de aquellas con moléculas de etanol. A su vez, en general, estructuras con moléculas de metanol son más estables que aquellas con moléculas de etanol. Esto indica que los PH primarios son las principales interacciones responsables de la estabilidad de dichos estructuras.

La observación de los grafos moleculares permite determinar que la parte alquílica de las moléculas de etanol permite la formación de un mayor número de PH secundarios e interacciones H---H. El efecto de dichas interacciones así como de los PH primarios sobre la estabilidad de las estructuras será el tema central del siguiente capítulo. Nótese que las interacciones H---H no son evidenciadas por el análisis de órdenes de enlace y por lo tanto su caracterización se limita en la presente tesis al empleo de la teoría de átomos en moléculas.

Referencias

- 6-1. González, L., et al., Cooperative effects in water trimers. The performance of density functional approaches. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1996**, 371, 1-10.
- 6-2. Xantheas, S. S.; Dunning, T. H., Ab initio studies of cyclic water clusters (H₂O)_n, n=1-6. I. Optimal structures and vibrational spectra. *J. Chem. Phys.* **1993**, 99 (11), 8774-8792.
- 6-3. Gilli, P., et al., Evidence for intramolecular N-H---O resonance-assisted hydrogen bonding in β-enaminones and related heterodienes. A combined crystal-structural, IR and NMR spectroscopic, and quantum-mechanical investigation. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122 (42), 10405-10417.
- 6-4. Gilli, G., et al., Evidence for resonance-assisted hydrogen bonding from crystal-structure correlations on the enol form of the .beta.-diketone fragment. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111 (3), 1023-1028.
- 6-5. Huyskens, P. L., Factors governing the influence of a first hydrogen bond on the formation of a second one by the same molecule or ion. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99 (8), 2578-2582.
- 6-6. Haulait, M. C.; Huyskens, P. L., Influence of a first hydrogen bond on the formation of a second one by alkyl- or dialkylammonium ions. *J. Phys. Chem.* **1975**, 79 (17), 1812-1816.
- 6-7. Sauer, J., et al., Theoretical study of van der Waals complexes at surface sites in comparison with the experiment. *Chem. Rev.* **1994**, 94 (7), 2095-2160.
- 6-8. Koch, W.; Holthausen, M. C., Hydrogen bonds and weakly bound systems. In *A chemist's guide to density functional theory*, Second ed.; New York, 1999; pp 217-236.
- 6-9. Ramos, M., et al., Theoretical study of the influence of electric fields on hydrogen-bonded Acid-base complexes. *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101 (50), 9791-9800.

CAPITULO VII

Caracterización topológica de los puentes de hidrógeno primarios y secundarios e interacciones H---H

Resumen

El estudio topológico de las estructuras reportadas en esta tesis se desarrolló a través de la obtención de sus grafos moleculares y principalmente el análisis de la densidad electrónica (ρ) y su Laplaciano ($\nabla^2\rho$) evaluados en los puntos críticos de enlace (PCE) de las interacciones que se formaron en cada caso: O-H---O, C-H---O y H---H. Una parte del presente capítulo se enfocó en la confiabilidad de este tipo de análisis para sistemas con interacciones débiles empleando el nivel B3LYP/6-31+G(d) por comparación con los resultados de MP2 y CCSD empleando una serie de bases tipo Pople y de correlación consistente. Los $\nabla^2\rho$ fueron positivos indicando que las interacciones son del tipo de capa cerrada sin un aporte significativo del carácter covalente. Se obtuvieron correlaciones entre la entalpía de interacción y la sumatoria de estos parámetros topológicos en los PCE así como entre la ρ o su $\nabla^2\rho$ y la distancia de las interacciones. Se halló que la linealidad se pierde entre mayor sea la cantidad de interacciones C-H---O y H---H que se formen en una misma estructura.

7.1. Introducción

El estudio de la topología de la densidad electrónica (ρ) dentro de lo estipulado por el esquema QCT: “Quantum Chemical Topology” (ver Sección 3.1.3 en el Capítulo III) ha sido empleado para proveer evidencia teórica de la formación de todo tipo de enlaces e interacciones [3-10, 45]. Por lo tanto, el empleo de este tipo de análisis ha permitido la caracterización de interacciones de capa cerrada como las concernientes a nuestro sistema: puentes de hidrógeno (PH) primarios (O-H---O) [1-97][7-1], secundarios (C-H---O) [1-107][7-2] e interacciones H---H [1-51, 109].

En el caso particular de los PH, se cuenta con el siguiente conjunto de ocho criterios propuestos por Koch y Popelier [1-107] como necesarios y suficientes para determinar inequívocamente la formación de este tipo de interacciones, D-H---A (D = dador de protón y A = aceptor de protón):

- Patrón topológico de la ρ : un punto crítico de enlace (PCE), superficie de interacción atómica y camino de enlace (CE) para la interacción H---A.
- ρ en el PCE: 0.002 – 0.035 ua (unidades atómicas)
- Laplaciano de la densidad electrónica ($\nabla^2\rho$) en el PCE: 0.024 – 0.139 ua
- Solapamiento entre el hidrógeno y el átomo aceptor de protón
- Aumento de la carga neta del átomo de hidrógeno
- Desestabilización energética del átomo de hidrógeno
- Disminución de la polarización dipolar del átomo de hidrógeno
- Disminución del volumen atómico del átomo de hidrógeno

Muchos autores han optado por hacer la evaluación de estos criterios no solo para caracterizar sino también para proponer nuevas interacciones como del tipo de PH, entre las que se destacan: PH inversos [1-109], PH dihidrógeno [7-3, 4], H--- π [1-101] así como la determinación de que las interacciones H---H no son un tipo especial de PH [1-109] lo mismo que el enlace agóstico R-H---Metal [1-67].

Otro aspecto interesante del análisis QCT son las relaciones que se han obtenido entre parámetros topológicos con parámetros geométricos y energéticos, así como entre diferentes parámetros topológicos [1-97, 65, 121][7-1]. Por ejemplo, se han hallado excelentes correlaciones lineales entre la energía de interacción de complejos enlazados por PH y la ρ total evaluada en los PCE de diferentes PH [1-97, 121][7-1]. También se han hallado relaciones lineales entre el logaritmo de la ρ y la distancia de los PH en una serie de heterodímeros entre HCl, HF y HCN como las moléculas dadoras de protón y los óxidos de amonio, trimetilamina y fosfina como las moléculas aceptores de protón [7-5]. Otra correlación interesante fue reportada por Grabowski [1-60] para la ρ de los PH de los tipos N-H---O y O-H---N formados en heterodímeros de amidas cuyo mejor ajuste fue del tipo exponencial. En general, la ρ evaluada en los PCE es mayor entre más fuerte sea la interacción.

Con esto en mente, en el presente capítulo se hace un análisis topológico para caracterizar las interacciones débiles formadas en heteroagregados (etanol)_n-agua, n = 1 a 9, así como de los sistemas estudiados para efectos de comparación. El enfoque principal son los valores de la ρ y su $\nabla^2\rho$ evaluados en los PCE. Además, se mostrará la correlación entre estos parámetros topológicos y parámetros empleados para determinar la estabilidad de dichas estructuras y la fortaleza de sus interacciones estableciendo para dichas correlaciones la influencia del aumento en el tamaño de los heteroagregados.

7.2. Detalles computacionales

La primera tarea de la caracterización topológica fue determinar un nivel de teoría confiable. La mayoría de los estudios QCT consideran que el funcional B3LYP es lo suficientemente confiable para estudiar sistemas con interacciones débiles [1-109, 101][3-52][7-6]. Sin embargo, en un

estudio reciente Yau et al. [7-7] hallaron que para los dímeros de hexanitrobenceno, 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocina y 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenceno, el número de puntos críticos de diferentes tipos en regiones de baja ρ varió, algunas veces drásticamente, con el nivel de teoría (método y base). Esa inestabilidad no fue hallada para las otras seis moléculas que ellos estudiaron. Teniendo en cuenta este reporte, se consideró apropiado explorar la sensibilidad de los grafos moleculares con respecto al nivel de teoría para el sistema en cuestión. Sin embargo, para explorar niveles precisos de teoría (y por lo tanto intensivos en términos de los requerimientos de CPU) no se analizó este efecto en sistemas tan grandes como los heterodecámeros (etanol)₉-agua. Se analizó el gráfico molecular de un heterotrímero (etanol)₂-agua con geometría optimizada (B3LYP/6-31+G(d)) calculando la función de onda con B3LYP, MP2 y CCSD con las siguientes 16 bases: 6-31G(d), 6-31+G(d), 6-31+G(d,p), 6-31++G(d,p), 6-311G(d), 6-311+G(d), 6-311G(d,p), 6-311+G(d,p), 6-311+G(2d,p), 6-311++G(d,p), 6-311++G(2d,p), 6-311++G(3df,3pd), cc-pVDZ, aug-cc-pVDZ, cc-pVTZ y aug-cc-pVTZ.

Adicionalmente, se compararon los valores de varios parámetros topológicos evaluados en ciertos puntos críticos de enlace y de anillo, al igual que los mapas de contorno de la magnitud del gradiente de la ρ . Todas las propiedades topológicas fueron calculadas con una versión local extendida del programa MORPHY98 [3-73][7-8]. Todos los grafos moleculares fueron trazados rigurosamente, tal que efectivamente se conectaran topológicamente el par de átomos correctos. Las funciones de onda fueron obtenidas a partir de cálculos de energía puntual usando Gaussian 03 [3-13].

Una vez se determinó un nivel de teoría adecuado para los cálculos topológicos, se recopilaron los valores de la ρ y su $\nabla^2\rho$ evaluados en los PCE de las interacciones débiles: O-H---O, C-H---O y H---H. En el Anexo A se muestra un conjunto seleccionado de los grafos moleculares de los heteroagregados (etanol)_n-agua, $n = 1$ a 9, analizados geométrica y energéticamente en los capítulos previos junto con los grafos moleculares de los agregados (metanol)_n, (etanol)_n, $n = 2$ a 10, y heteroagregados (metanol)_n-agua, $n = 1$ a 9. Los dos parámetros topológicos se correlacionaron con un dato geométrico (distancia de las interacciones) y con un parámetro energético (entalpía de interacción). Adicionalmente se hizo una correlación entre dos parámetros topológicos: ρ evaluada en el punto crítico de anillo (PCA) para estructuras con el PG [I] (heterotrímeros a heteroheptámeros) con la ρ total evaluada en los PCE de sus respectivos PH primarios.

7.3. Resultados y discusión

7.3.1. Estabilidad topológica de los grafos moleculares

La Figura 7-1 muestra el heteroagregado seleccionado para evaluar el efecto del nivel de teoría sobre la presencia de los caminos de enlace (CE) y los valores topológicos de sus puntos críticos de enlace (PCE). La geometría optimizada de un heterotrímero (etanol)₂-agua (Figura 7-1) fue escogida porque éste es un heteroagregado relativamente pequeño pero que incluye dos tipos de PH: O-H---O y C-H---O. Se calcularon las funciones de onda usando B3LYP y MP2 con las 16 bases mencionadas en los detalles computacionales. Sin embargo, debido a las limitaciones de hardware, no fue posible calcular las funciones de onda con CCSD y las siguientes tres bases: 6-311++G(3df,3pd), cc-pVTZ y aug-cc-pVTZ.

Para dicho heterotrímero se verificó si la relación de Poincaré-Hopf [3-24] fue satisfecha. Esta relación determina que $n - b + r - c = 1$, donde las letras indican el número de puntos críticos de núcleos, de enlace, de anillo y de caja (PCC), respectivamente. Esta relación fue satisfecha a todos los niveles de teoría. En el (etanol)₂-agua hay 21 núcleos, 21 PCE, 1 PCA y 0 PCC a todos los niveles de teoría, ver Figura 7-1.

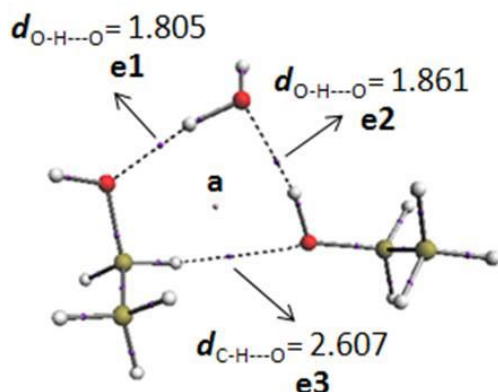


Figura 7-1. Gráfico molecular de un heterotrímero (etanol)₂-agua optimizado con el nivel B3LYP/6-31+G(d). PCE: e1, e2, e3. PCA: a. CE: líneas punteadas. Distancias H---A en Å.

Adicionalmente, la formación de PCE y sus respectivas posiciones también fueron observadas en los mapas de contorno de la magnitud del gradiente de la ρ ($|\nabla\rho|$) para este heterotrímero en un plano de interés (ver Figura 7-2). Los recuadros en la Figura 7-2(a) revelan la estabilidad de los PCE asociados con el PH secundario para la base 6-311++G(2d,p) al variar el método. Los

recuadros en la Figura 7-2(b) por su parte revelan dicha estabilidad para B3LYP, mientras se varió la base. En resumen, estos mapas de contorno de la $|\nabla\rho|$ corroboran la hipótesis de trabajo de que los patrones de los puntos críticos son suficientemente robustos con respecto a la variación del nivel de teoría para el sistema etanol-agua.

La Tabla 7-1 reúne los valores de la ρ y su $\nabla^2\rho$ además de la elipticidad [3-24] evaluados en los puntos críticos seleccionados (de enlace y de anillo) en el (etanol)₂-agua. La elipticidad se define como la razón del primer y segundo valor propio negativos de la Hessiana evaluada en los PCE menos uno $\{\varepsilon = (\lambda_1/\lambda_2) - 1\}$, ver Sección 3.1.3.1 del Capítulo III. Por lo tanto, la elipticidad es un indicativo de que tan estable es el PCE en cuestión ante pequeños cambios en las posiciones nucleares de los átomos involucrados. Los valores de estos parámetros topológicos son prácticamente independientes del nivel de teoría, incluso para la elipticidad, en términos de los valores máximos y mínimos de los intervalos listados en la Tabla 7-1. El valor de la ρ en los PCE de los PH primarios y secundario en el (etanol)₂-agua (Figura 7-1, **e2** y **e3**) están dentro del rango $0.20 \times 10^{-2} - 3.50 \times 10^{-2}$ ua propuesto como parte del grupo de criterios suficientes y necesarios para decidir sobre la presencia de PH para estructuras estables [1-107][3-56]. Sin embargo, el PCE **e1** no cumple este criterio (Figura 7-1, **e1**). Esto posiblemente se deba a que este PH se está viendo reforzado tanto por efectos cooperativos por parte del PH con PCE **e2** y por el efecto inductivo de electrones de la molécula de etanol como aceptora de protón. El valor del $\nabla^2\rho$ en todos los PCE de los PH primarios y secundario del (etanol)₂-agua están dentro de su intervalo propuesto por Koch y Popelier: $2.40 \times 10^{-2} - 13.90 \times 10^{-2}$ ua. Las elipticidades de los PCE de dichos PH adoptan valores menores que 0.5 [1-109] indicando que esas interacciones son estables con respecto al desplazamiento de los núcleos a todos los niveles de teoría.

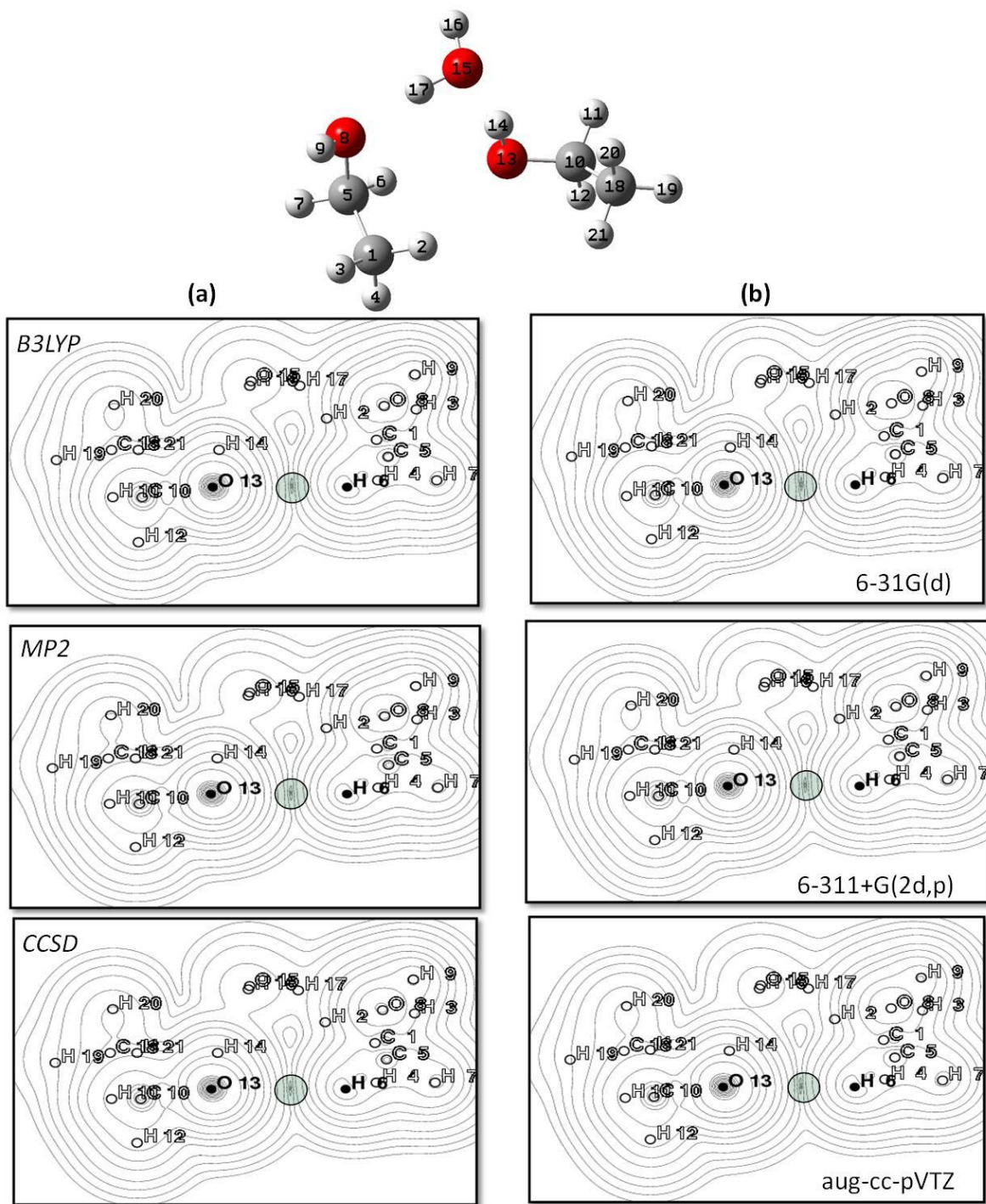


Figura 7-2. Mapas de contorno de la $|\nabla\rho|$ para el heterotrímero. (a) Plano: átomos H6 y O13 y la posición del correspondiente PCE con la base 6-311++G(2d,p). (b) El mismo plano que en (a) pero con B3LYP con varias bases. Los círculos resaltan la posición del PCE de interés.

Por otro lado, se analizó que tanto varían las funciones evaluadas (ρ , $\nabla^2\rho$ y elipticidad) en los puntos críticos con respecto al nivel de teoría, ver Tabla 7-1.

Tabla 7-1. ρ ($\times 10^{-2}$ ua) y $\nabla^2\rho$ ($\times 10^{-2}$ ua) de los PCA y algunos PCE seleccionados del heterotrímero (etanol)₂-agua, ver Figura 7-1. También se muestra la elipticidad de dichos PCE.

(Etanol) ₂ -agua			
Propiedad	B3LYP ^a	MP2 ^a	CCSD ^b
$\rho_{e1(O-H...O)}$	3.34 – 3.68 (0.34) ^d	3.28 – 3.62 (0.34)	3.25 – 3.60 (0.34)
$\nabla^2\rho_{e1}$	9.00 – 12.76 (3.76)	9.16 – 12.76 (3.60)	10.81 – 13.18 (2.37)
ε_{e1}	0.04 – 0.06 (0.02)	0.04 – 0.06 (0.02)	0.05 – 0.06 (0.01)
$\rho_{e2(O-H...O)}$	3.05 – 3.46 (0.41)	3.00 – 3.40 (0.40)	2.97 – 3.37 (0.40)
$\nabla^2\rho_{e2}$	8.56 – 11.50 (2.94)	8.64 – 11.50 (2.86)	9.37 – 11.85 (2.48)
ε_{e2}	0.03 – 0.05 (0.02)	0.03 – 0.05 (0.02)	0.04 – 0.05 (0.01)
$\rho_{e3(C-H...O)}$	0.64 – 0.69 (0.05)	0.64 – 0.69 (0.05)	0.66 – 0.68 (0.02)
$\nabla^2\rho_{e3}$	2.12 – 2.53 (0.41)	2.43 – 2.53 (0.10)	2.23 – 2.65 (0.42)
ε_{e3}	0.11 – 0.17 (0.06)	0.11 – 0.18 (0.07)	0.11 – 0.17 (0.06)
ρ_r	0.23 – 0.28 (0.05)	0.24 – 0.27 (0.03)	0.22 – 0.25 (0.03)
$\nabla^2\rho_r$	1.27 – 1.38 (0.11)	1.32 – 1.42 (0.10)	1.32 – 1.41 (0.09)

^a Bases: (1) 6-31G(d), (2) 6-31+G(d), (3) 6-31+G(d,p), (4) 6-31++G(d,p), (5) 6-311G(d), (6) 6-311+G(d), (7) 6-311G(d,p), (8) 6-311+G(d,p), (9) 6-311+G(2d,p), (10) 6-311++G(d,p), (11) 6-311++G(2d,p), (12) 6-311++G(3df,3pd), (a) cc-pVDZ, (b) aug-cc-pVDZ, (c) cc-pVTZ, y (d) aug-cc-pVTZ.

^b Bases: de (1) a (11), (a) y (b).

^d Amplitud del intervalo o diferencia entre el máximo y el mínimo.

Adicionalmente, esta misma metodología fue aplicada a un heterotetrámero (etanol)₃-agua construido de manera intuitiva, cuya geometría no fue sometida a un proceso de optimización. En este caso, los grafos de líneas de interacción atómica revelaron interacciones del tipo O-H---O, C-H---O así como una interacción H---H y los resultados del análisis topológico siguieron las mismas tendencias observadas en el heterotrímero. Por consiguiente, la gran estabilidad topológica de los grafos moleculares (grafos de líneas de interacción atómica), al igual que la poca dependencia de las propiedades de los PCE con respecto al nivel de teoría permite usar un nivel de teoría bajo. Se decidió proceder con B3LYP/6-31+G(d), ya que es el nivel que requiere uno de los tiempos de CPU más bajos entre los que se evaluaron pero aun entrega un cuadro total y confiable de las interacciones que se revelan por la topología de la ρ y así podríamos mantener consistencia con el nivel empleado en los cálculos de optimización y frecuencias.

7.3.2. Densidad electrónica y su Laplaciano evaluados en los puntos críticos de enlace

La formación de interacciones débiles (O-H---O, C-H---O y H---H) en los heteroagregados (etanol)_n-agua, $n = 1$ a 9, se confirmó por la presencia de caminos de enlace y PCE asociados a dichas interacciones en los respectivos grafos moleculares de todas sus estructuras optimizadas, en acuerdo al primer criterio propuesto por Koch y Popelier [1-107]. También, se confirmó que estas interacciones son del tipo de capa cerrada ya que para todos los casos los Laplacianos fueron positivos. Los grafos moleculares de un conjunto representativo de estas estructuras así como de los heteroagregados y agregados analizados para efecto de comparación se reúnen en el Anexo A. Adicionalmente a este criterio, esta sección se centra en el análisis de los valores de la ρ y su $\nabla^2\rho$ evaluados en los PCE de dichas interacciones en los heteroagregados (etanol)_n-agua, (metanol)_n - agua, $n = 1$ a 9 (ver Tabla 7-2) y agregados (etanol)_n, (metanol)_n, $n = 2$ a 10 (ver Tabla 7-3).

Desde valores pequeños de n , los valores más grandes de la ρ y su $\nabla^2\rho$ evaluados de los PCE de PH primarios superan lo estipulado por el límite superior de sus rangos propuestos por Koch y Popelier [1-107]: $\rho \rightarrow 0.20 \times 10^{-2} - 3.50 \times 10^{-2}$ ua y $\nabla^2\rho \rightarrow 2.40 \times 10^{-2} - 13.90 \times 10^{-2}$ ua. Por ejemplo, para $n = 3$, el valor de la ρ más grande es 4.25×10^{-2} ua, 4.21×10^{-2} ua en los heterotrimeros (etanol)₃-agua y (metanol)₃-agua, respectivamente, ver Tabla 7-2.

Tabla 7-2. ρ ($\times 10^{-2}$ ua) y $\nabla^2\rho$ ($\times 10^{-2}$ ua) de los PCE de las interacciones débiles en los heteroagregados (etanol)_n-agua y (metanol)_n-agua, $n = 1$ a 9.

(Etanol)_n-agua						
n	O-H---O		C-H---O		H---H	
	Rango	Promedio	Rango	Promedio	Rango	Promedio
1	ρ	2.76 – 3.08	2.92	-	-	-
	$\nabla^2\rho$	8.84 – 9.69	9.28	-	-	-
2	ρ	1.36 – 3.54	2.93	0.39 – 0.99	0.77	0.01 – 0.07
	$\nabla^2\rho$	4.64 – 11.45	9.28	1.64 – 3.39	2.72	0.05 – 0.20
3	ρ	1.90 – 4.25	3.48	0.15 – 0.79	0.57	0.14 – 0.28
	$\nabla^2\rho$	6.40 – 13.19	10.95	0.55 – 2.67	1.99	0.45 – 0.95
4	ρ	0.82 – 4.83	3.38	0.07 – 1.09	0.56	0.02 – 0.26
	$\nabla^2\rho$	2.84 – 14.32	10.60	0.27 – 3.64	2.01	0.06 – 0.88
5	ρ	2.18 – 4.95	3.72	0.10 – 1.08	0.51	0.02 – 0.55
	$\nabla^2\rho$	6.91 – 14.75	11.65	0.35 – 3.70	1.85	0.08 – 1.97
6	ρ	2.46 – 5.01	3.91	0.13 – 1.14	0.57	0.03 – 0.35
	$\nabla^2\rho$	7.85 – 15.57	12.33	0.50 – 3.72	2.03	0.11 – 1.20
7	ρ	2.08 – 4.50	3.53	0.16 – 1.54	0.61	0.02 – 0.52
	$\nabla^2\rho$	6.56 – 14.23	11.08	0.54 – 5.06	2.15	0.06 – 2.14
8	ρ	2.17 – 4.90	3.58	0.22 – 1.18	0.69	0.02 – 0.41
	$\nabla^2\rho$	6.96 – 15.31	11.11	0.87 – 3.94	2.41	0.07 – 1.48
9	ρ	3.34 – 4.14	3.76	0.27 – 1.11	0.71	0.04 – 0.24
	$\nabla^2\rho$	10.28 – 13.31	11.66	1.03 – 3.74	2.49	0.12 – 0.79
(Metanol)_n-agua						
1	ρ	2.82 – 3.06	2.94	-	-	-
	$\nabla^2\rho$	9.07 – 9.67	9.37	-	-	-
2	ρ	2.76 – 3.32	2.98	-	-	-
	$\nabla^2\rho$	8.64 – 10.43	9.39	-	-	-
3	ρ	1.83 – 4.21	3.41	0.37 – 0.70	0.53	-
	$\nabla^2\rho$	6.22 – 13.09	10.84	1.41 – 2.46	1.94	-
4	ρ	2.21 – 4.75	3.44	0.16 – 1.08	0.71	0.10
	$\nabla^2\rho$	6.99 – 14.59	10.83	0.60 – 3.67	2.47	0.30
5	ρ	2.12 – 4.95	3.67	0.38 – 1.22	0.67	0.02 – 0.05
	$\nabla^2\rho$	6.82 – 14.98	11.50	1.47 – 4.14	2.42	0.07 – 0.18
6	ρ	4.10 – 4.40	4.25	-	-	-
	$\nabla^2\rho$	13.35 – 14.01	13.66	-	-	-
7	ρ	3.28 – 4.41	3.89	0.29 – 1.24	0.64	-
	$\nabla^2\rho$	10.02 – 13.73	12.15	1.13 – 3.98	2.23	-
8	ρ	3.04 – 4.52	3.79	0.38 – 1.07	0.79	-
	$\nabla^2\rho$	9.49 – 13.87	11.73	1.34 – 3.40	2.65	-

De igual forma para $n=4$ el valor más grande de la ρ es 4.03×10^{-2} ua, 4.11×10^{-2} ua en los tetrámeros (etanol)₄ y (metanol)₄, respectivamente, ver Tabla 7-3. Esto puede entenderse como otro indicativo de la presencia de efectos cooperativos entre estas interacciones, lo que se refleja en un aumento en su fortaleza ya que, como se estableció en la introducción y se analizará específicamente para los sistemas de interés en esta tesis en la siguiente sección, entre mayor sea la ρ en el PCE más fuerte es la interacción. Los mayores valores promedio de estos parámetros topológicos se hallan entre el tamaño de heteroagregados y agregados de 6 y 7 moléculas, lo que de nuevo está de acuerdo con el mayor reforzamiento en los PH primarios debido a la adopción del PG [I] con todas las moléculas actuando como aceptoras y dadoras de protón a la vez, el cual solo fue obtenido hasta el tamaño de 7 moléculas.

El valor más grande para el $\nabla^2\rho$ es de 15.57×10^{-2} ua como se muestra en la Tabla 7-2 en la casilla de $n=6$ para los heteroagregados (etanol)_n-agua. También se puede observar que algunos rangos en los heteroagregados y agregados con la molécula de metanol muestran valores de la ρ y el $\nabla^2\rho$ mayores que aquellos con la molécula de etanol. Esta observación está de acuerdo con el análisis de las distancias O---O, distancias H---O, entre otros parámetros mostrados en el Capítulo VI en donde se concluyó que muchas de los PH primarios llegaban a ser más fuertes en los heteroagregados y agregados con la molécula de metanol en comparación de aquellos con moléculas de etanol. Por ejemplo, mientras que el valor promedio de la ρ y el $\nabla^2\rho$ en el decámero (metanol)₁₀ son de 3.87×10^{-2} ua y 12.10×10^{-2} ua, respectivamente, en el decámero (etanol)₁₀ dichos valores son ligeramente menores: 3.82×10^{-2} ua y 11.73×10^{-2} ua respectivamente, ver Tabla 7-3. De igual forma, si se comparan los rangos de la ρ y su $\nabla^2\rho$ en los heteroagregados y agregados en las Tablas 7-2 y 7-3 de más de 2 moléculas con aquellos de sus correspondientes heterodímeros y dímeros también hay evidencia de efectos cooperativos competitivos porque se encuentran valores de estos parámetros topológicos inferiores a los que se observaron en los heterodímeros etanol-agua, metanol-agua y dímeros (etanol)₂ y (metanol)₂, respectivamente.

En cuanto a los PH secundarios, en acuerdo a lo analizado a partir de sus distancias en el Capítulo VI, su fortaleza no muestra una tendencia dependiente del tamaño del agregado obteniéndose un rango total (considerando los cuatro sistemas) para la ρ y su $\nabla^2\rho$ de 0.07×10^{-2} a 1.54×10^{-2} ua y 0.25×10^{-2} a 5.06×10^{-2} ua respectivamente, ver Tablas 7-2 y 7-3. Al igual que con los PH primarios, en varios casos los valores de estos parámetros topológicos están por fuera del rango estipulado, especialmente los valores más pequeños. El hecho de que no haya una tendencia con el tamaño del heteroagregado o agregado indica que la cooperatividad entre los PH está principalmente influenciada por la formación de PH que estén formando cierto PG como se observó con los PH primarios. Por ejemplo, en el gráfico molecular del heterooctámero (etanol)₇-agua con PG [XII] (ver Anexo A) se observa la formación de 4 PH secundarios cuyas ρ y sus $\nabla^2\rho$ son: 0.47×10^{-2} ua y 1.72×10^{-2} ua, 0.45×10^{-2} ua y 1.72×10^{-2} ua, 0.68×10^{-2} ua y 2.39×10^{-2} ua, 0.73×10^{-2} ua y 2.74×10^{-2} ua, respectivamente. Es decir, valores muy similares e incluso en algunos casos inferiores a los observados en los PH secundarios en heterotrímeros como el mostrado en el Anexo A con el PG [II] ($\Delta H_{trim} = -11.89$ kcal/mol) y aquel con el PG [IV] ($\Delta H_{trim} = -8.76$ kcal/mol) en donde en cada uno se dio la formación de un solo PH secundario: $\rho = 0.92 \times 10^{-2}$ ua y $\nabla^2\rho = 3.10 \times 10^{-2}$ ua, $\rho = 0.43 \times 10^{-2}$ ua y $\nabla^2\rho = 1.76 \times 10^{-2}$ ua, respectivamente.

Tabla 7-3. ρ ($\times 10^{-2}$ ua) y $\nabla^2\rho$ ($\times 10^{-2}$ ua) de los PCE de las interacciones débiles en los agregados (etanol)_n y (metanol)_n, n = 2 a 10.

(Etanol)_n						
n	O-H---O		C-H---O		H---H	
	Rango	Promedio	Rango	Promedio	Rango	Promedio
2	ρ	2.93 - 3.03	2.98	-	-	-
	$\nabla^2\rho$	9.10 - 9.51	9.33			
3	ρ	2.97 - 3.21	3.12	-	-	-
	$\nabla^2\rho$	9.34 - 12.22	10.50			
4	ρ	2.61 - 4.03	3.53	0.61	0.05 - 0.06	0.05
	$\nabla^2\rho$	8.18 - 12.42	11.01	2.11	0.15 - 0.19	0.17
5	ρ	2.53 - 4.44	3.56	0.46 - 1.01	0.02 - 0.25	0.14
	$\nabla^2\rho$	7.89 - 13.61	11.10	1.70 - 3.42	0.06 - 0.85	0.46
6	ρ	2.87 - 4.65	3.90	0.28 - 0.73	0.05 - 0.23	0.14
	$\nabla^2\rho$	8.78 - 14.47	12.18	1.03 - 2.66	0.14 - 0.76	0.43
7	ρ	4.01 - 4.13	4.08	-	0.02 - 0.09	0.06
	$\nabla^2\rho$	12.86 - 13.05	12.94		0.08 - 0.26	0.18
10	ρ	3.32 - 4.59	3.82	0.18 - 0.98	0.08 - 0.29	0.20
	$\nabla^2\rho$	10.31 - 14.08	11.73	0.68 - 3.35	0.26 - 1.00	0.64
(Metanol)_n						
2	ρ	3.02	3.02	-	-	-
	$\nabla^2\rho$	9.52	9.52			
3	ρ	3.01 - 3.26	3.16	-	-	-
	$\nabla^2\rho$	9.58 - 10.13	9.94			
4	ρ	2.13 - 4.11	3.38	0.46 - 0.65	-	-
	$\nabla^2\rho$	6.80 - 12.78	10.65	1.71 - 2.43		
5	ρ	2.48 - 4.58	3.83	0.17 - 1.00	-	-
	$\nabla^2\rho$	7.88 - 14.11	11.97	0.63 - 3.41		
6	ρ	0.31 - 4.92	3.70	0.49 - 0.75	0.59	0.59
	$\nabla^2\rho$	1.21 - 14.86	11.62	1.86 - 2.75	2.27	2.27
7	ρ	4.15 - 4.30	4.26	-	-	-
	$\nabla^2\rho$	13.52 - 13.81	13.67			
8	ρ	3.05 - 4.31	3.79	0.29 - 1.24	-	-
	$\nabla^2\rho$	9.55 - 13.59	11.83	1.09 - 3.98		
10	ρ	3.46 - 4.62	3.87	0.07 - 0.51	0.15	0.15
	$\nabla^2\rho$	10.74 - 14.24	12.10	0.25 - 1.89	0.49	0.49

Finalmente, con respecto a las interacciones H---H, éstas se formaron solo entre los hidrógenos de la parte alquílica de las moléculas de alcohol ya que no se observó el caso de interacciones H---H entre hidrógenos de la parte alquílica de las moléculas de etanol e hidrógenos de los grupos hidroxilo ya fuera del agua o del etanol. Los rangos totales (considerando los cuatro sistemas) para la ρ y su $\nabla^2\rho$ de las interacciones H---H son 0.01×10^{-2} a 0.59×10^{-2} ua y 0.05×10^{-2} a 2.27×10^{-2} ua, respectivamente (ver Tablas 7-2 y 7-3). Dichos rangos presentan un límite inferior menor a uno y dos órdenes de magnitud, respectivamente, lo que está en acuerdo a lo estipulado para los PH y aunque el límite superior para el rango de la ρ está incluido en el rango estipulado, éste sigue siendo bastante inferior a los mayores valores observados en los PH primarios más fuertes (máximo valor de la ρ : 4.95×10^{-2} ua, ver Tabla 7-2). Algunas de las interacciones H---H presentan mayores

valores para sus ρ y sus $\nabla^2\rho$ que algunos de los PH secundarios, así por ejemplo se observaron interacciones H---H con ρ de hasta 0.59×10^{-2} ua mientras hay PH secundarios con ρ tan bajas del orden de 0.07×10^{-2} ua. Esto podría estar asociado con unas distancias que, como se mostró en el Capítulo VI, fueron más cortas para algunas interacciones H---H en comparación de algunos PH secundarios (ver estas correlaciones en la siguiente sección). Si se tienen en cuenta los valores reportados por Matta et al. [1-109], se observa que las interacciones H---H en los heteroagregados y agregados reportados en esta tesis son considerablemente menos fuertes que las observadas en sistemas tales como el fenantreno y el criseno en donde se formaron interacciones de este tipo con ρ de 1.20×10^{-2} ua y 1.33×10^{-2} ua, respectivamente y $\nabla^2\rho$ de 4.85×10^{-2} ua y 5.28×10^{-2} ua, respectivamente.

