

ESTABILIDAD ENERGÉTICA Y ESTRUCTURAL DE LAS
INTERACCIONES ENTRE EL OXÍGENO SINGULETE Y
EL 1,4-PENTADIENO

ASDRUBAL LOZADA BLANCO

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA
2008

ESTABILIDAD ENERGÉTICA Y ESTRUCTURAL DE LAS
INTERACCIONES ENTRE EL OXÍGENO SINGULETE Y
EL 1,4-PENTADIENO

ASDRUBAL LOZADA BLANCO

Trabajo de Grado presentado como requisito parcial para optar al
título de Químico

Directora
Dra. Martha Cecilia Daza Espinosa

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA
2008

ad nihil

AGRADECIMIENTOS

A la profesora Martha Cecilia Daza Espinosa por su dirección

A los compañeros del Grupo de Bioquímica Teórica

RESUMEN

Título: ESTABILIDAD ENERGÉTICA Y ESTRUCTURAL DE LAS INTERACCIONES ENTRE EL OXÍGENO SINGULETE Y EL 1,4-PENTADIENOⁱ

Autor: ASDRUBAL LOZADA BLANCOⁱⁱ

Palabras claves: Singularidad, hipersuperficie, estructura, interacción, peroxidación, densidad de carga electrónica

Desde el enfoque de La teoría de evolución del enlace — tratamiento topológico del enlace químico — se presentó una descripción para los procesos de formación de dioxetano e hidroperóxido — para el sistema multielectrónico 1,4-Pentadieno—Oxígeno singulete — mediados por una especie peroxirano — mecanismo no concertado —.

El análisis de la estabilidad energética y estructural de las interacciones — caracterizadas en términos del laplaciano de la densidad de carga electrónica — entre el Oxígeno singulete y el 1,4-Pentadieno se realizó para los campos vector gradiente de un potencial culombico — desde la aproximación Born–Oppenheimer (cálculos realizados al nivel de teoría: UB3LYP/6-31(G)) — y de la densidad de carga electrónica, $\rho(r)$. A lo largo de la ruta de reacción se localizó tres regiones estructuralmente estables para el cambio peroxirano-dioxetano, separadas por dos puntos críticos no-Morse, (2,0) — mediados por una catástrofe cuspidal del tipo pliegue —. Mientras que para la transformación peroxirano–hidroperóxido se encontró una catástrofe de conflicto dado por el cambio en uno de los atractores nucleares. Para los campos vector gradiente se describió una condición de homeomorfismo entre las tres regiones estructuralmente estables y los mínimos locales para la energía — peroxirano, dioxetano e hidroperóxido—. Sin embargo, en el caso de las estructuras de transición — localizadas en regiones estructuralmente estables y con configuración nuclear no cíclica— no se pudo asignar éstas a las singularidades localizadas.

ⁱ Trabajo de Grado

ⁱⁱ Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Directora: Dra. Martha Cecilia Daza Espinosa

ABSTRACT

Title: ENERGETIC AND STRUCTURAL STABILITY OF THE INTERACTIONS BETWEEN SINGLET OXYGEN WITH 1,4-PENTADIENEⁱ

Author: ASDRUBAL LOZADA BLANCOⁱⁱ

Keywords: Singularity, hypersurface, structure, interaction, peroxidation, electronic charge density

From point of view The bonding evolution theory — topological approach of the chemical bonding — has been presented a description of formation processes dioxetane and hydroperoxide — to multielectronic system 1,4-Pentadiene–singlet oxygen — intervened for peroxirane intermediate.

Energetic and structural stability analysis of interactions — characterized in terms of the properties of the Laplacian of the charge density — between singlet oxygen with 1,4-Pentadiene had been realized for gradient vector fields of a coulombic potential — from Born-Oppenheimer approximation (The calculations were performed by means of density functional theory with the UB3LYP exchange–correlation potential together with the 6-31G(d) basis set) — and of the charge electronic density, $\rho(r)$. Three structural stability region were located along of the coordinated reaction path for change peroxirane-dioxetane, separated for two non-Morse critical points, (2,0) — intervened for a Fold catastrophe —. While for the change peroxirane–hydroperoxide itself presented a Conflict catastrophe due change any nuclear attractors. Between gradients vector fields itself to find homeomorphic condition can assigned between the three structural stability regions and local minimum for energy — peroxirane, dioxetane and hydroperoxide —. However, transition structures cannot assigned to singularities located.

ⁱ Thesis

ⁱⁱ Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Director: Dra. Martha Cecilia Daza Espinosa

PREÁMBULO

Las descripciones presentadas en este documento están fundamentadas en La teoría de evolución del enlace [1–2] — cuya idea principal consiste en la combinación del análisis de las propiedades topológicas de funciones locales bien definidas con los planteamientos de La teoría de catástrofes [3–5] —. Sus proponentes plantean que para evitar confusión entre los conceptos de esta aproximación topológica sobre el enlace químico y aquellos utilizados de modo convencional, es necesario definir el papel que juega el vocabulario.

Teniendo en cuenta la consideración anterior, en 1997 [2] fue propuesta una regla sintáctica que establece lo siguiente: Para nombrar los objetos emergentes de La teoría de evolución del enlace, 1) se utilizará terminología matemática en la designación de sustantivos y 2) las palabras químicas serán empleadas como adjetivos. Todo esto para eludir la introducción de ambigüedades. Un caso particular en el que puede ser observada esta situación, es en la expresión Grafo molecular. En ésta la palabra Grafo define el par ordenado (V, A) [6], donde V representa un conjunto de vértices o nodos y A es el conjunto de aristas que relacionan dichos nodos. El término molecular es utilizado para identificar este conjunto de vértices y aristas como una red de rutas de enlaces que conecta cualquier par de núcleos atómicos en una molécula.

Por otra parte, es necesario aclarar que en este documento se hace referencia a dos tipos de análisis asociados con el concepto de estabilidad, que utilizan la misma terminología matemática. El primero es el estudio de las características de puntos estacionarios sobre una hipersuperficie de energía potencial — Born-Oppenheimer [7–8] — El segundo es la observación de las propiedades topológicas locales de la distribución de densidad de carga electrónica en los mismos puntos hallados desde el modelo antes mencionado. Así por ejemplo, el término punto silla de primer orden hace referencia en la aproximación de Born-Oppenheimer a una estructura de transición, mientras que en el estudio topológico de la densidad de carga electrónica indica la presencia de una línea de interacción atómica o de un punto crítico de anillo [1,9–10].

CONTENIDO

	pag.
INTRODUCCIÓN	1
1. TEORÍA	2
1.1 ESTRUCTURA MOLECULAR	2
1.2 CONCEPTOS TOPOLÓGICOS Y SU ADAPTACIÓN EN QUÍMICA	3
1.3 HOMEOMORFISMO	7
1.4 ESTABILIDAD EN R^3	8
1.5 INTERACCIONES ATÓMICAS: DEFINICIÓN	9
1.6 PERTINENCIA DEL ENFOQUE TOPOLÓGICO	10
1.7 PROCESO PEROXIDATIVO	11
2. METODOLOGÍA	14
2.1 LOCALIZACIÓN DE VARIEDADES GEOMÉTRICAMENTE NO ESTABLES	14
2.2 LOCALIZACIÓN DE VARIEDADES ESTRUCTURALMENTE NO ESTABLES	15
3. RESULTADOS	16
3.1 APROXIMACIÓN DE BORN–OPPENHEIMER	16
3.1.1 Geometrías energéticamente estables	16

3.1.2 Variedades energéticamente no estables	17
3.2 ANÁLISIS DE LAS PROPIEDADES TOPOLÓGICAS DE LA DENSIDAD DE CARGA ELECTRÓNICA	19
3.21 Variedades estructuralmente estables y no estables	19
3.2.2 Formación de hidroperóxido	25
4. CONCLUSIONES	28
BIBLIOGRAFÍA	30
ANEXOS	35

LISTA DE TABLAS

	pag.
Tabla 1. Clasificación sistemática de las catástrofes elementales en la simbología propuesta por Arnold	6
Tabla 2. Parámetros geométricos y valores energéticos para los mínimos — sobre la hipersuperficie de energía potencial — 3a, 3b y 3c	17
Tabla 3. Parámetros geométricos, valores energéticos y frecuencias vibracionales, ν , en los puntos silla 4a y 4b	17
Tabla 4. Valores de la densidad de carga electrónica en los puntos críticos de enlace y anillo para los grafos 4a, 4b y 4c	20

LISTA DE FIGURAS

	pag.
Figura 1. Representación pictórica de un grafo molecular	3
Figura 2. Mecanismos de procesos peroxidativos	12
Figura 3. Mínimos locales de energía potencial para el sistema 1,4-Pentadieno-Oxígeno singulete	16
Figura 4. Puntos silla de primer orden para el sistema 1,4-Pentadieno-Oxígeno singulete	17
Figura 5. Variedades no estables: peroxirano—dioxetano y peroxirano—hidroperóxido	19
Figura 6. Grafos moleculares: peroxirano, dioxetano e hidroperóxido	20
Figura 7. Regiones estructuralmente estables a lo largo de la coordenada intrínseca de reacción	21
Figura 8. Catástrofe de cuspidal del tipo pliegue transformación peroxirano—dioxetano	22
Figura 9. Laplaciano de $\rho(\mathbf{r})$ en O15C4	23
Figura 10. Catástrofe de cúspide	24
Figura 11. Catástrofe de conflicto peroxirano—dioxetano	25

Figura 12. Grafo molecular: Hidroperóxido	26
Figura 13. Catástrofe cuspidal del tipo pliegue durante la abstracción de un hidrógeno alílico	26
Figura 14. Grafos moleculares: 5 y 6 miembros	27
Figura 15. Catástrofe de conflicto: formación de hidroperóxido	27

LISTA DE ANEXOS

	pag.
Anexo 1. Grafos moleculares etiquetados	35

GLOSARIO

ATRACTOR: Singularidad en el espacio fase, hacia donde convergen las trayectorias de una dinámica dada.

BIFURCACIÓN: Periodo doble, cuádruple,..., que acompaña el inicio de un caos.

COALESCENCIA: Propiedad de las cosas de unirse o fundirse.

DEGENERADO(A): Caso límite en el que una clase de objetos cambia su naturaleza para ir a otra.

ESTRUCTURA MOLECULAR: Clase de equivalencia de grafos moleculares.

GRAFO MOLECULAR: Red de rutas de enlace que conectan cualquier par de núcleos atómicos en una molécula.

HOMEOMORFISMO: Isomorfismo — que tienen la misma estructura — entre dos espacios topológicos.

SINGULARIDAD: Punto en el que una ecuación de vuelve degenerada.

SUAVE: Correspondencia infinitamente diferenciable.

VARIEDAD: “Generalización de las ideas de curva o superficie a objetos de dimensionalidad arbitraria”. Espacio topológico que es localmente homeomorfo a \mathbb{R}^m .

INTRODUCCIÓN

Ha sido propuesto que las reacciones fotoinducidas — en particular, éstas involucran la generación fotodinámica de oxígeno singulete, $^1\Delta_g$ — son una vía en los procesos de peroxidación lipídica. En éstas, el oxígeno singulete se adiciona a enlaces insaturados en ácidos grasos, dando como resultado la formación de especies oxidadas. Y para su explicación, los mecanismos concertados de cicloadición, $[\pi 2 + \pi 2]$ y $[\pi 4 + \pi 2]$, y el mecanismo ene-reacción son aceptados ampliamente. Sin embargo, estudios experimentales sobre efecto cinético e isotópico favorecen la interpretación por un mecanismo en dos pasos, mediado por especies del tipo diradical, peroxirano o zwitteriones.