7.3.3. Relaciones entre parámetros topológicos y otros parámetros empleados en la caracterización de PH

Con base en lo analizado en la anterior sección al igual que de lo concluido en el Capítulo VI, aunque todas las interacciones que se formaron en los sistemas de interés son de capa cerrada, se mueven en diferentes rangos de fortaleza y por lo tanto es interesante determinar cómo es que afectan la estabilidad de las estructuras. Por lo tanto, en la Figura 7-3 se grafica la entalpía de interacción con respecto a la sumatoria de la ρ evaluada en los PCE en todas las interacciones formadas en cada heteroagregado o agregado. También se obtuvo esta relación pero con respecto a la sumatoria del $\nabla^2\rho$ como se muestra en la Figura B-1 en el Anexo B. Adicionalmente, estas relaciones (ΔH_{int} vs ρ ; ΔH_{int} vs $\nabla^2\rho$) se muestran en la Figura 7-3 y en la Figura B-1 en el Anexo B, respectivamente para todos los tamaños considerando la ρ y su $\nabla^2\rho$ únicamente en los PH primarios, es decir, sin los PH secundarios y sin las interacciones H---H. Para diferenciar entre estos dos tipos de datos, en el caso de los heteroagregados se utilizan los rombos rojos y sus líneas de tendencia son las líneas continuas rojas mientras que para el caso de los datos en donde solo se consideran los PH primarios se emplearon rombos rosados (más pequeños que los rombos rojos) y sus series se denominan Heteroagregado_sCHO_sHH con líneas de tendencia representadas por líneas punteadas azules.

Hay varias observaciones interesantes que pueden hacerse con respecto a las gráficas reunidas en la Figura 7-3 y la Figura B-1 en el Anexo B. Primero, como era de esperarse los perfiles obtenidos teniendo en cuenta la sumatoria del $\nabla^2\rho$ son similares a los obtenidos teniendo en cuenta la sumatoria de la ρ como se ha reportado para otras series de agregados [1-97][3-56]. En la mayoría de los casos se cumple la relación directamente proporcional: entre más estables sean las estructuras mayores son los valores de los parámetros topológicos (ρ y su $\nabla^2\rho$). Se obtuvo relaciones lineales en ambos casos con coeficientes de linealidad (R^2) en su gran mayoría superiores a 0.91. Las relaciones para las estructuras de 6 a 8 moléculas son los que presentan más desviación con respecto a su ajuste lineal. Interesantemente, en estos casos es en donde más separación se ve entre la línea de tendencia para la relación con la sumatoria de la ρ de todas las interacciones (línea roja continua) y la línea de tendencia para la relación con la sumatoria de la ρ de solo los PH primarios (línea azul punteada). Esto se explica porque en estas estructuras de mayor tamaño fue posible la formación de un número mayor de interacciones C-H---O y H---H que aunque en general son mucho más débiles

que los PH primarios, su abundancia hace que su aporte a la sumatoria de la ρ y el $\nabla^2\rho$ sea significativo.

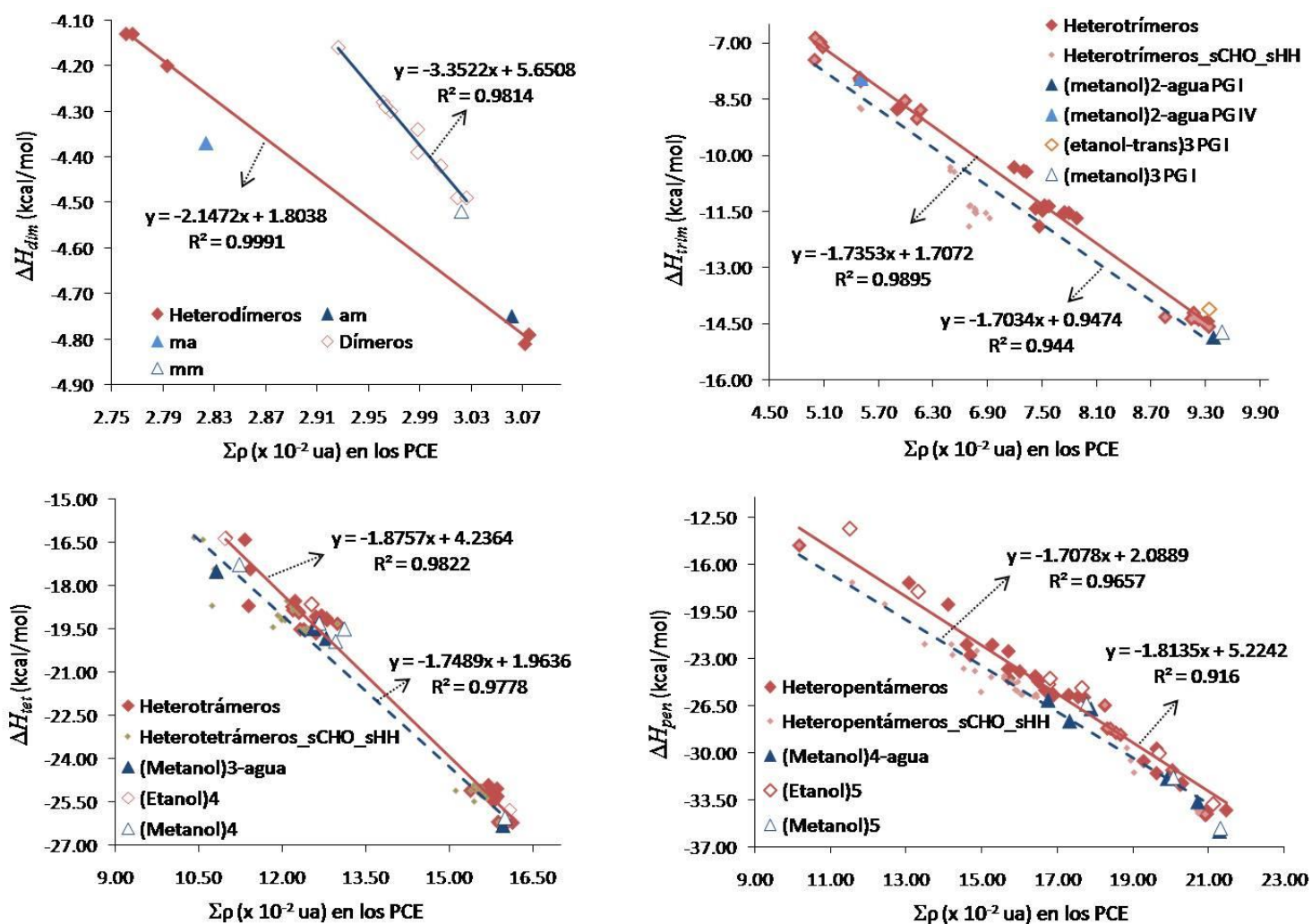


Figura 7-3. Relación entre la entalpía de interacción y la ρ total en los PCE en los heteroagregados (etanol)_n-agua, $n = 1$ a 9, considerando todas las interacciones débiles (Rombos rojos, línea de tendencia: línea continua roja) y considerando solo los PH primarios (Rombos rosados, línea de tendencia: línea punteada azul). Línea continua azul: línea de tendencia para los datos de los dímeros (etanol)₂.

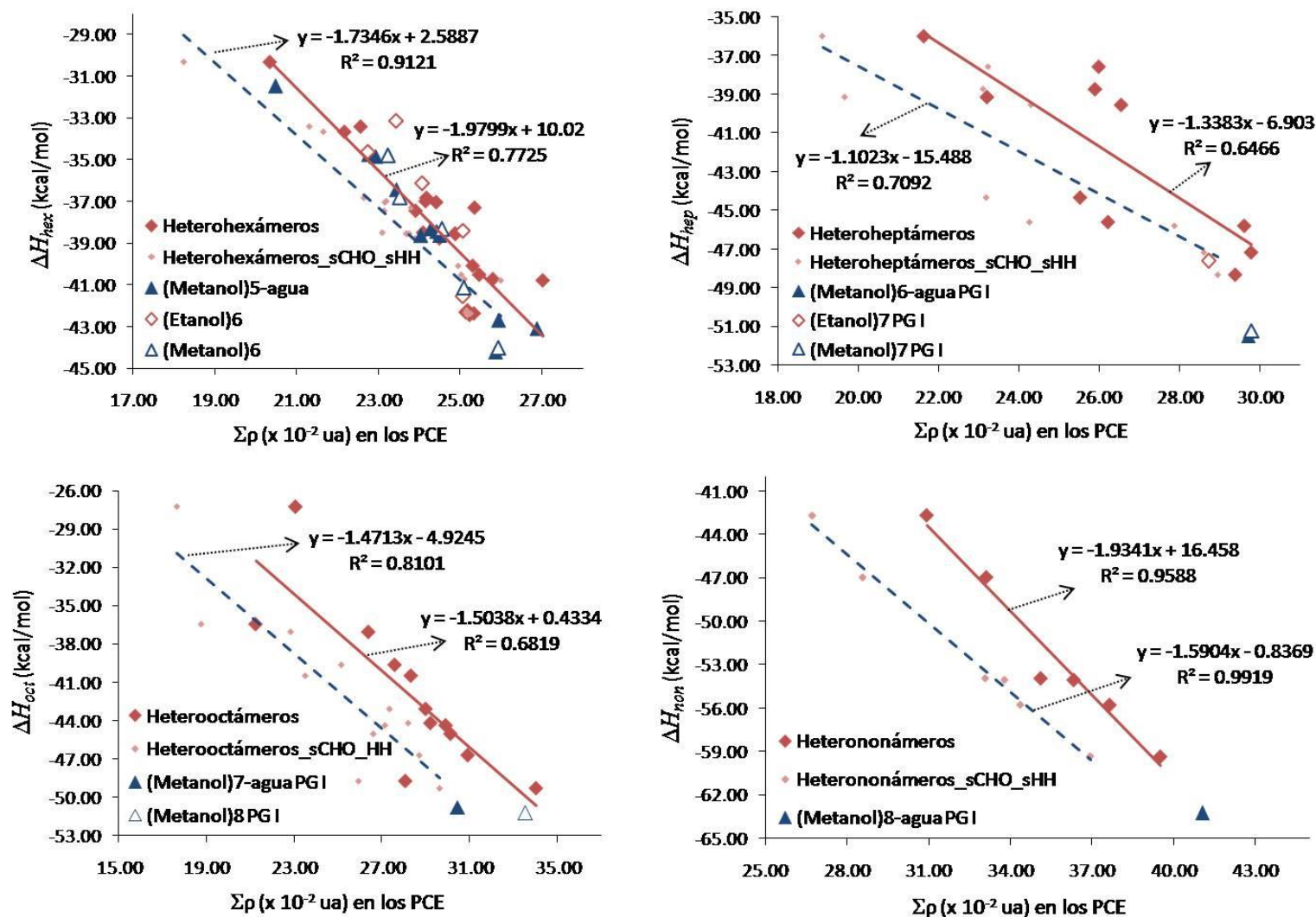


Figura 7-3 (continuación). Relación entre la entalpía de interacción y la p total en los PCE en los heteroagregados (etanol)_n-agua, $n = 1$ a 9, considerando todas las interacciones débiles (Rombos rojos, línea de tendencia: línea continua roja) y considerando solo los PH primarios (Rombos rosados, línea de tendencia: línea punteada azul). Línea continua azul: línea de tendencia para los datos de los dímeros (etanol)₂.

En el Anexo A se muestra el heteroheptámero con PG [VII] ($\Delta H_{hep} = -39.12$ kcal/mol) en donde se formaron 15 interacciones de las cuales solo 5 son PH primarios, 3 son PH secundarios y 7 son interacciones H---H. En el Anexo A también se muestra el heterooctámero con PG [XIII] ($\Delta H_{oct} = -27.24$ kcal/mol) en donde se formaron 18 interacciones de las cuales solo 6 son PH primarios, 9 son PH secundarios y 3 son interacciones H---H. En cambio en los heterononámeros en donde también se dio la formación de muchas interacciones, no se observó el caso en el que el número de interacciones C-H---O y H---H superaran el número de PH primarios, lo que puede explicar entonces que las tendencias lineales para este tamaño de heteroagregado en las Figuras 7-3 y B-1 (Anexo B) presenten coeficientes de linealidad mayores a 0.95. Es pertinente mencionar que a medida que crecieron los heteroagregados en tamaño el número de interacciones C-H---O y H---H aumentó en gran medida y según las correlaciones observadas, esto sugiere que sus efectos sobre la estabilidad del sistema etanol-agua podrían ser cada vez más significativos si se caracterizaran heteroagregados de mayor tamaño. En este caso en particular de heteroagregados (etanol)_n-agua, n = 1 a 9, no se presentó ninguna interacción C-H---O o H---H en los heterodímeros, mientras que en los heterotrímeros y heterotetrámeros solo se observaron muy pocas en unos cuantos heteroagregados e incluso para el tamaño de los heteropentámeros el número máximo de interacciones de este tipo observadas en una misma estructura es de cuatro. Por ejemplo en el heteropentámero con PG [V] ($\Delta H_{pent} = -26.47$ kcal/mol) se observan 3 PH secundarios y 1 interacción H---H (ver Anexo A).

En la mayoría de los casos la relación entre la fortaleza de los heteroagregados y la sumatoria de la ρ en los PCE de las interacciones es más lineal al considerar solo los PH primarios que cuando se incluyen todas las interacciones. Esto confirma el hecho de que entre más PH primarios fortalecidos por efectos cooperativos posea una estructura más estable es ésta. Sin embargo, este no es necesariamente el caso para las otras interacciones. A continuación se nombran tres casos en los que la presencia de interacciones C-H---O y H---H no implica una mayor fortaleza de las estructuras en donde se formaron en comparación de las estructuras con los mismos PG pero en las que no se formaron dichas interacciones. Por ejemplo, véase en el Anexo A los heterotrímeros (etanol)₂-agua con PG [I] (el menos estable - $\Delta H_{trim} = -14.43$ kcal/mol - tiene una interacción H---H que no está presente en el más estable - $\Delta H_{trim} = -14.57$ kcal/mol -) y los heterotetrámeros (etanol)₃-agua con PG [II]b (el menos estable - $\Delta H_{tet} = -18.50$ kcal/mol - tiene un PH secundario que no está presente en la otra estructura - $\Delta H_{tet} = -19.52$ kcal/mol -). Además, al comparar las estructuras con moléculas de metanol y aquellas con moléculas de etanol, se observa que el menor tamaño de la cadena alquílica de la molécula de metanol limita en algunos casos la formación de interacciones C-H---O y H---H. No obstante, algunas estructuras con la molécula de metanol son considerablemente más estables que aquellas con moléculas de etanol. Por ejemplo, si se comparan los heteroheptámeros y heptámeros con PG [I] mostradas en el Anexo A, se observa que aquellas estructuras con moléculas de metanol, en donde solo se formaron 7 PH primarios, son más estables que aquellas con moléculas de etanol en donde se formaron varios PH secundarios e interacciones H---H además de los 7 PH primarios. En general, aunque para los heteroagregados (metanol)_n-agua y agregados (etanol)_n y (metanol)_n se reportó en esta tesis un número más reducido de estructuras en comparación de los heteroagregados (etanol)_n-agua, se puede decir que sus valores para la ρ y el $\nabla^2\rho$ parecen ajustarse a las tendencias lineales observadas en las Figuras 7-3 y B-1 (Anexo B) con respecto a la estabilidad de las estructuras.

Finalmente, vale la pena mencionar que los resultados obtenidos para los heterodímeros y dímeros están de acuerdo con reportes de la literatura científica en cuanto a una mayor estabilidad de los heterodímeros con la molécula de alcohol actuando como aceptora de protón y entonces un mayor valor de la ρ y su $\nabla^2\rho$ evaluados en los PCE de los respectivos PH primarios [1-97]. También se observa que los valores de la ρ y $\nabla^2\rho$ evaluados en los PCE de los PH primarios en los dímeros están dentro de los rangos observados para estos valores en los heterodímeros. Por lo tanto esto está de acuerdo con una mayor estabilidad de los heterodímeros en donde el etanol (metanol) es el aceptor de protón y una menor estabilidad cuando el agua es el aceptor de protón en comparación de los dímeros (etanol)₂ y (metanol)₂.

Por otro lado, se obtuvieron las relaciones entre la ρ de cada interacción y su distancia a cada tamaño de heteroagregado (ver Figura 7-4). De igual forma también se graficó esta relación para el $\nabla^2\rho$ de cada interacción y su distancia (Figura B-2 en el Anexo B). Al igual que con la relación con respecto a la entalpía de interacción, las relaciones con el $\nabla^2\rho$ respecto a la distancia de las interacciones (Figura B-2, Anexo B) mostraron los mismos perfiles que aquellos observados con la ρ (Figura 7-4). La característica más notoria observada en los heteroagregados y agregados de más de dos moléculas, considerando la presencia no solo de PH primarios sino también de los PH secundarios y de las interacciones H---H, es que se halla que el mejor ajuste es del tipo exponencial (ver línea roja continua). Si se consideran solo los PH primarios, sin importar el tamaño del heteroagregado, se puede hallar un buen ajuste del tipo lineal (ver serie Heteroagregado_sCHO_sHH, línea azul punteada). En cuanto a las estructuras incluidas para efectos de comparación, vemos una gran superposición de sus puntos con los puntos de los heteroagregados (etanol)_n-agua, aunque notablemente menos abundantes dado el menor número de estas estructuras y como ya se dijo anteriormente el menor número de interacciones C-H--O y H---H en heteroagregados y agregados con moléculas de metanol en comparación de aquellos con moléculas de etanol. Se destaca en este caso las gráficas para el tamaño de 10 moléculas, ya que aunque solo reportamos un PG y un solo heterodecámero (etanol)₉-agua para este tamaño además de los decámeros (etanol)₁₀ y (metanol)₁₀, su gran número de interacciones permitió obtener tanto la relación lineal solo entre la ρ o el $\nabla^2\rho$ de los PH primarios y sus distancias lo mismo que la relación exponencial al considerar todas las interacciones (ver Figuras 7-4 y B-2, estas últimas en el Anexo B).

Una última, pero no menos importante, relación se muestra en la Figura 7-5 entre la sumatoria de la ρ en los PCE de los PH primarios y su ρ evaluada en el PCA en las estructuras más estables con el PG [I] desde los heterotrímeros (trímeros) a los heteroheptámeros (heptámeros). El PCA se formó debido a la adopción de una geometría cíclica de los 3, 4, 5, 6 y 7 PH primarios, respectivamente. Las cuatro curvas en la Figura 7-5 prácticamente se superponen por completo indicando la misma relación para los cuatro sistemas sin importar el tamaño de los mismos, es decir, hay gran similitud entre los PH primarios una vez se adopte el mismo PG sin importar las moléculas que constituyen los heteroagregados y agregados. Para este tipo de estructuras se encontró que a medida que se van fortaleciendo los PH Primarios se da una disminución de la ρ asociada al PCA, siendo esta relación del tipo exponencial más que lineal como aquella que se reportó para los anillos de cinco miembros formados en el ácido 2-aminoacético y algunos de sus derivados por la formación de un PH intramolecular [1-65].

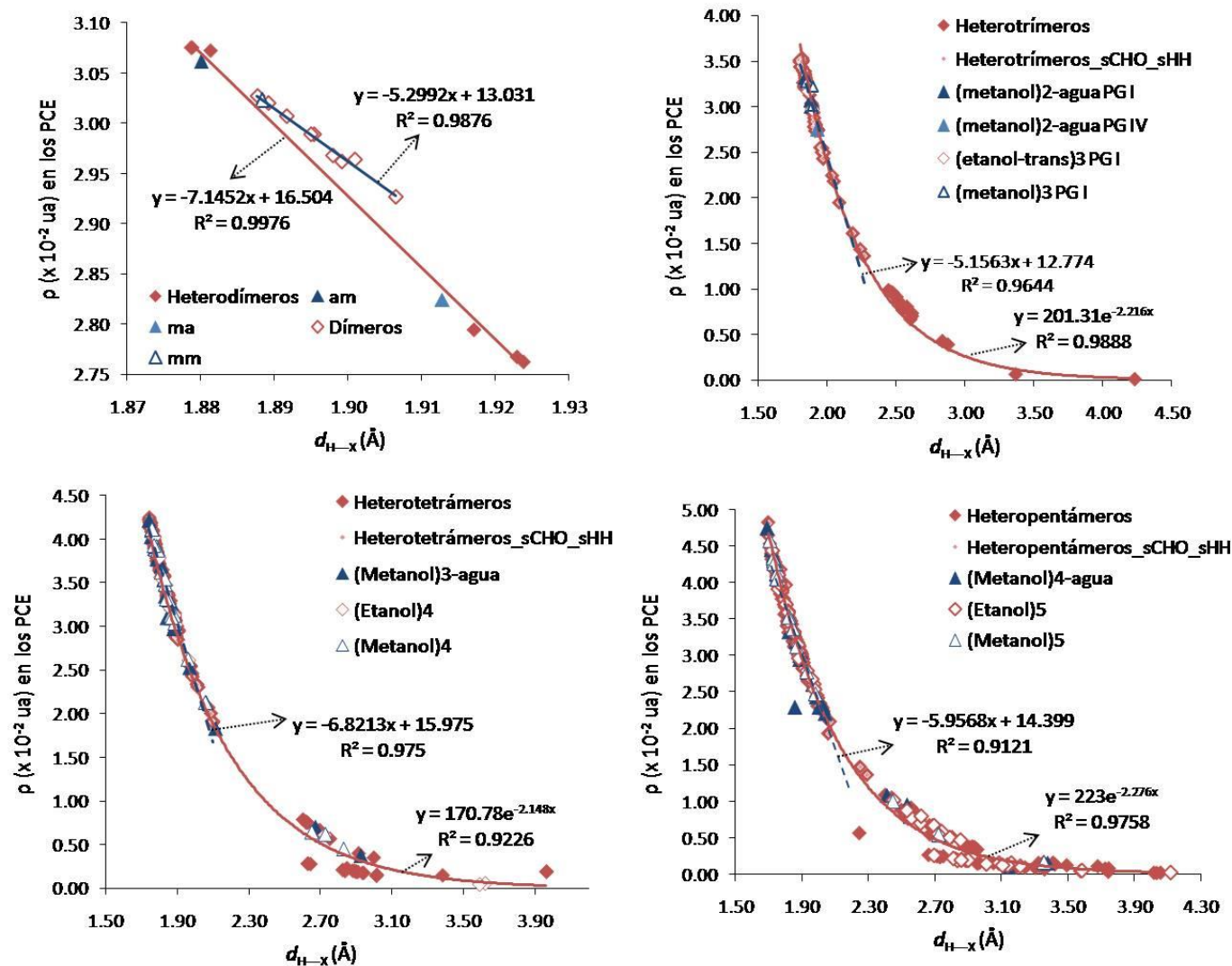


Figura 7-4. Relación entre la ρ en los PCE en los heteroagregados (etanol)_n-agua, $n = 1$ a 9, considerando todas las interacciones débiles (Rombos rojos, línea de tendencia: línea continua roja) y considerando solo los PH primarios (Rombos rosados, línea de tendencia: línea punteada azul) y sus distancias (d_{H-X}). $X = O$ (para PH primarios y secundarios) o H (para las interacciones $H\cdots H$). Línea continua azul: línea de tendencia para los datos de los dímeros (etanol)₂.

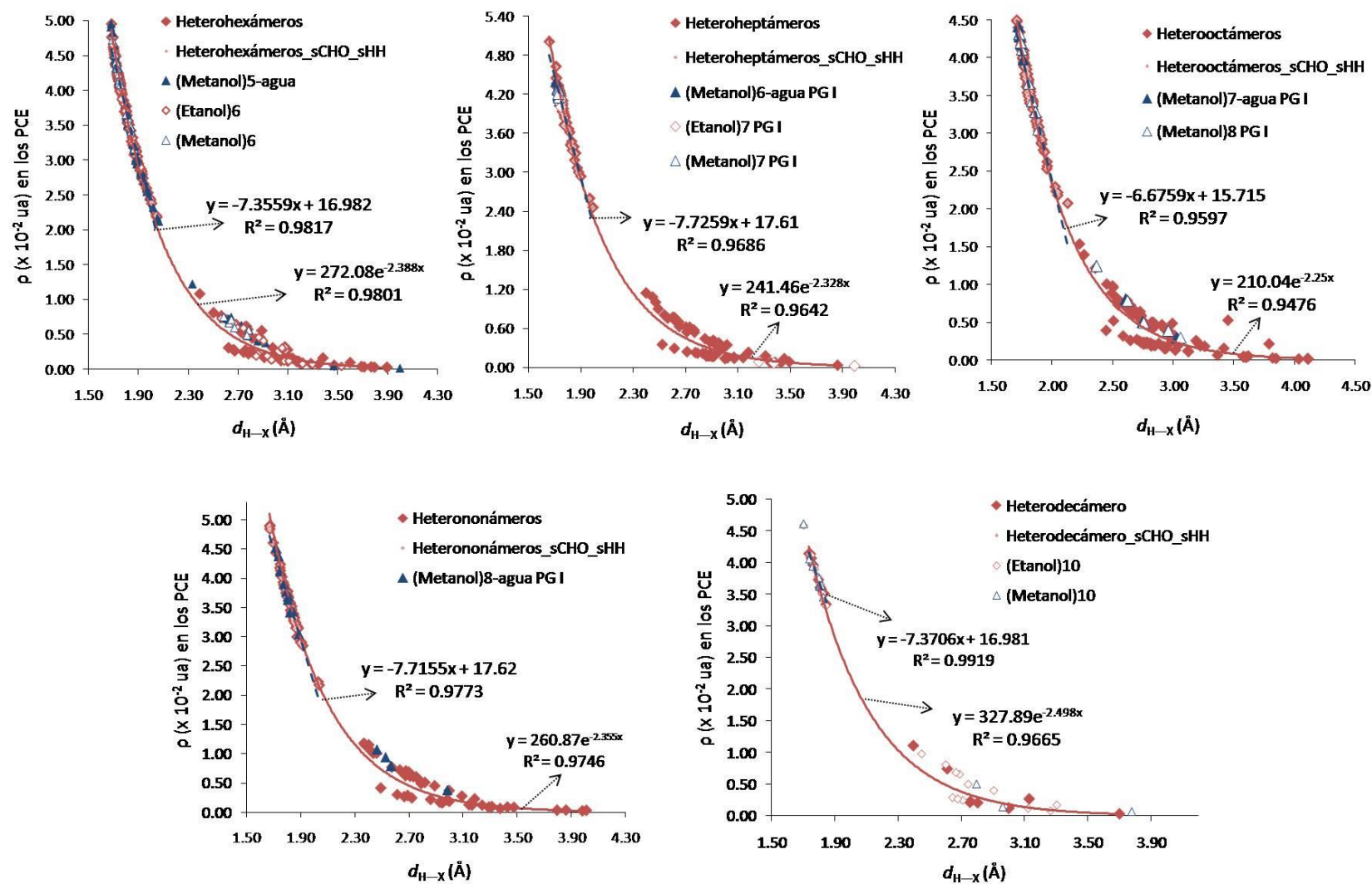


Figura 7-4 (continuación). Relación entre la ρ en los PCE en los heteroagregados (etanol)_n-agua, $n = 1$ a 9, considerando todas las interacciones débiles (Rombos rojos, línea de tendencia: línea continua roja) y considerando solo los PH primarios (Rombos rosados, línea de tendencia: línea punteada azul) y sus distancias (d_{H-X}). $X = O$ (para PH primarios y secundarios) o H (para las interacciones $H\cdots H$). Línea continua azul: línea de tendencia para los datos de los dímeros (etanol)₂.

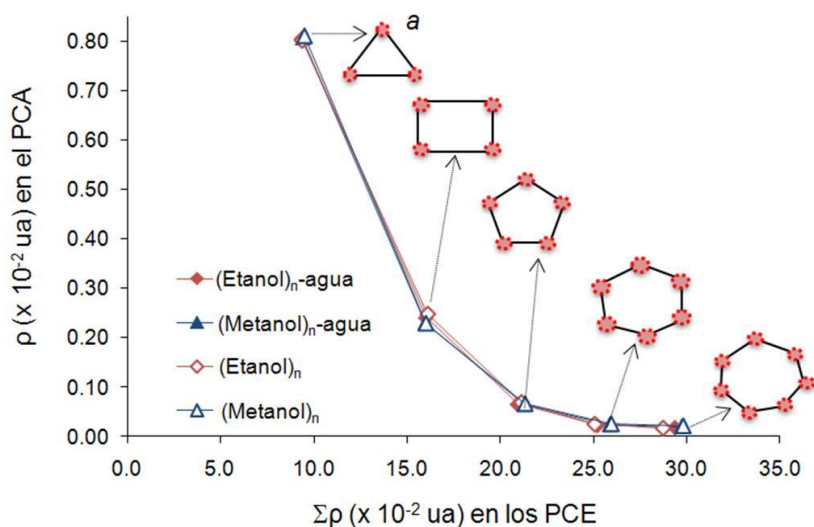


Figura 7-5. Relación entre la ρ del PCA generado por la formación del PG cíclico [I] con los PH primarios y la correspondiente sumatoria de la ρ evaluada en los PCE de dichos PH. Las estructuras escogidas son las más estables a cada tamaño de n : desde heterotrímeros (trímeros) a heteroheptámeros (heptámeros). *a* Esquemas generales de los PG, véase en el Capítulo IV una descripción de estos esquemas generales.

7.4. Conclusiones

En este capítulo se halló que la ρ de las estructuras de interés puede ser calculada con B3LYP/6-31+G(d) ya que este nivel mostró una topología idéntica a la obtenida con métodos más altos y bases más completas en heteroagregados (etanol) $_n$ -agua, $n = 2$ y 3 . La obtención de los grafos moleculares de las estructuras tanto de los heteroagregados (etanol) $_n$ -agua, $n = 1$ a 9 , así como de los heteroagregados (metanol) $_n$ -agua, $n = 1$ a 9 y agregados (etanol) $_n$, (metanol) $_n$, $n = 2$ a 10 , reveló la presencia de tres tipos de interacciones de capa cerrada: PH primarios y secundarios e interacciones H---H, ya que para todos los casos el $\nabla^2\rho$ fue positivo. Los valores de la ρ y su $\nabla^2\rho$ evaluados en los PCE de dichas interacciones indican que los PH primarios alcanzan valores de estos parámetros topológicos más altos que la mayoría de los PH secundarios y las interacciones H---H. Adicionalmente, el análisis de estos parámetros topológicos para los PH primarios con respecto al aumento en el tamaño de los agregados son otro indicativo de la presencia de efectos cooperativos entre dichos PH. La relaciones de ρ y su $\nabla^2\rho$ con respecto a la distancia de estas interacciones y con respecto a la entalpía de interacción se alejan de la linealidad a medida que se forman más interacciones C-H---O y H---H en cada estructura. También se obtuvo una relación interesante entre dos parámetros topológicos (ρ en el PCA vs sumatoria de la ρ en los PCE) para estructuras con el PG [I] que contienen de 3 a 7 moléculas hallando que el aumento en la ρ en los PCE en los PH primarios responde a una disminución de la ρ asociada al PCA de manera exponencial.

Referencias

- 7-1. Ramírez, F., et al., Structural studies of the water pentamer. *Chem. Phys. Lett.* **2011**, 507, (4-6), 229-233.
- 7-2. Parthasarathi, R., et al., Hydrogen bonding in phenol, water, and phenol-water clusters. *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, (5), 843-850.
- 7-3. Oliveira, B., et al., Multiple proton donors on $\text{BeH}_2 \cdots 2\text{HCl}$ trimolecular dihydrogen-bonded complex: some theoretical insights. *Struct. Chem.* **2008**, 19, (4), 665-670.
- 7-4. Wolstenholme, D. J.; Cameron, T. S., Comparative study of weak interactions in molecular crystals: H-H bonds vs hydrogen Bonds. *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110, (28), 8970-8978.
- 7-5. Alkorta, I.; Elguero, J., Theoretical study of strong hydrogen bonds between neutral molecules: the case of amine oxides and phosphine oxides as hydrogen bond acceptors. *J. Phys. Chem. A* **1998**, 103, (2), 272-279.
- 7-6. Popelier, P. L. A., et al., Functional groups expressed as graphs extracted from the Laplacian of the electron density. *Int. J. Quantum Chem.* **2003**, 92, (3), 326-336.
- 7-7. Yau, A. D., et al., An investigation of KS-DFT electron densities used in atoms-in-molecules studies of energetic molecules. *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113, (21), 6166-6171.
- 7-8. Popelier, P. L. A., A robust algorithm to locate automatically all types of critical points in the charge density and its laplacian. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 228, (1-3), 160-164.

CAPITULO VIII

Análisis de los puentes de hidrógeno del sistema etanol-agua utilizando orbitales moleculares, atómicos y cargas atómicas

Resumen

El análisis de los orbitales atómicos (OA) y moleculares (OM) de algunos heteroagregados (etanol)_n-agua y su comparación con los agregados (etanol)_n, (metanol)_n y heteroagregados (metanol)_n-agua, permitió hacer varias observaciones interesantes que se aplican a todos estos agregados. Por ejemplo, el HOMO se desestabiliza más en comparación del HOMO del respectivo monómero de alcohol aislado cuando el tamaño del agregado aumenta y esa desestabilización es mayor para las geometrías lineales que para las geometrías cíclicas y cíclicas-ramificadas. El HOMO está influenciado significativamente por los PH primarios (O-H---O). Los cambios en la población electrónica y la energía de los OA están correlacionados con la presencia y la fuerza de los PH y con el carácter aceptor y/o dador de protón de las moléculas involucradas. Sin embargo, aunque el presente análisis permite caracterizar los PH, no se halló ninguna relación con la formación de interacciones H---H. Adicionalmente, se determinó el buen desempeño de las metodologías de Mulliken y NBO para los cálculos de carga atómica de los átomos de hidrógeno involucrados en los PH y en contraste no se observó un buen desempeño para las cargas atómicas obtenidas con CHELPG.

8.1. Introducción

Dado que para el sistema de interés: heteroagregados (etanol)_n-agua, $n = 1$ a 9, se evidencia la presencia de varios tipos de interacciones débiles (O-H---O, C-H---O y H---H) para los que incluso hay controversia en cuanto a su definición [1-61] o para determinar su naturaleza estabilizante [8-1,

2] o desestabilizante [1-124][8-3], se justifica el empleo de diferentes herramientas para caracterizar dichas interacciones, no solo del tipo energético, geométrico y topológico [1-58] como se mostró en los capítulos anteriores sino también a nivel de orbitales tanto atómicos (OA) como moleculares (OM) como es el objetivo del presente capítulo.

El análisis de los OM y OA es una herramienta interesante y válida para determinar la formación de puentes de hidrógeno (PH) debido a que su formación implica cambios en la estructura electrónica de los átomos involucrados en dichas interacciones. La formación de los PH implica una redistribución de la población electrónica (PE) y la energía (E) de ciertos orbitales moleculares [1-110][8-4]. Por ejemplo, como una regla (con excepción de los PH inversos [1-109]), el hidrógeno del PH pierde electrones e incluso esta propiedad constituye uno de los criterios propuestos por Popelier et al. [1-67][3-24] para determinar la formación de un PH. Por otro lado, los cambios en la estructura electrónica debidos a la formación de PH en varios sistemas tales como el agua [8-5-8], el metanol [8-9] y el etanol [8-10] han sido comúnmente evidenciados por el análisis de espectros de absorción de rayos X. Estos análisis se centran en la observación de los efectos de excitar electrones de las capas más internas de esos agregados empleando electrones de la capa *K* del oxígeno. Las características de los orbitales de antienlace del enlace O-H ($4a_1$, $2b_2$) dependen del ambiente químico y los patrones geométricos (PG) adoptados por las estructuras. Las mayores diferencias en la estructura de los orbitales se originan del carácter dador de protón como fue concluido a partir de la comparación del espectro calculado del monómero de agua y de ambas moléculas de agua en su dímero [8-8]. El espectro del agua como aceptor de protón en el dímero es bastante similar al espectro del monómero mostrando solo un desplazamiento hacia el rojo de la energía de los orbitales moleculares $4a_1$ y $2b_2$, mientras que el espectro para el agua como dador de protón muestra cambios grandes. El pico del orbital $4a_1$ del monómero se divide en dos picos y hay una distribución amplia de los orbitales a energías más altas [8-8]. Se han reportado resultados similares para agregados de metanol para los cuales se realizó un contraste entre el espectro experimental y el calculado de los trímeros de metanol en cadena y en anillo para analizar diferentes sitios OH [8-9]. En este estudio de agregados de metanol también se empleó la capa *K* del carbono. Tamenori et al. [8-9] hallaron que la excitación al orbital $\sigma^*(\text{O-H})$ en estos agregados de metanol exhibió un corrimiento al azul de 0.25 eV y 1.20 eV en la región *K* del carbono y del oxígeno, respectivamente concluyendo que la formación de los PH está principalmente influenciada por el enlace OH en comparación de los átomos del grupo CH_3 . De acuerdo con esto, también es posible esperar que se pueda evidenciar la formación de PH por el análisis de cambios generados en los orbitales tanto atómicos como moleculares ocupados de los monómeros cuando ellos hacen parte de un agregado similarmente como se observa en los OM no ocupados. Una ventaja de los cálculos de estructura electrónica es que este tipo de análisis puede realizarse para muchos PG a varios tamaños de agregados los cuales pueden ser afectados no solo por PH primarios ($\text{O-H}\cdots\text{O}$) sino también por otras interacciones débiles. Esto último es importante porque aun es complejo obtener agregados de un número particular de moléculas con geometrías específicas por medio de técnicas experimentales.

Con esto en mente, el propósito de este capítulo es evaluar la formación de interacciones débiles ($\text{O-H}\cdots\text{O}$, $\text{C-H}\cdots\text{O}$ y $\text{H}\cdots\text{H}$) utilizando los cambios en los OM ocupados y los OA, teniendo como guía los grafos moleculares (GM) de las estructuras seleccionadas para determinar la existencia a priori de dichas interacciones.

8.2. Detalles computacionales

Para este análisis se seleccionaron las estructuras más estables de cada tamaño de los heteroagregados (etanol)_n-agua optimizándolas solo con el confórmero trans (**t**) del etanol para facilitar los cálculos, teniendo en cuenta que en términos generales las tendencias observadas al combinar los tres confórmeros de etanol pueden ser halladas considerando solo el confórmero trans (ver Capítulos V y VI). Esto permitió obtener las estructuras hasta el tamaño de $n = 6$, además del heterononámero ($n = 8$). Las estructuras de los otros tamaños con solo confórmeros de etanol trans no convergieron a mínimos o convergieron con geometrías diferentes. Con el objeto de realizar el análisis de los cambios en los OM y OA con respecto al tipo de geometría de las estructuras, en el presente capítulo se llamó *cíclico* a las geometrías hasta $n = 6$ en donde el PG consiste únicamente de un ciclo. Estos fueron denominados así: **cat_x**, $x = 2$ a 6, mientras que el heterononámero (**Hn_at_n**, H = hetero, n = nonámero) se consideró con una geometría *cíclica-ramificada* porque no todas las moléculas están involucradas en un mismo ciclo. Adicionalmente, se tuvieron en cuenta otros tres heteroagregados (etanol)_n-agua, $n = 2$ a 4 con geometrías *lineales*, los cuales se denominaron **at₂**, **at₃** y **at₄**, respectivamente además de los heterodímeros **at** (el agua actúa como dadora de protón) y **ta** (el etanol trans es la molécula dadora de protón) así como el dímero **t₂**. Para facilitar su visualización y análisis, se reunieron los GM de todas estas estructuras en la Figura C-1a del Anexo C. En dicha figura también se muestran los GM de los agregados de (etanol-trans)_n, $n = 2$ a 7, 10, (metanol)_n, $n = 2$ a 8, 10 y heteroagregados (metanol)_n-agua, $n = 1$ a 8 con los cuales se llevó a cabo la comparación para ver el efecto sobre los cambios en los OM y OA con respecto al tipo de agregado así como con respecto a la ausencia de ciertas interacciones (ver Figura C-1b del Anexo C).

Concerniente a las propiedades reportadas en este capítulo acerca del análisis de los OM y los OA, se evaluaron los cambios en la forma y energía del orbital molecular más alto ocupado (E_{HOMO}) y se calculó el cambio en la población electrónica (ΔPE_{OA}) y la energía (ΔE_{OA}) de los OA de valencia de estos agregados con respecto a los monómeros aislados. Por lo tanto, se reporta el delta de la energía del HOMO y el delta de la PE al igual que la energía de los diferentes OA calculados de la siguiente manera: $\Delta E_{\text{HOMO}} (\text{agregado}) = E_{\text{HOMO-agregado}} - E_{\text{HOMO-monómero}}$, $\Delta PE_{\text{OA}} (\text{agregado}) = PE_{\text{OA-agregado}} - PE_{\text{OA-monómero}}$ y $\Delta E_{\text{OA}} (\text{agregado}) = E_{\text{OA-agregado}} - E_{\text{OA-monómero}}$. Es importante notar que la elección de los átomos para llevar a cabo el análisis de los OA se basó en los caminos de enlace observados en los GM mostrados en la Figura C-1 del Anexo C, especialmente para las interacciones C-H---O y H---H. La obtención de los GM se detalló en el Capítulo III (Metodología) así como su análisis principalmente en el Capítulo VII. Los cálculos poblacionales con NBO se realizaron usando B3LYP/6-31+G(d) empleando el programa Gaussian 03 [3-13].

Finalmente, como se mostrará en la sección de resultados, ya que se obtuvo una relación entre los cambios en la PE de los OA y la presencia de los PH, se consideró conveniente hacer una evaluación adicional del cálculo de las cargas atómicas por diferentes métodos empleados comúnmente [3-5]: Mulliken, NBO y CHELPG para determinar cual método podría describir mejor la ganancia de carga atómica de los átomos de hidrógeno dentro de un PH para el sistema en cuestión. Para ello, se tomaron las estructuras de los heteropentámeros (etanol)₄-agua por ser el

tamaño de heteroagregados para el cual se hizo una exploración de la superficie de energía potencial de manera más detallada y por lo tanto se cuenta con más estructuras de diferentes PG.

8.3. Resultados y discusión

8.3.1. Cambios en la forma y energía del orbital molecular más alto ocupado

Los diagramas de energía del grupo completo de los OM ocupados para los dos heterodímeros **at** y **ta** a una distancia O---O de 7.0 Å (para la cual se espera que no exista el PH primario formado a la distancia O---O de equilibrio de 2.9 Å y así se minimizara la influencia de cada monómero) no revelaron diferencias significativas entre ellos. Cuando dichos diagramas de energía se compararon con los diagramas de energía de los OM de los monómeros de agua y etanol trans aislados se halló gran similitud con el diagrama de energía del etanol trans, incluso no hubo diferencia entre sus HOMO ni en la energía ni en la forma. En contraste, la comparación de esos diagramas de energía a la distancia O---O de equilibrio sí mostró una diferencia interesante en la energía y forma del HOMO: mientras el HOMO del heterodímero **at** obtuvo una estabilización respecto al HOMO del etanol trans, el HOMO del heterodímero **ta** obtuvo una desestabilización y el HOMO se localizó completamente en el monómero de la molécula dadora de protón en ambos casos. Esto es, el HOMO fue localizado sobre la molécula de agua en el heterodímero **at** y sobre el etanol en el heterodímero **ta**. Ver Figura 8-1 y Figura C-2 en el Anexo C en donde se muestran la forma del HOMO y el ΔE_{HOMO} respecto al monómero del alcohol respectivo de todos los heteroagregados y agregados analizados además del delta de la energía de interacción (ΔE_{int}).

Cuando la forma y la energía del HOMO son monitoreados con respecto a la variación de la distancia O---O, en los agregados de mayor tamaño se observó que a distancias tan largas como 7 Å, el HOMO se localizó sobre uno de los monómeros de alcohol sin importar la naturaleza: etanol o metanol, el tamaño del agregado y el carácter final del monómero como dador o como aceptor de protón a la distancia O---O de equilibrio. La Figura 8-2a muestra como el HOMO para el heterodímero **at** cambia pasando desde estar localizado sobre el monómero de etanol a estar localizado sobre la molécula de agua presentando configuraciones intermedias en donde el HOMO se distribuye sobre las dos moléculas generando un pico en el gráfico. Por el contrario, no se observó ningún pico para ese tipo de gráfico en los dímeros **t₂** y **m₂** (Figuras C-3, a y b) en donde la forma y posición del HOMO no cambiaron. Ese comportamiento fue reafirmado cuando el tamaño del agregado se incrementa, es decir, cada vez que la variación en las distancias O---O generaron una redistribución del HOMO, el gráfico de su energía versus esas distancias muestra un pico o un valle. Ver la Figura 8-2 y Figura C-3 (c) y (d) en el Anexo C. Entonces, la formación de los PH como interacciones débiles pero estables tienen una influencia significativa sobre la estructura electrónica de esos monómeros provocando una redistribución de su HOMO tanto a nivel energético como geométrico.

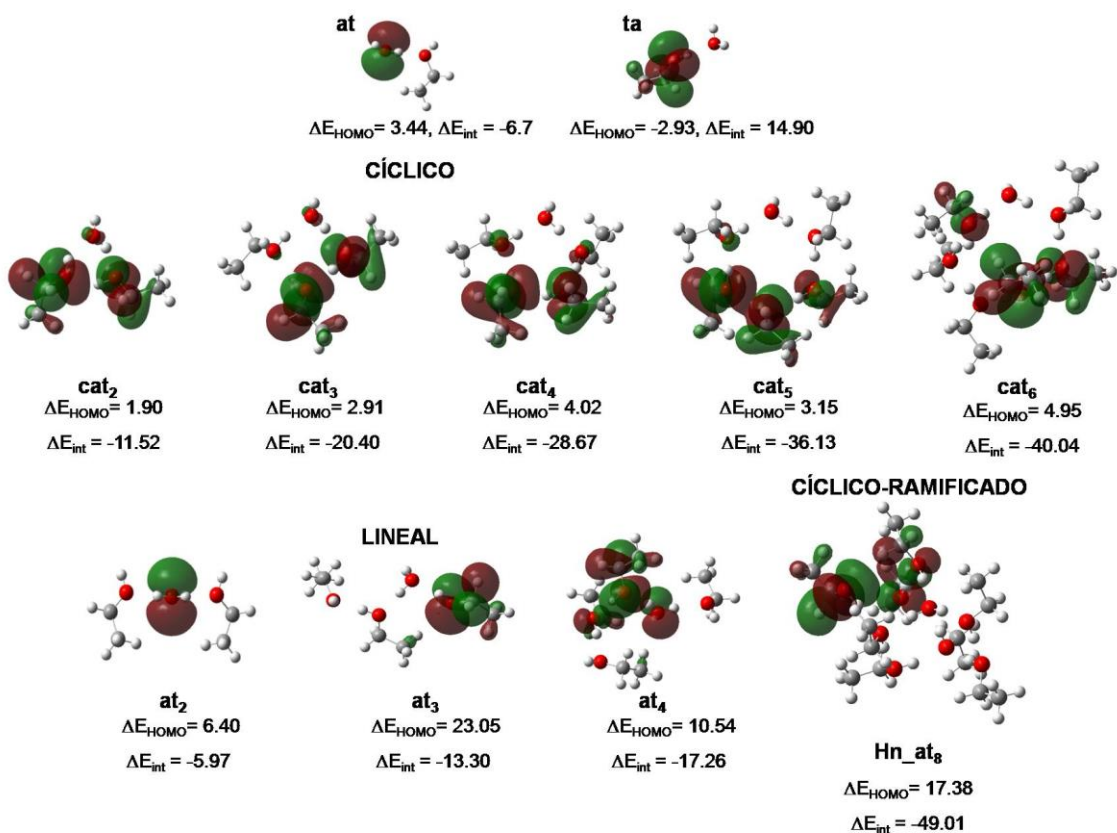


Figura 8-1. Forma del HOMO de los heteroagregados (etanol)_n-agua, n = 1 a 6 y 8. ΔE_{HOMO} y ΔE_{int} en kcal/mol.

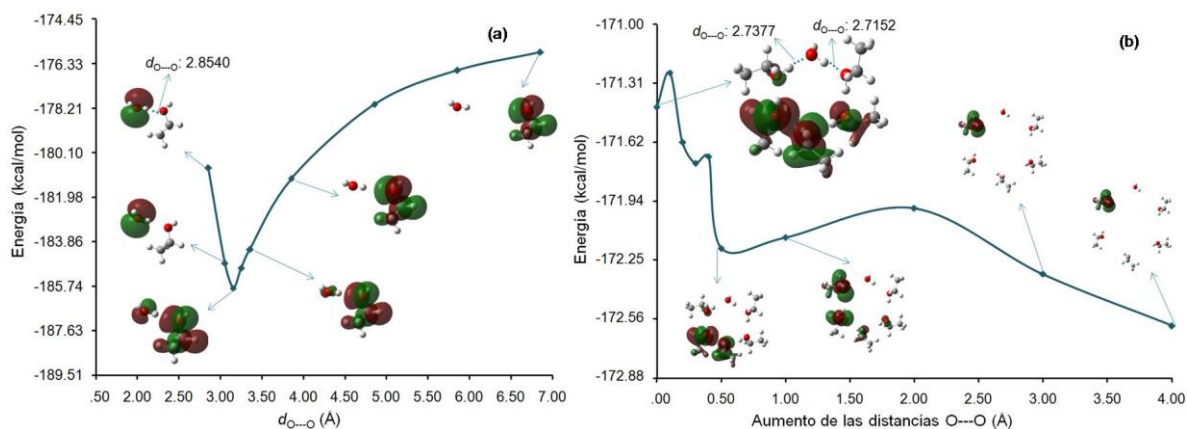


Figura 8-2. Cambio de la forma y la energía del HOMO con respecto al incremento de las distancias O...O. (a) Heterodímero **at**. (b) Heterohexámero **cat₅**.

La comparación de la forma del HOMO para los heteroagregados (etanol)_n-agua en la Figura 8-1 muestra claramente que el HOMO prefiere las moléculas que actúan como dadoras o como dadoras y aceptoras de protón al mismo tiempo sobre las moléculas que solo actúan como aceptoras de protón. Para el PG cíclico, el HOMO notablemente prefiere las moléculas de etanol sobre la molécula de agua, aunque ambos tipos de moléculas son dadoras y aceptoras de protón. Cuando

esos heteroagregados son comparados con los heteroagregados con metanol, la forma de sus respectivos HOMO es idéntica, lo cual está en acuerdo con la gran similitud observada para esos agregados en el resto de propiedades analizadas en los capítulos previos de esta tesis. Por ejemplo, ver en la Figura C-3 (c) y (d) del Anexo C tres PH prácticamente con las mismas distancia O---O (2.8 Å) en el trímero **ct**₃ y también en el trímero **cm**₃ los cuales presentan similares energías de interacción (-12.20 kcal/mol y -12.18 kcal/mol, respectivamente, Figura 8-1). Adicionalmente, estos tipos de agregados, los cuales están formados solamente por moléculas de etanol o metanol y adoptando un PG cíclico, permiten hacer otra observación interesante: si el tamaño del agregado contiene un número par de moléculas y la parte alquílica de las moléculas están distribuidas a diferentes lados del “plano” formado por los átomos de oxígeno de una manera alternada como en los agregados **ct**₄, **cm**₄, **ct**₆ y **cm**₆, el HOMO se distribuye sobre todas las moléculas, en otras palabras: los agregados con el mayor grado de simetría tienen la forma del HOMO más simétrica, lo cual significa que la formación de los PH primarios depende no solo del grupo hidroxilo sino en cierto grado del resto de los átomos de la parte alquílica.

Por otro lado, la comparación de la energía del HOMO para todos los heteroagregados (etanol)_n-agua cíclicos en la Figura 8-1, calculando el ΔE_{HOMO} con respecto a la molécula de etanol y correlacionando esos valores con el respectivo ΔE_{int} , reveló ciertas características. El HOMO de los heteroagregados cíclicos está desestabilizado entre 2.0 kcal/mol y 5.0 kcal/mol con respecto al HOMO del etanol incrementándose en general este efecto cuando el tamaño del heteroagregado se incrementa desde **cat**₂ hasta **cat**₆ con excepción del tamaño de n = 5, ver Figura 8-1. Esa tendencia fue también presentada por los agregados de etanol y metanol así como por los heteroagregados de (metanol)_n-agua cíclicos, ver Figura C-2 en el Anexo C. Los valores más altos del ΔE_{HOMO} fueron presentados por las estructuras con los PG lineales tales como los heterotetrámeros **at**₃, **am**₃ y los tetrámeros **t**₄ y **m**₄ con prácticamente el mismo ΔE_{HOMO} (entre 23 kcal/mol y 24 kcal/mol). Por consiguiente, cuando el mismo PG es adoptado no solamente las propiedades geométricas y energéticas son similares sino también la forma y energía del HOMO (ΔE_{HOMO}). Al aumentar el tamaño de los heteroagregados y los agregados, si se analizan las estructuras con los PG cíclicos-ramificados la desestabilización del HOMO está en un punto intermedio entre lo observado para las estructuras con PG cíclico y aquellas con PG lineal conservando una gran similitud en la forma y la desestabilización del HOMO entre las estructuras con igual PG pero diferentes moléculas.

Es importante resaltar que la formación de estructuras estables no implica la estabilización de su HOMO en comparación con el HOMO del respectivo monómero del alcohol aislado. Solo se obtuvo esta estabilización en los heterodímeros **at** y **am** (ΔE_{HOMO} negativo). Sin embargo, es posible relacionar la desestabilización con el tipo de geometría y por ende con los efectos cooperativos entre sus PH primarios. Por ejemplo, se observaron los menores ΔE_{HOMO} para las estructuras con PG cíclico en donde solo hay efectos cooperativos seguidos por los ΔE_{HOMO} de las estructuras con PG cíclico-ramificado en donde aunque hay un mayor número de PH estos no solo presentan efectos cooperativos sino también anticooperativos. Finalmente las estructuras con PG lineal presentaron los menores ΔE_{HOMO} . Dichos PG lineales son los menos estables con un número menor de PH y en algunos casos incluso desfavorecidos por efectos anticooperativos (**at**₂, **at**₄, **am**₂ y **am**₄, molécula de agua doblemente dadora de protón). Por lo tanto, la forma del HOMO y la energía del mismo son notablemente direccionadas por la formación de PH primarios, el carácter dador/aceptor de protón de los monómeros y la simetría de los PG adoptados.

Los GM de las estructuras con las moléculas de etanol muestran la presencia de algunas interacciones débiles: C-H---O y H---H que las estructuras con las moléculas de metanol no presentan (Figura C-1 en el Anexo C) porque no hay la formación de ningún camino de enlace y punto crítico de enlace asociado que junten los átomos involucrados en cada una de esas interacciones. Así, otra observación importante con respecto al HOMO es que ni su forma ni su energía son afectadas por esas interacciones. Dos ejemplos evidentes son la presencia de dos interacciones H---H en el tetrámero **t₄** que no están presentes en el tetrámero **m₄** o la interacción H---H y un tercer PH secundario en el heteropentámero **at₄** que no están presentes en el heteropentámero **am₄** aunque la forma y el ΔE_{HOMO} son bastante similares como ya se hizo notar en el párrafo anterior. Por lo tanto, buscando una manera de ver los cambios generados en la estructura electrónica por la formación de estas interacciones en particular además de los PH primarios se realizó un análisis concerniente a los OA.

8.3.2. Población electrónica y energía de los orbitales atómicos de los heterodímeros y dímeros

Se llevó a cabo un análisis de los cambios sufridos en la PE ($\Delta \text{PE}_{\text{OA}}$) y la energía (ΔE_{OA}) de los OA debido a la formación de un PH primarios en los heterodímeros **at**, **ta** y el dímero **t₂** además de sus estructuras homólogas con la molécula de metanol. Las magnitudes de $\Delta \text{PE}_{\text{OA}}$ ($\Delta \text{PE}_{\text{OA}} (\text{agregado}) = \text{PE}_{\text{OA-agregado}} - \text{PE}_{\text{OA-monómero}}$) y ΔE_{OA} ($\Delta E_{\text{OA}} (\text{agregado}) = E_{\text{OA-agregado}} - E_{\text{OA-monómero}}$) también como sus signos son del mismo orden y muestran las mismas tendencias para todos estos dímeros y heterodímeros. Por esta razón, se escogieron como ejemplo dichos datos para los átomos

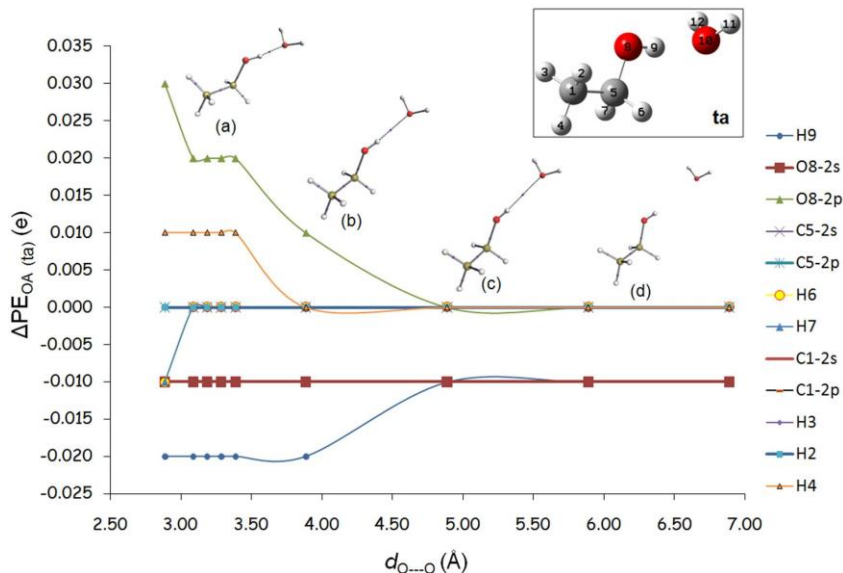


Figure 8-3. ΔPE de los OA de los átomos del etanol en el heterodímero **ta** con respecto al aumento de la distancia O---O. (a) **Grafo** molecular. (b), (c) y (d) **Grafo** de líneas de interacción atómica.
 $\Delta \text{PE}_{\text{OA}} (\text{agregado}) = \text{PE}_{\text{OA-agregado}} - \text{PE}_{\text{OA-monómero}}$

del etanol en el heterodímero **ta** en la Figura 8-3 y en la Figura C4 en el Anexo C, respectivamente. Además, dichos valores para ambas moléculas en el dímero **t₂** se reúnen en la Tabla 8-1.

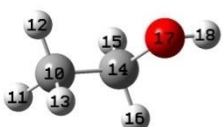
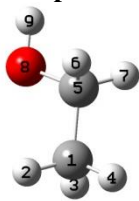
Los OA 2s y 2p de los átomos de oxígeno incrementan su PE en un rango de 0.01 e a 0.03 e mientras que los átomos de hidrógeno del grupo hidroxilo disminuyen su PE en 0.02 e, excepto el hidrógeno que no está

formando el PH en los heterodímeros con el agua actuando como dadora de protón en donde no hubo cambio. Esto está en acuerdo con los resultados reportados para los dímeros y heterodímeros

formados por NH₃, H₂O y HF en donde el hidrógeno del PH pierde electrones mientras los átomos electronegativos los ganan [8-4]. Esto lleva a una transferencia de carga total desde la molécula aceptora de protón a las moléculas dadoras de protón.

Los cambios en los OA de los átomos de la parte alquílica de ambas moléculas, tanto la dadora como la aceptora de protón, son menos notorios. Por ejemplo, la PE en los OA de los átomos de carbono y la mayoría de los átomos de hidrógeno no cambia debido a la formación del PH en la molécula dadora de protón en el dímero **t**₂, ver Tabla 8-1. Otro caso es el primer punto de cada curva en la Figura 8-3 los cuales corresponden a los ΔPE_{OA} de los OA de los átomos de etanol en el heterodímero **ta** a la distancia O---O de equilibrio. Algunas curvas en ese gráfico están superpuestas y localizadas en el valor de cero. Algunos pequeños cambios se observan en los OA de los átomos de carbono y la mayoría de los átomos de hidrógeno (principalmente los del grupo CH₂) cuando el etanol (o el metanol) es el aceptor de protón, ver la Tabla 8-1. Los átomos de carbono incrementan en 0.01 e y los átomos de hidrógeno decrecen su PE en ese mismo valor.

Tabla 8-1. Delta de la población electrónica (ΔPE , e) y energía (ΔE , kcal/mol) de los orbitales atómicos de los átomos del dímero **t**₂. $\Delta PE_{OA} \text{ (agregado)} = PE_{OA\text{-agregado}} - PE_{OA\text{-monómero}}$. $\Delta E_{OA} \text{ (agregado)} = E_{OA\text{-agregado}} - E_{OA\text{-monómero}}$.

Molécula dadora de protón				Molécula aceptora de protón			
							
Átomo	OA	ΔPE	ΔE	Átomo	OA	ΔPE	ΔE
O17	2s	-0.02	16.32	O8	2s	0.00	-16.32
	2px		11.92		2px		-28.24
	2py	0.04	19.45		2py	0.01	-5.02
	2pz		12.55		2pz		-16.94
H18	1s	-0.02	33.89	H9	1s	-0.02	-11.92
	2s	0.00	12.55		2s	0.01	-9.41
C14	2px		11.30	C5	2px		-10.04
	2py	0.00	1.26		2py	0.00	-10.67
	2pz		24.47		2pz		-3.77
H15	1s	0.01	8.16	H6	1s	-0.01	-1.26
H16	1s	0.01	8.79	H7	1s	-0.01	-4.39
C10	2s	0.00	7.53	C1	2s	0.00	-6.28
	2px		8.16		2px		-10.04
	2py	0.00	5.65		2py	0.01	-3.14
	2pz		10.04		2pz		-5.02
H11	1s	0.01	5.65	H2	1s	-0.01	-1.26
H12	1s	0.00	5.65	H3	1s	0.00	-6.28
H13	1s	0.00	5.65	H4	1s	0.00	-3.77

Concerniente a la energía de los OA, se observó que todos los OA de las moléculas dadoras de protón fueron desestabilizados como se muestra para el etanol en el heterodímero **ta** en la Figura C-4 en el Anexo C. Las mayores magnitudes del ΔE_{OA} pertenecen a los OA de los átomos

del grupo hidroxilo mientras que las más pequeñas pertenecen a los átomos de hidrógeno del grupo CH_3 , lo cual significa que el orden del ΔE_{OA} se puede relacionar con la cercanía de los átomos a los PH. Por el contrario, los OA de los átomos en las moléculas aceptoras de protón mostraron ΔE_{OA} negativos, esto es, ellos ganaron estabilización. Ver los valores de los ΔE_{OA} de la molécula aceptora de protón en el dímero t_2 en la Tabla 8-1. Por lo tanto, la formación de un PH primario genera una redistribución de la estructura electrónica de varios OA lo cual lleva a la estabilización o desestabilización de esos OA a lo largo de las moléculas que interactúan, principalmente sobre los átomos del grupo hidroxilo. Por lo tanto, estos resultados nos permiten establecer que los PH primarios en estos sistemas operan principalmente a través del enlace OH como también concluyeron Tamenori et al. [8-9] para agregados de metanol.

Adicionalmente, para determinar que tan significativos son esos cambios y si ellos podrían servir como indicadores de la formación de un PH se calculó el $\Delta P E_{\text{OA}}$ y el ΔE_{OA} hasta una distancia O---O de 7 Å para todos los OA de todos los heterodímeros y dímeros considerados y de nuevo se obtuvieron las mismas tendencias. Como se puede ver en la Figura 8-3, las curvas varían notablemente hasta una distancia O---O de 5 Å, las magnitudes de los $\Delta P E_{\text{OA}}$ del heterodímero **ta** decrecen hasta un valor de cero o hasta un valor constante, mientras que las curvas en la Figura C-4 en el Anexo C para los ΔE_{OA} muestran una pendiente más empinada hasta esa distancia O---O de 5 Å. Estos resultados están en acuerdo con la presencia de una línea de interacción atómica para todas las estructuras de los heterodímeros y dímeros a distancias O---O más pequeñas que 5 Å. La presencia de una línea de interacción atómica ha sido usada para indicar la presencia de una interacción incluso para estructuras por fuera del equilibrio interpretando su presencia como caminos preferenciales de correlación e intercambio [1-112, 123], los cuales siempre contribuyen a la estabilización de las interacciones [1-127]. Por lo tanto, a pesar de que los PH son interacciones débiles, es posible proponer que incluso a distancias largas y por fuera del equilibrio ellos pueden tener una influencia significativa sobre los monómeros constituyentes. En el caso actual de los PH convencionales se proponen distancias O---O (átomo dador y átomo aceptor de protón, es decir la distancia D---A) de hasta 5 Å. Sin embargo, PH no convencionales como los secundarios (C-H---O), los cuales son usualmente más débiles que los PH primarios podrían presentar una distancia C---O más pequeña a 5 Å. Por el contrario, se podría esperar distancias F---F incluso más largas a 5 Å para los PH tan fuertes como los reportados en el F-H---F⁻ [1-58].

8.3.3. Cambios en la población electrónica y la energía de los orbitales atómicos con respecto al tamaño de las estructuras

Esta parte de la discusión de los resultados se centra en los cambios en la PE y la energía de los OA evaluados respecto al tamaño de los heteroagregados y los agregados para sus diferentes PG. Para este propósito primero se reunieron los datos de los $\Delta P E_{\text{OA}}$ ($\Delta P E_{\text{OA}} (\text{agregado}) = P E_{\text{OA-agregado}} - P E_{\text{OA-monómero}}$) de los átomos de los grupos OH de los heteroagregados lineales $(\text{X})_n\text{-agua}$, $n = 1$ a 4, X = etanol o metanol y los agregados cíclicos $(\text{etanol})_n\text{-agua}$, $n = 3$ a 7, en las Tablas 8-2 y C-1 (en el Anexo C), respectivamente. También se reunieron los ΔE_{OA} ($\Delta E_{\text{OA}} (\text{agregado}) = E_{\text{OA-agregado}} - E_{\text{OA-monómero}}$) de los átomos de los grupos OH de los agregados cíclicos $(\text{etanol})_n\text{-agua}$, $n = 3$ a 7, en la Tabla C-2 en el anexo C. En todos los casos se incluyó la información de los dímeros y heterodímeros para tener una referencia. Para realizar un análisis con respecto al comportamiento específico de cada molécula como aceptor y/o dador de

protón en los PH primarios se denominó cada molécula como $t_x (m_x)$, $x = a, b, c$, etc. Así por ejemplo, en los agregados cíclicos la posición t_a se designó para la molécula de etanol o metanol que ocupó la posición del agua en los heteroagregados (etanol)_n-agua y (metanol)_n-agua con base en los cuales se optimizaron. En el caso de los dímeros t_2 y m_2 la molécula dadora de protón es el t_a , ver Figuras 8-4 y 8-5.

Es interesante observar que los cambios en los heteroagregados lineales responden al carácter dador, aceptor o dador/aceptor de protón en los PH primarios de las moléculas de agua y de alcohol más que al tipo de molécula de alcohol (ver Tabla 8-2). Los átomos de hidrógeno que pertenecen a las moléculas que están actuando solo como dadoras o aceptoras de protón presentan $\Delta PE_{1s} = -0.02$ e, lo cual es similar a lo observado en las moléculas de los heterodímeros. Se observaron disminuciones más altas en el ΔPE_{1s} para los átomos de hidrógeno que pertenecen a las moléculas aceptoras/dadoras de protón alcanzando valores de hasta -0.05 e en el hidrógeno de la molécula de etanol t_b en el heteropentámero at_4 , ver Tabla 8-2. Para mostrar de una forma gráfica las tendencias de estos resultados se tomaron los deltas de la PE del grupo hidroxilo de solo la molécula de agua para ambos tipos de heteroagregados lineales en la Figura 8-4a. De esta forma se facilita observar que cuando la molécula de agua está participando en dos PH como doblemente dadora de protón (at_2 , at_3 , am_2 y am_3) la disminución de la PE en sus hidrógenos es la mitad de lo observado en los heterodímeros en donde está involucrada en solo un PH mientras que los orbitales 2p del oxígeno aumentan alrededor del doble su PE en comparación de lo que aumentan en los respectivos heterodímeros.

Tabla 8-2. Delta de la PE de los OA de los grupos hidroxilo en los heteroagregados (aX_n) lineales (etanol)_n-agua y (metanol)_n-agua, $n = 1$ a 4. $X = t$ o m , ver Figura 8-4 para la nomenclatura: a , $t_a (m_a)$, $t_b (m_b)$, $t_c (m_c)$ y $t_d (m_d)$. Datos de los heteroagregados (metanol)_n-agua, $n = 1$ a 4, entre paréntesis. $\Delta PE_{OA}(\text{agregado}) = PE_{OA-\text{agregado}} - PE_{OA-\text{monómero}}$.

Heteroagregado	OA	a^a	$t_a (m_a)$	$t_b (m_b)$	$t_c (m_c)$	$t_d (m_d)$
aX	H1s	-0.02 (-0.02)	-0.02 (-0.02)			
	O2s	-0.01 (-0.01)	0.00 (0.00)			
	O2p	0.04 (0.04)	0.01 (0.02)			
Xa	H1s	-0.02 (-0.02)	-0.02 (-0.02)			
	O2s	-0.01 (-0.01)	-0.01 (-0.01)			
	O2p	0.04 (0.04)	0.03 (0.04)			
aX ₂	H1s	-0.01 (-0.01)	-0.02 (-0.02)	-0.02 (-0.02)		
	O2s	-0.01 (-0.01)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)		
	O2p	0.08 (0.08)	0.01 (0.01)	0.01 (0.01)		
aX ₃	H1s	-0.04 (-0.04)	-0.03 (-0.03)	-0.04 (-0.04)	-0.02 (-0.02)	
	O2s	-0.01 (-0.01)	-0.02 (-0.02)	-0.02 (-0.02)	-0.01 (-0.01)	
	O2p	0.06 (0.06)	0.04 (0.05)	0.06 (0.07)	0.01 (0.02)	
aX ₄	H1s	-0.01 (-0.01)	-0.02 (-0.02)	-0.05 (-0.05)	-0.04 (-0.04)	-0.02 (-0.02)
	O2s	-0.02 (-0.02)	0.00 (0.00)	-0.02 (-0.02)	-0.01 (-0.01)	0.00 (-0.01)
	O2p	0.09 (0.09)	0.01 (0.01)	0.06 (0.06)	0.05 (0.05)	0.01 (0.02)

^a El hidrógeno del agua para el que se reporta el delta de la PE es el correspondiente a aquel encerrado en un círculo azul en cada geometría optimizada en la Figura 8-4b.

En el caso de los agregados cíclicos en donde todas las moléculas son aceptoras/dadoras de protón el ΔPE_{OA} incrementa con el aumento en el tamaño. El orbital 1s de los átomos de hidrógeno alcanza disminuciones de hasta -0.05 e y la PE de los átomos de oxígeno presenta un aumento del mismo orden (considerando disminuciones de hasta -0.02 e en el OA 2s y aumentos de hasta 0.07 e en el OA 2p en los agregados de etanol cíclicos, ver Tabla C-1 en el Anexo C). En este caso se graficaron los datos del delta de la PE para los grupos hidroxilo de las moléculas **t_a** y **m_a**, según sea el caso, en la Figura 8-5. Esto permite observar que así como con los agregados lineales en los cíclicos también los agregados con metanol presentan prácticamente los mismos valores y tendencias en los cambios de sus PE en los átomos O-H al darse la formación de PH primarios en comparación de lo observado en los agregados con metanol. También se observa en la Figura 8-5 que la disminución de PE en el orbital 1s del hidrógeno y el aumento de PE total en los orbitales 2s y 2P en el oxígeno muestran sus mayores valores al llegar al tamaño del pentámero y allí se queda constante.

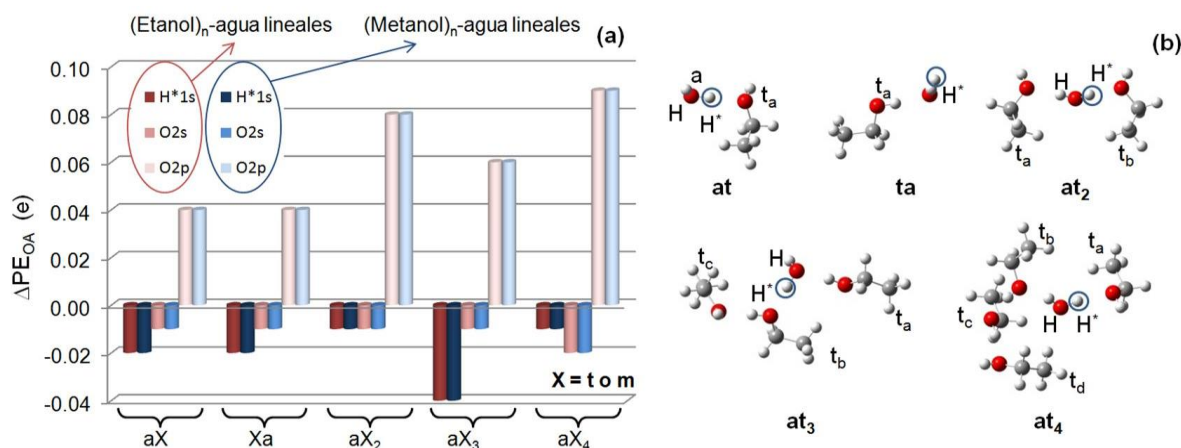


Figura 8-4. (a) Delta de la PE de los OA del grupo hidroxilo (O-H*) de la molécula de agua en los heteroagregados lineales (etanol)_n-agua y (metanol)_n-agua, n = 1 a 4. (b) Nomenclatura de cada molécula en los diferentes heteroagregados, en el caso de los heteroagregados (metanol)_n-agua, cámbiese **t** por **m** conservando las mismas posiciones. Se resalta el H del agua que se consideró para la gráfica (a) con el asterisco y con el círculo. $\Delta PE_{OA}(\text{agregado}) = PE_{OA-\text{agregado}} - PE_{OA-\text{monómero}}$.