A nivel teórico — estudios sobre estructura electrónica —, además de las formas concertadas, también se ha planteado que existe la participación de especies diradicalarias y peroxiranos como estructuras intermediarias en la formación de productos de peroxidación — a partir de un sustrato orgánico insaturado y el oxígeno singulete —.

Ya sea desde las observaciones experimentales o desde los estudios de estructura electrónica, ambos puntos de vista buscan dar explicación a los procesos en los que dichas transformaciones — reacción química — ocurren. En particular, ha sido planteado que el tratamiento teórico además de brindar datos precisos — cálculo de valores — para geometrías, energías y otros observables, debe en principio dar interpretación a los resultados derivados desde los conceptos involucrados en dichos cálculos. El tratamiento topológico de campos vector gradiente de funciones locales bien definidas — que pueden ser evaluadas desde experimentos o desde mecánica cuántica exacta — surge como un enfoque emergente que responde a este tipo de requerimientos.

Es el objeto de este trabajo, presentar una descripción sobre las interacciones atómicas resultantes en la formación del sistema multielectrónico 1,4-Pentadieno-Oxígeno singulete — empleado aquí como modelo para procesos peroxidativos — y para tal efecto será el enfoque topológico sobre el enlace químico el utilizado.

1. TEORÍA

1.1 ESTRUCTURA MOLECULAR

Es una premisa desde el punto de vista cuántico que las moléculas no son entes geométricos sino entes topológicos [7,11]. Y Como un producto de esta posición, se ha propuesto que en la elaboración de una teoría de estructura molecular es necesario dar respuesta a la pregunta siguiente: ¿La función de estado Ψ , que determina toda la información que puede ser conocida a cerca de un sistema, predice una partición única de una molécula en subsistemas y por tanto la definición de observables, valores promedio y ecuaciones de movimiento? Para contestar a este interrogante, en 1972 [1] fue formulada una demostración matemática, cuyo resultado más importante es que los subsistemas cuánticos son sistemas abiertos definidos en el espacio real, con límites determinados por propiedades particulares de la densidad de carga electrónica, $\rho(\mathbf{r})$.

Con la adopción de éstas proposiciones en química, la noción de estructura molecular es que ésta es una propiedad genérica [1,7]. Es decir, cualquier configuración espacial de núcleos X' en la vecindad de una configuración X dada, mientras que presenta geometría diferente debe poseer la misma estructura. Sin embargo, la palabra “estructura” ha adquirido dualidad en su significado, como resultado de la incapacidad para asignar de forma no ambigua una red de enlaces a un sistema. Por otra parte, la determinación experimental de características estructurales de moléculas nunca da información numérica exacta para longitudes o ángulos de enlace. Para los que el procesamiento de datos subsecuente a estas observaciones, conduce a valores numéricos acompañados por incertidumbres, usualmente tratadas como barras de error [7]. En la teoría cuántica de átomos en moléculas [1] se reconoce este punto como esencial, por lo que una estructura molecular es asociada con una vecindad abierta del espacio de configuración nuclear, R^Q .

Desde la demostración propuesta en dicha teoría, la estructura molecular se hace evidente y sensible a análisis a través del estudio de campos vector gradiente asociados de la densidad de carga electrónica, $\nabla \rho(\mathbf{r})$. Para los que toda condición topológica de valor extremo, $\nabla \rho(\mathbf{r})=0$, asocia con ésta un punto en el espacio denominado *punto crítico*, clasificado por un par ordenado (r,s) [1,3,4,10], donde r y s son la categoría y el signo respectivamente. Así los elementos de la estructura molecular son identificados de la manera siguiente:

Elemento	Nombre	(r,s)
Máximo	Atractor nuclear	(3,-3)
Puntos silla	Puntos críticos de enlace	(3,-1)
	Puntos críticos de anillo	(3,+1)
Mínimo	Puntos críticos de caja	(3,+3)

La presencia de un punto crítico (3,-1) indica que de la densidad de carga está acumulada entre dos máximos, con lo que se define una línea de interacción, denominada la ruta de enlace. Desde el punto de vista topológico, para una configuración de núcleos X , la unión de las cerraduras de las líneas de interacción definen un grafo, $G = (V, A)$ [6], molecular. Pictóricamente, éste es la red de rutas de enlaces ligando pares de atractores nucleares vecinos [1]. Aún cuando ha sido demostrado que la estructura molecular puede ser proyectada sobre un grafo molecular, es importante aclarar que las líneas de interacción no deben ser interpretadas como la representación de un “enlace”.

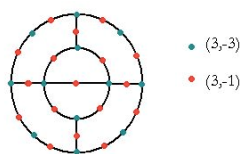


Figura 1. Representación pictórica de un grafo molecular. Los puntos verdes representan atractores nucleares, los rojos son los puntos críticos (3,-1) que definen una línea de interacción entre cada par de atractores.

1.2 CONCEPTOS TOPOLÓGICOS Y SU ADAPTACIÓN EN QUÍMICA

En su demostración — Topología cuántica [1] —, sobre las bases teóricas de la hipótesis de la Estructura Molecular [1,12–13], Richard F. W. Bader y colaboradores propusieron que una clasificación basada en el concepto de

átomos en moléculas es posible cuando un subsistema cuántico es aplicado a las propiedades topológicas observables en la distribución de carga de un sistema. Esta teoría define, desde la topología de $\rho(\mathbf{r})$, los conceptos químicos de átomo, enlace, estructura y estabilidad estructural. En particular, un átomo, Ω , es definido unívocamente como un sistema abierto en el espacio real, libre al intercambio de carga y momento con sus alrededores. De igual forma, las mismas propiedades topológicas permiten la identificación de todas las estructuras de un sistema dado y determinan los cambios estructurales en el mismo.

La Topología cuántica brinda una correspondencia — uno-a-uno — única entre los elementos topológicos de una distribución de carga electrónica y los elementos estructurales, átomos y enlaces. Así, un grafo molecular es asignado a cada punto X en el espacio de configuración nuclear, R^Q , de un sistema molecular. Es decir, a cada geometría molecular adoptada por un sistema le corresponde una única red de enlaces. Una estructura molecular es entonces definida como una clase de equivalencia de grafos moleculares. Definición que conduce a la partición de R^Q en un número finito de regiones estructuralmente estables, separadas por aquellas configuraciones que representan regiones estructuralmente no estables [3].

En términos generales, la topología cuántica forma parte de las teorías basadas en el análisis de campos vector gradiente de funciones locales bien definidas, entre las que se encuentran: la distribución de densidad electrónica [1,14], la función de localización electrónica [15], la dureza local y las funciones de Fukui [1,16]. En la que, para cada una de estas funciones se presentan dos tipos de dependencia directa: La primera está definida en espacio real R^3 , como el parámetro de comportamiento. Es decir, el espacio donde el sistema puede ser observado a través de las propiedades de la función local bien definida estudiada. El segundo tipo de dependencia es aquella donde las características de dichas funciones se encuentran determinadas y controladas por la posiciones relativas de los núcleos, a éste se le denomina espacio control. Cambios en las posiciones relativas de los núcleos causan los correspondientes cambios en la distribución de la función local, y como resultado las estructuras son creadas, evolucionan y son destruidas.

En su forma actual la aplicación del análisis topológico a las propiedades de funciones locales bien definidas, que definen conceptos químicos, es denominada Teoría de evolución del enlace [1–2]. En forma rigurosa está definida de la manera siguiente:

Considere un sistema (Σ) y sea \mathbf{M} una variedad de su estado interno.

$$y_i(t; x \in \mathbb{R}^N; C_\alpha \in W) \in M, \quad (1)$$

son las variables de estado de (Σ) , que son solución de un sistema de n ecuaciones definido sobre un espacio \mathbb{R}^N , los elementos son $\mathbf{x} = (x_1, x_2, \dots, x_n)$. La expresión general de esta ecuación es:

$$F_i \left(y_i; c_\alpha; t; \frac{\partial y_i}{\partial t}, \frac{\partial^2 y_i}{\partial t^2}, \frac{\partial y_i}{\partial t}, \dots; x_l; \frac{\partial y_i}{\partial x_l}, \frac{\partial^2 y_i}{\partial x_l x_m}, \dots; \int dx_1, \dots \right) = 0$$

$$\begin{aligned} 1 \leq i, j \leq n \\ 1 \leq l, m \leq N \\ 1 \leq \alpha \leq k \end{aligned} \quad (2)$$

En la que c_α denota los parámetros de control, que son elementos del conjunto \mathbf{W} referido como el espacio control de dimensión k . Desde esta definición se plantea el estudio de cómo el equilibrio $y_i(c_\alpha)$ de un sistema gradiente cambia cuando cambia el parámetro de control c_α , en especial cuando $k = \dim(\mathbf{W}) \leq 5$ [2–4].

En este contexto la evolución del equilibrio es estudiada considerando el comportamiento de la matriz Hessiana, \mathbf{H}_{ij} , del potencial $V(y_k; c_\alpha)$. La configuración de los parámetros de control c_α para los que $\mathbf{H}_{ij} = 0$ es denominada punto de bifurcación. Mientras que el conjunto de parámetros c_α cuya Hessiana es diferente de cero, definen un dominio de estabilidad estructural de los puntos críticos. Una pequeña modificación del potencial, lleva al sistema (Σ) de un dominio de estabilidad a otro [3–5].

La descripción detallada de proceso de evolución de un sistema se encuentra consignada en la Teoría Elemental de Catástrofes, cuyo teorema principal establece: en la vecindad del punto $(y^S; c_\alpha^*)$, después de un cambio suave de las variables, el potencial puede ser escrito como:

$$V(y; c_\alpha) \doteq u(y_1, \dots, y_l; c_\alpha) + \sum_{i=l+1}^n \lambda_i(c_\alpha) y_i^2, \quad (3)$$

donde u es el desdoblamiento universal de la singularidad, una función polinomial de grado mayor que 2. El desdoblamiento contiene toda la

información acerca de cómo el potencial puede cambiar cuando los parámetros de control cambian. Thom clasificó estos desdoblamientos de acuerdo con su co-categoría y la dimensión del espacio control \mathbf{W} , llamado la co-dimensión. Ver tabla 1.

Tabla 1. Clasificación sistemática de las catástrofes elementales en la simbología propuesta por Arnold [3,5]

	Nombre	Arnold	Ecuación
	Pliegue	A_2	$u_1^3 + t_1 u_1 + (M)$
Cuspidos	Cúspide	A_3	$\pm(u_1^4 + t_2 u_1^2 + t_1 u_1) + (M)$
	Cola enrollada	A_4	$u_1^5 + t_3 u_1^3 + t_2 u_1^2 + t_1 u_1 + (M)$
	Mariposa	A_5	$\pm(u_1^6 + t_4 u_1^4 + t_3 u_1^3 + t_2 u_1^2 + t_1 u_1) + (M)$
	Cabaña	A_6	$u_1^7 + t_5 u_1^5 + t_4 u_1^4 + t_3 u_1^3 + t_2 u_1^2 + t_1 u_1 + (M)$
	Elipsoide	D_4^-	$u_1 u_2 - u_2^3 + t_3 u_1^2 + t_2 u_2 + t_1 u_1 + (N)$
	Hiperboloide	D_4^+	$u_1^2 u_2 + u_2^3 + t_3 u_1^2 + t_2 u_2 + t_1 u_1 + (N)$
Umbilicales	Paraboloide	D_5	$\pm(u_1^2 u_2 + u_2^4 + t_4 u_2^2 + t_3 u_1^2 + t_2 u_2 + t_1 u_1) + (N)$
	2ª elipsoide	D_6^-	$u_1^2 - u_2^5 + t_5 u_2^3 + t_4 u_2^2 + t_3 u_1^2 + t_2 u_2 + t_1 u_1 + (N)$
	2ª hiperboloide	D_6^+	$u_1^2 u_2 + u_2^5 + t_5 u_2^3 + t_4 u_2^2 + t_3 u_1^2 + t_2 u_2 + t_1 u_1 + (N)$
	Simbólico	E_6	$\pm(u_1^3 + u_2^4 + t_5 u_1 u_2^2 + t_4 u_2^2 + t_3 u_1 u_2 + t_2 u_2 + t_1 u_1) + (N)$

El estudio de la evolución de un sistema dinámico sobre variaciones del espacio de control intenta responder a los siguientes interrogantes [16]:

¿El sistema dinámico es estructuralmente estable respecto a una perturbación dada, o en otras palabras, dos valores diferentes de los parámetros de control llevan al mismo dominio de estabilidad estructural?