Con respecto al ΔE_{OA} , los datos reunidos en la Tabla C-2 en el Anexo C muestran que una vez todas las moléculas presentan el mismo comportamiento aceptor/dador de protón los ΔE_{OA} están en el medio de los valores observados para el dímero **t₂** a los tamaños más pequeños de los agregados, pero dichos valores incrementan cuando el tamaño de las estructuras aumenta. Por ejemplo, el OA 1s de los átomos de hidrógeno en **ct₃** está menos estabilizado que lo observado para el hidrógeno en la molécula de etanol **t_a** en el dímero **t₂** ($\Delta E_{OA} = 33.89$ kcal/mol). Sin embargo, la desestabilización incrementa desde 16.94 kcal/mol para los átomos de hidrógeno en el **ct₃** a 33.89 kcal/mol en el **ct₇**. Es decir la mayor desestabilización de los hidrógenos en los agregados cíclicos es la observada en el dímero. Adicionalmente, se graficaron los deltas de la E de los OA del grupo O-H de las moléculas **t_a** en los agregados cíclicos (etanol)_n, n = 2 a 7 y se compararon con estos valores para el **t_a** (dador de protón) en el dímero **t₂** en la Figura 8-5b, revelándose varias características interesantes. Por ejemplo, no todos los orbitales son o desestabilizados o estabilizados, para este caso el orbital 1s del hidrogeno se desestabilizo y el orbital 2px del oxigeno se estabilizo, es decir, al igual que con los

cambios en las PE, los cambios en la E de los OA pueden indicar el comportamiento de las moléculas comoceptoras y/o dadoras de protón en PH primarios.

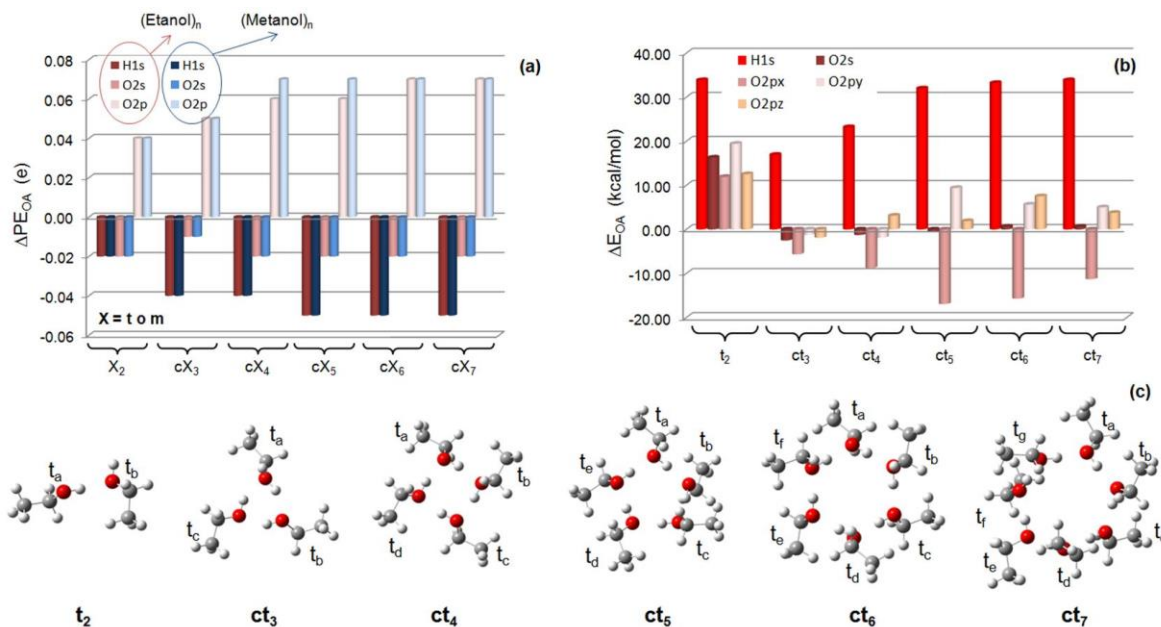
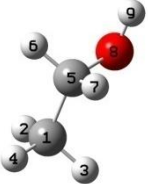


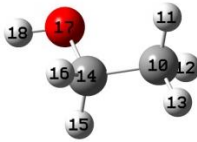
Figura 8-5. (a) Delta de la PE de los OA del grupo hidroxilo de la molécula de etanol - t_a - (metanol - m_a -) en los agregados cíclicos (etanol) $_n$ y (metanol) $_n$, $n = 3$ a 7 , además de los dímeros t_2 y m_2 . Nótese que la posición t_a corresponde a la posición que ocuparía el agua en los heteroagregados (etanol) $_n$ -agua en dichos PG. (b) Delta de la E de los OA del grupo hidroxilo de la molécula de etanol (t_a) en los agregados cíclicos (etanol) $_n$, $n = 3$ a 7 , además del dímero t_2 . (c) Nomenclatura: t_a a t_g en las respectivas geometrías optimizadas, en el caso de los agregados (metanol) $_n$, cámbiese t por m conservando las mismas posiciones. $\Delta PE_{OA}(\text{agregado}) = PE_{OA-\text{agregado}} - PE_{OA-\text{monómero}}$ y $\Delta E_{OA}(\text{agregado}) = E_{OA-\text{agregado}} - E_{OA-\text{monómero}}$.

En segundo lugar, en la Tabla 8-3 se reúnen los datos de ΔPE_{OA} y ΔE_{OA} para todos los átomos en las tres moléculas del heterotrímero cíclico **cat₂** y en la Tabla C-3 en el Anexo C se reúnen estos mismos datos pero para el heterotrímero lineal **at₂** para mirar los cambios no solo en los átomos del grupo O-H sino en todos los átomos de las moléculas.

En el **cat₂** mientras los ΔPE_{OA} para los átomos del grupo OH son más altos que lo observado en los heterodímeros como se mencionó en el párrafo anterior, los cambios en el resto de los átomos son aún menos notorios que lo observado en los dímeros y heterodímeros. Se encontró una nueva reorganización en cuanto a la desestabilización de los OA a lo largo de cada molécula. En general, los OA de los átomos de oxígeno y carbono son estabilizados y los átomos de hidrógeno más cercanos a los PH primarios son desestabilizados mientras que los átomos de hidrógeno del grupo CH₃ ganan estabilización, ver Tabla 8-3. Para el caso del heterotrímero **at₂**, en donde las moléculas de etanol son soloceptoras de protón, todos sus OA ganaron estabilización. Además, los átomos de hidrógeno de la molécula de agua del heterotrímero **at₂** pierden menos PE y son más desestabilizados ($\Delta E_{1s} = 34.5$ kcal/mol) que lo observado para el agua cuando forma solo un PH actuando como dadora de protón ($\Delta E_{1s} = 21.3$ kcal/mol). Esto puede ser explicado teniendo en cuenta que ambos PH en el **at₂** se desfavorecen al ser el agua doblemente dadora de protón, ver Tabla C-3.

Tabla 8-3. Delta de la población electrónica (ΔPE_{OA} , e) y energía (ΔE_{OA} , kcal/mol) de los OA de los átomos del heterotrímero cíclico **cat2**. $\Delta PE_{OA} \text{ (agregado)} = PE_{OA\text{-agregado}} - PE_{OA\text{-monómero}}$ y $\Delta E_{OA} \text{ (agregado)} = E_{OA\text{-agregado}} - E_{OA\text{-monómero}}$.





Átomo	OA	ΔPE	ΔE	Átomo	OA	ΔPE	ΔE	Átomo	OA	ΔPE	ΔE
O8	2s	-0.02	-18.83	O20	2s	-0.01	-1.88	O17	2s	-0.01	-4.39
	2px		-10.04		2px		2.51		2px		-14.43
	2py	0.05	1.26		2py	0.06	-6.27		2py	0.05	-0.63
	2pz		-2.51		2pz		0.00		2pz		-1.26
H9	1s	-0.04	20.08	H21	1s	-0.03	6.90	H18	1s	-0.04	15.06
	2s	0.00	1.88		1s	-0.01	7.53		2s	0.00	0.63
									2px		-3.14
C5	2px		1.26					C14	2py	0.00	-0.63
	2py	0.00	-3.77						2pz		6.28
	2pz		9.41					H15	1s	-0.01	3.14
H6	1s	-0.01	3.77						1s	0.00	1.88
H7	1s	0.00	3.14						2s	0.00	-1.88
C1	2s	0.00	-1.26					C10	2px		-0.63
	2px		-5.02						2py	0.00	-3.14
	2py	0.00	1.26						2pz		-1.26
	2pz		0.00					H11	1s	0.00	-4.39
H2	1s	0.00	-1.26						1s	0.00	-1.88
H3	1s	0.00	-0.63						1s	0.00	-0.63
H4	1s	0.00	-6.28								

Finalmente, teniendo en cuenta el caso de los heteroagregados y los agregados con la presencia de interacciones débiles diferentes a los PH primarios, la Figura 8-6 muestra los GM de cinco de esas estructuras: **at4**, **Hn_at8**, **t4**, **ct5** y **D_t10**. Para facilitar el análisis de los cambios sobre la PE y la energía de los OA 1s de los átomos de hidrógeno involucrados en tales interacciones, en la Figura 8-6 no solo se muestran los valores de estas propiedades para dichos hidrógenos sino también para otros átomos de hidrógeno que no están formando ninguna interacción débil. Es evidente que los átomos de hidrógeno de los PH secundarios pierden PE y se desestabilizan como se observó en los hidrógenos de los grupos hidroxilo formando PH primarios.

Enfocándonos sobre los tres PH secundarios del heteropentámero **at4**, dos PH secundarios ($\Delta PE_{1s} = -0.03$ e y $\Delta E_{1s} = 32.0$ kcal/mol y 27.6 kcal/mol) tienen una densidad electrónica en sus puntos críticos de enlace de 0.00614 ua y 0.00914 ua, respectivamente. Esto es, valores mayores en un orden de magnitud que la densidad electrónica de 0.00089 ua del punto crítico de enlace del tercer PH secundario con $\Delta PE_{1s} = -0.02$ e y $\Delta E_{1s} = 8.8$ kcal/mol para su átomo de hidrógeno. Esto también se observa para los tres PH secundarios resaltados en el decámero **D-t10**: $\Delta PE_{1s} = -0.02$ e ($\rho = 0.00503$ ua), $\Delta PE_{1s} = -0.03$ e ($\rho = 0.00667$ ua), $\Delta PE_{1s} = -0.05$ e ($\rho = 0.00982$ ua). Por lo tanto, si asociamos mayor densidad electrónica a una mayor fortaleza de la interacción, un PH más fuerte implica una más alta pérdida de PE y más desestabilización del orbital atómico 1s de los átomos de hidrógeno. Este resultado tiene una implicación mayor: la naturaleza de este tipo de interacciones tiene en efecto una contribución de la transferencia de carga como se mostró por medio del análisis de la división de la energía de interacción de ese sistema etanol-agua (Sección 5.3.4, Capítulo V) y

ha sido reportado incluso para PH no convencionales [8-11]. Sin embargo, este no es el mecanismo seguido por el otro tipo de interacciones débiles observadas en estos agregados: interacciones H---H, lo que está de acuerdo con la conclusión de Matta et al. [1-51] quienes reportaron que las interacciones H---H no son PH. Los átomos de hidrógeno involucrados en estas interacciones no muestran cambios sobre la PE o ellos son del mismo orden que lo observado en los otros átomos de hidrógeno que no están conectados a otro hidrógeno por un camino de enlace: $\Delta PE_{1s} = 0.00$ e o ± 0.01 e, ver Figura 8-6. Además, los cambios energéticos sufridos por el OA 1s del hidrógeno no muestran una tendencia que pueda ser asociada a la formación de una interacción H---H. Por lo tanto, esos cambios parecen asociarse solo con la formación de los PH primarios como se resaltó anteriormente.

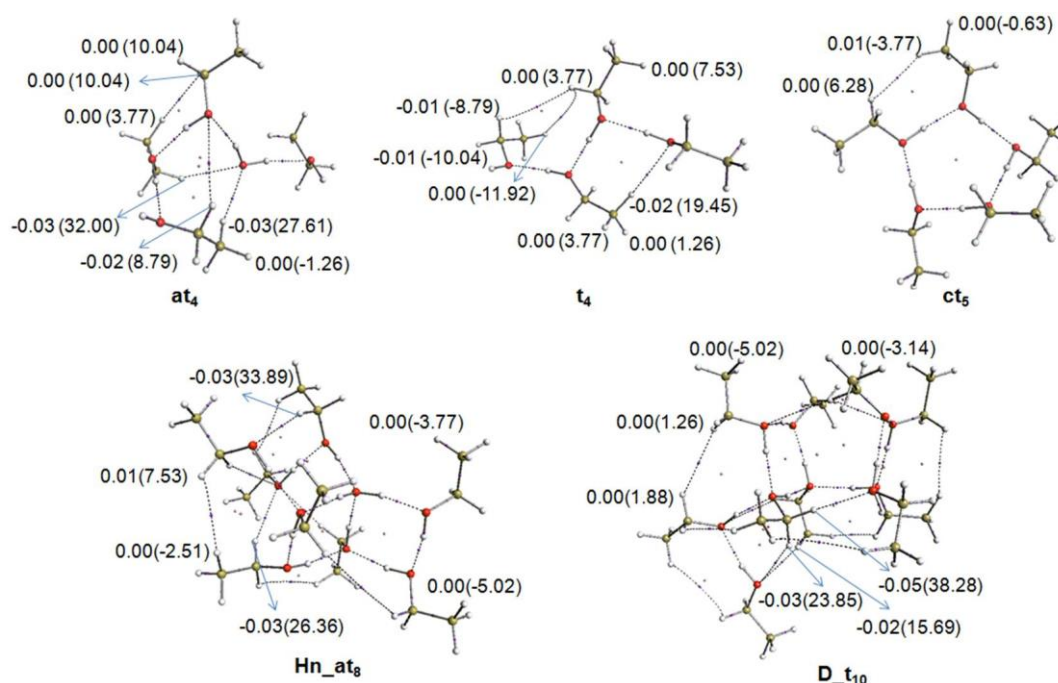


Figure 8-6. ΔPE (valor por fuera del paréntesis, e) y ΔE (valor en el paréntesis, kcal/mol) del OA 1s de varios átomos de hidrógeno de los heteroagregados **at₄** y **Hn_at₈** y los agregados **t₄**, **ct₅** y **D_t₁₀**. $\Delta PE_{OA}(\text{agregado}) = PE_{OA-\text{agregado}} - PE_{OA-\text{monómero}}$ y $\Delta E_{OA}(\text{agregado}) = E_{OA-\text{agregado}} - E_{OA-\text{monómero}}$.

8.3.4. Cambio de la carga atómica de los átomos de hidrógeno en los puentes de hidrógeno

Se encontró que en efecto hay una relación entre los cambios en la PE y la formación de los PH, por ende debe existir dicha relación si se considera la carga atómica y teniendo en cuenta que ésta no es un observable físico se decidió llevar a cabo un análisis adicional con base en el cambio de la carga para los hidrógenos involucrados en los PH evaluando como diferentes métodos de uso común podrían describir la carga atómica en este sistemas (Mulliken, NBO y CHELPG). Para esto se tomaron las estructuras más estables de cada PG caracterizado en los heteropentámeros (etanol)₄-agua. El cambio en la carga se calculó así: $\Delta Q_H = Q_H(\text{en el heteropentámero}) - Q_H(\text{en el monómero})$, en donde Q representa la carga atómica. En las secciones anteriores se ha mostrado que la formación de un PH implica que el átomo de hidrógeno pierde PE en acuerdo a lo reportado en la literatura científica [3-24]. Por lo tanto, se espera que la carga atómica del átomo de hidrógeno sea más positiva (valores positivos de ΔQ_H). A modo de ejemplo se muestra en la Figura

8-7 los resultados para el método NBO solo para cuatro de los quince heteropentámeros más estables de cada PG, escogidos por presentar además de PH primarios (líneas azules) también PH secundarios (líneas punteadas verdes) y en donde no solo se considera el conformero de etanol trans sino también los enantiómeros gauche 1 (g_1) y gauche 2 (g_2).

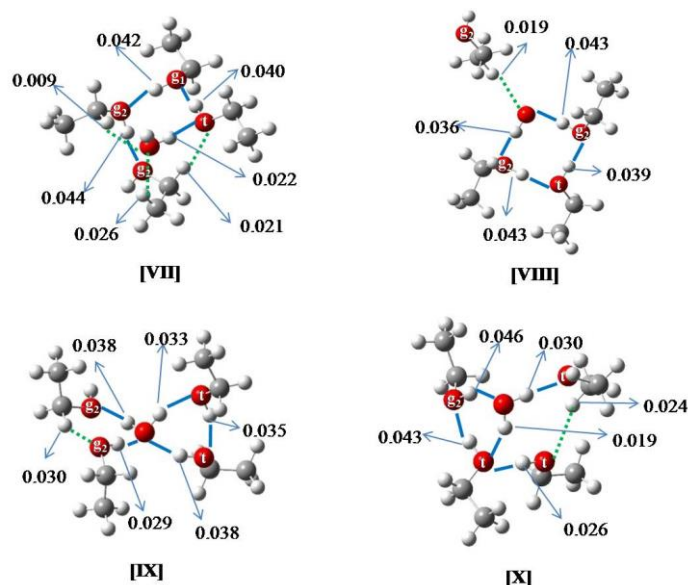


Figura 8-7. Cambio en la carga atómica (NBO) de los átomos de hidrógeno (ΔQ_H , e) involucrados en los PH de los heteropentámeros más estables de los PG [VII], [VIII], [IX] y [X].

Es interesante resaltar que con CHELPG se hallaron algunos valores negativos de los ΔQ_H incluso para PH primarios en donde no habría lugar a duda de su formación como sí podría ser el caso de PH secundarios bastante largos en donde podría apelarse al hecho de que sus distancias fueran mayores a la sumatoria de los radios atómicos de los átomos de H y C. Este resultado sugiere que el método no es recomendable para estudiar este tipo de interacciones al aumentar el tamaño del agregado a pesar de que se reportó un buen desempeño de CHELPG para

calcular esta propiedad en un heterodímero etanol(gauche)-agua [1-96]. Los otros dos métodos predicen valores positivos de ΔQ_H pero no hay una relación evidente entre la fuerza de los PH y la ganancia de carga atómica de los átomos de hidrógeno al comparar los PH primarios con los PH secundarios ya que se hallaron valores de ΔQ_H para átomos involucrados en PH secundarios similares o incluso mayores a los observados por los átomos de hidrógeno de PH primarios que son considerablemente más fuertes como se mostró en los Capítulos VI y VII.

Los resultados de la Figura 8-7 pueden ser explicados acudiendo de nuevo a que la naturaleza de los PH es un tópico complicado porque su fuerza depende no solo de la transferencia de carga sino también de otros tipos de contribuciones tales como interacciones electrostáticas y de polarización (ver Capítulo V) [1-122][3-24]. Por lo tanto, una conclusión válida de esta ganancia de carga atómica o pérdida de carga electrónica de los átomos de hidrógeno es que este resultado confirma la formación de PH primarios así como de los PH secundarios en este sistema revelados por el análisis de sus longitudes, sus órdenes de enlace y caminos de enlace reportados en los Capítulos VI y VII.

Finalmente se llevó a cabo la comparación de la ganancia de carga atómica calculada con el método NBO de los átomos de hidrógeno de los PH primarios de los heteropentámeros (etanol)₄-agua con los otros pentámeros y heteropentámeros caracterizados en esta investigación, ver Figura 8-8. Para esta comparación se eligieron las respectivas estructuras con las geometrías de los PG [I], [III] y [VI] porque solo para este tamaño se lograron optimizar estructuras de los cuatro tipos de heteropentámeros y pentámeros con dichos PG.

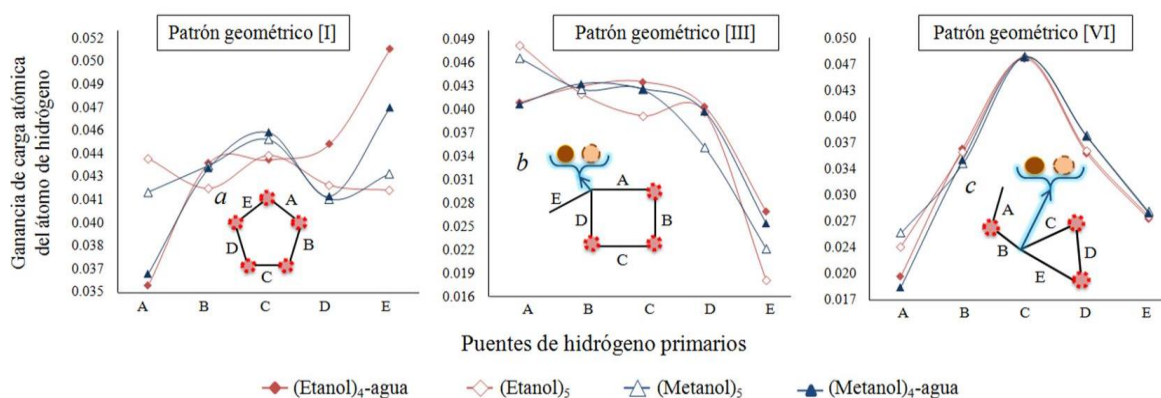


Figura 8-8. Ganancia de carga atómica (NBO) de los átomos de hidrógeno involucrados en los PH primarios (A, B, C, D y E) de los cuatro tipos de agregados con PG [I], [III] y [VI]. *a*, *b* y *c* Esquemas generales de los PG, ver Capítulo IV.

Los resultados graficados en la Figura 8-8 muestran que hay diferencias apreciables entre los PH de los heteropentámeros en donde la molécula de agua actúa como dadora o como aceptora de protón y los correspondientes PH en los pentámeros. Esta diferencia puede ser atribuida a la ausencia de un efecto inductivo de electrones en la molécula de agua. Por ejemplo, en los pentámeros (etanol)₅ y (metanol)₅ con PG [I], los cinco PH generaron ganancias de carga atómica entre 0.041 e y 0.044 e, ver Figura 8-8. Sin embargo, cuando se consideran los heteropentámeros (etanol)₄-agua y (metanol)₄-agua, este rango no cubre todos los PH, en particular, a los PH A y E. Por lo tanto, se halló un comportamiento similar entre los cuatro tipos de heteropentámeros y pentámeros con pequeñas variaciones entre los átomos de hidrógeno involucrados en los PH en donde el agua es la dadora o la aceptora de protón, en acuerdo a lo analizado con la propiedad de la PE para las estructuras no solo de cinco moléculas sino de una a diez moléculas mostrado en las secciones previas.

8.4. Conclusiones

A pesar de la naturaleza débil de los PH primarios su formación modifica la distribución del HOMO (energía y forma) dependiendo principalmente del comportamiento de las moléculas como dador y/o aceptor de protón pero no se observó una relación con los PH secundarios ni con las interacciones H---H. El análisis de los OA muestra que la formación de dichas interacciones tiene efecto a distancias O---O de hasta 5 Å para los PH primarios en los heterodímeros **at**, **ta** y el dímero **t₂**, lo cual está de acuerdo con la presencia de una línea de interacción atómica según el análisis topológico de la densidad electrónica de dichas estructuras. Los cambios en la PE y la energía de los OA también permiten determinar la formación de PH secundarios al igual que para los PH primarios hallando diferentes distribuciones de esos parámetros de acuerdo al tamaño del agregado y el tipo de geometría.

La comparación con los agregados (etanol)_n, *n* = 2 a 7, 10 y (metanol)_n, *n* = 2 a 8, 10 y los (metanol)_n-agua, *n* = 1 a 8 ayudó a determinar que la forma del HOMO no depende solamente del arreglo de los PH primarios sino también del arreglo espacial de la parte alquílica de las moléculas de alcohol. En general del análisis de OM y OA, al igual que la estabilidad y geometría de estos otros agregados, se concluye que siguen las mismas tendencias que fueron observadas en los

heteroagregados (etanol)_n-agua, n = 1 a 6, 8. Interesantemente, las interacciones H---H no fueron observadas ni por el análisis de los OM ni de los OA. Esto puede ser debido a que estas interacciones son las más débiles en estos sistemas y probablemente su naturaleza es principalmente de carácter dispersivo. Adicionalmente, se calculó la carga atómica de los átomos de hidrógeno involucrados en los PH en el sistema (etanol)₄-agua con varios métodos, prediciendo con NBO y Mulliken un aumento de su carga atómica para ambos tipos de PH (O-H---O y C-H---O).

Referencias

- 8-1. Hernández-Trujillo, J.; Matta, C., Hydrogen-hydrogen bonding in biphenyl revisited. *Struct. Chem.* **2007**, *18* (6), 849-857.
- 8-2. Matta, C. F., et al., Extended weak bonding interactions in DNA: π -stacking (base-base), base-backbone, and backbone-backbone interactions. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *110* (1), 563-578.
- 8-3. Cioslowski, J.; Mixon, S. T., Topological properties of electron density in search of steric interactions in molecules: electronic structure calculations on ortho-substituted biphenyls. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114* (11), 4382-4387.
- 8-4. Kollman, P. A.; Allen, L. C., Nature of the hydrogen bond. Dimers involving electronegative atoms of the first row. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93* (20), 4991-5000.
- 8-5. Wernet, P., et al., The structure of the first coordination shell in liquid water *Science* **2004**, *304* (5673), 995-999.
- 8-6. Wilson, K. R., et al., Characterization of hydrogen bond acceptor molecules at the water surface using near-edge x-ray absorption fine-structure spectroscopy and density functional theory. *J. Phys. Condens. Matter* **2004**, *14* (4), L221-L226.
- 8-7. Myneni, S., et al., Spectroscopic probing of local hydrogen-bonding structures in liquid water. *J. Phys. Condens. Matter* **2002**, *14* (8), L213-L219.
- 8-8. Cavalleri, M., et al., The interpretation of X-ray absorption spectra of water and ice. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *364* (3-4), 363-370.
- 8-9. Tamenori, Y., et al., Hydrogen bonding in methanol clusters probed by inner-shell photoabsorption spectroscopy in the carbon and oxygen K-edge regions. *J. Chem. Phys.* **2008**, *128* (12), 124321.
- 8-10. Tamenori, Y., et al., Inner-shell excitation of ethanol cluster at O K-edge. *J. Electron. Spectrosc. Relat.* **2005**, *144-147*, 235-238.
- 8-11. Rozas, I., et al., Bifurcated hydrogen bonds: three-centered interactions. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102* (48), 9925-9932.

CAPITULO IX

Análisis topológico del comportamiento dinámico de la mezcla líquida etanol-agua a la proporción azeotrópica

Resumen

La topología química cuántica se usó para estudiar la dinámica de las interacciones átomo-átomo en la mezcla líquida etanol-agua a su concentración azeotrópica ($X_{\text{etanol}} = 0.899$) por medio de una simulación de dinámica molecular describiendo las interacciones electrostáticas con multipolos de alto rango. A partir de dicha simulación se extrajeron heterodecámeros (etanol)₉-agua, respetando la proporción etanol-agua de la mezcla azeotrópica, para los cuales se obtuvo una descripción de los puntos críticos y las líneas de interacción atómica en alrededor de un 1 ns, lo cual se recopiló en un video. Una distribución de los puntos críticos de enlace reveló el comportamiento oscilante de las moléculas de etanol y agua en términos de las interacciones O-H---O, C-H---O e H---H. Interesantemente, el agua formó de 1 a 6 interacciones C-H---O y de 1 a 4 interacciones O-H---O actuando como un aceptor de protón. Se halló que entre más localizada es la distribución de ciertos puntos críticos de enlace mayor es su densidad electrónica promedio. La formación de múltiples interacciones C-H---O afectó la forma del “basin” atómico del oxígeno de la molécula de agua, el cual fue mostrado en su forma tridimensional.

9.1. Introducción

Las simulaciones de dinámica molecular (DM) han proporcionado abundante información teórica sobre las interacciones etanol-agua en términos de propiedades físicas tales como la entalpía de vaporización [4-13], la constante de auto difusión [9-1], la permitividad relativa [4-13] y la energía libre de adsorción [9-2], todas en buen acuerdo con los datos experimentales. Las propiedades estructurales han sido interpretadas principalmente a partir de las funciones de distribución radial (FDR) y los números de coordinación. Esas propiedades ayudan a elucidar la formación de puentes de hidrógeno (PH). En general, parece haber solamente unos pocos estudios de DM sobre las

mezclas de etanol-agua en los cuales ocasionalmente se reportan resultados contradictorios. Un ejemplo de ellos es el caso del estudio de Zhang y Yang [1-38] y del estudio de Noskov et al. [4-13] como se resaltó en la introducción del Capítulo IV de esta tesis. En resumen, Zhang y Yang [1-38] no observaron la formación de agregados de agua a altas fracciones molares de etanol mientras que en el estudio de Noskov et al. [4-13] se encontró que incluso a una fracción molar en etanol de 0.90, el 2% de las moléculas de agua forman tetrámeros, el 5% trímeros y el 22% dímeros. Por lo tanto, aun no es totalmente clara la naturaleza de los PH en las mezclas de etanol-agua ni como ellos son afectados por la variación en la concentración de etanol. Además, no hay análisis detallados de la estructura local que incluyan otras posibles interacciones diferentes a los PH primarios (O-H---O) y que podrían influenciar el comportamiento dinámico de la mezcla etanol-agua.

Este capítulo se enfoca en los patrones de enlazamiento intermolecular, calculados con QCT [3-10], que se obtienen durante el comportamiento dinámico de los heterodecámeros (etanol)₉-agua para identificar y caracterizar no solo los PH primarios sino los PH secundarios (C-H---O) y las interacciones H---H. Para ello se usaron estructuras generadas por una simulación de DM de una mezcla etanol-agua a la concentración azeotrópica. Por lo tanto, se recuerda que el concepto de la presencia de un camino de enlace como una condición necesaria y suficiente para la determinación de las interacciones [1-122, 123] no se puede aplicar en el presente contexto, pero entonces hacemos referencia al reporte de Pendas et al. [1-127] para hablar de un significado físico-químico de las líneas de interacción atómica (LIA). Pendas et al. [1-127] usaron su esquema para la descomposición de la energía basado en QTAIM [1-128] para mostrar que la existencia de una LIA determina la presencia de un camino preferencial de correlación e intercambio mecánico cuántico, lo cual siempre contribuye a la estabilización de la interacción. Esta interpretación química de las LIA nos permite hacer ciertas aseveraciones acerca del enlazamiento aun en configuraciones que no están en equilibrio, lo cual es característico de los líquidos a temperatura ambiente en donde las fuerzas atómicas están en un flujo constante. La agregación siempre cambiante entre moléculas en un líquido parece ampliar la interpretación tradicional del enlace químico en acuerdo a un comentario muy reciente de Ball [1-129] quien afirma que técnicas nuevas experimentales y computacionales muestran que el enlace es una ficción, pero una que mantiene junto el campo de la química.

La principal razón para estudiar las interacciones entre el etanol y el agua desde la aproximación de DM simulando la mezcla etanol-agua en estado condensado (líquido) como complemento a lo obtenido a partir de los resultados de estructura electrónica (fase gaseosa) sigue siendo el determinar diferencias, características o tendencias que permitan entender a nivel molecular por qué el etanol forma un azeótropo con el agua mientras alcoholes alifáticos como el metanol no presentan esta característica.

9.2. Detalles computacionales

9.2.1. Simulación

Se realizó una simulación de DM para la mezcla líquida etanol-agua al 96% en volumen en etanol, el cual corresponde a la proporción azeotrópica de esta mezcla a temperatura ambiente (298 K) y

presión atmosférica (1 atm) [1-57]. Esta temperatura y presión fueron aplicadas en el arreglo NPT (moles, presión y temperatura constante), usando el termostato y barostato de Berendsen. Primero se realizó un corrido NVT (moles, volumen y temperatura) para alcanzar el equilibrio usando un tamaño de caja de 20 Å. La última configuración de dicho corrido NVT fue empleada como la configuración inicial para las simulaciones NPT. Todas las moléculas fueron rígidas y confinadas en una celda primaria con condiciones periódicas de frontera. Los efectos y limitaciones de la aproximación del cuerpo rígido fueron consideradas en un trabajo previo de Liem y Popelier [1-37] para el agua líquida, en el cual se concluyó que la introducción de la flexibilidad molecular implica un incremento impráctico en el esfuerzo computacional mientras que se demostró que es buena opción incluir un tratamiento mecánico-cuántico (nuclear) para preservar el realismo de la flexibilidad. En otro estudio con el agua líquida [3-22] se mostró que una caja con $6^3 = 216$ moléculas son suficientes para capturar su comportamiento ya que sistemas de mayor tamaño no condujeron a diferencias significativas. Se decidió llevar a cabo esta simulación con aproximadamente el mismo número de átomos, el cual es 648. La relación entre el etanol y el agua de 9 a 1 y dicho número de átomos determinan una caja con 63 moléculas de etanol y 7 de agua, las cuales corresponden a 588 átomos. Además, recordando que el etanol tiene tres conformeros: uno trans y dos gauche y que el conformero trans es más estable que los enantiómeros gauche por $0.498 \pm 0.059 \text{ kJ mol}^{-1}$ [1-95] y la barrera energética gauche-trans es solo 3.89 kJ mol^{-1} según los cálculos de Dyczmons [9-3] con el nivel CCSD-(T)/aug-cc-pVTZ//MP2/aug-cc-pVTZ. Estos valores sugieren que debe haber una interconversión frecuente entre esos conformeros de etanol y dado que el más estable es el trans, se decidió trabajar con todas las moléculas de etanol en la conformación trans. Asimismo, se consideró que en los anteriores capítulos se mostró que la influencia del conformero del etanol sobre la geometría y energía de los heteroagregados (etanol)_n-agua (n = 1 a 9) no es insignificante en cuanto a las tendencias generales que se analizaron.

Las geometrías de los monómeros de agua y etanol se optimizaron con el nivel de teoría MP2/aug-cc-pVTZ. En la Tabla 9-1 se comparan los parámetros geométricos calculados y el momento dipolar molecular para ambos monómeros con respecto a los valores experimentales. Las desviaciones con respecto a la longitud del enlace O-H son menores al 0.5% para el agua y menores al 1% para el etanol. En un estudio de microondas realizado por Takano et al [9-4] se determinó el momento dipolar del rotámero trans: $1.441 \pm 0.007 \text{ D}$, el cual se desvía por 13% del resultado calculado en esta investigación. Esta discrepancia es inesperadamente grande en vista de la base bastante completa que se usó. Un experimento un poco más reciente [1-94] reportó que el etanol existe como una mezcla de 42:58 de formas trans:gauche en la fase gaseosa. Este hecho y de nuestro mejor conocimiento, la falta de una evidencia directa del conformero trans en un estudio más reciente al reportado por Takano et al [9-4] permite pensar que no hay una determinación experimental confiable del momento dipolar del etanol trans. Lo mejor que podemos hacer para tener un acuerdo con los datos experimentales es calcular el promedio ponderado de Boltzmann para los momentos dipolares calculados de los tres conformeros. Tomando la diferencia de energía calculada entre el trans y el gauche de 1.0 kJ mol^{-1} se obtiene una razón de trans (42%): gauche 1 (29%): gauche 2 (29%). Esto se ajusta notablemente bien a la relación experimental trans:gauche de 42:52 citada arriba [1-94]. El momento dipolar promedio ponderado de Boltzmann es entonces 1.690 D , el cual se desvía por 1.2% del valor experimental 1.71 D .

Tabla 9-1. Algunas propiedades de los monómeros de etanol y agua optimizados con el nivel MP2/aug-cc-pVTZ. Los datos experimentales están entre paréntesis.

Propiedad	Monómero			
	Agua	Desviación abs. (%)	Etanol trans (t)	Desviación abs. (%)
R_{O-H} (Å)	0.9611 (0.9572 $\pm$ 0.0003) ^a	0.38 – 0.44	0.962 (0.971) ^b	0.9
$\angle HOH$ (°)	104.14 (104.52 $\pm$ 0.05) ^a	0.32 – 0.41	-	
$\angle CCOH$ (°)	-		180.0 (180.0) ^b	0
Dipolo (Debye)	1.8509 (1.8546 $\pm$ 0.0006) ^c	0.17 – 0.23	1.614 ^d (1.441 $\pm$ 0.007) ^e	11.5 – 12.5

^a Referencia [9-5]. ^b Referencia [9-6]. ^c Referencia [9-7]. ^d Se puede comparar alternativamente los momentos dipolares promedio ponderados según la probabilidad de Boltzmann (trans, gauche 1 y gauche 2). El valor calculado es 1.6896 D mientras que el experimental es 1.71 D (Referencia [9-6]). ^e Referencia [9-4].

El tiempo de paso usado para integrar las ecuaciones de movimiento fue de 0.5 fs para un número total de 2.1×10^6 pasos en el corrido de producción (~ 1 ns), precedido por 1.0×10^5 pasos (50 ps) iniciales en el corrido para alcanzar el equilibrio. El programa DLMULTI [3-9] se corrió con la aproximación del cuerpo rígido, en el cual las interacciones electrostáticas son descritas por multipolos de alto rango a través de la implementación de una suma de Ewals. Esta suma es consistente con el formalismo del tensor esférico, el cual es la base para las interacciones dentro de la caja de simulación. El método QCT se usó para generar los momentos multipolares atómicos, hasta el momento hexadecapolar. Los detalles fueron descritos por Popelier et al. [3-26]. Los términos de la expansión multipolar de la interacción electrostática pueden agruparse convenientemente de acuerdo a su dependencia con respecto a la potencia de la distancia internuclear R , lo cual es R^{-L} . Por ejemplo, la interacción entre dos momentos cuadrupolares puede ser descrita con R^{-5} o $L = 5$, donde L es llamado el rango de interacción. Liem et al. [3-22] también mostraron en uno de sus trabajos para el agua líquida que es necesario considerar mínimamente $L = 5$ para lograr observar el segundo pico de la función de distribución radial (FDR) OO (denotada como $g_{OO}(r)$). En un estudio de agregados de agua pura, serina hidratada y tirosina hidratada se mostró que los modelos de multipolos de alto rango ($L = 5, 6$) se comportaban mejor para predecir las geometrías que los modelos de cargas puntuales [9-8]. El modelo $L = 5$ fue más confiable en la mayoría de casos, aunque rangos más bajos son algunas veces mejores para casos individuales [9-8]. Las estructuras en dichos agregados están enlazadas por PH entre moléculas polares, es decir, es una característica en común con la mezcla de interés: etanol-agua. Por lo tanto, se tomó $L = 5$ también como un valor de corte suficiente y necesario para la interacción electrostática que gobierna la simulación de DM. Las interacciones intermoleculares son complementadas con los parámetros de Lennard-Jones (profundidad de pozo y diámetro de colisión) como los únicos parámetros ajustables en la función de energía potencial. Los parámetros de Lennard-Jones para el O y el H en el agua se tomaron de una simulación del agua líquida en la que también se usó el potencial electrostático QCT [3-22], en donde dichos parámetros se ajustaron según la densidad del agua líquida y la forma de las FDR experimental a 298 K y 1 atm. Los parámetros para los átomos en el etanol se tomaron del campo de fuerza AMBER [3-25]. Los parámetros de Lennard-Jones para las interacciones entre diferentes átomos se generaron con las reglas de Lorentz-Berthelot [9-9].

9.2.2. Heterodecámeros (etanol)₉-agua

La fracción molar de etanol en la mezcla etanol-agua a la concentración azeotrópica determina una relación de nueve moléculas de etanol por una molécula de agua. Así, los heteroagregados más pequeños que representan esta mezcla son los heterodecámeros (etanol)₉-agua. Se extrajeron dos mil de estos heterodecámeros a partir de las configuraciones generadas durante el corrido de producción de la simulación de DM para conformar dos Conjuntos (A y B). Los heteroagregados fueron generados teniendo en cuenta las nueve moléculas de etanol más cercanas a una cierta molécula de agua. Para el Conjunto A se tomaron las moléculas de etanol alrededor de una cierta molécula de agua (determinada a priori y que se mantuvo constante) por cada configuración de la DM que se muestreó, hasta obtener mil heterodecámeros. Este grupo fue usado para generar el video *Etanol-agua-mliquida-DM-QCT*, el cual se encuentra en el DVD que se adjunta a esta tesis. El Conjunto B reúne siete heterodecámeros (etanol)₉-agua por configuración muestreada, un heteroagregado por cada una de las moléculas de agua en la caja de simulación, de nuevo hasta que se obtuvieron mil heterodecámeros. Las configuraciones muestreadas para formar el Conjunto B fueron las correspondientes a las generadas cada 100 pasos de la simulación. Los agregados resultantes fueron usados para obtener una vista promedio del comportamiento de todas las moléculas de agua, lo cual se muestra en un gráfico (estático) (Figura 9-2) que será discutido en la siguiente sección de este capítulo. Finalmente, se obtuvieron los grafos moleculares de dos mil heterodecámeros (etanol)₉-agua para observar la topología de la densidad electrónica (ρ) (PCE: puntos críticos de enlace, PCA: puntos críticos de anillo, PCC: puntos críticos de caja y LIA) a partir de sus funciones de onda calculadas con el nivel B3LYP/6-31+G(d) cuya determinación como un nivel adecuado para el estudio topológico de agregados de etanol-agua se discutió en el Capítulo VII de esta tesis.

El grupo de LIA y las propiedades topológicas fueron calculadas con una versión local extendida del programa MORPHY98 [3-72, 73] y las visualizaciones topológicas fueron leídas por su interface gráfica [9-10, 11]. Las propiedades atómicas (volumen y carga) fueron calculadas con el paquete AIMALL [9-12]. Todas las LIAs fueron trazadas rigurosamente, tal que cada par correcto de núcleos se conectaran topológicamente. Las funciones de onda fueron obtenidas a partir de cálculos de energía puntual (B3LYP/6-31+G(d)) usando Gaussian 03 [3-13].

9.3. Resultados y discusión

9.3.1. Análisis de la estructura local

En las simulaciones NPT el volumen de la caja puede variar, lo cual crea una preocupación acerca del realismo con el que se describe la densidad de la mezcla simulada. Durante la simulación el lado de la caja promedio fue 19.2 Å. Este valor está en buen acuerdo con el tamaño de caja ideal que es de 18.5 Å calculado a partir la densidad experimental de la mezcla etanol-agua a la concentración azeotrópica (0.798 g cm⁻³) [9-13]. El lado de caja promedio se desvía del valor ideal por solamente 4%, este valor es razonable para esta simulación dado que se emplearon las aproximaciones del esquema del cuerpo rígido y los parámetros de Lennard-Jones para el etanol, tomados de AMBER [3-25]. Además, el propósito de esta parte de la tesis no fue modelar las propiedades del “bulk” de la mezcla etanol-agua con el mayor grado posible de exactitud sino que

se buscó obtener una representación suficientemente realista de la estructura del líquido. Por lo tanto, se escogió dar prioridad a las interacciones electrostáticas de corto rango sobre la flexibilidad molecular.

Las interacciones a través de PH primarios son confirmadas por los primeros picos en las FDR $O_{Et}-H_A$ y $O_{Et}-O_A$ (Figura 9-1a y b) en donde O_{Et} es el oxígeno del etanol, H_A y O_A son los hidrógenos y el oxígeno en el agua, respectivamente. Las posiciones de esos picos determinan una longitud promedio de los PH de 1.8 Å y una distancia $O---O$ de 2.7 Å, lo cual ha sido observado y analizado en otras simulaciones de DM de mezclas de etanol-agua, así como las formas de los picos y valles [1-38][4-13][9-14].

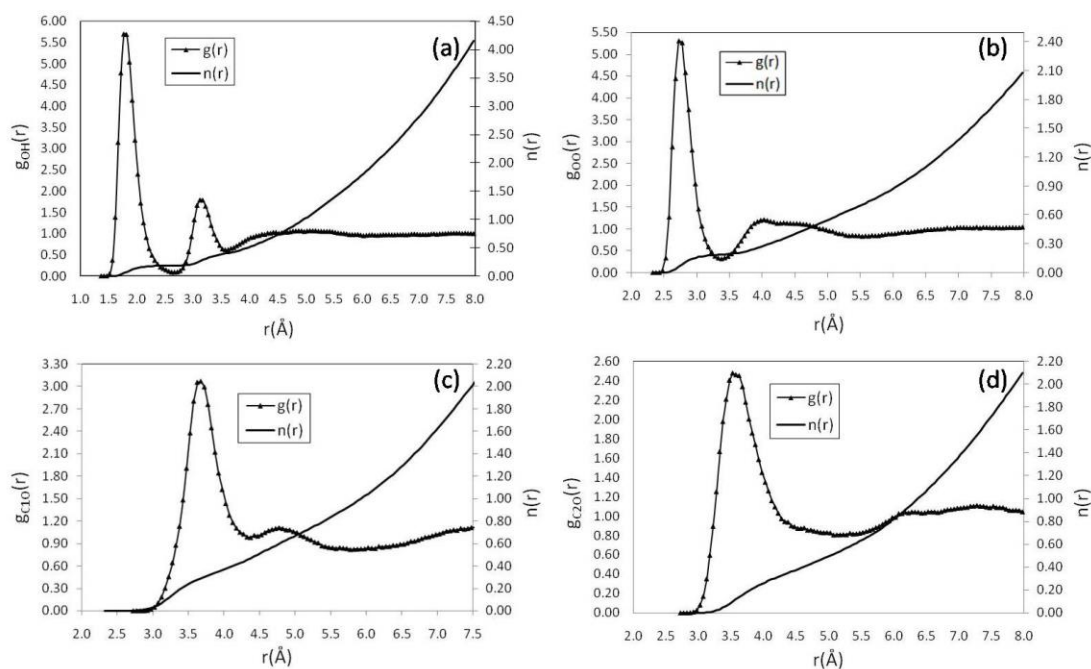


Figura 9-1. FDR para la mezcla etanol-agua y sus respectivos números de integración ($n(r)$). (a) $g_{OH}(r)$: $O_{Et}-H_A$. (b) $g_{OO}(r)$: $O_{Et}-O_A$. (c) $g_{C1O}(r)$: C_1-O_A . C_1 es el carbono enlazado al grupo hidroxilo. (d) $g_{C2O}(r)$: C_2-O_A . C_2 es el carbono del grupo CH_3 .

Comparando la posición de picos en las FDR reportadas en esta tesis con las reportadas en la literatura se confirma que los perfiles de estas FDR no cambian considerablemente cuando se reduce la concentración del etanol, aunque si cambian las alturas y profundidades de los picos y valles. Por otro lado, aunque los números de coordinación son muy pequeños ($n = 0.1$) en las posiciones de los primeros picos obtenidos en nuestras FDR $O_{Et}-H_A$ y $O_{Et}-O_A$ ellos están en buen acuerdo con el estudio de Zhang y Yang [1-38] quienes variaron la concentración del etanol. Estos autores hallaron que los números de coordinación en las posiciones de los primeros picos en las FDR son más pequeños que 0.5 para una fracción molar en etanol mayor a 0.6 porque no hay suficientes moléculas de agua en el sistema para alcanzar números de coordinación superiores a 0.5. Otras FDR interesantes se grafican en la Figura 9-1 (c) y (d) para los átomos de carbono del etanol y el átomo de oxígeno de la molécula de agua. En esas FDR sus primeros picos están localizados entre 3.0 Å y 4.0 Å, en acuerdo con los resultados de van Erp y Meijer [9-14]. Sin embargo, hay una diferencia significativa entre los números de coordinación debido a la gran diferencia entre la

concentración del azeótropo y la de van Erp y Meijer [9-14], la cual consiste de una molécula de etanol y 31 de agua. En el presente estudio, la solución consiste de 63 moléculas de etanol y 7 de agua, el número de coordinación hasta $r = 5.7 \text{ \AA}$ de la FDR C_2-O_A es 0.7 (ver Figura 9-1d) mientras que van Erp y Meijer [9-14] bajo estas mismas condiciones (el mismo tipo de FDR y el mismo r) predicen que la primera capa de solvatación del grupo metilo consiste de aproximadamente 21 moléculas de agua.

Los análisis de las FDR son comunes y útiles pero hay aspectos estructurales que no pueden ser analizados o detalles que pudieran no ser completamente entendidos a partir de esos gráficos

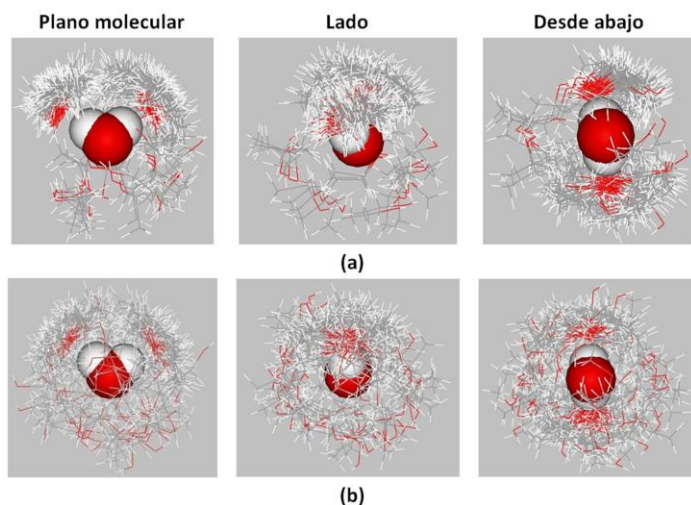


Figura 9-2. Superposición de heterodímeros etanol-agua. Ubicación de la molécula de etanol vecina a (a) una sola molécula de agua (“Conjunto A”) y (b) el total de las siete moléculas de agua incluidas en la simulación de DM, todas superpuestas (“Conjunto B”).

heterodímeros de una molécula de agua y la molécula de etanol más cercana, ver Figura 9-2. Para dicho propósito, el sistema completo fue rotado y trasladado de modo que se conservara la molécula de agua en la misma orientación y posición con respecto al eje global del sistema. Los gráficos de la Figura 9-2 se obtuvieron empleando el programa gráfico ViewerLite50. En la Figura 9-2, el tamaño de la molécula de agua esta aumentada para indicar que es la molécula central. La Figura 9-2a reúne las imágenes de los heterodímeros etanol-agua para una molécula de agua específica tomados del Conjunto A. Alternativamente, las imágenes superpuestas en la Figura 9-2b reúne las imágenes de los heterodímeros etanol-agua para las siete moléculas de agua tomados del Conjunto B (ver sección 9.2.2).

En la Figura 9-2a es claro que las moléculas de etanol prefieren las posiciones cercanas a los dos átomos de hidrógeno del agua, dada la alta densidad de moléculas observada en las cercanías de dichas posiciones. Esta tendencia se esperaba a partir de los perfiles de las FDR ya analizados, sugiriendo que esta orientación corresponde a las moléculas de etanol actuando como aceptoras de protón en PH primarios. Hay otra región interesante en donde las moléculas de etanol están localizadas alrededor de la zona de los pares de electrones libres del átomo de oxígeno de la molécula central. Las vistas de lado y desde abajo mostradas en las Figuras 9-2a indican que la

bidimensionales. Una FDR entrega el patrón de interacción entre H y A en las interacciones del tipo D-H---A sin revelar la geometría de esas interacciones. Por ejemplo, una FDR no provee información acerca de la linealidad de dichas interacciones ni describe si el grupo D-H está involucrado en más de un PH. Es decir, no se diferencian PH bifurcados de los ordinarios. Para obtener una visión inicial acerca de cómo están distribuidas las moléculas de etanol alrededor de las moléculas de agua durante la simulación y si están presentes otras interacciones, se superpusieron varias imágenes de

parte alquílica de las moléculas de etanol pueden formar efectivamente PH secundarios con la molécula de agua actuando como un aceptor de protón. La región en donde el grupo hidroxilo de las moléculas de etanol posiblemente formen otro tipo de interacciones O-H---O con la zona de los pares libres del oxígeno del agua no es clara. Analizando la distribución molecular mostrada en la Figura 9-2b vemos que ésta es más compleja que la observada en la Figura 9-2a. Sin embargo, pueden ser diferenciadas las mismas (tres) regiones. Dos regiones indican que la molécula de etanol actúa como un aceptor de protón en los PH primarios $O_A-H---O_{Et}$ y una tercera región en donde las moléculas de etanol rodean la zona de los pares libres del oxígeno central. Estas imágenes superpuestas muestran que es necesario considerar otras interacciones además de PH primarios.

9.3.2. Distribución de puntos críticos de enlace

Una vez que fueron obtenidas las funciones de onda de los heterodecámeros (etanol)₉-agua, estas fueron analizadas topológicamente con el nivel B3LYP/6-31+G(d). Para percibir la dinámica de la topología, con los 1000 heteroagregados del Conjunto A un video llamado ***Etanol-agua-mliquida-DM-QCT*** (el video está en el DVD que se adjunta a esta tesis y constituye el Anexo E). El patrón complicado de las LIA expresa la riqueza de las interacciones intermoleculares en la mezcla líquida, incluyendo PH primarios, secundarios e interacciones H---H, tanto entre el agua y las moléculas de etanol como entre las moléculas de etanol. Algunas interacciones débiles del tipo general D-H---A (D = O, C y A = O, H) son lineales, mientras que otras son angulares (no lineales). En algunos casos las interacciones son del tipo bifurcadas, en donde el hidrógeno y/o el átomo A están formando varias interacciones, como ha sido reportado para PH en fase gaseosa [1-61][8-11] y en fase condensada [9-15, 16][1-58][5-5]. Los átomos de hidrógeno y oxígeno de este tipo están marcados con círculos rojos en las Figuras del Anexo D. Además, la Figura 9-3f muestra el gráfico de LIA de un heterodecámero (etanol)₉-agua, en donde se resaltan los PCE de dos de los cuatro PH (verde: C-H---O_A y naranja: O_{Et}-H---O_A) en donde el oxígeno del agua actúa como aceptor de protón. El agua actúa como un doble dador de protón, formando dos PH primarios O_A-H---O_{Et}. Este ejemplo específico también muestra la formación de una interacción H---H con la parte alquílica de la molécula de etanol. Ver las figuras del Anexo D para más ejemplos de PH bifurcados.

En cuanto al video, éste nos permite observar un arreglo fluctuante de puntos críticos, incluyendo los puntos críticos de anillo (rosados) y de caja (rojos), los cuales aparecen y desaparecen en respuesta a la aparición y desaparición de los PCE y de sus LIA asociadas. Este fenómeno es indicativo de la discontinuidad típica que la topología de la ρ presenta debido a los cambios pequeños en las posiciones nucleares. Por lo tanto, el video ofrece una perspectiva de la interacción topológica que va más allá de los estudios que solamente se enfocan en mínimos sobre la superficie de energía potencial y segundo, el video revela la presencia de interacciones más allá de los PH primarios.

En el video el agua siempre está rodeada por nueve moléculas de etanol. Se observó que el agua forma interacciones con al menos cuatro de sus moléculas de etanol. La molécula de agua forma dos PH O_A-H---O_{Et} todo el tiempo con dos moléculas de etanol. Esas moléculas de etanol permanecen a una distancia entre 4.6 Å y 5.4 Å, formando con el oxígeno de la molécula de agua un

ángulo $O_{Et}-O_W-O_{Et}$ en el rango de 109° a 134° . Las interacciones $H\cdots H$ y $C-H\cdots O_A$ muestran más variación en cuanto a estos parámetros geométricos. Por ejemplo, el video muestra que el átomo de hidrógeno del lado izquierdo del agua (entre 1 min 15 s y 1 min 18 s a la velocidad por defecto del video) está formando dos interacciones $H\cdots H$. Dichas interacciones desaparecen cuando los átomos de hidrógeno del etanol involucrados en las interacciones $H\cdots H$ prefieren formar dos PH secundarios $C-H\cdots O_A$ (1 min 22 s). La región de los pares libres de electrones de la molécula de agua siempre está formando al menos dos LIA correspondientes a PH secundarios $C-H\cdots O_A$ y hasta cuatro LIA más de este tipo aparecen y desaparecen durante el movimiento de las moléculas de etanol alrededor del agua.

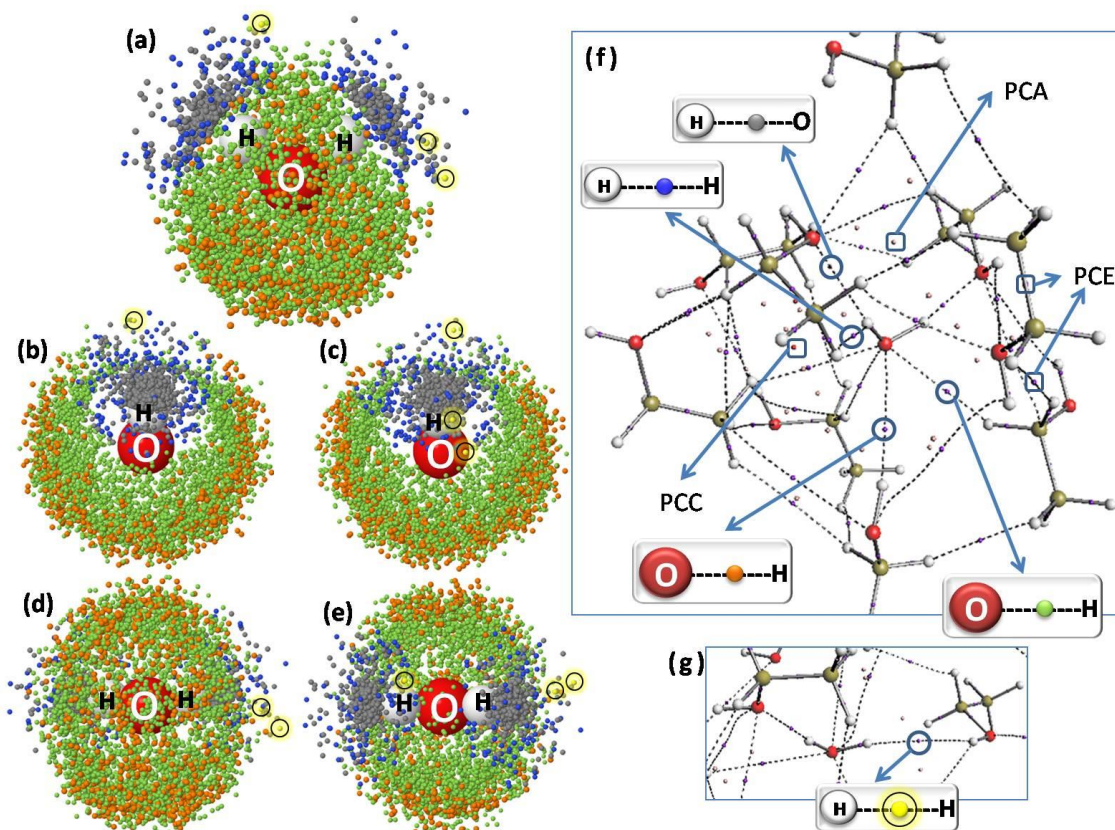


Figura 9-3. Distribución de PCE de las interacciones en los heterodecámeros (etanol)₉-agua para el Conjunto B. (a), (b), (c), (d) y (e) Perspectivas de la distribución de PCE. (f) LIA, $O_A-H\cdots O_{Et}$ (gris), $C-H\cdots O_A$ (verde), $O_{Et}-H\cdots O_A$ (naranjado) y $C-H\cdots H-O_A$ (azul). (g) Parte de un gráfico de LIA de un heterodecámero (etanol)₉-agua aclarando el color usado para la interacción $O_{Et}-H\cdots H-O_A$ (amarillo encerrado por un círculo negro).

Para entender mejor la dinámica de la topología se obtuvo la distribución de los PCE en un gráfico estático mostrado en la Figura 9-3 tomando los datos del Conjunto B y asignando la posición central a la molécula agua. En dicha figura se observa el patrón de interacción global que permanece a lo largo de la trayectoria de DM con diferentes perspectivas, ver Figuras 9-3 (a) hasta (e). Este gráfico nos permite analizar cualitativamente el grado de localización de los diferentes tipos de interacciones intermoleculares y determinar si las interacciones ocurren con cierta preferencia en ciertas regiones. Diferenciando entre el oxígeno del agua y el oxígeno del etanol, así como entre los átomos de hidrógeno hidroxílicos y los alquílicos del etanol. Hay cinco clases de interacciones.

Tres PH: $O_A-H\cdots O_{Et}$ (gris), $C-H\cdots O_A$ (verde), $O_{Et}-H\cdots O_A$ (naranjado) y dos interacciones $H\cdots H$: $C-H\cdots H-O_A$ (azul) y $O_{Et}-H\cdots H-O_A$ (puntos amarillos encerrados por círculos negros). Como las últimas interacciones son poco frecuentes, la Figura 9-3g resalta uno de los tres casos observados.

Si la simulación fuera extendida a un tiempo infinito, los Conjuntos A y B podrían generar la misma información. Sin embargo, según los resultados, el Conjunto B contiene más información que el Conjunto A, el cual se empleó para hacer el video. Por ejemplo, en el Conjunto A no se observaron PCE correspondientes a las interacciones $O_{Et}-H\cdots O_A$ (naranjado) ni a las interacciones $O_{Et}-H\cdots H-O_A$ (amarillo) ni tampoco heteroagregados con varias interacciones $C-H\cdots H-O_A$ (azul). Ejemplos de esos casos escogidos entre las estructuras del Conjunto B se muestran en las Figuras D-1, D-4 y D-3 en el Anexo D, respectivamente.

La distribución de PCE (verde, gris, naranjado, azul y amarillo) en la Figura 9-3 puede ser caracterizada de acuerdo a que tan localizada es dicha distribución, en principio esto puede ser determinado visualmente de una forma cualitativa. En la familia de los PH, la distribución más localizada es la de los PH primarios $O_A-H\cdots O_{Et}$ (gris), seguida por la de los PH secundarios $C-H\cdots O_A$ (verde), los cuales comparten el espacio con la de los PH primarios $O_{Et}-H\cdots O_A$ (naranjado). En la familia de las interacciones $H\cdots H$, la distribución más localizada es la de las interacciones $C-H\cdots H-O_A$ (azul) seguida por $O_{Et}-H\cdots H-O_A$ (amarillo). Estas secuencias de localización, resumidas así $[O_A-H\cdots O_{Et} > C-H\cdots O_A > O_{Et}-H\cdots O_A]$ y $[C-H\cdots H-O_A > O_{Et}-H\cdots H-O_A]$, fueron comparadas con las secuencias obtenidas para la ρ promedio asociada sus respectivos PCE. El orden de las ρ promedio es: $O_A-H\cdots O_{Et}$ (gris): 0.0272 ua > $C-H\cdots O_A$ (verde): 0.0040 ua > $O_{Et}-H\cdots O_A$ (naranjado): 0.0016 ua y $C-H\cdots H-O_A$ (azul): 0.0045 ua > $O_{Et}-H\cdots H-O_A$ (amarillo): 0.0006 ua. En la Tabla 9-2 se reporta el rango, el promedio y la desviación estándar de esas secuencias, para ambas familias. *Esto significa que entre más localizada es una distribución de PCE mayor es la ρ promedio en sus PCE.* El conjunto de ρ evaluadas en los PCE de las interacciones de interés clasificadas por tipo de interacción se tomó de uno de los archivos de salida del programa MORPHY98 con un script escrito en Fortran. Una descripción un poco más detallada de dicho script se da en el Anexo F.

Tabla 9-2. Rango, valor promedio y desviación estándar de la ρ de los PCEs que pertenecen a las cinco interacciones de los heteroagregados (etanol)₉-agua, ver Figura 9-3 (distribución de PCE).

Interacción	Rango	Promedio	Desviación estándar
$O_A-H\cdots O_{Et}$ (gris)	0.02 – 6.23	2.72	1.24
$C-H\cdots O_A$ (verde)	0.01 – 1.54	0.40	0.29
$O_{Et}-H\cdots O_A$ (naranjado)	0.02 – 0.55	0.16	0.09
$C-H\cdots H-O_A$ (azul)	0.01 – 2.70	0.45	0.38
$O_{Et}-H\cdots H-O_A$ (amarillo)	0.01 – 0.11	0.06	0.05

Se ha mostrado para muchos tipos de PH que una mayor ρ en sus PCE indica interacciones más fuertes en los mínimos locales de la superficie de energía potencial. Esta relación también se puede aplicar al estudio de los PH en el agua líquida. Por consiguiente, en el presente estudio se tiene que los grupos más localizados de PCE indican la presencia de interacciones más fuertes (ver Figura 9-3 y Tabla 9-2).

Una de las razones para que los PH primarios $O_A-H\cdots O_{Et}$ (gris) sean los más fuertes es la cooperatividad entre los diferentes PH (ver Capítulo VI). Es decir, cualitativamente se podría decir

que gran parte de todos los PH son aquellos representados por puntos verdes o naranjados, en donde el agua actúa como aceptor de protón fortaleciendo las interacciones $O_A-H\cdots O_{Et}$ en donde el agua es dador de protón. Adicionalmente, la fuerza más grande de los PH primarios $O_A-H\cdots O_{Et}$ (gris) en comparación de los PH primarios $O_{Et}-H\cdots O_A$ (naranjado) también se debe a la naturaleza de la molécula aceptora de protón. La naturaleza inductiva del grupo alquilo en el etanol causa que la p se mueva hacia el oxígeno del etanol, como ya se ha mencionado en capítulos anteriores. Este efecto incrementa la probabilidad del oxígeno para formar una interacción con un protón. Este efecto inductivo no ocurre en la molécula de agua porque ésta no tiene grupos alquílicos. Por lo tanto, las interacciones verdes y naranjadas no son fortalecidas por este efecto como si pasa con las interacciones representadas por puntos grises.

Como se mostró en capítulos anteriores, en el caso de los heteroagregados (etanol)_n-agua (con n variando desde 2 a 9), donde las geometrías fueron optimizadas con el nivel B3LYP/6-31+G(d), en donde se dio la formación de interacciones $C-H\cdots O$, éstas no fueron tan fuertes como las interacciones $O-H\cdots O$. En el caso de los heterodecámeros ($n = 9$) estudiados en este capítulo, las interacciones $C-H\cdots O_A$ son en promedio más fuertes que las interacciones $O_{Et}-H\cdots O_A$. Por lo tanto, se podría relacionar esta observación con el hecho de que no solo el tamaño de $n = 9$ es necesario para reproducir la proporción molecular mínima correspondiente a la concentración azeotrópica sino que el estado también es un factor determinante (fase gaseosa o fase líquida). La fuerza y el número de las interacciones $C-H\cdots O_A$ y el grado de localización pueden dar una nueva visión importante para el entendimiento de la estabilidad inusual del azeótropo etanol-agua. Esta hipótesis requiere un análisis más detallado, incluyendo una comparación con los sistemas que no forman azeótropos, tales como la mezcla metanol-agua. Por ejemplo, no es posible hallar tantas interacciones $C-H\cdots O_A$ en la mezcla metanol-agua porque hay menos hidrógenos alquílicos en el metanol en comparación del etanol. Además, May et al. [9-17] reportaron que la formación de las interacciones $C-H\cdots O$ en la cristalización del 3,4-bis(dimetil-amino)-3-ciclobutano-1,2-diona induce un gran e inesperado aumento del momento dipolar molecular. Este aumento es incluso más grande que el observado en sistemas caracterizados por la formación de PH que son usualmente más fuertes, tales como $O-H\cdots O$ y $N-H\cdots O$. Estos autores mostraron que este fenómeno es debido al balance entre dos efectos, primero a un pequeño incremento en la transferencia de carga intramolecular y segundo a una distancia larga de la interacción. Este último efecto separa los centros de las cargas positivas y negativas. Este reporte [9-17] se enfoca en la variación de las poblaciones atómicas de los átomos de oxígeno e hidrógeno involucrados en dichas interacciones $C-H\cdots O$. Con base en esto, el comportamiento aparentemente inusual de las interacciones $C-H\cdots O_A$ puede ser explicado teniendo en cuenta que se están estudiando en la fase condensada (líquida) de la mezcla etanol-agua de acuerdo a los efectos estudiados por May et al. [9-17]. Además, las FDR de la Figura 9-4 muestran que las distancias de los PH secundarios $C-H\cdots O_A$ son más largas por cerca de 1 Å (o más) que los PH primarios $O_{Et}-H\cdots O_A$ de 3.3 Å, excepto para los dos hidrógenos metílicos sin el grupo hidroxilo. El primer efecto de un flujo neto pequeño de la carga electrónica desde el hidrógeno alquílico al átomo de oxígeno es compatible con la variación de la carga atómica y el volumen del oxígeno del agua debido a la formación de varias interacciones $C-H\cdots O_A$. Por consiguiente, el aumento del momento dipolar molecular causado por la formación de interacciones $C-H\cdots O_A$ es una posible explicación para la abundancia de estas interacciones, también como su competencia exitosa con las otras interacciones típicamente más fuertes.

Respecto al rango de estabilidad de las interacciones H---H, la preferencia del agua por formar las interacciones $O_A-H---O_{Et}$ parece determinar la orientación de la parte hidroxílica del etanol en la región cercana a los átomos de hidrógeno de la molécula de agua. Esto lleva a la formación simultánea de las interacciones C-H---H- O_A pero restringe la formación de las $O_{Et}-H---H-O_A$, las cuales son las interacciones más débiles observadas en este estudio.

Las distribuciones también pueden ser analizadas en términos del número de PCE hallados en las diferentes regiones. En este caso se obtuvieron 5792 PCE: 3073 PCE (53%) asociados con C-H--- O_A (verde), seguidos por 1777 $O_A-H---O_{Et}$ PCE (31%), 749 PCE (13%) asociados con $O_{Et}-H---O_A$ (naranja), 190 PCE (3%) asociados a C-H---H- O_A (azul) y solo 3 (0.05%) interacciones $O_{Et}-H---H-O_A$ (amarillo). El número de PCE, así como sus coordenadas cartesianas, su clasificación por tipo de interacción y la organización de estos datos en un formato que pudiera ser leído por el programa gráfico Jmol 11.9.9 se llevó a cabo empleando un script escrito en Perl que tomaba dichos datos de uno de los archivos de salida del programa MORPHY98. Ver una descripción de dicho script en el Anexo F. El programa Jmol se empleó para generar las Figuras 9-3(a) a (e). Nótese que el orden decreciente en la cantidad PCE no sigue el mismo orden observado para la localización de los mismos. No obstante, las interacciones $O_{Et}-H---H-O_A$ (amarillo) son las más dispersas y también las menos comunes. Las interacciones $O_A-H---O_{Et}$ (gris) aunque son las más localizadas no son las más abundantes. La abundancia de los PCE C-H--- O_A (verde) en la distribución de PCE de la Figura 9-3 resalta una característica interesante de la manera en la cual la molécula de agua interactúa con el resto del sistema. Se observa que el agua participa hasta en seis interacciones C-H--- O_A sin formar ninguna interacción $O_{Et}-H---O_A$, lo cual se puede confirmar en el video y en la Figura D-2 del Anexo D en donde se muestra un ejemplo del agua formando seis interacciones C-H--- O_A con la región de los pares libres de electrones del átomo de oxígeno. Además, cada protón de la molécula de agua forma una interacción $O_A-H---O_{Et}$. En total, la molécula de agua puede estar involucrada en ocho interacciones. En general, considerando ambas clases de PH (primarios y secundarios), la molécula de agua está involucrada en mínimo cuatro y máximo ocho PH para un total de diez interacciones cuando también se consideran las interacciones H---H. Por otro lado, el número máximo de interacciones $O_{Et}-H---O_A$ es cuatro (vea la Figura D-1 del Anexo D). En estos casos hay al menos una interacción C-H--- O_A .

La capacidad del agua para actuar como un aceptor de protón en más de dos PH ya ha sido propuesta por He et al. [9-16] en el agua líquida bajo condiciones ambientales. Ellos usaron una definición geométrica en donde un PH es identificado cuando la distancia entre el átomo de hidrógeno y el aceptor es $\leq 2.5 \text{ \AA}$ y el ángulo entre el hidrógeno, el aceptor y el dador de protón es mayor a 140° . Esta definición fue útil para el agua líquida debido a la homogeneidad de las interacciones estudiadas, es decir PH primarios. Sin embargo, en el presente estudio, las interacciones O-H---O llenan estos criterios pero algunas interacciones C-H--- O_A no podrían ser consideradas como PH según esta definición. Éste es un ejemplo que indica la arbitrariedad de criterios geométricos que se han reportado para identificar los PH. El análisis topológico detallado propuesto en esta tesis supera este problema.