¿Qué tipo de catástrofe puede ser esperada y qué parámetros son responsables de la misma? Una respuesta presentada a estas preguntas propone una clasificación de los parámetros control basada en la interpretación de los resultados, más que en las propiedades matemáticas del mismo, puesto que estas implican su presentación en el conjunto de los números reales, en cuyo caso se adoptan valores no físicos cuando los parámetros son variados. La clasificación consiste considerar tres clases de parámetros: internos, externos y metodológicos.

Los parámetros internos son aquellos que describen al sistema en si mismo, aislado o no, estos son:

* Composición química dada por el conjunto de números atómicos $\{Z_A\}$, o más precisamente por la naturaleza de los sustituyentes.

* El estado electrónico determinado por el número de electrones y los números cuánticos S y M_s de espín electrónico.

* El conjunto de coordenadas nucleares $\{R_A\}$ en el caso de funciones locales. Los parámetros externos describen la interacción del sistema con sus alrededores tal como el efecto solvente, la presión, o temperatura. Finalmente, la clase de parámetros metodológicos hacen referencia a la precisión de un nivel de cálculo o modelo dado.

1.3 HOMEOMORFISMO

Mediante el análisis de las propiedades topológicas se posibilita la relación entre campos escalares de un sistema molecular [17]. Puesto que en principio existe homeomorfismo [18–19] estructural entre los campos vector gradiente que lo representan. De esta forma, la aproximación Born-Oppenheimer, en la que un sistema molecular es descrito como algún número de electrones sometidos a un potencial culombico externo $V(\mathbf{r})$, es también definida sobre el espacio de configuración nuclear R^Q , para producir una hipersuperficie de energía potencial, $E(x)$. En términos de los puntos críticos de $E(x)$ se pueden distinguir entre geometrías energéticamente estables y geometrías energéticamente no estables. Las primeras hacen referencia a puntos X que pertenecen a R^Q para los que $E(x)$ es un mínimo local con respecto a todos los movimientos internos de un sistema. Las segundas son puntos silla en $E(x)$, geometrías que son un máximo con respecto a uno o más movimientos internos del un sistema. La geometría energéticamente no estable asociada es el estado de transición para la conversión de una geometría estable en otra. De acuerdo con el teorema formulado por Hohenberg y Konh[14,17], la densidad de carga en el estado fundamental para un sistema dado es unívocamente determinado especificando $V(\mathbf{r})$ y de otro lado, un estado fundamental particular $\rho(\mathbf{r})$ determina un único $V(\mathbf{r})$, esto es, existe una relación funcional única entre $\rho(\mathbf{r})$ y $V(\mathbf{r})$.

La dimensionalidad resultante de la descripción de los conceptos químicos mediante la combinación los espacios de comportamiento y de control es, $R^3 \times R^Q$ para la densidad de carga electrónica y $R^N \times R^Q$ para la hipersuperficie de energía potencial Born-Oppenheimer. Q son los grados internos de libertad, $3N-6$, del sistema molecular. No obstante, ésta puede ser reducida a una dimensión

por la proyección sobre la coordenada intrínseca de reacción, una variedad no estable de la estructura de transición, que es considerada después de dicha proyección como el único parámetro de control bajo el cual el sistema puede ser modificado. La totalidad de configuraciones geométricas resultantes de la implementación de este modelo de ruta de reacción permite un seguimiento del proceso de cambio estructural, en la que todas variables internas son evaluadas. Es decir, la implementación de la coordenada intrínseca de reacción [19–20] como único parámetro de control, produce una descripción cuantitativa detallada del cambio estructural.

Así, existen dos definiciones de estabilidad estructural asociada con el espacio de configuración nuclear, R^Q , de un sistema. Una que define regiones del espacio como determinados por las propiedades topológicas de la distribución de carga electrónica. El otro define puntos en el mismo espacio como determinados por las propiedades de la hipersuperficie de energía potencial. Matemáticamente una condición de yuxtaposición ha sido propuesta para estos dos campos y ha sido contenida en los diagramas estructurales correspondientes [17]. Como resultado de tales uniones las estructuras moleculares estables pueden ser asignadas a geometrías energéticamente estables, sin embargo, la demostración no es completa para el caso de estructuras topológicas no estables y geometrías energéticamente no estables. Es decir, en términos de la descripción de Rene Thom [3–4], no ha sido demostrado completamente el homeomorfismo entre un punto catástrofe y la estructura de transición.

1.4 ESTABILIDAD EN R^3

La aplicación del criterio de estabilidad estructural, en el sentido propuesto por Palis y Smale [3], al estudio topológico de la distribución de carga conduce a la división del espacio de configuración nuclear, R^Q , en un número finito de regiones no yuxtapuestas, W_i cada una caracterizada por una única estructura molecular, que forman un subconjunto denso abierto del mismo. Esto es,

$$\cup w_i = R^Q, \quad (4)$$

cuyo conjunto complementario es el de los puntos regulares denominados de catástrofe o puntos estructuralmente no estables del espacio de configuración nuclear,

$$C = \cup(\partial w_i), \quad (5)$$

La descripción de las condiciones bajo las cuales una catástrofe ocurre se fundamenta en los conceptos transversalidad o no transversalidad de subvariedades del espacio tridimensional. Átomos y enlaces son definidos, respectivamente por superficies y líneas embebidas en R^3 . Con lo que problema a considerar en el estudio de los objetos químicos es si o no la intersección entre las variedades de dos puntos críticos es estable. Dicho de otro modo si estas intersecciones son transversales o no [3–4].

El criterio final acerca de si una configuración X es estructuralmente estable o no resulta de la adopción del teorema de Palis y Smale [3] que establece: Una configuración X en R^Q es estructuralmente estable si el potencial tiene un número finito de puntos críticos tal que: 1) cada punto crítico es no-degenerado, 2) las variedades estables y no estables de cualesquiera puntos críticos intersectan transversalmente.

La consecuencia inmediata de este teorema es que la no estabilidad estructural puede ser establecida a través de uno de dos tipos de mecanismo: bifurcación o catástrofes de conflicto. El primero se refiere a la proceso de formación conjunta de un máximo (punto crítico de enlace) y un mínimo (punto crítico de anillo) o en el sentido inverso, a la coalescencia de estos dos. El segundo mecanismo se presenta cuando existe intercambio entre el atractor nuclear de llegada de una línea de interacción.

Un cambio en la estructura molecular puede ser sólo causado por la formación de un punto crítico degenerado en la distribución de carga electrónica (o el potencial) o por la creación de una intersección no estable de subvariedades de puntos críticos de enlace y/o puntos críticos de anillo. Los mecanismos de creación o ruptura de enlace son de esta manera los cambios predichos en la morfología de una distribución de carga molecular.

1.5 INTERACCIONES ATÓMICAS: DEFINICIÓN

La teoría de la estructura molecular determinada por el campo vector gradiente de la densidad de carga $\rho(\mathbf{r})$ identifica el conjunto de interacciones [10,21] presentes en la molécula. Estas son caracterizadas en términos del laplaciano de la densidad de carga.

Desde la expresión local del teorema del virial se relaciona el signo del laplaciano de $\rho(\mathbf{r})$ a las magnitudes de las contribuciones locales de las densidades de energía cinética y potencial a su teorema virial promedio [22]. Ha sido determinado que

desde la densidad de energía potencial se puede definir un espectro de posibles interacciones atómicas: unas que son compartidas en un extremo — estado ligado — y otras caracterizadas como de capa cerrada — estado no ligado [1,10] — en el otro. Interacciones que pueden ser atractivas o repulsivas.

La definición de estructura en términos de interacciones interatómicas dominantes es esencial en la comprensión de esta situación. Las fuerzas cuánticas que actúan sobre la densidad electrónica de carga en la cuenca de un átomo, Ω , la cantidad:

$$F(\Omega) = - \oint dS(\Omega) \sigma \cdot n \quad (6)$$

está dada por la integral de la fuerza σdS . Con esto se obtienen las bases físicas para el modelo en el que una molécula es visualizada como un conjunto de interacciones atómicas.

Cuando $\nabla^2 \rho(r) < 0$, su magnitud es alta y $\rho(r)$ también es grande, la carga está concentrada en la región internuclear como resultado del dominio de las contracciones perpendiculares de $\rho(r)$ hacia la línea de interacción. Éste es el caso encontrado en las interacciones usualmente caracterizadas como covalentes polares o aquellas referidas como interacciones compartidas. En éstas predomina la más baja de las energías potenciales asociadas con la formación de un punto crítico (3, -1). Un segundo tipo de interacción atómica limitante, con $\nabla^2 \rho(r) > 0$, es la que ocurre entre sistemas de capa cerrada, tales como las encontradas en estados repulsivos de gases nobles, en enlaces iónicos, enlaces de hidrógeno y en moléculas van der Waals. Estas interacciones están dominadas por la concentración de carga desde la superficie de interacción hacia cada núcleo.

1.6 PERTINENCIA DEL ENFOQUE TOPOLÓGICO

Sobre el alcance y pertinencia de la aproximación topológica al enlace químico, Bernard Silvi dice:

La química teórica debe no sólo dar datos precisos para las geometrías, energías y otras propiedades observables, sino también una parte muy importante de la investigación en química cuántica debe ser la interpretación de los resultados de conceptos cuantitativos derivados desde los cálculos *ab initio*. Richard F. W. Bader y

colaboradores han hecho algunos aportes importantes, en particular desde el punto de vista metodológico con la introducción de la teoría de catástrofes. Aunque, con algunas limitaciones de aplicabilidad [16].

La combinación del análisis topológico de funciones locales bien definidas con la teoría de catástrofes ha probado ser una herramienta apropiada para el estudio de reacciones químicas, particularmente para la reorganización de parejas electrónicas durante el curso de una reacción. Recientemente los estudios han sido dirigidos a múltiples reacciones orgánicas como: Mecanismo de cicloadición 1,3-dipolar [23], reacciones de Bergman [24] y S_N2 [25]. Para las que el espacio control es proyectado sobre la coordenada intrínseca de la reacción. En todos los casos estudiados los autores concluyen: 1) Los estados de desdoblamiento presentados son: pliegue, cúspide y ombligo elíptico, 2) el análisis topológico brinda una descripción precisa de la evolución del enlazamiento asociado a las reacciones químicas y es una herramienta apropiada en la comprensión contemporánea de los principios que gobiernan la reactividad química.

1.7 PROCESO PEROXIDATIVO

Los procesos de peroxidación lipídica han sido estudiados durante varias décadas. Inicialmente los estudios fueron relacionados al deterioro oxidativo de las comidas. En la actualidad estas reacciones se asocian con el envejecimiento celular y numerosas enfermedades, entre éstas el cáncer [26]. De igual forma la peroxidación cuesta mucho dinero a la industria de aceites y es una de las causas del deterioro y de la muerte de microorganismos utilizados en control biológico.