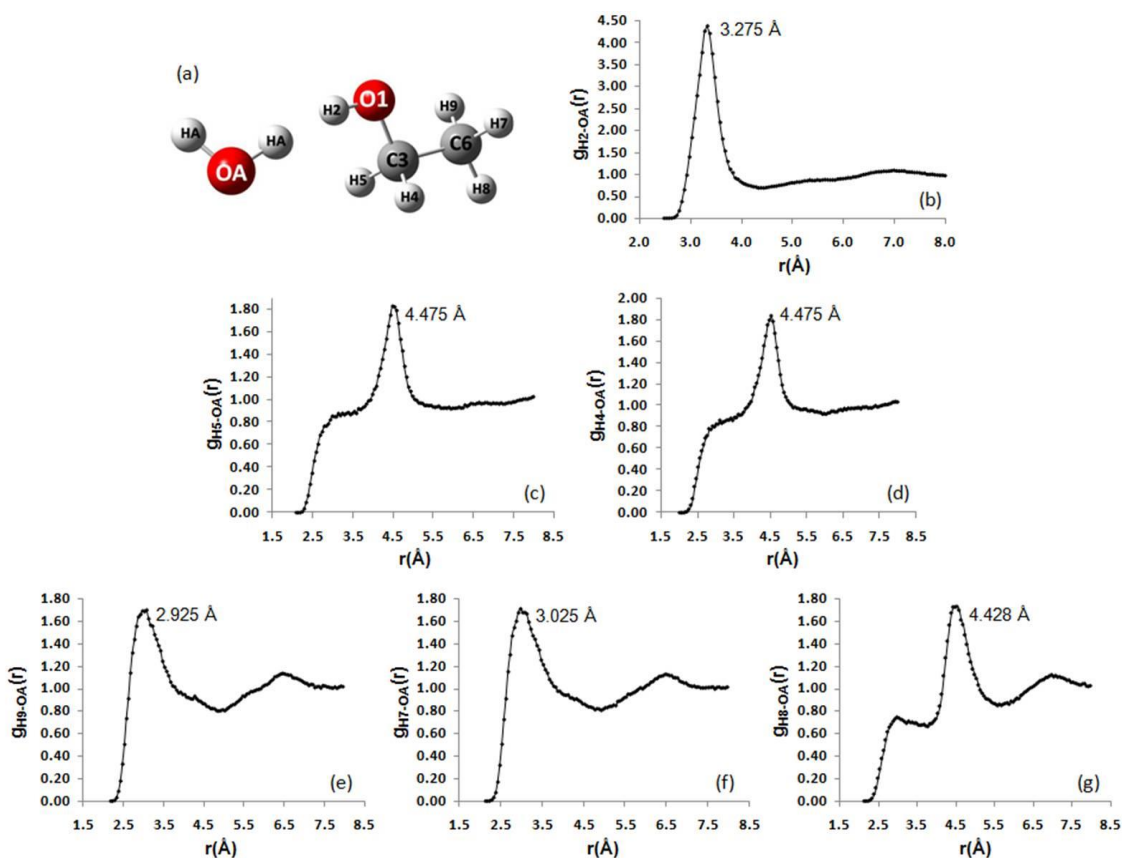


Figura 9-4. FDR para la mezcla etanol-agua. (a) Rótulos de los átomos de las moléculas de agua y etanol. (b) Distancia en donde es posible hallar LIA que correspondan a los PH primarios $O_{Et}-H---O_A$. (c), (d), (e), (f) y (g) Distancias en donde es posible hallar LIA que correspondan a los PH secundarios $C-H---O_A$.

9.3.3. Cambios en las propiedades atómicas

Finalmente, en la Figura 9-5 se aumenta la región cercana al átomo de oxígeno del agua de cuatro heterodecámeros con múltiples interacciones $C-H---O_A$ pero ninguna interacción $O_{Et}-H---O_A$ (verde y naranja, respectivamente en la Figura 9-3). Específicamente, se muestra una representación tridimensional del oxígeno en el agua formando dos, tres, cuatro o cinco interacciones $C-H---O_A$. De acuerdo a los resultados con QCT, la carga del oxígeno es más negativa por 0.1 e al pasar de la molécula de agua aislada a una molécula de agua con dos interacciones $C-H---O_A$. La adición de más interacciones $C-H---O_A$ tiene un efecto más bien pequeño dado que el incremento de la carga es del orden de 0.01 e. En cuanto al volumen, tenemos que esta propiedad para el átomo de oxígeno en la molécula de agua aislada depende de la superficie del contorno de la ρ que se asigna como la frontera de la molécula. Si este valor de la ρ se ajusta al valor típico de 0.0001 ua entonces el volumen QCT es 150.2 ua. Cuando el oxígeno de la molécula de agua está involucrado en interacciones $C-H---O_A$, éste se encuentra enlazado a superficies interatómicas “intermoleculares” por encima de las dos superficies interatómicas “intramoleculares”. Esto reduce la dependencia del volumen con respecto a la arbitrariedad del valor de 0.001 ua. Sin embargo, permanece alguna dependencia ya que el oxígeno no está completamente enlazado por superficies interatómicas como

se muestra en la Figura 9-5. Hay aun regiones “abiertas” en donde no hay límites topológicos y en donde uno debe rodear el átomo por un contorno de la ρ , el cual fue por consistencia 0.001 ua.

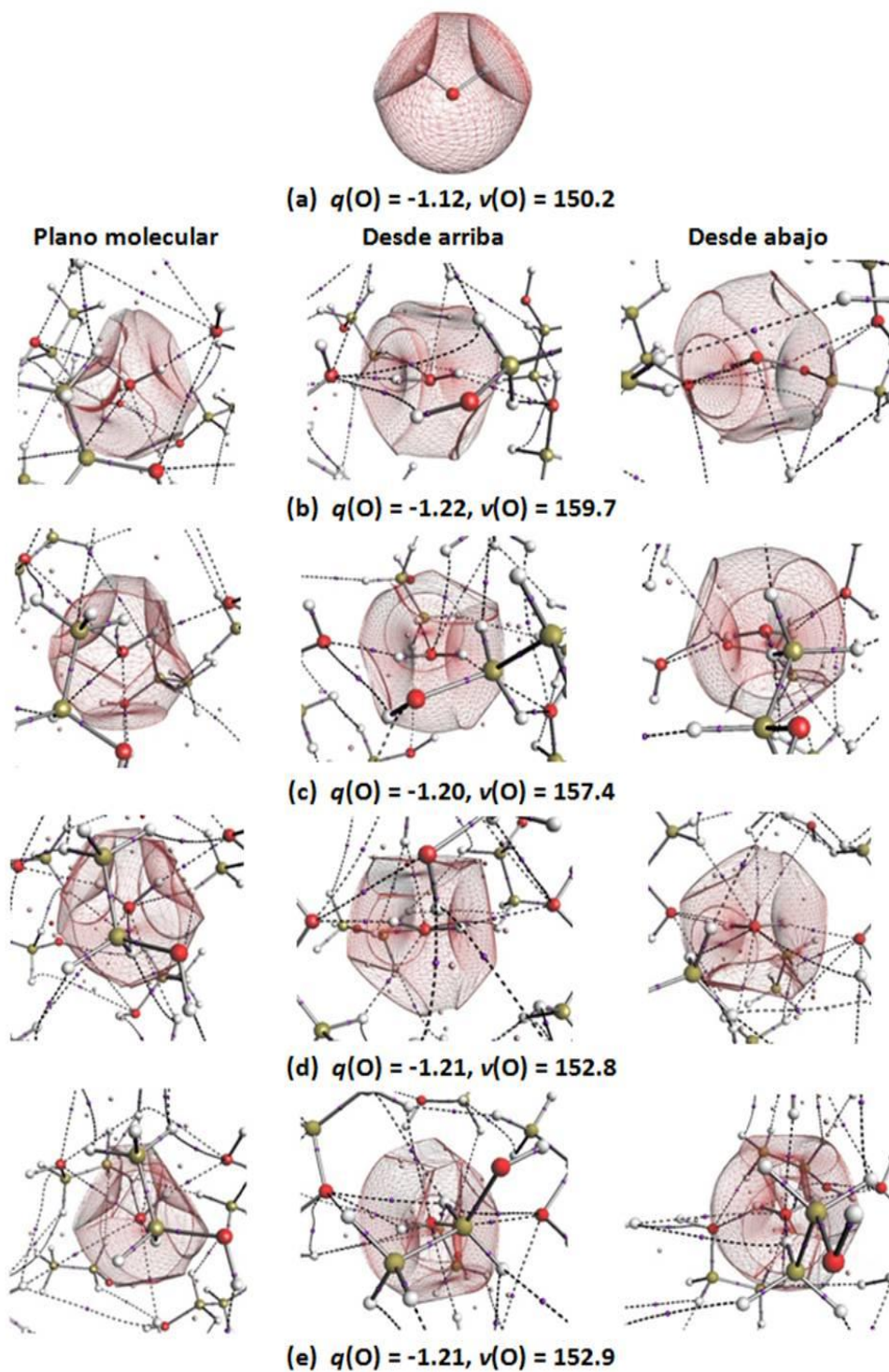


Figura 9-5. Representaciones de la forma tri-dimensional del átomo de oxígeno en el agua. (a) Molécula de agua aislada. Oxígeno del agua dentro de heterodecámeros (etanol)₉-agua formando: (b) dos, (c) tres, (d) cuatro y (e) cinco interacciones C-H---O. $q(O)$ = carga atómica y $v(O)$ = volumen atómico del oxígeno en ua.

El volumen atómico del oxígeno incrementa con la formación de las interacciones C-H---O_A. La diferencia más grande es +9.5 ua cuando el agua pasa de cero a dos interacciones C-H---O_A pero el aumento es solo de +7.2 ua cuando pasa de cero a tres. El cambio en el volumen del oxígeno es menos pronunciado cuando el número de las interacciones C-H---O_A es mayor a tres. Indudablemente, el volumen del oxígeno del agua involucrado en cuatro y cinco interacciones C-H---O_A es solamente +2.6 ua y +2.7 ua mayor que el volumen del oxígeno en la molécula de agua aislada, respectivamente. Esta dependencia asintótica de las propiedades del átomo de oxígeno con respecto a las interacciones C-H---O_A (verde en la Figura 9-3) puede ser explicado por los efectos anticooperativos. Es decir, cuando dos o más PH comparten el mismo oxígeno como un aceptor de protón, ellos se debilitan mutuamente. Nótese que aquí solamente se tienen interacciones del tipo C-H---O_A (verde). Así, el aumento en las interacciones C-H---O_A compartiendo el mismo O_A hace que ellas se debiliten y por lo tanto presenten menos influencia sobre las propiedades atómicas del oxígeno. Sin embargo, estos cambios pequeños pueden llevar a aumentos grandes del momento dipolar molecular a lo que se hizo referencia un poco más arriba en la Sección 9.3.2.

9.4. Conclusiones

En este estudio se reporta una imagen directa y dinámica de la topología de la ρ . Para este propósito se simuló una mezcla líquida de etanol-agua a la proporción azeotrópica y a condiciones ambientales usando el programa de DM DLMULTI. Las interacciones electrostáticas se describieron con momentos multipolares de los átomos calculados con QCT. El análisis topológico del comportamiento dinámico de esta mezcla se basó en 2000 heterodecámeros (etanol)₉-agua como un conjunto representativo extraído de la simulación de DM. Una forma inicial para visualizar las posiciones preferidas de una molécula de etanol adyacente a cierta molécula de agua (Figura 9-2) sugirió la presencia de tres regiones principales del espacio alrededor de las moléculas de agua. Dos de esas regiones corresponden a la formación esperada de interacciones O_A-H---O_{Et}. La tercera región corresponde a la presencia de interacciones entre la parte alquílica de las moléculas de etanol y el átomo de oxígeno del agua (C-H---O_A).

Los patrones de las líneas de interacción atómica indican que la molécula de agua forma múltiples interacciones O_{Et}-H---O_A y C-H---O_A. Estas últimas interacciones son más fuertes y más abundantes que las primeras. Esto es probablemente debido al aumento en el momento dipolar molecular que resulta de la formación de los PH secundarios débiles C-H---O_A. El agua también forma interacciones O_A-H---O_{Et} y finalmente interacciones H---H principalmente con los átomos de hidrógeno de la parte alquílica del etanol. La distribución de PCE es una nueva forma de visualizar tanto la densidad (o el número) como el grado de localización de las interacciones atómicas que se hallaron. También se observó que entre más localizada es la distribución de PCE mayor es la ρ promedio de dichos puntos.

Referencias

- 9-1. Wensink, E. J. W., et al., Dynamic properties of water/alcohol mixtures studied by computer simulation. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119* (14), 7308-7317.
- 9-2. Taylor, R. S.; Garrett, B. C., Accommodation of alcohols by the liquid/vapor interface of water: molecular dynamics Study. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103* (5), 844-851.
- 9-3. Dyczmons, V., Dimers of ethanol. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108* (11), 2080-2086.
- 9-4. Takano, M., et al., Microwave spectrum of ethyl alcohol: the trans rotamer. *J. Mol. Spectrosc.* **1968**, *26* (2), 157-162.
- 9-5. Benedict, W. S., et al., Rotation-vibration spectra of deuterated water vapor. *J. Chem. Phys.* **1956**, *24* (6), 1139-1165.
- 9-6. Washburn, E. W., *International critical tables of numerical data, physics, chemistry and technology*. Knovel: USA, 2003.
- 9-7. Clough, S. A., et al., Dipole moment of water from stark measurements of H₂O, HDO, and D₂O. *J. Chem. Phys.* **1973**, *59* (5), 2254-2259.
- 9-8. Shaik, M. S., et al., The importance of multipole moments when describing water and hydrated amino acid cluster geometry. *Mol. Phys.* **2008**, *106* (12), 1495 - 1510.
- 9-9. Al-Matar, A. K.; Rockstraw, D. A., A generating equation for mixing rules and two new mixing rules for interatomic potential energy parameters. *J. Comput. Chem.* **2004**, *25* (5), 660-668.
- 9-10. Rafat, M.; Popelier, P. L. A., Visualization and integration of quantum topological atoms by spatial discretization into finite elements. *J. Comput. Chem.* **2007**, *28* (16), 2602-2617.
- 9-11. Rafat, M., et al., Rendering of quantum topological atoms and bonds. *J. Mol. Graphics Modell.* **2005**, *24* (2), 111-120.
- 9-12. Keith, T. A. AIMALL, Version 10.03.01, URL: <http://aim.tkgristmill.com>. 1997-2010.
- 9-13. Pecar, D.; Dolecek, V., Volumetric properties of ethanol-water mixtures under high temperatures and pressures. *Fluid Phase Equilib.* **2005**, *230* (1-2), 36-44.
- 9-14. van Erp, T. S.; Meijer, E. J., Ab initio molecular dynamics study of aqueous solvation of ethanol and ethylene. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118* (19), 8831-8840.
- 9-15. Gatti, C., et al., Fundamental properties and nature of CH---O interactions in crystals on the basis of experimental and theoretical charge densities. The case of 3,4-Bis(dimethylamino)-3-cyclobutene-1,2-dione (DMACB) crystal. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106* (11), 2707-2720.
- 9-16. He, C., et al., Electronic structures and hydrogen bond network of ambient water and amorphous ices. *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *437* (1-3), 45-49.
- 9-17. May, E., et al., The unexpected and large enhancement of the dipole moment in the 3,4-bis(dimethylamino)-3-cyclobutene-1,2-dione (DMACB) molecule upon crystallization: a new role of the intermolecular CH---O interactions. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (49), 12248-12254.

CAPITULO X

Conclusiones generales y perspectivas

10.1. Conclusiones generales

Como una propuesta del estudio a nivel molecular de las interacciones responsables de la estabilidad del sistema azeotrópico etanol-agua, en la presente investigación se reporta la obtención y caracterización de heteroagregados (etanol)_n-agua, $n = 1$ a 9, así como su comparación con heteroagregados (metanol)_n-agua, $n = 1$ a 9, y agregados (etanol)_n y (metanol)_n, $n = 2$ a 10. A partir de los resultados obtenidos es posible concluir que:

- * La generación de estructuras de partida de manera eficiente se logró a través de la aplicación de dos metodologías para búsquedas configuracionales (“annealing” simulado y ADMP). La evaluación de diferentes parámetros de entrada permitió determinar que, a pesar de un aumento en el costo computacional, al emplear el método B3LYP se logra la generación de mejores puntos de partida para los cálculos de optimización en comparación de lo hallado con métodos semiempíricos. En general, se halló que mientras con el “annealing” simulado se logró explorar más pozos sobre las respectivas superficies de energía potencial, los corridos con ADMP permitieron búsquedas más detalladas dentro de un mismo pozo.
- * Se determinó que el nivel B3LYP/6-31+G(d) presenta buen compromiso entre precisión y costo computacional para analizar el sistema etanol-agua con formación de interacciones débiles de diferentes tipos en cálculos de optimización y frecuencias de vibración, permitiendo una predicción confiable de parámetros energéticos y geométricos. También se determinó que es un nivel adecuado para llevar a cabo el análisis topológico de la densidad electrónica del sistema etanol-agua de acuerdo a la teoría de átomos en moléculas en comparación de los resultados obtenidos con B3LYP, MP2 y CCSD con las siguientes 16 bases: 6-31G(d), 6-31+G(d), 6-31+G(d,p), 6-31++G(d,p), 6-311G(d), 6-311+G(d), 6-311G(d,p), 6-311+G(d,p), 6-311+G(2d,p),

6-311++G(d,p), 6-311++G(2d,p), 6-311++G(3df,3pd), cc-pVDZ, aug-cc-pVDZ, cc-pVTZ y aug-cc-pVTZ. Adicionalmente, se evaluaron dos correcciones sobre el cálculo de la energía de interacción hallando que tanto la energía del punto cero como el error por superposición de bases deben corregirse. Para todos los casos evaluados, las energías de interacción son entre 15% y 41% más estables sin tener en cuenta la corrección de la energía del punto cero y entre 24% y 66% más estables sin tener en cuenta la corrección de Counterpose.

- * Los 298 heteroagregados (etanol)_n-agua, n = 1 a 9, optimizados y determinados como mínimos sobre sus respectivas superficies de energía potencial con el nivel B3LYP/6-31+G(d) se clasificaron en patrones geométricos (PG) de acuerdo a la disposición espacial de los puentes de hidrógeno (PH) primarios (O-H---O) diferenciando el carácter como aceptor y/o dador de protón de las diferentes moléculas involucradas. Para la caracterización de dichos PG se propusieron unos esquemas generales clasificados en orden decreciente de la estabilidad de las estructuras. Esta clasificación facilitó la observación de PG cíclicos, bicíclicos, lineales y ramificados. Los heteroagregados mostraron preferencia por la adopción de geometrías cíclicas sobre las ramificadas y lineales así como una preferencia por parte de las moléculas por ser dadoras y aceptoras de protón simultáneamente.
- * Se obtuvieron entalpías y energías de interacción de hasta -60.9 kcal/mol y -50.1 kcal/mol, respectivamente. Se halló que la corrección por temperatura es dependiente del número de PH primarios. Los valores de las entalpías y energías de interacción para agregados con más de dos moléculas no son reproducidos por la sumatoria de las entalpías y energías de dimerización de los dímeros y heterodímeros que los componen, siendo esto un indicativo de la presencia de efectos cooperativos entre los PH primarios. Estos efectos llegan a ser responsables del fortalecimiento de los PH primarios en más de un 40%. Adicionalmente se determinó que hay una contribución importante a la energía de interacción desde la energía de polarización y de transferencia de carga, las cuales aumentan con el aumento del tamaño del heteroagregado.
- * La caracterización a nivel de las interacciones que se formaron en los heteroagregados de acuerdo al análisis de datos geométricos, espectroscópicos y topológicos, así como del análisis de orbitales moleculares y atómicos y cargas atómicas, reveló la formación de PH secundarios (C-H---O) e interacciones H---H (estas últimas solo por el análisis topológico) además de los PH primarios. En general, las interacciones más fuertes y fortalecidas por efectos cooperativos fueron los PH primarios cuya formación determina la energía y forma de los orbitales HOMO y generan los mayores cambios a nivel de estructura electrónica en los átomos más cercanos a aquellos involucrados directamente en su formación. Luego siguen en fortaleza los PH secundarios y finalmente las interacciones H---H.
- * La correlación de varios de los parámetros empleados en la caracterización de las interacciones débiles mostró que las interacciones C-H---O y H---H hacen que la relación entre la densidad electrónica de sus puntos críticos de enlace (PCE) y la distancia de las mismas se alejen de la tendencia lineal observada para el caso de los PH primarios, encontrando una tendencia del tipo exponencial. Así mismo, la relación entre la estabilidad de las estructuras y la densidad total evaluada en sus PCE se aleja de la linealidad entre más interacciones del tipo C-H---O y H---H presente cada estructura.

- * Se obtuvo una imagen estática promedio (distribución de PCE) y una dinámica (video) de la topología de la densidad electrónica para el sistema etanol-agua en estado líquido a la proporción azeotrópica. Esto permitió obtener una medición cualitativa de la abundancia y ubicación preferida de las diferentes interacciones entre el agua y el etanol en heterodecámeros (etanol)₉-agua. Se halló que entre más localizada es la distribución de PCE mayor es la densidad electrónica promedio de dichos puntos y por ende más fuerte el tipo de interacción a la que corresponden. Interesantemente, para este caso, algunos de los PH secundarios fueron más cortos, fuertes y abundantes que algunos PH primarios lo cual fue explicado teniendo en cuenta el favorecimiento de la formación de los PH secundarios debido a un aumento en el momento dipolar molecular que resulta de su formación bajo las condiciones en que se simuló el sistema. Esto último fue concluido con base en la determinación de las distancias promedio de estas interacciones a partir de la obtención de funciones de distribución radial y con la observación del “basin” atómico del oxígeno de la molécula de agua (mostrado en su forma tridimensional) que fue afectado tanto en su forma como en sus propiedades atómicas (volumen y carga) por la formación de los PH secundarios.
- * La comparación de los heteroagregados (etanol)_n-agua, n = 1 a 9 y los otros tres sistemas: (metanol)_n-agua, n = 1 a 9, (etanol)_n y (metanol)_n, n = 2 a 10, mostró que hay gran similitud en todos los datos analizados. Se obtuvo un número representativo de estructuras para esos sistemas que conservan los PG caracterizados para el sistema etanol-agua con el mismo ordenamiento energético y contribuciones del mismo orden a partir de las componentes de polarización, transferencia de carga, electrostática y repulsión e intercambio. Una diferencia significativa es que en algunos casos fueron más estables y presentaron PH primarios más fuertes aquellas estructuras con moléculas de metanol en comparación de aquellas con moléculas de etanol. Sin embargo, en el primer caso no se formaron tantas interacciones del tipo C-H---O y H---H como en el caso de las estructuras con moléculas de etanol. Por lo tanto, esto sugiere que la diferencia crucial radica en las interacciones del tipo C-H---O y H---H que podrían ser más determinantes en agregados de mayor tamaño o en el estudio de los mismos pero en estado líquido.

10.2. Perspectivas

Los resultados obtenidos en el presente estudio computacional del sistema etanol-agua permiten plantear varias hipótesis y motivaciones que podrían guiar otras investigaciones, tales como:

- * Generalizar la forma propuesta de clasificar las geometrías de los heteroagregados (etanol)_n-agua a otros tipos de sistemas. Aunque los PG propuestos se basan solo en el arreglo espacial de los PH primarios, se podrían considerar otros sistemas en donde no solo se formen PH de este tipo sino también aquellos en donde se formen otras interacciones que sean significativas para determinar sus preferencias geométricas. Esas otras interacciones podrían incluirse con otra simbología como líneas punteadas o líneas continuas de otro color. La codificación de esquemas

generales para determinar diferentes PG a través de un programa de computadora podría emplearse para seleccionar las geometrías de interés dentro de las muchas generadas en programas tales como el “annealing” simulado que hacen búsquedas configuracionales.

- * Dada la gran similitud en todos los resultados recopilados para comparar las estructuras con moléculas de etanol y aquellas con moléculas de metanol, podría ampliarse dicha comparación a heteroagregados con moléculas de alcohol de cadenas alquílicas más largas o ramificadas. Es posible que una polarizabilidad mayor de estas moléculas de alcohol genere mayores diferencias entre las respectivas componentes de la energía de interacción, especialmente la energía de polarización. Adicionalmente, cadenas alquílicas más largas o ramificadas podrían contribuir a la formación de más interacciones del tipo C-H---O o H---H desde tamaños de agregados pequeños las cuales parecen tener un papel significativo en la estabilización del sistema etanol-agua a tamaños de heteroagregado más grandes.
- * Un estudio interesante podría ser el análisis de orbitales atómicos (cambios en la población electrónica y en la energía) de dímeros en donde se formen PH de diferentes tipos y fortalezas para hallar las distancias máximas a las que pueda determinarse que hay una influencia significativa de dichos PH sobre la estructura electrónica de sus monómeros constituyentes y así compararlas con las obtenidas para los heterodímeros y dímeros estudiados en esta tesis (distancia oxígeno-oxígeno máxima, 5 Å) con el objeto de estimar si existe una relación entre este parámetro y la fortaleza y/o naturaleza de los diferentes PH contribuyendo así al conjunto de parámetros empleados en la caracterización de estas interacciones débiles.
- * El análisis topológico de la mezcla líquida etanol-agua es un punto de partida no solo para ampliar los resultados reportados en esta tesis sino para el análisis de este mismo tipo en otros sistemas, resaltando que es una manera nueva de visualizar tanto la densidad (o el número) así como el grado de localización de las interacciones débiles que se formen en el sistema. Se debe resaltar que las estructuras analizadas fueron obtenidas a partir de cálculos de dinámica molecular que permiten estudiar las interacciones en sistemas de gran cantidad de moléculas que sería impráctico desde los cálculos de estructura electrónica. Por lo tanto, un trabajo futuro y complementario podría incluir el estudio de las distribuciones de PCE en donde el etanol sea la molécula central y así poder determinar su estructura local considerando no solo los PH primarios sino también las otras interacciones observadas: PH secundarios e interacciones H---H. También sería interesante estudiar el sistema metanol-agua que no forma un azeótropo con el agua o incluso otros sistemas de alcohol-agua por el hecho de formar azeótropos pero a diferentes concentraciones de la observada en el etanol-agua. Adicionalmente, también podría obtenerse información relevante si se ampliara este estudio de la mezcla etanol-agua al considerar otras concentraciones y en lo posible hacer la comparación con otros sistemas bajo las mismas condiciones.

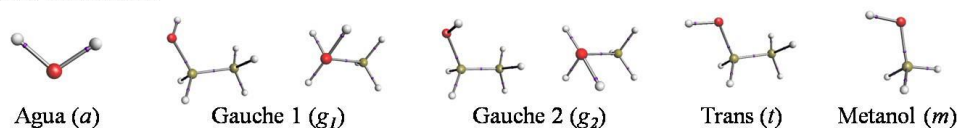
ANEXOS

ANEXO A: Grafos moleculares

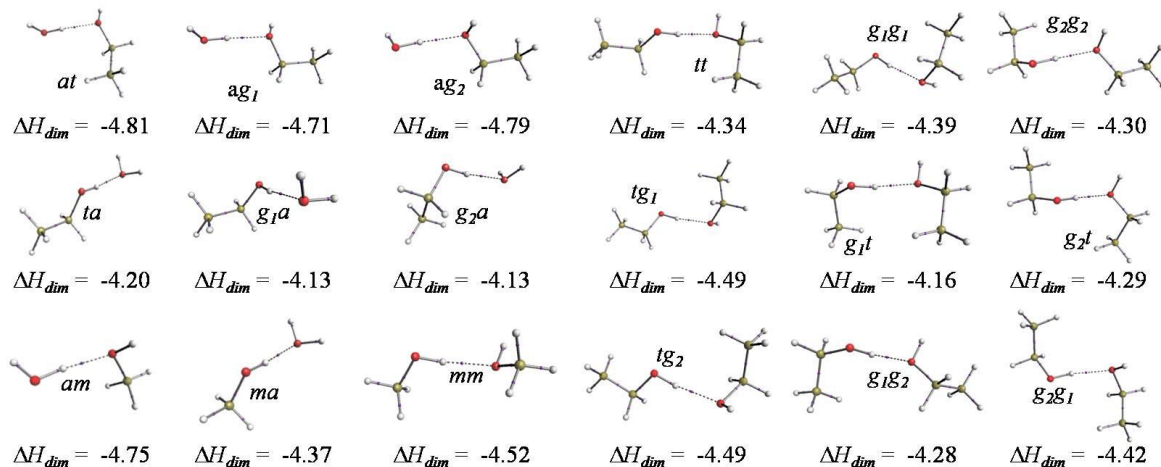
Grafos moleculares de estructuras representativas de los heteroagregados (etanol)_n-agua, (metanol)_n-agua, n = 1 a 9 y agregados (etanol)_n, (metanol)_n, n = 2 a 10 caracterizados en esta tesis.

* Clasificación de los patrones geométricos. ** Clasificación adicional de los heterotetrámeros con patrón geométrico II: [II]a, [II]b y [II]c. Entalpías de interacción en kcal/mol.

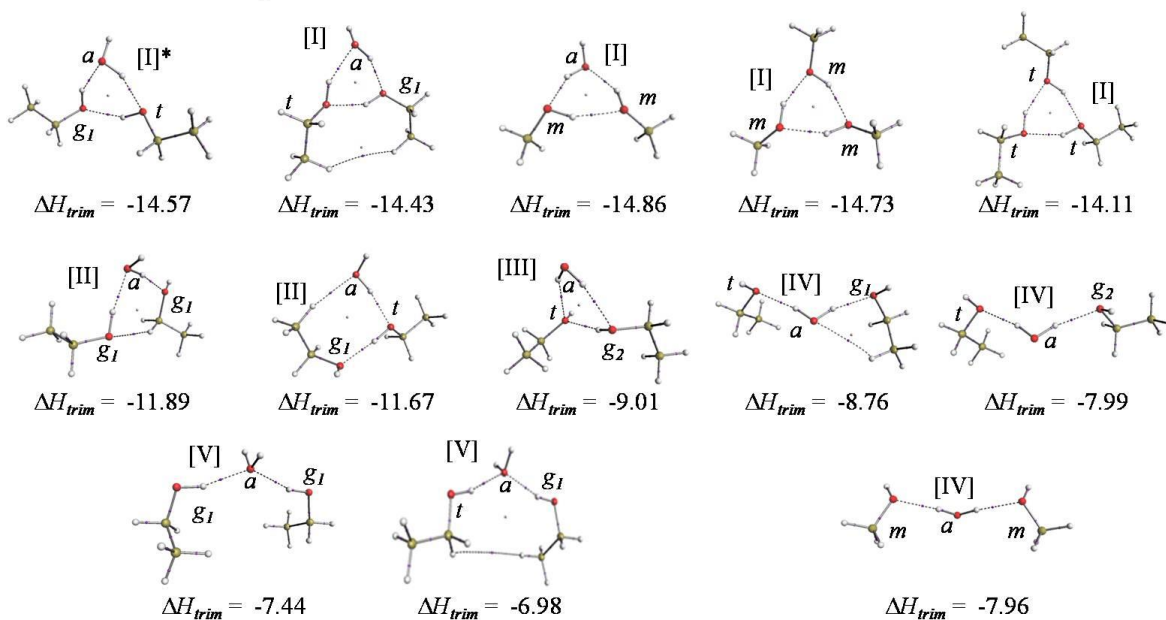
MONÓMEROS



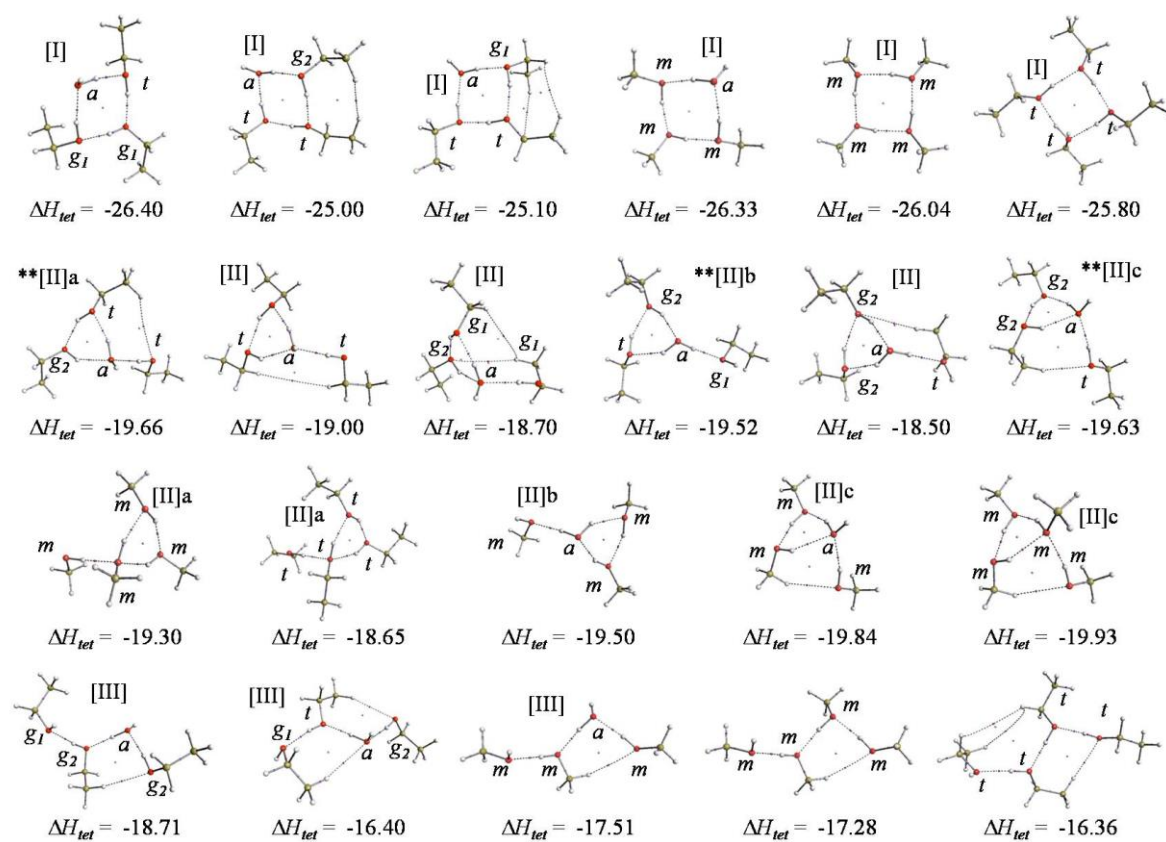
HETERODÍMEROS y DÍMEROS



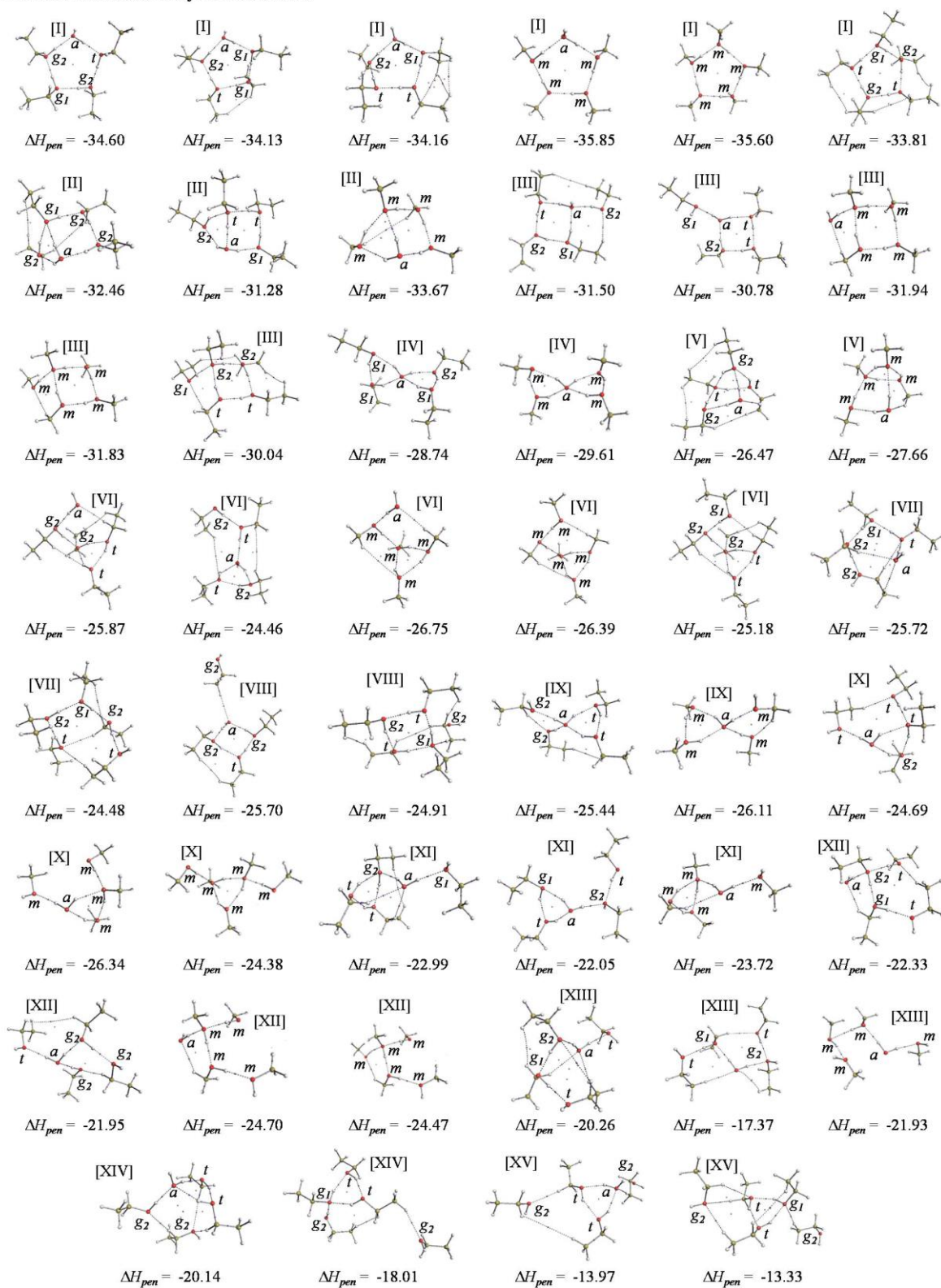
HETEROTRÍMEROS y TRÍMEROS



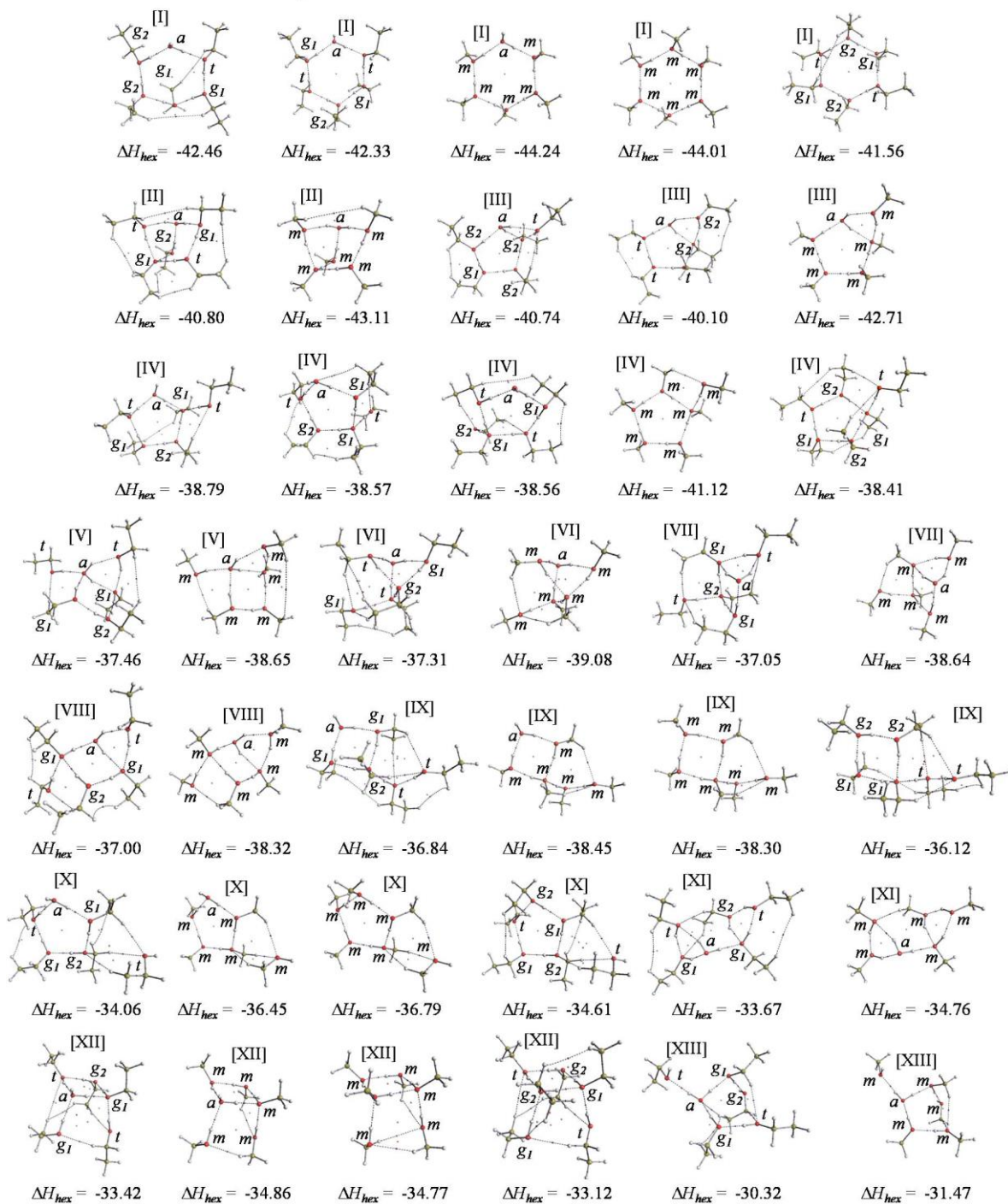
HETEROTETRÁMEROS y TETRÁMEROS



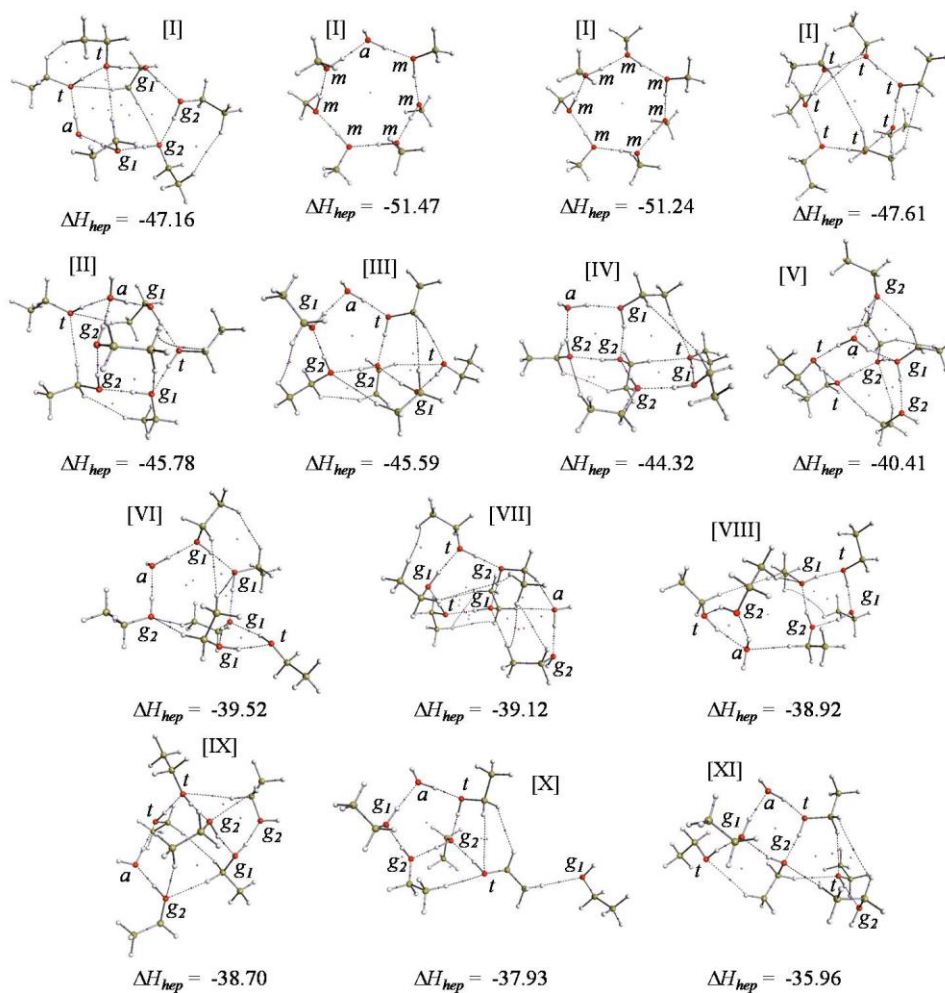
HETEROPENTÁMEROS y PENTÁMEROS



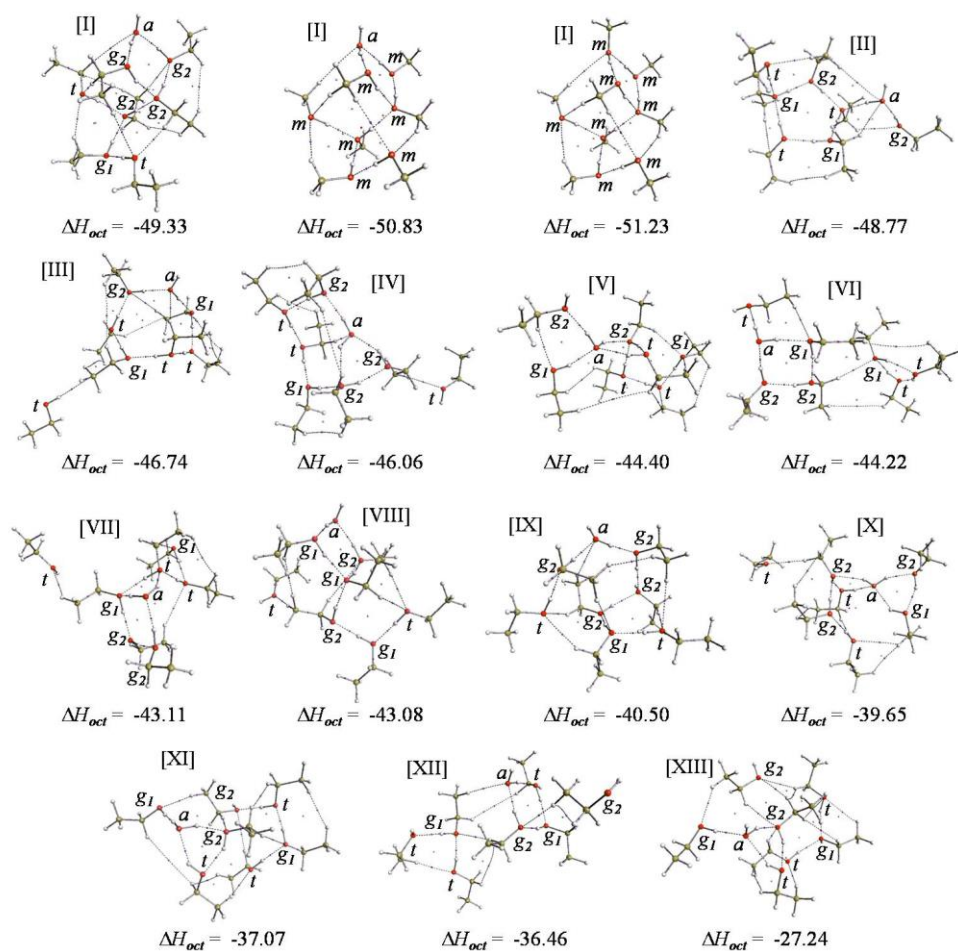
HETEROHEXÁMEROS y HEXÁMEROS



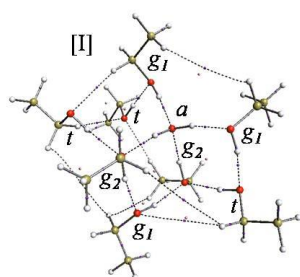
HETEROHEPTÁMEROS y HEPTÁMEROS



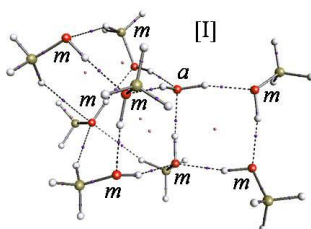
HETEROOCTÁMEROS y OCTÁMEROS



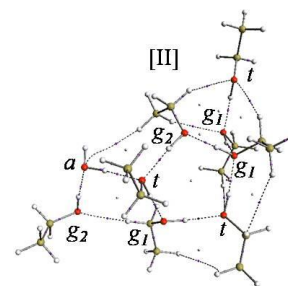
HETERONONÁMEROS y NONÁMEROS



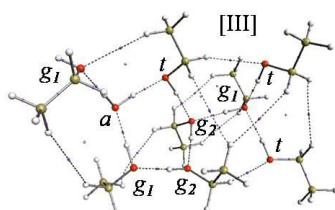
$$\Delta H_{non} = -59.33$$



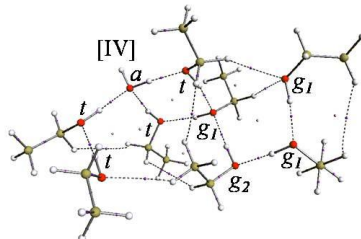
$$\Delta H_{non} = -63.23$$



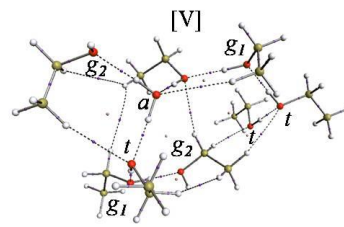
$$\Delta H_{non} = -55.76$$



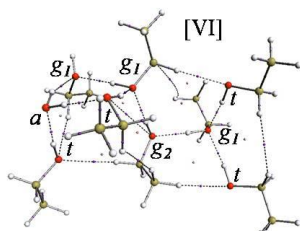
$$\Delta H_{non} = -54.04$$



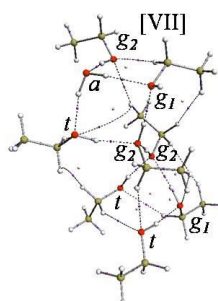
$$\Delta H_{non} = -53.93$$



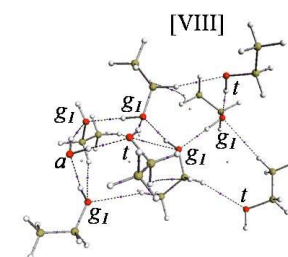
$$\Delta H_{non} = -50.56$$



$$\Delta H_{non} = -48.27$$

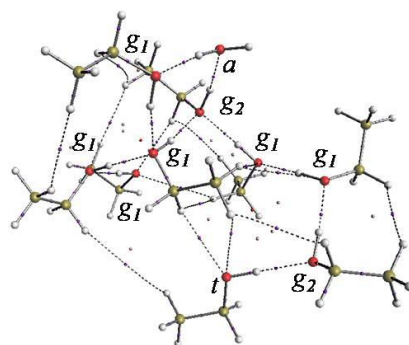


$$\Delta H_{non} = -46.95$$

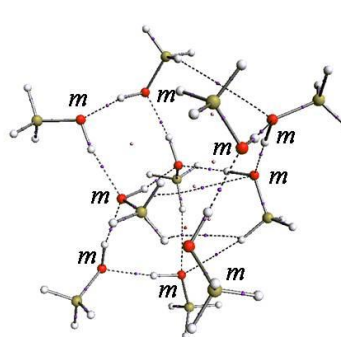


$$\Delta H_{non} = -42.68$$

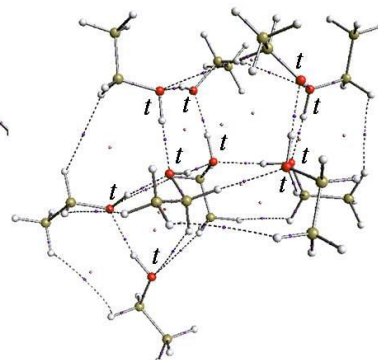
HETERODECÁMEROS y DECÁMEROS



$$\Delta H_{dec} = -60.90$$



$$\Delta H_{dec} = -65.09$$



$$\Delta H_{dec} = -61.29$$

ANEXO B: Relaciones entre el $\nabla^2\rho$ y otros parámetros empleados en la caracterización de puentes de hidrógeno

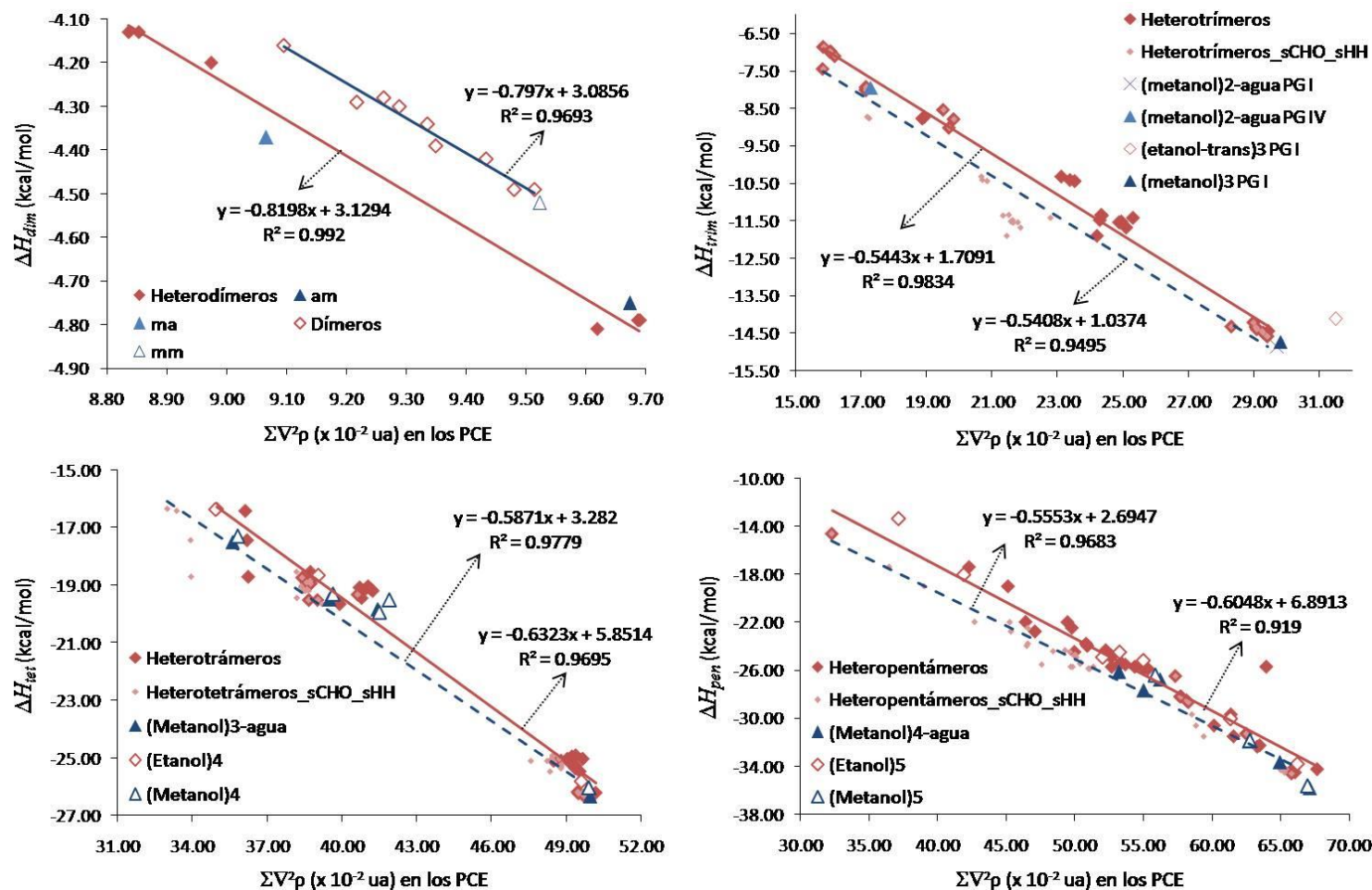


Figura B-1. Relación entre la entalpía de interacción y el $\nabla^2\rho$ total en los PCE en los heteroagregados (etanol)_n-agua, n = 1 a 9, considerando todas las interacciones débiles (Rombos rojos, línea de tendencia: línea continua roja) y considerando solo los PH primarios (Rombos rosados, línea de tendencia: línea punteada azul). Línea continua azul: línea de tendencia para los datos de los dímeros (etanol)₂.

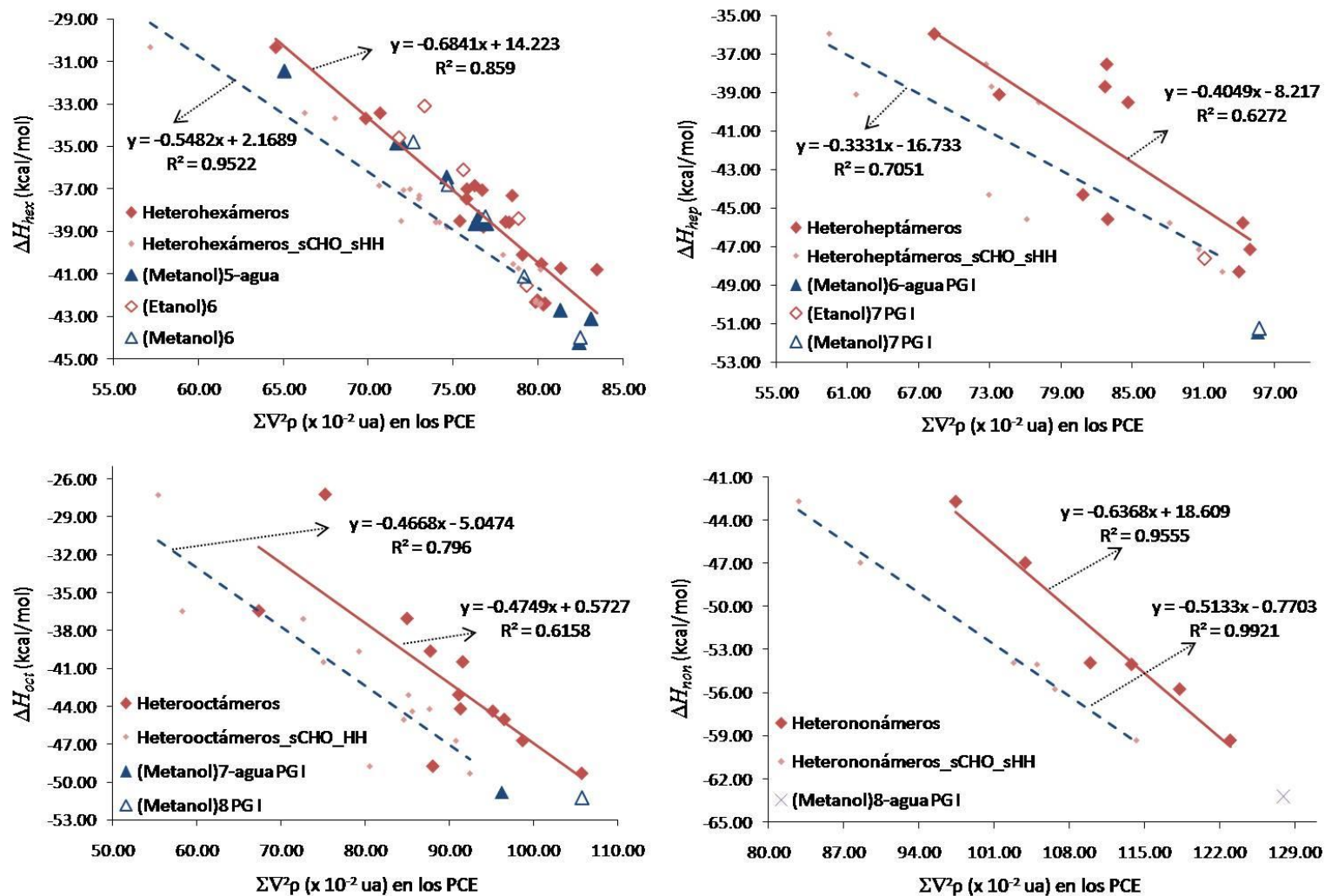


Figura B-1 (Continuación). Relación entre la entalpía de interacción y el ∇^2p total en los PCE en los heteroagregados (etanol)_n-agua, n = 1 a 9, considerando todas las interacciones débiles (Rombos rojos, línea de tendencia: línea continua roja) y considerando solo los PH primarios (Rombos rosados, línea de tendencia: línea punteada azul). Línea continua azul: línea de tendencia para los datos de los dímeros (etanol)₂.

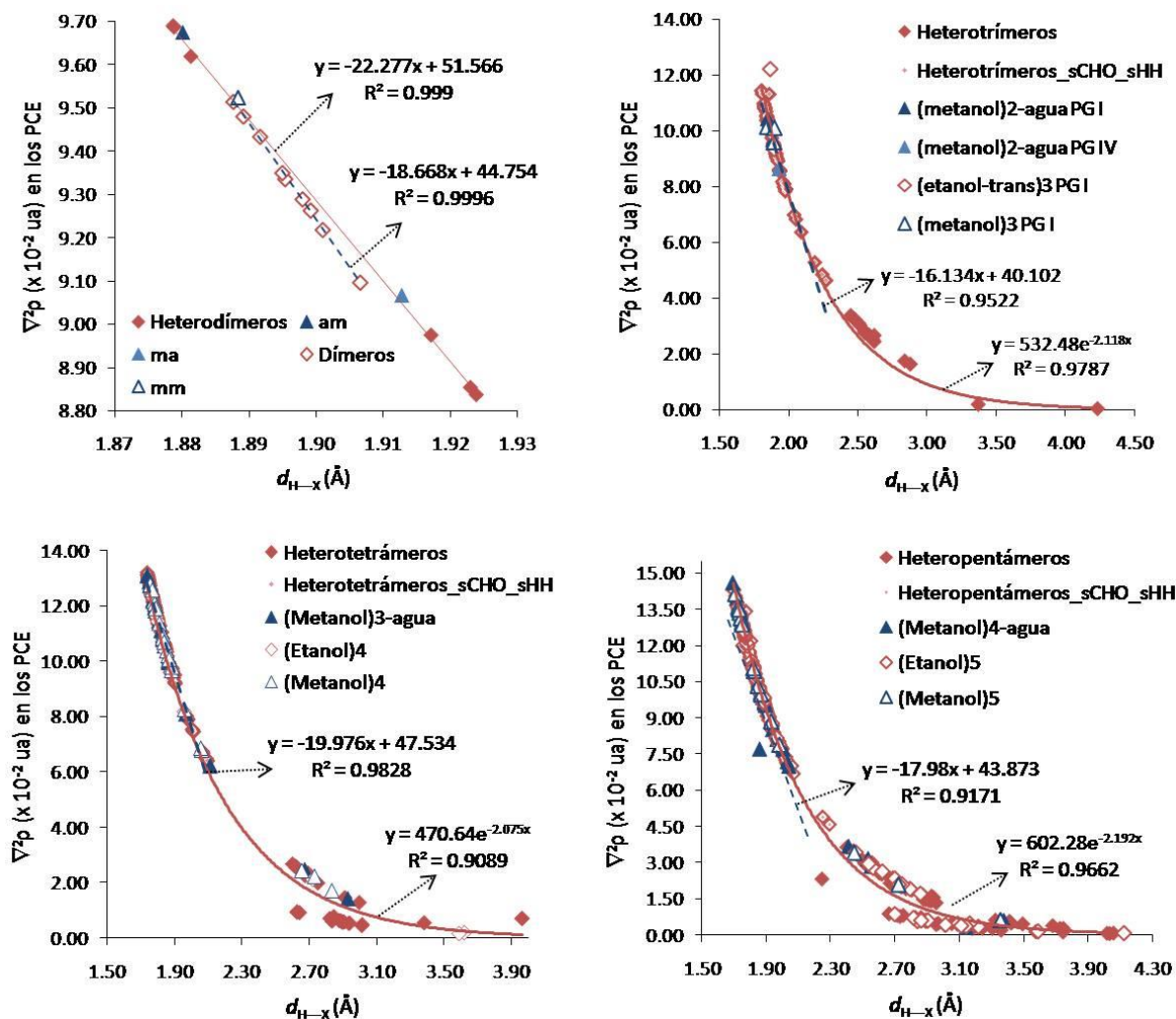


Figura B-2. Relación entre el $\nabla^2 p$ en los PCE en los heteroagregados (etanol)_n-agua, $n = 1$ a 9, considerando todas las interacciones débiles (Rombos rojos, línea de tendencia: línea continua roja) y considerando solo los PH primarios (Rombos rosados, línea de tendencia: línea punteada azul) y sus distancias ($d_{H...X}$). $X = O$ (para PH primarios y secundarios) o H (para las interacciones $H...H$). Línea continua azul: línea de tendencia para los datos de los dímeros (etanol)₂.

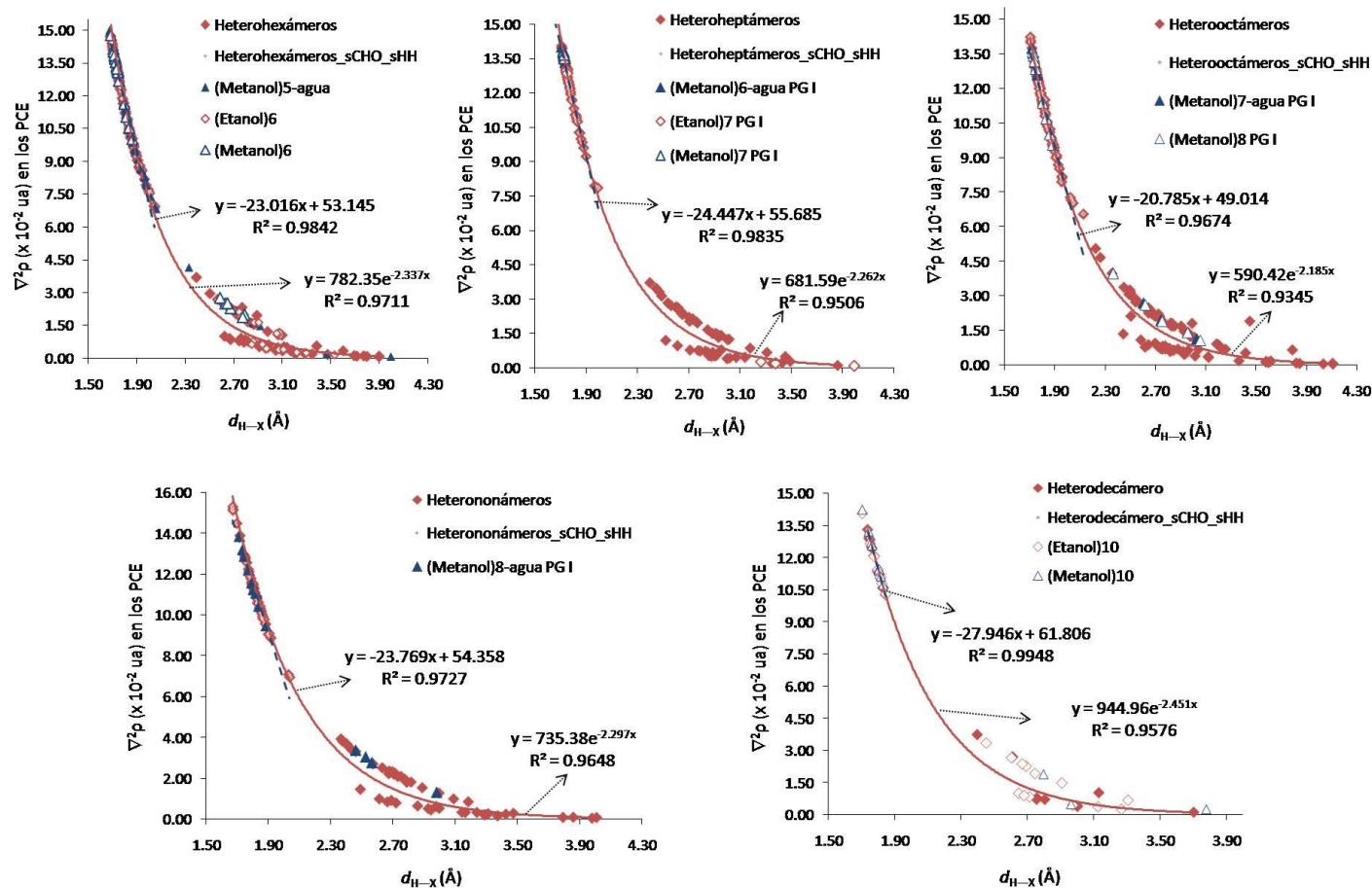


Figura B-2 (continuación). Relación entre el $\nabla^2 p$ en los PCE en los heteroagregados (etanol)_n-agua, n = 1 a 9, considerando todas las interacciones débiles (Rombos rojos, línea de tendencia: línea continua roja) y considerando solo los PH primarios (Rombos rosados, línea de tendencia: línea punteada azul) y sus distancias ($d_{H...X}$). X = O (para PH primarios y secundarios) o H (para las interacciones H---H). Línea continua azul: línea de tendencia para los datos de los dímeros (etanol)₂.

ANEXO C: Información de soporte para el Capítulo VIII

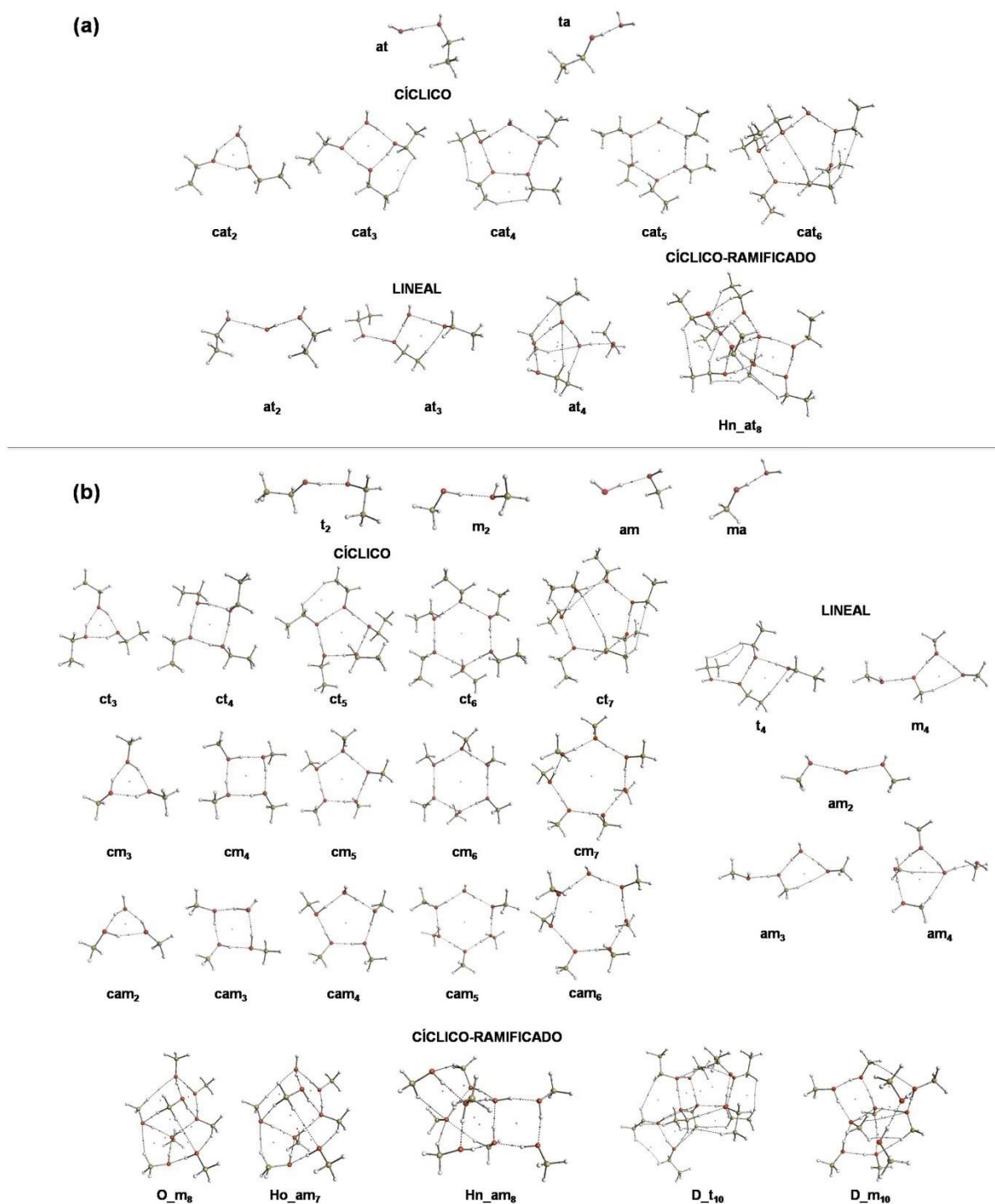


Figura C-1. GM clasificados de acuerdo a sus geometrías. (a) Heteroagregados (etanol)_n-agua, n = 1 a 6, 8. (b) Heteroagregados (metanol)_n-agua, n = 1 a 8, agregados (etanol)_n, n = 2 a 7, 10 y (metanol)_n, n = 2 a 8, 10.