Evidencia experimental y teórica muestra que los radicales libres y especies reactivas del oxígeno, tales como el radical hidroxilo, el radical anión superóxido, el oxígeno singulete, entre otras, desempeñan un papel muy importante en la degradación oxidativa de los lípidos [27–28]. En el caso de las reacciones que implican al oxígeno singulete, éste se adiciona en forma directa a un doble enlace en el sustrato, produciendo así especies lipoperoxílicas. Lo que constituye la etapa de iniciación de los procesos peroxidativos.

Descripciones teóricas y experimentales, en términos de mecanismo de reacción, para las reacciones de adición del oxígeno singulete a sustratos orgánicos insaturados involucran procesos concertados y no-concertados [29–

30]. Aunque el primer tipo de mecanismo es ampliamente aceptado, estudios experimentales sobre efecto cinético e isotópico sugieren que el segundo tipo, no-concertado, es el que se presenta.

Para dichos procesos no-concertados, se ha propuesto la participación de tres tipos de especies intermediarias: diradicales, peroxiranos o zwitteriones [31]. En estudios computacionales estos intermediarios han sido encontrados para casos en el que el sustrato es un alqueno o un compuesto aromático. La figura 2 representa los mecanismos, concertado y no-concertados, propuestos para el proceso de adición de oxígeno singulete a sustratos insaturados.

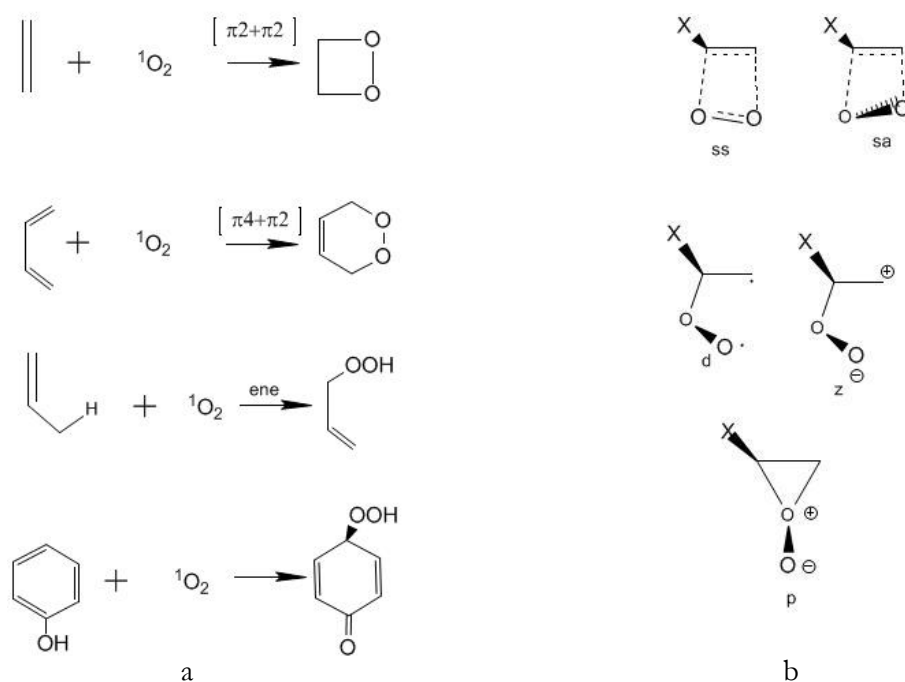


Figura 2. Procesos peroxidativos: a) Mecanismos concertados, b) aproximación concertada supra-supra (ss) y supra-antara (sa). Mecanismos no concertados, especies intermediarias: diradical (d), zwitterion (z) y pereoxidica (p)

Los procesos de adición de oxígeno singulete a substratos orgánicos insaturados presentados en la figura 2 son:

* Adición $[\pi_2+\pi_2]$ a un doble enlace CC que resulta en 1,2-dioxetanos.

* Adición $[\pi_4+\pi_2]$ a dienos conjugados para producir un endoperóxido. Si un hidrógeno alílico está disponible, esto puede llevar a la formación de un hidroperóxido — mecanismo de ene reacción —

Mecanismos divergentes han sido propuestos, sobre la base de la evidencia experimental recolectada para diferentes sistemas moleculares. Estas rutas comprenden desde aproximaciones concertadas tales como la supra-supra o supra-antara hasta procesos no concertados como aquellos mediados por diradicales, especies zwitteriónicas de cadena abierta o intermediarios pereperoxídicos (d, z y p respectivamente).

Algunos investigadores han postulado la intervención de estructuras excimeras, no sólo para las $[\pi_2+\pi_2]$ sino también para las $[\pi_4+\pi_2]$ y las ene reacciones. Estudios estereoquímicos así como también experimentos de efecto isotópico relacionados con el mecanismos de ene reacción, han producido resultados que son aparentemente mejor explicados postulando un peroxirano como intermediario o un peroxirano del tipo excimero [31].

2. METODOLOGÍA

En la descripción de las interacciones entre el oxígeno singlete y el 1,4-Pentadieno, desde del punto de vista de la teoría de evolución de enlace se procedió de la manera siguiente:

2.1 LOCALIZACIÓN DE VARIEDADES GEOMÉTRICAMENTE NO ESTABLES:

El procedimiento general en esta parte del trabajo consistió en la localización de puntos estacionarios sobre una hipersuperficie de energía potencial Born–Oppenheimer que representa al sistema multielectrónico (Oxígeno singlete–1,4-Pentadieno). El nivel de teoría implementado en esta etapa fue: UB3LYP/6-31G(d). En la que B3LYP es el funcional híbrido de intercambio y correlación — de la teoría del funcional de la densidad [14] —. Cuya expresión para la energía es:

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1-a)E_X^{LSD} + aE_{XC}^{\lambda=0} + bE_X^{B88} + cE_C^{LYP} + (1-c)E_C^{LSD}$$

y 6-31G(d)— función base—, un orbital de tipo gaussiano con funciones de polarización [33].

Estos puntos estacionarios, también son puntos críticos respecto a todas las variables internas del sistema. Se encuentran divididos en dos categorías: Mínimos — algoritmos de caída abrupta del gradiente de la energía potencial [34–35] y puntos sillas de primer orden — algoritmo geométrico (transito sincrónico cuadrático y métodos cuasi–newton [35–36]) que localiza un valor máximo de energía entre cualesquiera dos puntos mínimos —.

Con los puntos silla de primer orden localizados, se implementó un algoritmo que sigue la coordenada intrínseca de reacción [35,37] — curva, variedad no estable de este tipo puntos—. Una de las características primordiales que representan esta curva es que durante su cálculo la totalidad de las variables internas del sistemas son evaluadas y sus resultados representan tanto puntos de equilibrio (mínimos y puntos silla 1° o 2° orden) como de no equilibrio (todos los puntos intermedios entre cada par mínimo-silla)

Con cada uno de los puntos localizados a lo largo de la curva, coordenada intrínseca de reacción, fueron calculadas funciones de onda necesarias como información inicial para el análisis de las propiedades topológicas de la densidad de carga electrónica $\rho(\mathbf{r})$. Designadas en estos casos como funciones de onda proaim [35, 38–39] — para el análisis desde la teoría de átomos en moléculas —.

2.2 LOCALIZACIÓN DE VARIEDADES ESTRUCTURALMENTE NO ESTABLES

Para la totalidad de las funciones de onda proaims, fueron calculados los puntos críticos en la función de densidad de carga electrónica $\rho(\mathbf{r})$ y el valor del laplaciano, $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ — $\Delta\rho(\mathbf{r})$ —. Aquí el tipo de puntos localizados están clasificados como: Atractores nucleares (3,-3), puntos críticos de enlace (3,-1), puntos de anillo (3, +1) y puntos críticos de caja. (3,+3).

Determinación de las características del laplaciano de $\rho(\mathbf{r})$ es esencial para la descripción de las interacciones atómicas —tema del que trata este documento—

La vecindad de cada uno de los puntos críticos de enlace (3,-1) fue analizada en cuanto a las propiedades del laplaciano de $\rho(\mathbf{r})$. Es decir, valores del parámetro control — coordenada intrínseca de reacción — para los que $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ — $\Delta\rho(\mathbf{r})$ — cambia de signo.

Identificación de cada uno de los tipos de singularidad (conjunto catástrofe presentado) presentadas durante el paso de un dominio de estabilidad estructural a otro.

3. RESULTADOS

3.1 APROXIMACIÓN DE BORN-OPPENHEIMER

3.1.1 Geometrías energéticamente estables

En la figura 3 son mostrados tres puntos estacionarios — mínimos locales — hallados sobre una hipersuperficie de energía potencial para el sistema multielectrónico 1,4-Pentadieno-Oxígeno singlete.

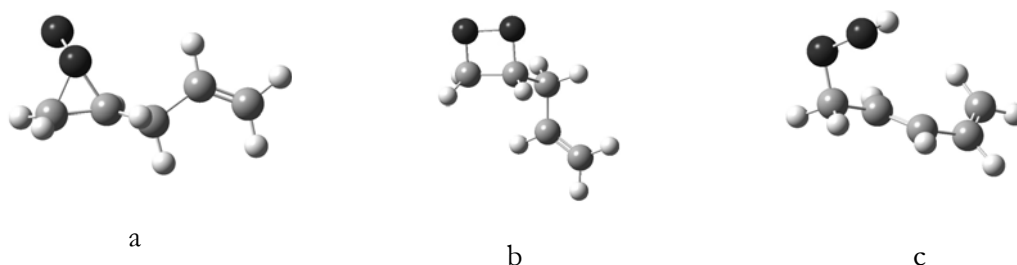


Figura 3. Mínimos locales de energía potencial para el sistema 1,4-Pentadieno-Oxígeno singlete.

En todos los casos, la configuración geométrica inicial del 1,4-Pentadieno fue C_2 — con valores de ángulo diedro $-118,0$ y $-118,0$. Ver anexo 1 —. 3a, 3b y 3c, pueden ser interpretados como los productos de peroxidación: Peroxirano, dioxetano e hidroperóxido, respectivamente. En la tabla 2 se encuentran consignados parámetros geométricos y valores energéticos de los mismos.

Tabla 2. Parámetros geométricos y valores energéticos para los mínimos sobre la hipersuperficie de energía potencial 3a, 3b y 3c.*

Mínimo	Energía (E_h)	d(OO) (Å)	d(C1C2) (Å)	d(OH _{al})** (Å)	O14C5 (Å)	O15C4 (Å)
3a	-345,558116	1,461	1,468	4,053	1,487	2,454
3b	-345,634961	1,491	1,524	2,663	1,449	1,458
3c	-345,641371	1,450	1,501	0,976	1,436	2,942

** En el anexo 1 está consignada la forma de etiquetado de los núcleos atómicos

* H_{al}. Hace referencia a un hidrógeno alílico.

3.1.2 Variedades energéticamente no estables

Dos puntos silla de primer orden — estructuras de transición— fueron localizadas a lo largo de una ruta parabólica — combinación de los métodos cuasi-newton y de transito sincrónico — trazada para los pares 3a-3b y 3a-3c. Ver figura 4 y tabla 3.



Figura 4. Puntos silla de primer orden para el sistema 1,4-Pentadieno-Oxígeno singlete

Tabla 3. Parámetros geométricos, valores energéticos y frecuencias vibracionales, ν , en los puntos sillas 4a y 4b

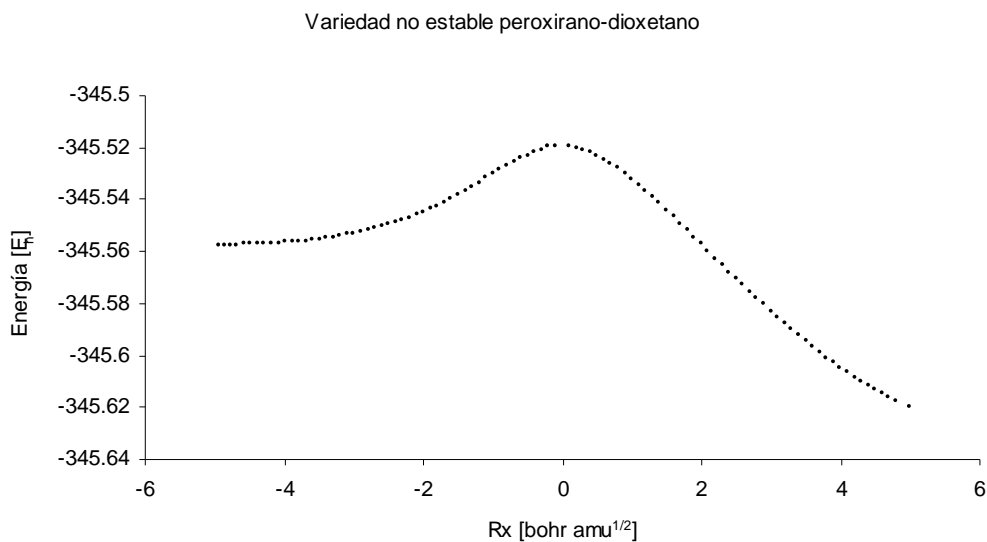
Silla	Energía (E_h)	$\nu(\text{cm}^{-1})$	d(OO) (Å)	d(C5C4) (Å)	d(OH _{al}) (Å)	O14C5 (Å)	O15C4 (Å)
4a	-345,518639	786,3i	1,558	1,461	3,240	1,440	2,137
4b	-345,539760	1784,8i	1,480	1,520	1,441	1,413	2,032

Los valores numéricos complejos, ν , son indicativos de frecuencias vibracionales en configuraciones geométricas interpretadas como estructuras de transición. Esto es, a diferencia de los mínimos locales — reactivos, intermediarios o productos — sobre una hipersuperficie de energía potencial cuyos valores de frecuencias son todos positivos, en un punto silla de primer orden — estructura de transición — todos los modos de vibración son positivos, excepto uno. En la posición de este tipo de estructuras, la dimensionalidad del espacio de configuración nuclear es reducida en una variable. Es decir, el sistema pasa de dimensión $3N-6$ en regiones energéticamente

estables a $3N-7$ — dicha variable es tomada como un grado de libertad traslacional [20], que lleva al sistema de una región de estabilidad a otra — en el “estado de transición”.

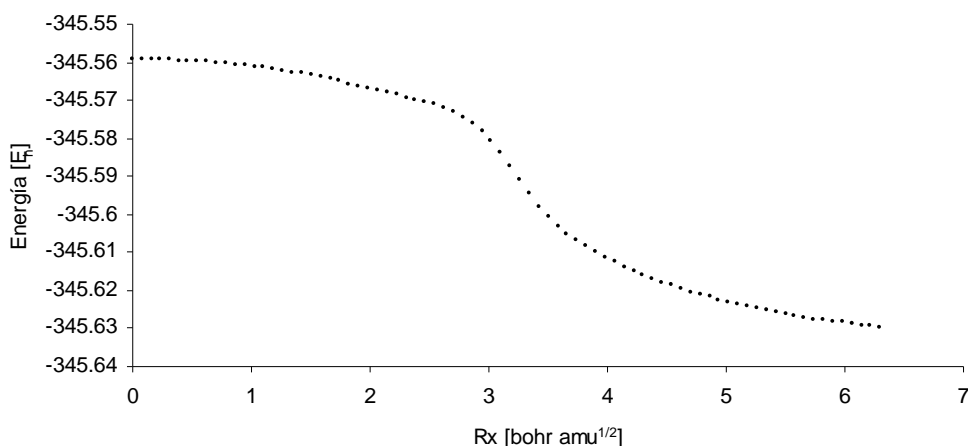
Las configuraciones 4a y 4b fueron empleadas como una condición inicial en la construcción de variedades energéticamente no estables — trazo de la coordenada intrínseca de reacción— representativas de las transformaciones peroxirano-dioxetano y peroxirano-hidroperóxido, respectivamente. La primera fue calculada con un total de 100 puntos y tamaño de paso 0,1 bohr·amu^{1/2}, la segunda con 80 puntos y 0,1 bohr·amu^{1/2} como tamaño de paso. Ver figura 5. Los signos positivos y negativos en el eje de las abcisas hacen referencia a las soluciones de esta curva — ecuación 7 [41] —, con valor inicial cero —0,0 bohr·amu^{1/2} — en la posición de la estructura de transición. De forma que el total de los puntos deben ser interpretados como en el avance desde la geometría intermediaria 3a hacia la geometría del 3b, mediada por 4a y de 3a a 3c, a través de 4b.

$$\frac{dW}{dS} = \pm \sqrt{\sum_{k=1}^{3N} \left(\frac{\partial W}{\partial x_k}\right)^2} \quad (7)$$



a

Variedad no estable peroxirano-hidroperóxido



b

Figura 5. a) Conversión desde el intermediario peroxirano — la curva converge al valor $-4,934$ bohr $\text{amu}^{1/2}$ — dioxetano — $4,997$ bohr $\text{amu}^{1/2}$ — b) variedad no estable en la desde 3b hacia 2c — hidroperóxido $6,221$ bohr $\text{amu}^{1/2}$ —

El punto de no equilibrio con valor de energía máximo sobre la curva 5a — variedad unidimensional — converge a la izquierda a una configuración geométrica cíclica de tres miembros — COC, a $-4,934$ bohr $\cdot\text{amu}^{1/2}$ — y a una de cuatro miembros — OCCO, a $4,997$ bohr $\cdot\text{amu}^{1/2}$ — a la derecha. Es decir, la estructura de transición 4a está sobre la ruta que representa la transformación desde la especie peroxirano a dioxetano.

Por otra parte, en 5b la estructura de transición sólo converge hacia la configuración del mínimo 3c — $6,221$ bohr $\cdot\text{amu}^{1/2}$ —. Esto es, aunque el punto inicial de la variedad no estable fue construido desde el par 3a-3c, esta curva no conecta de forma directa tales mínimos.

3.2 ANÁLISIS DE LAS PROPIEDADES TOPOLÓGICAS DE LA DENSIDAD DE CARGA ELECTRÓNICA

3.2.1 Variedades estructuralmente estables y no estables

En la tabla 4 están consignados valores de la distribución de carga electrónica en los puntos críticos de enlace y de anillo involucrados en la formación de las estructuras

cíclicas — peroxirano y dioxetano — y aquellas que corresponden a la formación del hidroperóxido. Ver figura 6.

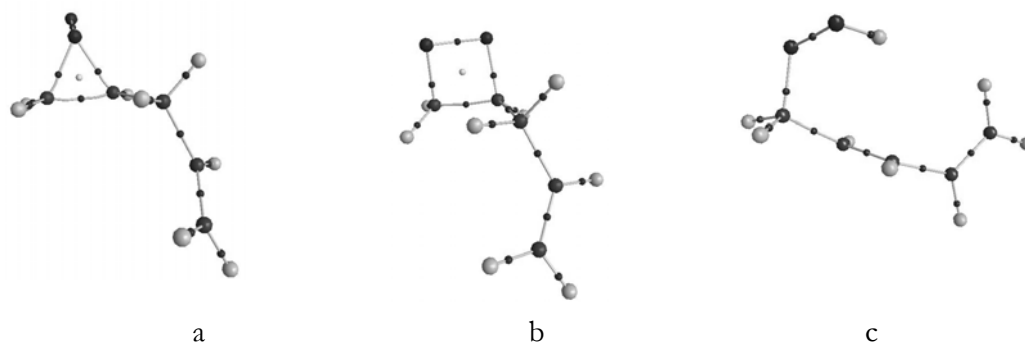


Figura 6. Grafos moleculares. a) peroxirano, b) dioxetano y c) hidroperóxido. Las líneas de interacción atómica están representadas por puntos críticos de enlace (3, -1) —pce, puntos rojos entre cada par de átomos—. Los puntos amarillos—pca, puntos críticos (3,+1) —indican la presencia de configuraciones cíclicas.

Tabla 4. Valores de la densidad de carga electrónica—en $[e/a_0^3]$ — en los puntos críticos de enlace y anillo para los grafos moleculares 6a, 6b y 6c *

Grafo molecular	$\rho(OO)$	$\rho(C5C4)$	$\rho(OH_{al})$	$\rho(O14C5)$	$\rho(O15C4)$	pca(3,+1)
Peroxirano	0,251	0,267	—	0,221	—	0,193
Dioxetano	0,252	0,263	—	0,251	0,218	0,088
Hidroperóxido	0,284	0,263	0,346	0,250	—	—

* Ver anexo 1 .Grafos moleculares etiquetados.

Los grafos moleculares 6a y 6c con sus regiones características—clases de equivalencia— están distribuidos a lo largo de la variedad energéticamente no estable 1a —coordenada intrínseca de reacción — de la manera siguiente:

*. En $-1,597 \text{ bohr}\cdot\text{amu}^{1/2}$ y $0,498 \text{ bohr}\cdot\text{amu}^{1/2}$ desde estructura de transición fueron localizados dos puntos críticos no-Morse (2,0) —con matriz hessiana singular— que separan el espacio de configuración nuclear en tres zonas: de izquierda a derecha así: 1) Una configuración nuclear cíclica de tres miembros —OCC. El total de grafos moleculares localizados en esta región fue 36 — 2) una configuración nuclear no cíclica — la estructura de transición se encuentra hace parte de esta zona. Grafos moleculares localizados: 17 — y 3) una configuración cíclica de cuatro miembros — OCCO —. Con un total de 47 grafos moleculares—. Ver figura 7.