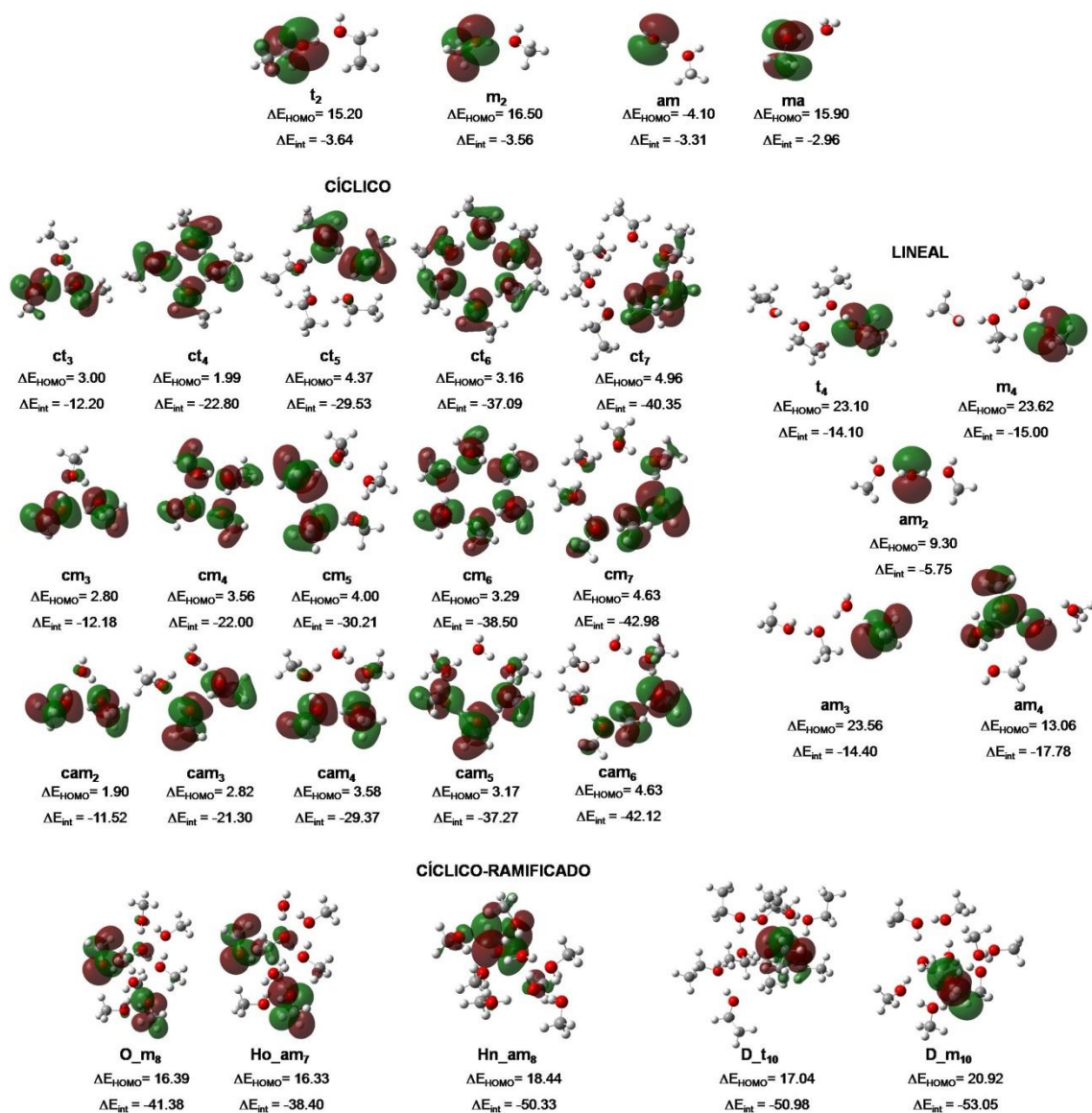


Figura C-2. Forma del HOMO de los heteroagregados (metanol)_n-agua, $n = 1$ a 8 y los agregados (etanol)_n, $n = 2$ a 7 y 10, (metanol)_n, $n = 2$ a 8 y 10. ΔE_{HOMO} y ΔE_{int} en kcal/mol.

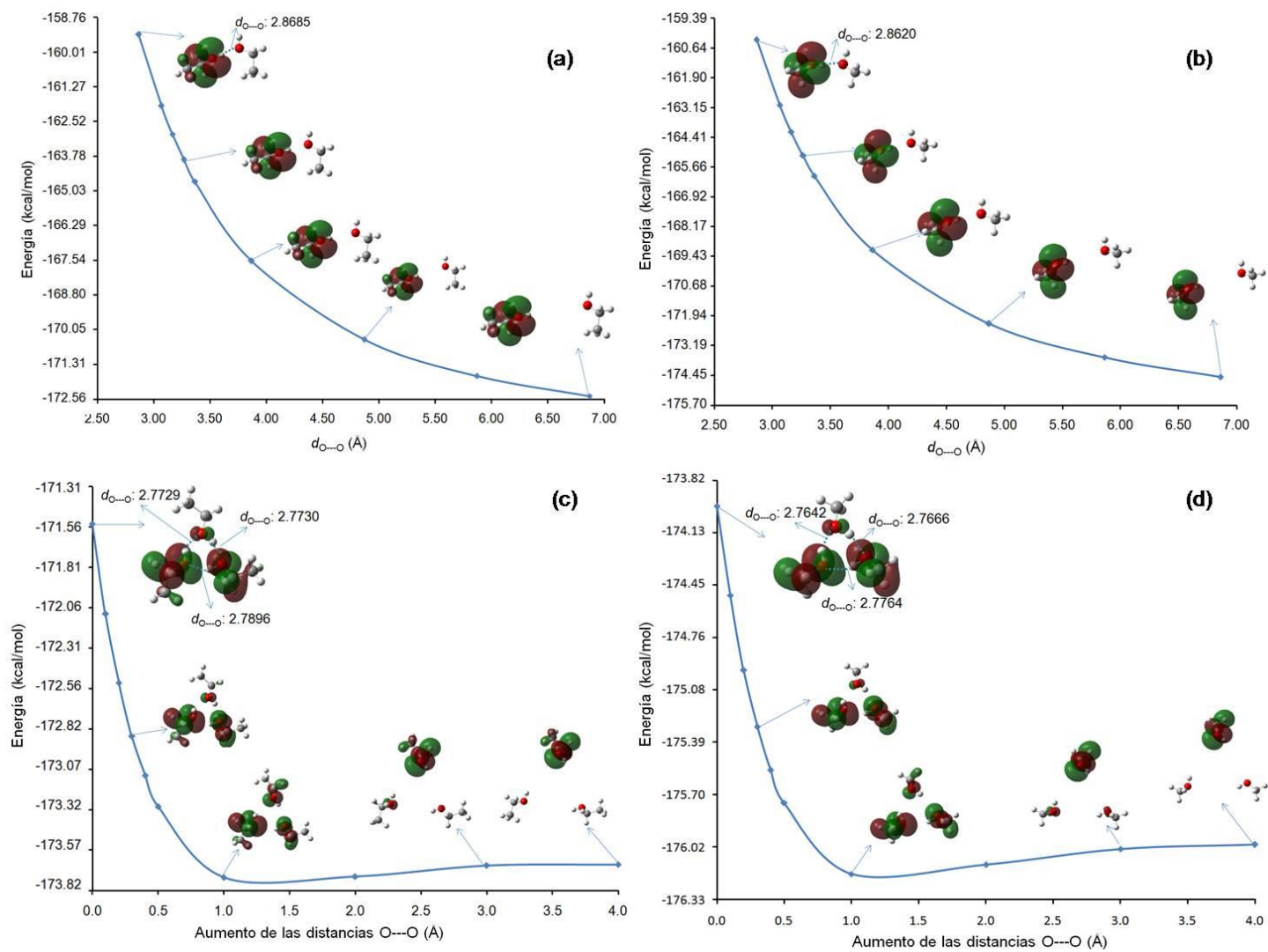


Figura C-3. Cambio de la forma y energía del HOMO con respecto al incremento de las distancias O---O. (a) Dímero t_2 . (b) Dímero m_2 . (c) Trímero ct_3 . (d) Trímero cm_3 .

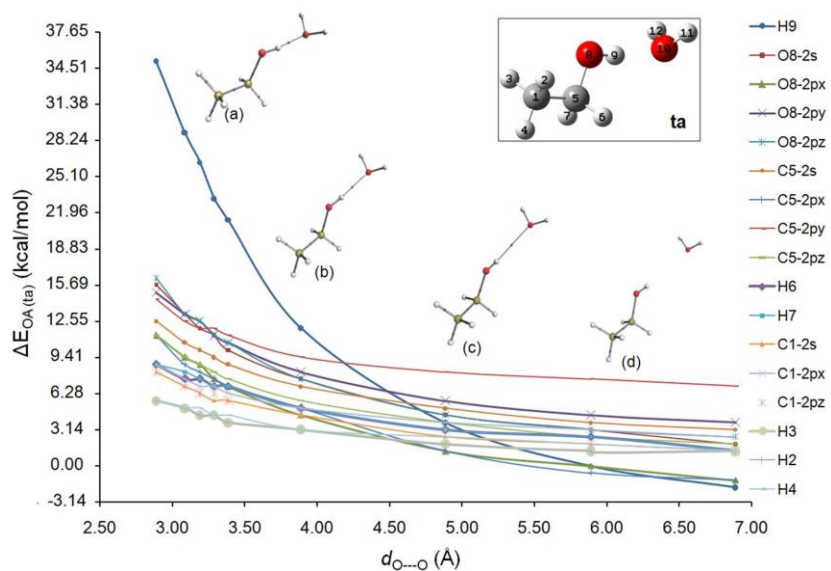


Figura C-4. Delta de la energía de los orbitales atómicos de los átomos del etanol en el heterodímero **ta** con respecto al aumento de la distancia O---O. (a) Grafo molecular. (b), (c) y (d) Grafos de líneas de interacción atómica. $\Delta E_{OA}(\text{agregado}) = E_{OA-\text{agregado}} - E_{OA-\text{monómero}}$.

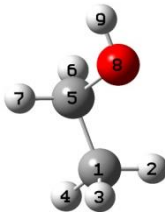
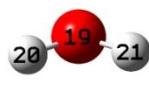
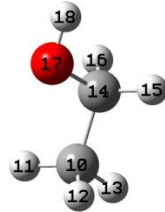
Tabla C-1. Delta de la PE de los OA de los grupos hidroxilo (O-H) en los agregados (ct_n) cíclicos (etanol)_n-agua, $n = 3$ a 7 , además del dímero t_2 . Ver Figura 8-5 para la nomenclatura: t_a a t_g en las respectivas geometrías optimizadas. $\Delta PE_{OA}(\text{agregado}) = PE_{OA-\text{agregado}} - PE_{OA-\text{monómero}}$.

Agregado	OA	t_a	t_b	t_c	t_d	t_e	t_f	t_g
t_2	H1s	-0.02	-0.02					
	O2s	-0.02	0.00					
	O2p	0.04	0.01					
ct_3	H1s	-0.04	-0.04	-0.04				
	O2s	-0.01	-0.02	-0.02				
	O2p	0.05	0.05	0.05				
ct_4	H1s	-0.04	-0.04	-0.04	-0.04			
	O2s	-0.02	-0.02	-0.02	-0.02			
	O2p	0.06	0.06	0.06	0.06			
ct_5	H1s	-0.05	-0.05	-0.05	-0.05	-0.05		
	O2s	-0.02	-0.02	-0.02	-0.02	-0.02		
	O2p	0.06	0.07	0.07	0.07	0.06		
ct_6	H1s	-0.05	-0.05	-0.05	-0.05	-0.05	-0.05	
	O2s	-0.02	-0.02	-0.02	-0.02	-0.02	-0.02	
	O2p	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	
ct_7	H1s	-0.05	-0.05	-0.05	-0.05	-0.05	-0.05	-0.05
	O2s	-0.02	-0.02	-0.02	-0.02	-0.02	-0.02	-0.02
	O2p	0.07	0.07	0.07	0.06	0.07	0.07	0.07

Tabla C-2. Delta de la E (kcal/mol) de los OA de los grupos hidroxilo (O-H) en los agregados (ct_n) cíclicos (etanol)_n-agua, n = 3 a 7 además del dímero t₂. Ver Figura 8-5 para la nomenclatura: t_a a t_g en las respectivas geometrías optimizadas. $\Delta E_{OA}(\text{agregado}) = E_{OA-\text{agregado}} - E_{OA-\text{monómero}}$.

Agregado	OA	t _a	t _b	t _c	t _d	t _e	t _f	t _g
t ₂	H1s	33.89	-11.92					
	O2s	16.32	-16.32					
	O2px	11.92	-28.24					
	O2py	19.45	-5.02					
	O2pz	12.55	-16.94					
ct ₃	H1s	16.94	16.32	16.94				
	O2s	-2.51	-2.51	-1.26				
	O2px	-5.65	-14.43	-13.18				
	O2py	-1.26	-1.88	7.53				
	O2pz	-1.88	0.00	-1.88				
ct ₄	H1s	23.22	23.22	23.22	22.59			
	O2s	-1.26	-1.88	-1.88	-1.88			
	O2px	-8.79	-18.20	-8.79	-17.57			
	O2py	-1.88	6.90	-1.88	6.90			
	O2pz	3.14	3.14	3.14	3.14			
ct ₅	H1s	32.00	31.38	31.38	30.75	31.38		
	O2s	-0.63	1.26	0.00	0.00	-0.63		
	O2px	-16.94	-4.39	-16.94	-11.92	-10.67		
	O2py	9.41	0.00	7.53	0.00	1.88		
	O2pz	1.88	3.14	6.90	8.16	4.39		
ct ₆	H1s	33.26	33.89	33.26	33.26	33.89	33.26	
	O2s	0.63	0.63	0.00	0.63	0.63	0.63	
	O2px	-15.69	-13.81	-8.79	-15.69	-13.81	-8.79	
	O2py	5.65	3.77	-0.63	5.65	3.77	-0.63	
	O2pz	7.53	7.53	6.90	7.53	7.53	6.90	
ct ₇	H1s	33.89	35.14	35.14	33.89	33.89	35.14	34.51
	O2s	0.63	1.26	2.51	0.63	1.26	0.63	1.26
	O2px	-11.30	-7.53	-16.94	-11.92	-3.77	-16.94	-16.32
	O2py	5.02	0.00	6.28	0.00	-1.26	3.77	4.39
	O2pz	3.77	5.65	11.92	11.30	2.51	10.04	9.41

Tabla C-3. Delta de la población electrónica (ΔPE_{OA} , e) y energía (ΔE_{OA} , kcal/mol) de los OA de los átomos del heterotrímero **at2**. $\Delta PE_{OA}(\text{agregado}) = PE_{OA-\text{agregado}} - PE_{OA-\text{monómero}}$ y $\Delta E_{OA}(\text{agregado}) = E_{OA-\text{agregado}} - E_{OA-\text{monómero}}$.

											
Átomo	OA	ΔPE	ΔE	Átomo	OA	ΔPE	ΔE	Átomo	OA	ΔPE	ΔE
O8	2s	0.00	-10.67	O19	2s	-0.01	30.11	O17	2s	0.00	-10.67
	2px	0.01	-23.85		2px	0.08	53.94		2px	0.01	-23.85
	2py		3.14		2py		8.15		2py		2.51
	2pz		-9.41		2pz		27.60		2pz		-9.41
H9	1s	-0.02	-7.53	H20	1s	-0.01	34.50	H18	1s	-0.02	-7.53
C5	2s	0.01	-3.77	H21	1s	-0.01	34.50	C14	2s	0.01	-3.77
	2px	0.00	-7.53						2px	0.00	-6.90
	2py		-3.77						2py		-4.39
	2pz		1.88						2pz		1.88
H6	1s	-0.01	3.77					H15	1s	0.00	-0.63
H	1s	0.00	-0.63					H16	1s	-0.00	3.77
C1	2s	0.00	-1.26					C10	2s	0.00	-1.26
	2px	0.01	-5.02						2px	0.01	-5.02
	2py		1.26						2py		1.26
	2pz		-0.63						2pz		0.63
H2	1s	-0.01	3.77					H11	1s	-0.01	4.39
H3	1s	0.00	-1.88					H12	1s	0.00	-1.88
H4	1s	0.00	0.00					H13	1s	0.00	0.00

ANEXO D: Grafos de líneas de interacción atómica de heterodecámeros (etanol)₉-agua

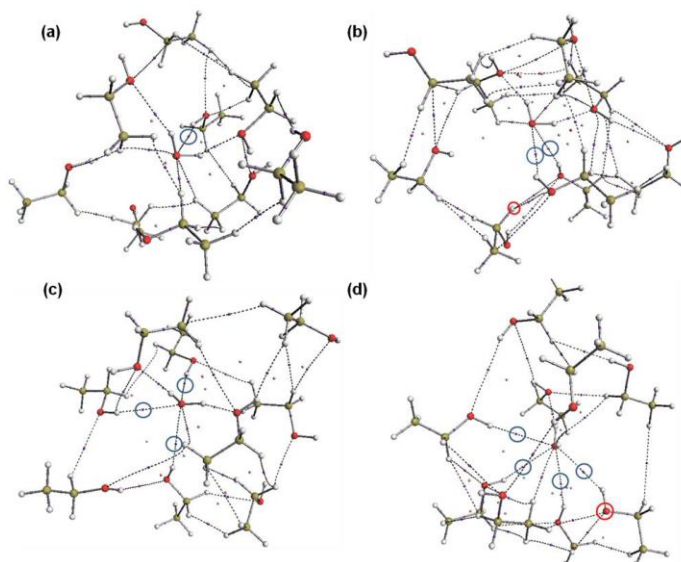


Figura D-1. Interacciones $\text{O}_{\text{Et}}-\text{H} \cdots \text{O}_{\text{A}}$. (a) una, (b) dos, (c) tres y (d) cuatro. Los círculos azules indican los PCE de dichas interacciones. Los círculos rojos resaltan átomos que están involucrados en PH bifurcados.

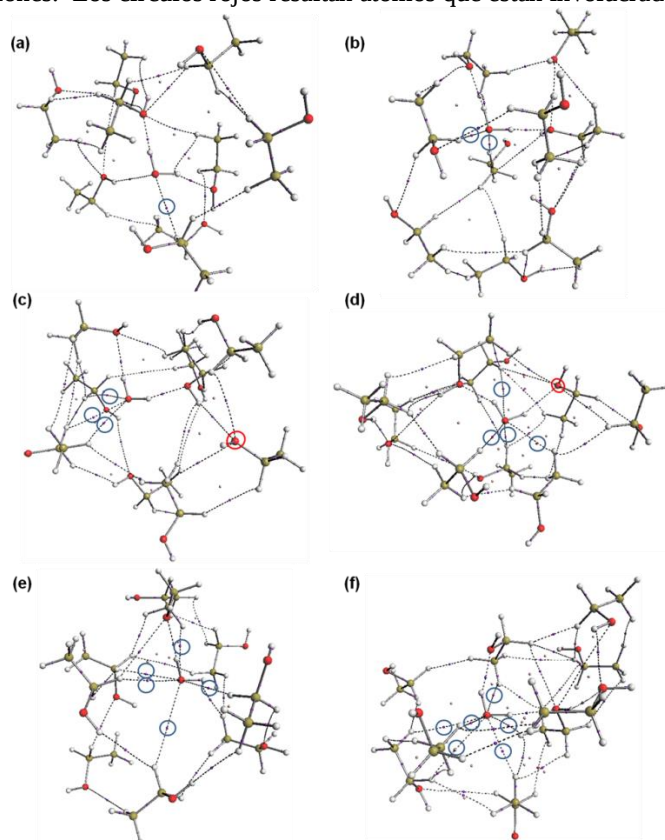


Figure D-2. Interacciones $\text{C}-\text{H} \cdots \text{O}_{\text{A}}$. (a) una, (b) dos, (c) tres, (d) cuatro, (e) cinco y (f) seis. Los círculos azules indican los PCE de dichas interacciones. Los círculos rojos resaltan átomos que están involucrados en PH bifurcados.

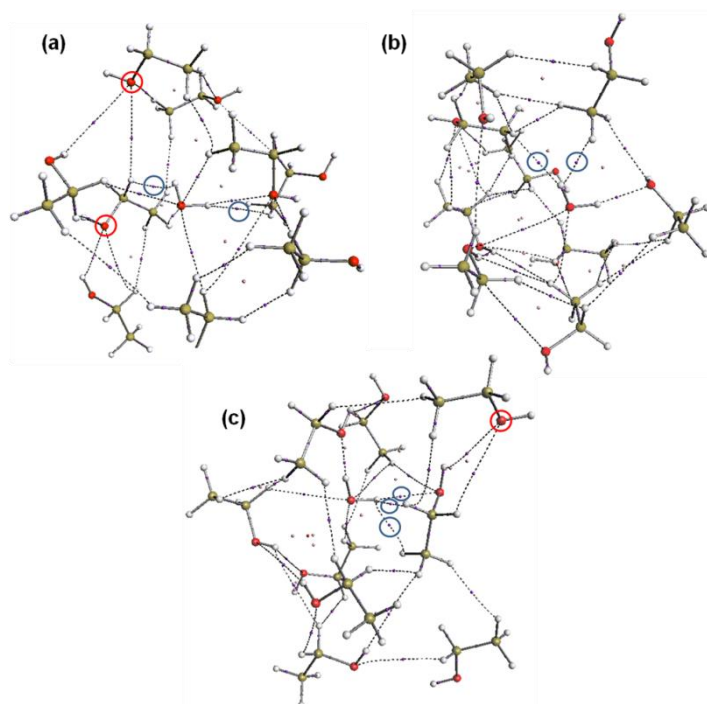


Figura D-3. Interacciones C-H...H-O_A. (a) Cada átomo de hidrógeno del agua está involucrado en una interacción C-H...H-O_A, (b) un hidrógeno del agua está involucrado en dos C-H...H-O_A pero dicho hidrógeno no está involucrado en interacciones O_A-H...O_{Et}, (c) un hidrógeno del agua está formando dos C-H...H-O_A lo mismo que una interacción O_A-H...O_{Et}. Los círculos azules indican los PCE de dichas interacciones. Los círculos rojos resaltan átomos que están involucrados en PH bifurcados.

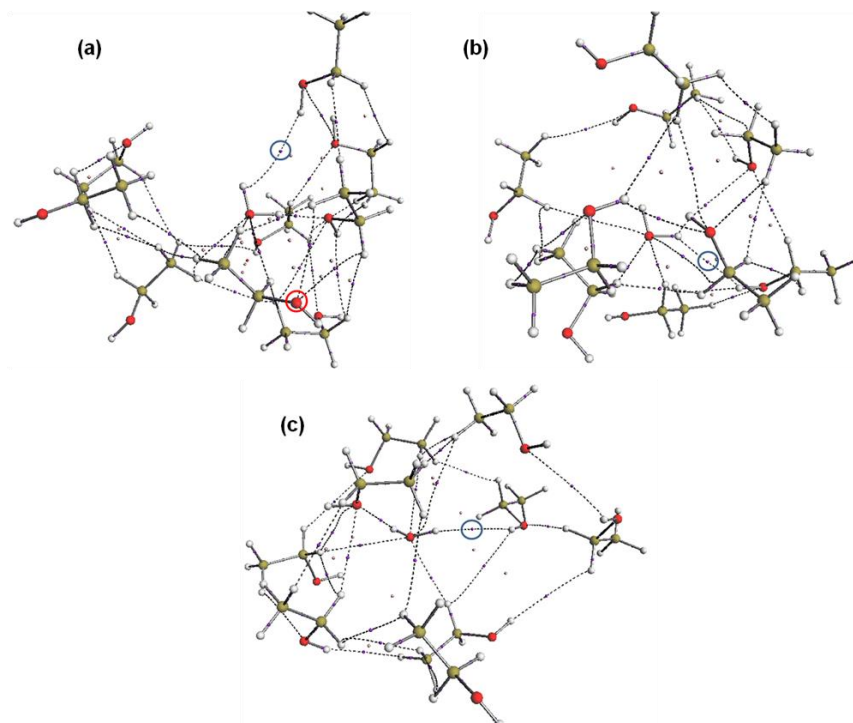


Figura D-4. Interacciones O_{Et}-H...H-O_A. Los círculos azules indican los PCE de dichas interacciones. El círculo rojo resalta un átomo que está involucrado en un PH bifurcado.

ANEXO E: VIDEO: Etanol-agua-mliquida-DM-QCT

El video (Etanol-agua-mliquida-DM-QCT), es una representación dinámica (1000 fragmentos) de la fluctuación de los puntos críticos y las líneas de interacción atómica en los heterodecámeros (etanol)₉-agua que fueron extraídos de una simulación de Dinámica Molecular (empleando el programa DLMULTI, con un paso de tiempo de 0.5 fs). En cada fragmento el sistema fue rotado de modo que coincidieran las moléculas de agua y se ubicaran en el centro. La geometría del agua se mantuvo fija y las moléculas de etanol se trataron como cuerpos rígidos permitiéndoseles moverse alrededor del agua. Las densidades electrónicas se calcularon para cada fragmento con la aproximación B3LYP/6-31+G(d). El patrón de puntos críticos y las líneas de interacción atómica cambian durante la simulación de modo que es visible de manera clara como se da la formación y destrucción de los puntos críticos y las líneas de interacción atómica.

ANEXO F: Descripción de los scripts empleados para el análisis de datos del Capítulo IX

Dado el gran número de heterodecámeros (etanol)₉-agua para los cuales se calculó el grupo de líneas de interacción atómica y las propiedades topológicas empleando una versión local extendida del programa MORPHY98, fue necesario escribir varios scripts para facilitar el análisis de los resultados.

El programa MORPHY98 genera una serie de archivos de salida según el tipo de propiedades que se le pida que calcule a partir de la función de onda de la estructura a analizar topológicamente. En el caso del grupo de líneas de interacción atómica y las propiedades topológicas de la densidad electrónica (ρ) evaluada en los puntos críticos de enlace (PCE) se le pidió al programa que generara dos archivos de texto: los **archivos.mif** y los **archivos.mout**. Los **archivos.mif** reúnen las coordenadas cartesianas de los diferentes puntos críticos: las posiciones de los núcleos (puntos críticos nucleares), PCE, puntos críticos de anillo y puntos críticos de caja además de las coordenadas cartesianas de cada uno de los guiones que representan las líneas de interacción atómica que lee su interface gráfica para el usuario. En dicha interface gráfica se visualizaron todas las figuras que se muestran en el Anexo A y todas aquellas con las que se generó el video del Anexo E. En los **archivos.mout** se enumeran los diferentes puntos críticos indicando el par de átomos entre los que se formaron, sus coordenadas cartesianas, la ρ y su Laplaciano evaluados en dichos puntos críticos además de otra información como la elipticidad, la energía cinética y potencial, entre otros. En la Figura F-1 se muestra una parte de cada uno de estos dos tipos de archivos de texto.

Coordenadas cartesianas			
Crit			
C	-38.776	-30.570	10.091
H	-22.338	-26.094	21.827
H	-55.521	-32.088	22.280
H	-35.625	-49.125	1.412
C	-42.372	-10.664	-10.348
H	-25.440	-9.187	-22.059
H	-58.527	-15.247	-22.556
O	-46.003	14.399	-0.048
H	-59.465	13.927	12.391
C	49.457	-5.748	-11.824
H	59.421	10.899	-19.422
...			
bcp	52.821	-16.197	-19.403
bcp	40.441	-4.550	-12.587
bcp	53.409	-8.052	1.980
bcp	18.571	9.677	-7.869
bcp	11.075	22.217	-1.620
bcp	-0.591	51.573	-0.411
bcp	-14.365	33.710	6.367
bcp	70.499	-12.100	16.316
bcp	54.157	-0.070	23.180
bcp	51.456	-21.175	20.318
rcp	-9.750	8.580	-8.328

Punto crítico de enlace
Punto crítico de anillo

Figura F-1. Partes de archivos de texto generados por el programa MORPHY98 en el cálculo de los grafos de líneas de interacción atómica y de sus propiedades topológicas. (a) Ejemplo de un **archivo.mif**. (b) Ejemplo de un **archivo.mout**.

Para el caso específico de los 1000 grafos de líneas de interacción atómica de las estructuras que conforman el Conjunto *B* se hizo necesario escribir dos scripts. Uno para reunir los valores de las p evaluadas en los PCE de interés (interacciones O-H---O, C-H---O y H---H). El otro script se

escribió con el fin de obtener un gráfico en donde se reunieran todos los PCE de las interacciones entre la molécula de agua y las moléculas de etanol para cada heterodecámero (etanol)₉-agua de los mil que conforman el Conjunto B.

F.1. Densidad electrónica

Para obtener las ρ se escribió un script en el lenguaje de programación Fortran que lee los **archivos.mout** y reúne en un archivo de salida el número de PCE entre los átomos que se indiquen con sus respectivas ρ . En la Figura F-2 se muestran partes del script y del archivo de salida que genera el corrido del ejecutable de dicho script.

PROGRAM sol IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z), INTEGER (I-N) CHARACTER*30 FNAME CHARACTER LINE1*8, DETE*8, BUSQ*5, RHO*8, EXTN*5, OTRA*1 CHARACTER PARES(6)*(12), RHOS(6)*(12), UNAME(2000)*(30) INTEGER NN, IND, PBLK, NRHO, SS, RR(200), SUM1 REAL PHIN, PMAX, PHIN2, PMAX2 DIMENSION RHON(2000), FMIN(1000), FMAX(1000), FTOT(2000) DATA LIN, LOUT, FLIN, LOUT2, FLIN2 /9, 6, 10, 12, 15/ !FLIN2 archivo de texto con las interacciones EXTN='.mout' OPEN (UNIT=LOUT, STATUS='REPLACE', FORM='FORMATTED', FILE='SOL.txt') OPEN (UNIT=LOUT2, STATUS='REPLACE', FORM='FORMATTED', FILE='SOL2.txt') WRITE (LOUT2,10) 'Interaccion', 'Cantidad', 'RHO_min', 'RHO_max' WRITE (*,10) 'Interaccion', 'Cantidad', 'RHO_min', 'RHO_max' 10 FORMAT (2X,A11,4X,A7,4X,2A10,/)	(a)	Interaccion	Cantida	RHO_min	RHO_max
DETE = 'n1-n2 =' RHO = 'RHO =' SS=1 SUM1 =0 RR=0 ... CLOSE (LIN) WRITE (LOUT,123) BUSQ WRITE (LOUT,130) (L, UNAME(L),RHON(L),L=1,NRHO-1) 123 FORMAT ('Densidades para el grupo: ',A5,/)		1- 7	119	0.00173	0.01380
!ORDENAR EL VECTOR DE DENSIDAD !Parámetros pmin=10.0 !definicion arbitraria del valor pmax=0.0 !definicion arbitraria del valor !Encontrar valor max, min e incremento DO i=1,NRHO-1 if(RHON(i).lt.pmin) PHIN=RHON(i) if(RHON(i).gt.pmax) PMAX=RHON(i) end do RR(SS)= NRHO-1 FMIN(SS)=PHIN FMAX(SS)=PMAX SS=SS+1 WRITE (LOUT,140) PHIN,PMAX IF (PMAX.EQ.0.0.AND.PHIN.EQ.10.0) THEN WRITE (LOUT2,138) BUSQ, NRHO-1, '-----', '-----' WRITE (*,138) BUSQ, NRHO-1, '-----', '-----' ELSE WRITE (LOUT2,139) BUSQ, NRHO-1, PHIN, PMAX WRITE (*,139) BUSQ, NRHO-1, PHIN, PMAX ENDIF		7- 1	33	0.00213	0.01545
		1- 8	110	0.00082	0.01540
		8- 1	38	0.00165	0.01520
		1-10	68	0.00279	0.01202
		10- 1	51	0.00224	0.01219
		1-11	24	0.00159	0.00911
		11-2	0	-----	-----
		1-12	73	0.00286	0.01056
		12- 1	40	0.00282	0.01277
		1-70	3	0.00046	0.00099
		70- 1	1	0.00046	0.00046
		1-71	1	0.00034	0.00034
		71- 1	0	-----	-----
		1-73	12	0.00052	0.00512
		73- 1	12	0.00020	0.00346
		1-74	23	0.00034	0.00292
		74- 1	8	0.00114	0.00364
		1-75	16	0.00058	0.00426
		75- 1	6	0.00035	0.00136
		1-34	82	0.00042	0.01166
		34- 1	26	0.00047	0.01088
		1-35	81	0.00039	0.00755
		35- 1	24	0.00036	0.01036
		1-37	62	0.00037	0.01393
		37- 1	27	0.00058	0.01070
		1-38	83	0.00039	0.01147
		38- 1	24	0.00056	0.00988
		1-39	75	0.00035	0.00912
		39- 1	28	0.00067	0.01198
		1-25	102	0.00039	0.01251
		25- 1	28	0.00048	0.00697
		1-26	118	0.00027	0.01286
		...			
		1-43	44	0.00024	0.00773
		43- 1	17	0.00021	0.00280
		1-46	72	0.00031	0.01042
		46- 1	13	0.00044	0.00557
		1-47	69	0.00045	0.00915
		47- 1	29	0.00043	0.01251
		1-48	65	0.00050	0.00827
		48- 1	17	0.00072	0.00785
		1-52	20	0.00031	0.00232
		52- 1	3	0.00035	0.00056
		1-53	14	0.00023	0.00210
		53- 1	5	0.00056	0.00150
		1-55	57	0.00041	0.00604
		55- 1	15	0.00037	0.00559
		1-56	57	0.00051	0.01005
		56- 1	19	0.00062	0.00661
		1-57	39	0.00032	0.00835
		57- 1	8	0.00086	0.00821
		Valor mínimo= 0.00014 Valor máximo= 0.01545 a.u			
		Total de interacciones= 3044			

Figura F-2. (a) Partes del script escrito en Fortran para leer las ρ evaluadas en los PCE reunidos en los **archivos.mout** generados por el programa MORPHY98. (b) Ejemplo de un archivo de salida al correr el ejecutable del script mostrado en la parte (a) de la presente figura.

F.2. Distribución de puntos críticos de enlace

Tomando ventaja de que en los **archivos.mif** ya están ordenadas las coordenadas cartesianas de todos los puntos críticos, se escribió un script en el programa de programación Perl que leyera dichas coordenadas para las interacciones débiles entre el agua y las moléculas de etanol. En este script se indica que se haga una transformación de las coordenadas de modo que en todos los casos el agua además de ser la molécula central estuviera centrada con respecto a la orientación que presenta en los grafos de líneas de interacción atómica, ver el video del Anexo E. Finalmente, se escribe un archivo de salida con las nuevas coordenadas cartesianas en un archivo con un formato que lee el programa gráfico Jmol 11.9.9. Dicho programa gráfico se empleó para obtener las Figuras 9-3(a) a (e). En la Figura F-3 se muestran unas partes del script y del archivo de salida que genera el corrido del ejecutable de dicho script.

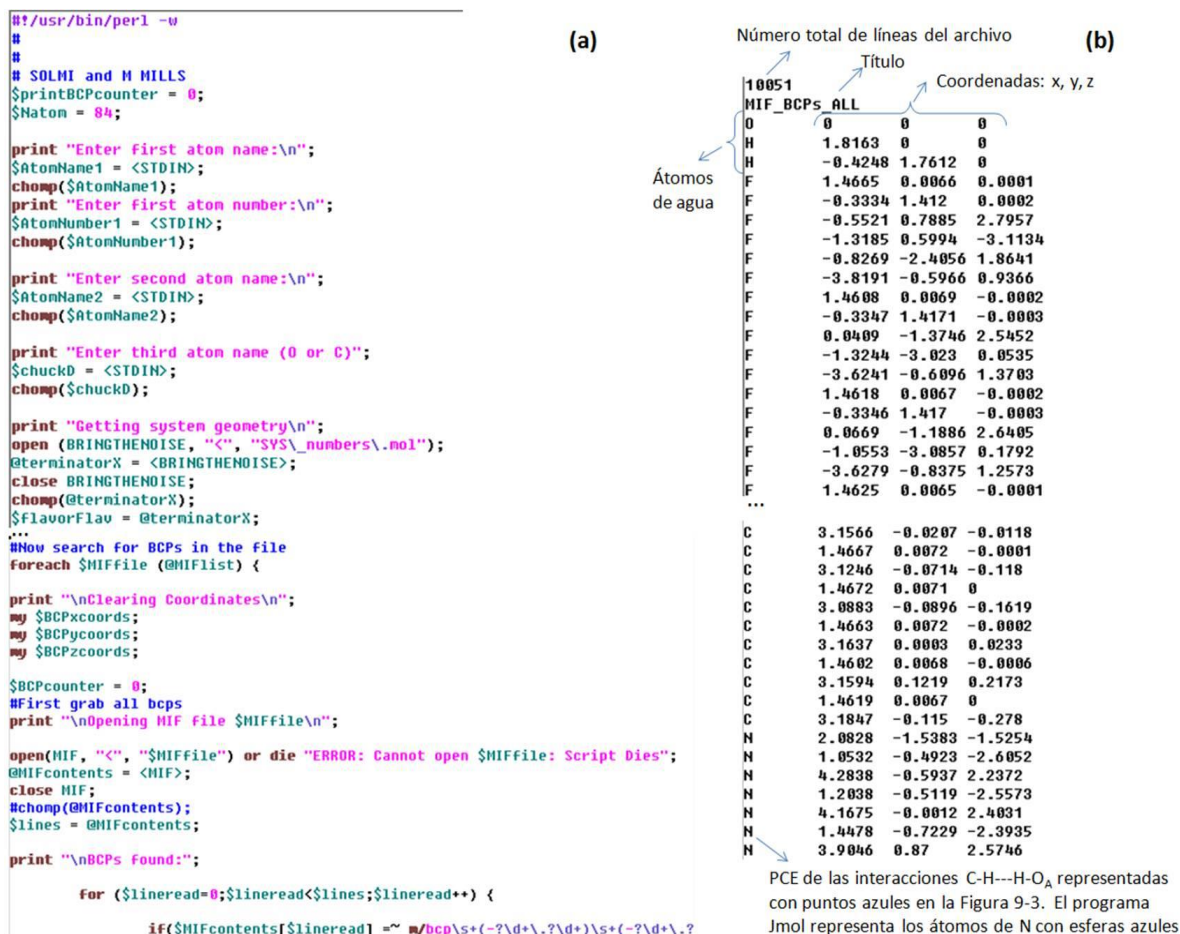


Figura F-3. (a) Partes del script escrito en Perl para leer las coordenadas cartesianas de los PCE y de la posición de los átomos de la molécula de agua reunidos en los **archivos.mif** generados por el programa MORPHY98. (b) Ejemplo de un archivo de salida al correr el ejecutable del script mostrado en la parte (a) de la presente figura.