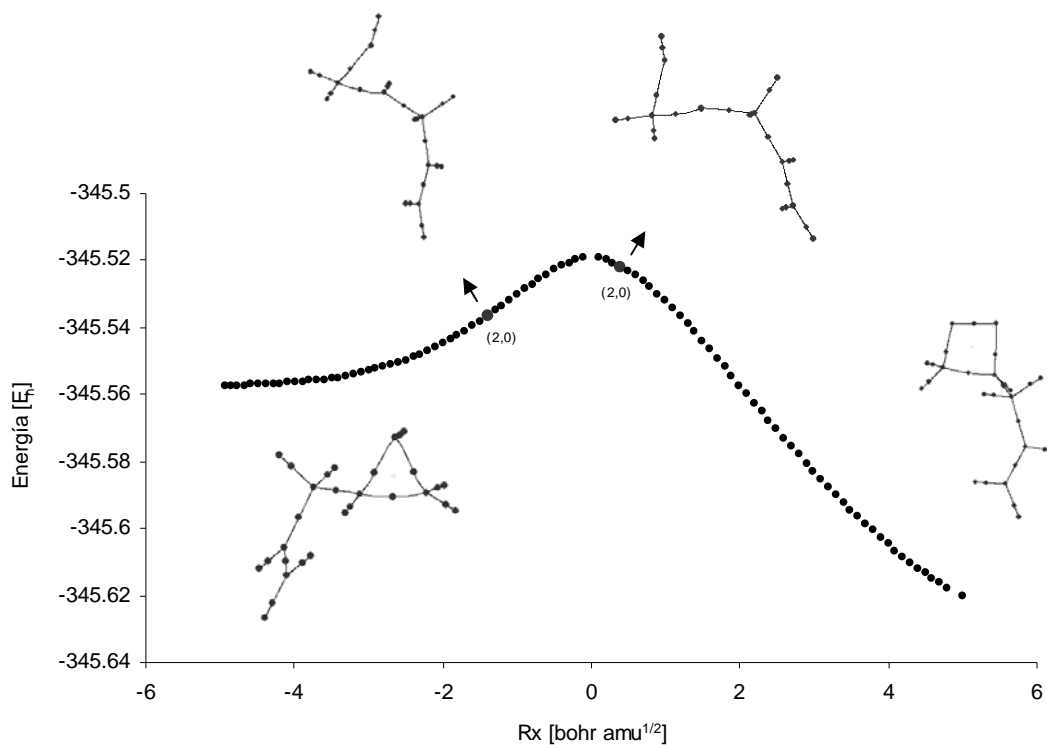
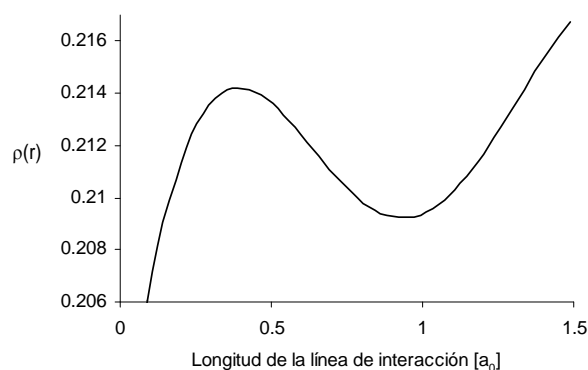
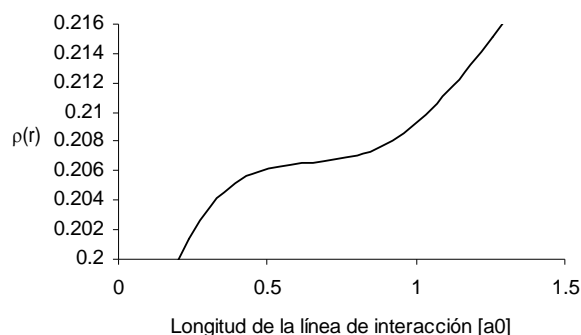


Figura 7. Localización de regiones estructuralmente estables a lo largo de la coordenada intrínseca de reacción, para la conversión peroxirano a dioxetano.

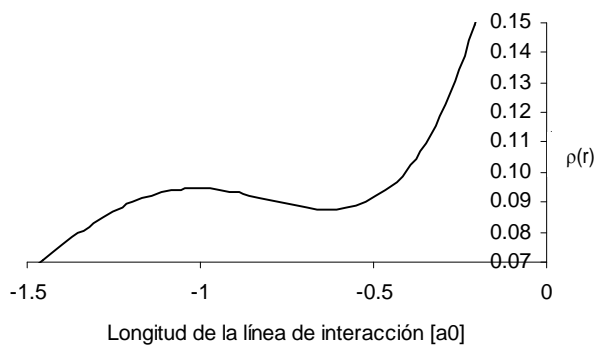
En la posición de las singularidades $(2,0)$ la densidad de carga electrónica exhibe dos puntos de inflexión que bifurcan en un máximo local $(3,-1)$ y un en mínimo local $(3,+1)$, dando como resultado la creación de las estructuras cíclicas. Esta situación puede ser observada en orden inverso como la coalescencia de los puntos punto silla $(3,-1)$ y $(3,+1)$ con la apertura subsecuente de los ciclos. En la terminología de la teoría topológica de sistemas dinámicos —Teoría de catástrofes— la transformación desde la configuración peroxirano a dioxetano está mediada por la formación de una catástrofe cuspidal del tipo pliegue. Ver figura 8.



a



b



c

Figura 8. a) Región de configuración cíclica — OCC —, b) Punto inflexión en la densidad carga electrónica —región no cíclica— y c) configuración cíclica de cuatro miembros — OCCO—

La abscisa en la figura 8 está definida por un vector en R^3 en el que uno de sus valores propio cambia de signo. 2b está en la región donde ocurre el cambio de curvatura, dando como resultado la formación de los dos puntos silla de primer orden — (3,-1) y (3,+1) —. Las magnitudes relativas de los valores en la función de densidad de carga electrónica no son de relevancia en el análisis del cambio entre regiones estructurales. Esto es, la observación de dicho proceso está dada sólo desde la identificación de singularidades — aquí, en particular hace referencia al punto de inflexión— en el sistema.

La figura 9 muestra la forma de distribución del laplaciano de la densidad de carga en punto crítico de enlace O15C4 — ver etiquetado en el anexo 1— a lo largo de la coordenada intrínseca de reacción.

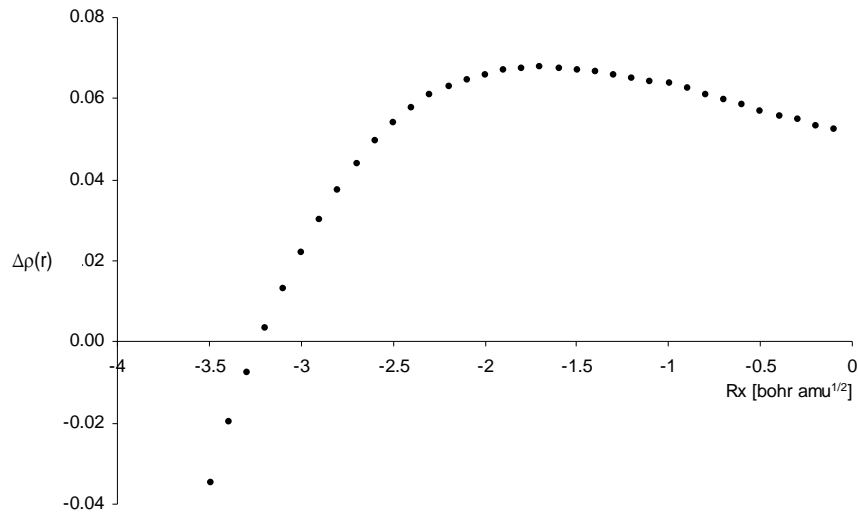
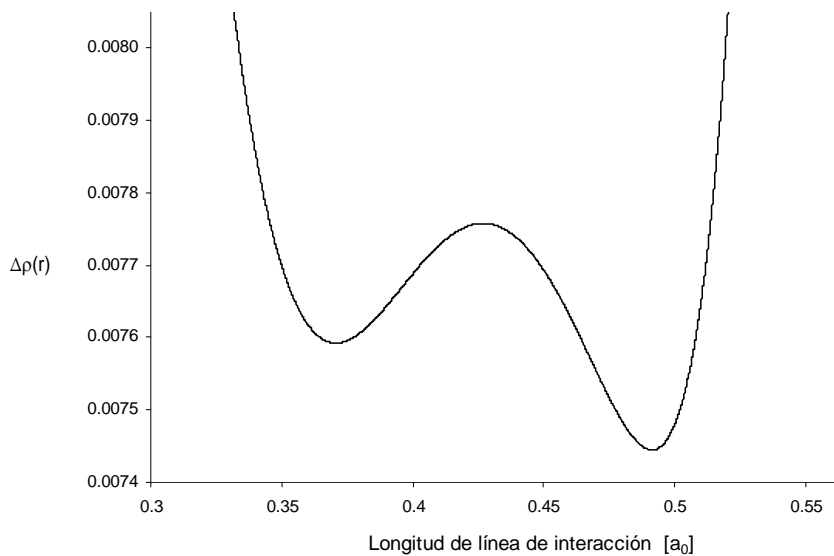
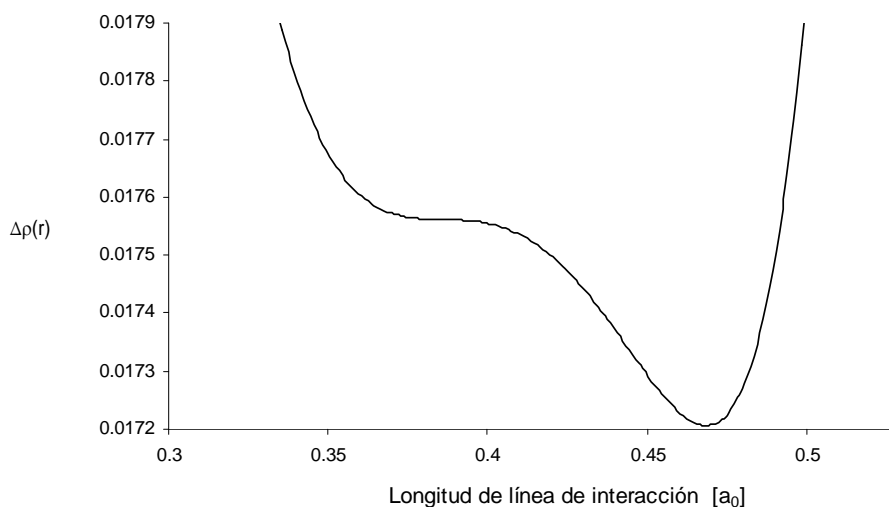


Figura 9. Valor del laplaciano de la densidad de carga electrónica en el punto crítico de enlace O15C4

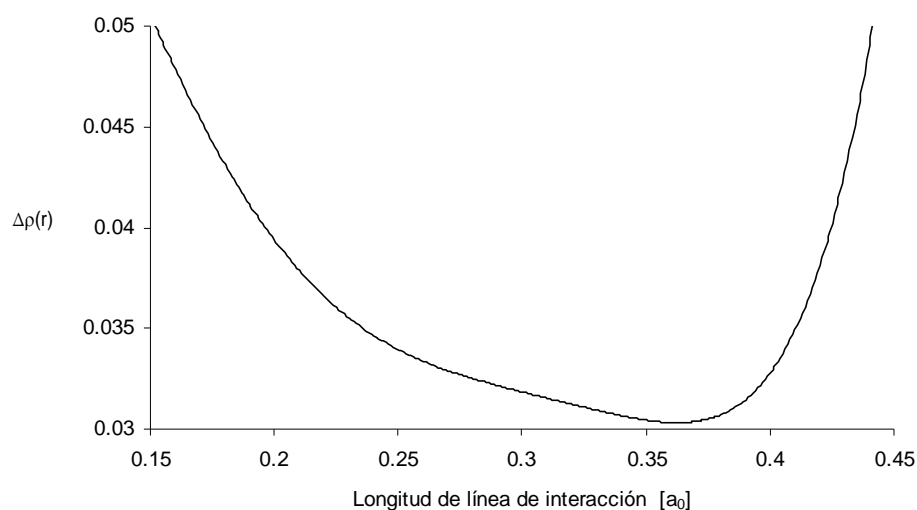
El cambio en el signo del laplaciano de $\rho(\mathbf{r})$ — - a + — indica el paso de un estado no ligado a uno ligado. El análisis de las características topológicas de esta función sobre la línea de interacción en la vecindad del punto crítico de enlace O15C4 muestra que el estado ligado se presenta después de la formación de un punto doblemente degenerado — singularidad — por la coalescencia múltiple entre dos puntos silla de primer orden — (3,-1) — y un atractor nuclear — (3,-3) —. Ver figura 10.



a



b



c

Figura 10. Catástrofe de cúspide. a) Se localizan dos puntos silla y un máximo — (3,3)— , b) singularidad (2,-2) y punto crítico (3,-1) y c) mínimo local — (3,-1) —

Este cambio de estado indica la división del espacio de configuración nuclear en dos regiones estructuralmente estables. En la primera, 10a, una condición de no enlazamiento — estado no ligado — entre atractores nucleares es la que predomina — de ésta hacen parte todos los grafos moleculares para los que el valor del laplaciano de la densidad de carga electrónica es negativo—. La segunda, 10c, está dada por la presencia de un mínimo local donde el signo del laplaciano es positivo y cuyo grafo molecular posee la configuración cíclica de tres miembros — OCC —

Por otra parte, el cambio de estado en la formación de la configuración cíclica de cuatro miembros — OCCO, dioxetano — está mediado por cambio en uno de los atractores nucleares, conectados a través de la línea de interacción. Para valores del laplaciano de $\rho(\mathbf{r})$ menores que cero, el punto crítico de enlace está localizado entre un atractor nuclear — en la región de un átomo de carbono. Ver anexo 1 — y un punto crítico no-Morse (1,-1) y para valores positivos entre un dos máximos locales — (3,-3), átomo de carbono y (3,-3) átomo de oxígeno — Ver figura 11.

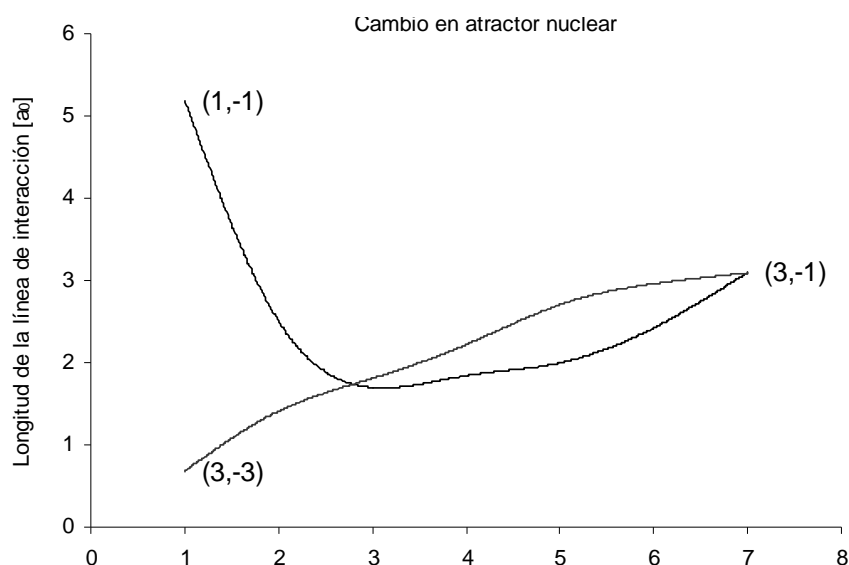


Figura 11. Catástrofe de conflicto. La línea de interacción intercambia entre atractores durante la modificación del estado no ligado a ligado.

3.2.2 Formación de hidroperóxido

El proceso de abstracción de un hidrógeno alílico en la formación del hidroperóxido analizado desde la topología de la densidad de carga electrónica muestra que el espacio de configuración nuclear está dividido en dos regiones estructuralmente estables. La primera — descenso desde la estructura de transición — presenta una configuración cíclica de seis miembros — OCCCHO— y la segunda es una configuración no cíclica, en la que la línea de interacción entre el carbono y uno de los hidrógenos alílicos ha sido eliminada. Ver figura 12.



Figura 12. a) Grafo molecular con configuración cíclica de seis miembros, b) Hidroperóxido.

Para este proceso dos tipos de catástrofe fueron identificados: 1) formación de un punto crítico no-Morse (2,0). Ver figura 13 — relacionado con la coalescencia de los punto silla de primer orden (3,-1) y (3,+1) — 2) catástrofe de conflicto por cambio en uno de los atractores nucleares — la línea cambia desde el hidrógeno alílico abstraído a uno de los oxígenos. El número de miembros de la configuración cíclica es reducido, de 6 a 5. Ver figuras 14 y 15—.

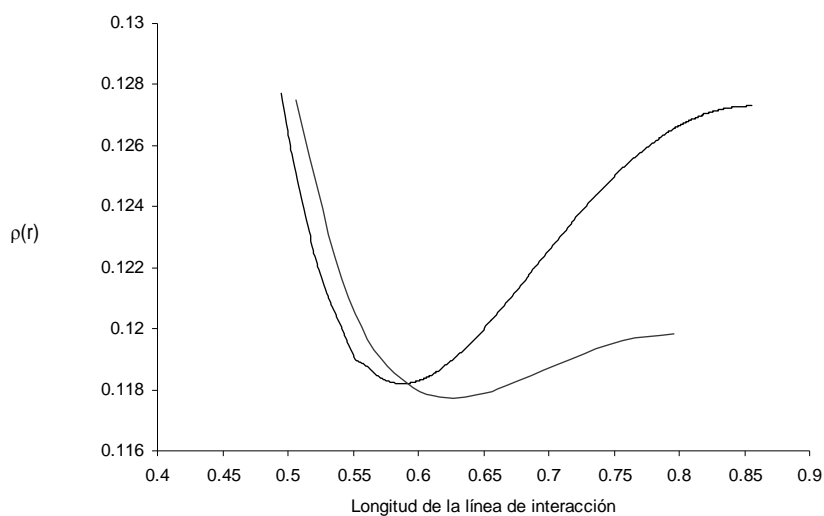


Figura 13. Catástrofe cuspidal del tipo pliegue durante el proceso de abstracción de un hidrógeno alílico y la formación subsecuente del hidroperóxido. La curva roja hace referencia a la formación de la singularidad — punto crítico no-Morse (2,0) —

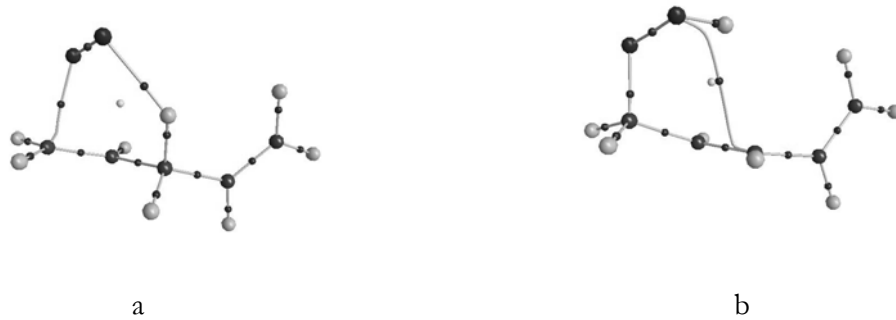


Figura 14. a) Grafo molecular con configuración cíclica de seis miembros y b) grafo molecular con configuración cíclica de cinco miembros, resultado del cambio en un atractor nuclear.

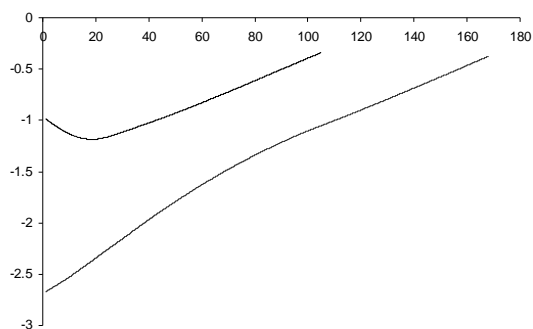


Figura 15. Catástrofe de conflicto. El eje de las ordenadas hace referencia a la longitud de la línea de interacción, el signo negativo los valores está relacionado con la disposición del sistema de coordenadas respecto del centro de carga, por lo que estos deben ser interpretados como el valor absoluto de los mismos.

4. CONCLUSIONES

Sobre una hipersuperficie de energía potencial Born-Oppenheimer para el sistema multielectrónico 1,4-Pentadieno-Oxígeno singulete, al nivel de teoría UB3LYP/6-31G(d) fueron localizados cinco puntos estacionarios: tres mínimos locales — Peroxirano, dioxetano e hidroperóxido— y dos puntos sillas de primer orden — estructuras de transición peroxirano-dioxetano y peroxirano-hidroperóxido —

El cálculo de las variedades energéticamente no estables mostró que el punto silla correspondiente al par peroxirano-dioxetano está localizado sobre la ruta parabólica que conecta estos dos mínimos. Para el par peroxirano-hidroperóxido sólo la solución positiva de la curva — coordenada intrínseca de reacción — fue hallada.

El análisis de la distribución de carga electrónica a lo largo de la variedad energéticamente no estable — empleada como el parámetro de control único — mostró que en la transformación desde la especie peroxirano a dioxetano, el espacio de configuración nuclear está dividido en tres regiones estructuralmente estables, separadas por la formación de dos puntos críticos no-Morse (2,0) para ambas soluciones de la curva — - y + — Los grafos moleculares en estas regiones presentan distribución geométrica cíclica de tres — OCC, peroxirano— y cuatro miembros — OCCO, dioxetano —. La región intermedia, posee configuración no cíclica y contiene a la estructura de transición.

En el cambio peroxirano a dioxetano el laplaciano de la densidad de carga electrónica brinda información acerca del paso de un estado no ligado a uno ligado. El análisis de la distribución del laplaciano mostró que el intercambio está mediado por la formación de una catástrofe de cúspide — ésta, analizada en sentido inverso corresponde a la coalescencia múltiple de dos puntos críticos de enlace (3,-1) y un atractor nuclear (3,-3)— y el intercambio en uno de los atractores de la línea de de interacción — catástrofe de conflicto, paso desde un punto crítico no-Morse (1,-1) a un atractor nuclear en R^3 (3,-3), venciencia de un átomo de oxígeno —.

El proceso de abstracción de un hidrógeno alílico y la formación subsecuente de hidroperóxido está mediado por una catástrofe cuspidal de tipo pliegue y una catástrofe de conflicto por el cambio entre los atractores nucleares: hidrógeno alílico y uno de los oxígenos.

En ninguno de los casos estudiados — transformación peroxirano a dioxietao y formación de hidroperóxido — los puntos silla de primer orden localizado sobre la hipersuperficie de energía potencial Born-Oppenheimer coinciden a la largo de la coordenada intrínseca de reacción con la formación de puntos críticos no-Morse —singularidades o puntos catástrofe—. Esto es, mientras que las configuraciones de los tres mínimos de energía, pueden ser asignadas a algunas de las regiones de estabilidad estructural identificadas, las estructuras de transición no pueden asociarse con la formación de singularidades en la función de distribución de densidad de carga electrónica.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] BADER, Richard F. W. Atoms in Molecules: A Quantum Theory (The International Series of Monographs on Chemistry, No 22). New York: Oxford University Press, 1994. 458 p.
- [2] SILVI, Bernard, KROKIDIS, Xénophon, NOURY Stéphane. Characterization of Elementary Chemical Processes by Catastrophe Theory. En: The Journal of Physical Chemistry A. Vol. 101 (Jul., 1997); p. 7227.
- [3] POSTON, Tim, STEWART, Ian. Catastrophe Theory and Its Applications. New York: Dover Publications, 1996. 510 p.
- [4] MICHOR, Peter W. Elementary catastrophe theory (Monografii matematice). Wien: Tipografia Universităţii din Timișoara, 1985. 93 p.
- [5] GOLUBITSKY, Martin. An Introduction to Catastrophe Theory and its Applications. En: SIAM Review. Vol. 2, No. 2 (Abr., 1978); p 352.
- [6] BOLLOBÁS, Béla. Modern Graph Theory. New York: Springer-Verlag, 1991. p 2.
- [7] MEZEY, Paul G. Potential energy hypersurfaces (studies in physical and theoretical chemistry, No 53). Amsterdam: Elsevier Science Publishers B.V., 1987. p. 6–17.
- [8] BAER, Michael. Beyond Born–Oppenheimer: Conical Intersections and Electronic Nonadiabatic Coupling Terms. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2006. p. 26–58.
- [9] SILVI, Bernard, SAVIN, Andreas. Classification of chemical bonds on topological analysis of electron localization functions. En: Nature. Vol. 371, No. 6499 (1994). p. 683.

- [10] GILLESPIE, Ronald J, POPELIER, Paul. Chemical Bonding and Molecular Geometry: From Lewis to Electron Density. New York: Oxford University Press, 2001. p. 134–161.
- [11] PRUGOVECKI, Eduard. Quantum mechanics in Hilbert Space. New York: Academic Press, 1971. 648 p.
- [12] Mohallem, José R. Comment Molecular Structure and Bader's theory. En: Theoretical Chemistry Accounts. Vol. 107 (2002). p. 372.
- [13] DEL RE, Giuseppe. Ontological Status of Molecular Structure. En: HYLE–International Journal for Philosophy of Chemistry. Vol. 4 No. 2 (1998). p. 81.
- [14] PARR, Robert G., YANG, Weitao. Density–Functional Theory of Atoms and Molecules (International series of monographs on chemistry, No. 16). New York: Oxford University Press, 1989. 333 p.
- [15] BECKE, Axel Dieter, EDGECOMBE, Kenneth E. A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems. En: The Journal of Chemical Physics. Vol. 92. p. 5397.
- [16] SILVI, Bernard, FOURRÉ, Isabelle, ALIKHANI, Mohammad Esmail. Classification of control space parameters for topological studies of reactivity and chemical reaction. En: TORO–LABBÉ, Alejandro. Theoretical Aspects of Chemical Reactivity (Theoretical and Computational Chemistry, No. 19). Amsterdam: Elsevier Science, 2006. p. 47–56.
- [17] TAL, Yoram, BADER, Richard F. W., TUNG, T, OJHA, Nguyen–Dang. Quantum topology. IV. Relation between the topological and energetic stabilities of molecular structures Physics. En: The Journal of Chemical Physics Vol. 74. p. 5162.
- [18] HORVATH, Juan. Introducción a la topología general (Departamento de estudios científicos. Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico). Washington, D.C: Secretaría General de la OEA, 1969. 147 p.
- [19] NAKAHARA, Mikio. Geometry, Topology and Physics (Graduate students series in physics). Bristol: Institute of Physics Publishing, 2003. 573 p.

[20] FUKUI, Kenichi. A Formulation of the Reaction Coordinate. En: The Journal of Chemical Physics. Vol. 74. p. 4161.

[21] TAKETSUGU, Tetsuya, GORDON, Mark. Dynamic reaction path analysis based on an intrinsic reaction coordinate. En: The Journal of Chemical Physics. Vol. 103, No. 23. p. 10042.

[22] HANNO, Essén, BADER, Richard F. W. Characterization of atomic interaction. En: The Journal of Chemical Physics. Vol. 80. p. 1943.

[23] BEDALL, P. M., BADER, Richard F. W. Virial Field Relationship for Molecular Charge Distribution and the Spatial Partitioning of Molecular Properties. Vol. 56. p. 3320.

[24] POLO, Victor, ANDRES, Juan, CASTILLO, Raquel, BERSKI, Slawomir, SILVI, Bernard. Understanding the molecular Mechanism of the 1,3—Dipolar Cycloaddition between Fulmic Acid and Acetylene in Terms of the Electron Localization Function and Catastrophe Theory. En: Chemistry — A European Journal. Vol. 10. p 5165.

[25] POLO, Victor, ANDRES, Juan, SANTOS, J. C, AIZMAN, A., FUENTEALBA, P. A Theoretical Study on the Reaction Mechanism for the Bergman Cyclization from the Perspective of the Electron Localization Function and Catastrophe Theory. En: The Journal of Physical Chemistry A. Vol. 109. p. 3687.

[26] POLO, Victor, ANDRES, Juan, GONZALEZ—NAVARRETE, Patricio, SILVI, Bernard. An electron localization function and catastrophe theory analysis of the molecular mechanics of gas—phase identity S_N2 reactions. En: Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling (Theoretica Chimica Acta). Vol. 120. p. 341.

[27] JENNER, P. Oxidative stress in Parkinson's disease. En: Annals of Neurology. Vol. 53 Suppl 3:S26-36, (2003)

[28] HARRISON, D., GRIENDLING, KK., LANDMESSER, U., HORNING, B., DREXLER, H. Role of oxidative stress in atherosclerosis. En: The American of Journal Cardiology. Vol. 91(3A): 7A-11A, (2003)

[29] PAREDES, S., GIRONA, J., HURT-CAMEJO, E., VALLVÉ, J C., OLIVE, S., HERAS, M., BENITO, P., MASAN, L. Antioxidant vitamins and lipid

peroxidation in patient with rheumatoid arthritis: association with inflammatory markers. En: The Journal of Rheumatology. Vol. 29(11):2271-7 (2002)

[30] FRIMER, AA. The reactions of Singlet Oxygen with Olefins: The Question of Mechanism. En: Chemical Reviews. Vol 79. p. 359.

[31] DEWAR. M.; THIEL, W. Ground states of molecules. XXX. MINDO/3 study of reactions of singlet ($^1\Delta_g$) oxygen with carbon-carbon double bonds. En: Journal of the American Chemical Society. Vol. 97. p. 3978

[32] MARANZANA, A.; GHIGO, G.; TONACHINI, G. Diradical and Peroxirane Pathways in the $[\pi 2 + \pi 2]$ Cycloaddition Reactions of $^1\Delta_g$ Dioxygen with Ethene, Methyl Vinyl Ether, and Butadiene: A Density Functional and Multireference Perturbation. En: The Journal of the American Chemical Society. Vol. 122. p. 1414 .

[33] TEJERO, I.; GONZÁLEZ-LAFONT, LLUCH, J.; ERIKSSON, L. Photo-oxidation of lipids by singlet oxygen: a theoretical study . En: Chemical Physics Letters. Vol. 398. p. 336

[34] SZABO, Attila, OSTLUND, Neil. Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory. New York: Dover Publications, 1996. 488 p.

[35] SCHLEGEL, Bernard. Exploring Potential Energy Surface for Chemical Reactions: An Overview of Some Practical Methods. Detroit: Wiley Periodicals, 1996. p. 1514

[36] FRISCH, Aileen, FRISCH, Michael J., TRUCKS, Gary W. Gaussian 03: User's Reference. Carnigie: Gaussian, Inc, 2003. 330 p.

[37] SCHLEGEL, Bernard, CHUNYANG, Peng. Combining Synchronous Transit and Quasi—Newton Methods to Find Transition States. En: Israel Journal of Chemistry. Vol. 33. p. 449.

[38] SCHLEGEL, Bernard, GONZALEZ, Carlos. Reaction Path Following in Mass—Weighted Internal Coordinates. En: The Journal of Physical Chemistry. Vol. 94. p. 5523.

[39] BIEGLER–KÖNIG, Friedrich, SCHÖNBOHM, Jens. AIM2000: Atoms in Molecules (Version 2.0) [CD-ROM]: Sistemas operativos Win32. Bielefeld: Büro Streibel Biegler–König (Innovative Software)

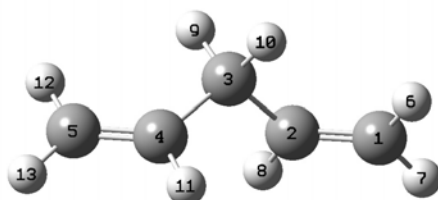
[40] POPELIER, Paul L. A., POPELIER GROUP. MORPHY98: Manual [en línea]. <<http://murphy.mib.man.ac.uk>> [citado en julio de 1998]

[41] SHIGEKI, Kato, FUKUI, Kenichi. Reaction Ergodography. En: The Journal of the American Chemical Society. Vol. 98. p. 6395 .

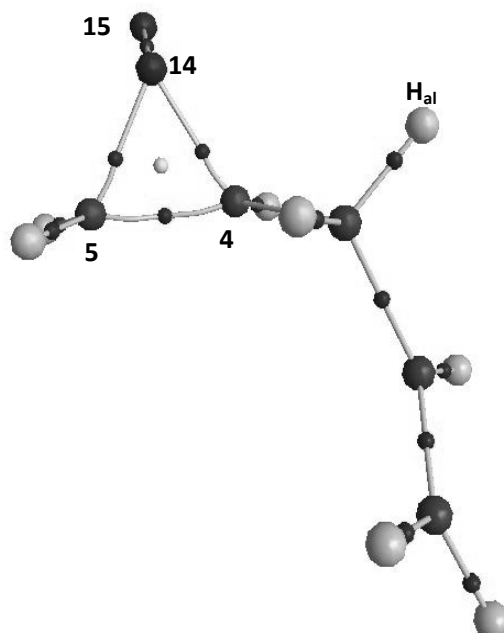
ANEXO 1

Etiquetado de Grafos moleculares

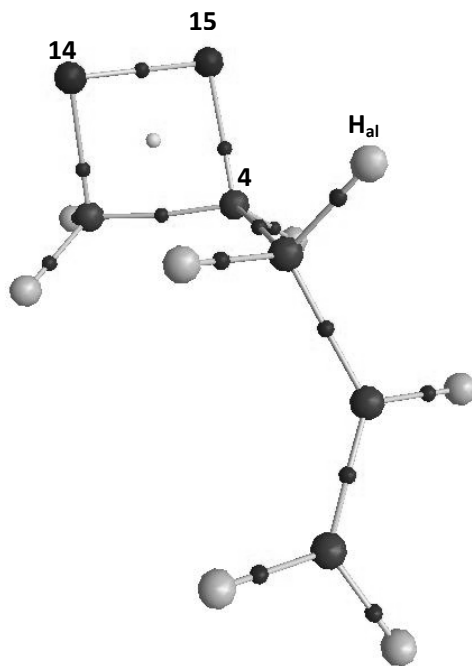
1,4-Pentadieno. Configuración geométrica C_2



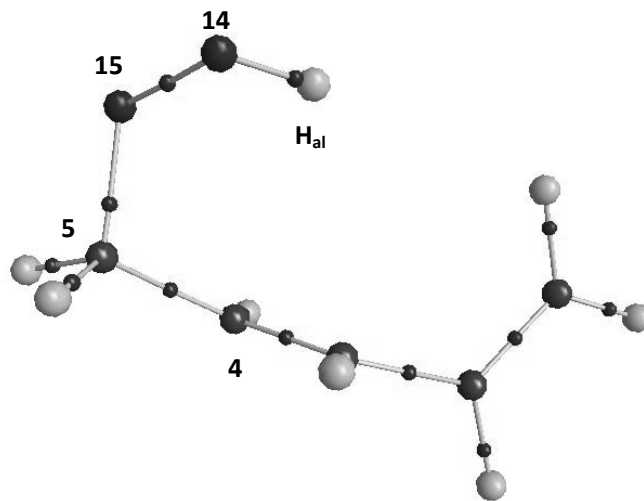
Ángulos diedro: $C5C4C3C2 = -118,0^\circ$ y $C1C2C3C4 = -118,0^\circ$



Grafo molecular: Peroxirano



Grafo molecular: Dioxetano



Grafo molecular: Hidroperóxido